



KARBOHİDRATLARIN YAPISI

**Doç. Dr. Özlem KURT ŞİRİN
Doç Dr. Tuğba YILMAZ ÖZDEN
2019-2020**

Karbohidratların Önemi/Fonksiyonları

- Hücrelerin temel enerji ihtiyacını sağlayan yakıt maddesi
- Hücresel elemanların yapısal bileşenleri

Birçok canlıının temel besin maddesi. Tüm bitki ve bitkisel ürünlerde bol (arpa, çavdar, buğday, mısır, pirinç, patates, havuç..)

Karbohidrat polimerleri bitkilerde destek maddesi, mikrorganizmalarda hücre duvarının temeli, insanda nükleik asitlerin (riboz ve deoksiriboz) ve ekstrasellüler matriksin yapısal bileşeni (glikozaminoglikanlar)

Karbohidrat metabolizması ara ürünleri biosentez reaksiyonlarında öncül madde

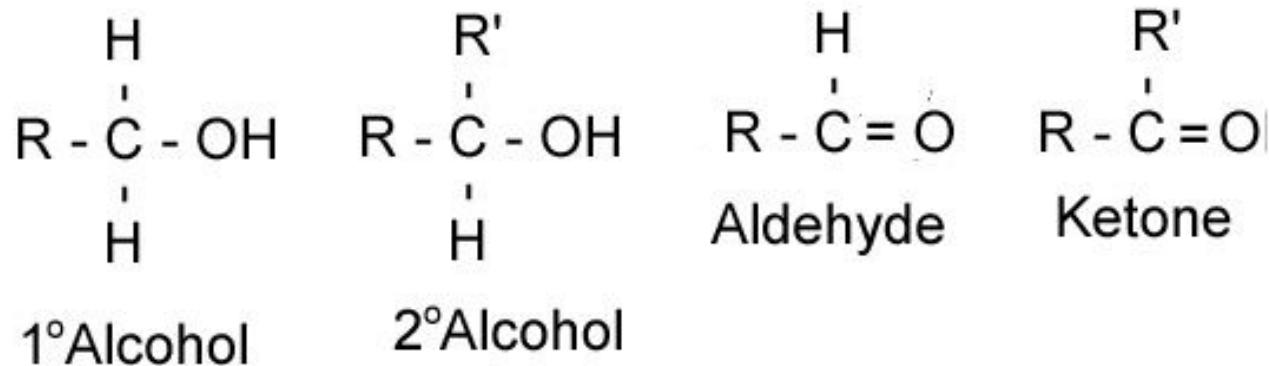
Protein (glikoprotein) ve lipitlerle (glikolipit) birleşerek, antijenik özellik, proteinlerin yönlendirilmesi gibi biyolojik olaylar

Karbohidratların Tanımı

- Genel ampirik (kaba) formülleri $C_n(H_2O)_n$ veya $C_n(H_2O)_m$
- Karbohidratların yapısı: C, H ve O; P, N ve S içerenler de bulunur.
- Karbonhidrat ismi, ilk incelen karbohidratların bazlarının bu kaba formüle uydukları saptandığı için ‘karbonun hidratları’ oldukları varsayımdan dolayı verilmiştir. Ancak bu kaba formüle uymayan karbohidratlar olduğu gibi P, N ve S içeren karbohidratların da bulunmasıyla artık nomenklatürde **karbohidrat** olarak adlandırılmaktadır.

Karbohidratlar;

- Polihidroksialdehid, polihidroksiketon veya bunların kondensasyon ürünleri” veya aldehid veya keton grubuna sahip polihidroksialkoller ve hidroliz edildiklerinde bu özellikteki bileşikleri veren organik maddelerdir.



1° ve 2° alkollerin bileşiminde bulunan hidrofilik hidroksil grupları basit karbohidratlara suda çözünme özelliği kazandırır.

Ayrıca bu hidroksil grupları karbohidratlara molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı yapma olanağı sağlar.

Karbohidratların Sınıflandırılması

1. Monosakkaridler (1 birim)
2. Oligosakkaridler (2-10 birim)
3. Polisakkaridler (> 10 birim)

Karbohidratların Sınıflandırılması-2

1. Basit Karbohidratlar

Monosakkaridler

Monosakkarid türevleri

2. Kompleks Karbohidratlar

Disakkridler

Oligosakkaridler

Polisakkaridler

Homopolisakkaridler

Heteropolisakkaridler

1. MONOSAKKARİDLER

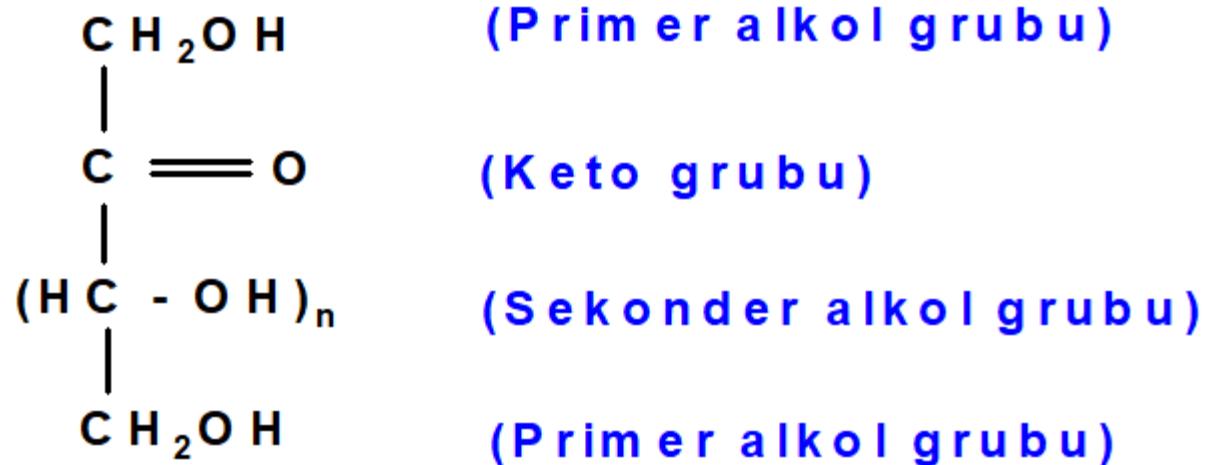
- Daha basit bileşiklere hidroliz olmayan polihidroksi aldehid veya polihidroksi ketonlar

Aldozlar



- Çoğunlukla tatlı olduklarından şeker (=oz) olarak adlandırılırlar.

Ketozlar



Monosakkaridlerin Adlandırılması

Sistematik isimlendirmede;

- Yapılarında bulunan C atomu sayısının ve **fonksiyonel karbonil grubunun (aldehid veya keto gr.)** sonuna -oz eki getirilir.

C atomu sayısına göre; Trioz (3C), tetroz (4C), pentoz (5C), heksoz (6C), heptoz (7C)...

Fonksiyonel karbonil grubununa göre;

Aldehid grubu (H-C=O) içerenler: **Aldoz**

Keto grubu (-C=O) içerenler: **Ketoz**

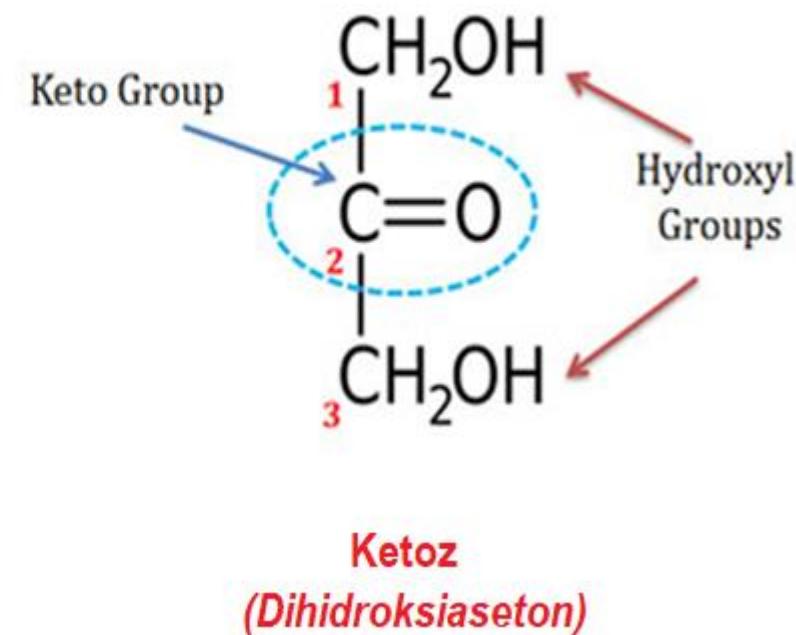
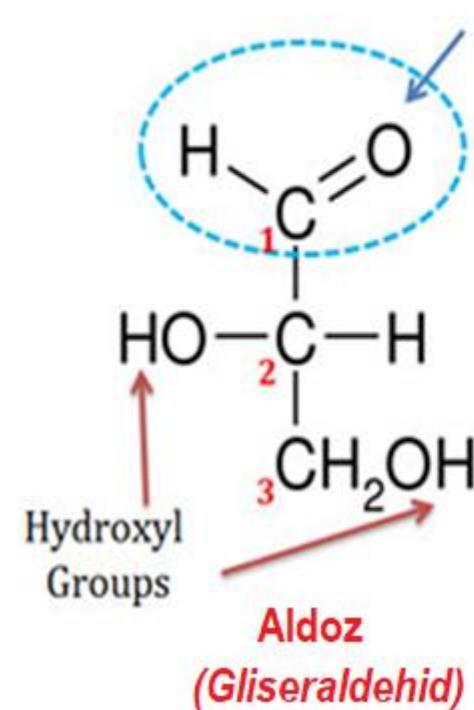
Aldotrioz (3C + aldehid gr.)

Ketotrioz (3C + keto gr.)

Aldopentoz (5C + aldehid gr.)

Ketoheksoz (6C + keto gr.)

ALDOZ VE KETOZLAR



- Ketozların adlandırılışında, çoğunlukla kendilerine karşılık gelen aldozların adlarına “oz” ekinden önce –ul hecesi konur:

5 C'lu Aldopentozun adı: Riboz  Ketopentozunun adı: Ribuloz.

4 C'lu Aldotetrozun adı: Eritroz  Ketotetrozunun adı: Eritruloz

- Özel isimler: Glukoz (üzüm şekeri), Früktoz (meyve şekeri), Galaktoz (süt şekeri)
(ilk izole edildikleri kaynağı göre)

- İnsanda 3-7 C'lu monosakkaridler mevcut.

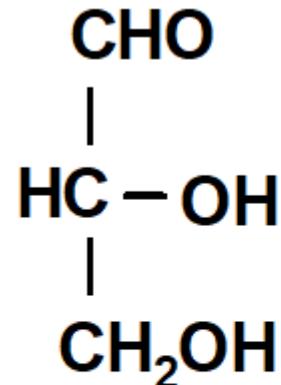
En basit monosakkaridler:

Gliseraldehid

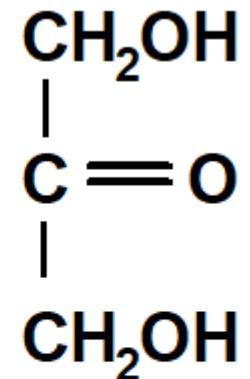
(Aldotrioz; 3C'lu+ aldehid gr.)

Dihidroksiaseton

(Ketotrioz; 3C'lu + keto gr.)



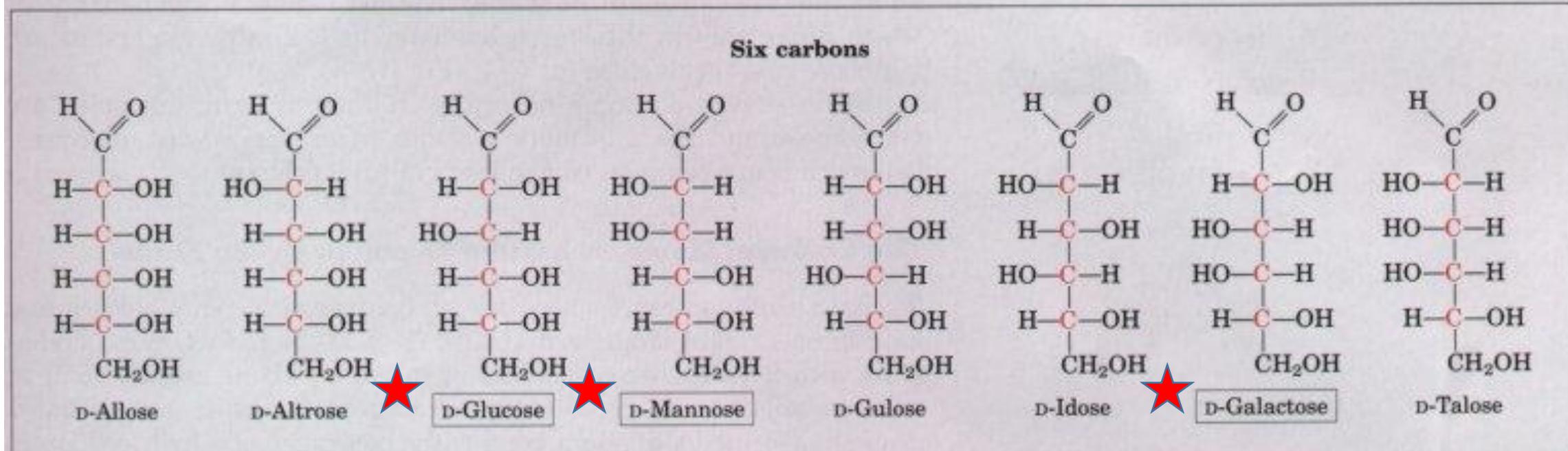
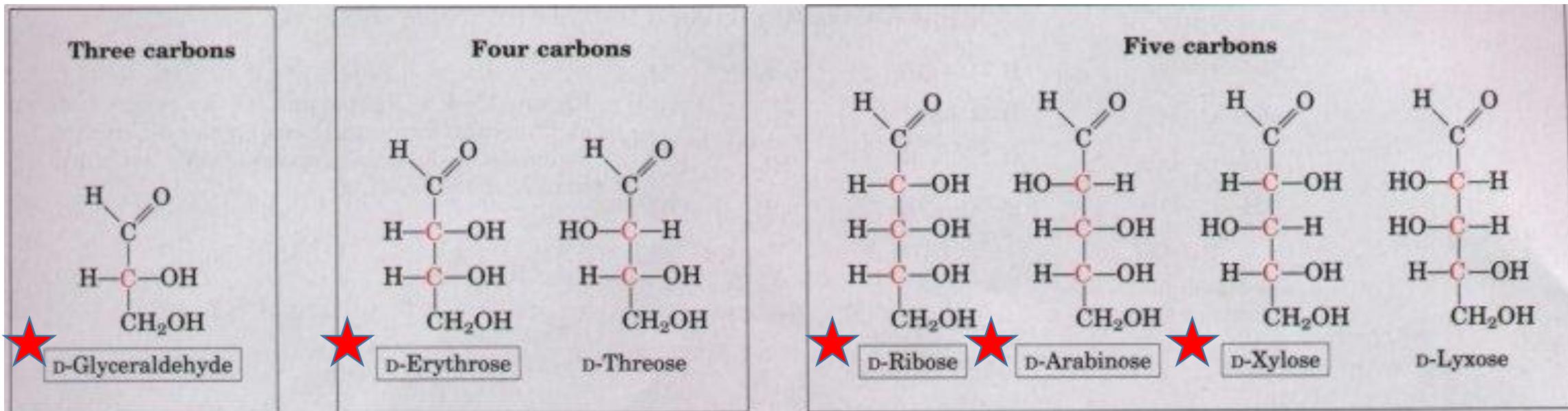
D-gliseraldehid
ALDOTRİOZ



Dihidroksiaseton
KETOTRİOZ

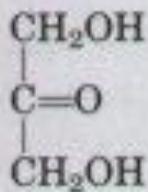
- Hemen hemen bütün monosakkaridler, Gliseraldehid ve Dihidroksiaseton'dan türetilmiştir.
- İnsanda fizyolojik öneme sahip aldozlar; D-Gliseraldehid (3C), D-Eritroz (4C), D-Treoz (4C), D-Riboz (5C), D-Arabinoz (5C), D-Ksiloz (5C), D-Glukoz (6C), D-Mannoz (6C), D-Galaktoz (6C)
- İnsanda fizyolojik öneme sahip ketozlar; D-Ribüloz (5C), D-Ksilüloz (5C), D-Fruktoz (6C)

Karbon atomu sayısına göre sınıflandırılmış aldozlar (★fizyolojik öneme sahip olanlar)



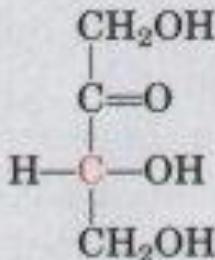
Karbon atomu sayısına göre sınıflandırılmış ketozlar (★fizyolojik öneme sahip olanlar)

Three carbons



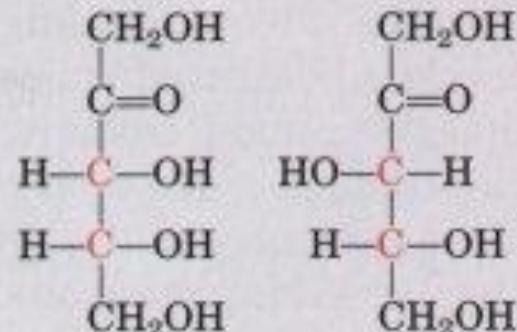
Dihydroxyacetone

Four carbons

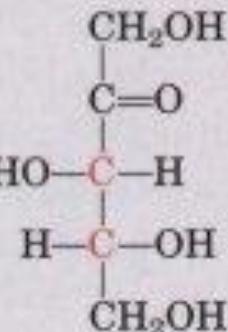


d-Erythrulose

Five carbons

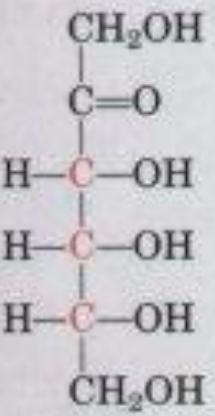


d-Ribulose

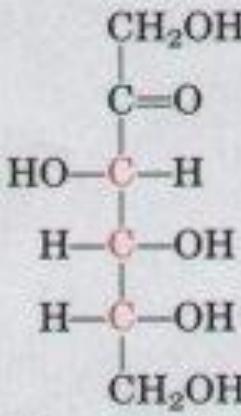


d-Xylulose

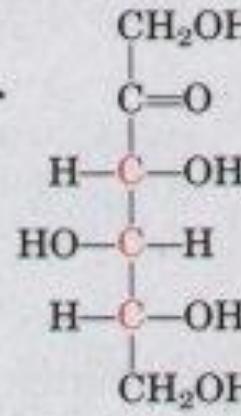
Six carbons



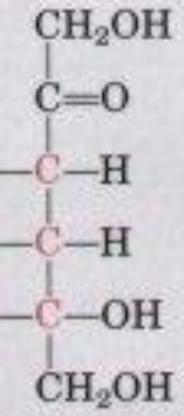
d-Psicose



d-Fructose



d-Sorbose



d-Tagatose

Aldozlarda, aldehid grubunun C atomu 1; ketozlarda, keto grubunun karbonuna komşu primer alkol grubunun C atomu 1 numaralıdır.



ALDOPENTOZ



KETOPENTOZ

Stereoizomeri

İzomer: Kapalı formülleri aynı, C atomuna bağlı grupların konfigürasyonları farklı bileşiklerdir. Izomerlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri farklıdır.

İki farklı izomeri bulunur;

- 1) Konstitusyonel (Yapısal) izomeri
- 2) Konfigürasyonel izomeri (Stereoizomeri)

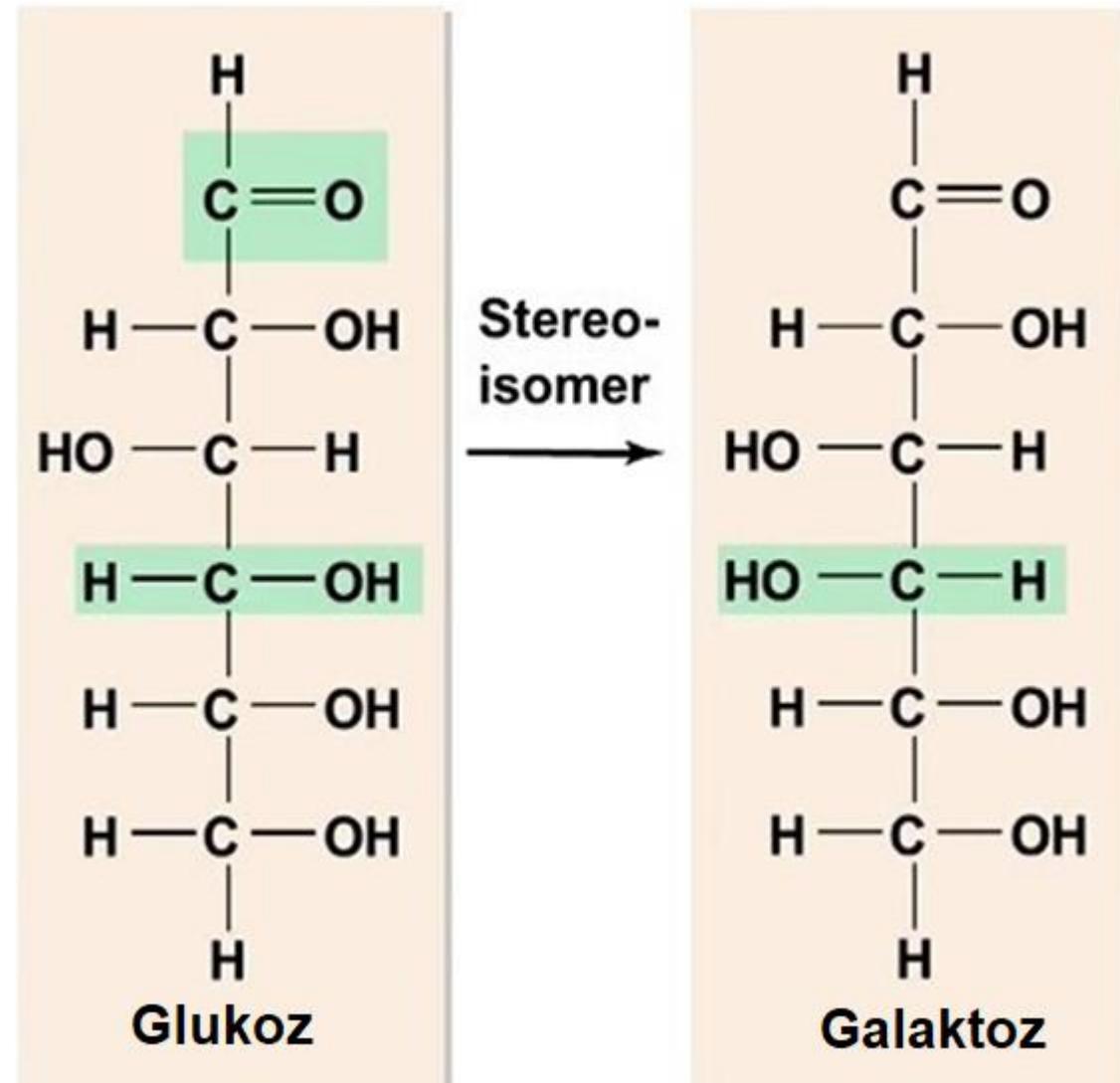
1) Konstitusyonel (Yapısal) izomeri: Bu izomerlerin kapalı formülleri aynıdır, fakat farklı yapıda gruplar içerirler. Ör.; Etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) ve

Dimetil eter (CH_3OCH_3)

2) Konfigürasyonel izomeri (Stereoizomeri)

Bu izomerler, aynı sayı ve aynı türde atom ve gruba sahip, ancak atomlarının üç boyutlu düzenlenmesi (uzaydaki dizilişleri) farklıdır.

Ör.: Glukoz ve galaktoz



Asimetrik karbon atomu

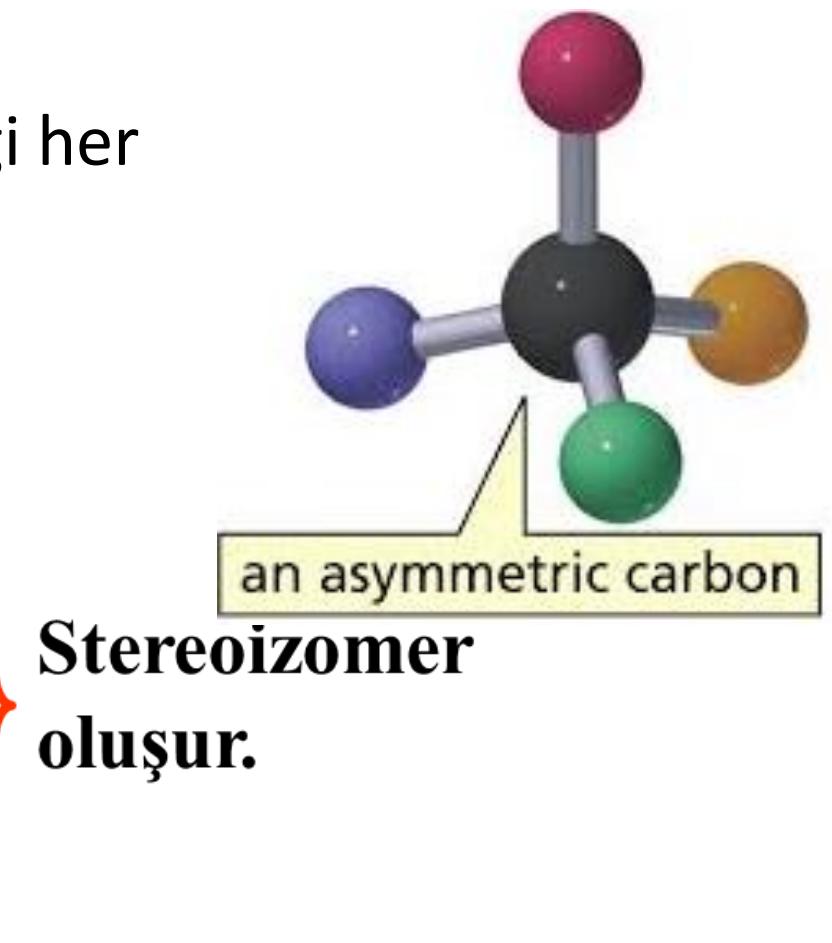
- Dört bağının her birinde ayrı bir atom veya atom grubu bulunan karbona **asimetrik karbon** (kiral=Yunanca; kheir=el) denir.
- Asimetrik karbon atomuna sahip bileşiklerin, içerdiği her asimetrik C atomu için 2 stereoizomeri vardır:
(2^n , n: asimetrik C atomu sayısı)

1 Asimetrik karbon atomuna sahipse $2^1 = 2$

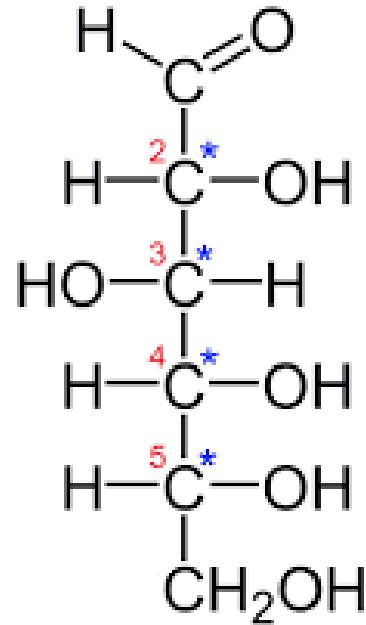
2 Asimetrik karbon atomuna sahipse $2^2 = 4$

3 Asimetrik karbon atomuna sahipse $2^3 = 8$

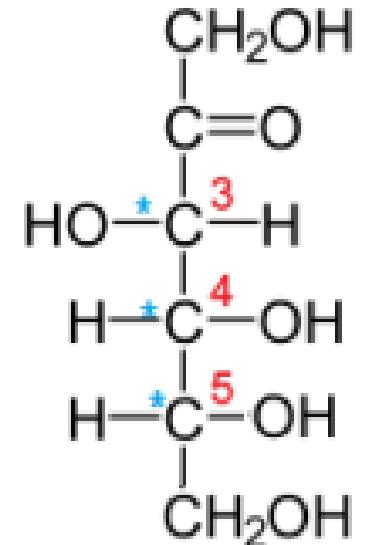
4 Asimetrik karbon atomuna sahipse $2^4 = 16$



Ketozların asimetrik karbon atomu sayısı aynı sayıda C atomu içeren aldozlardan daha azdır.

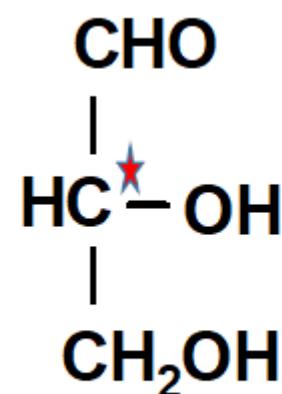


D-Glukoz n=4
 $2^4 = 16$ stereoizomer

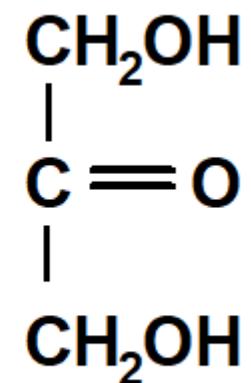


D-Fruktoz n=3
 $2^3 = 8$ stereoizomer

- Monosakkaridlerde ve 2° alkol gruplarının C atomları asimetriktir. 1° alkol, aldehid ve keto gruplarının C atomları asimetrik değildir.
- Dihidroksiaseton hariç tüm monosakkaridlerin en az 1 tane asimetrik C atomu vardır.
- Asimetrik C atomuna sahip en basit karbohidrat olan gliseraldehidin 1 asimetrik karbonu, 2 stereoisomeri vardır.



D-gliseraldehid



Dihidroksiaseton

★ : Asimetrik C atomu

Enantiomers

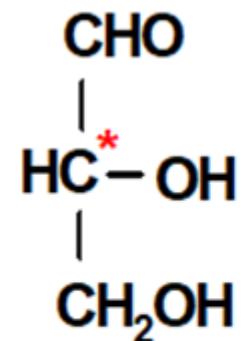
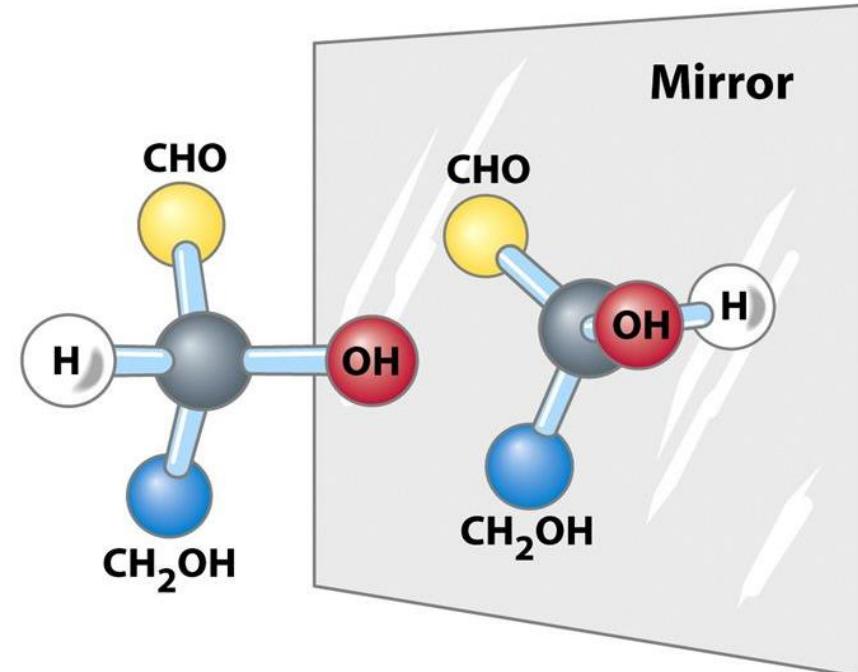
Enantiomer: Birbirinin ayna görüntüsü olan ve aynı düzlemede üst üste gelemeyecek bileşiklerdir.

Gliseraldehidin izomerleri;

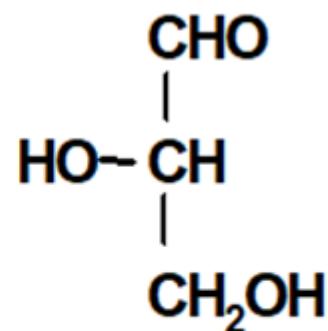
–OH grubu asimetrik karbonun sağında ise **D-Gliseraldehid**

–OH grubu asimetrik karbonun solunda ise **L-Gliseraldehid** olarak adlandırılır.

Enantiomerlerin polarize ışığı çevirme yönleri dışında tüm fiziksel ve kimyasal özellikleri aynıdır.

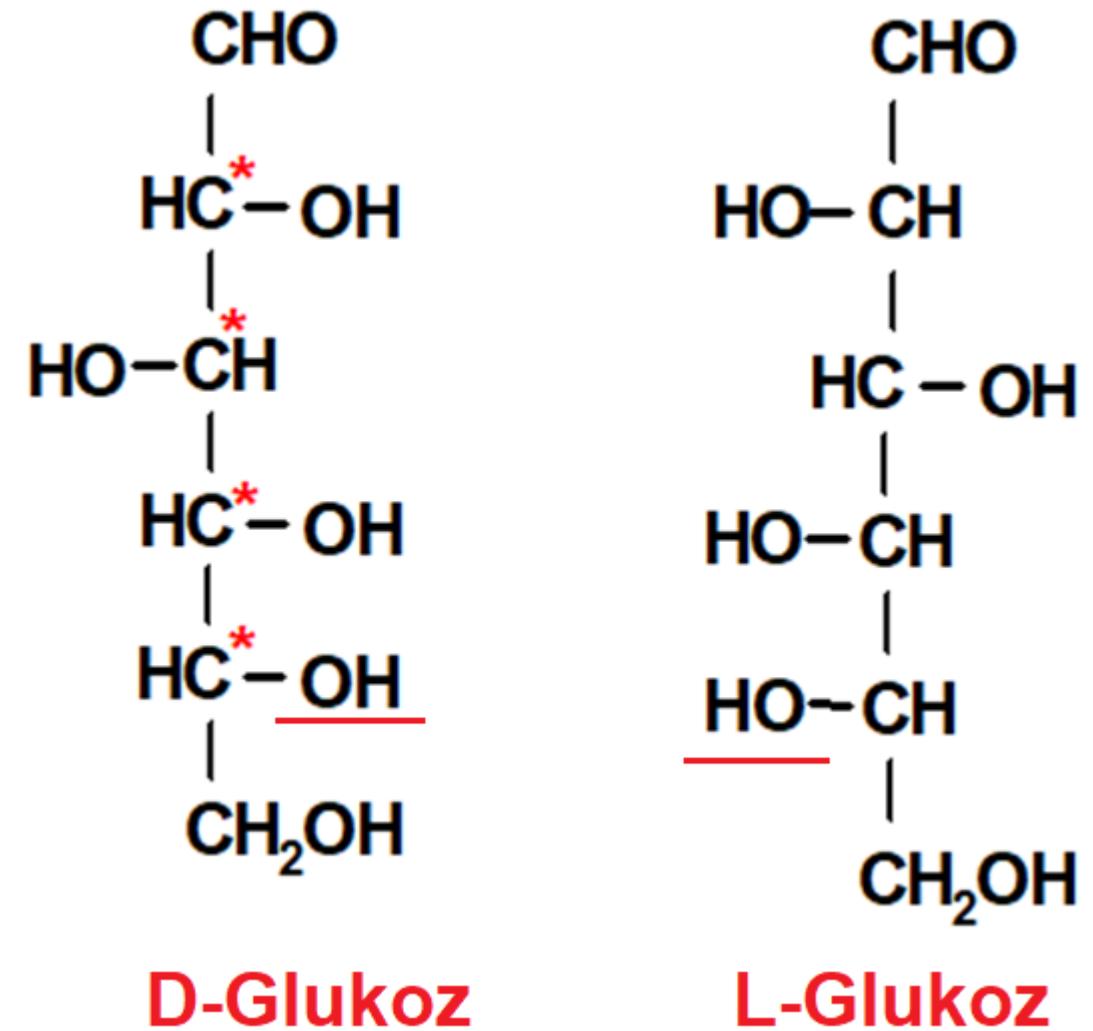


D-gliseraldehid



L-gliseraldehid

- Enantiomerlerin tanımlanmasında gliseraldehid referans bileşik kabul edilir.
- Birden fazla asimetrik C atomuna sahip monosakkaridlerde, aldehid veya keton grubuna en uzakta bulunan (veya primer alkol grubuna en yakın) asimetrik karbona bağlı –OH grubu, asimetrik karbonun sağında yer alıyorsa D, solunda yer alıyorsa L izomeridir.



Optikçe aktiflik

- Yapısında asimetrik C atomu bulunan bileşikler **polarize ışığın** düzlemini çevirirler. Bu özelliği gösteren maddeler **optikçe aktiftir**.
- Polarize ışığın düzlemini sağa çevirenler (+) (dekstrorotatuvar; d)
Polarize ışığın düzlemini sola çevirenler (-) (levorotatuvar; l)
- Polarize ışığın çevrilme yönü ve derecesi polarimetre ile ölçülür ve **spesifik çevirme derecesi** $[\alpha]$ ile ifade edilir.
 $[\alpha]D^{20}$; optikçe aktif bir maddenin % 100'lük bir çözeltisinin, bir desimetre uzunluğundaki tabakasından geçen monokromatik (tek dalga boylu), polarize sodyum ışığını 20°C'de çevirme açısıdır.

$$[\alpha]D^{20} = \frac{100 \times \alpha}{I \times C} \Rightarrow C = \frac{100 \times \alpha}{[\alpha]D^{20} \times I}$$

α = Çevirme açısı

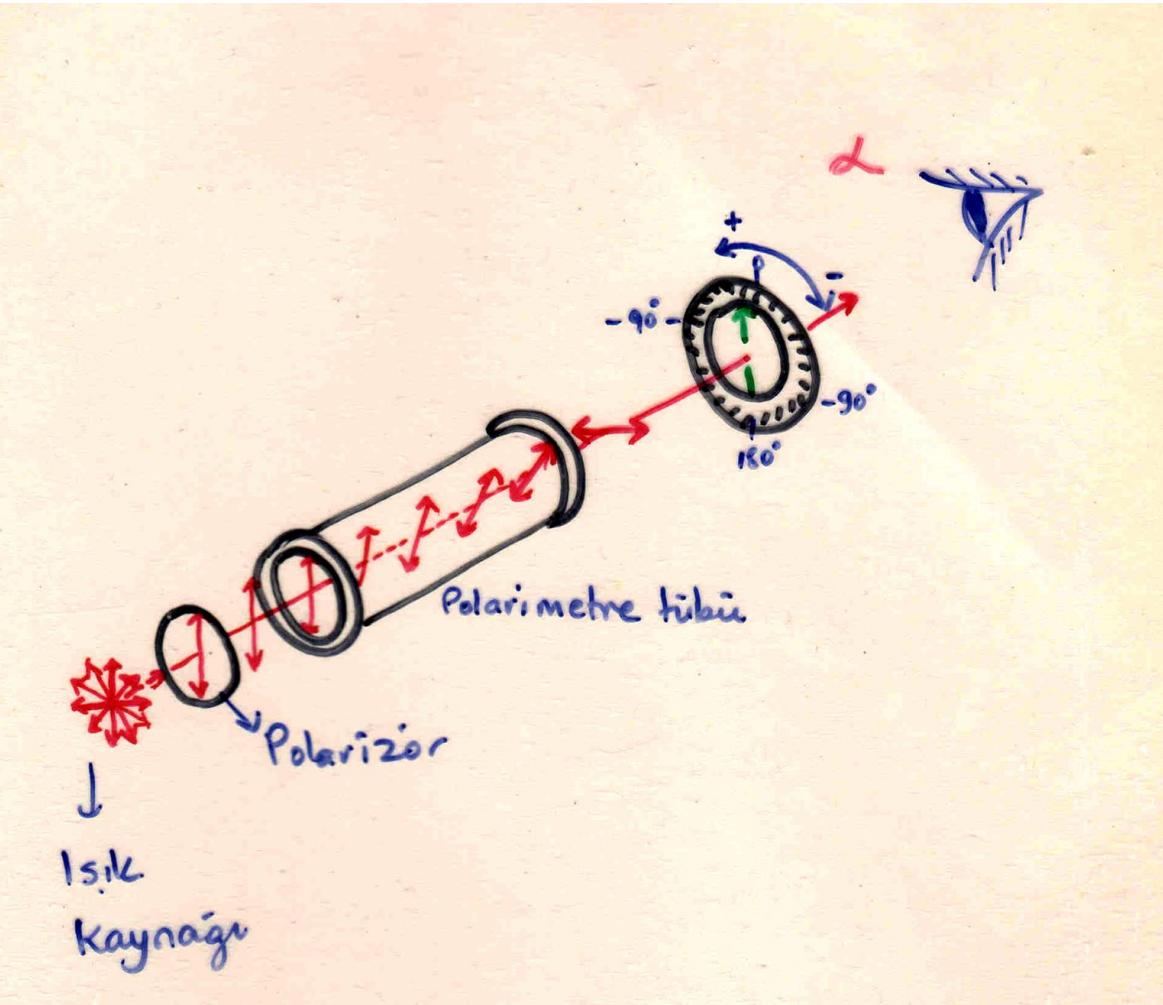
I= Polarimetre tübünün uzunluğu

C= Konsantrasyon

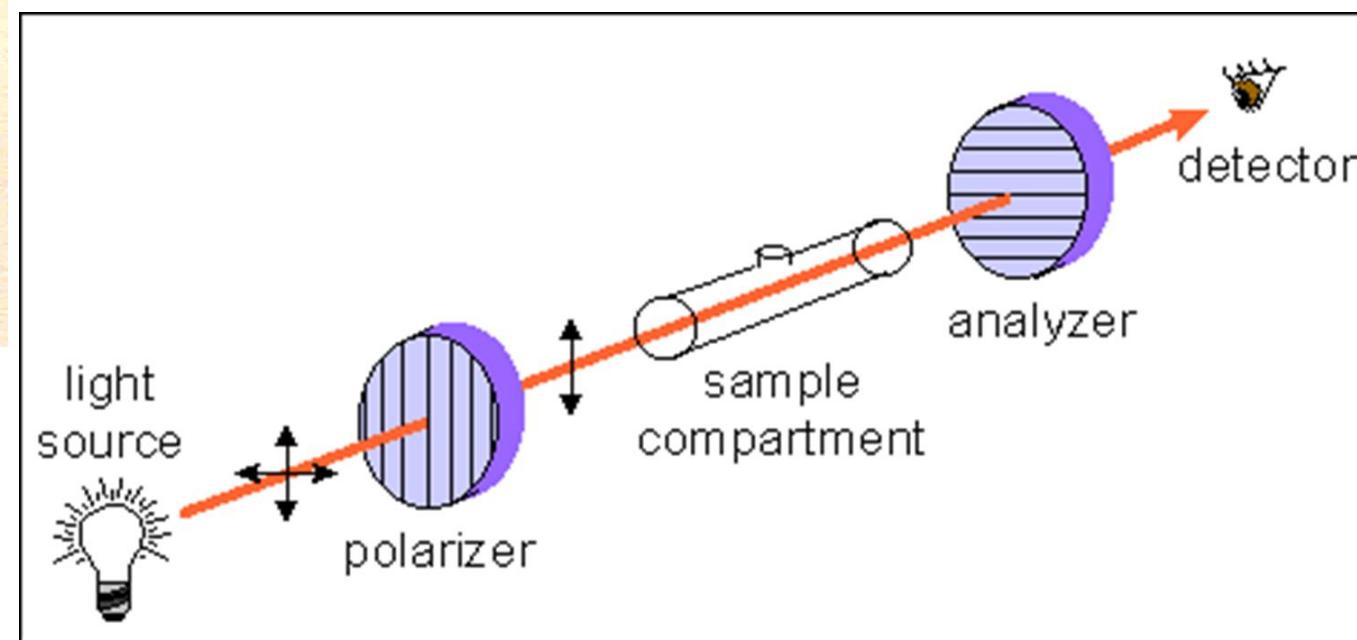
$[\alpha]D^{20}$ = Spesifik çevirme (glukoz için 52,5°)

- Spesifik çevirme derecesi her monosakkarid için sabit ve özgündür

Monosakkarid çözeltisi (%100)	$[\alpha]$
(+) D-glukoz	(+) 52,8°
(-) D-fruktoz	(-) 92,3°
(+) D-galaktoz	(+) 80,8°



Polarize ışığın
çevrilme yönü ve
derecesi polarimetre
ile ölçülür.

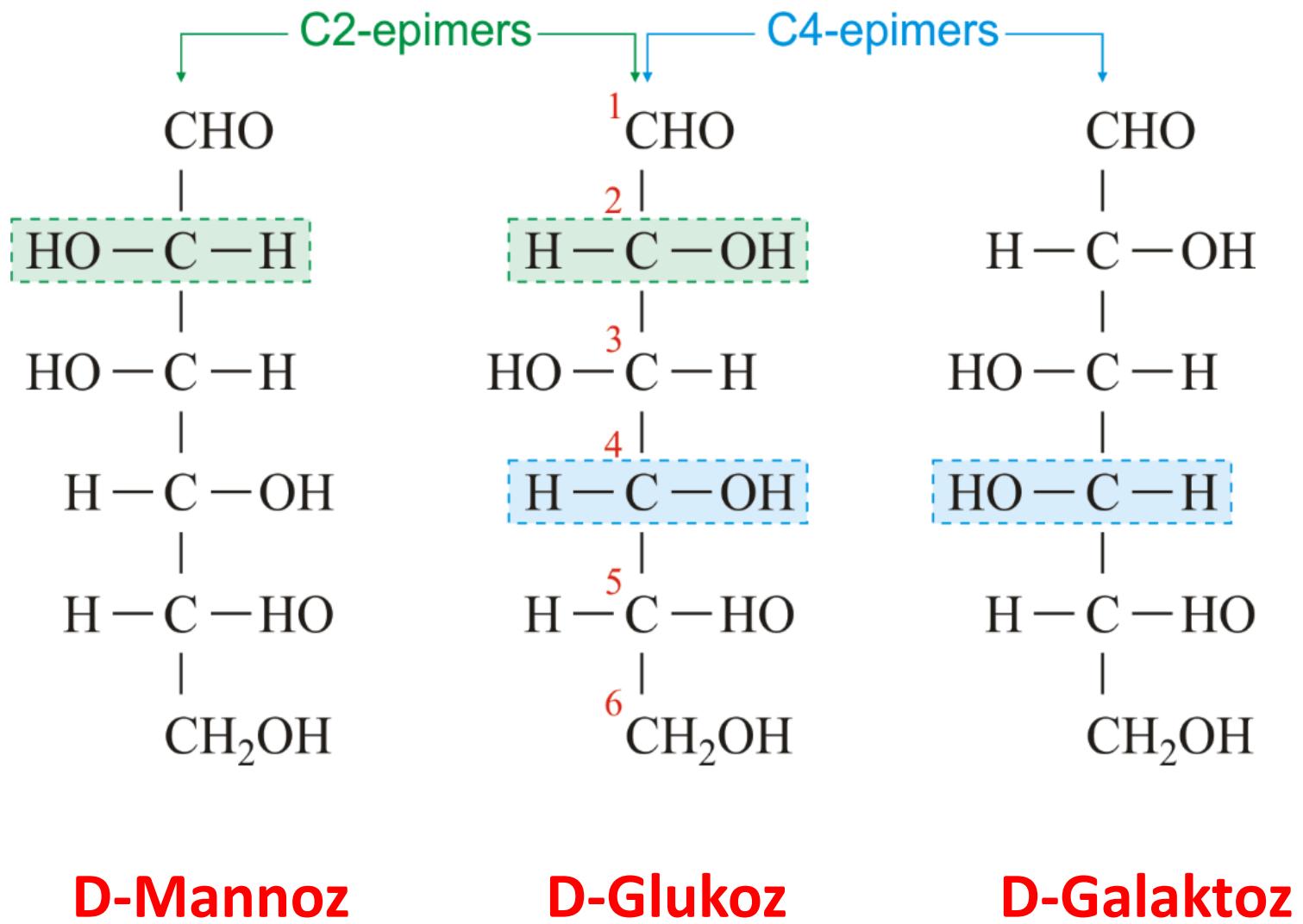


- D ve L- enantiomerleri çevirme yönünü göstermez!
- D-enantiomerleri (+) veya (-) olabileceği gibi, L-enantiomerleri de (+) veya (-) olabilir.
- D ve L şeklinin çevirme yönleri birbirine zittir.
- D ve L-enantiomerleri aynı zamanda birbirinin **optik izomerleridir**.

Rasemik karışım; Optikçe aktif bir monosakkaridin D ve L izomerlerini eşit konsantrasyonda içeren çözeltilere rasemik karışım (DL-karışımı) denir. İzomerlerin optik etkinlikleri birbirine eşit ve ters yönde olduğundan böyle bir karışımda optik aktivite görülmez.

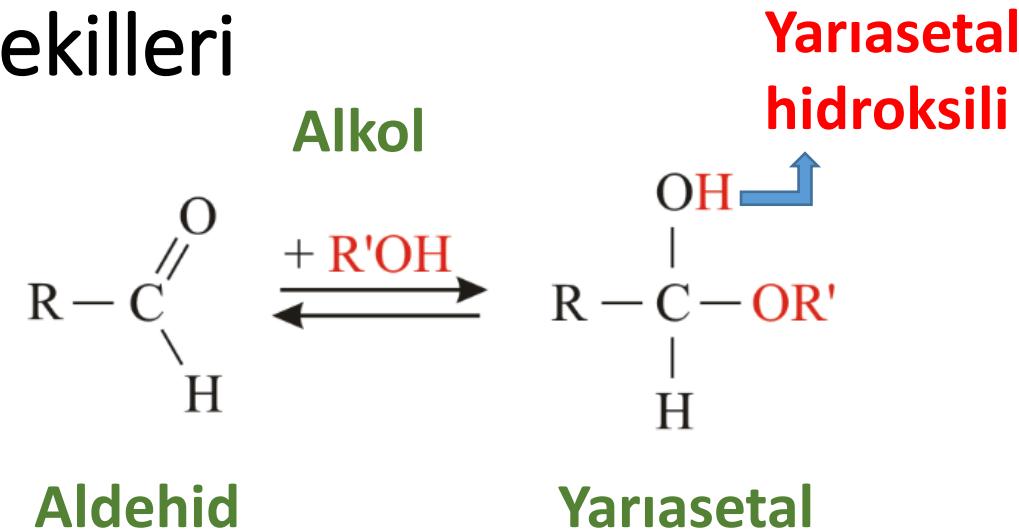
Epimerler

- Sadece 1 C atomuna bağlı grupların konfigürasyonları dışında, bütün C atomlarının konumu aynı olan stereoisomerlere **epimer** denir. Bunların birbirine dönüşmesine **epimerizasyon** denir.
- Ör. Glukoz ile galaktoz 4. karbonlarına göre, glukoz ile mannoz 2. karbonlarına göre birbirinin epimeridir. Mannoz ile galaktoz birbirinin epimeri değildir!

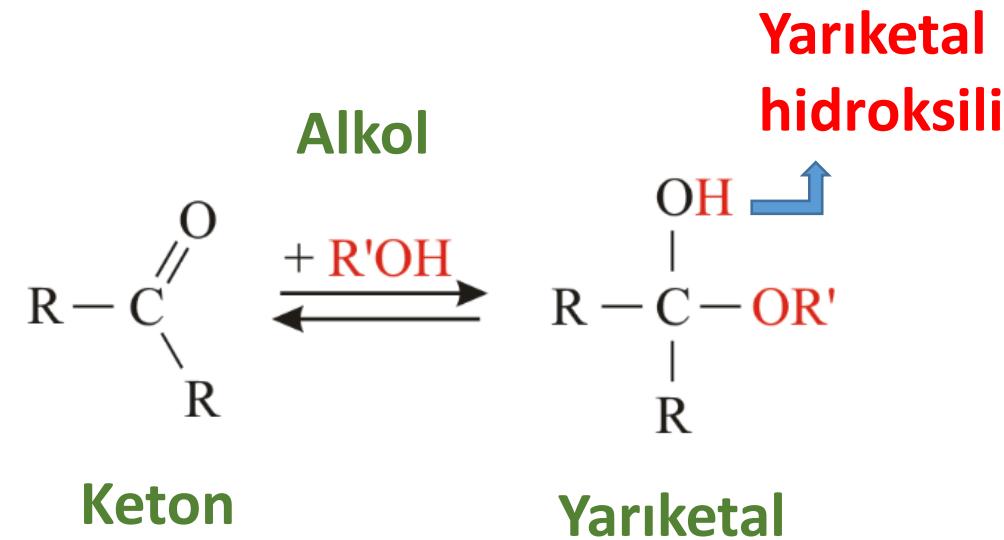


Monosakkaridlerin yarıastal ve yarıketal şekilleri (piranozlar ve furanozlar)

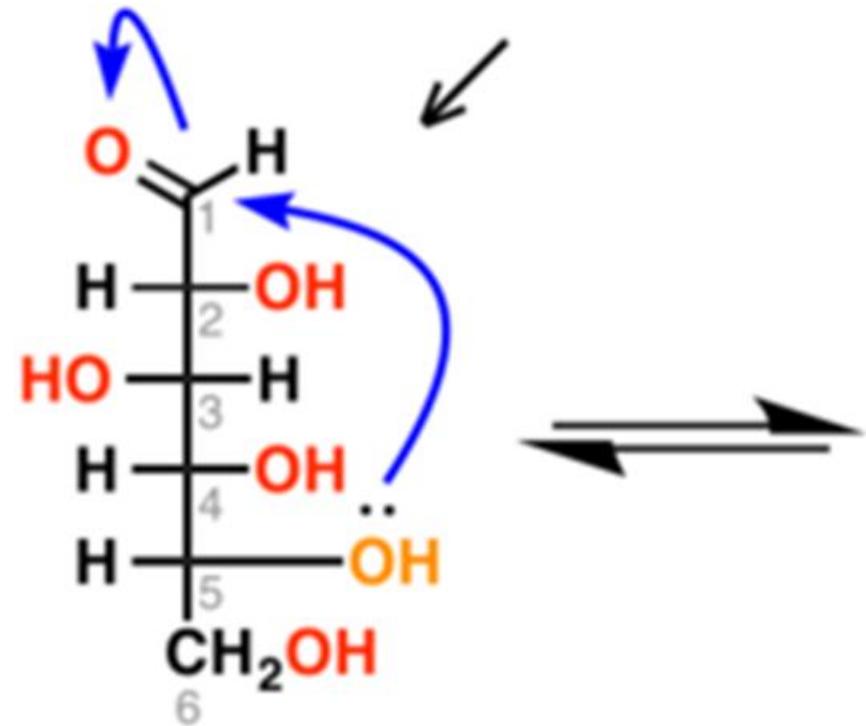
- Bir aldehid grubunun alkolle kondanse olması sonucu **yarıasetal (hemiasetal)** oluşur.



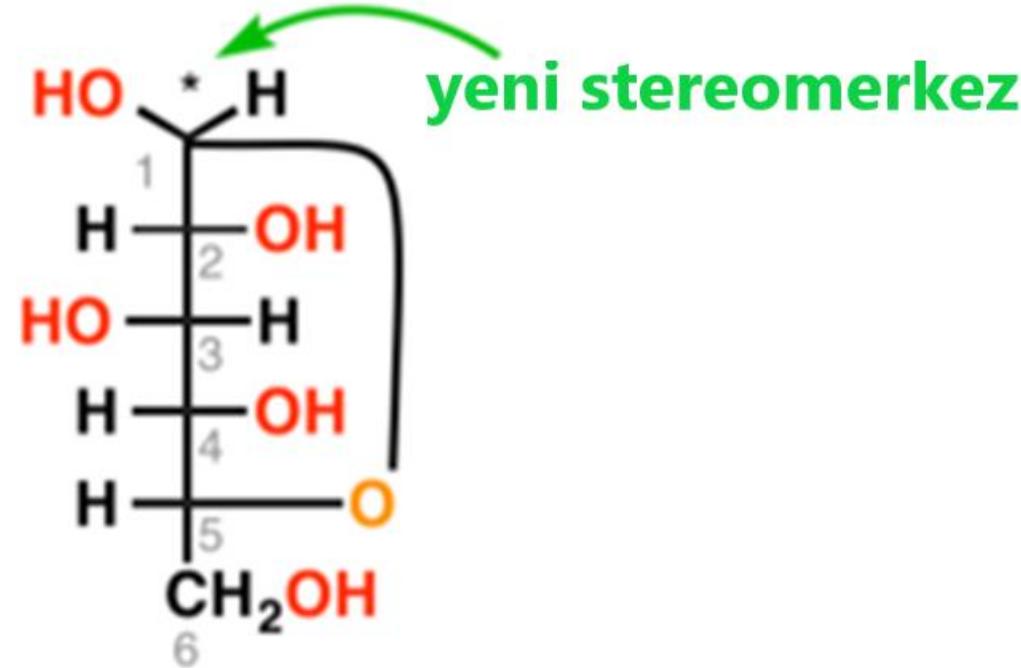
- Bir keto grubunun alkolle kondanse olması sonucu **yarıketal (hemiketal)** oluşur.



6 veya 5 C atomlu aldoz veya ketozlarda aldehid veya keto grubu aynı molekül içindeki bir –OH grubu ile reaksiyona girerse, monosakkaridin yarıasetal veya yarıketal şeklärinin halkalı konstitüsüyonu meydana gelir.

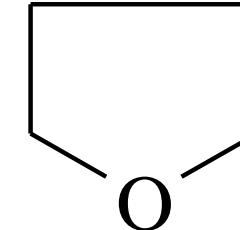
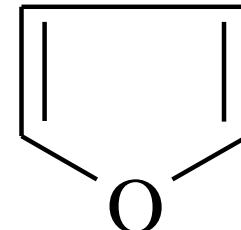
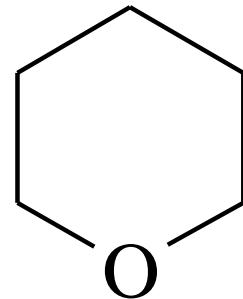
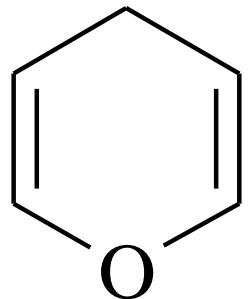


D-Glukoz
(düz zincir form)



D-Glukoz
(halkalı form)

- 5 C atomu ile 1 oksijen atomundan meydana gelen halka **piran**; 4 C atomu ile 1 oksijen atomu meydana gelen halka **furan** halkasıdır.
- Aldoheksozlarda; tetrahidropiran halkası, yapı → **Piranoz**
- Aldopentozlarda ve ketoheksozlarda; tetrahidrofuran halkası yapı → **Furanoz**



Piran

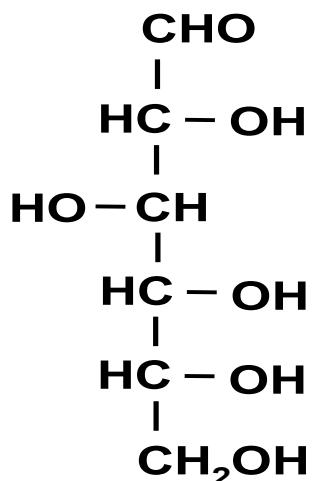
Tetrahidropiran

Furan

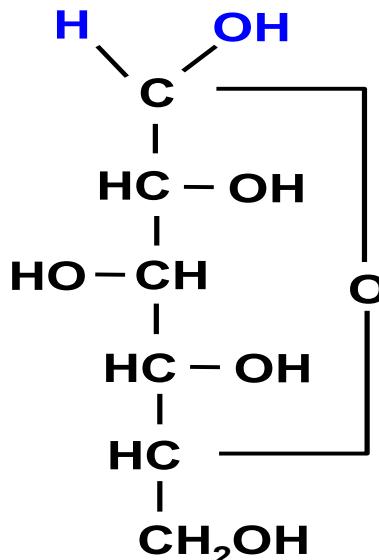
Tetrahydrofuran

- Sulu ortamda yarıasetal ve yarıketal oluşturmuş bir monosakkaridin, halkalaşma öncesi asimetrik olmayan aldehid veya keton grubu karbonu, halkalaşma sonucu asimetrik C özelliği kazanır. Bu karbona **anomerik karbon** denir. Anomerik karbonun konfigürasyonundaki farklılık sonucu oluşan bu stereoizomerlere ***anomer*** denir.
- Anomerik karbona bağlı –OH grubu, halka düzleminin altında yer alıyorsa (aşağıda veya sağda) **α -anomer**,
Anomerik karbona bağlı –OH grubu, halka düzleminin üstünde yer alıyorsa (yukarıda veya solda) **β -anomer** oluşur.

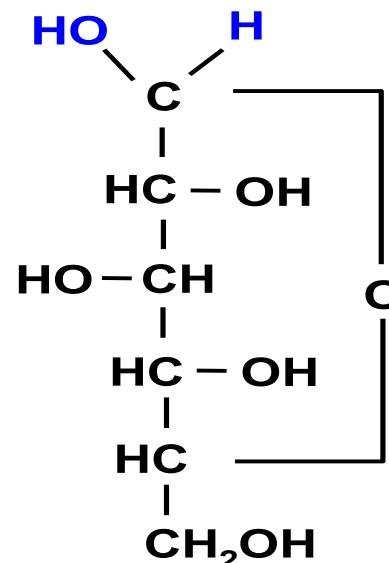
Glukozun 1.C, 5. C'una bağlı –OH grubuyla kondanse olarak **piranoz** oluşur.



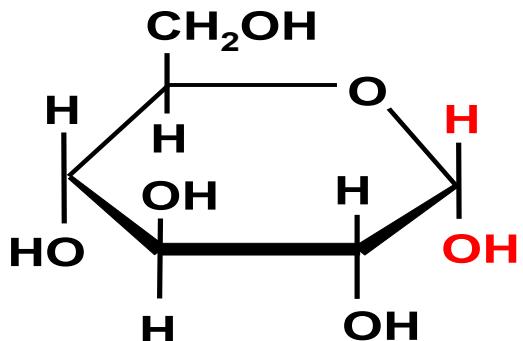
D-glikoz



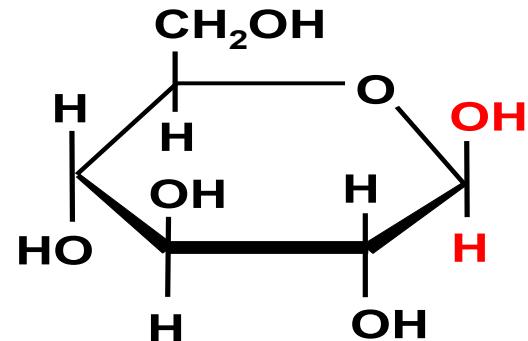
α -D-glikopiranoz



β -D-glikopiranoz

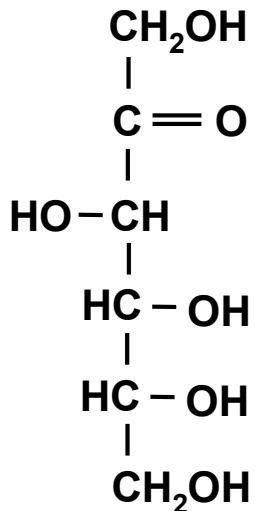


α -D-glikopiranoz

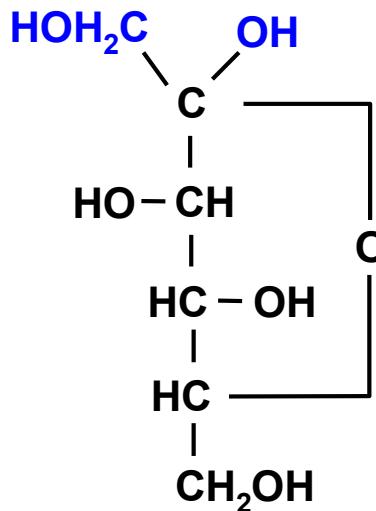


β -D-glikopiranoz

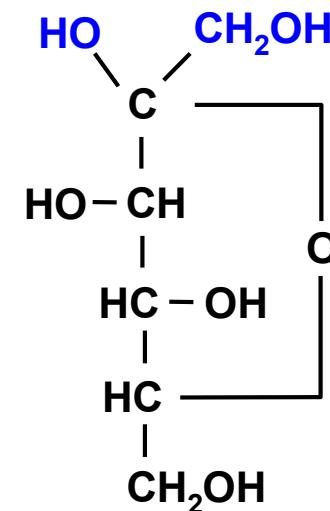
Früktozun 2.C, 5.C.'una bağlı –OH grubuyla kondanse olarak **furanoz** oluşur.



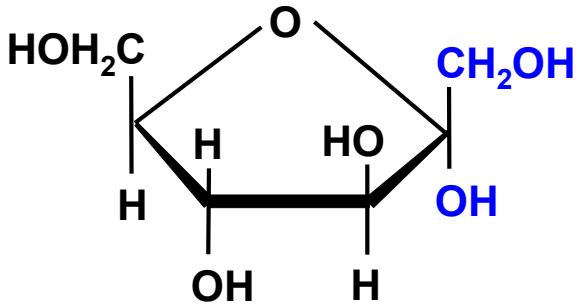
D-früktoz



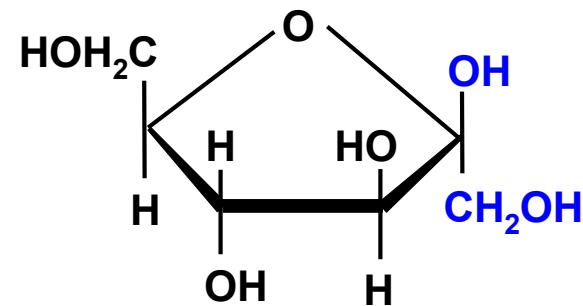
α -D-früktofuranoz



β -D-früktofuranoz



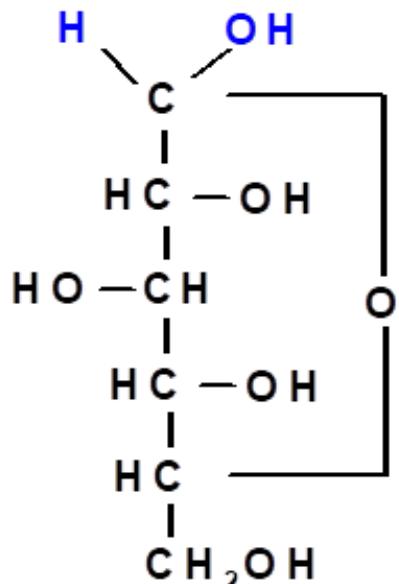
α -D-früktofuranoz



β -D-früktofuranoz

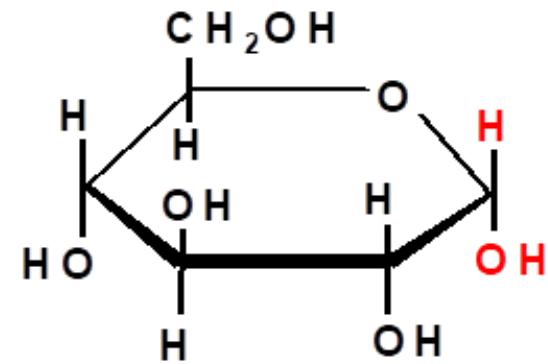
Monosakkaridlerin Konformasyonu

- Monosakkaridler kuramsal olarak **düz zincir formunda Fischer Projeksiyon formülleri** ile gösterililer,
- Ancak sulu çözeltilerde **halkalı formda** bulunurlar. Halkalı şekilleri Haworth Formülleri ile gösterilir.



α -D-glikopiranoz

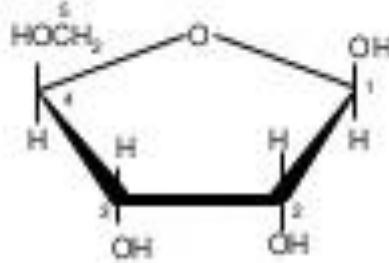
Fischer Projeksiyon



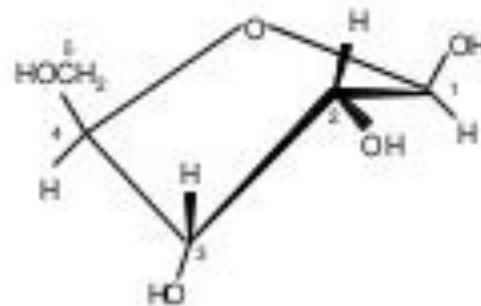
α -D-glikopiranoz

Haworth Projeksiyon

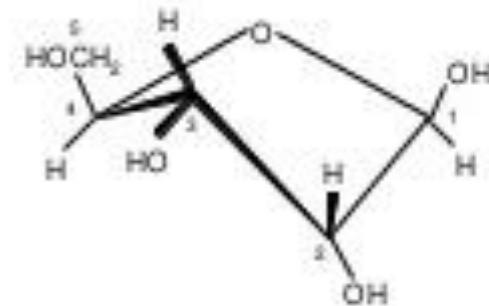
Gerçekte monosakkaridlerin 3 boyutlu yapısı Haworth projeksiyonda olduğu gibi düzlemsel değildir. Piranozlar sandalye ve kayık olmak üzere iki konformasyon oluşturur.



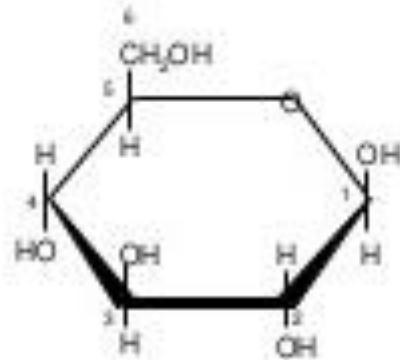
Haworth projeksiyon



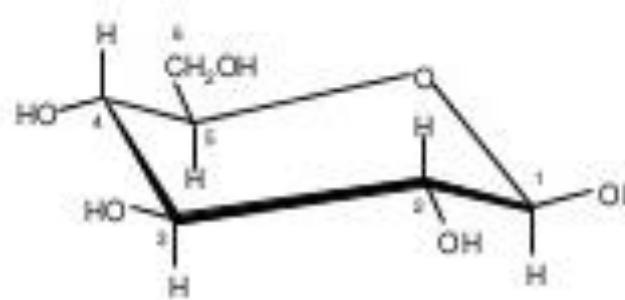
Zarf konformasyonu



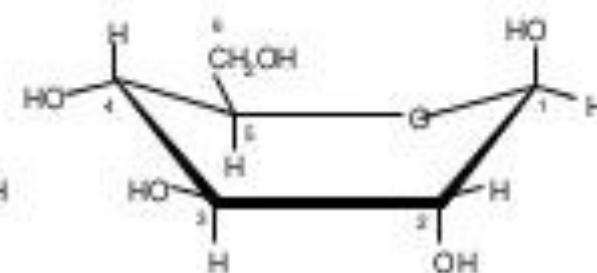
Twist konformasyonu



Haworth projeksiyon

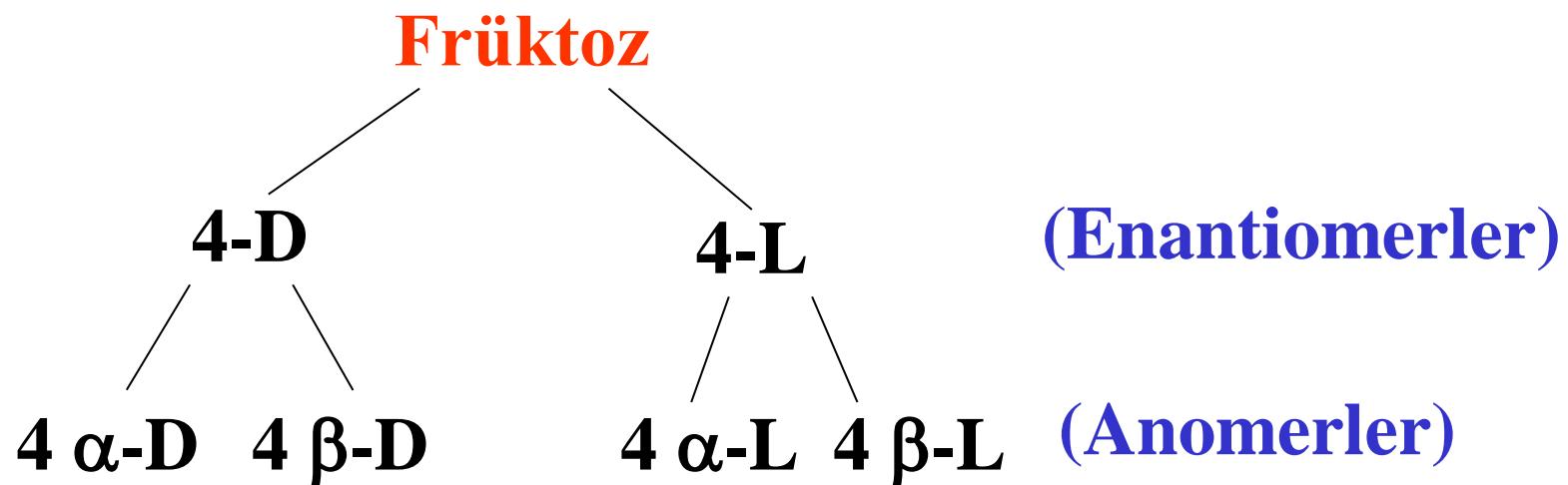
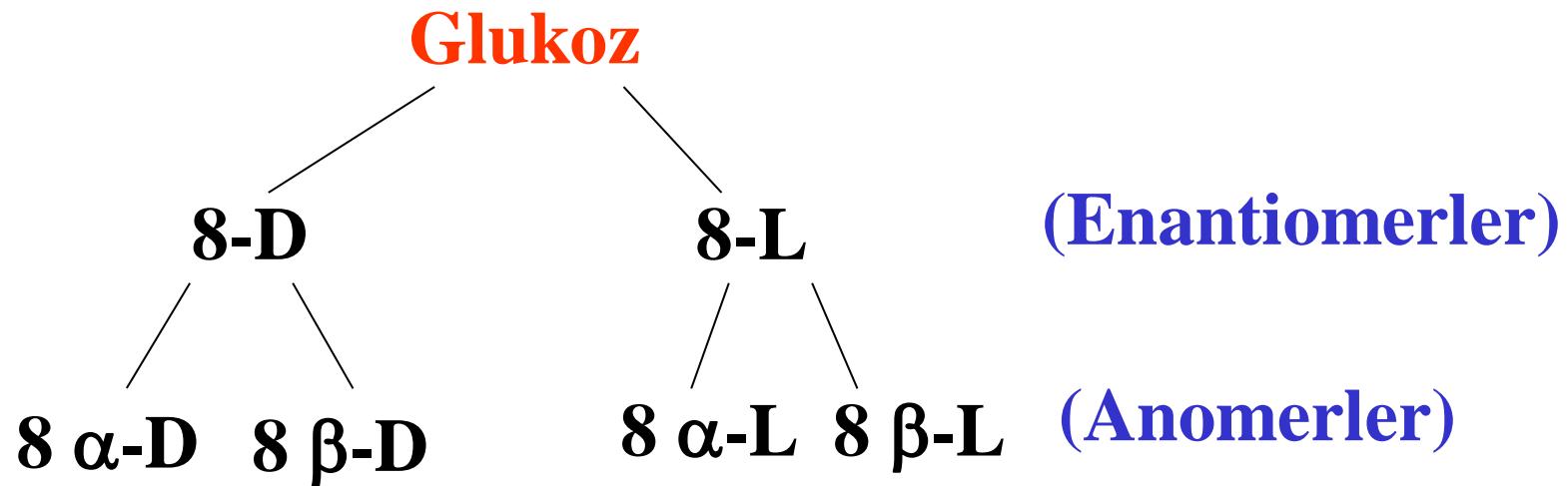


Sandalye konformasyonu



Kayık konformasyonu

Anomerler,
mevcut izomer
sayısını 2 kat
arttırır.



Mutarotasyon

- Anomerlerden birini içeren bir çözeltide zamanla diğer anomerin varlığı saptanır. α ve β şekerler, denge halini oluşturana kadar birbirlerine dönüşürler. Spontan veya mutarotaz enziminin kataliziyle gerçekleşen bu olaya ***mutarotasyon (çevirme değişmesi)*** denir.
- Monosakkaridlerin α ve β şekilleri çözelti içinde denge halinde bulunurlar. α -glukoz suda çözülürse, başlangıçta $+113^\circ$ 'lik bir spesifik çevreme gösterir. Fakat sonra çözeltinin çevirmesi yavaş yavaş azalır ve nihayet $+52.5^\circ$ de sabit kalır. α -glukoz yavaş yavaş kısmen β -glukoza dönüşür.

Önemli Monosakkaridler

- **Triozlar (3 C)**: En basit monosakkaridlerdir.

D-gliseraldehid (aldotrioz)

Dihidroksiaseton (ketotrioz)

- **Tetrozlar (4 C)**:

Eritroz (aldotetroz): Karbohidrat metabolizmasında ara ürün

- **Pentozlar (5 C)**:

D-riboz (aldopentoz): Enzimlerin kofaktör kısmında ve nükleik asidlerde

2-dezoksi-D-riboz: Nükleik asidlerde

L-arabinoz (aldopentoz) ve D-ksiloz (aldopentoz): Bitkilerde polisakkarid halinde

L-ksiluloz (ketopentoz): Glukoz ve glukuronik asid metabolizmalarında ara ürün

- Heksozlar (6 C):

Glukoz (aldoheksoz, dekstroz): Kanda, bazı meyvelerde, balda, nişastada, glikojende bulunur. Kanda en çok bulunan ve dokular tarafından kullanılan başlıca şekerdir (Kan şekeri).

Galaktoz (aldoheksoz): Laktozda, serebrozidlerde, bitki polisakkardlerinde

Fruktoz (ketoheksoz): Balda, bazı meyvelerde, sperma sıvısında

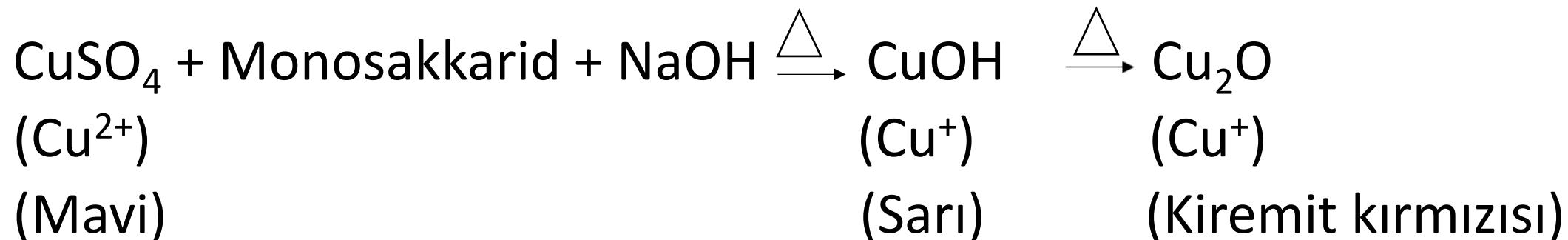
Mannoz (aldoheksoz): Glikoproteinlerde, bitki polisakkardlerinde

- Heptozlar (7 C):

Sedoheptuloz: Karbohidrat metabolizmasında ara ürün

Monosakkaridlerin Kimyasal Özellikleri

- Çok sayıda –OH grubu içerdiklerinden, **suda kolay çözünürler**.
- Monosakkaridler, içerdikleri polialkol gruplarından dolayı **tatlı** bileşiklerdir. (Sakkaroz: 100, Glukoz: 70, Früktoz: 170)
- **İndirgeme özelliği**: Tüm monosakkaridler İndirgen şekerlerdir, sıcak ve alkali ortamda, mavi renkli Cu^{2+} tuzlarını, kiremit kırmızısı renkteki Cu^{1+} tuzlarına indirgerler. (Trommer ve Fehling deneyleri)



- **Osazon kristali oluşumu:** Monosakkaridler ve bazı disakkaridler fenilhidrazin ile ısıtıldıklarında mikroskopta görülebilen sarı renkli osazon kristalleri oluştururlar.

Fenilhidrazin + Na-asetat + Glukoz veya Laktoz $\triangle \rightarrow$ Sarı renkli kristaller



- **Dehidrasyon reaksiyonları:** Heksozlardan sıcak ve asit ortamda hidroksimetil furfural, pentozlardan ise furfural türevi oluşur. Bu türevler, bazı fenollerle monosakkaridler için özel renkler verir.

Pentozlar + Orsinol \longrightarrow **Yeşil-mavi** (Bial testi)

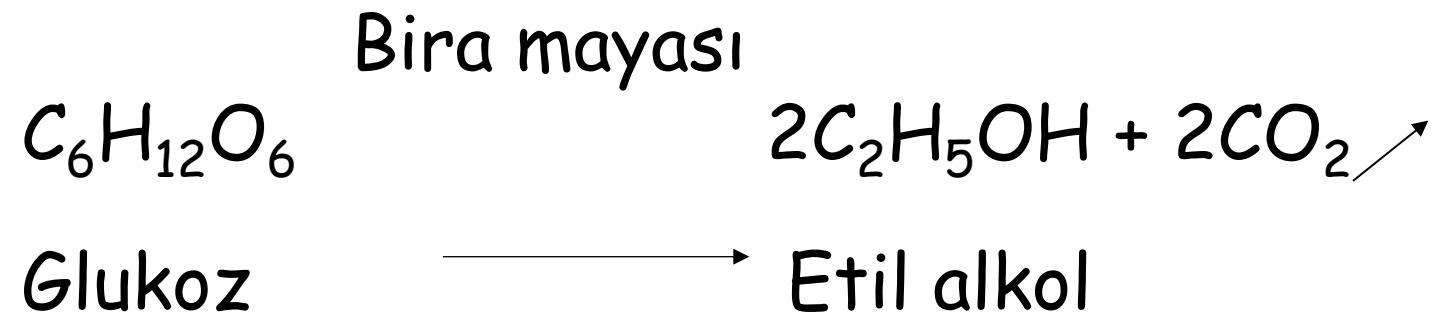
Heksozlar+orsinol \longrightarrow **Sarı-kahverengi** (Bial testi)

Pentozlar + Floroglisin \longrightarrow **Kırmızı**

Ketozlar (Früktoz) + Rezorsinol \longrightarrow **Kırmızı** (Seliwanoff reaksiyonu)

Karbohidrat + α -Naftol + H_2SO_4 \longrightarrow **Menekşe renkli halka** (Molisch reaksiyonu)

- **Fermentasyonları:** Bazı monosakkaridler bira mayası ile muamele edildiklerinde etil alkol ve CO_2 meydana getirirler.



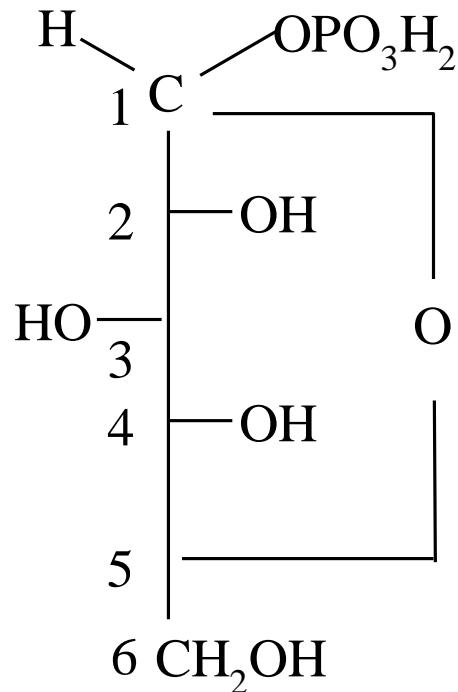
- ✓ Şekerdeki C sayısı 3 ve 3'ün katları olmalı (pentozlar fermante olmaz).
- ✓ -OH gruplarının konumu önemli (glukoz fermante olur, galaktoz olmaz).

Monosakkarid Türevleri

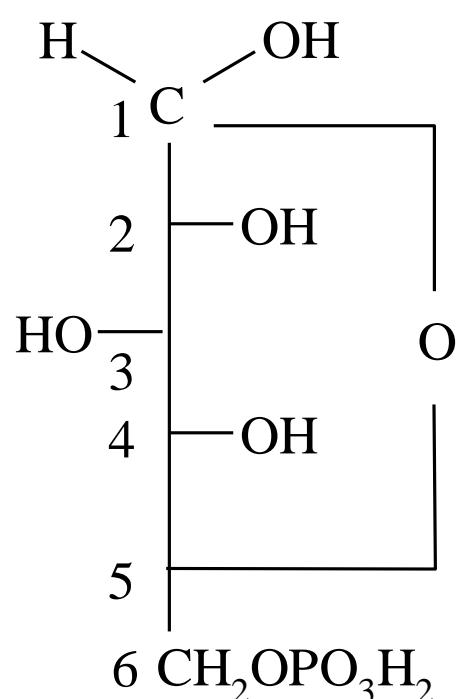
- Fosfat Türevleri

Monosakkaridlerin fosforik asit esterleridir. Karbohidrat metabolizmasında ara ürünlerdir.

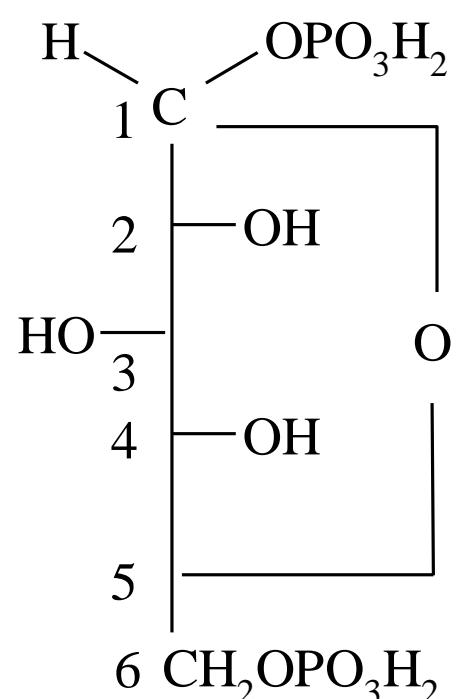
Monosakkaridin –OH grubu + H_3PO_4 $\xrightarrow{\text{esterleşme}}$ Monosakkaridin fosfat türevi



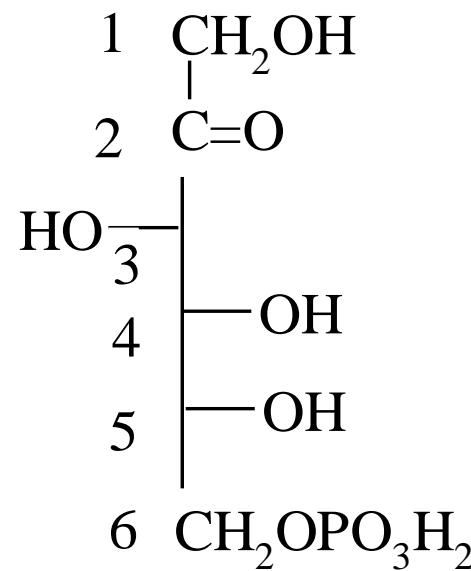
Glukoz-1-fosfat



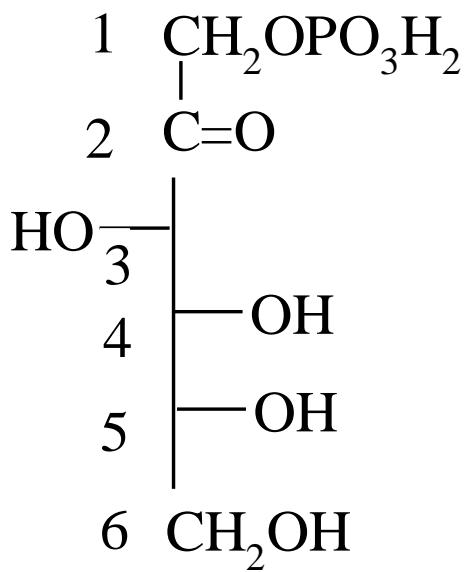
Glukoz-6-fosfat



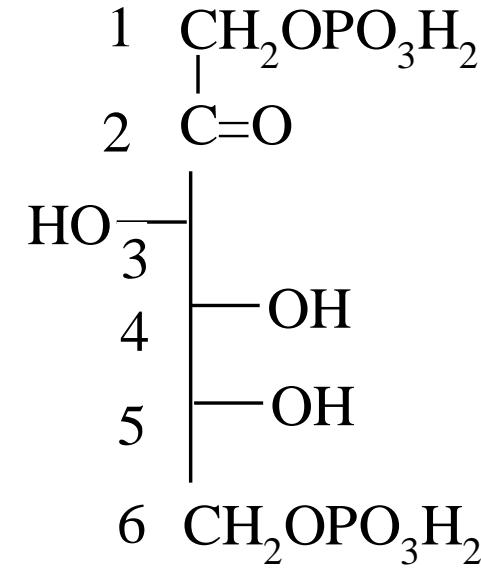
Glukoz-1,6-bisfosfat



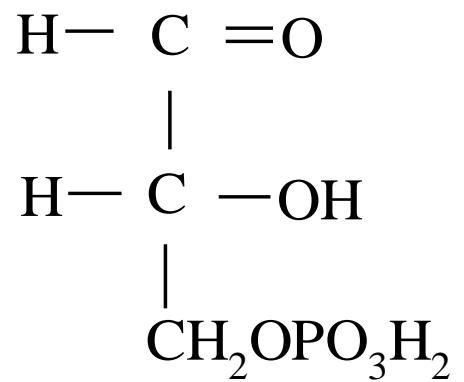
Fruktoz-6-fosfat



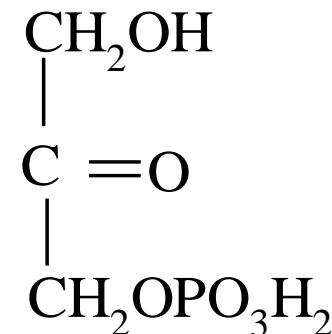
Fruktoz-1-fosfat



Fruktoz-1,6-bisfosfat



Gliseraldehid-3-fosfat



Dihidroksiaseton fosfat

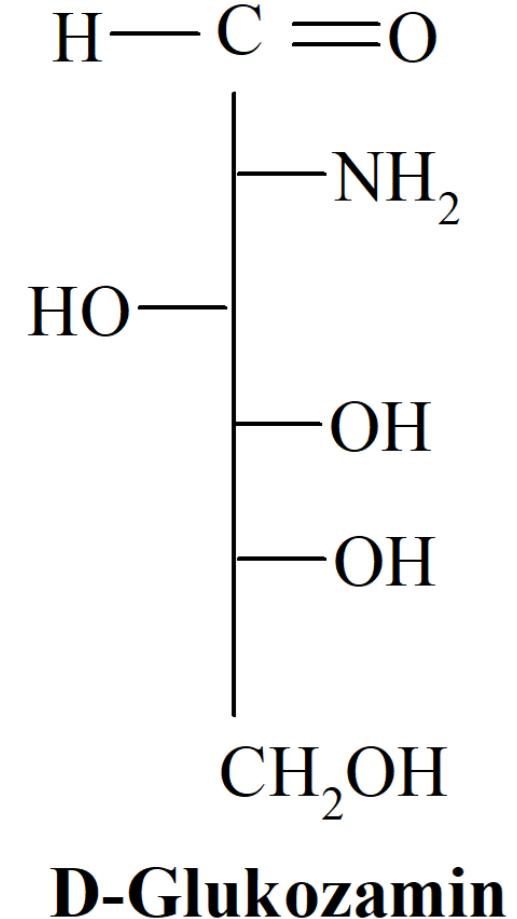
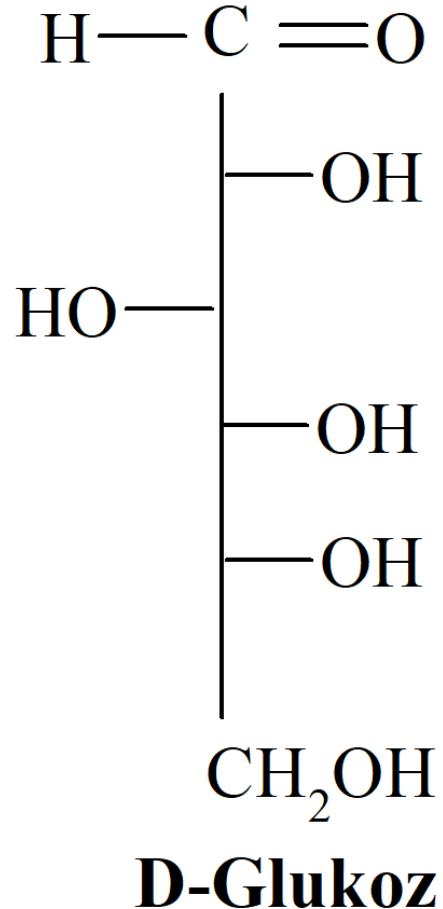
- Amino Türevleri

Monosakkaridin –OH gruplarından birinin yerine amin grubu (-NH_2) bağlanmıştır.

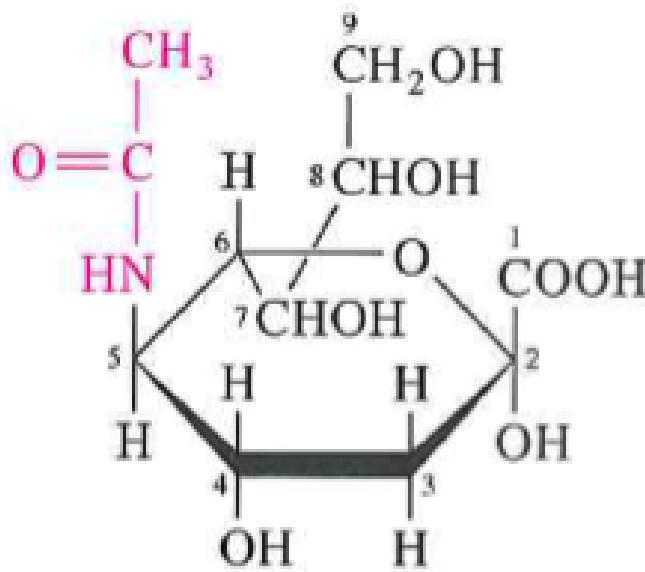
Çoğunlukla hücre membranının yapısındaki polisakkarid ve glikosfingolipidlerin yapısında bulunur.

Glukoz \rightarrow Glukozamin (kitinde, bazı heteropolisakkardlerde; örn: Heparin)

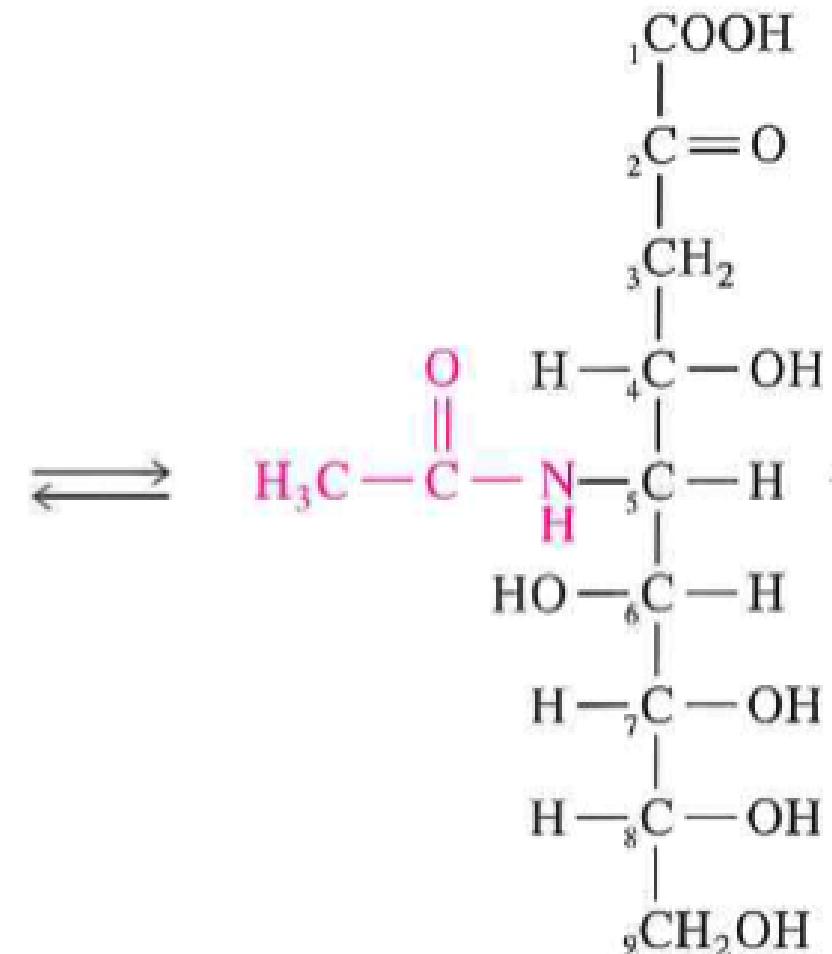
Galaktoz \rightarrow Galaktozamin (kıkırdakta, bazı heteropolisakkardlerde; örn: Kondroitin sülfat)



- Hücre zarına yerleşmiş bazı glikoprotein ve ganglioizidlerde, piruvik asid ve N-asetilmannozamin'in birleşmesiyle oluşan N-asetilnöraminik asid (NANA; sialik asid) bulunur. Dokularda özellikle mukozaların salgısı olan musinlerde ve kan grubu maddelerinde bulunurlar.



N-Acetyl- α -D-neurameric acid

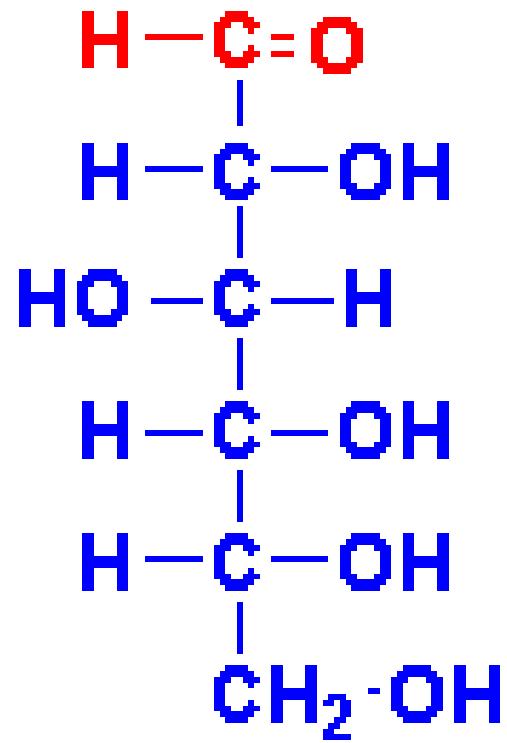


N-Acetyl- α -D-neurameric acid
(open-chain form)

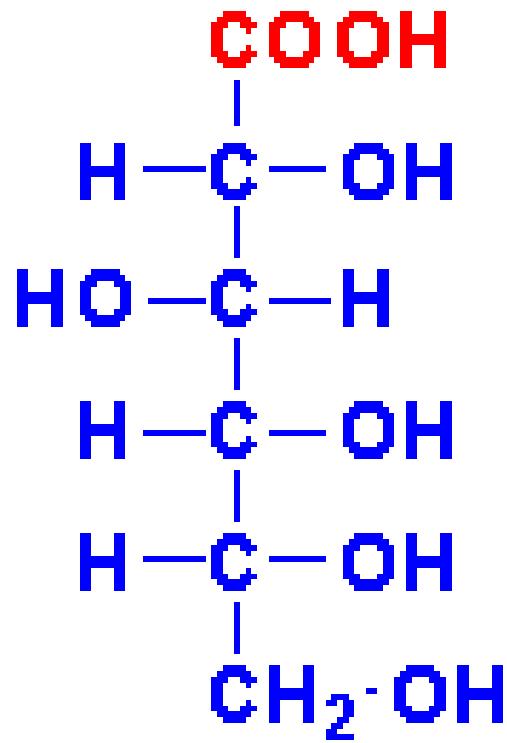
- Asit Türevleri

Monosakkaridlerin karbonil gruplarının ($\text{C}=\text{O}$) ve/veya terminal $-\text{OH}$ gruplarının $-\text{COOH}$ grubuna oksitlenmesiyle oluşur.

Aldonik asitler: Bir aldozun aldehid grubunun ($\text{H}-\text{C}=\text{O}$), karboksil grubuna ($-\text{COOH}$) oksitlenmesiyle oluşur. Aldoz, heksoz ise heksonik asid oluşur.

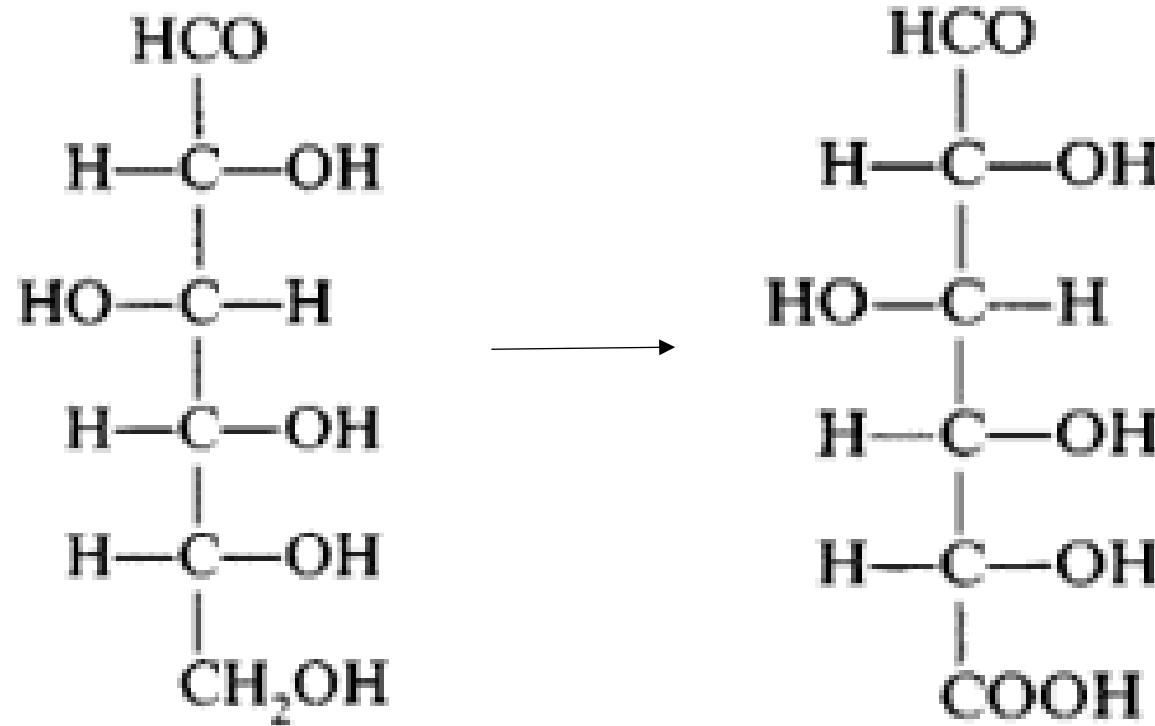


D-Glukoz



D-Glikonik asit
(Heksonik asid)

- Üronik asitler:* Monosakkaridlerin terminal –OH gruplarının –COOH grubuna oksitlenmesiyle oluşur. Aldoz heksoz ise, heksuronik asit oluşur.

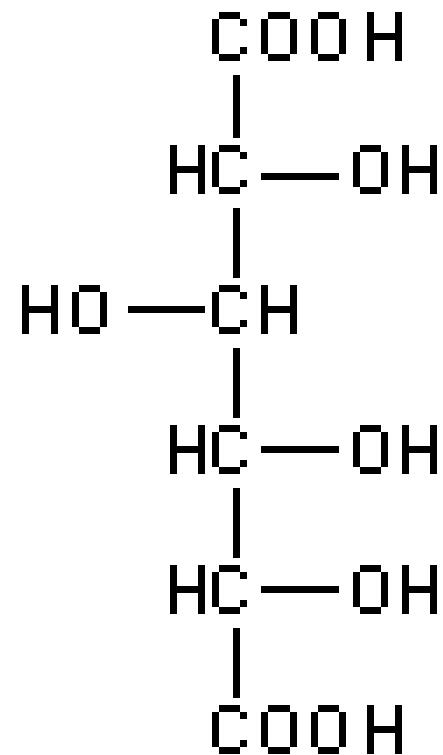


D-Glukoz

D-Glukuronik asit*
(Heksuronik asit)

*Glukuronik asid, organizmada fenoller, aromatik asitler, ilaçlar vb. ksenobiyotiklerin zehirsizleştirme reaksiyonlarında kullanılır.

- *Sakkarik asitler*: Hem aldehid hem primer alkol grubunun –COOH grubuna değişmesiyle oluşur.



Glukarik asid
(Sakkarik asid)

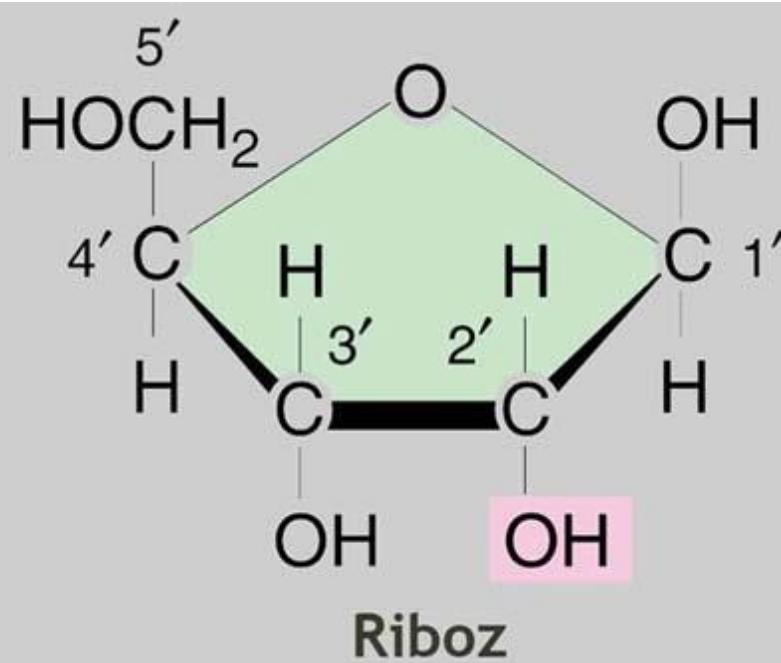
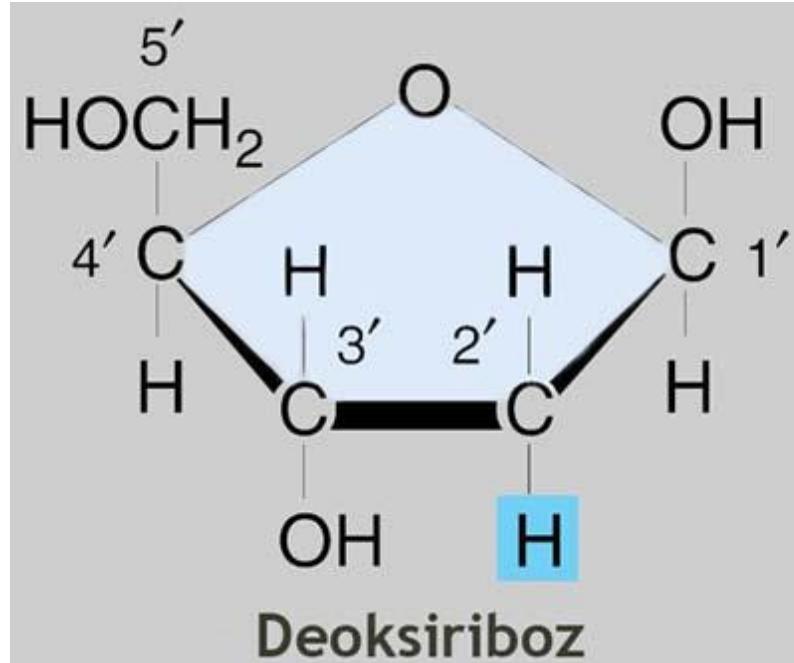
- Dezoksi Türevleri

Monosakkaridin bir veya birkaç $-OH$ grubundan oksijenin ayrılmasıyla oluşur.



$-\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow -\text{CH}_3 \text{ (L-Galaktoz} \longrightarrow \text{L-Fukoz (6-deoksi-L-galaktoz) -sütteki}$
polisakkaridler, kan grubu maddeleri)

(L-Mannoz \longrightarrow L-Ramnoz (6-deoksi-L-mannoz) -bitki
polisakkaridleri)



• Alkol Türevleri

Monosakkaridlerin karbonil grubunun –OH grubuna indirgenmesiyle oluşan polihidrik alkollerdir.

-CHO (aldehid gr.) → -CH₂OH (primer alkol gr.)

-C=O (keto gr.) → -CHOH (sekonder alkol gr.)

Glukoz → Sorbitol

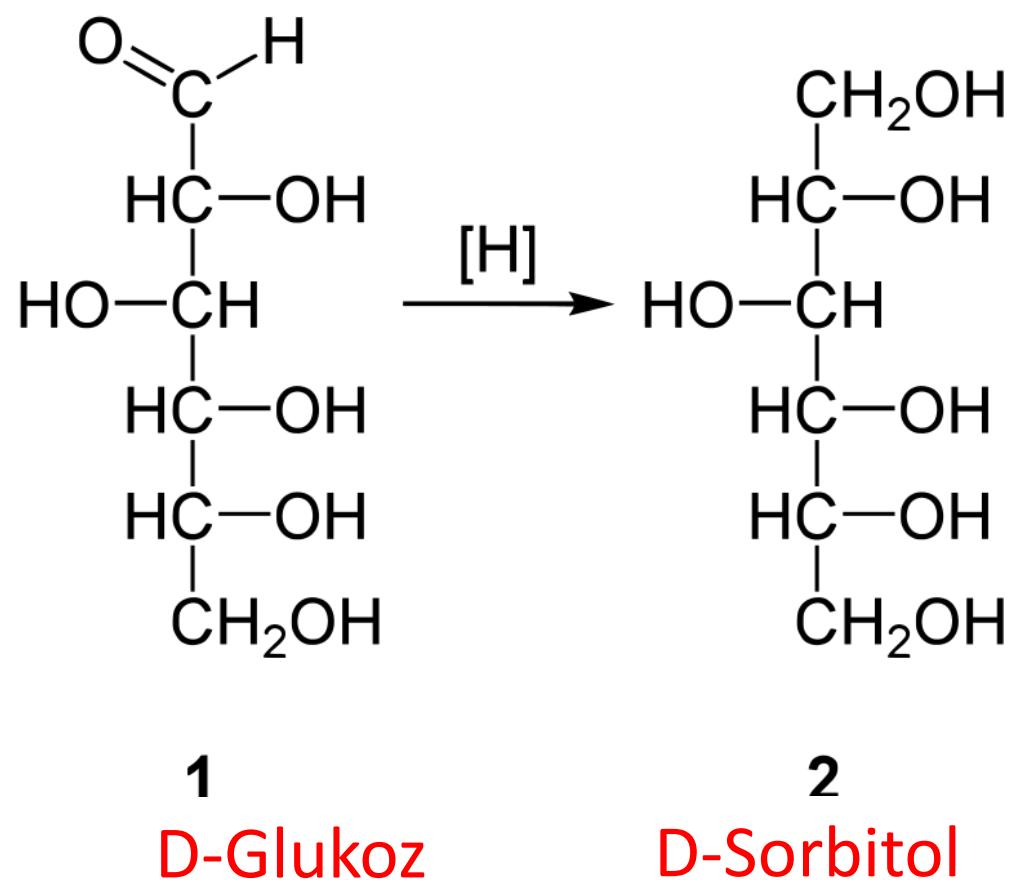
Galaktoz → Dulsitol (Galaktiol)

Mannoz → Mannitol

İnositol → B grubu vitaminı, fosfolipidlerde

İnositol + 6H₃PO₄ → Fitik asid → Fitin

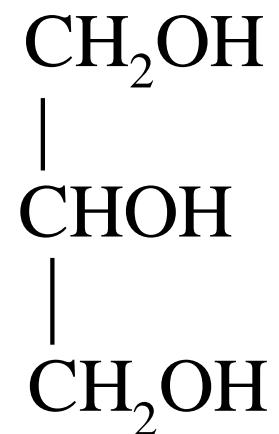
Ca²⁺ veya Mg²⁺tuzu
(Bitkilerde)



Riboz → Ribitol (riboflavinin bileşiminde bulunur)

Gliseraldehid → Gliserol (lipidlerin ön maddesi)

Dihidroksiaseton

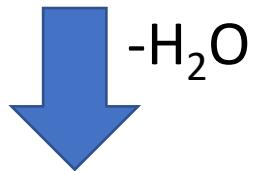


Gliserol

2. OLİGOSAKKARİDLER

- 2-10 monosakkarid biriminden oluşurlar.

Bir monosakkaridin asetal veya ketal –OH gr. + Başka bir monosakkaridin –OH gr.

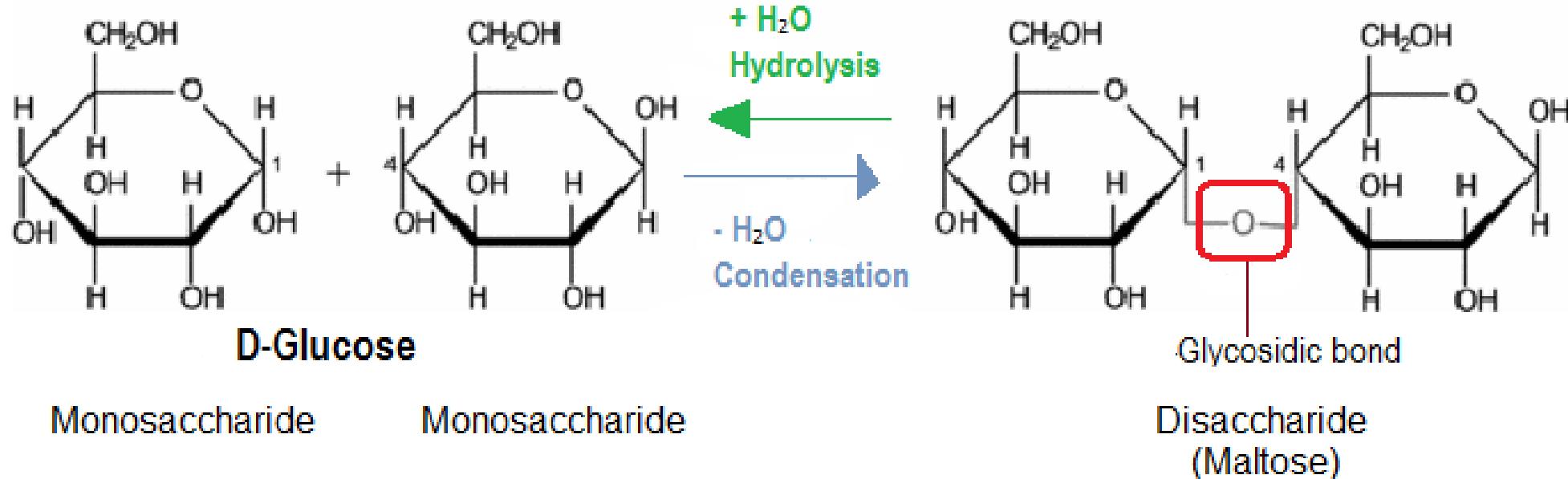


DİSAKKARİD

İki monosakkaid biriminden 1 mol H_2O çıkışyla disakkaridler, üç monosakkarid biriminden 2 mol H_2O çıkışyla trisakkaridler... vb. meydana gelir.

Disakkaridler

- İki monosakkardin yapılarındaki –OH grupları arasından 1 mol H_2O çıkararak iki şekerin glikozid bağıyla bağlanmasıyla oluşurlar. Genel kaba formülleri $C_{12}H_{22}O_{11}$ 'dir.

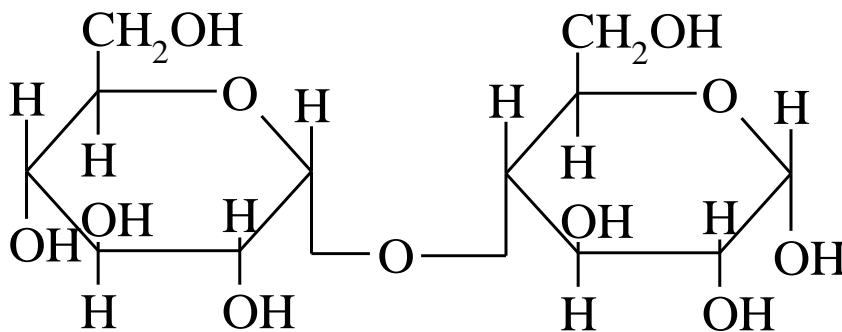


Disakkidlerin sistematik adlandırılması

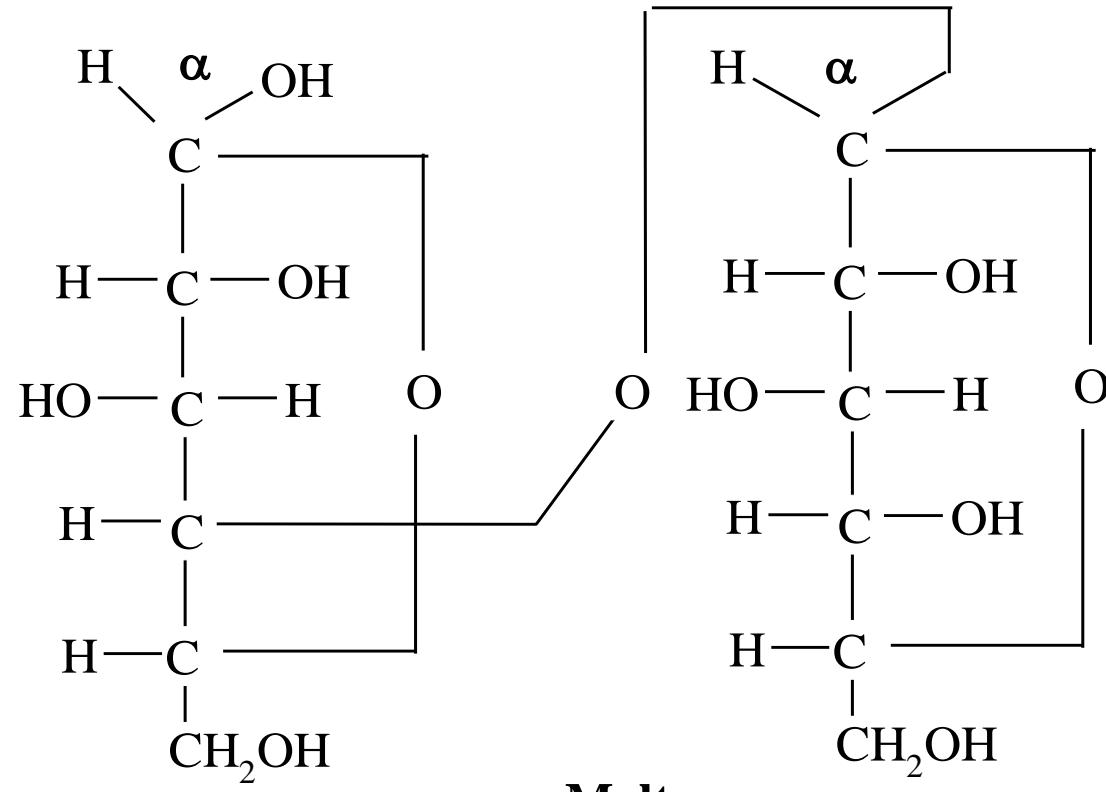
- Bileşimlerindeki monosakkidlerin isimleri,
- Bileşimlerindeki monosakkardin tipi (D, L, α , β),
- İki monosakkid arasındaki glikozid bağının hangi numaralı karbon atomları arasında olduğu [$\alpha(1\rightarrow 4)$, $\beta(1\rightarrow 4)$, $\alpha(1\rightarrow 2)$],
- İçerdiği halkaların piranoz veya furanoz yapısında oldukları göz önünde bulundurulur.
- Glikozid bağına asetal veya ketal hidroksili ile katılan monosakkardin adının sonuna **–id** eki getirilir.

Maltoz

- İki mol α -D-glukozun α -(1→4) glikozid bağıyla bağlanması sonucunda oluşur.
- 4- α -D-Glukopiranoz- α -D-Glukopiranozid
- Besinlerle alınan nişastanın, pankreas ve tükrük bezinden salgılanan α -amilaz ile kısmi hidrolizinden açığa çıkar.
- İndirgendir.



Maltoz
(Haworth formülü)

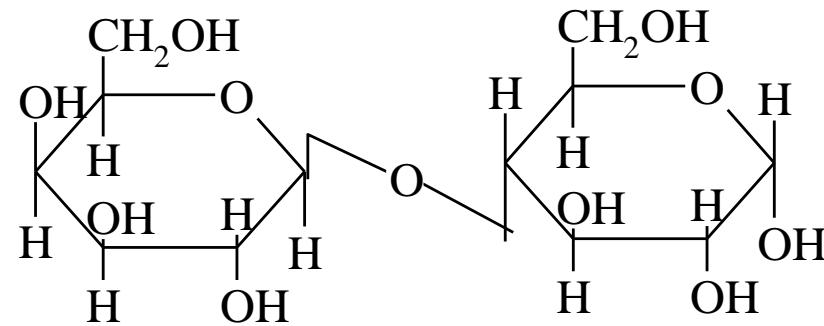


Maltoz
(Fischer formülü)

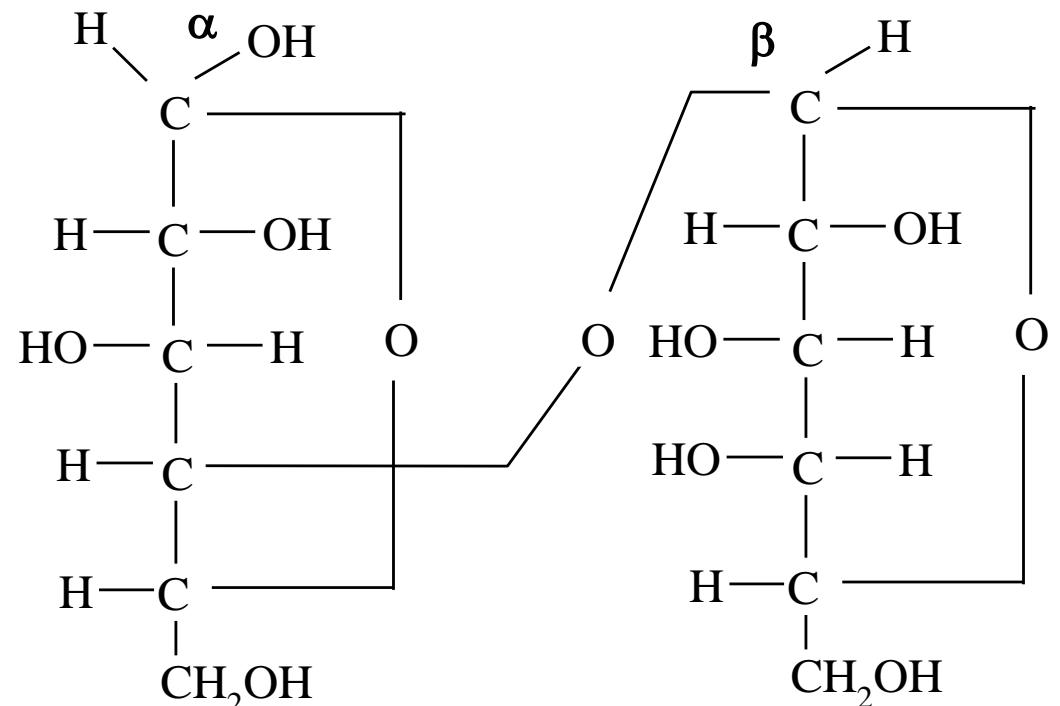
Laktoz



- Süt şekeri (Sadece laktasyon sırasında meme bezlerinde sentezlenir). Besinle alınan laktoz, bağırsaktan salgılanan laktaz enzimiyle glukoz ve galaktoza ayrılır.
- α -D-glukoz ve β -D-galaktozun β -(1 \rightarrow 4) glikozid bağıyla bağlanması sonucunda oluşur.
- İndirgendir.



Laktoz
(Haworth formülü)

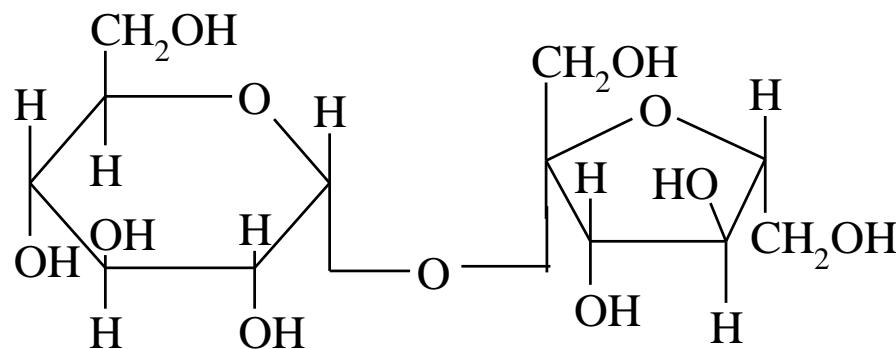


Laktoz
(Fischer formülü)

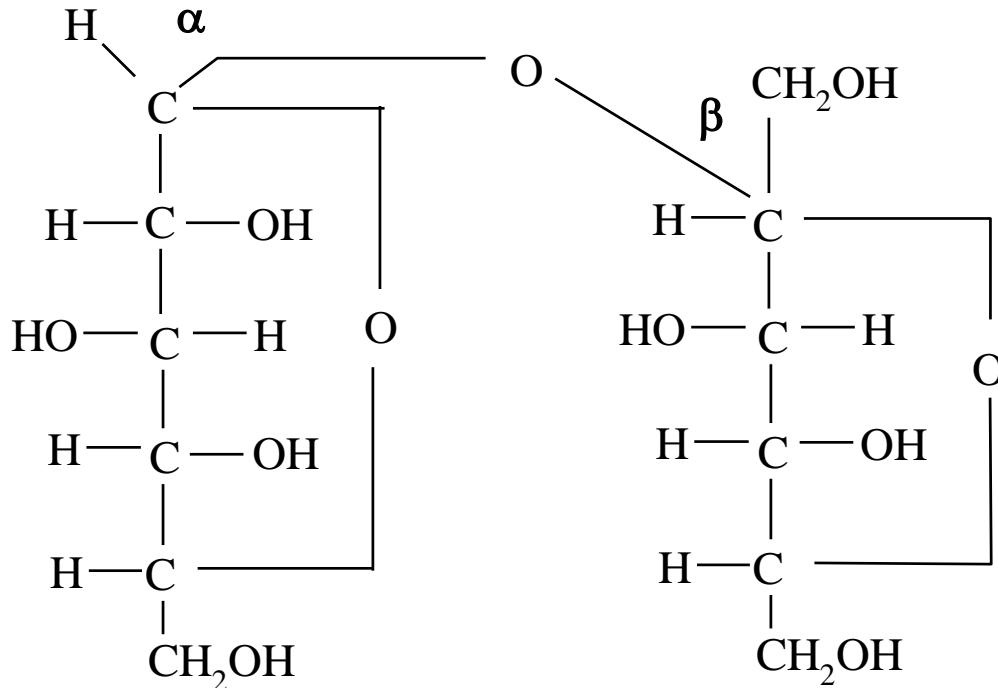
Sakkaroz



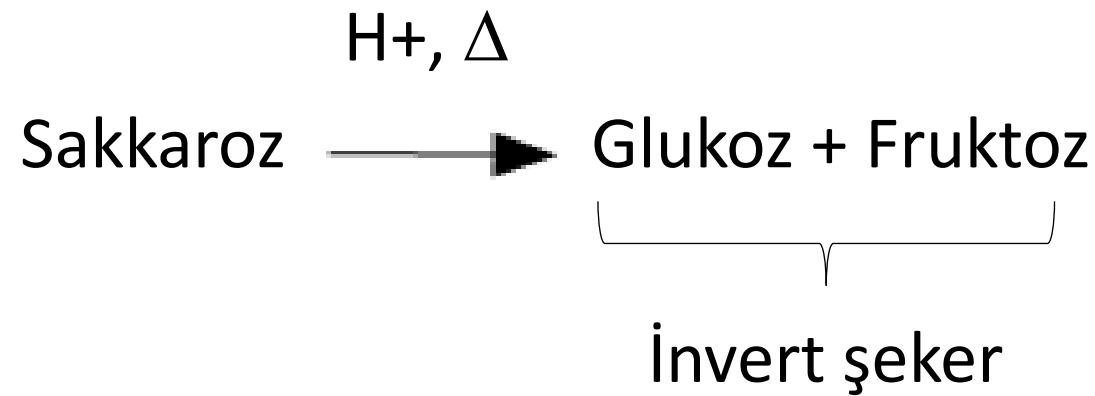
- Çay şekeri
- Şeker kamışı ve şeker pancarından elde edilir. İnsan ve hayvan organizmasında bulunmaz.
- α -D-glukoz ve β -D-fruktozun $\beta(1 \rightarrow 2)$ glikozid bağıyla bağlanması sonucunda oluşur.



Sakkaroz
(Haworth formülü)



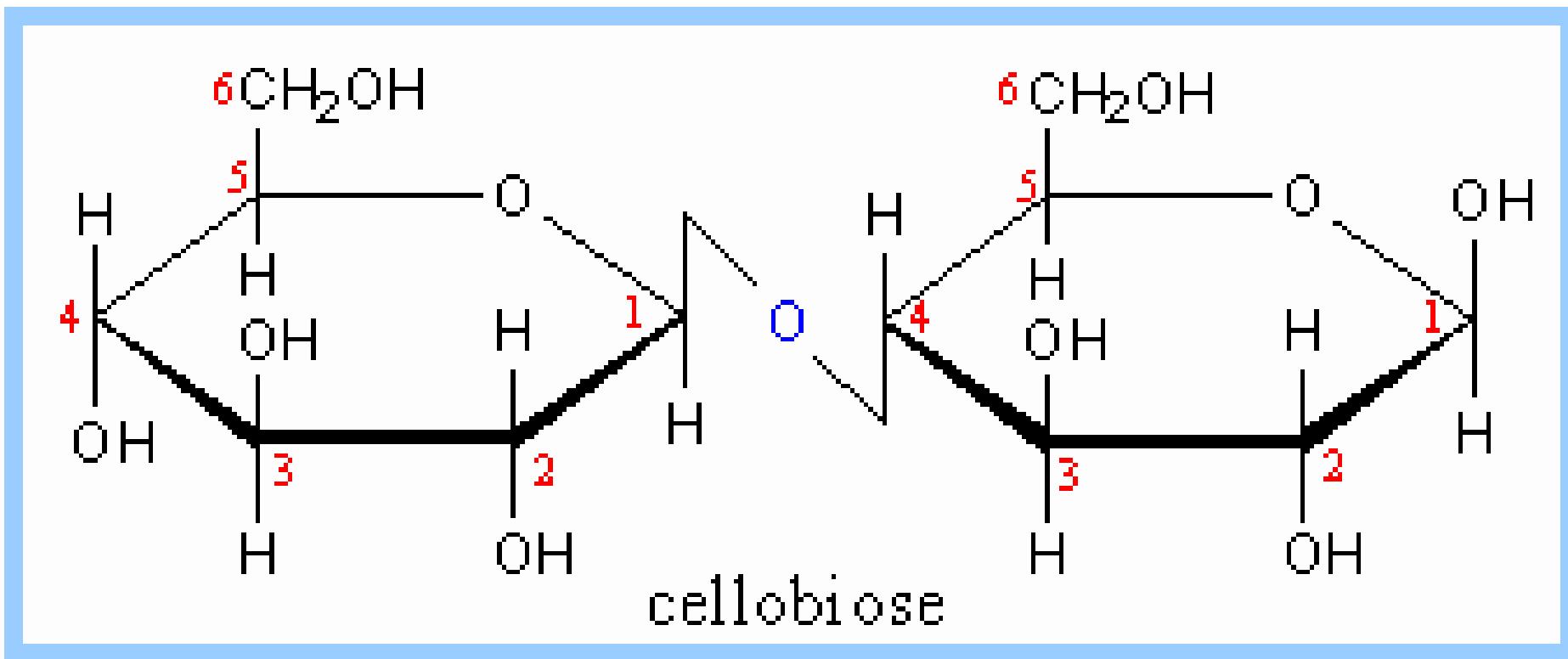
Sakkaroz
(Fischer formülü)



- Sakkaroz serbest asetal veya ketal hidroksili içermediği için **indirgen değildir**, invert şeker ise **indirgendir**.

Sellobioz

- Doğada serbest halde bulunmaz. Selülozun kısmi hidrolizi ile meydana gelir.
- İki adet β -D-Glukoz molekülünün β -(1→4) glikozid bağıyla bağlanması sonucunda oluşur.



3. POLİSAKKARİDLER

- 10'dan daha fazla monosakkarid birimi içeren polimer şekerlerdir.
- Polisakkardlerde, aynı monosakkarid birimleri veya aynı monosakkarid türevlerini içeren polisakkardlere **homopolisakkarid**, farklı monosakkarid veya farklı monosakkarid türevlerini içerenlere **heteropolisakkardler** denir.

A) Homopolisakkardler: Nişasta, glikojen, dekstranlar, selüloz, inülin, kitin

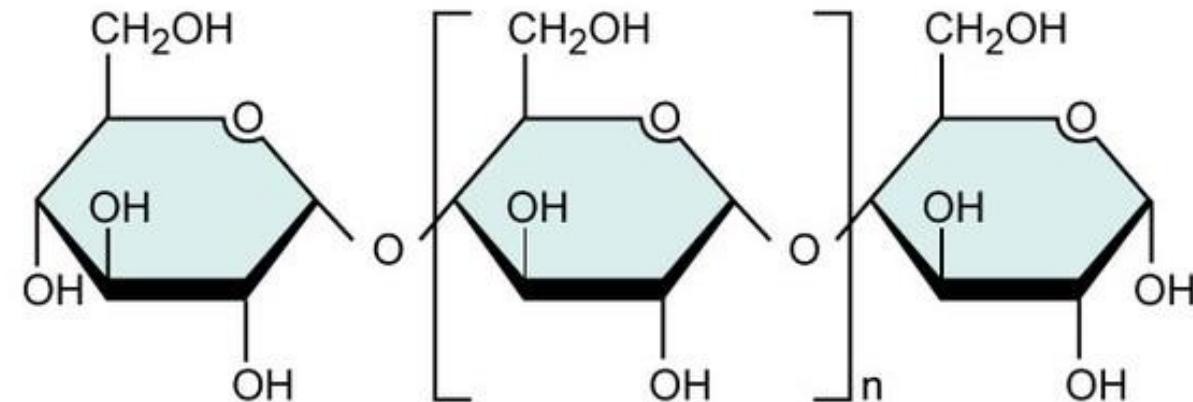
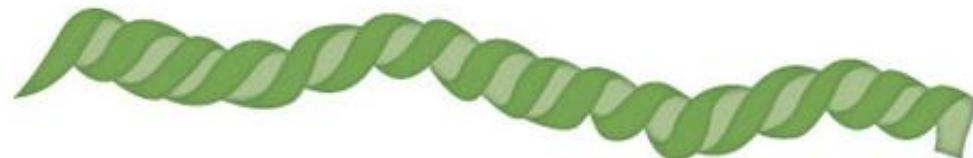
B) Heteropolisakkardler: Hiyaluronik asid, Heparin, Kondroitin sülfatlar, mukoitin sülfat, kan grubu maddeleri

A) HOMOPOLİSAKKARİDLER

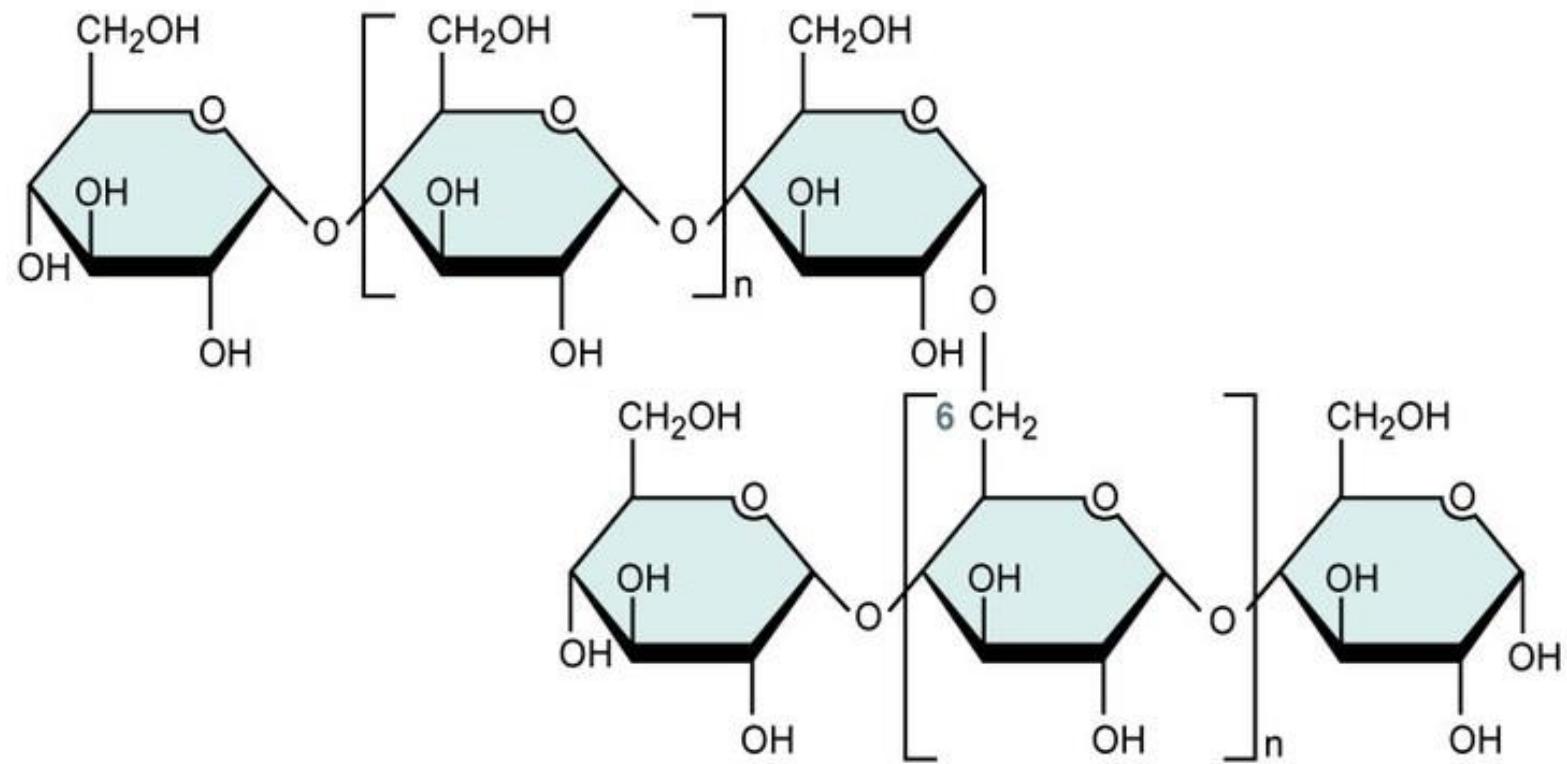
Nişasta

- Bitkilerin depo/yedek polisakkarididir.
- Buğday, mısır, çavdar, arpa, patates, nohut, bezelye, elma ve muzda bol miktarda nişasta içerir.
- İyot ile koyu mavi renk verir.
- Amiloz (%20) ve amilopektin (% 80) moleküllerinden oluşur.
- **Amiloz**, α -D-glukoz moleküllerinin α -(1→4) glikozid bağıyla bağlanması sonucu oluşur. Dallanma yapmaz. Suda çözünür, iyot ile mavi renk verir.
- **Amilopektin**, α -D-glukoz moleküllerinin α -(1→4) glikozid bağıyla bağlanması sonucu oluşan düz zincir ve bu zincirin her 25 veya 30. glukozunun 6. karbonuna α -(1→6) bağıyla bağlanmış yan zincirlerden oluşur. Dallı bir yapı gösterir. Suda çözünmez, iyot ile kırmızı-menekşe renk verir.

Amiloz

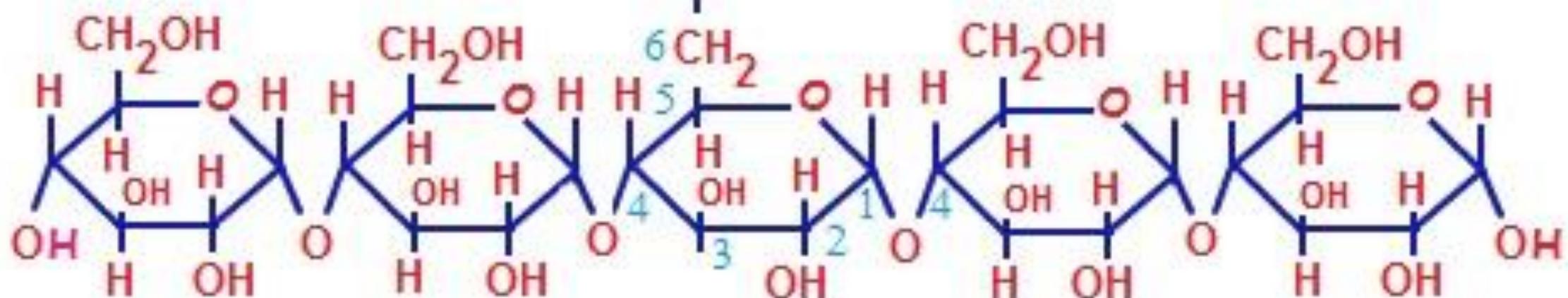
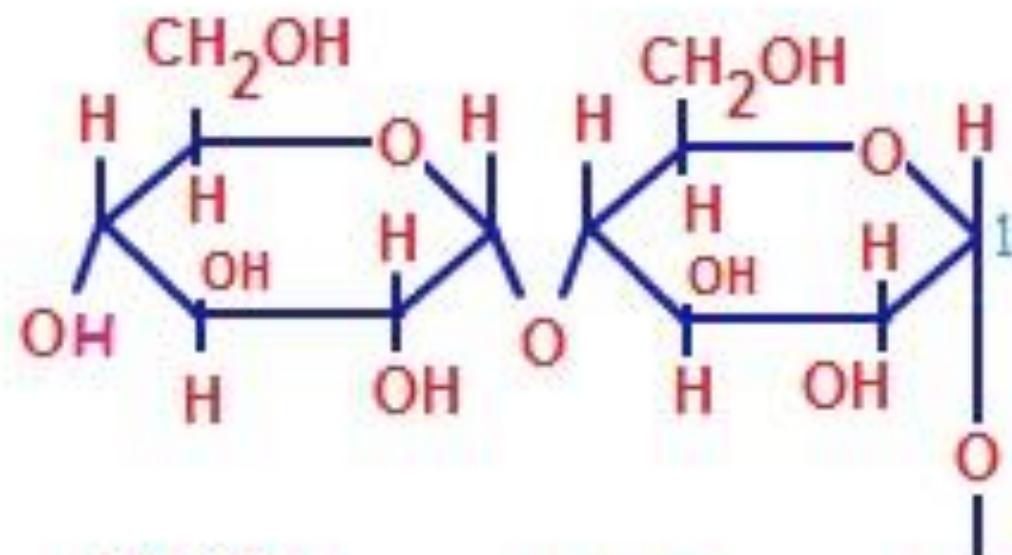


Amilopektin



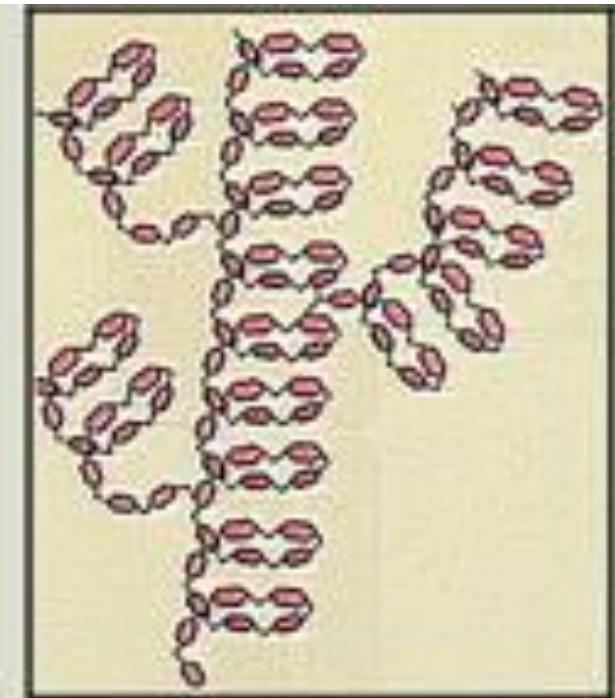
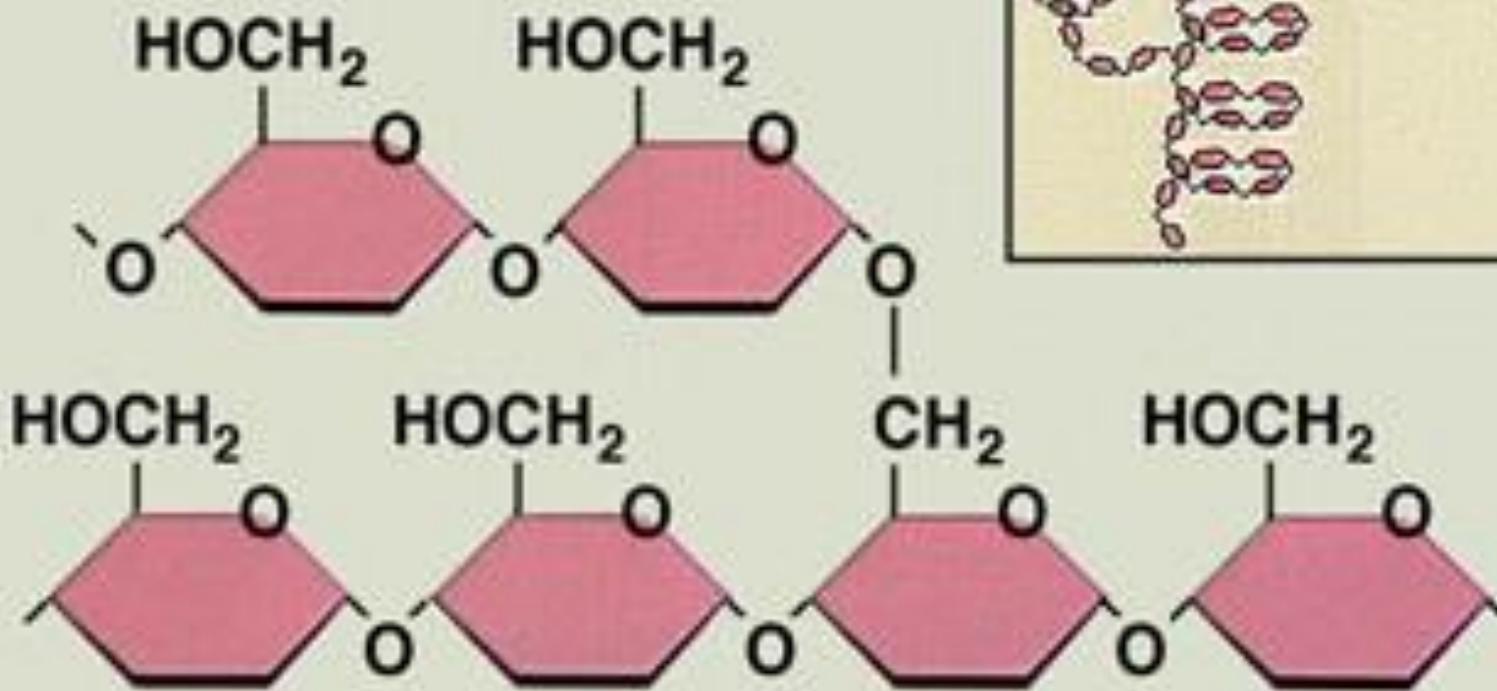
Glikojen

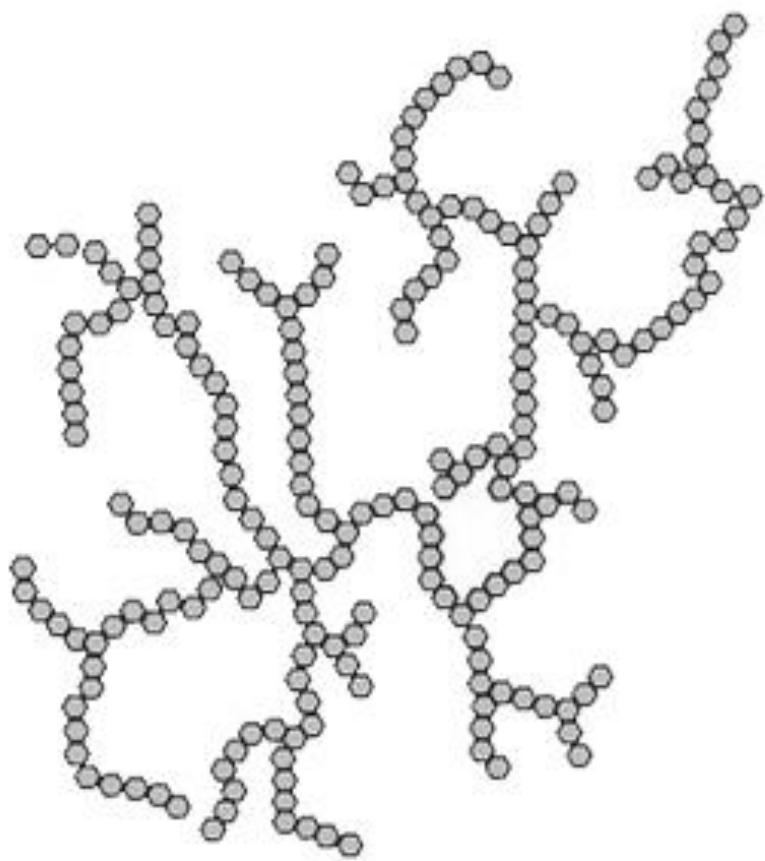
- İnsan ve hayvan organizmasının depo/yedek polisakkarididir.
- Vücutta en çok karaciğer ve kasta bulunur (Kasta daha çok).
- Yapısı amilopektine benzer; tek farkı dallanmanın daha sık olmasıdır. D-glukoz moleküllerinin $\alpha(1\rightarrow4)$ glikozid bağıyla bağlanması sonucu oluşan düz zincir ve bu zincirin her 11-18 glukoz biriminde $\alpha(1\rightarrow6)$ bağıyla dallanmasıyla oluşur.
- Molekül ağırlığı birkaç milyon civarındadır.
- İyot ile kırmızı renk oluşturur.
- Glikojen, α -amilaz ve $\alpha(1\rightarrow6)$ glukozidaz (dallanmayı bozan enzim) tarafından hidroliz edilir.



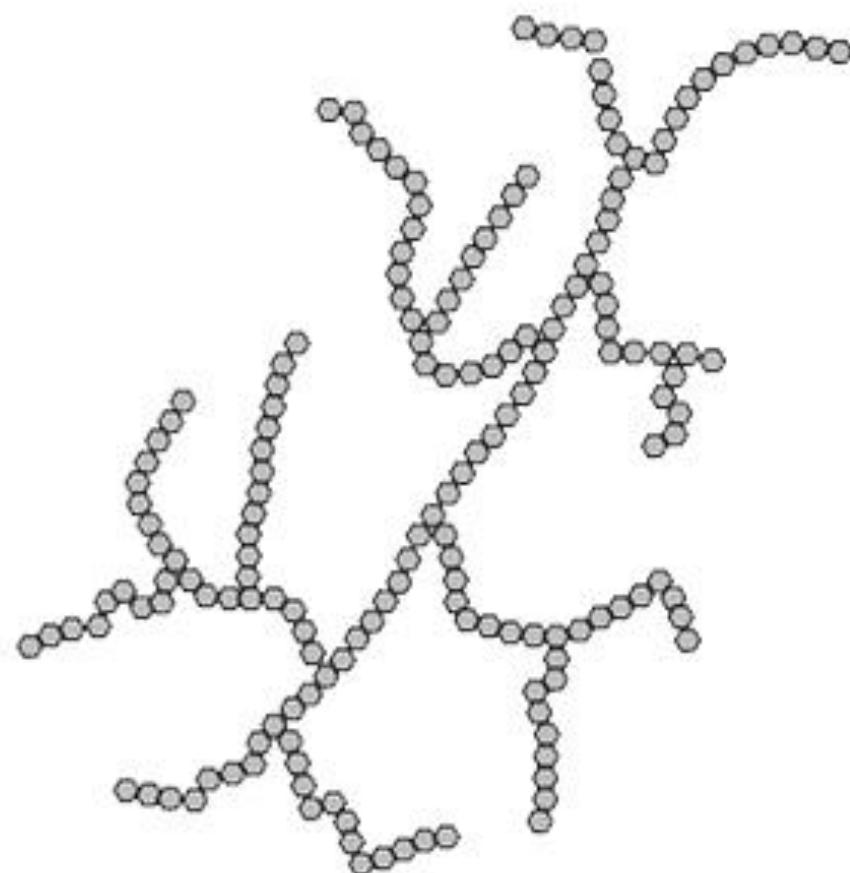
Glycogen

Glycogen





glycogen



amylopectin



amylose

Selüloz

- Bitkisel kaynaklıdır. Bitkilerin destek maddesini oluşturur (Öz. hücre duvarlarının yapısında)
- Yapı polisakkarididir.
- Molekül ağırlığı 50.000-500.000 arasında değişir.
- Glukoz birimlerinin $\beta(1 \rightarrow 4)$ glikozid bağıyla bağlanmasıından oluşan düz zincirlerin birbirine paralel olarak dizilmesiyle selüloz lifleri oluşur. Liflerin yaptığı zincir içi ve zincirler arası hidrojen bağlarıyla fibriler bir yapı kazanır ve dayanıklı hale gelir.

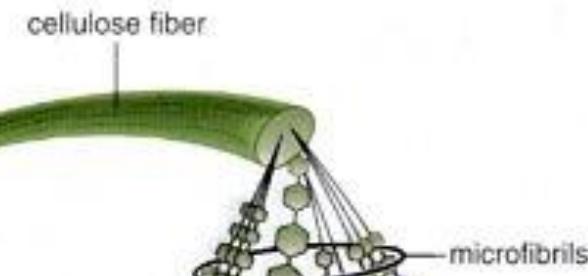
- Selüloz, suda çözünmez. Asitlerle kısmi hidrolizi sellobiozu, tam hidrolizi β -glukozları verir.
- İnsanlarda $\beta(1 \rightarrow 4)$ glikozid bağını yıkan bir enzim olmadığından, besinlerle alınan selüloz sindirilemez. Kapladığı hacmin fazla olmasından dolayı, bağırsak hareketlerinin uyarılmasını sağlar, feçes oluşumunu ve atılımını kolaylaştırır.
- Selüloz *selülaz* enzimi tarafından hidrolize edilir (beyaz karınca, tahta kurusu vb.). Ayrıca gevş getiren hayvanlardaki bakteriler selülaz salgıladılarından, bu hayvanlar otları sindirebilirler.



plant
cell wall

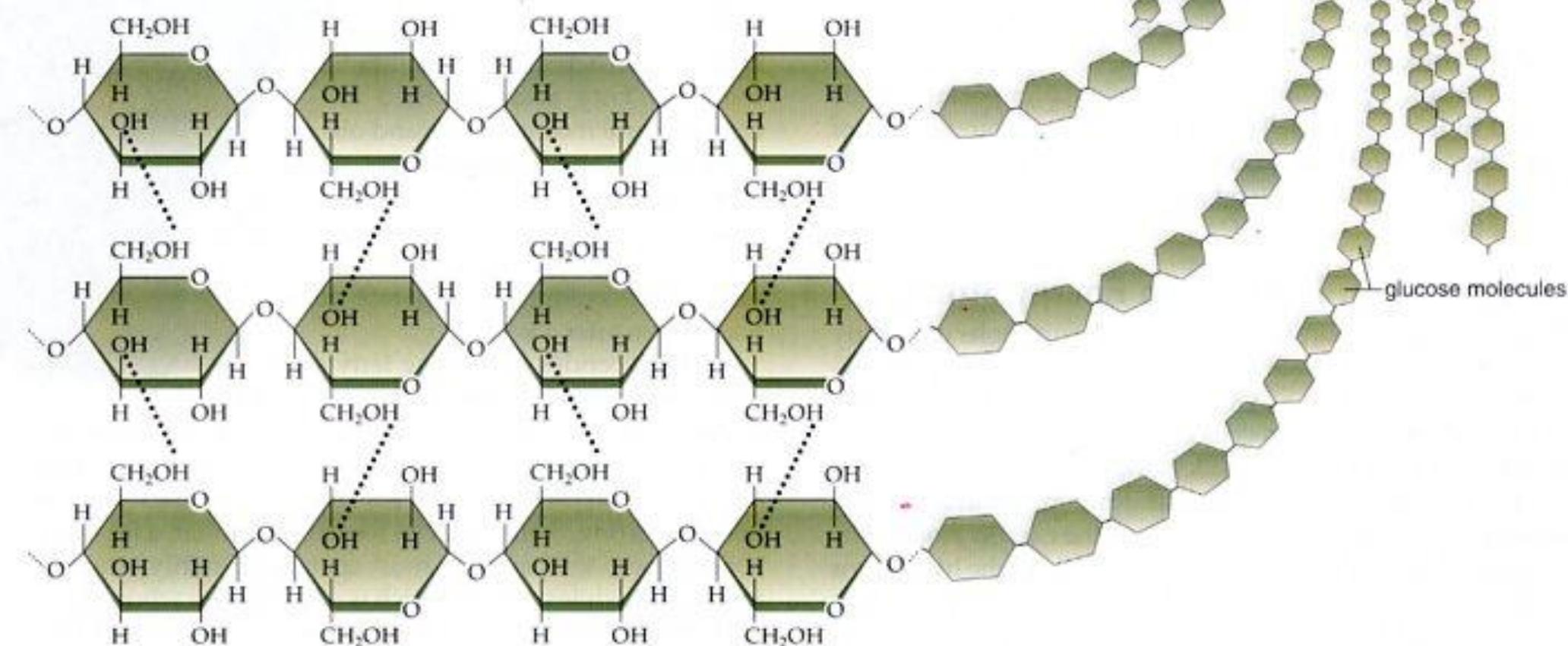


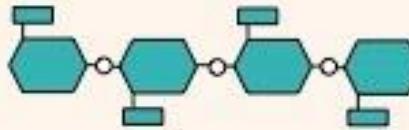
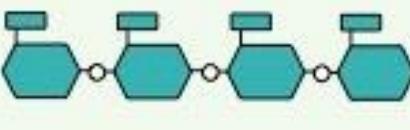
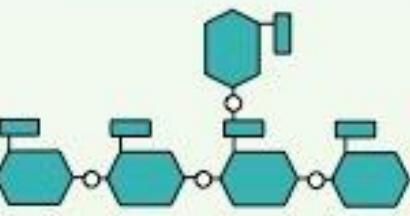
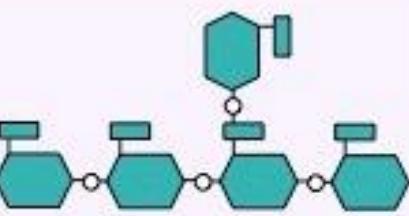
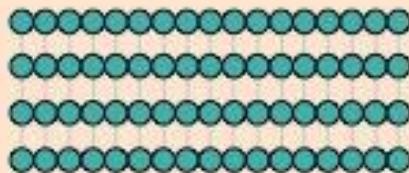
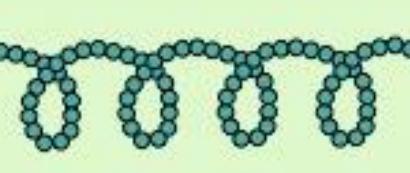
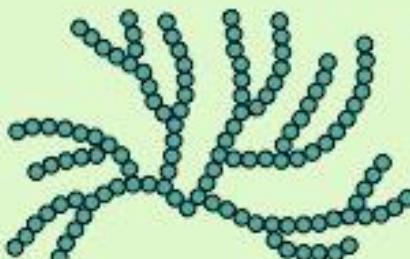
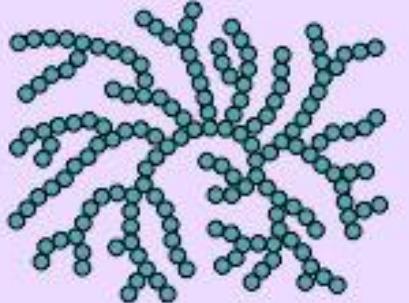
cellulose fibers 5,000 μm



cellulose fiber

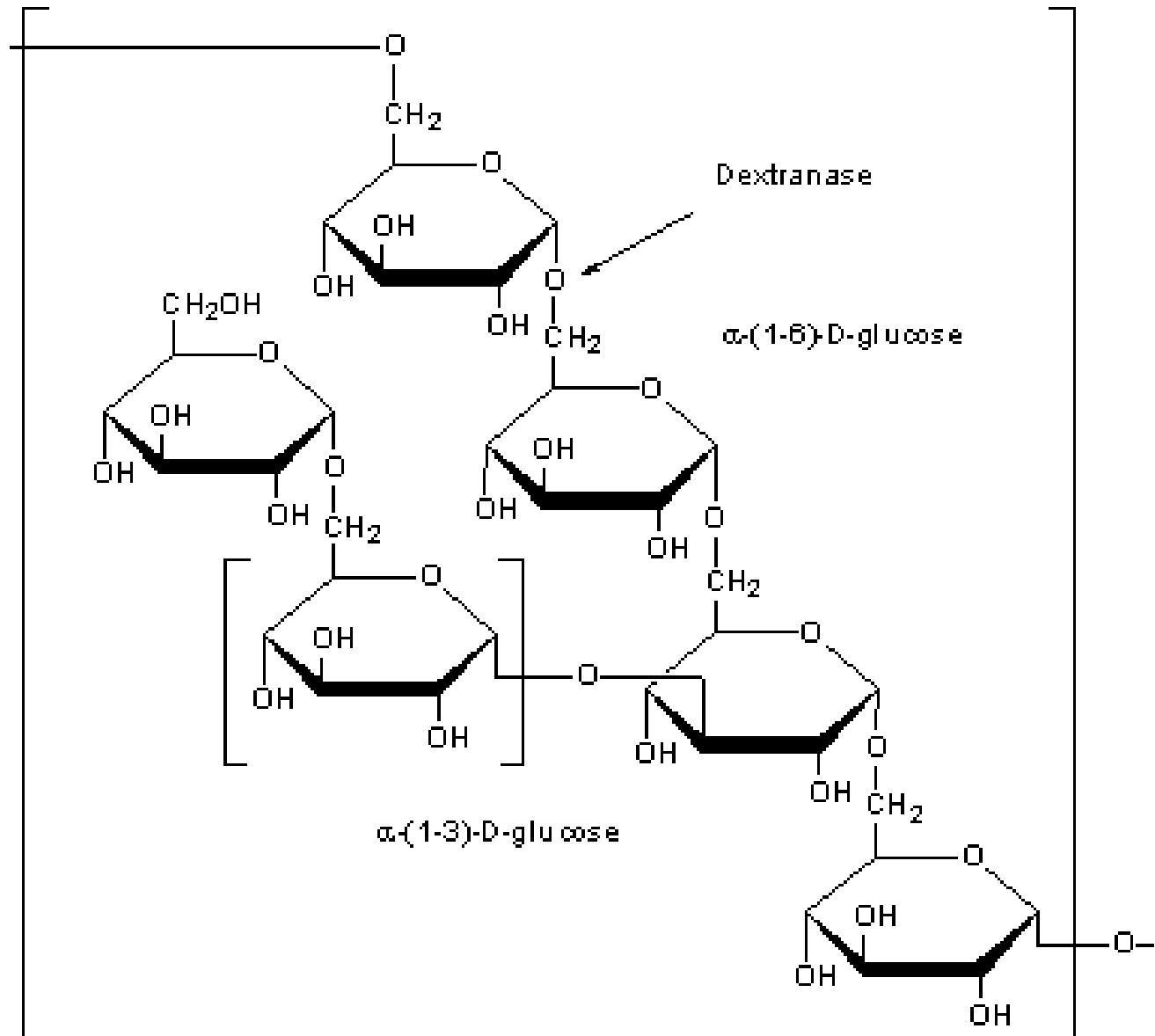
microfibrils



Cellulose		Starch		Glycogen
		Amylose	Amylopectin	
Source	Plant	Plant	Plant	Animal
Subunit	β -glucose	α -glucose	α -glucose	α -glucose
Bonds	1-4	1-4	1-4 and 1-6	1-4 and 1-6
Branches	No	No	Yes (~per 20 subunits)	Yes (~per 10 subunits)
Diagram				
Shape				

Dekstran

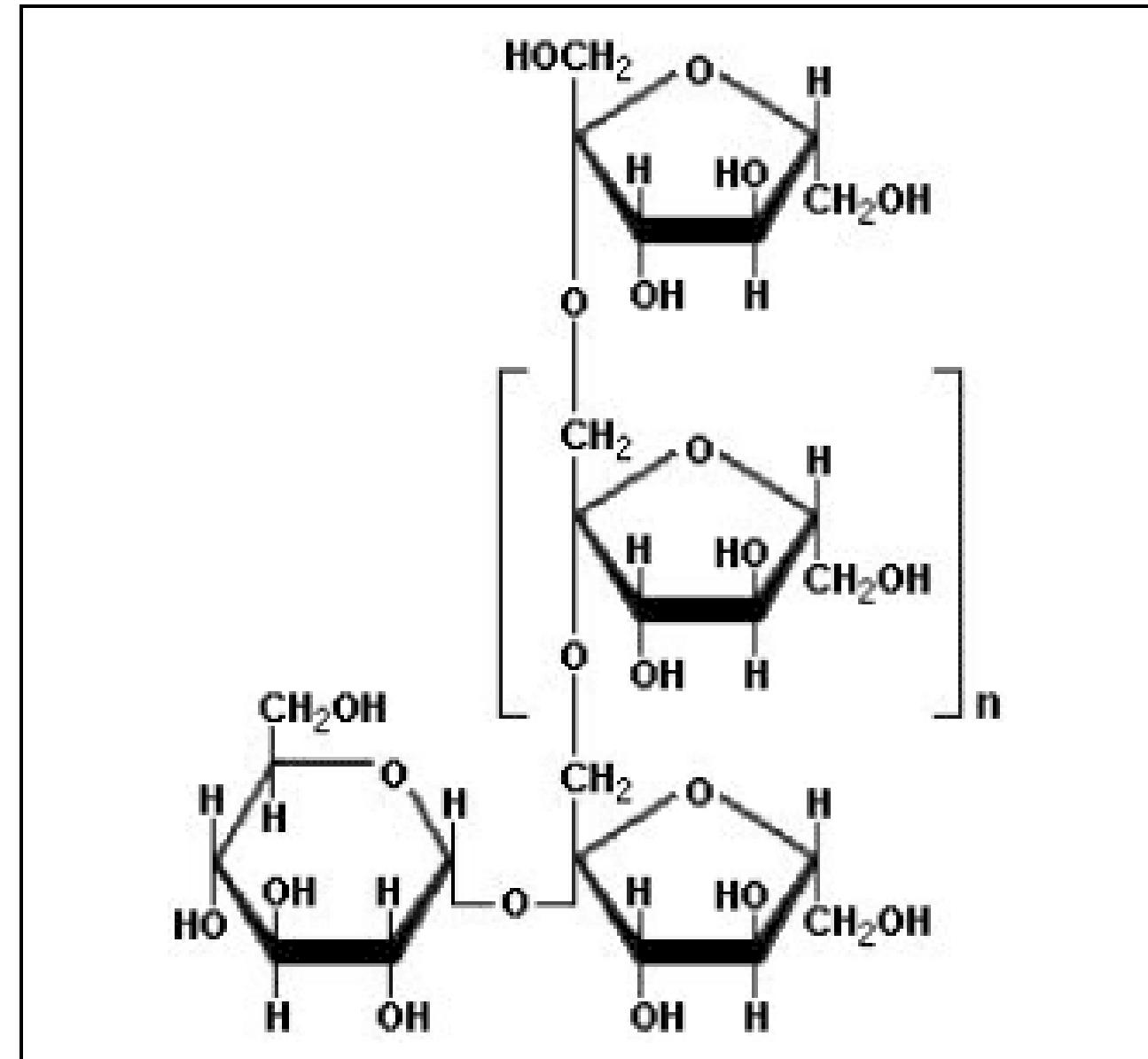
- Glukoz moleküllerinin birleşmesiyle oluşur.
- Bazı mikroorganizmaların sakkarozlu ortamda üremeleri sırasında meydana gelirler. Maya ve bakterilerin depo/yedek polisakkarididir.
- $\alpha-(1 \rightarrow 6)$, $\alpha-(1 \rightarrow 4)$, $\alpha-(1 \rightarrow 3)$ ve $\alpha-(1 \rightarrow 2)$ bağlarını içerir.
- Dekstranların kısmi hidrolizi ile oluşan çözeltileri viskoz olduğu için, kanamalarda, hastalara plazma yerine damar boşluğunu doldurmak amacıyla injekte edilir. Dekstran yapay gözyası ve oftalmolojik preparatların da bileşimine girer.



İnülin

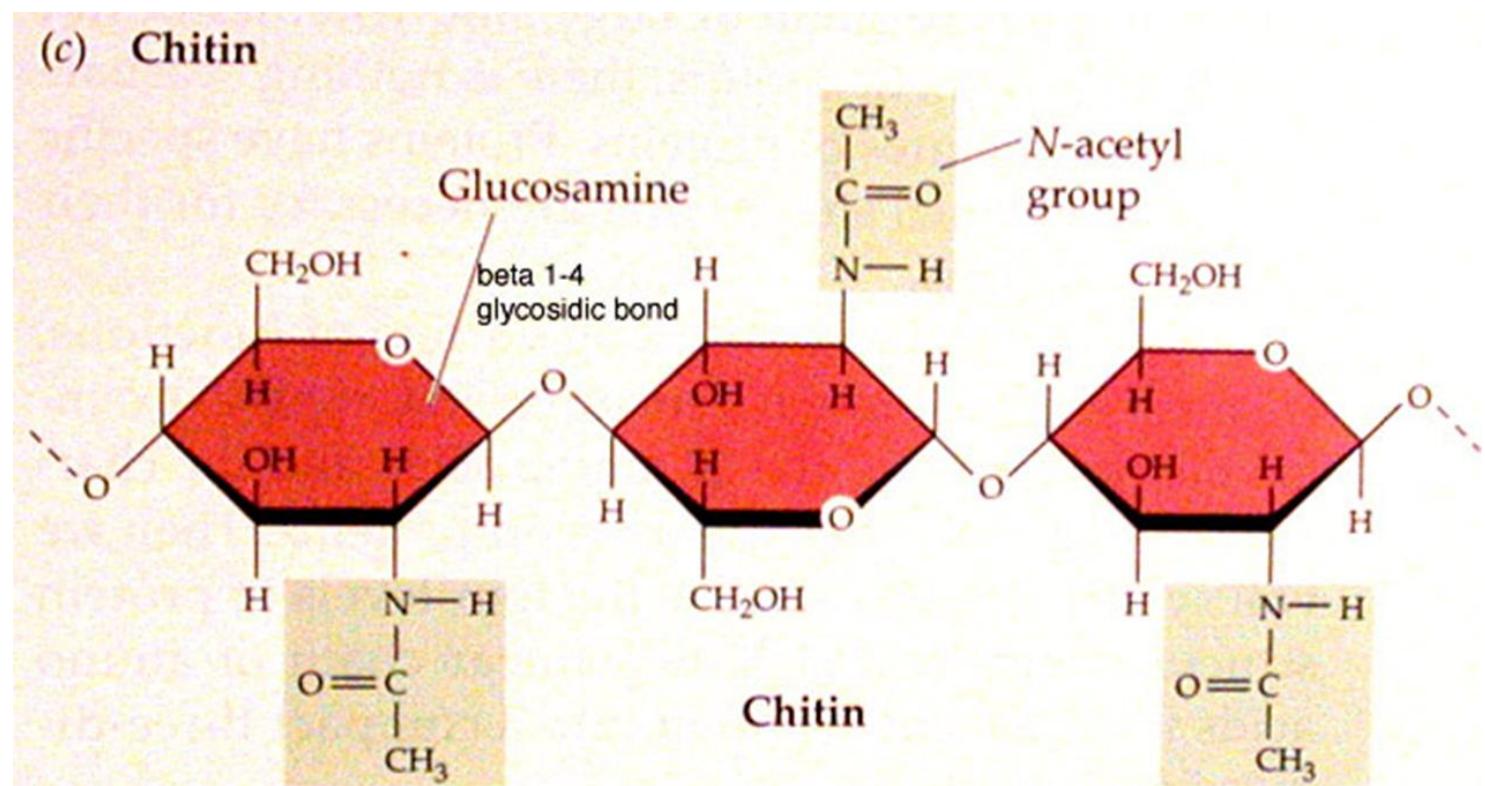


- D-Fruktoz birimlerinin β -(1→2) glikozid bağıyla bağlanmasıından oluşan depo/yedek polisakkarididir.
- Yer elması, soğan, sarımsak ve enginar gibi bitkilerde bulunur.
- Suda çözünüp ancak böbrek tubuluslarından geri emilmediği için, glomerüler filtrasyon hızının ölçülmesinde kullanılır (inülin klirens testi)



Kitin

- Böcekler ve bazı kabuklu canlıların dış yüzeyindeki kabukları oluşturan bir yapı polisakkarididir.
- N-Asetil-D-glikozamin birimlerinin $\beta(1 \rightarrow 4)$ glikozid bağı ile bağlanmasıından oluşur.



2) HETEROPOLİSAKKARİDLER (Glikozaminoglikanlar, Mukopolisakkaridler)

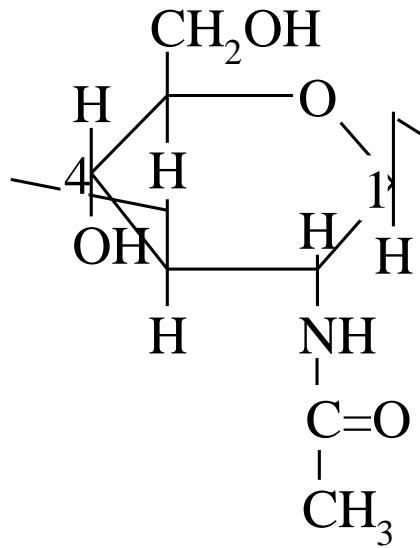
- Monosakkarid ve türevlerinin yanında sülfat, fosfat gibi ek gruplar içeren, yüksek molekül ağırlıklı polimerlerdir.

Başlıca heteropolisakkaridler:

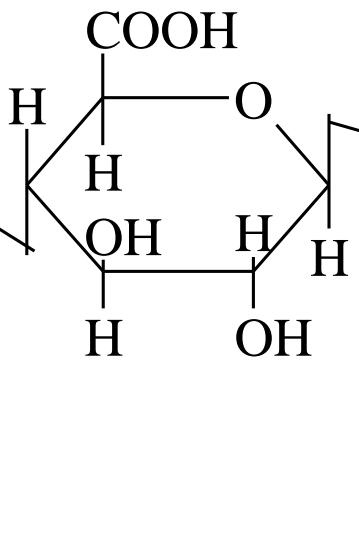
- Hiyaluronik asid
- Heparin
- Kondroitin sülfatlar
- Keratan sülfat
- Mukoitin sülfat
- Kan grubu maddeleri

Hiyalüronik asit

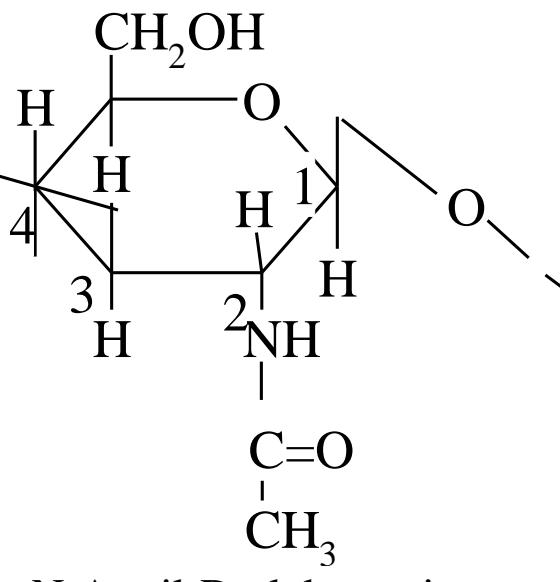
- $[D\text{-Glikuronik asit} + N\text{-asetilglikozamin}]_n$
- Sülfat içermez.
- Bulunduğu dokuyu mekanik travmaya karşı korur, viskoziteyi sağlar.
- Bağ dokusu, sinovyal sıvı, gözün vitröz sıvısı ve göbek kordonunda bulunur.
- Hiyaluronidaz enzimi ile yıkılır (spermada bulunur).



N-Asetil-D-glukozamin



D-Glukuronik asid

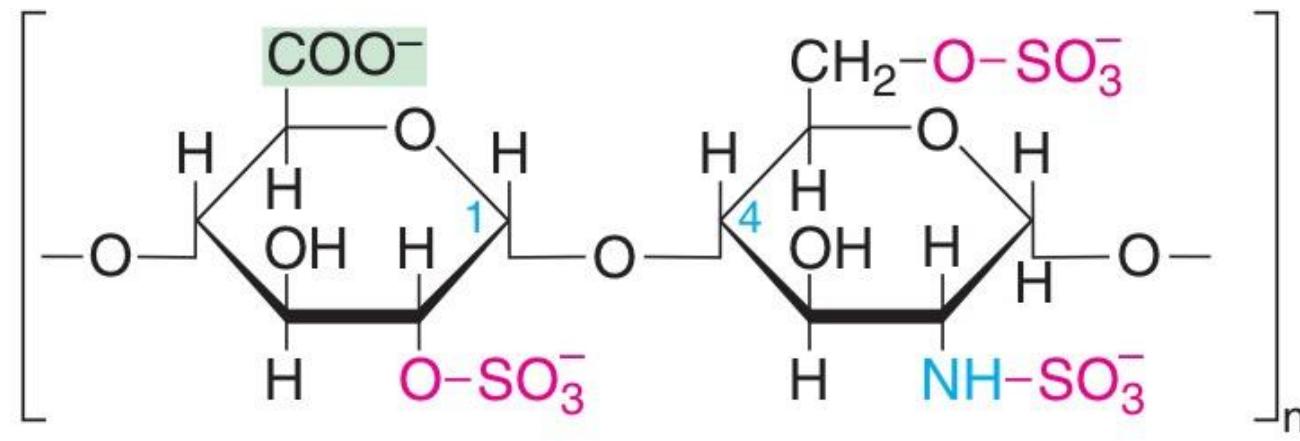


N-Asetil-D-glukozamin

Hiyaluronik asid

Heparin

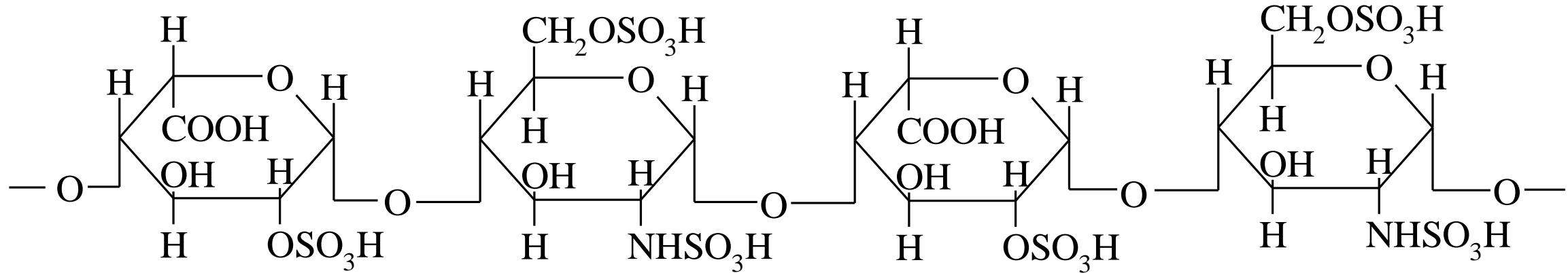
- $\left[\begin{array}{l} \text{D-glikozamin} \\ (-\text{NH}_2 \text{ gruplarından biri} \\ [\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ ile esterleşmiş}) \end{array} \right]_n + \text{L-idüronik asidin H}_2\text{SO}_4 \text{ esteri} \\ \text{veya D-Glikuronik asid (seyrek)} \right]$
- Organizmada yapısal görevi yok.
- Akciğer, karaciğer, deri ve bağırsak mukozasında (mast hücreleri) bol bulunur.
- Antikoagülan (Hastalık tedavisinde)
- Heparinaz adı verilen karaciğer ve böbreklerde bulunan bir enzim ile hidroliz olur.



D-Glucuronate-2-sulfate

N-Sulfoglucosamine
6-sulfate

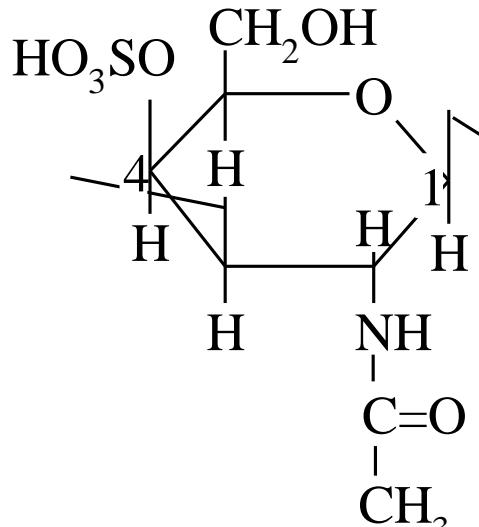
Heparin



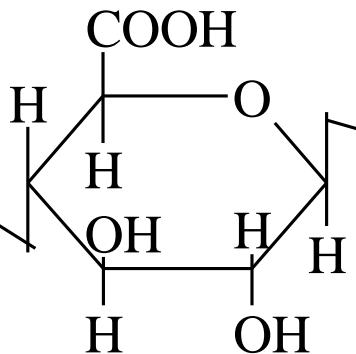
Heparin

Kondroitin sülfat A ve C

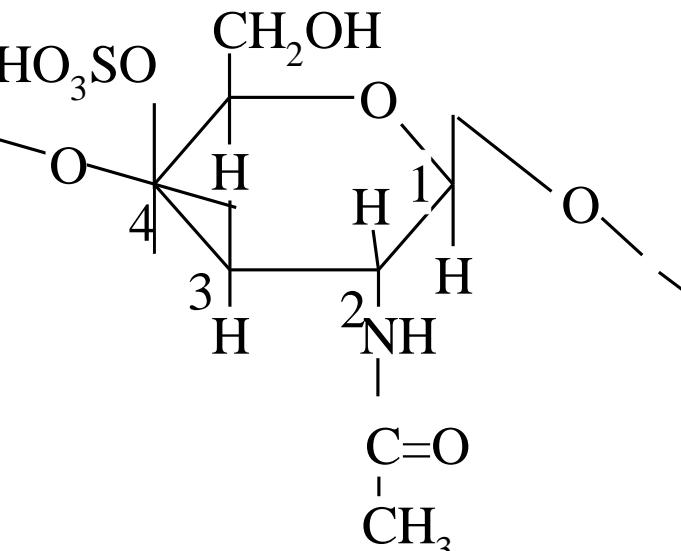
- $[D\text{-Glikuronik asit} + N\text{-Asetil-Galaktozamin sülfat}]_n$
- Kondroitin sülfat A'da galaktozamin 4. C'da, Kondroitin sülfat C'de 6. C'da O-sülfat içerir.
- Bağ dokusu, kemik ve kıkırdakta bulunur.
- Kondroitin sülfat B (Dermatan sülfat): $[N\text{-asetilgalaktozamin} + L\text{-idüronik asit}]_n$



N-Asetil-D-galaktozamin



D-Glukuronik asid

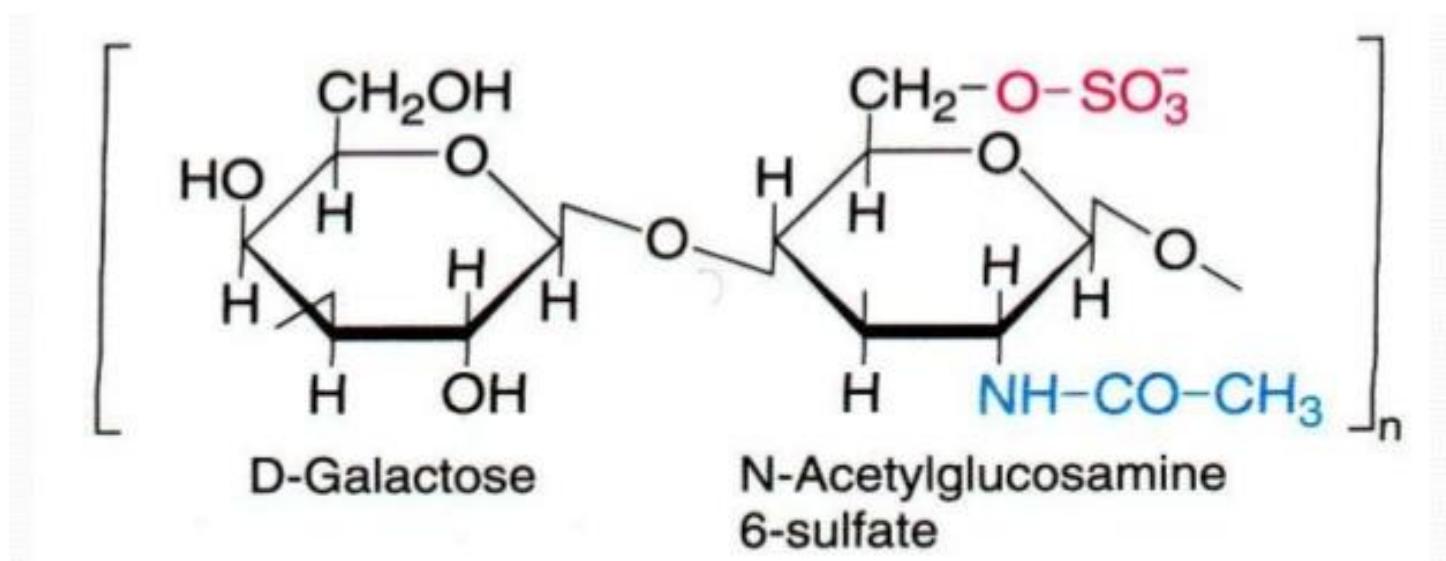


N-Asetil-D-glaktozmin

Kondroitin sülfat A

Keratan sülfat

- $[N\text{-asetilglukozamin} + D\text{-galaktoz}]_n$
- Üronik asit içermez.
- Kondroitin sülfat ile birlikte kemik, kıkırdak, kornea ve intervertebral disklerde bulunur.



Keratan sülfat

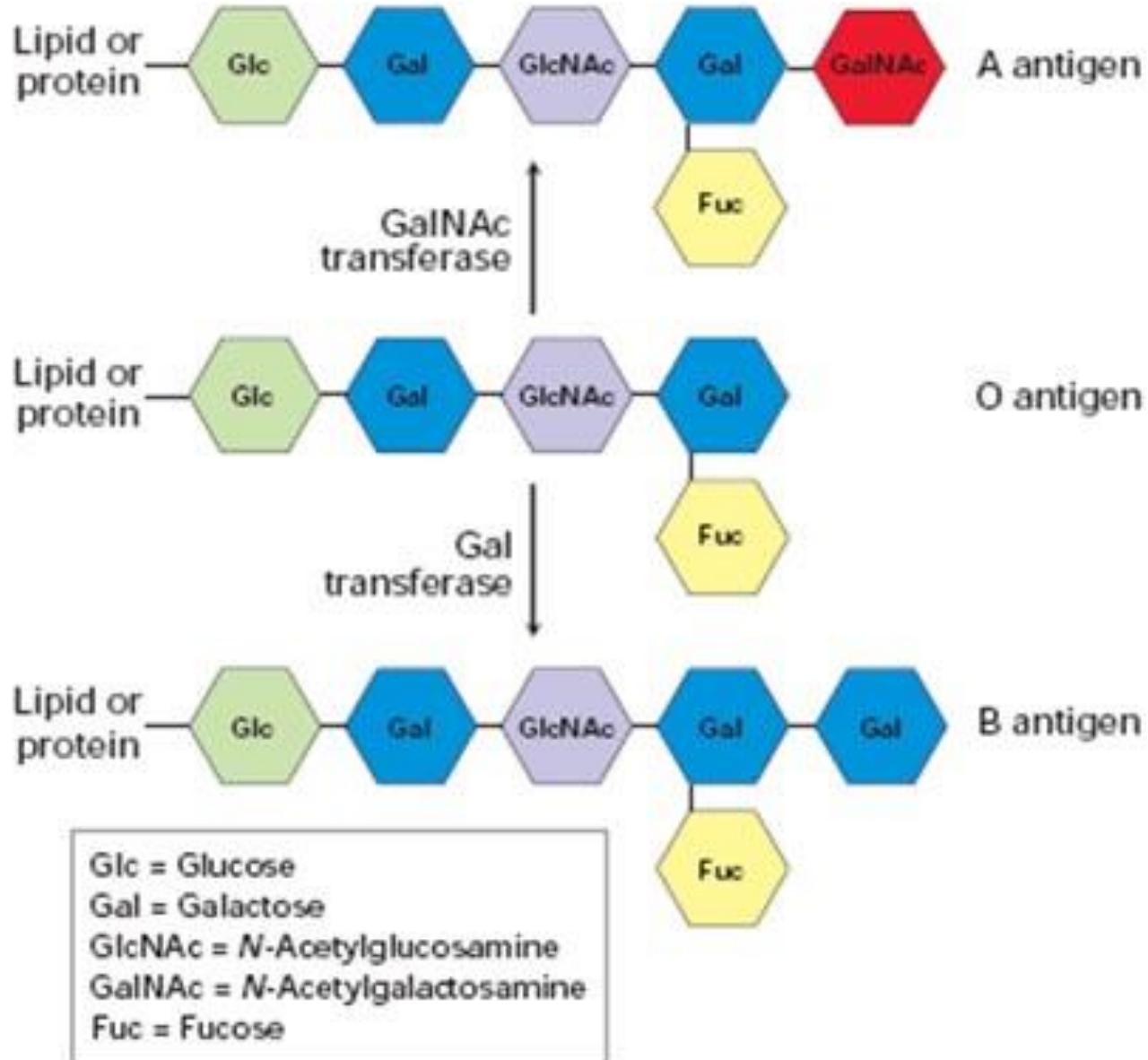
Mukoitin sülfat

- $[N\text{-asetilglikozamin sülfat} + D\text{-Glikuronik asit}]_n$
- Mukoza salgılarında (tükürük, mide özsuyu vb.) proteinlerle birleşmiş olarak bulunur.

Kan grubu maddeleri

- $[D\text{-glikozamin ve/veya D-Galaktozamin} + D\text{-Galaktoz, L-Fukoz, Sialik asid}]_n$
- Eritrositlerin duvarlarında bulunurlar.

- ABO kan grubu maddelerinde glukoz, galaktoz, L-fukoz, N-asetil glikozamin ve N-asetil galaktozamin yer alır. Bu monosakkaridlerin diziliş sırası, ABO sistemine göre kan grubunu belirler.



Heteropolisakkarid + Protein= **MUKOPROTEİN (MUKOID)**
(Mukopolisakkarid) (% 25'i protein, % 75'ikarbohidrat)

Mukozalardan salgılanan, mukopolisakkarid ve mukoprotein karışımı olan maddelere **musin** adı verilir.





Teşekkürler...