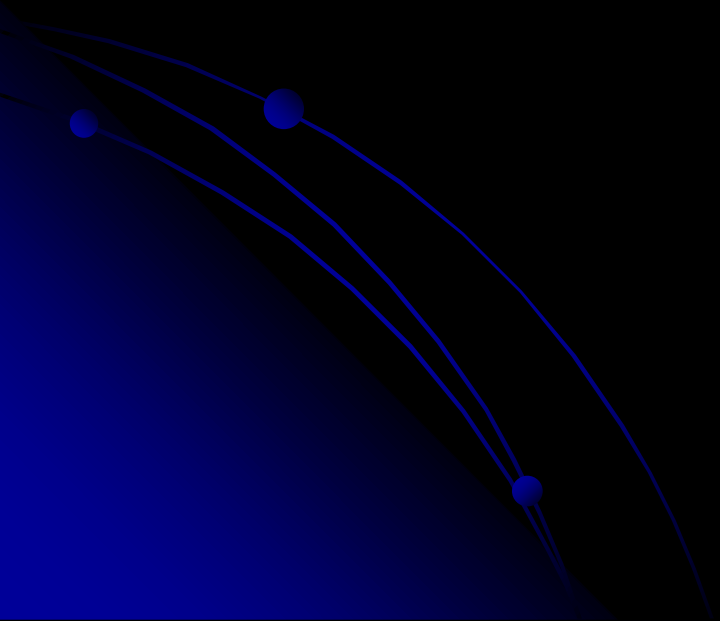


KARBONHİDRATLAR

Dr. Öğr. Üyesi Burcu Menekşe BALKAN



- Yeryüzünde en yaygın bulunan biyolojik moleküller arasında **karbonhidratlar** (**sakkaritler**, **şekerler**) ilk sırayı almaktadır.
- Karbonhidratların büyük bölümü **su**, **güneş ışığı enerjisi** ve **atmosferik CO₂** kullanılarak gerçekleştirilen **fotosentez** ile elde edilmektedir.
- Canlılarda basit **monomerik şekerler** ile bunların polimerleri olan **polisakkaritlerin** çok sayıda önemli fonksiyonu bulunmaktadır.
- Metabolik olayların gerçekleşmesi için gerekli **enerji**, karbonhidratların oksidlenmesi ile sağlanmaktadır.

- Bitki ve hayvanlarda karbonhidratlar **enerji depolama** molekülleri olarak görev yapmaktadır.
- Hücre duvarının yapısında yer alan **polimerik karbonhidratlar**, bir çok **mikroorganizmanın koruyucu kabuğunu** oluşturmaktadır.
- **Koenzimler** ve **nükleik asitler** başta olmak üzere çok sayıda **biyolojik molekülün** yapısında **karbonhidrat türevi bileşikler** bulunmaktadır.
- Hücre membranına bağlı bulunan karbonhidratlar, **hücreler arası haberleşmede** ve **hücrenin tanınması** olaylarında görev yapmaktadırlar.

Çoğu suda çözünen ve **ŞEKER** olarak adlandırılan karbohidratlar

- Yediğimiz besinlerin önemli bir kısmını oluştururlar.
- İnsan mekanizmasının çalışmasını sağlayan enerjinin büyük bir kısmını sağlarlar.
- Bitki hücre duvarlarının ve ağaç gövdelerinin yapısal bileşenidirler. Bakteri
- Genetik bilginin saklanması ve transferinde rol alan nükleik asitlerin bileşenidirler.
- Hücre yüzeyinde yer alan veya proteinlere bağlı polisakkaritler moleküler tanınmada rol oynarlar.

KARBOHİDRAT

Pek çok karbohidratın formülü



(karbonun hidratı ya da hidrate olmuş, su bağlamış karbon)

formülüne uyar.

- Ancak bu formüle uymayan veya amino, sülfat ve fosfat grubu içeren sakkaritler de vardır.

KARBONHİDRATLARIN SINIFLANDIRILMASI

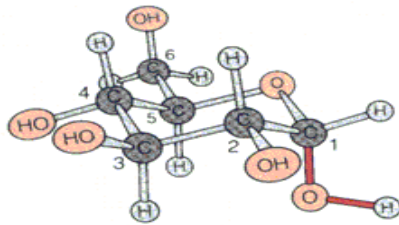
- Yapılarındaki **monomerik birim sayısına** göre **basit** ve **kompleks karbohidratlar** olarak sınıflandırılmaktadırlar.
- En küçük karbohidrat birimi **monosakkarid**dir.
- Karbohidratların $(\text{CH}_2\text{O})_n$ olan genel formülünde **n sayısı** **3** ile **10** arasında değişmektedir.

En basit karbohidratlar, küçük monomerik moleküller olan **monosakkaritler**dir (ör. Glukoz). Birkaç monosakkaritin

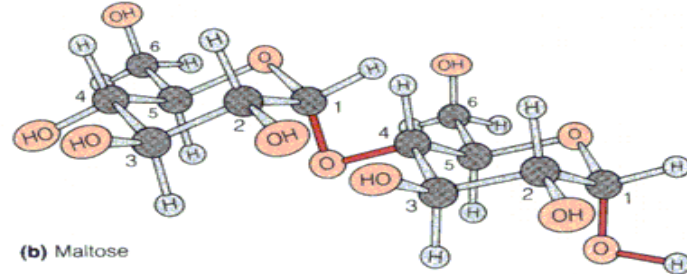
birbirine bağlanmasıyla oluşan **oligosakkaritler** (Yunancada

oligos, birkaç anlamına gelir) ve çok sayıda (10dan fazla) monosakkaritin birbirine bağlanmasıyla oluşan

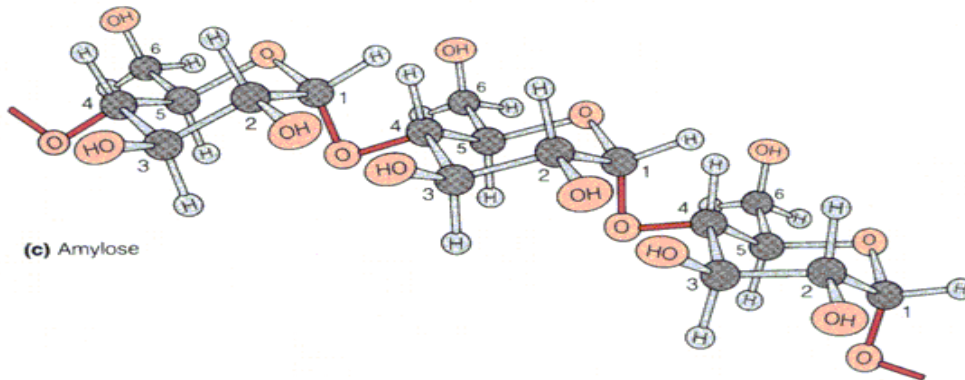
polisakkaritler de vardır.



(a) Glucose



(b) Maltose



(c) Amylose

n bir

KARBONHİDRATLAR



Basit karbonhidratlar

Kompleks karbonhidratlar

Monosakkaritler

Glukoz

Fruktoz

Galaktoz

Ribüloz

Riboz

Ksiloz

Polisakkaritler

Nişasta

Glikojen

Selüloz

Oligosakkaritler

Disakkaritler

Maltoz (glukoz+glukoz)

Laktoz (glukoz+galaktoz)

Sakkaroz (glukoz+fruktoz)

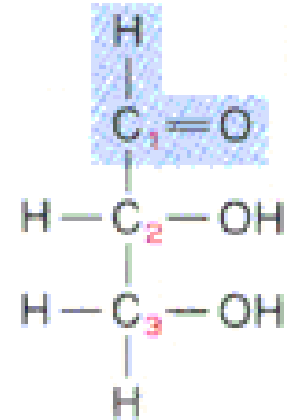
Monosakkaridler

- ❖ Monosakkaridler **fonksiyonel gruplarına** ve **karbon sayılarına** göre sınıflandırılmaktadır.
- ❖ Monosakkaridler, **polihidroksi aldehid (aldoz)** veya **polihidroksi ketonlardır (ketoz)**.
- ❖ **Üç, dört, beş, altı** ve **yedi** karbonlu monosakkaridler sırası ile **trioz, tetroz, pentoz, heksoz** ve **heptoz** olarak tanımlanmaktadır.
- ❖ Monosakkaridlerin isimlendirilmesinde **karbon sayılarının sonuna -oz takısı** getirilmektedir.
- ❖ Altı karbonlu **glukoz** bir **aldoheksoz**, **fruktoz** ise bir **ketoheksoz**dur.

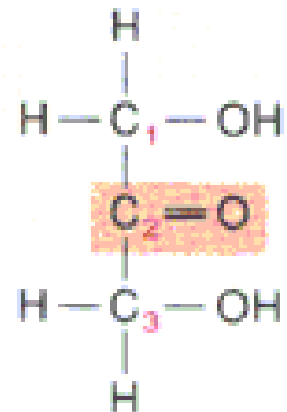
Monosakkaritler n 'nin değerine gre farklı sınıflara ayrılır:

n	Aldoz	Ketoz
3	Aldotrioz	Ketotrioz
4	Aldotetroz	Ketotetroz
5	Aldopentoz	Ketopentoz
6	Aldoheksoz	Ketoheksoz

İki trioz vardır:

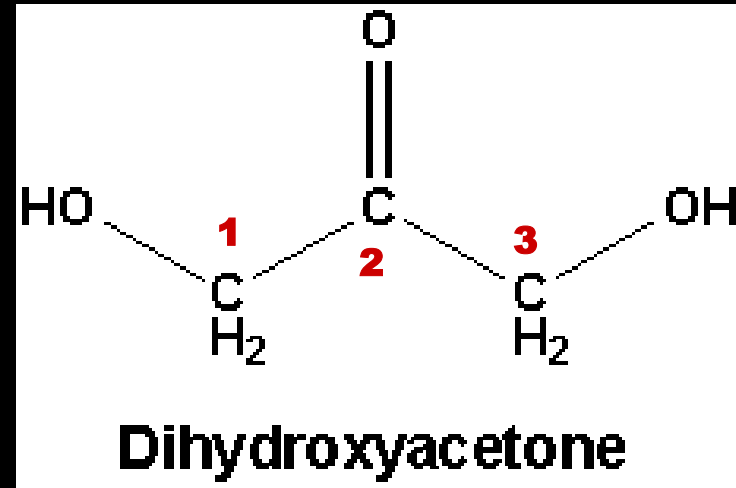
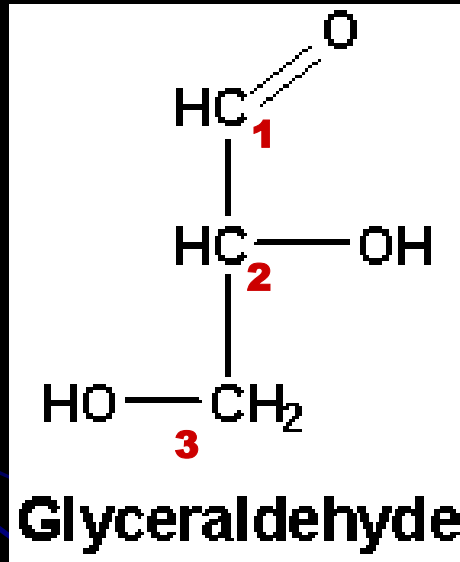


D-Glyceraldehyde
(an aldose)



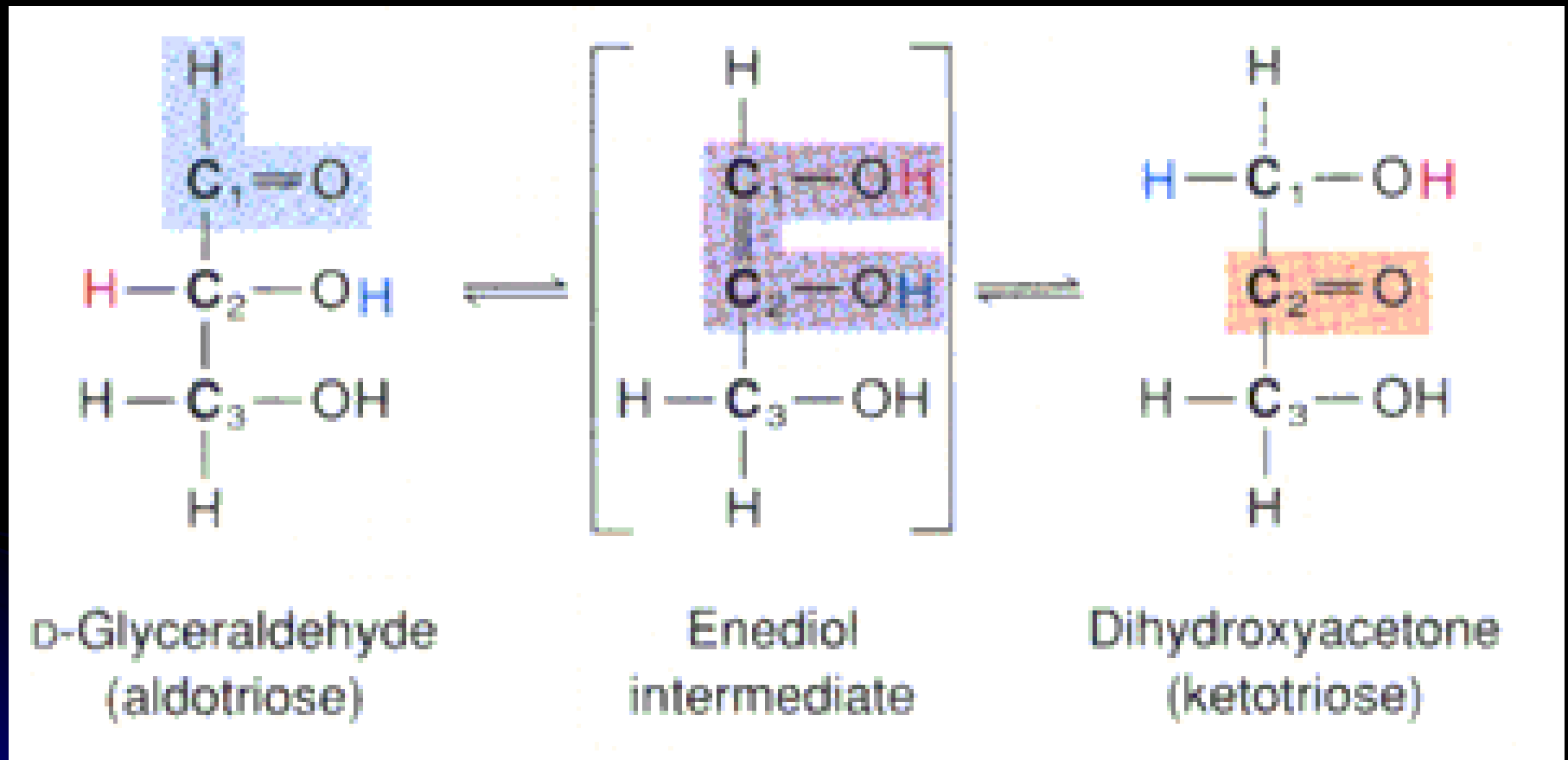
Dihydroxyacetone
(a ketose)

Gliseraldehit bir aldotrioz,
dihidroksiaseton bir ketotrioz'dur.



Aldozlarda numaralandırma aldehit karbonu ile, ketozlarda ise keton grubuna en yakın C ile başlar. Aynı atomlara sahip bu moleküller ($C_3O_3H_6$) **tautomerler** (hidrojenlerinin ve çift bağlarının yeri farklı yapısal izomerler) olarak adlandırılır ve **enediol** adlı bir araürün aracılığıyla birbirlerine dönüşebilirler.

Aldose-ketose interconversion via an enediol intermediate.

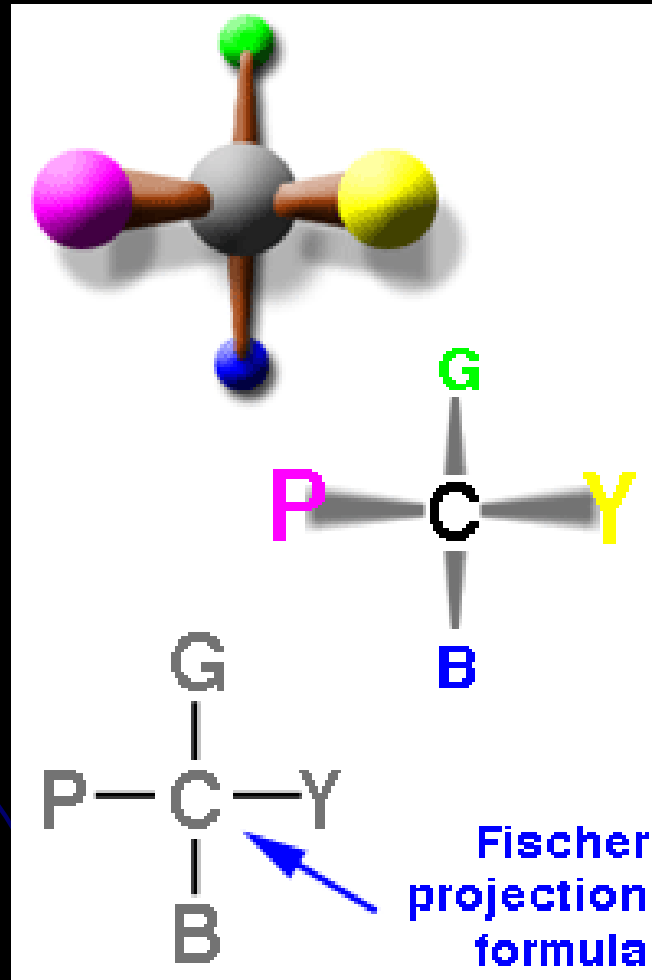


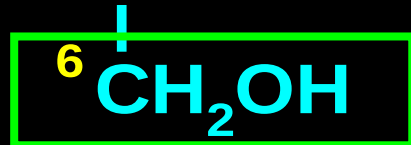
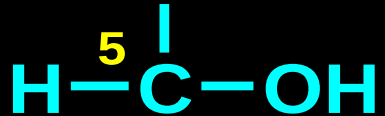
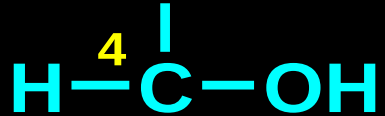
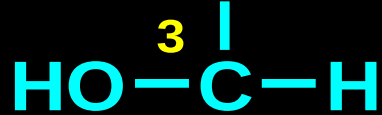
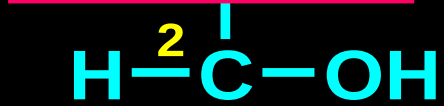
Bu tip tautomerik dönüşümler aldoz ve ketoz çiftleri arasında belli bir düzeyde gerçekleşir, ancak reaksiyon katalizlenmedikçe oldukça yavaş ilerler.

Karbohidratların yapısının anlaşılmasında stereokimyanın anahtar olduğunu belirlemiştir.

- Ayrıca enzim-substrat birleşmesini **kilit-anahtar modeliyle** açıklamıştır.

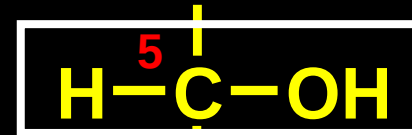
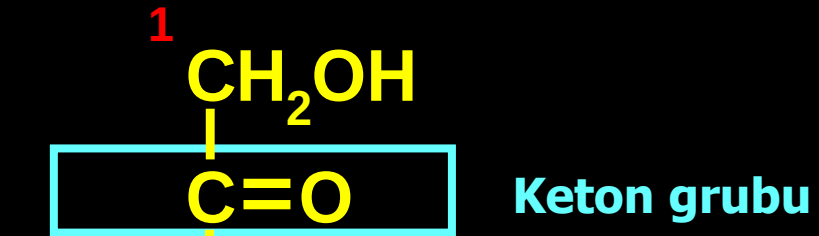
Gliseraldehit en küçük kiral karbohidrattır. Karbohidratlar Fischer tarafından kullanılan izdüşüm formülleri ile gösterilmektedir.





Primer alkohol grubu

D-glukoz



Sekonder alkohol grubu



D-fruktoz

MONOSAKKARİTLER



Karbon sayılarına göre

Trioz (gliseraldehid 3-fosfat)

Tetroz (eritroz 4-fosfat)

Pentoz (riboz, ksiloz, ribüloz)

Heksoz (glukoz, fruktoz, galaktoz)

Heptoz (sedoheptüloz 7-fosfat)

Fonksiyonel gruplarına göre



Aldozlar

Glukoz

Galaktoz

Riboz

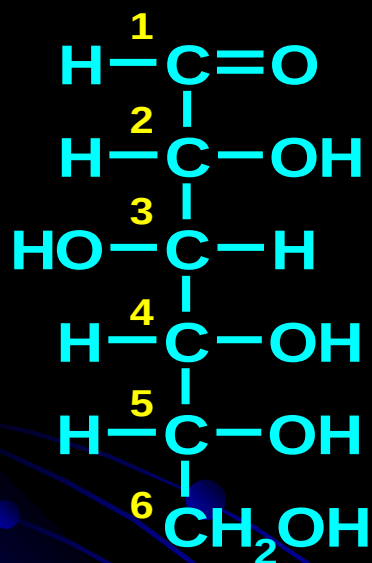
Ketozlar

Fruktoz

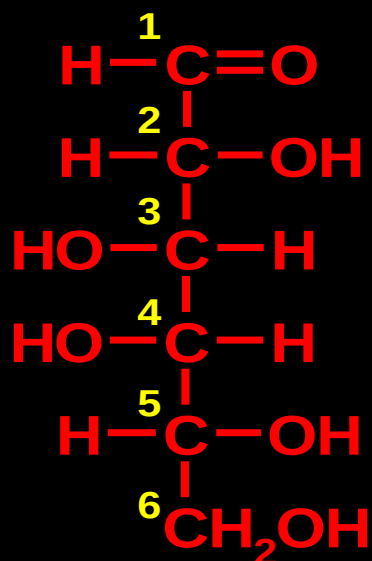
Ribüloz

Ksilüloz

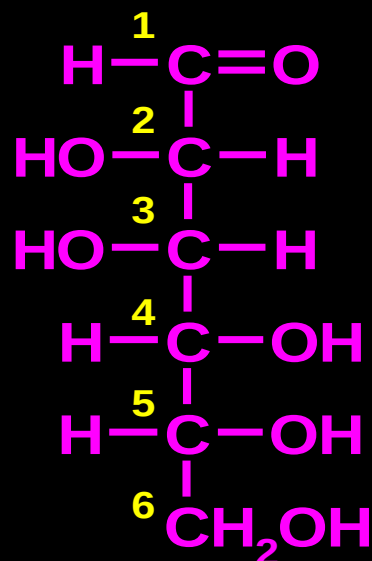
- **Kimyasal formülleri aynı olan monosakkaridler (glukoz, fruktoz, galaktoz, mannoz) izomerler** olarak tanımlanmaktadır.



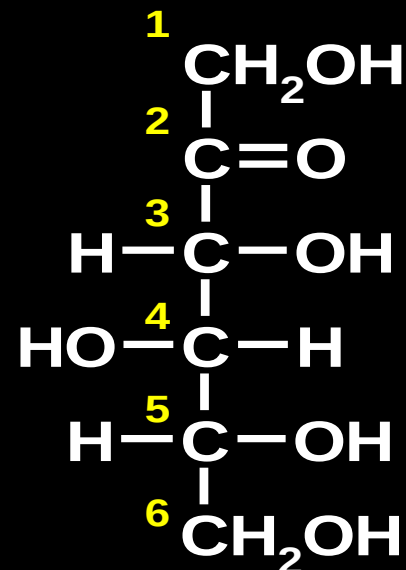
D-glukoz



D-galaktoz

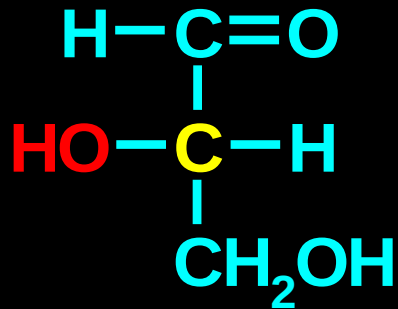


D-mannoz

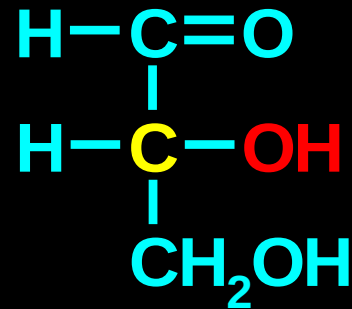


D-fruktoz

- Karbon atomuna **dört farklı grup** veya **atomun** bağlanması ile **anomerik (asimetrik)** karbon atomu ortaya çıkmaktadır.
- En basit monosakkarid olan üç karbonlu **gliser-aldehidde bir asimetrik karbon** bulunmaktadır.



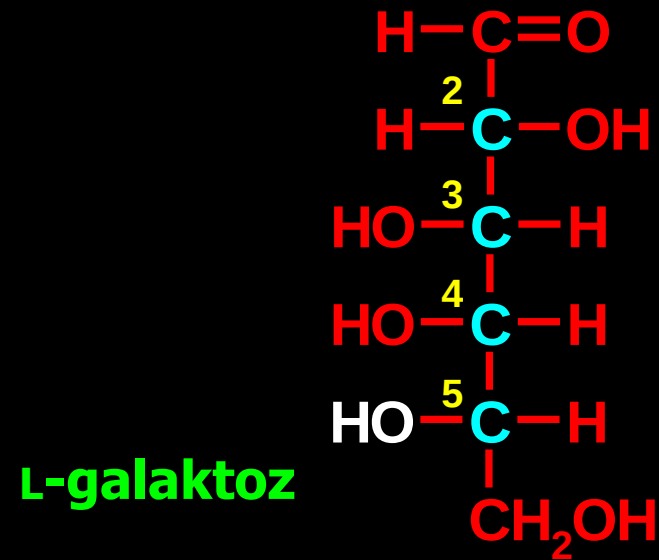
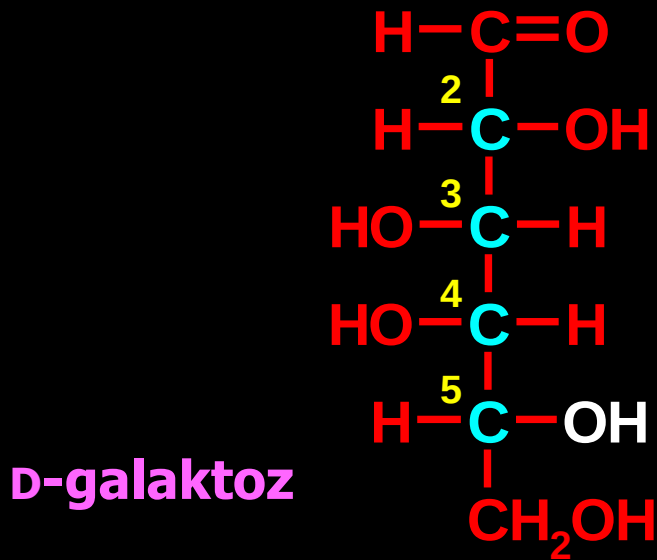
L-gliseraldehid



D-gliseraldehid

- Hidroksil grubu (-OH) **sağda** ise bileşik **D-şeker**, **solda** ise **L-şeker**dir.
- **D-şekerler** doğada yaygın olarak bulunmaktadır.

- ✓ **Dört asimetrik karbon atomu (2C, 3C, 4C, 5C) olan aldohexozun 16 stereoizomeri vardır.**



- ✓ **D-Glukoz, D-mannoz ve D-galaktoz biyolojik sistemlerde yaygın olarak görülmektedir.**
- ✓ **Aynı karbon atomuna sahip ketoeksozlarda daha az sayıda asimetrik karbon bulunduğu için stereoizomerlerin sayısı daha azdır.**

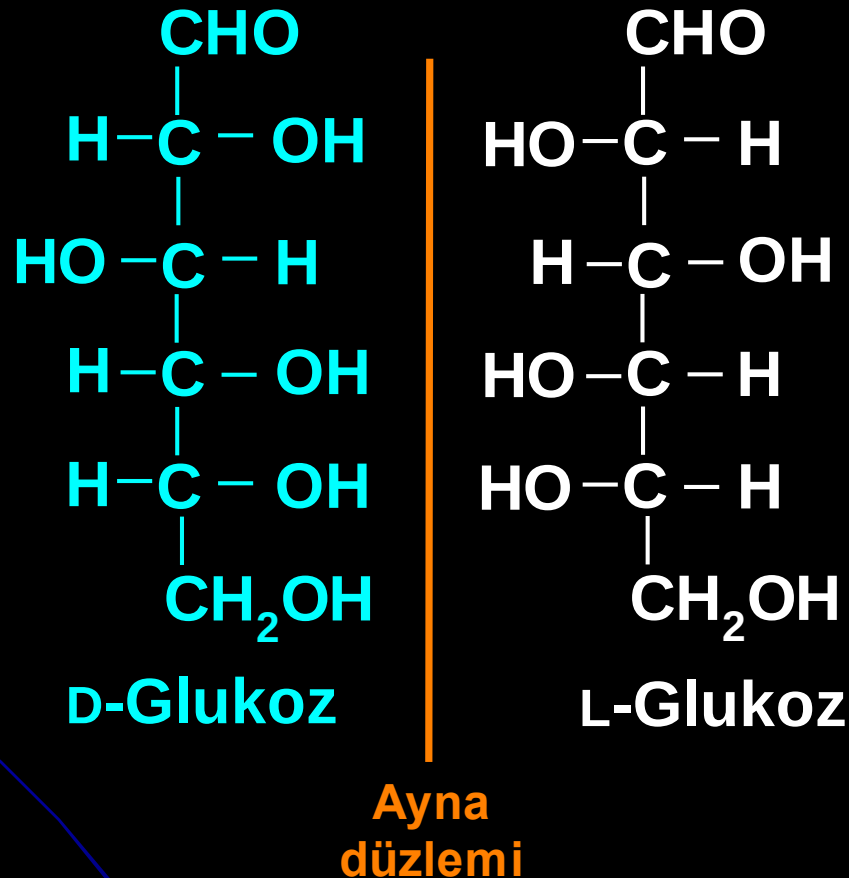
GENEL KURAL

n = Kiral C atomu sayısı

2^n = Stereoizomer sayısı

D- ve L- şeklinde adlandırma karbonil karbonundan en uzaktaki kiral C atomundaki (burada C3) duruma göre yapılır. 2. C atomundaki konfigürasyona göre ise diastereomerleri ayırt ediyoruz.

➤ Birbirinin **ayna görüntüsüne sahip** spesifik izomerler, **enantiomerler** olarak isimlendirilir.

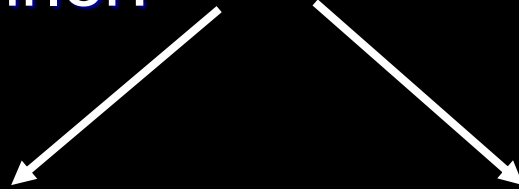


Bir **D-şekerin enantiomeri** daima bir **L-şeker**dir.

DIASTEREOMERLER

Üçten fazla sayıda C içeren monosakkaritlerde 1'den fazla sayıda *kiral* C atomu yer alır.

Dolayısıyla bu tip moleküller iki farklı tipte izomeri gösterirler:



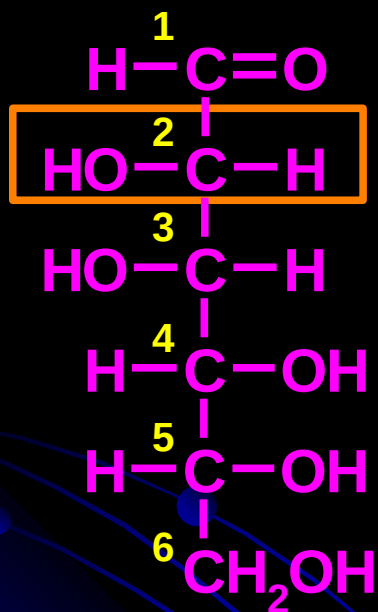
ENANTIOMERLER

Birbirlerinin aynadaki izdüşümü olan izomerler

DIASTEREOMERLER

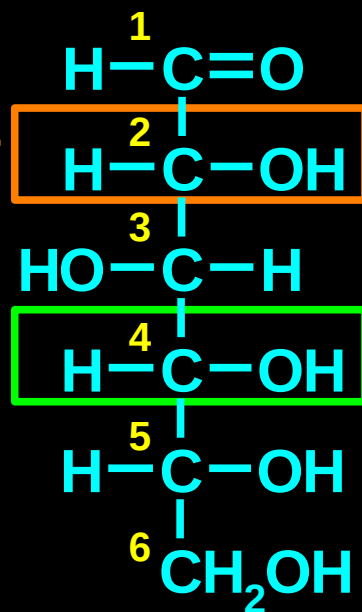
Aynadaki izdüşüm olmayan izomerler

➤ Spesifik bir karbon atomu çevresinde yapısal farklılık gösteren iki monosakkarid, birbirlerinin epimerleridir.



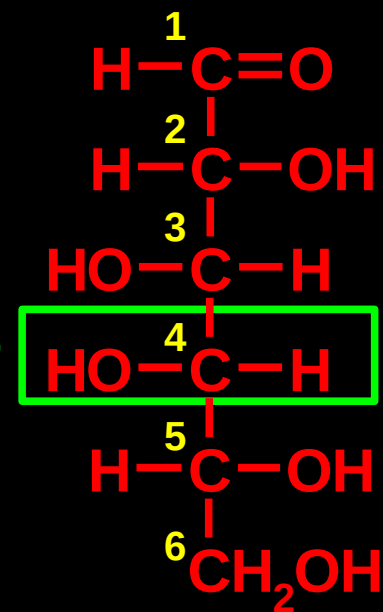
D-mannoz

C2 epimerler



D-glukoz

C4 epimerler

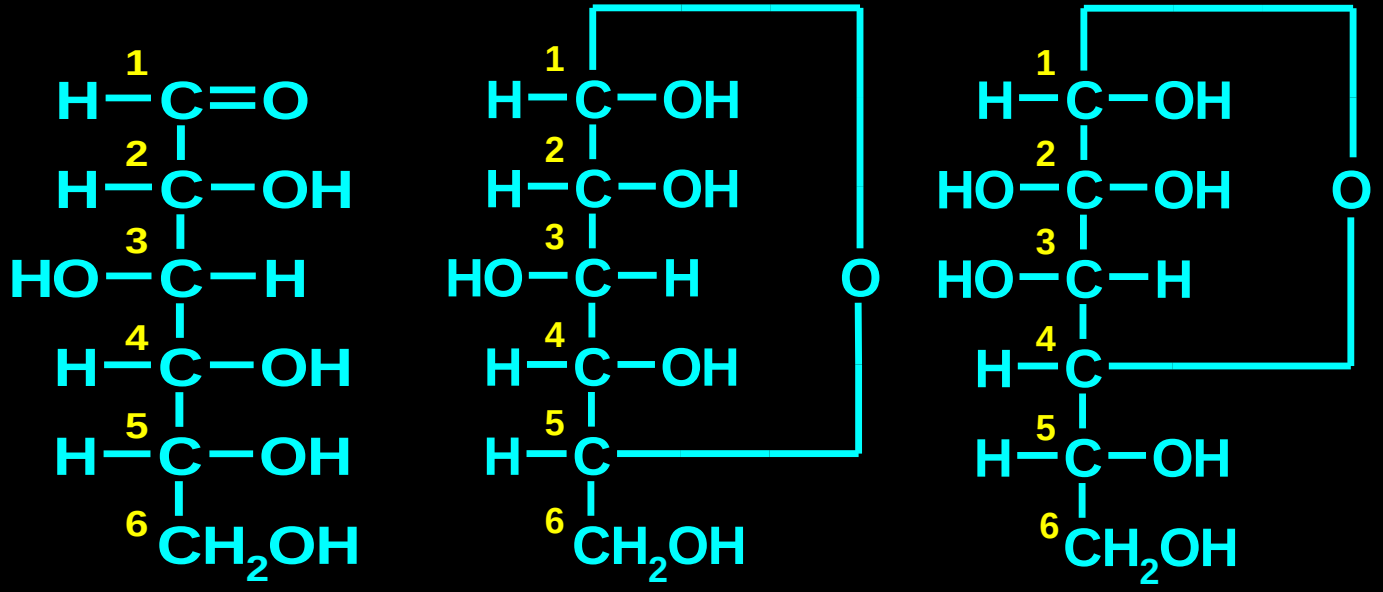


D-galaktoz

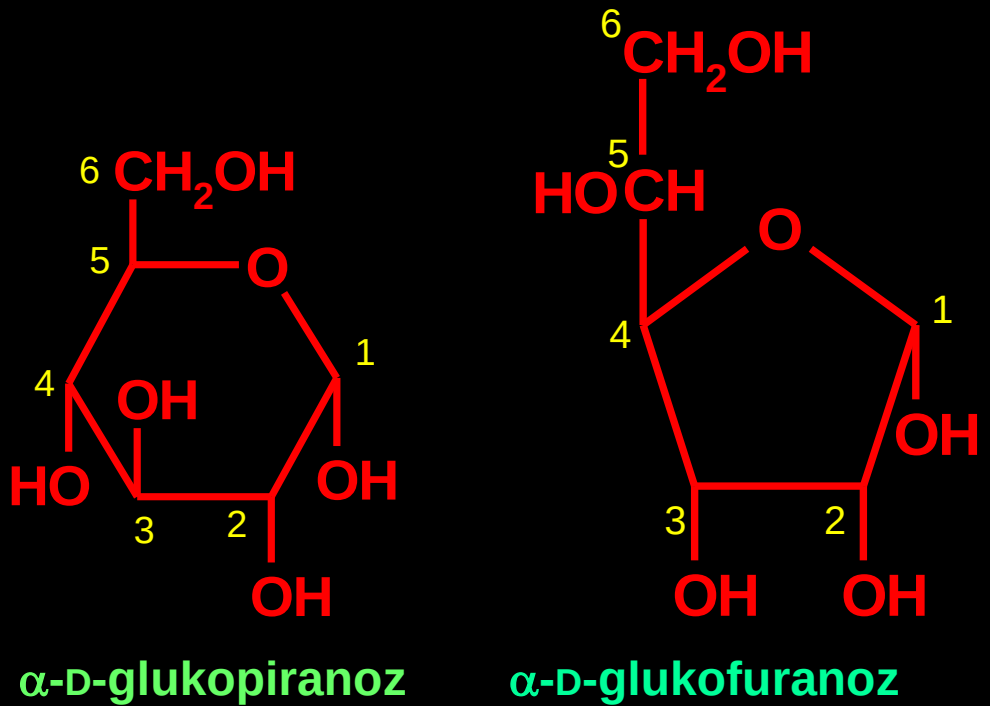
- Bir **aldehidin** bir **alkol** ile tepkimeye girmesi sonucu **hemiasetal**, **ikinci alkol** ile tepkimesinde ise **asetal** oluşmaktadır.
- **Dayanıksız** olan hemiasetaller yıkılarak alkol ve aldehid meydana getirmektedir.
- Aynı molekülde yer alan **aldehid** ve **alkol** grupları **beş** veya **altı atomlu siklik hemiasetalleri** oluşturmaktadır.
- **Kristal** yapıdaki aldozlar genellikle **siklik hemiasetal** yapıdadırlar.

- Çözeltilerde ise **siklik hemiasetal** ve **açık zincirli yapılar denge halinde** bulunmaktadır.
- Bir **aldehid grubu** ile çok sayıda **alkol grubu** taşıyan monosakkaridler (glukoz gibi), beş veya altı atomlu **siklik hemiasetalleri** oluşturmaktadır.
- Beş atomlu **siklik hemiasetaller** **furanoz**, altı atomlu olanlar ise **piranoz** olarak adlandırılmaktadır.

Fisher gösterimi



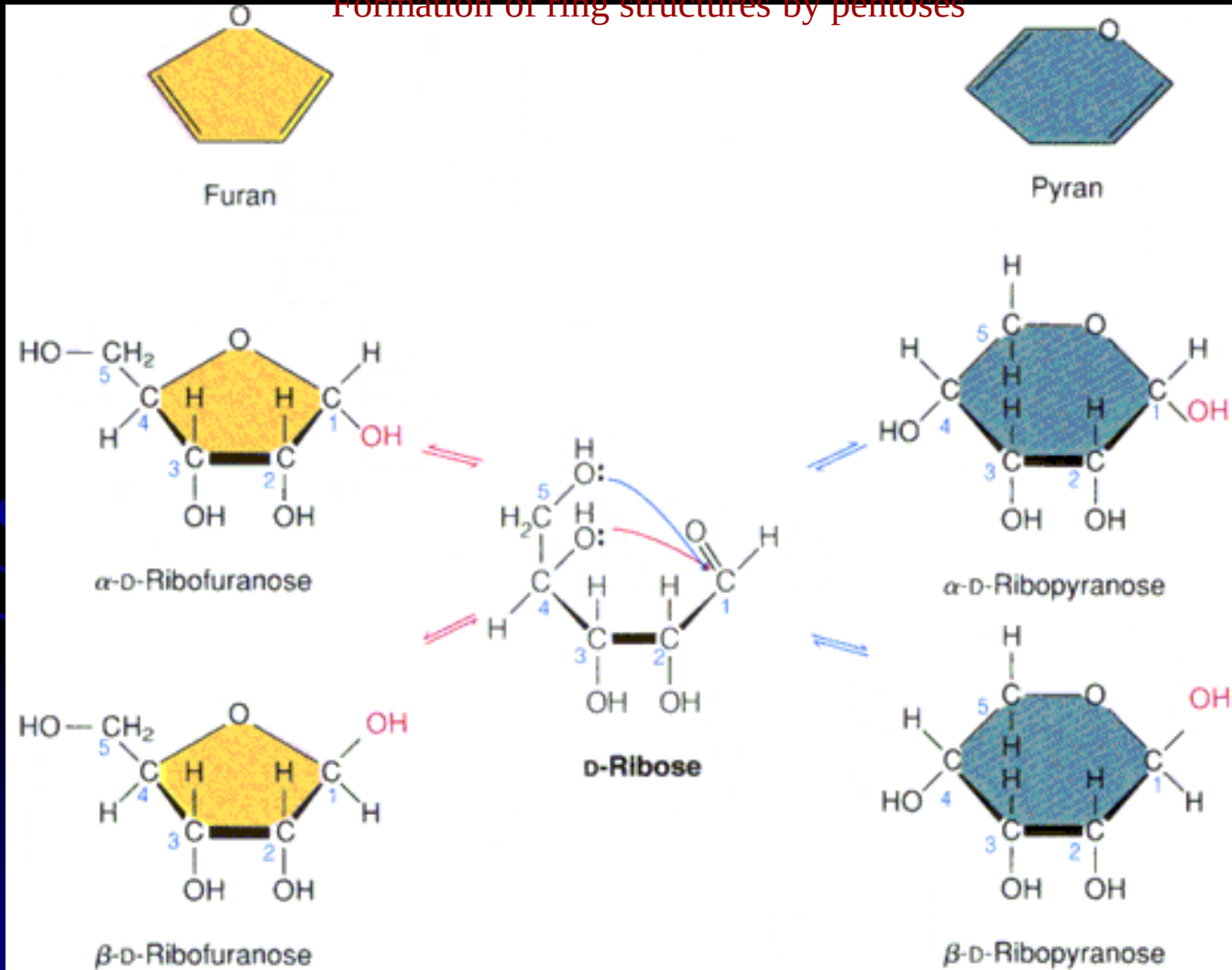
Haworth gösterimi



HALKA YAPILARI

5 ve 6 karbonlu monosakkaritler hemiasetal oluşumu ile kararlı halkasal yapılara dönüşürler.

Formation of ring structures by pentoses

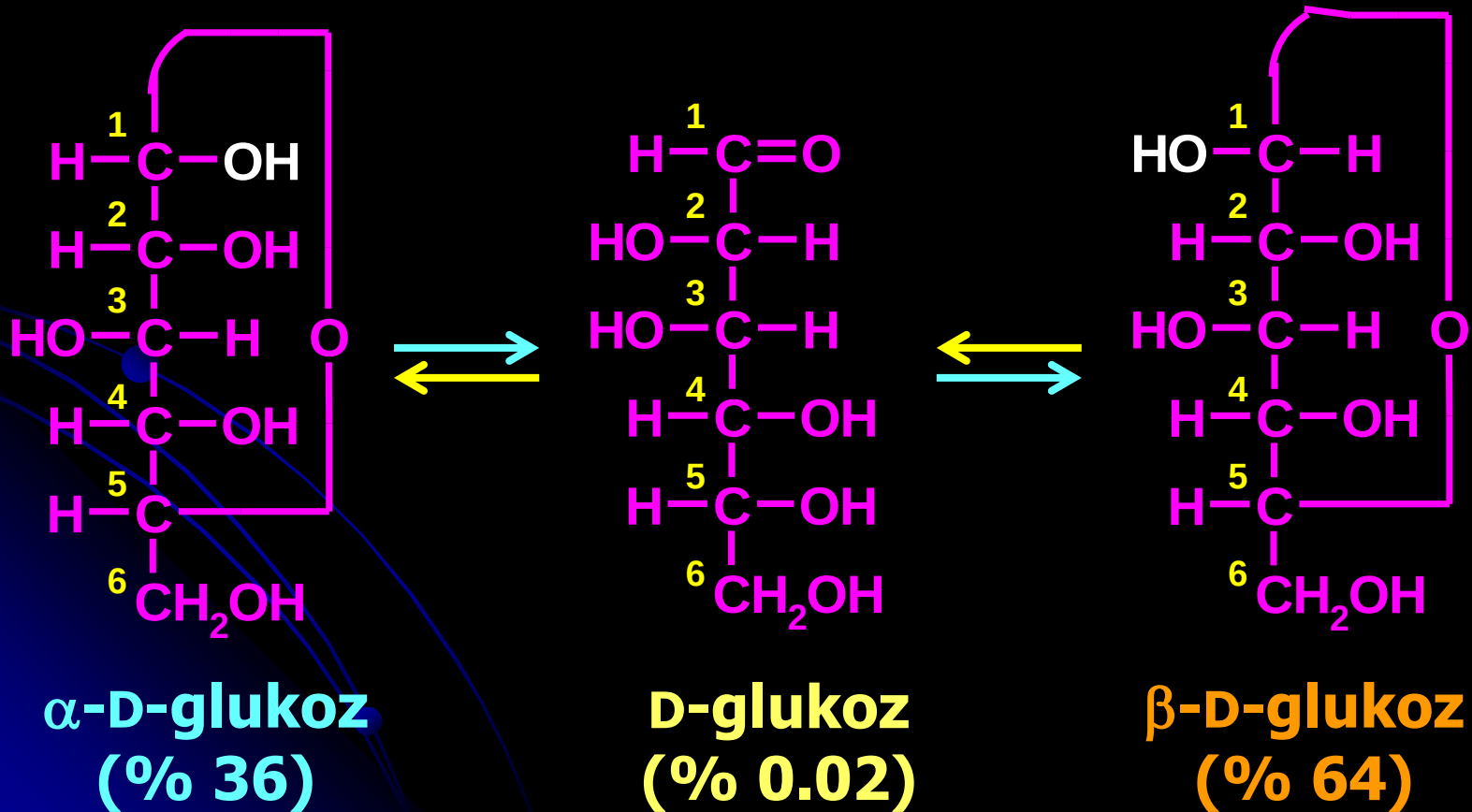


Hidroksil gruplarının karbonil grubuna nükleofilik saldırısı halkasal bir hemiasetal (yarı asetal) oluşturur.

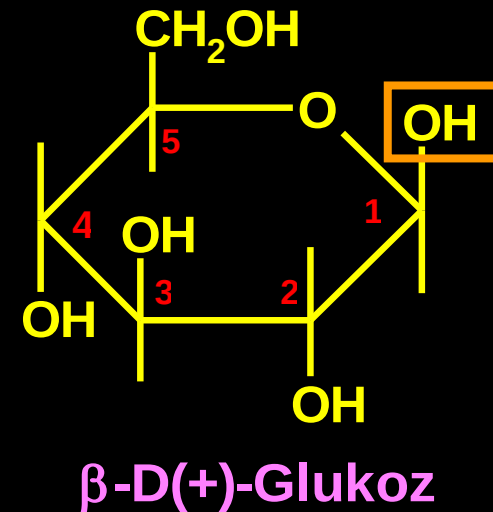
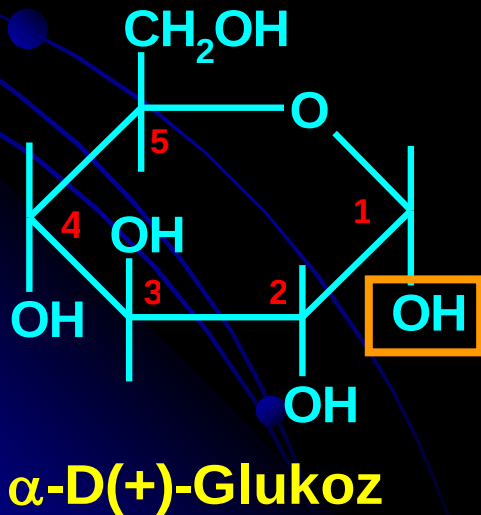
- 5 üyeli halkalı yapı **furanoz**
- 6 üyeli halkalı yapı **piranoz** adını alır.

Halka kapandığında aldehit veya keton grubunu taşıyan karbon atomu, düz zincirli yapıdaki 4. veya 5. C atomunda yer alan oksijeni bağlar. Böylece aldehit veya keton grubu hidroksile dönüşürken bunun bağlı olduğu C atomu da kiral şekle çevrilir. Bu yeni kiral karbon atomuna (1 no.lu C) **ANOMERİK KARBON ATOMU** denir. Çünkü bu C'na bağlı OH grubu için iki yerleşim söz konusudur. Bu iki forma da **ANOMERLER** diyoruz.

- **D-glukoz**, ikisi halka yapısında olmak üzere üç şekilde bulunmaktadır.
- Halka yapısında oluşan **yeni asimetrik karbon atomuna** bağlı **-OH grubu sağda** ise **α -D-glukoz**, **solda** ise **β -D-glukoz** meydana gelmektedir.



- ❖ **Polarize ışık düzlemini sağa** çeviren şekerler (**+, dekstrarotator**), **sola** çevirenler ise (**-, levo-rotator**) olarak tanımlanmaktadır.
- ❖ **D-glukoz** suda çözündüğünde polarize ışık düzleminin **optik rotasyonu $112,2^\circ$** değerinden **$52,7^\circ$** değerine yavaş yavaş değişmektedir.
- ❖ Polarize ışık düzleminin optik rotasyonunun değişmesine yol açan bu olay **mutarotasyon** olarak tanımlanmaktadır.



Anomerik
karbona bağlı
OH üstte ise β -
izomeri, altta
ise α - izomeri
adını alır.

α 'nın β 'ya, β 'nın α 'ya
dönüşümü

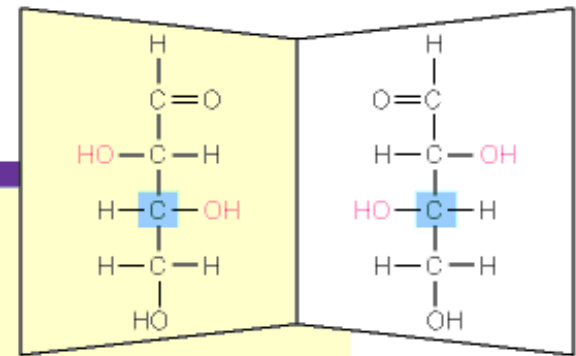
MUTAROTASYON
olarak adlandırılır.

Optik çevirme
özellikleri çözelti içinde
zamanla değişebilir.

Enantiomers

Stereoisomers that are mirror images of one another

The boxed asymmetric carbon (farthest from aldehyde) determines d/L designation

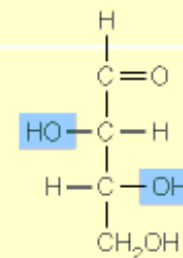


D-Threose

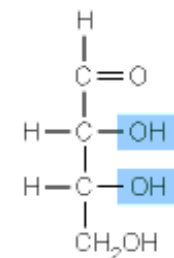
L-Threose

Diastereomers

Stereoisomers that are not mirror images of one another



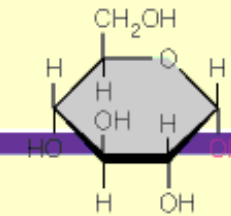
D-Threose



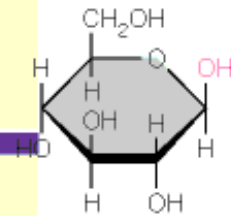
D-Erythrose

Anomers

Stereoisomers that differ in configuration at the anomeric carbon



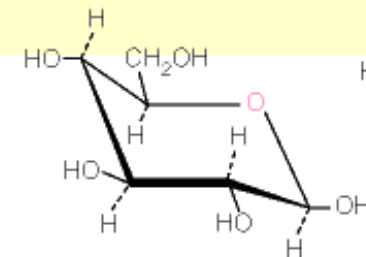
α -D-Glucopyranose



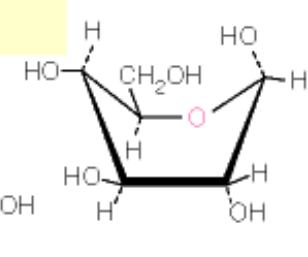
β -D-Glucopyranose

Conformational isomers

Molecules with the same stereochemical configuration, but differing in three-dimensional conformation



β -D-Glucopyranose chair form



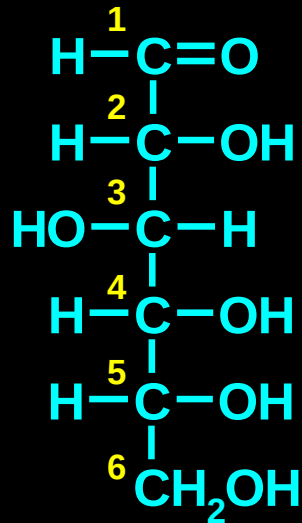
β -D-Glucopyranose boat form

Monosakkaridlerin tepkimeleri

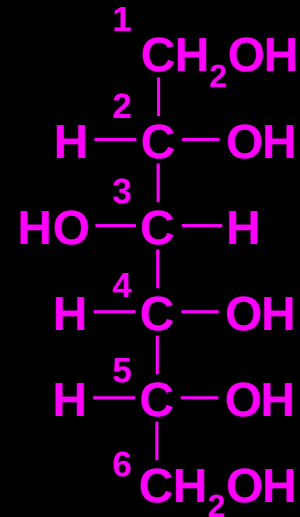
- Yapılarında **alkol**, **aldehid** veya **keton** fonksiyonel grupları bulunduğu için monosakkaridler bu gruplara ilişkin tepkimeleri vermektedir.

İndirgenme tepkimeleri

- Aldoz ve ketozların **karbonil gruplarının indirgenmesi** ile **şeker alkolleri (alditoller)** oluşmaktadır.
- **D-Glukozun** indirgenmesi ile **D-sorbitol (D-glusitol)** elde edilmektedir.



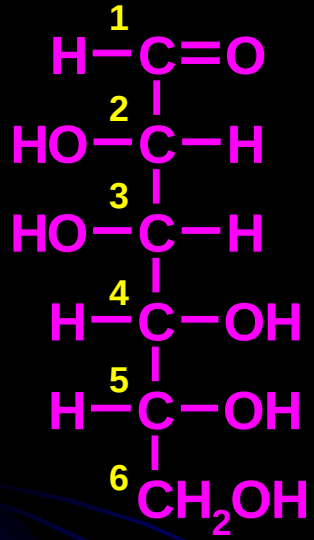
D-Glukoz



D-Glusitol (D-sorbitol)

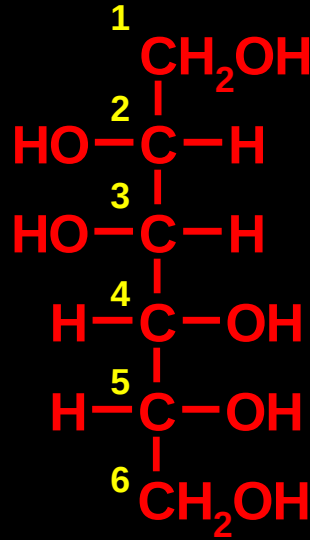
➤ **C vitamini** sentezinde başlangıç maddesi olan ve **nemlendirici** olarak kullanılan **sorbitol**, **diyabetikler** için hazırlanan besinlerde **tatlandırıcı** olarak kullanılmaktadır.

➤ **D-Fruktozun ve D-mannozun indirgenmesi ile mantar, zeytin ve soğanda bulunan D-mannitol elde edilmektedir.**



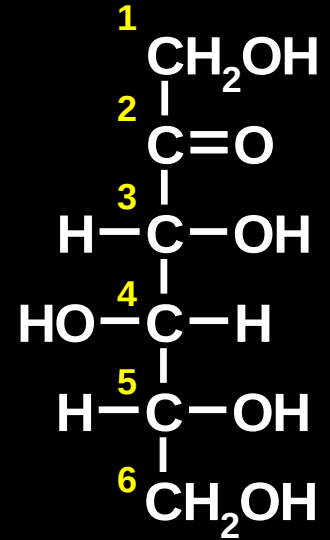
D-mannoz

İNDİRGENME



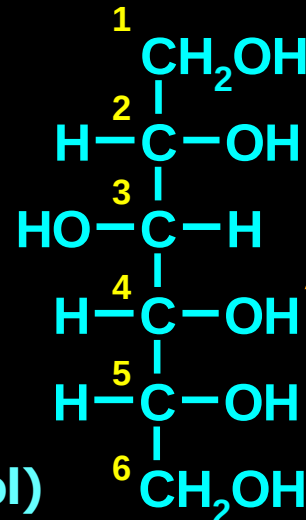
D-mannitol

İNDİRGENME



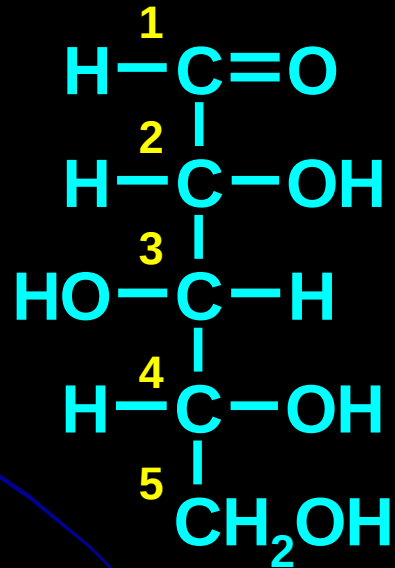
D-fruktoz

İNDİRGENME

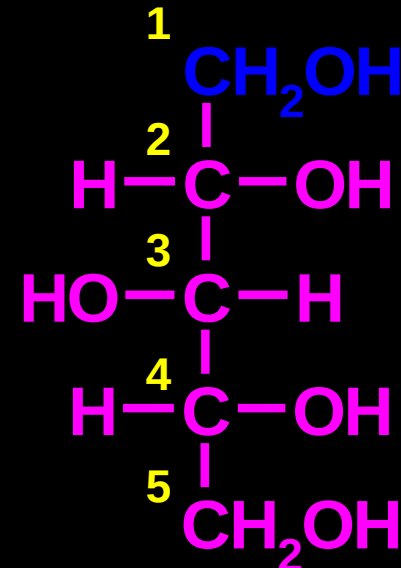


D-glusitol (D-sorbitol)

- Bir **aldopentoz** olan **D-ksilozun** **aldehid grubu-**
nun indirgenmesi ile cikletlerde **tatlandırıcı**
olarak kullanılan **D-ksilitol** elde edilmektedir.



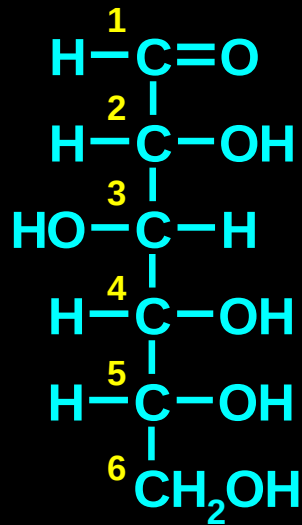
D-Ksiloz



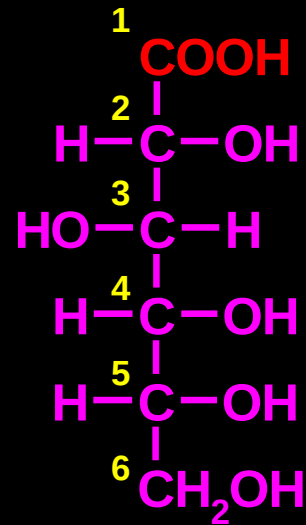
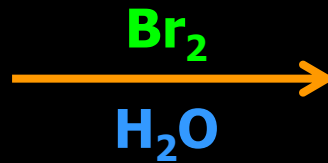
D-Ksilitol

Yükseltgenme tepkimeleri

- Yükseltgenme tepkimeleri şeker molekülündeki **fonksiyonel grupların** belirlenmesinde yararlı olmaktadır.
- **Aldozların aldehid grupları** kolaylıkla oksidlenmektedir.
- Hafif oksidleyici olan **brom** aldozların aldehid grubunu **karboksilik aside** okside ederek **aldonik asidleri** (**glukonik asid**) oluşturmaktadır.



Glukoz

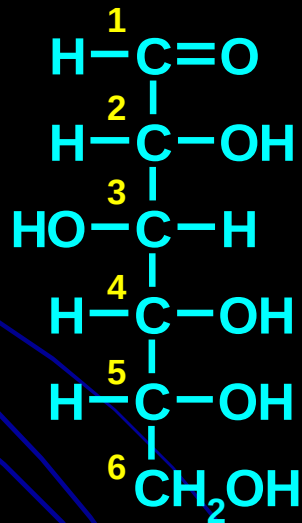


Glukonik asid

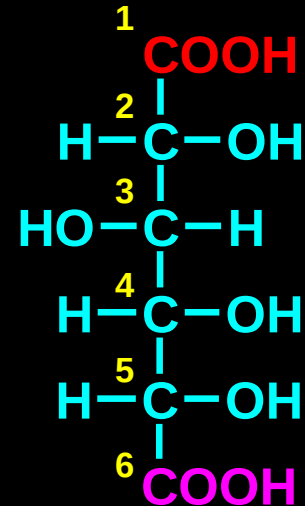
❑ **Ketozlar** ise **brom** ile okside olmamaktadır.

❑ **Kuvvetli oksidan** olan bazı reaktifler ise (**HNO_3**) **aldehid grubunun** yanı sıra bir veya daha çok sayıda **alkol grubunu** oksidlemektedir.

❑ **Primer alkol grubu** ile **aldehid grubunun** oksidlenmesi ile **aldarik asitler** oluşmaktadır.

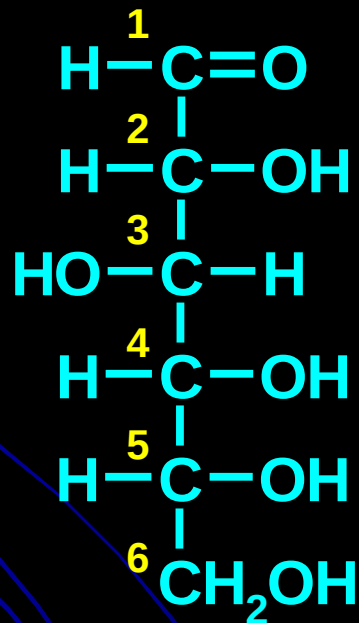


D-Glukoz

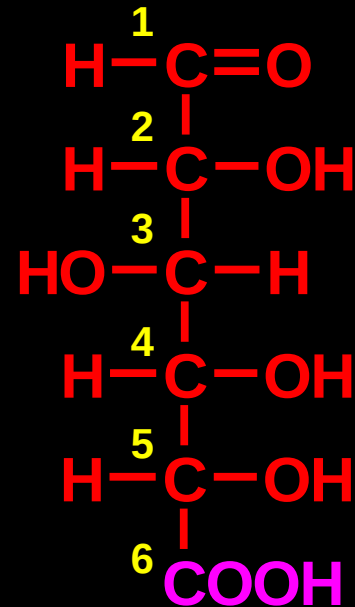


D-Glukarik asid

- Aldoolların $\text{--CH}_2\text{OH}$ gruplarının enzimatik oksidlenmesi ile **ürönik asidler** elde edilmektedir.
- Hücrelerde **glukozun** $\text{--CH}_2\text{OH}$ grubunun enzimatik oksidlenmesi ile **glukuronik asid** oluşmaktadır.



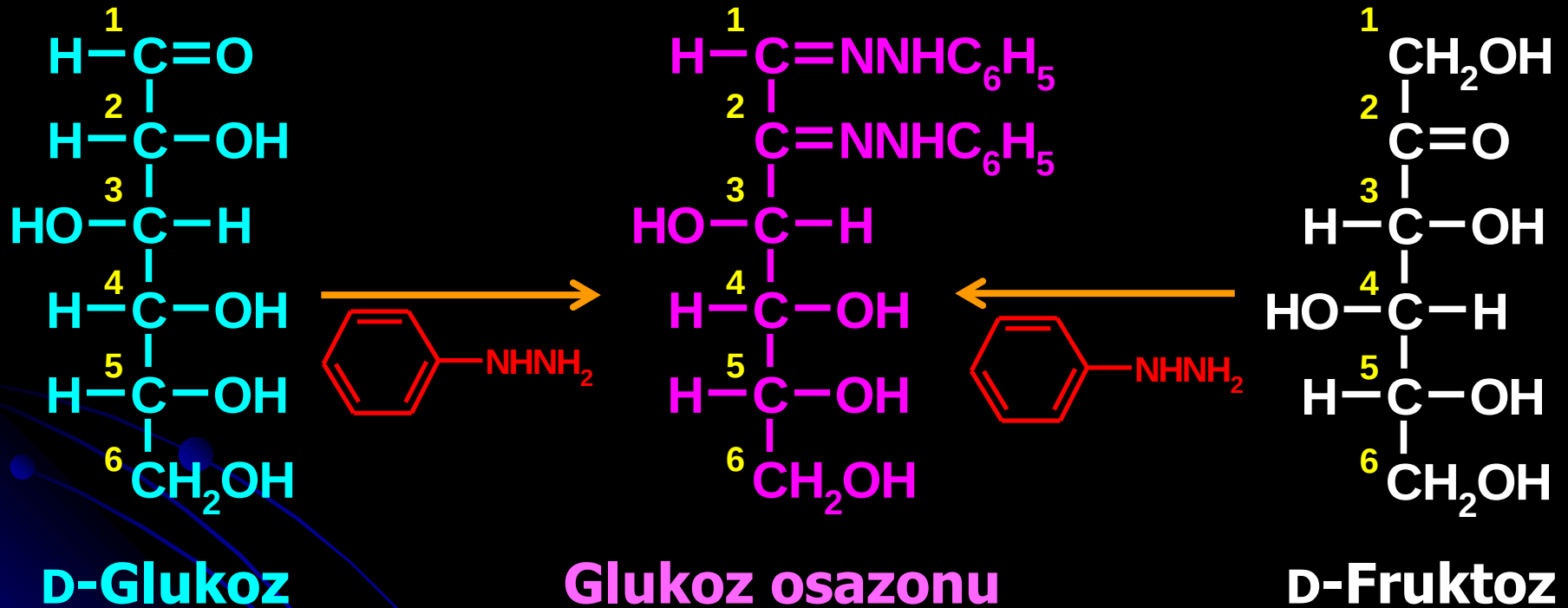
D-Glukoz



D-Glukuronik asid

Osazon oluşumu

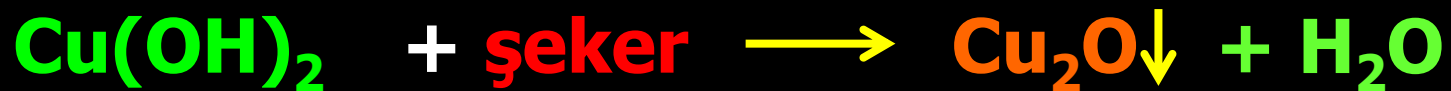
➤ **Aldoz** ve **ketozlar** **fenilhidrazin** ile tepkimeye girerek **osazon kristallerini** oluşturmaktadırlar.



➤ **Glukoz**, **mannoz** ve **fruktoz** **ekin demeti**, **galaktoz** ve **laktoz** ise **at kestanesi** şeklinde osazon kristalleri vermektedir.

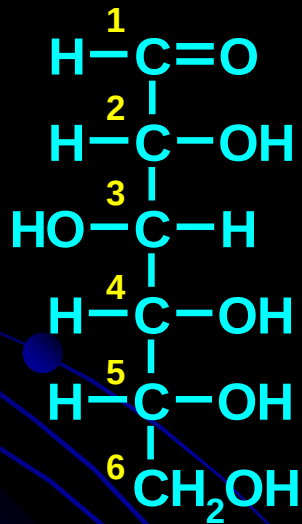
❖ Şekerler **alkali ortamda** ve **sıcakta ağır metalleri** (Cu^{+2} , Ag^{+}) indirgenmektedirler.

❖ **Fehling tepkimesi**



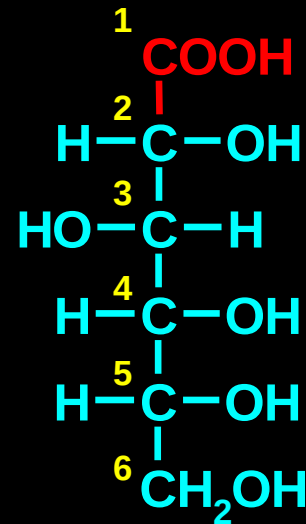
❖ Tollens tepkimesi

❖ Tollens reaktifi $[(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2)^+ \text{OH}^-]$ ile **aldoz** ve **ketozlar aldonik asidlere** oksidlenmektedir.



D-Glukoz

Tollens reaktifi



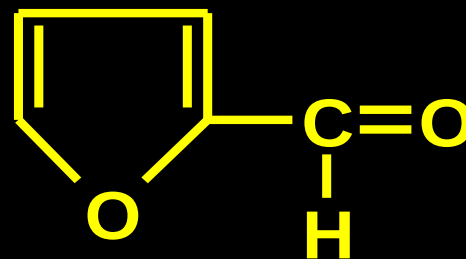
Glukonik asid



❖ **Derişik mineral asidler (HCl , H_2SO_4) ile sıcakta pentozlardan furfurol, heksozlardan ise hidroksimetil furfurol oluşmaktadır.**

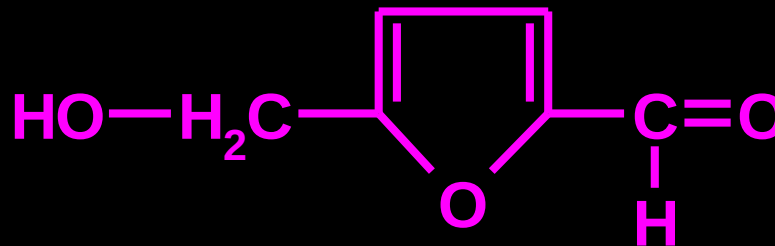
❖ **Furfurol ve hidroksimetil furfurol, rezorsinol, orsinol, α -naftol ve safra asidleri gibi bileşiklerle renkli ürünler vermektedir (Salivanoff, Bial, Molisch tepkimeleri).**

Pentoz $\longrightarrow$



Furfurol

Heksoz $\longrightarrow$



Hidroksimetilfurfurol

FİZYOLOJİK ÖNEMİ OLAN MONOSAKKARİDLER

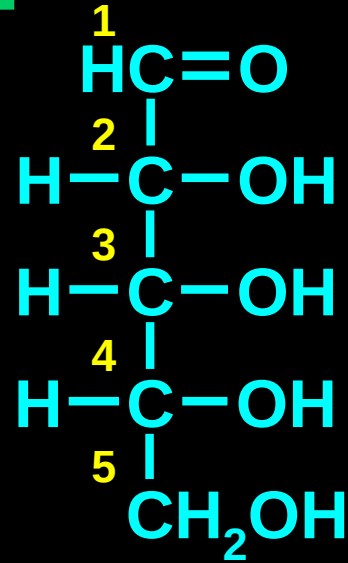
PENTOZLAR

D-Riboz

- Pentoz fosfat yolunda ara ürün
- DNA yapısı
- Koenzimler (NAD^+ , NADP^+ , FMN, FAD)
- Enerji taşınması (ATP)
- İkinci haberci (cAMP, cGMP)
- Metil grubu taşınması (SAM)

D-Ribüloz

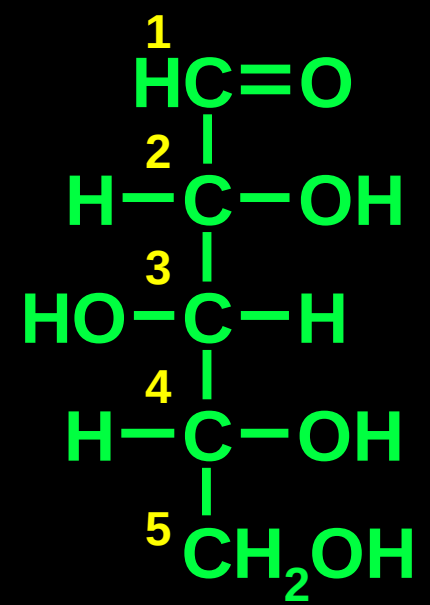
- Pentoz fosfat yolunda ara ürün



D-Riboz

D-Ksiloz

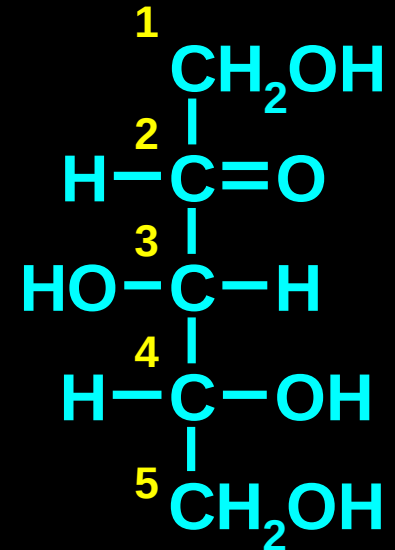
- Pentoz fosfat yolunda ara ürün
- Ksilitol adlı alkol türevi diyabetikler için tatlandırıcı,
- Ksilitol, diş çürümesine yol açmadığı için cikletlerde tatlandırıcı



D-Ksiloz

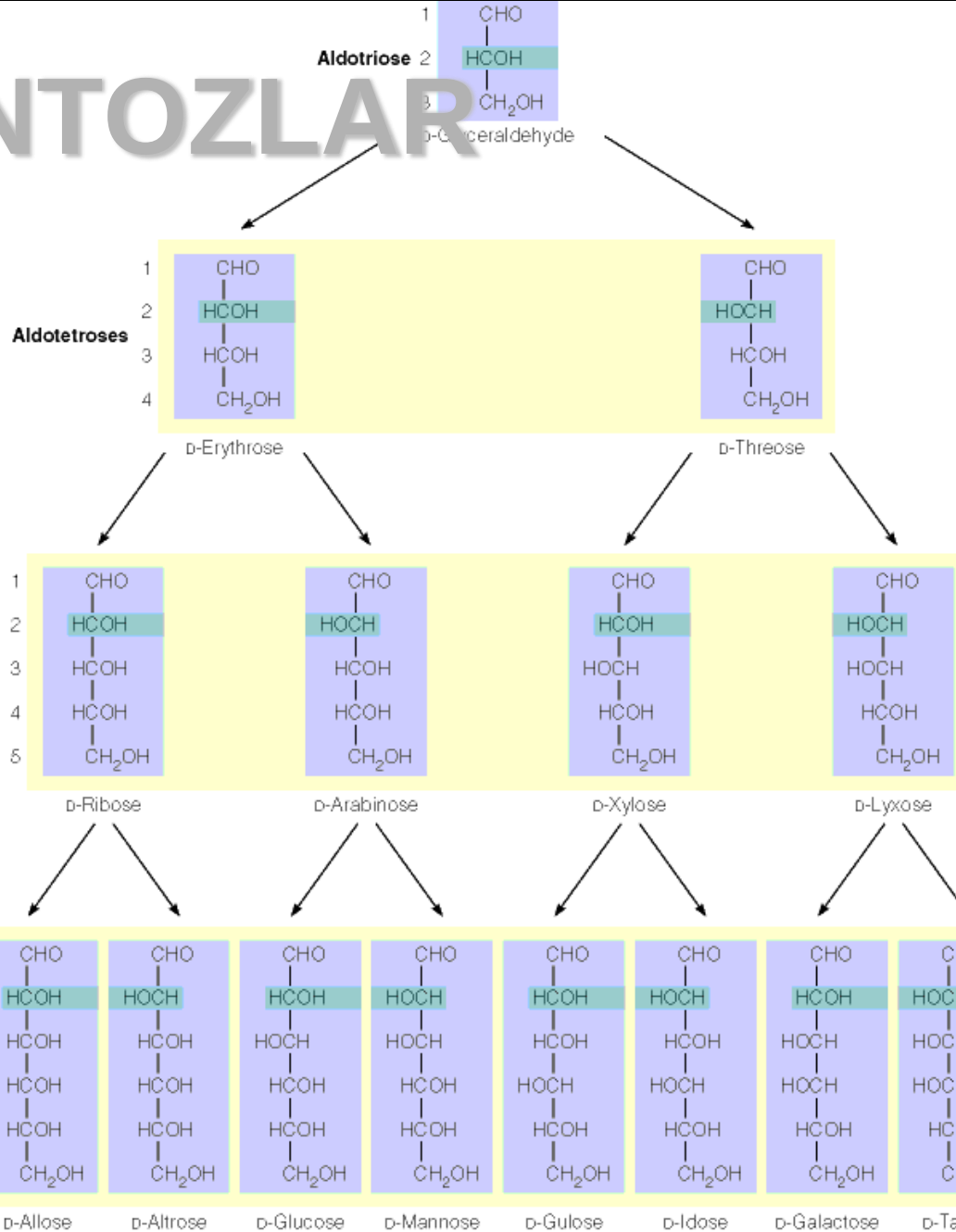
D-Ksilüloz

- Pentoz fosfat yolunda ara ürün



D-Ksilüloz

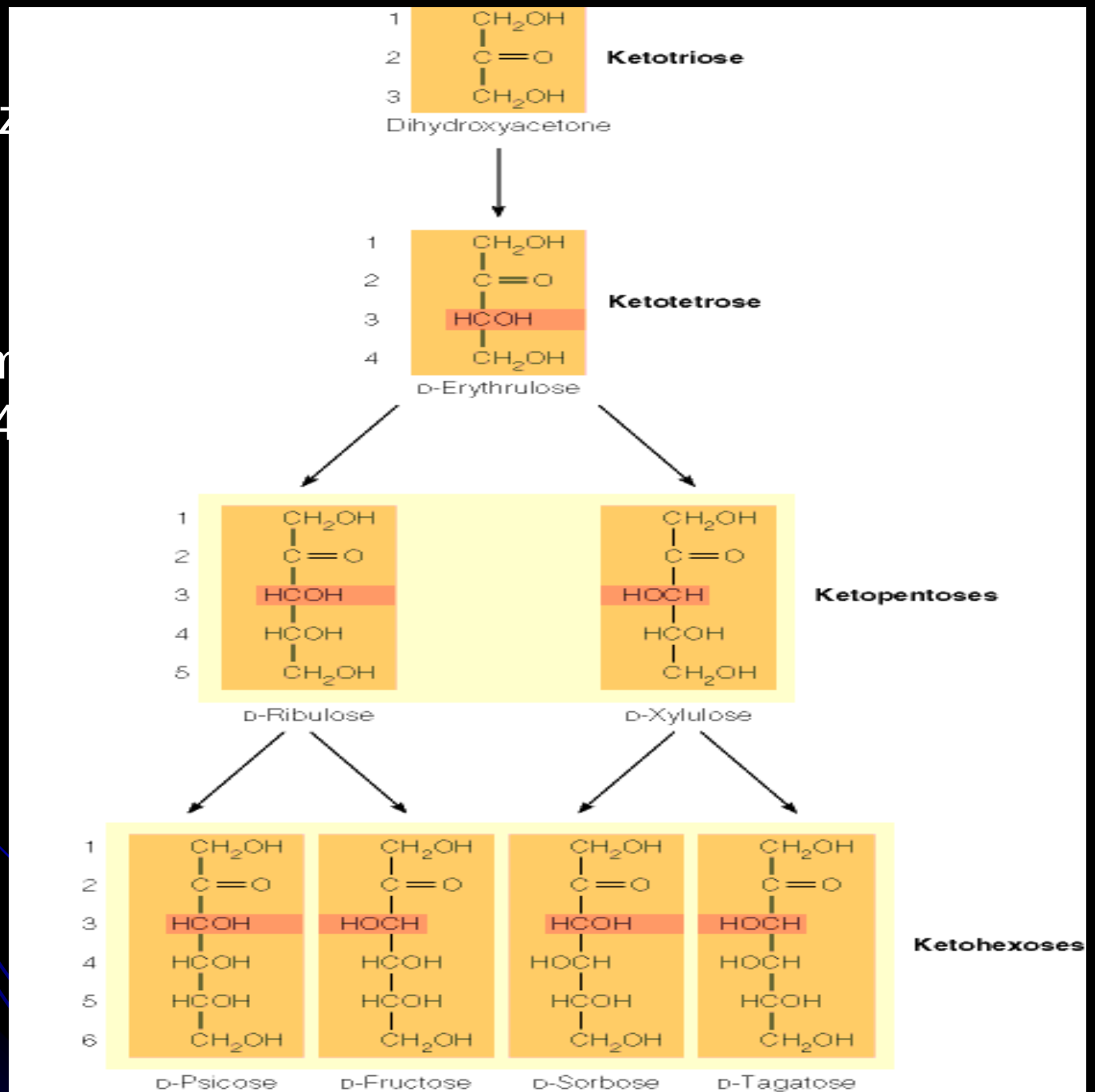
PENTOZLAR



Aldopentozlar
3 kiral C
atomuna
sahiptir.
Stereoizomer
sayısı $2^3=8$

Stereochemical
relationships of
the D-aldoses

Ketopentoz
2 kiral C
atomuna
sahiptir.
Stereoizom
sayısı $2^2=4$



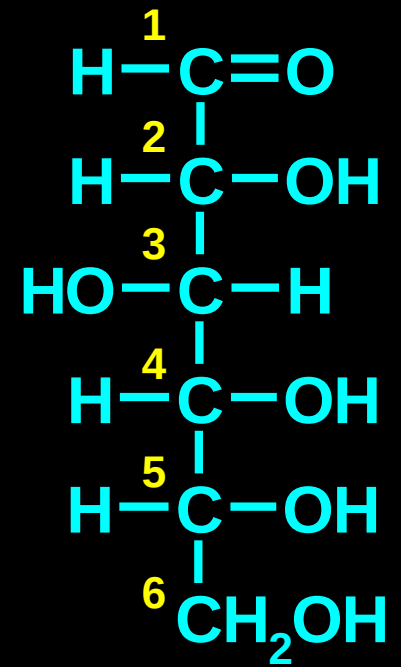
(b) D-Ketoses

Stereochemical
relationships of
the D-ketoses

HEKSOZLAR

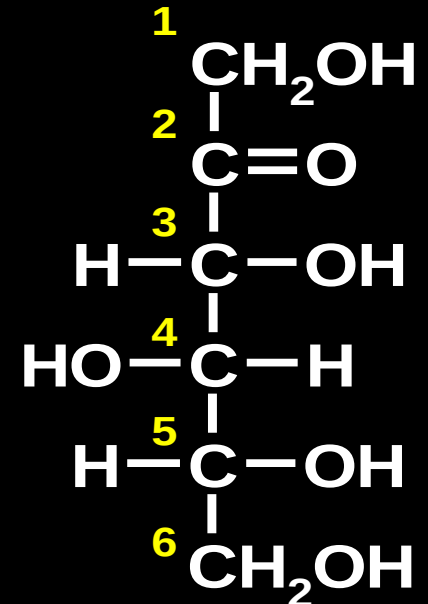
D-Glukoz

- Kan şekeri
- Vücudun en önemli enerji kaynağı
- Diyabette kanda yükselmekte ve idrarla atılmaktadır



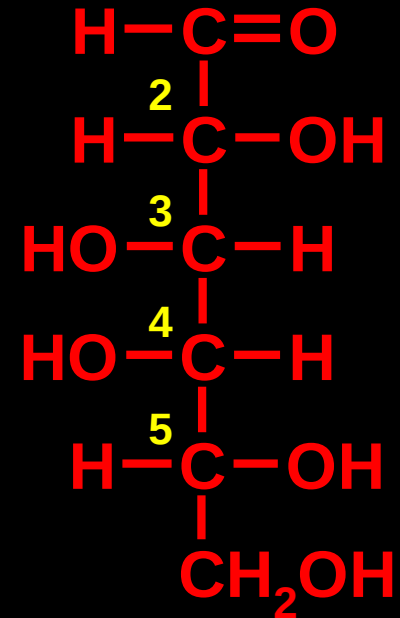
D-Fruktoz

- Meyva şekeri
- Karaciğerde glukozla çevrilerek kullanılır
- Kalıtsal nedenlerle birikmekte ve hipoglisemiye yol açmaktadır.



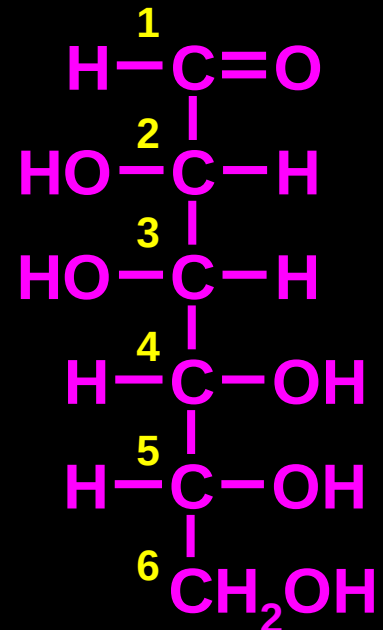
D-Galaktoz

- Bal şekeri
- Karaciğerde glukozaya çevrilerek kullanılır.
- Meme bezlerinde sentez edilerek süt şekeri(laktoz) yapısına katılır.
- Glikolipid ve glikoprotein yapısında bulunur

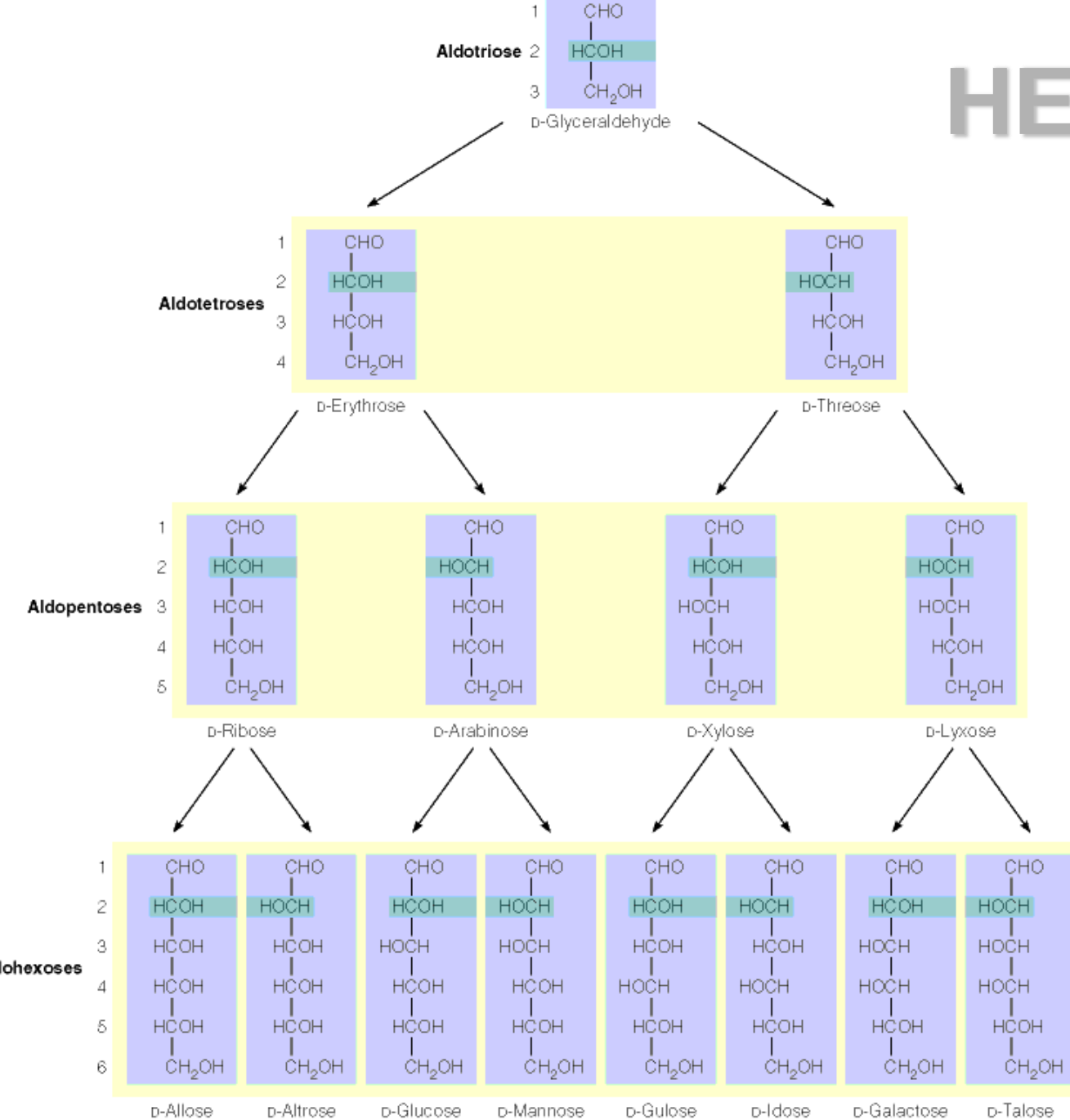


D-Mannoz

- Bitkisel kaynaklı
- Glikoproteinlerin yapısında bulunur.

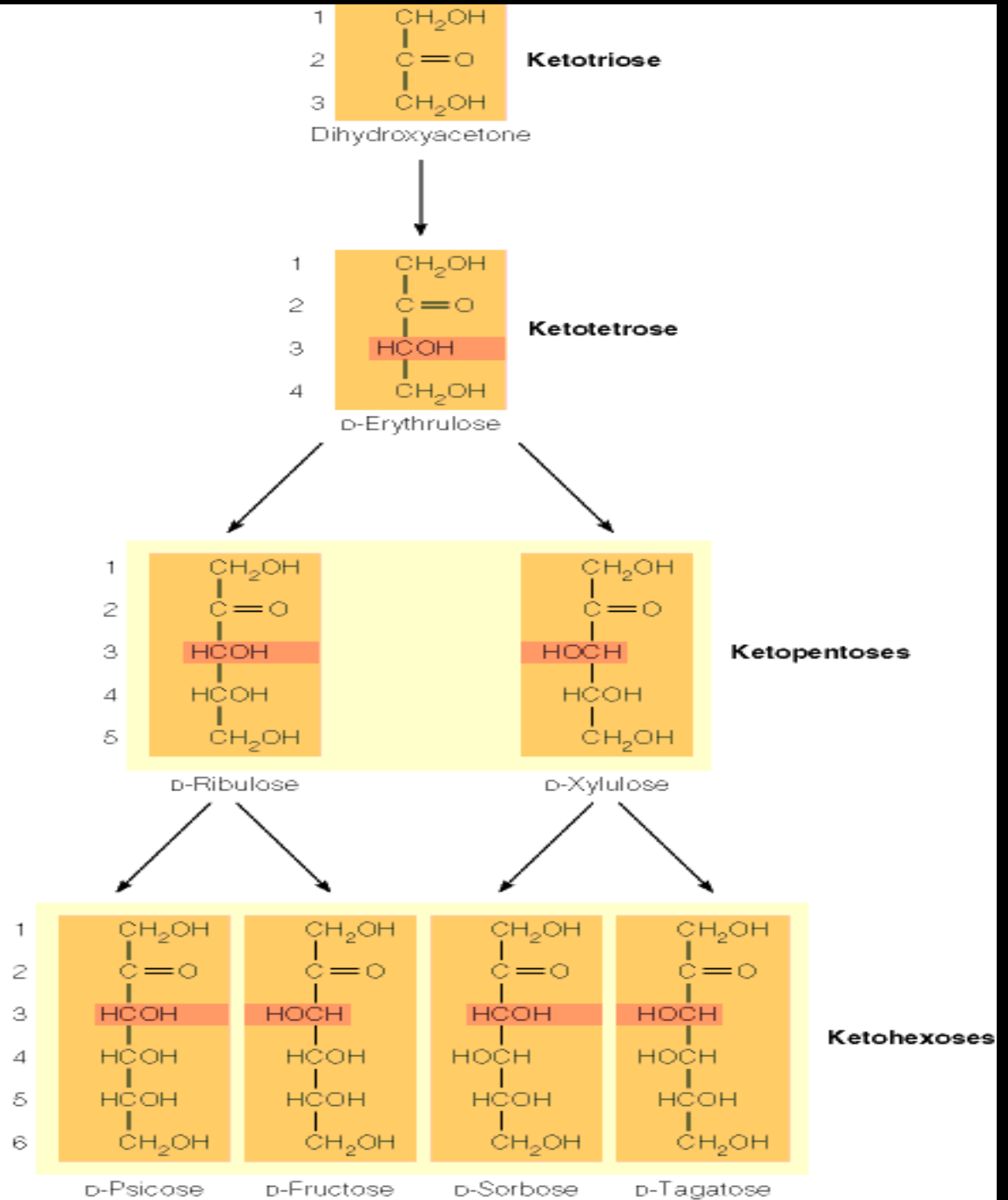


HEKSOZLAR



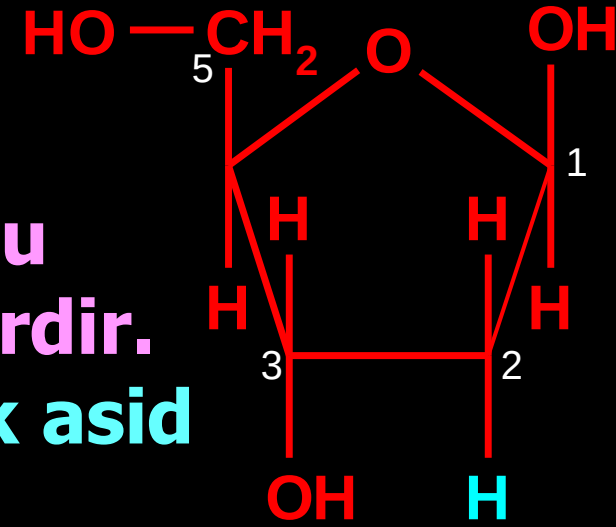
Aldoheksozlar 4
kiral C atomuna
sahiptir.
Stereoizomer
sayısı $2^4=16$

Ketoheksozlar
3 kiral C
atomuna
sahiptir.
Stereoizomer
sayısı $2^3=8$



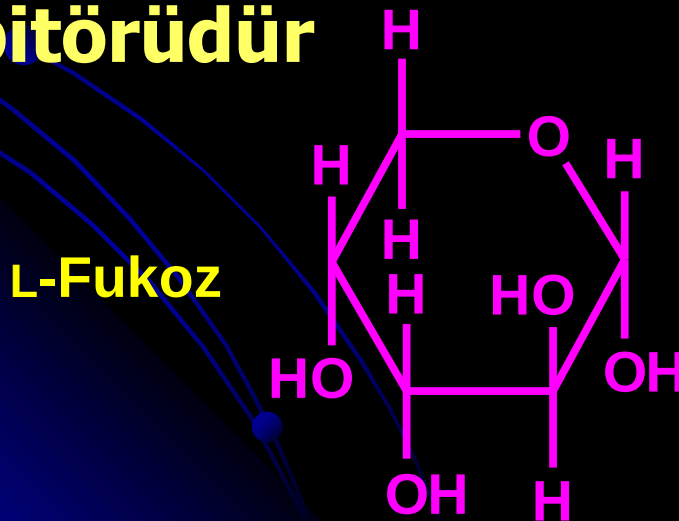
DEOKSİ ŞEKERLER

- Halka yapısındaki hidroksil grubu yerine hidrojen bulunan şekerlerdir.
- Deoksiriboz nükleotid ve nükleik asid yapısında yer almaktadır.

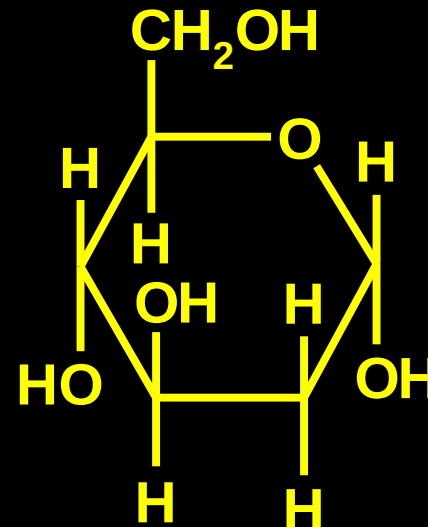


2-Deoksi-D-riboz

- L-Fukoz glikoproteinlerde bulunmaktadır.
- Deoksiglukoz, glukoz metabolizması inhibitörüdür



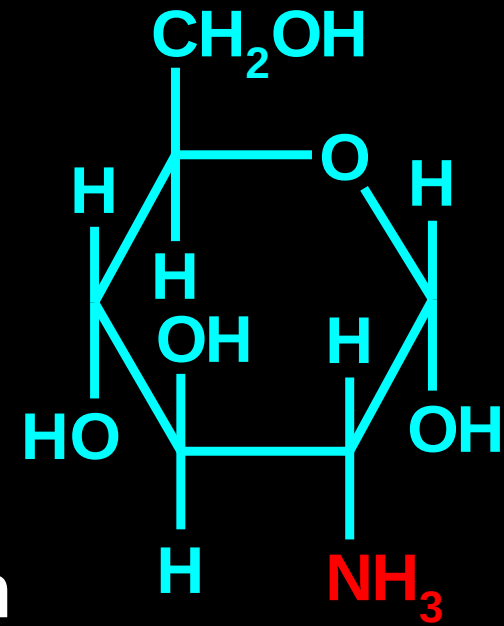
L-Fukoz



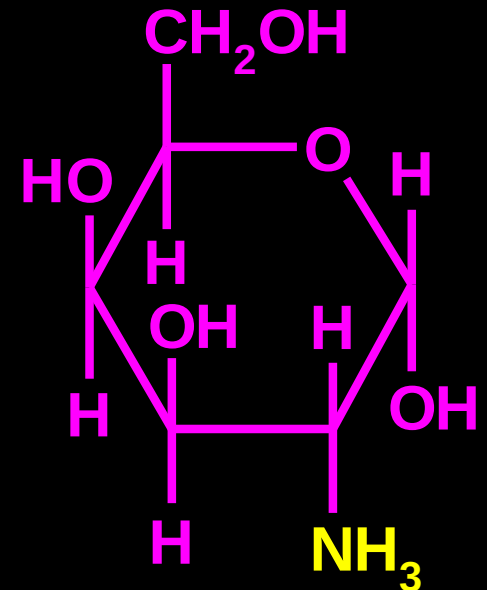
2-Deoksiglukoz

AMİNO ŞEKERLER (HEKSOZAMİNLER)

- **D-Glukozamin**, D-galaktozamin ile **D-mannozamin**, glikoprotein, gangliozyd ve **glikoaminoglikanların** yapısında bulunurlar.



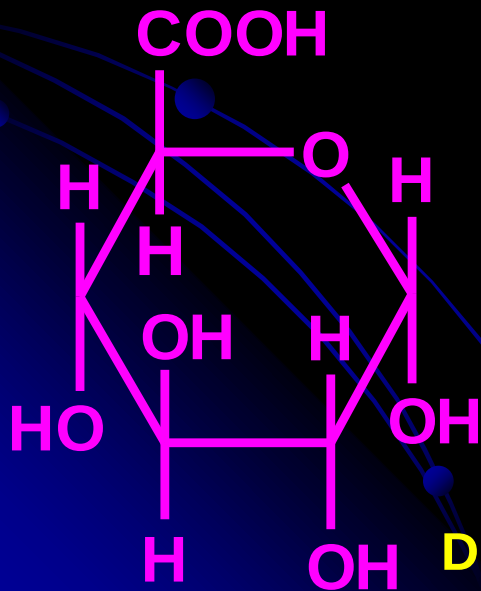
D-Glukozamin



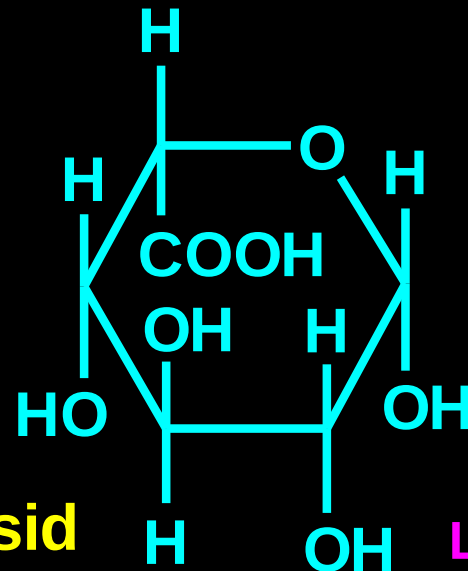
D-Galaktozamin

- **Antibiyotiklerde** amino şekerler yer almaktadır.

- Glukozun karboksilik asid türevi olan **D-glukuronat** ve **L-idüronat** fizyolojik önem taşımaktadır.
- Glikozaminoglikanların** yapısal bileşeni olan **D-glukuronat**, glukuronat türevi bileşiklerin sentezinde kullanılır.
- Glikozaminoglikanların** yapısında **L-idüronat** bulunmaktadır.



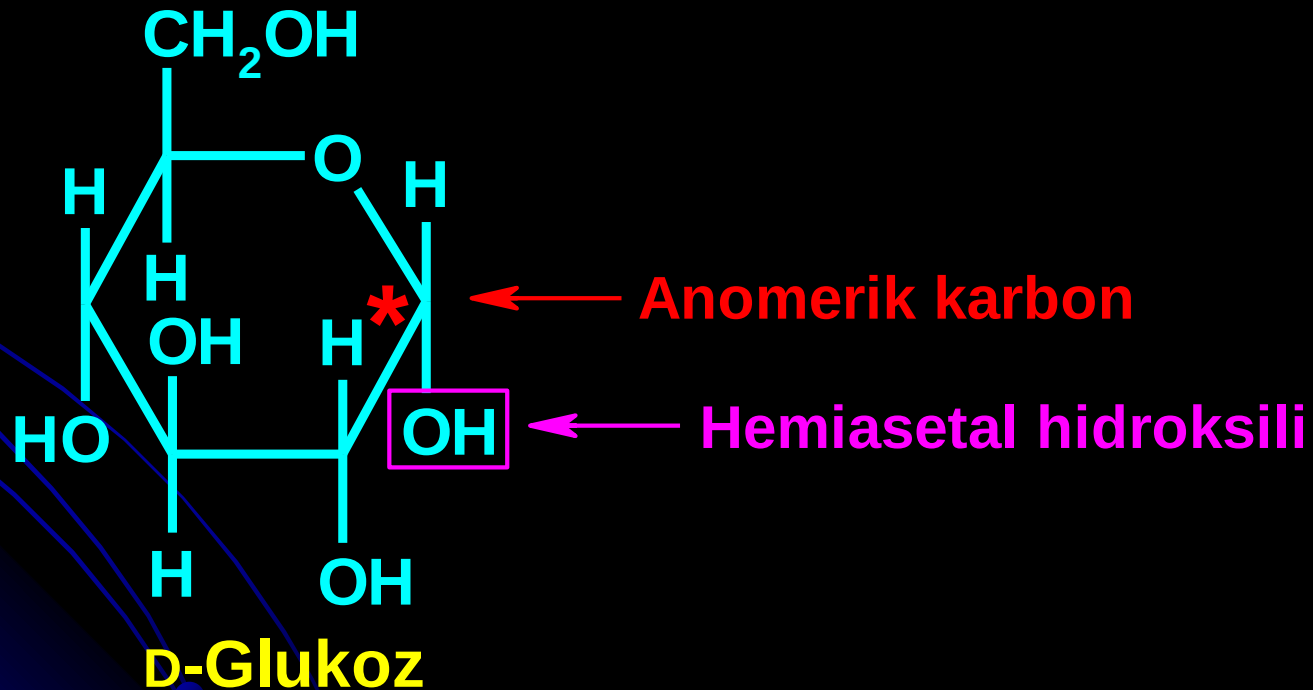
D-Glukuronik asid



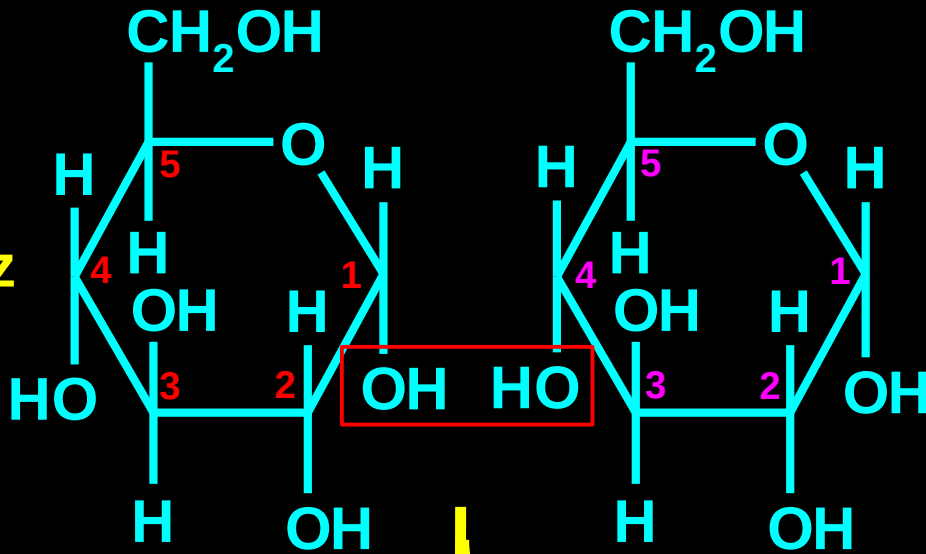
L-İduronik asid

GLİKOZİDLER

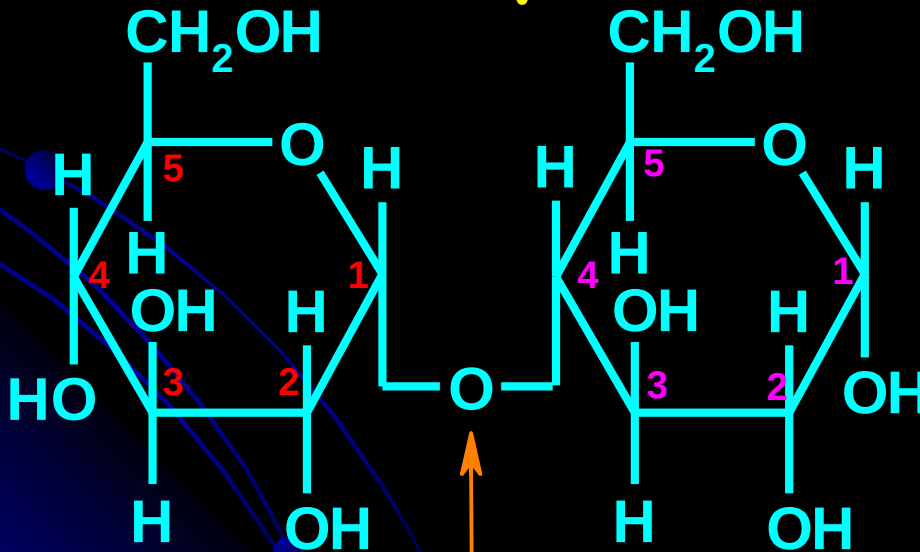
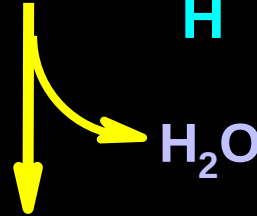
- Bir monosakkaridin **anomerik karbon atomunun** hidroksil grubu ile bir monosakkarid veya bir başka bileşik (**aglikon**) **glikozidleri** oluşturur.



D-Glukoz

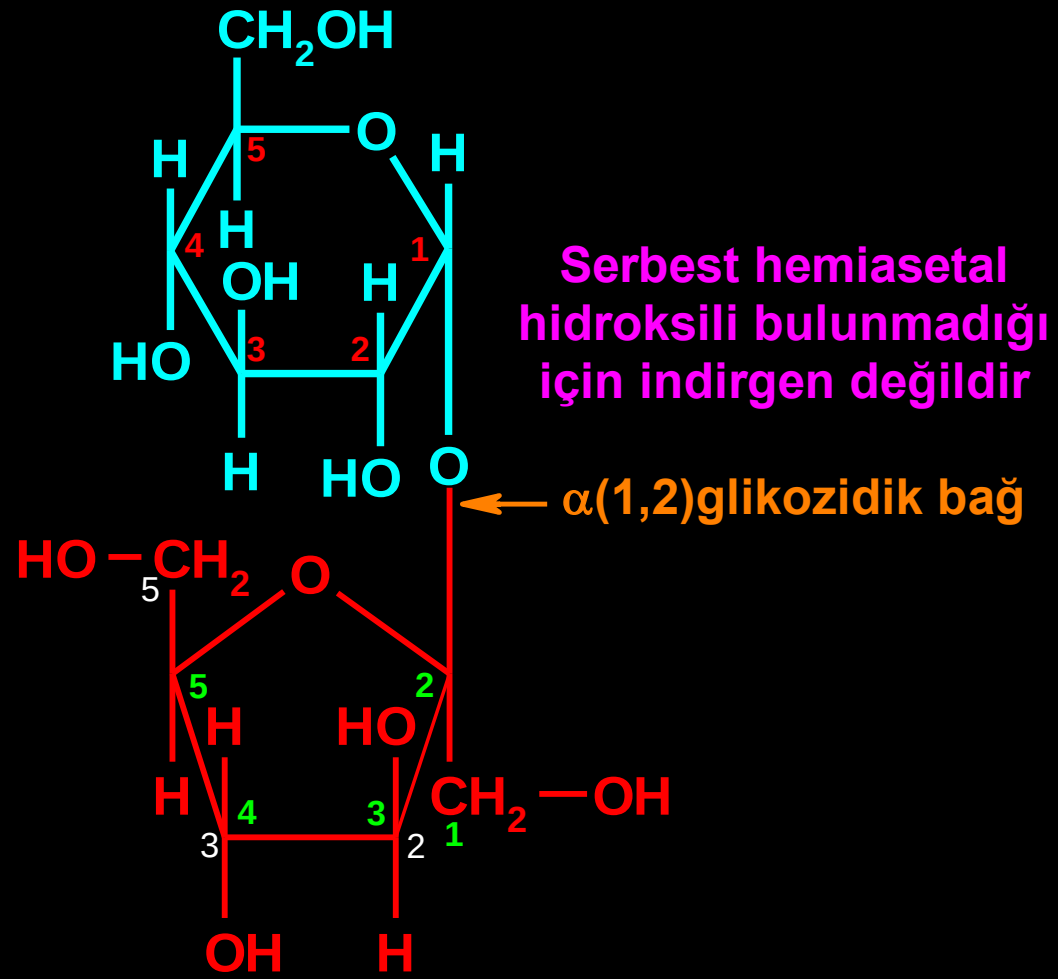
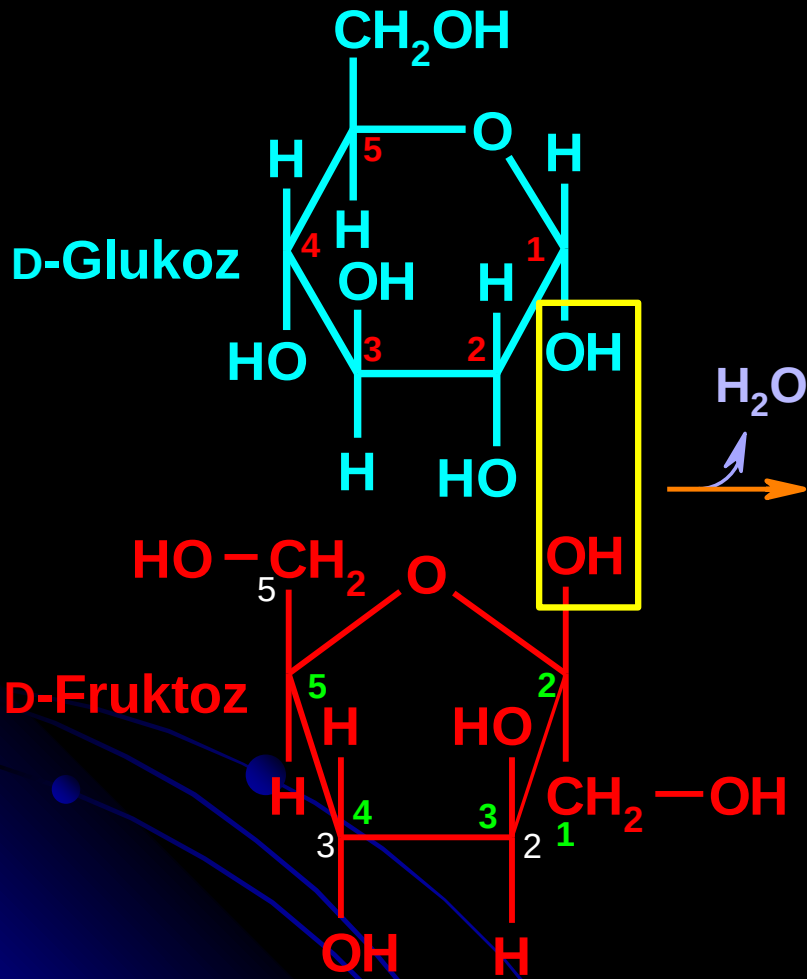


D-Glukoz



$\alpha(1,4)$ glikozidik bağ

Serbest hemiasetal
hidroksili bulunduğu
için indirgendir

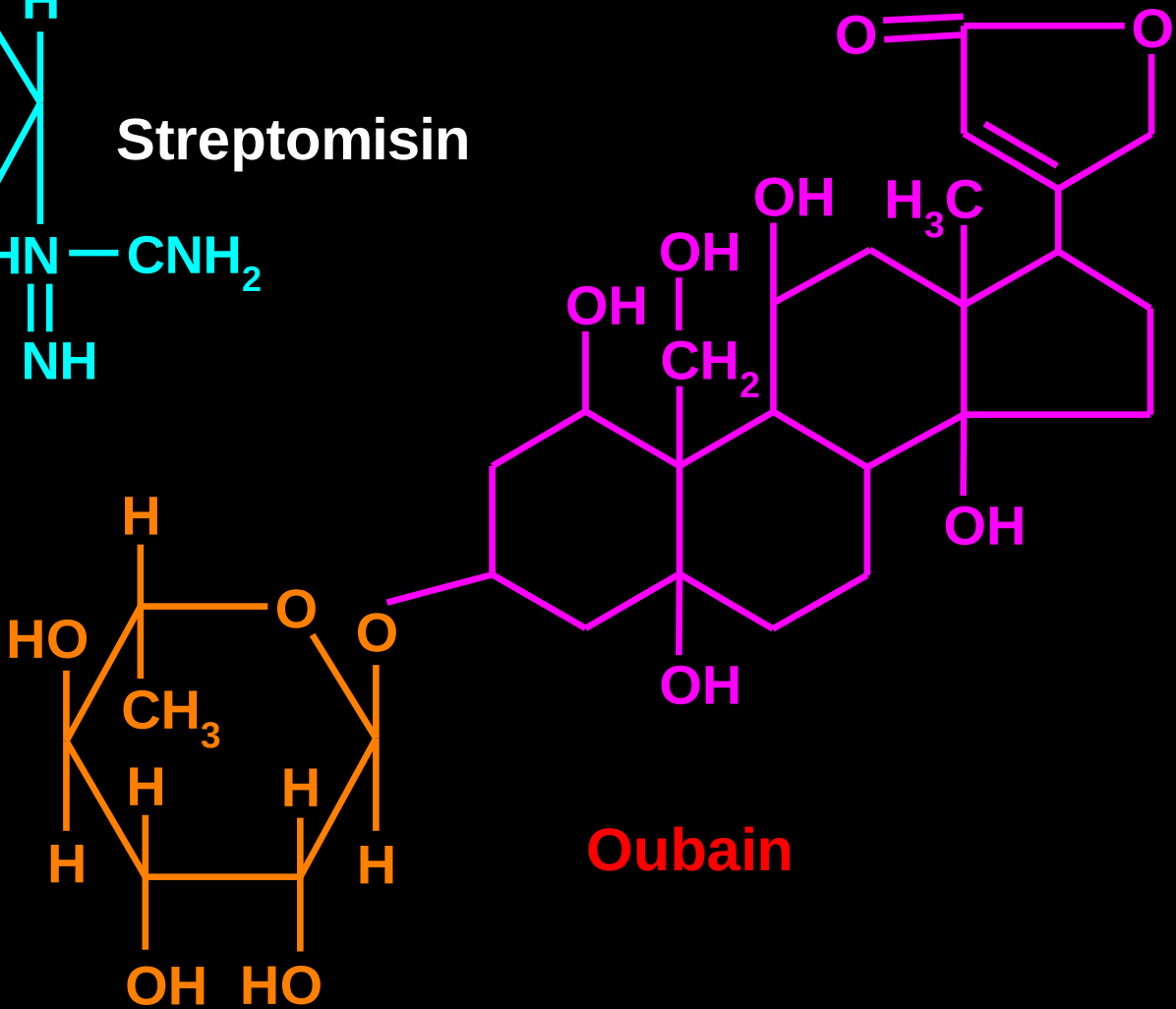
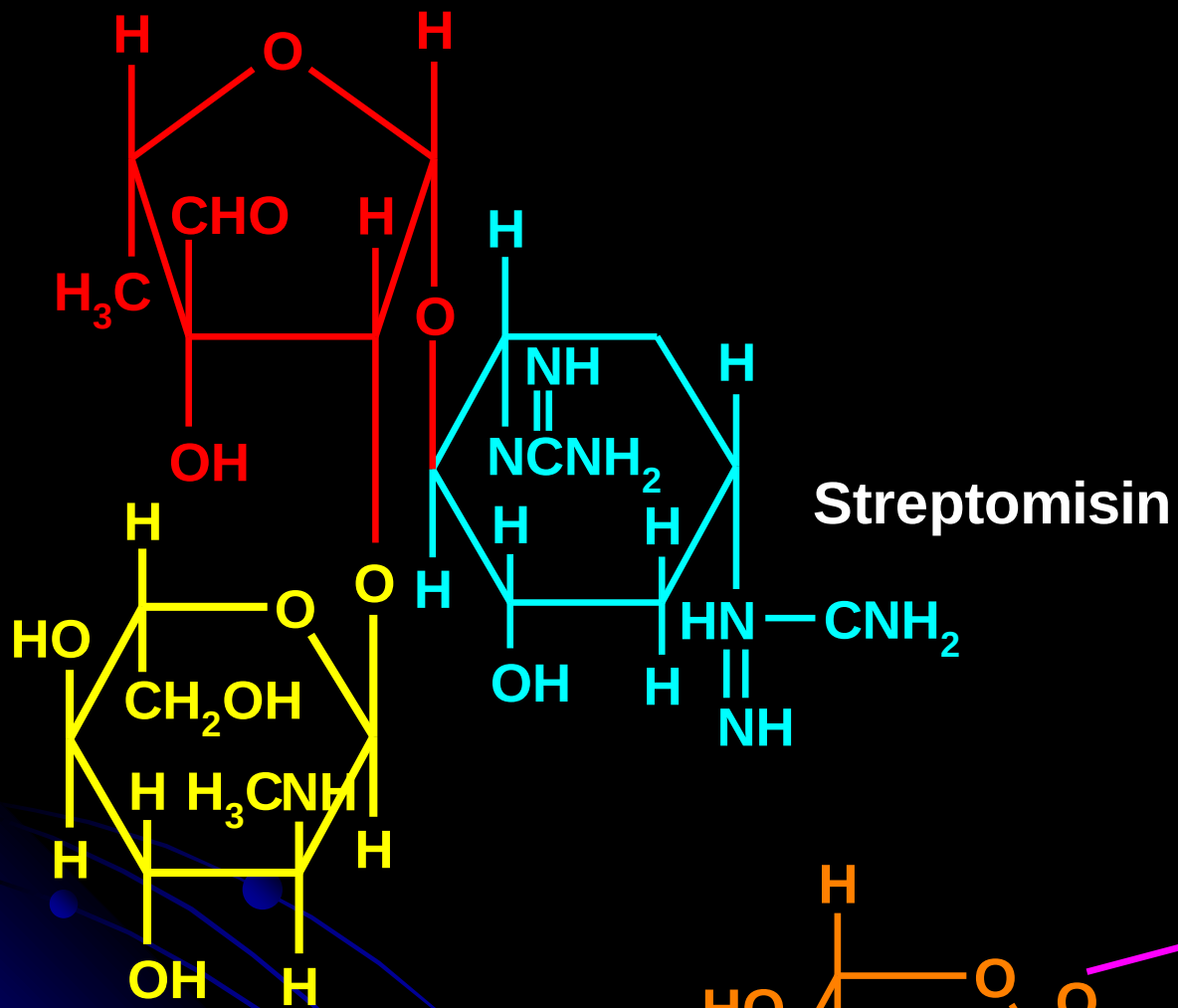


Bir çok doğal bileşiğin ve ilacın yapısında glikozidler yer almaktadır.

Aglıkan olarak **steroid** yapı taşıyan **kardiyak glikozidler** kalp üzerinde etkili olmaktadır.

Hücre membranında **Na⁺-K⁺ ATPaz inhibitörü** olan **oubain** bir glikoziddir.

Bir glikozid olan **streptomisin** **antibiyotik** olarak kullanılmaktadır.

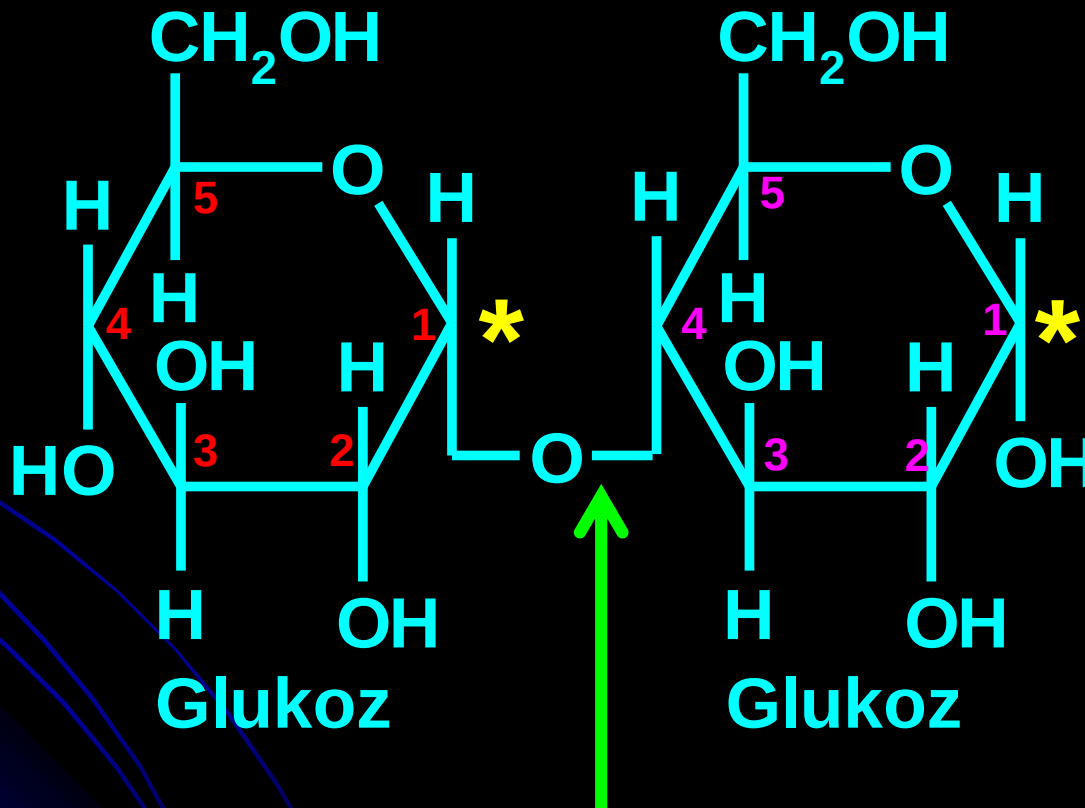


DİSAKKARİDLER

- Bir monosakkaridin, bir diğer monosakkaridin hidroksil grubuna **glikozidik bağ** ile bağlanması sonucu **disakkaridler** oluşur.
- Fizyolojik önem taşıyan disakkaridler arasında **maltoz** ve **sellobioz** (**glukoz+glukoz**), **laktoz** (**glukoz+galaktoz**) ve **sakkaroz** (**glukoz+fruktoz**) bulunmaktadır.

Maltoz

- Nişastanın hidrolizi sonucu oluşan maltoz, iki D-glukozun α -glukozidik bağ ile bağlanması sonucu meydana gelmektedir.

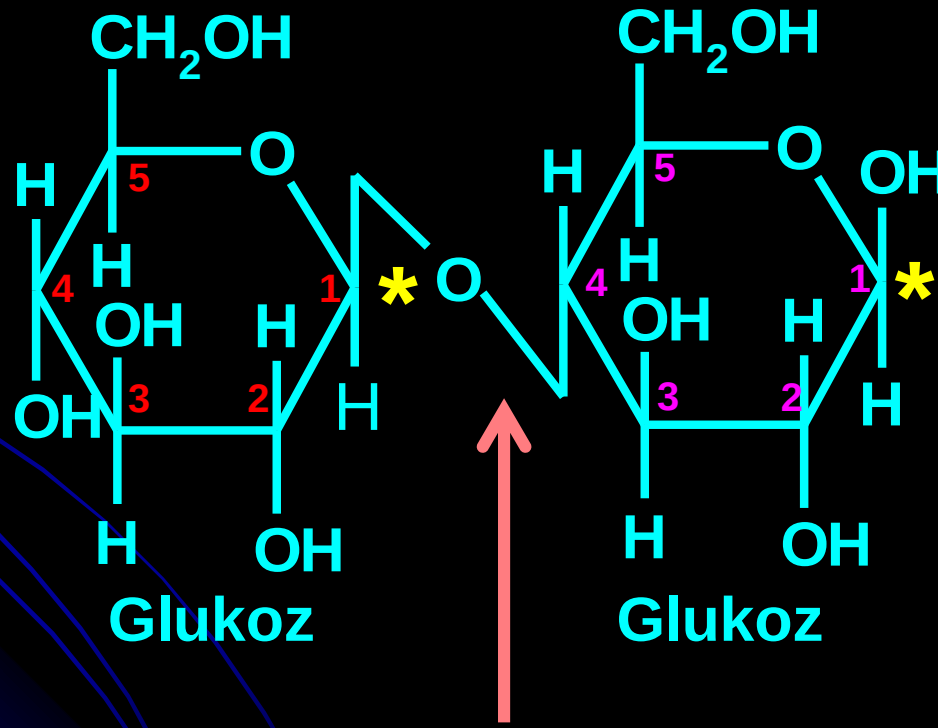


Maltoz

$\alpha(1,4)$ glukozidik bağ

Sellobioz

- Bitki polisakkaridi olan **sellüloz**un hidroliz ürünü olan **sellobioz**, β -glukozidik bağ ile bağlı iki **D-glu-koz** molekülünden meydana gelmektedir.

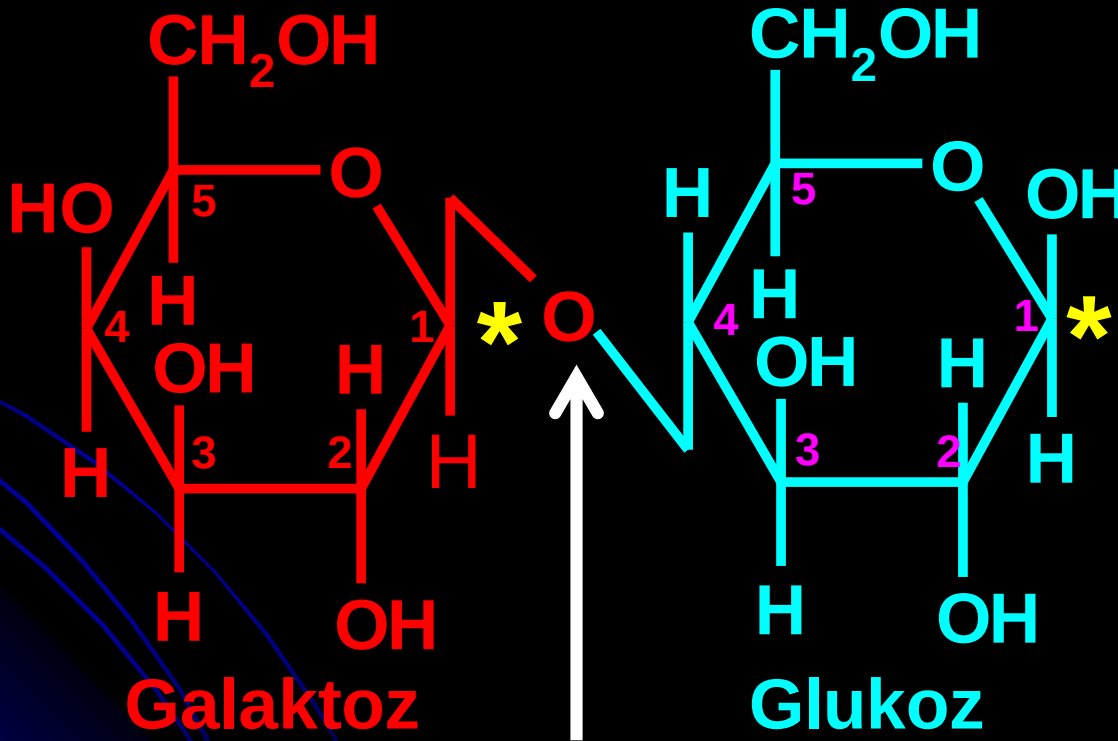


Sellobioz

$\beta(1,4)$ glukozidik bağ

Laktoz

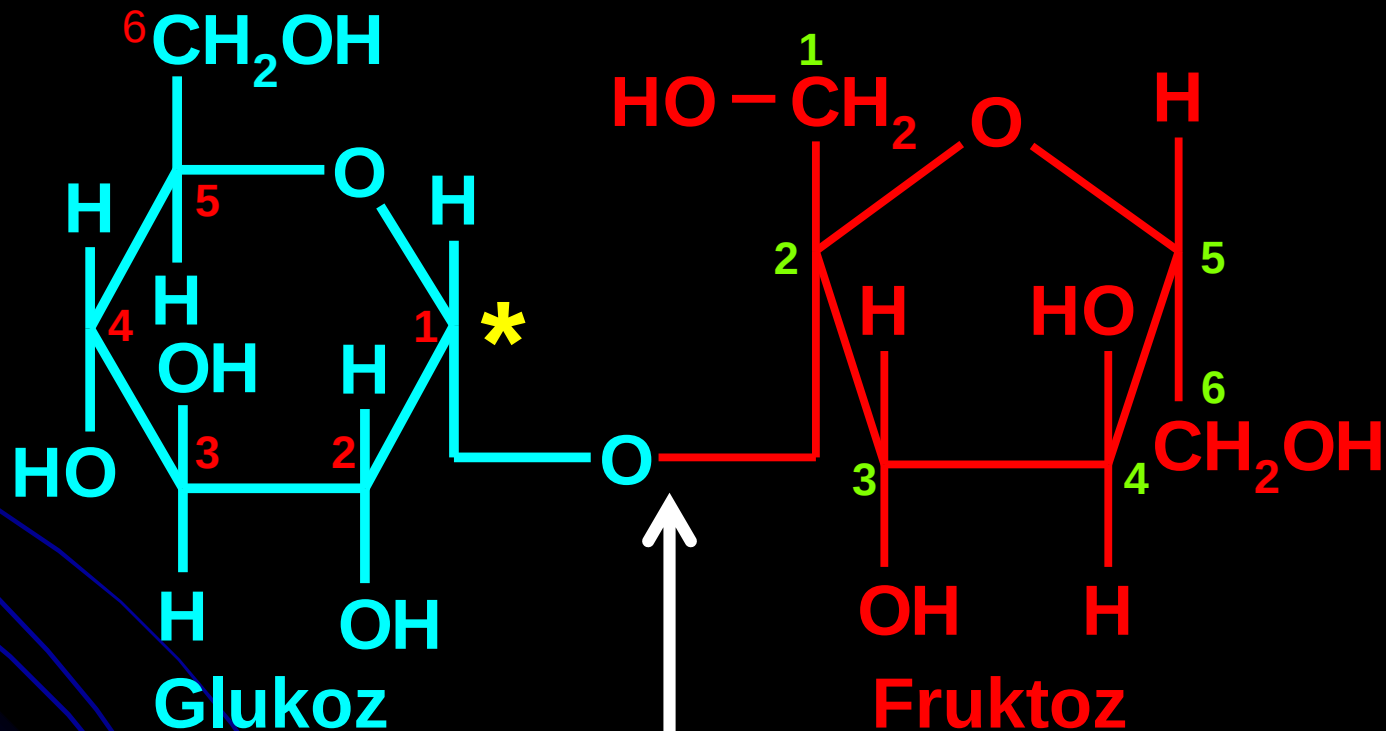
- **Süt şekeri** olarak bilinen ve sadece süt veren memelilerde sentez edilen **laktoz**, **D-galaktoz** ve **D-glukoz** birimlerinden oluşmaktadır.



$\beta(1,4)$ glukozidik bağ

Sakkaroz

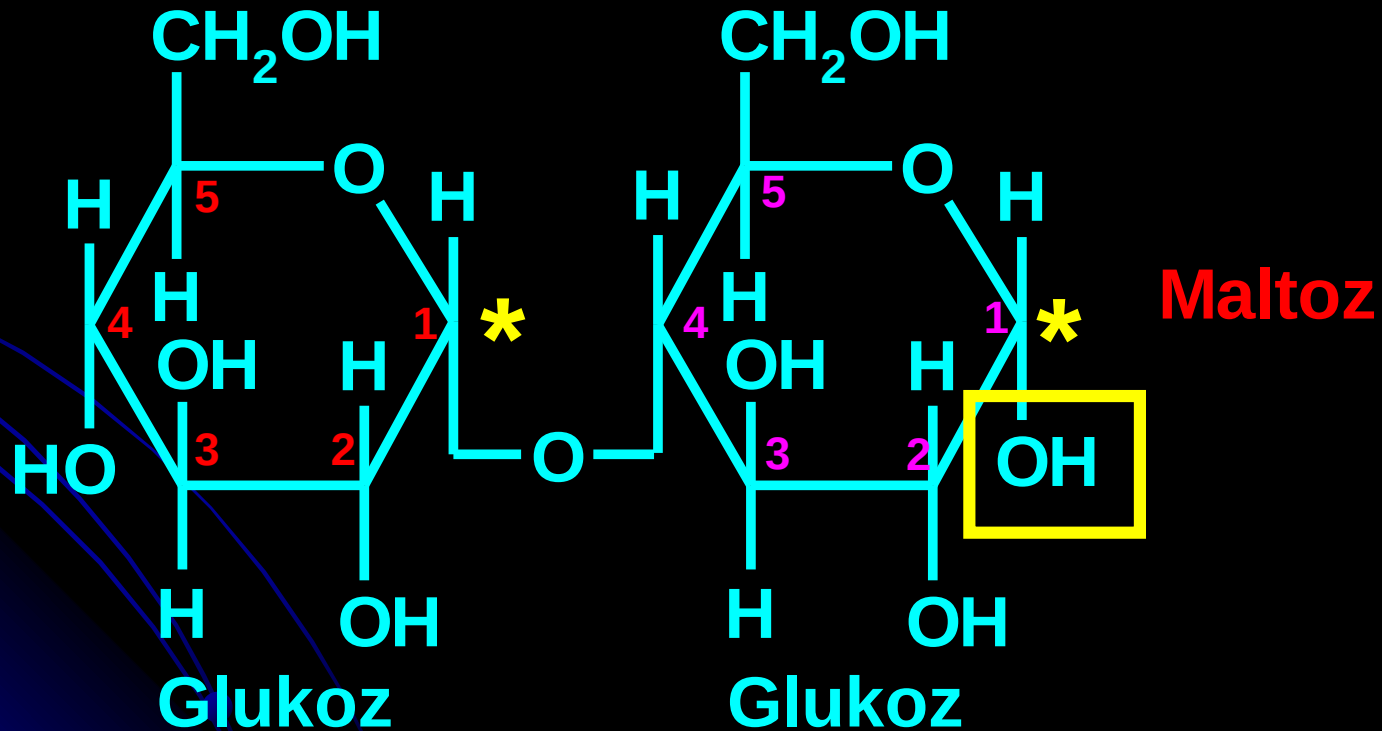
- Doğada en yaygın disakkarid olan sakkarozun monosakkaridleri **D-glukoz** ve **D-fruktoz**dur.

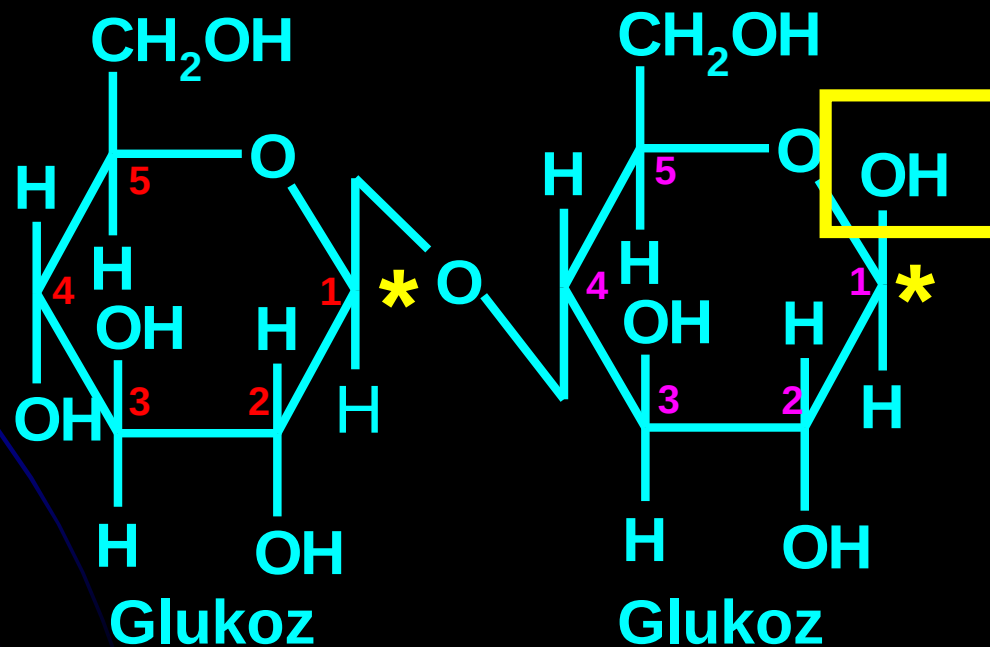
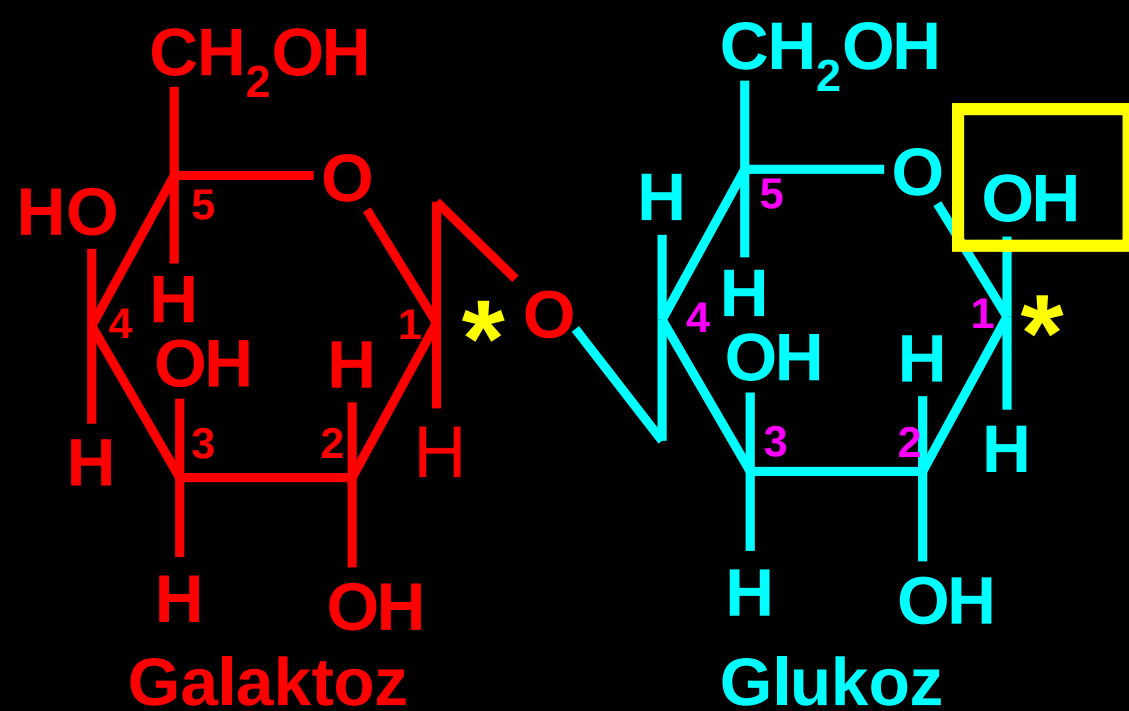


$\alpha(1,2)$ glukozidik bağ

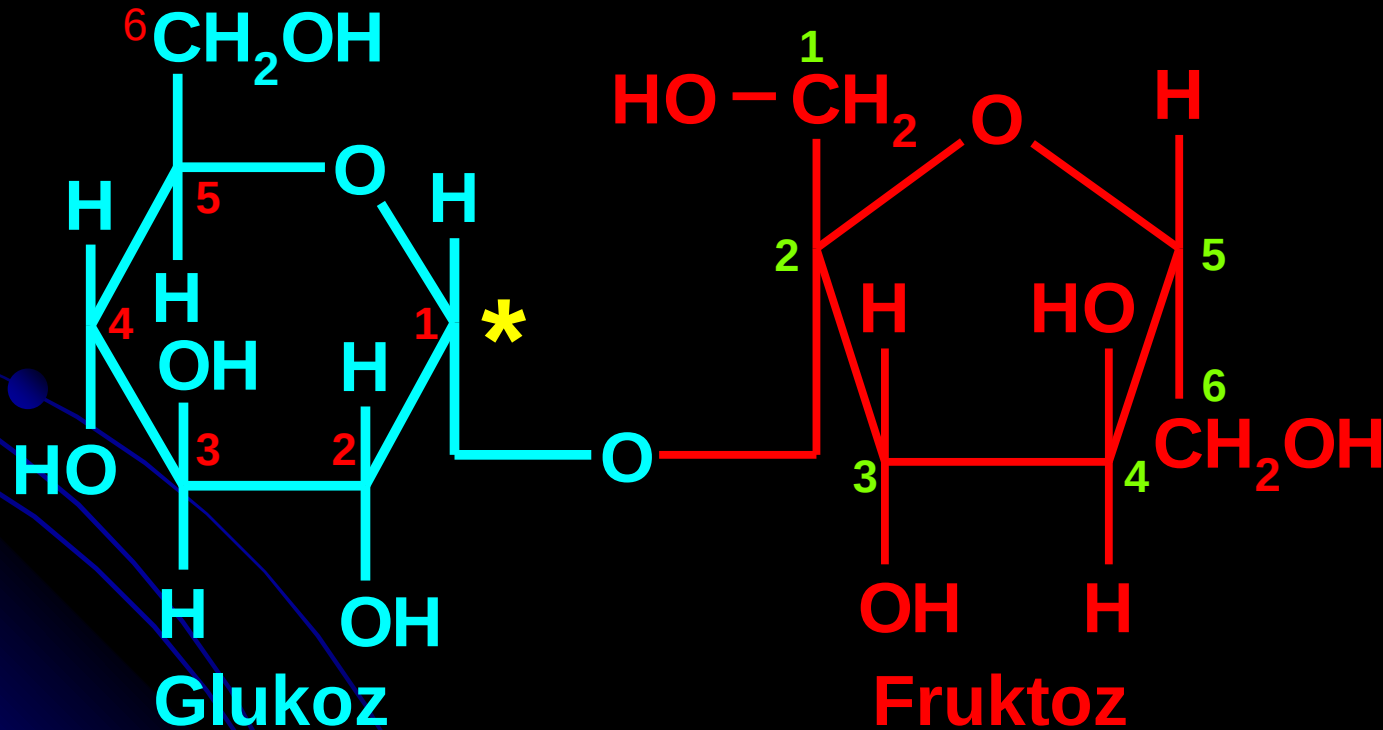
Disakkaridlerin tepkimeleri

Yarı asetal hidroksili serbest olan disakkaridler (maltoz, **laktöz**, **sellobioz**) monosakkaridlerin tepkimelerini vermektedir.





Yarı asetal hidroksili serbest olmayan disakkaridler (sakkaroz) monosakkaridlerin tepkimelerini vermemektedir.



Sakkaroz

Bazı önemli disakkaritler

Disaccharide	Structure	Natural Occurrence	Physiological Role
Sucrose	$\text{Glc}\alpha(1\rightarrow2)\text{Fru}\beta$	Many fruits, seeds, roots, honey	A final product of photosynthesis; used as primary energy source in many organisms
Lactose	$\text{Gal}\beta(1\rightarrow4)\text{Glc}$	Milk, some plant sources	A major animal energy source
α,α -Trehalose	$\text{Glc}\alpha(1\rightarrow1)\text{Glc}\alpha$	Yeast, other fungi, insect blood	A major circulatory sugar in insects; used for energy
Maltose	$\text{Glc}\alpha(1\rightarrow4)\text{Glc}$	Plants (starch) and animals (glycogen)	The dimer derived from the starch and glycogen polymers
Cellobiose	$\text{Glc}\beta(1\rightarrow4)\text{Glc}$	Plants (cellulose)	The dimer of the cellulose polymer
Gentiobiose	$\text{Glc}\beta(1\rightarrow6)\text{Glc}$	Some plants (e.g., gentians)	Constituent of plant glycosides and some polysaccharides

Disakkaritleri Birbirinden Ayıran Özellikler

1) Disakkariti oluşturan monomerlerin tipi ve stereokonfigürasyonu

2) Bağlantının yapıldığı karbonlar

En genel olanı $1 \rightarrow 1$ (trehalozdaki gibi), $1 \rightarrow 2$ (sukrozdaki gibi), $1 \rightarrow 4$ (laktoz, maltoz ve sellobiozdaki gibi) ve $1 \rightarrow 6$ (gentiobiozdaki gibi) bağlantılarıdır. En azından şekerlerden birinin anomerik karbonundaki Oh bağa katılmaktadır.

POLİSAKKARİDLER

- Aynı monosakkaridler **homopolisakkaridleri**, farklı monosakkaridler ise **heteropolisakkaridleri** oluşturmaktadır.
- Bitki ve mantarlarda bulunan **nişasta** ve selüloz ile hayvanlardaki **glikojen**, **glukoz** homopolisakkarididir.
- Böceklerin kabuklarında yer alan **kitin**, **N-asetil-D-glukozamin** homopolisakkarididir.

DEPO POLİSAKKARİTLERİ

- Temel moleküller, bitkilerdeki nişastanın ve hayvanlardaki ve mikroorganizmalardaki glikojenin bileşeni olan;

AMİLOZ ve AMİLOPETİN

- Hem nişasta hem de glikojen hücreler içinde granüller halinde depolanır.
- Nişasta hemen hemen tüm bitkilerde bulunur. Ancak baklagillerin tohumları, tuberler ve olgunlaşmamış meyveler özellikle nişasta bakımından zengindir
- Glikojen hayvanlarda karaciğerde depolanır, kas dokusunda da bol bulunur.

Amiloz, amilopektin ve glikojen hepsi α -D glukopiranoz polimeridir.

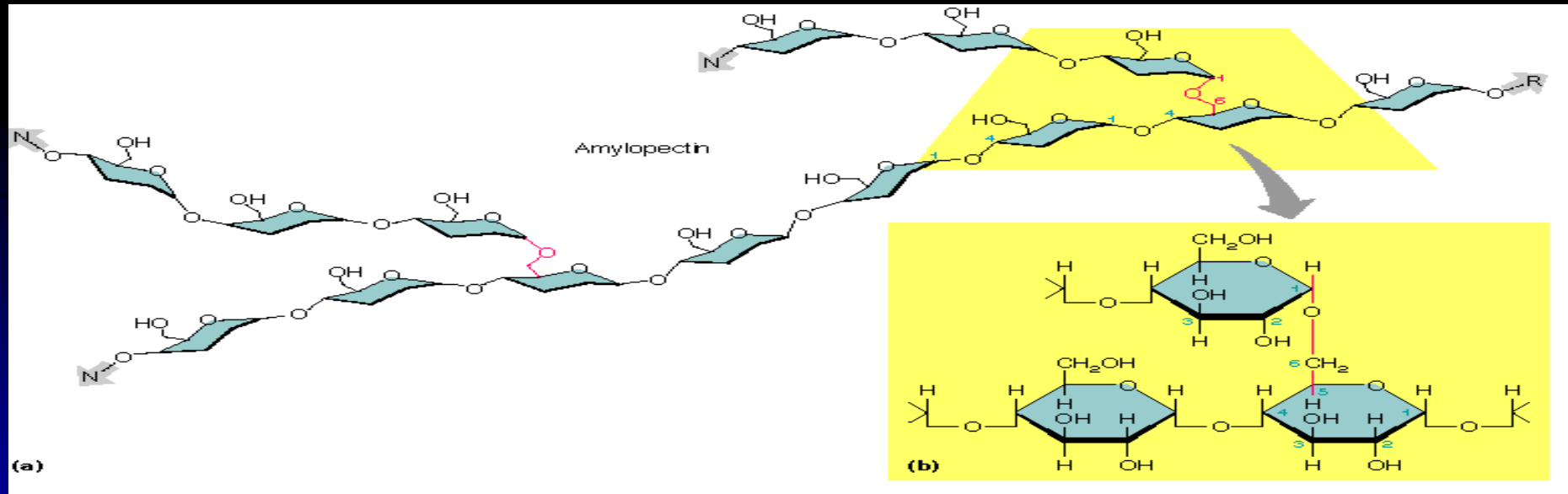
Glukanlar (glukoz polimeri) adı verilen homopolisakkaritler sınıfındadırlar.

Bu üç polimerin tek farkı glukoz kalıntıları arasındaki bağların yeridir.

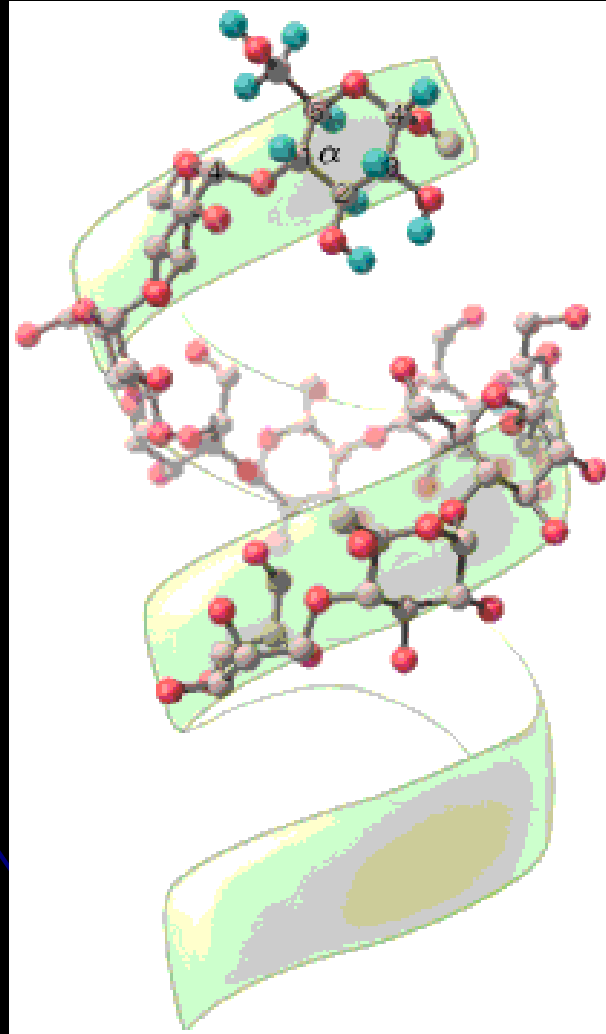
Amiloz $\rightarrow$ doğrusal bir molekül α (1 $\rightarrow$ 4) bağlarıyla bağlı

Amilopektin ve glikojen $\rightarrow$ dallanmış polimerler
 α (1 $\rightarrow$ 4) bağlarına ek olarak,
 α (1 $\rightarrow$ 6) bağları ile bağlanmış dallar içerir.

- Dalların glikojene göre daha sık ve daha kısadır. Glikojende 8 kalıpta bir dallanma görülürken, amilopektinde 10-20 kalıpta bir dallanma gözlenir.



aki basit ve sürekli primer yapı,
e kalıcı bir sekonder yapı kazandırır



Glukoz kalıntılarının yerleşimi amiloza **SARMAL** bir yapı kazandırır (Büyük oluktaki H bağları bu yapıyı sağlamlaştırır)

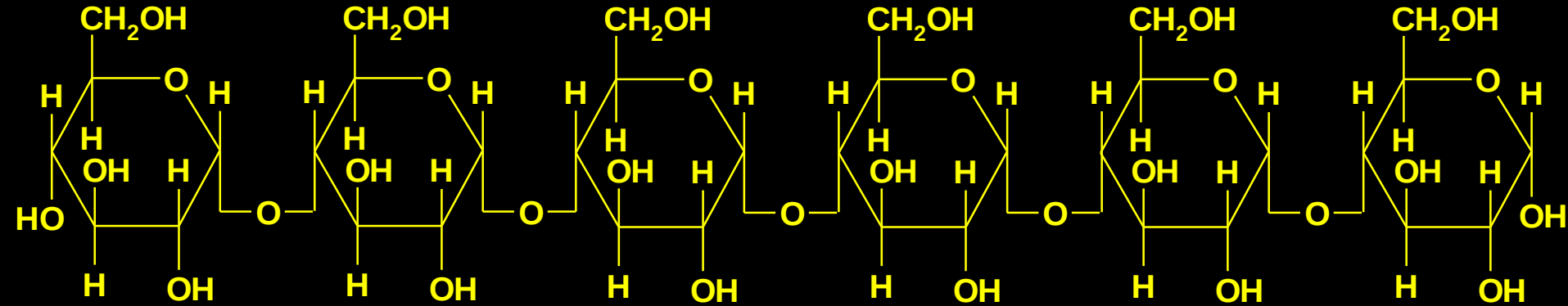
Amilopektin ve glikojendeki dallanma sarmal yapının oluşumunu **engeller**.

Mono ve disakkaritler depolanamaz, çünkü küçük moleküller olduklarından difüzyonları kolay ve hızlı! Ayrıca hücredeki miktarları çok artacak olursa ozmotik basınç artar ve bu durum çoğu zaman zararlıdır.

Bu nedenle polimerize edilip saklanır, glukozu **gereksinim duyulduğunda** polimer spesifik olarak kesilerek parçalanır.

Nişasta

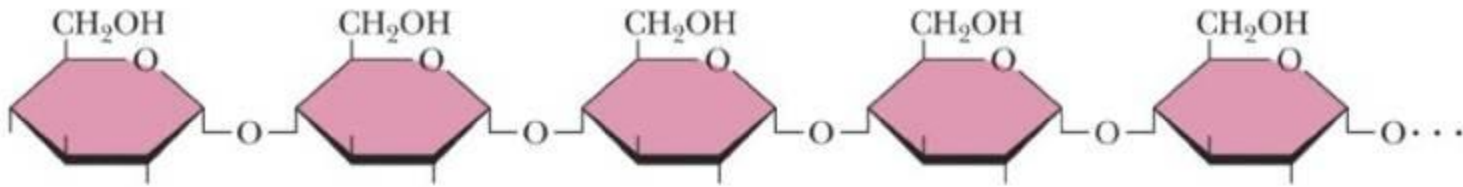
- Nişasta $\alpha(1,4)$ glukozidik bağ ile bağlı **500-2 000** glukozdan meydana gelmektedir.



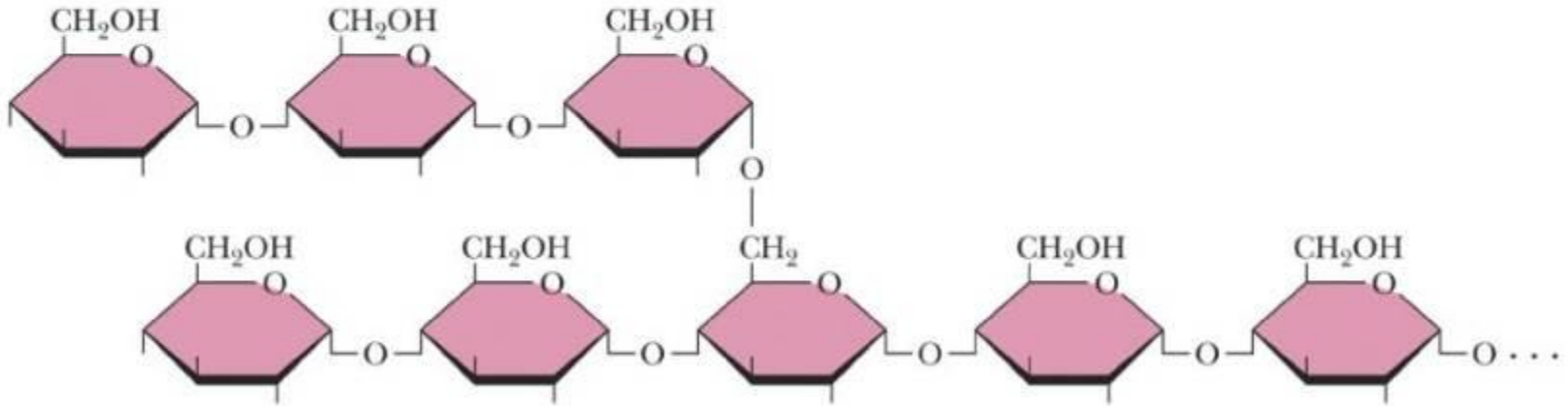
NİŞASTA

- Bitki hücrelerinde nişasta, **amiloz** ve **amilopektin** şeklinde granüllerde depolanmaktadır.
- Amiloz düz zincir şeklinde, amilopektin ise dallı yapıya sahiptir.

Nişasta, bitki hücrelerindeki depo homopolisakkarittir; ***amiloz*** ve ***amilopektin*** olmak üzere iki tip glukoz polimeri içerir



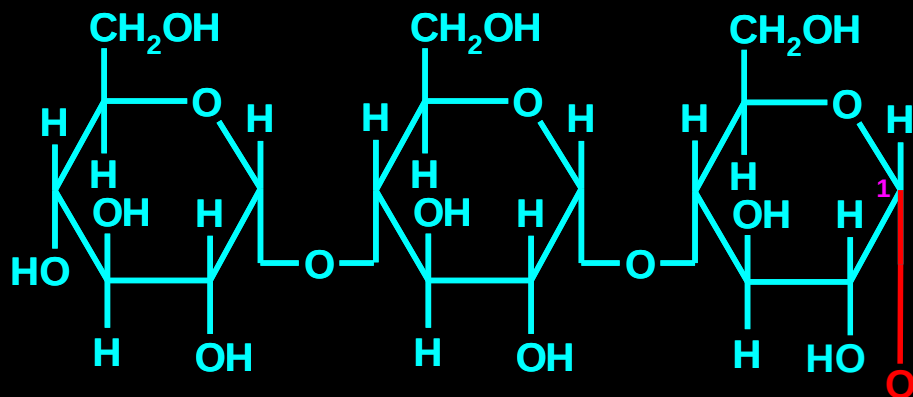
Amylose



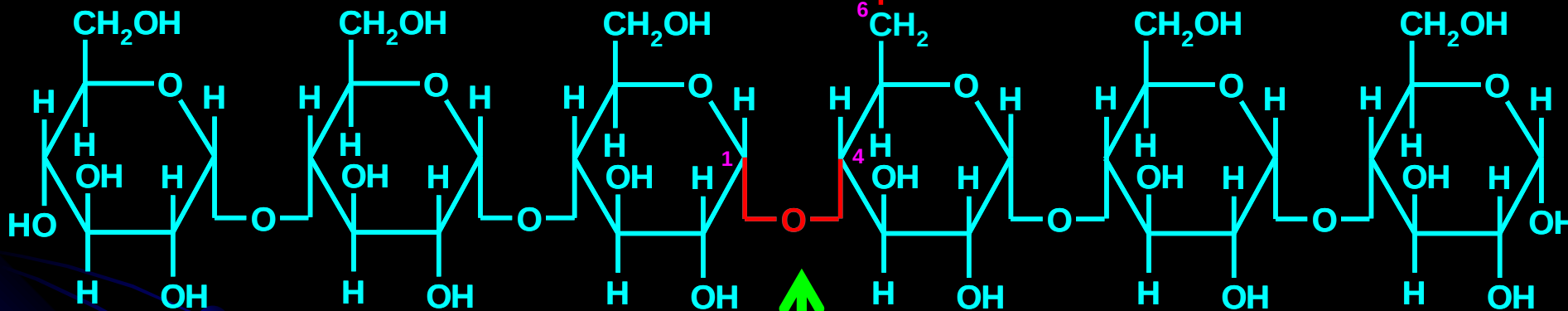
Amylopectin

Glikojen

- **Glukoz** birimlerinin ileri derecede dallı polimeri olan **glikojen**, hayvan ve bakterilerde bulunur.
- Yaklaşık 120 000 glukozdan oluşan **glikojen**, sitoplazmik granüllerde sentez ve yıkımında görevli enzimler ile birlikte yer almaktadır.
- α -1,4-glikozidik bağ ile bağlı α -D-glukoz moleküllerinin, dallanma bölgelerinde α -1,6 glikozidik bağlarla bağlanması sonucu **glikojenin** dallı yapısı oluşur.



← **$\alpha(1,6)$ glukozidik bağ**



$\alpha(1,4)$ glukozidik bağ

GLİKOJEN

- Memelilerde beslenmeye bağlı olarak **karaciğer** ağırlığının **%10**, **kas** ağırlığının ise **%2** kadarı **glikojendir**.
- Kas **glikojeni**, **kas kasılması** sırasında **ATP** sentezi için yakıt olarak kullanılır.
- **Uzun süreli açlıkta** **karaciğer glikojen** miktarı önemli oranda azalır.
- **Kısa süreli açlıktan** etkilenmeyen kas **glikojen** miktarında **egzersiz** sonrasında azalma görülür.

YAPISAL POLİSAKKARİTLER

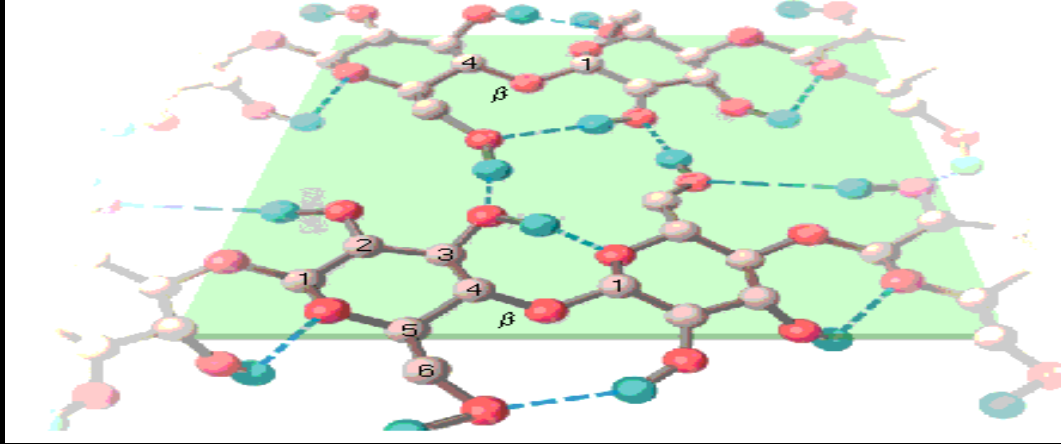
Bitkilerde keratin, kollajen gibi ipliksi protein yapılar yer almaz. Bunun yerine çok özel polisakkaritler bulunur. Hayvanlar her iki tip maddeyi de içerirler

SELÜLOZ

Odunsu ve lifli bitkilerin (ağaç ve çalılarının) ana polisakkariti olan selüloz biyosferde en bol bulunan polimerdir.

Amiloz gibi doğrusal bir D-glukoz polimeri (dolayısıyla glukan sınıfından bir polimer)dir.

Selülozda şeker kalıntıları β (1 $\rightarrow$ 4) bağlarıyla birbirine bağlıdır



Nişastanın amilozundan **farklı!!!**

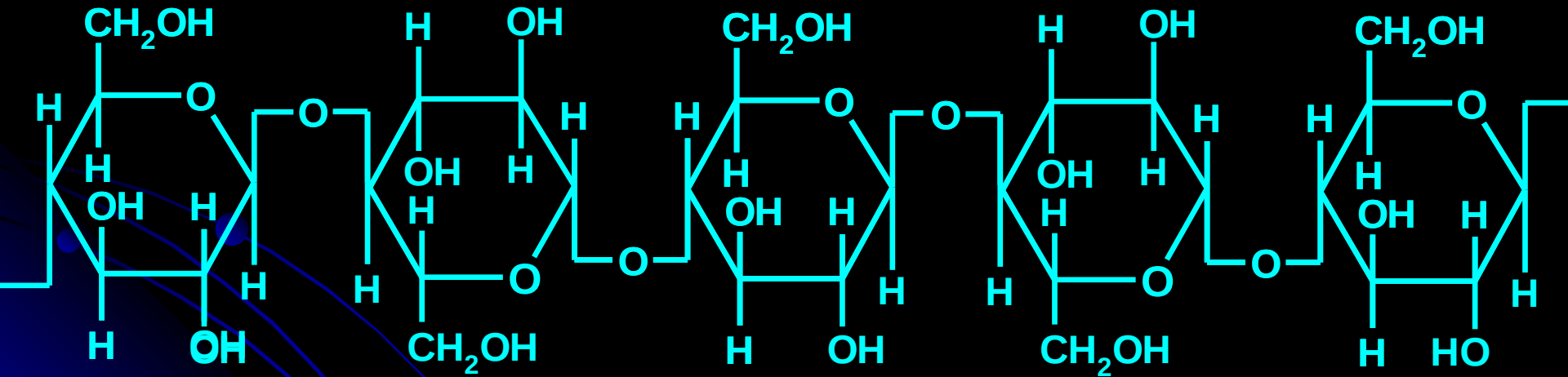
Bu küçük farklılık sonuçta iki molekül arasında büyük farklılıklar yaratır:

Sekonder yapı üzerindeki etkisi

Hidroliz enzimlerine
cevabı

Selüloz

- Bitki hücre duvarı polisakkaridi olan **selüloz** yapısında < 3 000 glukoz bulunmaktadır.



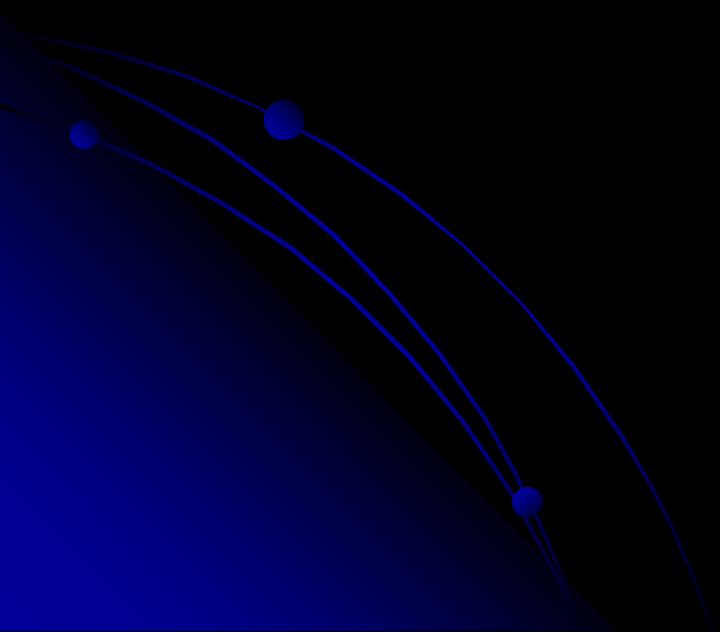
SELÜLOZ

Bitkilerde lifli kısımlar sadece selülozdan oluşmaz, ek olarak;

Ksilan: D-ksilopiranoz ile $\beta(1\rightarrow4)$ bağı oluşturan polimerler, **Glukomannan** gibi moleküller de yapıya katılırlar.

Bu polisakkaritler genel de **hemiselüloz** terimi altında gruplandırılırlar.

Bitki hücre duvarı kompleks bir yapıdadır.

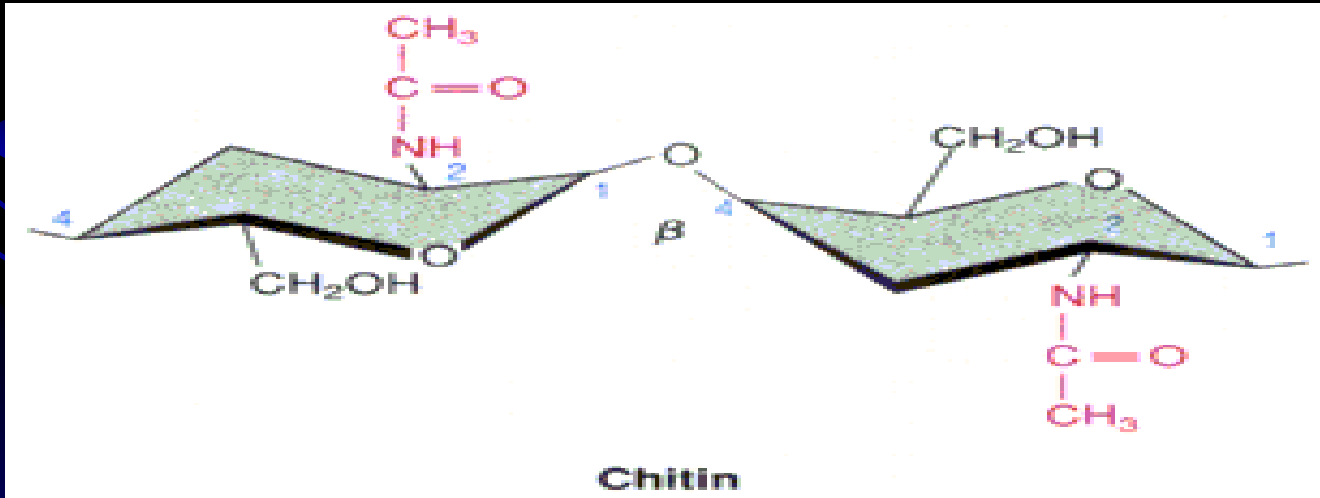


KİTİN

N-asetil- β -D-glukozamin homopolimeridir.

Selüloza yapısal olarak benzer,

farkı; her bir bakiyedeki 2 no'lu (C) atomundaki hidroksil grubu yerine asetillenmiş amino grubu geçmiştir

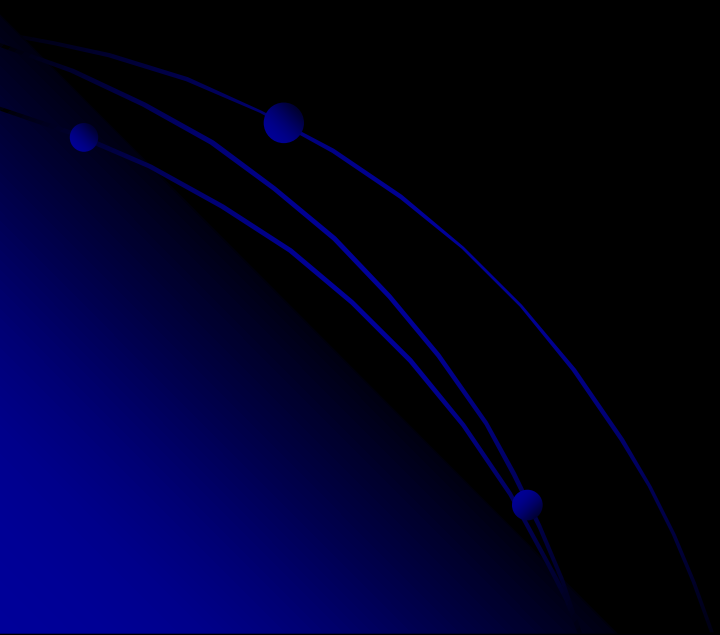


Mantarların çoğu ve alglerden bazılarında selüloz ve diğer glukanların yapıtaşı olarak;

bölünmekte olan maya hücrelerinde iki hücre arasında oluşan septumda;

YER ALIR.

Kitinin omurgasız hayvanlarda bilinen en iyi rolü: arthropodlar (eklembacaklılar) ve molluskların (yumuşakçalar) dış iskeletinde **esas yapısal materyal** olarak bulunur.



Diğer homopolisakkaritler

Agar-agar: Galaktoz ünitelerinden kurulu bir homopolisakkarit yani bir galaktandır; doğada deniz yosunlarından elde edilmektedir; bakteriyolojide kültür vasatlarının hazırlanmasında kullanılır

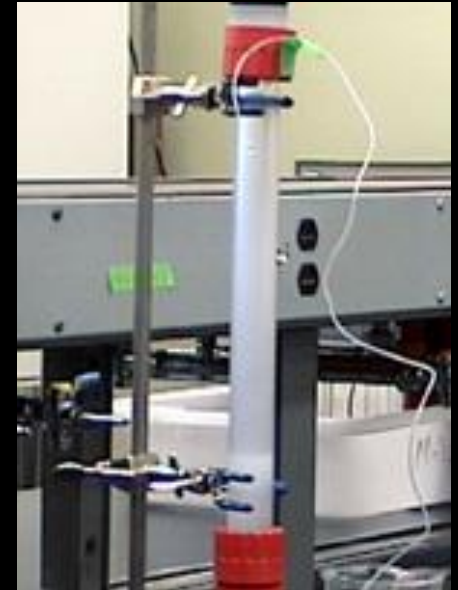
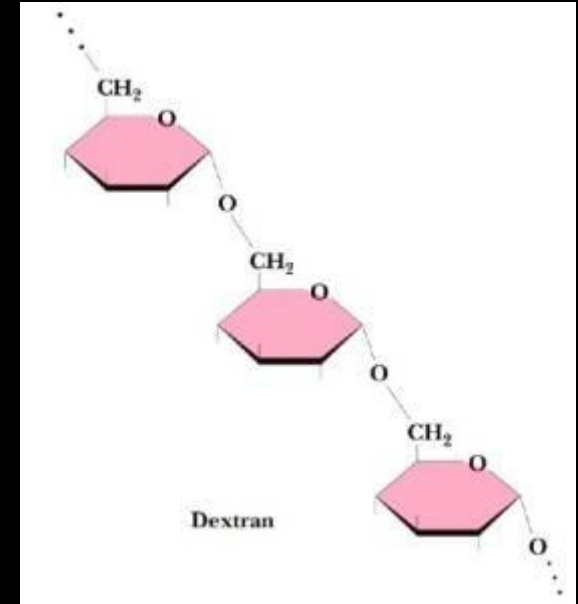
Mannanlar: Keçi boynuzunda, hindistan cevizinde, mayada, mantarlarda ve bakterilerde bulunur

Pektinler: Galakturonik asit ünitelerinin $\alpha 1 \rightarrow 6$ glikozidik bağlarının en az 200 defa tekrarlamasıyla oluşmuşlardır. Pektinler, kısmen etil alkol ile esterleştikten sonra ortamı jelleştirdiklerinden, meyve konserve cilğinde yaygın olarak kullanılırlar

Dekstranlar: Glukoz ünitelerinden oluşmuşlardır; mikroorganizmaların sakkaroz üzerine etkileri sonucu meydana gelirler

Dekstranlar, hekimlikte kan kayıplarından sonra plazma yerini tutan ya da plazma hacmini genişleten maddeler olarak, özellikle şok giderici etkileriyle önemlidirler

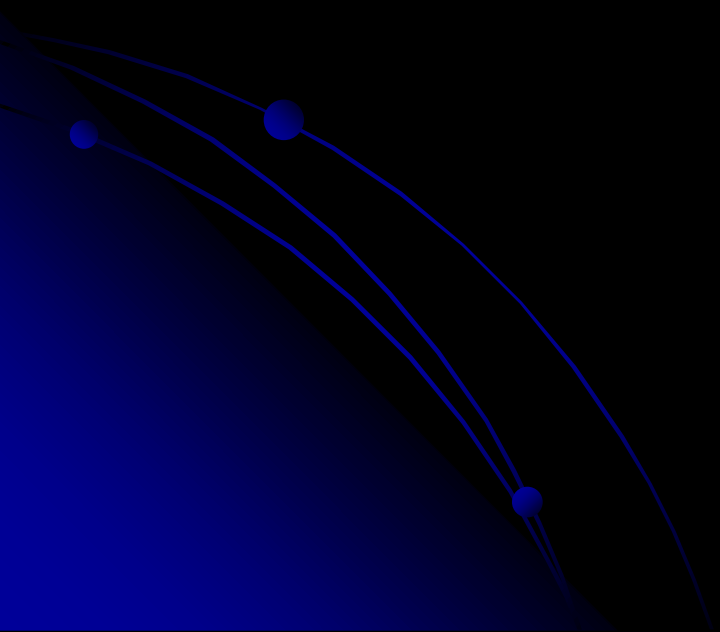
Dekstranlar, çeşitli kimyasal tekniklerle işlenerek *sephadex* ticari ismi altında laboratuvarlarda kolon kromatografisi ve jel filtrasyon tekniklerinde sıkça kullanılırlar



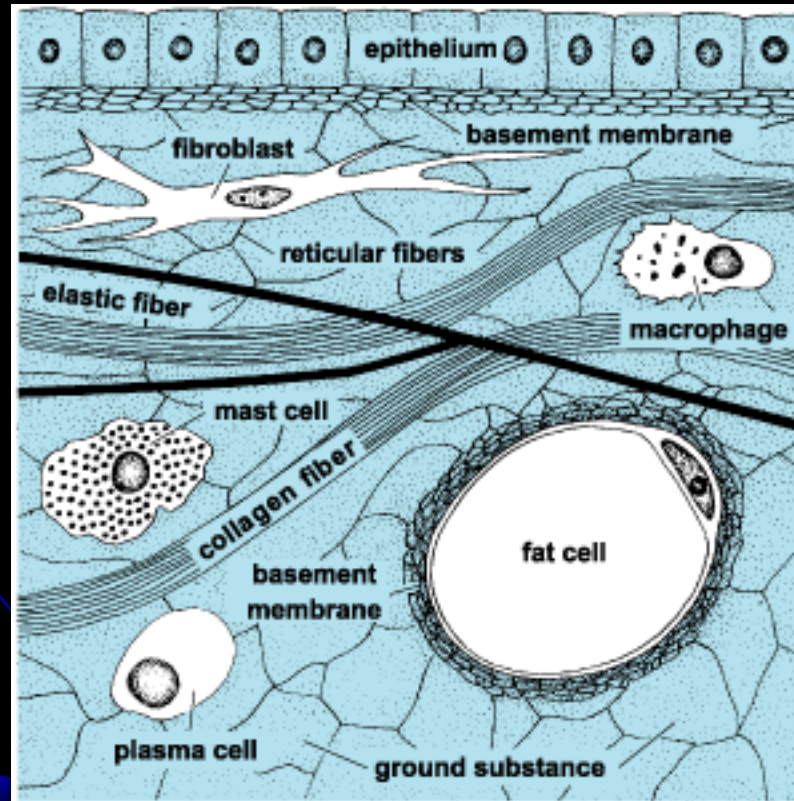
Polisakkaridlerin tepkimeleri

1,4 ve 1,6-glikozidik bağlarla bağlı **glukoz** polimeri olan **nişasta** **iyot** ile katılma tepkimesi vermektedir.

Nişasta yapısına **iyot** katılması ile oluşan **mavi** renk, ısı ile kaybolmaktadır.



Heteropolisakkaritler, tekrarlayan iki veya daha fazla farklı tip monomerik ünite içeren polisakkaritlerdir. Heteropolisakkaritler, tüm organizmalar için ekstrasellüler destek sağlarlar



GLİKOZAMİNOGLİKANLAR

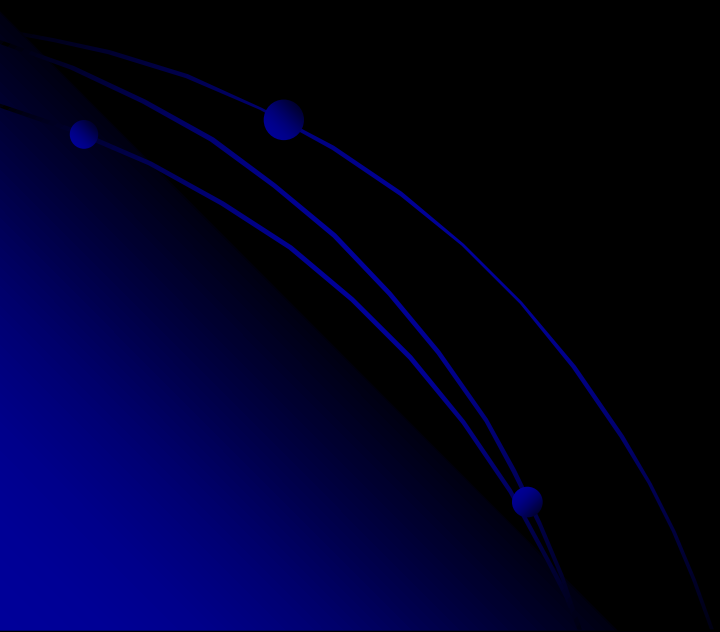
Omurgalı hayvanlarda yapısal önemi fazla olan bir grup polisakkarit, **mukopolisakkarit** olarak da adlandırılır.

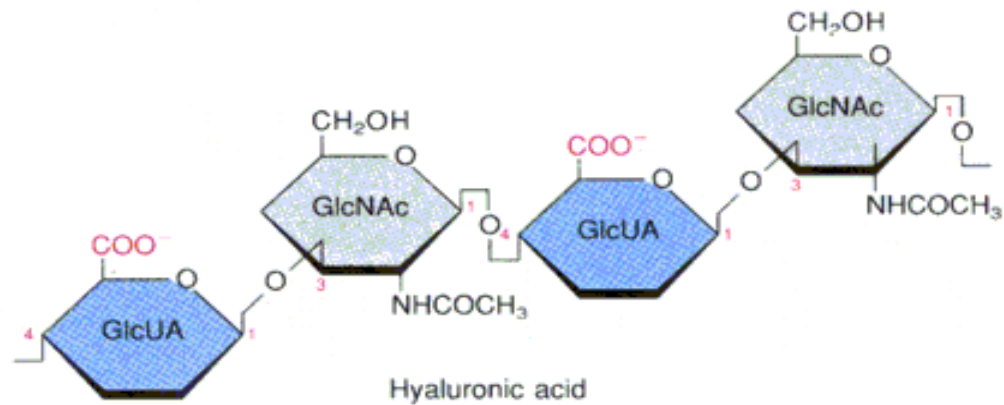
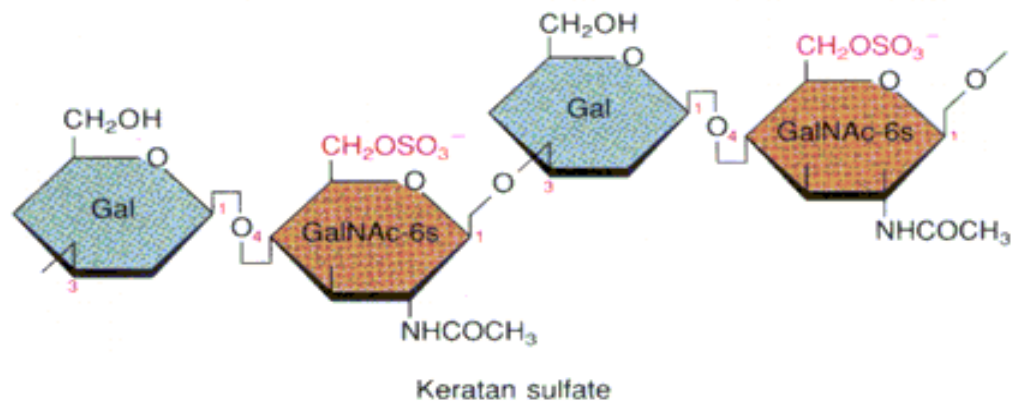
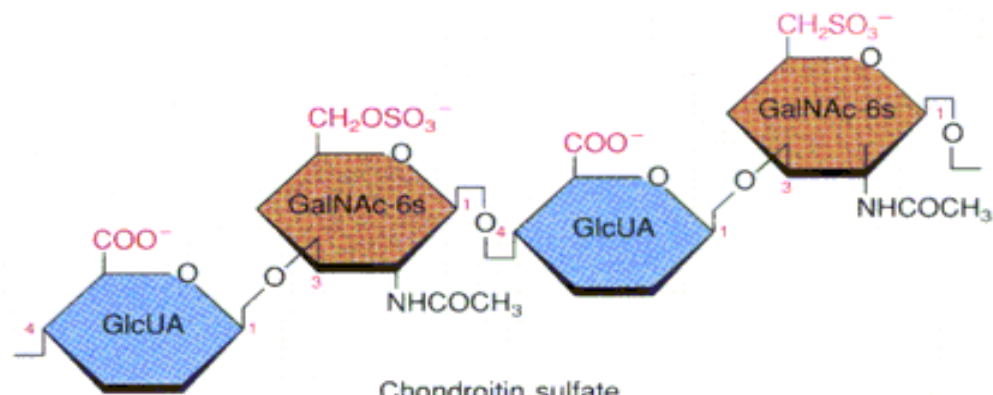
Bağ dokuda: Kondroitin sülfat ve keratan sülfat

Deride: Dermatan sülfat, Hiyaluronik asit

Diğer pek çok dokuda : Heparin

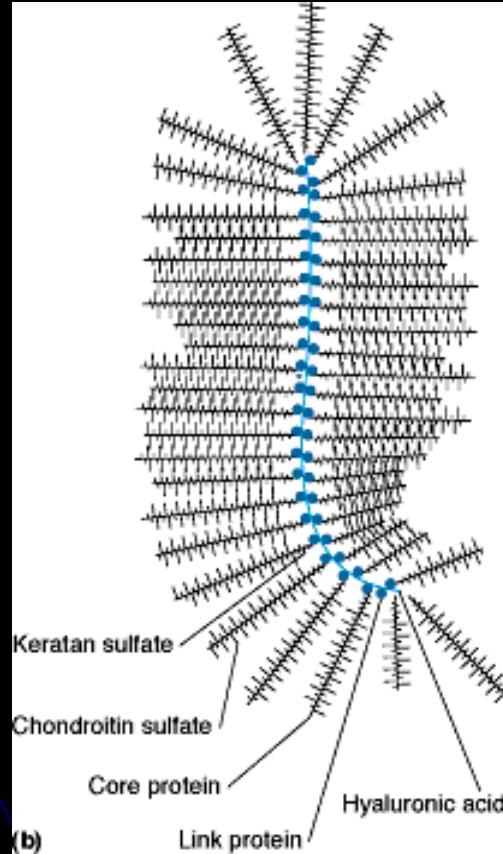
Glikozaminoglikanların hepsi **N-asetilgalaktozamin** veya **N-asetilglukozamin** ya da bunların bir türevinin bulunduğu tekrarlayan disakkarit birimlerinden oluşur.





PROTEOGLİKAN KOMPLEKSİ

Glikozaminoglikanların temel görevi bağ dokusu ve derinin yapıtaşı olan proteinleri birarada tutmak için bir matriks oluşturmalarıdır (yapısal işlevi).



Bir örnek olarak şekilde kıkırdaktaki protein-karbohidrat veya proteoglikan yapısı gösterilmiştir.

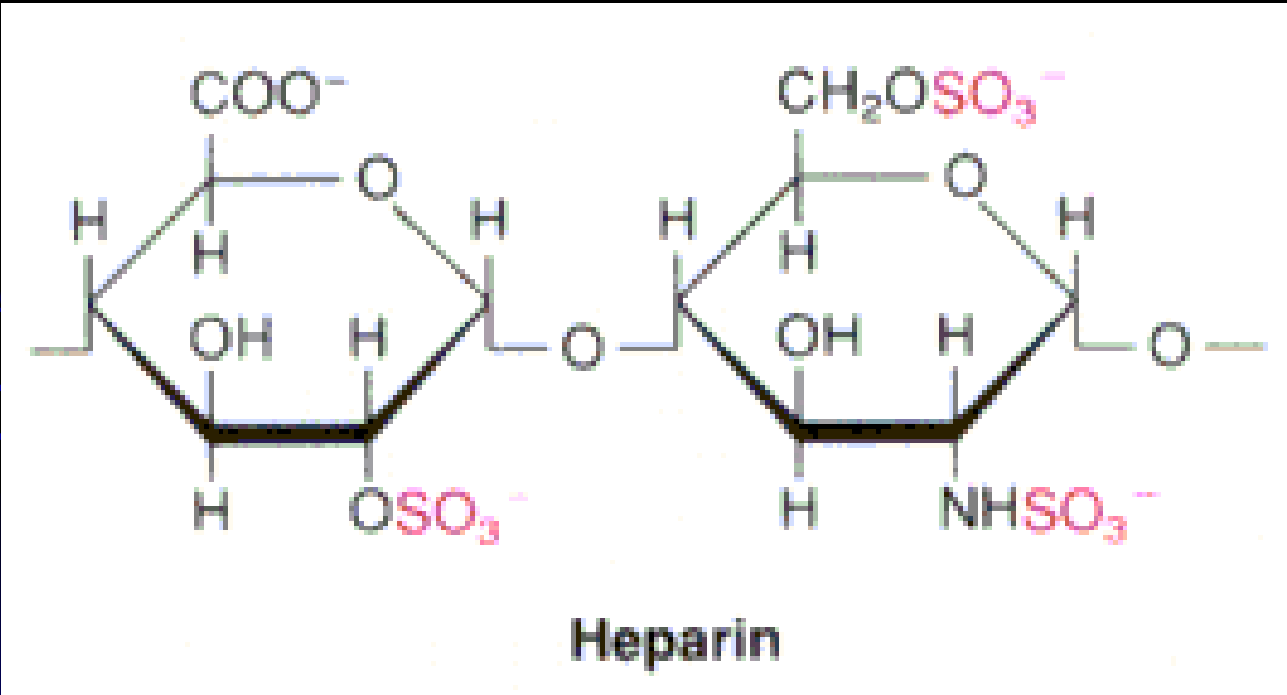
Bu yapı kıkırdakta, kollajeni bağlayarak, kollajen ipliklerin sıkı bir halde tutulmasına yardımcı olur.

Glikozaminoglikanların Yapısal Olmayan İşlevleri

Hiyaluronik asit polimeri suda çok fazla çözündüğünden bulunduğu sıvılarda (Ör: eklemlerdeki sinoviyal sıvılar) vizkoziteyi artırıcı bir ajan olarak görev alır.

Heparin doğal bir antikoagulandır ve vücuttaki birçok dokuda bulunur.

Kan proteini antitrombin III'e kuvvetli bağlanır ve bu kompleks kan pıhtılaşmasındaki enzimleri inhibe eder.



BAKTERİYAL HÜCRE DUVARI POLİSAKKARİTLERİ

Hücre duvarı yapısına göre bakteriler iki sınıfa ayrılırlar:

- Gram pozitif bakteriler
- Gram negatif bakteriler

Gram pozitif bakteri: lipit hücre membranı dış yüzeyinde peptidoglikan adı verilen çok katmanlı polisakkarit-peptit kompleksine sahiptir. Uzun polisakkarit zincirleri N-asetilglukozamin (NAG) ve N-asetilmuramik asit (NAM) yardımcı polimerleri ile kısa peptitlerle çapraz bağlanırlar.

GLİKOPROTEİNLER

Ökaryotik proteinlerin yarısından fazlası, kovalent olarak bağlanmış olan oligosakkarit veya polisakkarit zincirleri taşır.

Glycoprotein	Oligosaccharide ^a and Attachment Site (in red)	No. of Chains in Proteins	Function of Protein
Fish antifreeze protein	Gal–GalNAc– Thr	From 4 to 50 in different proteins	Lowering of body fluid freezing point
Sheep submaxillary mucin	Sia–GalNAc– Ser (or Thr)	Many	Lubrication
Ribonuclease B	(Man) ₆ –GlcNAc–GlcNAc– Asn	1	Enzyme
Hen ovalbumin	Man–Man– Man–GlcNAc–GlcNAc– Asn Man–Man Man (only one of many variants)	1	Storage protein in egg white
Human IgG	Sia–Gal–GlcNAc–Man– Man–GlcNAc–GlcNAc– Asn Fuc Sia–Gal–GlcNAc–Man (many other variants in antibodies)	2 or more	Antibody molecule

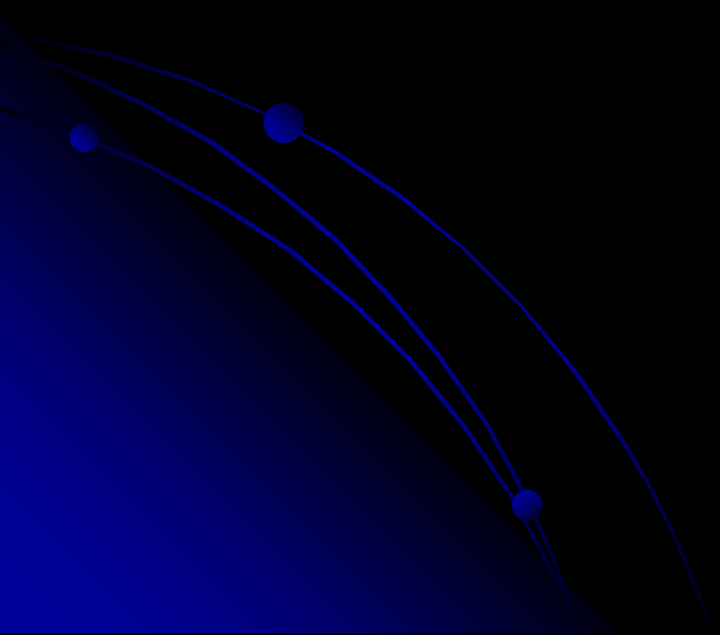
^aFor compactness, the anomeric forms and linkages have been eliminated. For details, see R. C. Hughes, *Glycoproteins* (London: Chapman and Hall, 1983).

N-bağlı ve O-bağlı Glikoproteinler

Sakkarit zincirleri (glikanlar), proteinlere iki temel yolla bağlanırlar.

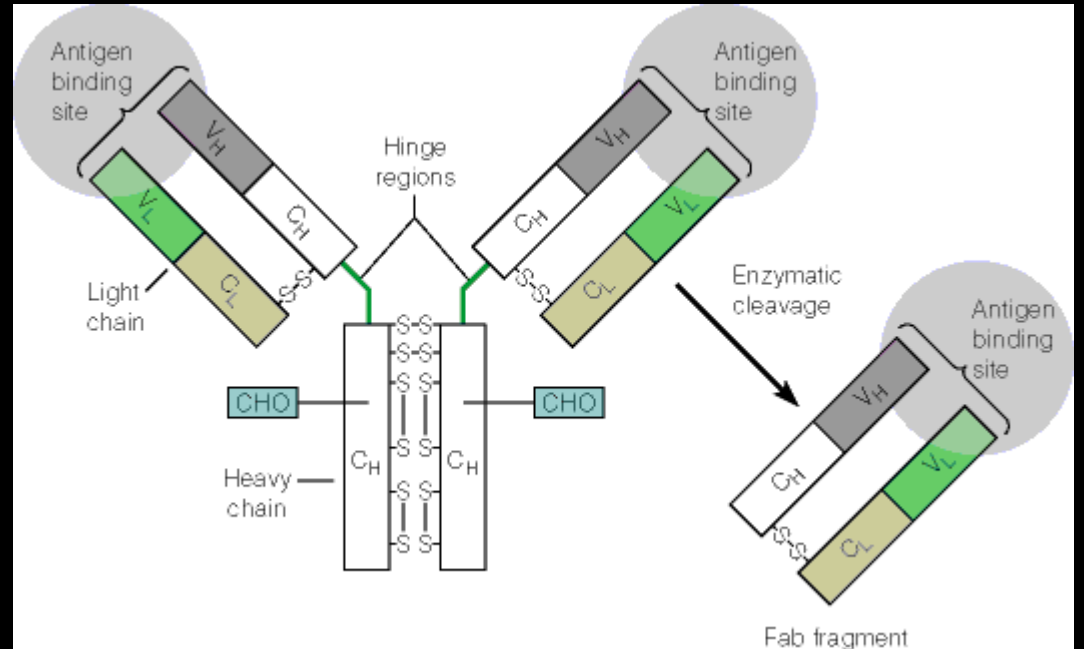
N-bağlı Glikanlar: N-asetilglukozamin veya bazen N-asetilgalaktozamin ile asparagin bakiyesi yan zincirindeki amino grubu arasında bağ oluşması

O-bağlı Glikanlar: Genellikle; N-asetilglukozamin ve treonin veya serin bakiyesinin –OH grubu arasındaki O-glikozidik bağın kurulmasıyla oluşurlar. Bazı durumlarda ör: kollajen hidroksilizin veya hidroksiprolin yapıya katılabilir.

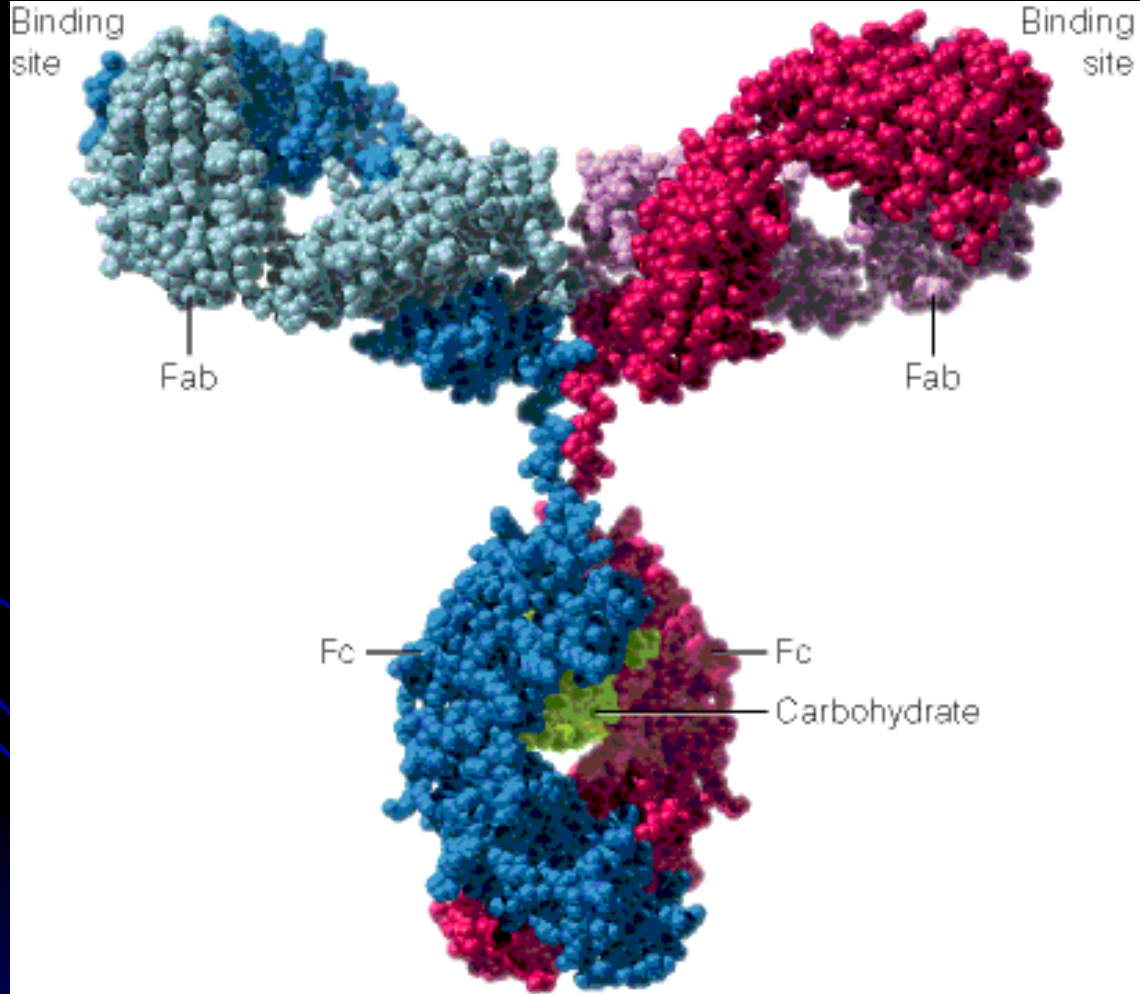


Antikor molekülünün şematik gösterimi

N-bağlı glikanlar ovalbumin ve immüoglobulinlerin yapısında yer alırlar. Antikorların her bir ağır zincirinde belli bir domene bağlı karbohidrat kalıntısı bulunur. Tanıma glikanlardaki oligosakkarit zincirindeki diziye göre olur.



IgG molekülünün x-ışını kırınımı çalışmalarıyla elde edilmiş 3 boyutlu modeli



N-bağlı oligosakkaritlerin başka önemli bir görevi de ökaryotlarda hücreiçi sinyalleşmedeki görevleridir.

Proteinler translasyon sonrasında belli oligosakkaritlerle işaretlenerek organellere veya salgılanmaya yönlendirilirler.

O-bağlı glikanlar

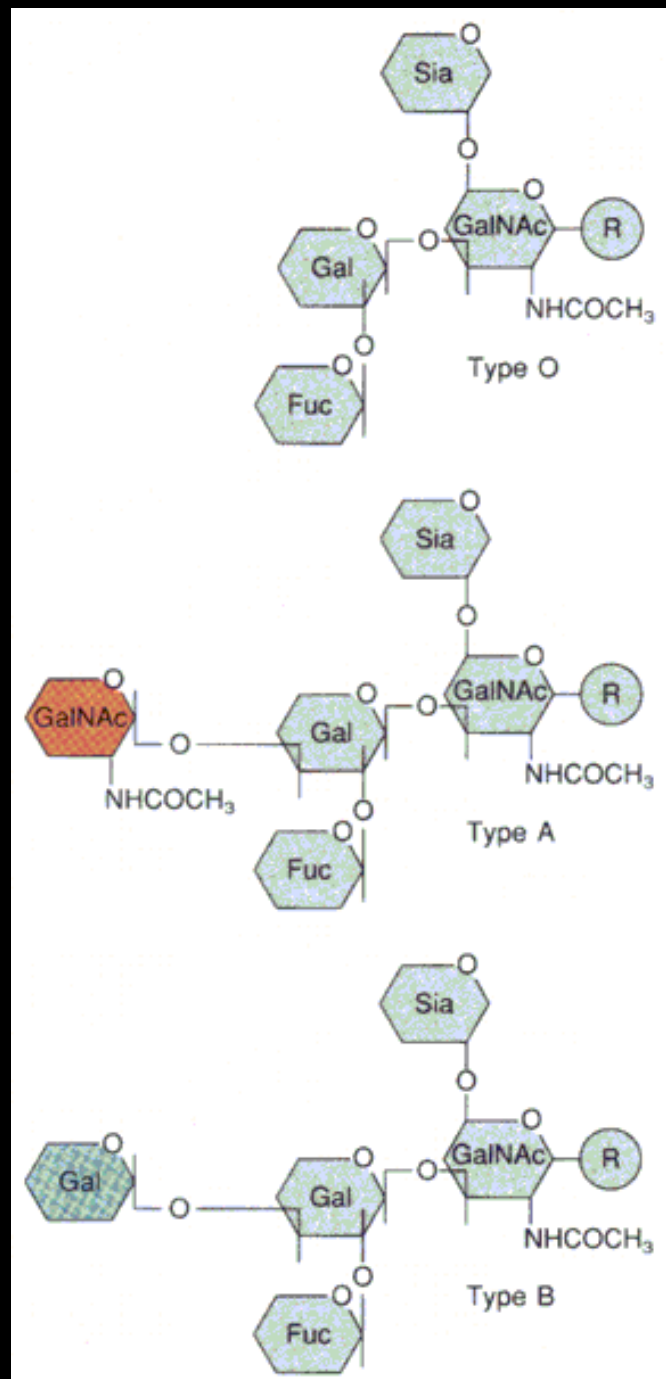
Salyamsı salgılarda bol bulunan müsinler, çok sayıda, kısa zincirli O-bağlı glikan içerir.

Bu glikoproteinler bulundukları sıvının viskozitesini artırırılar.

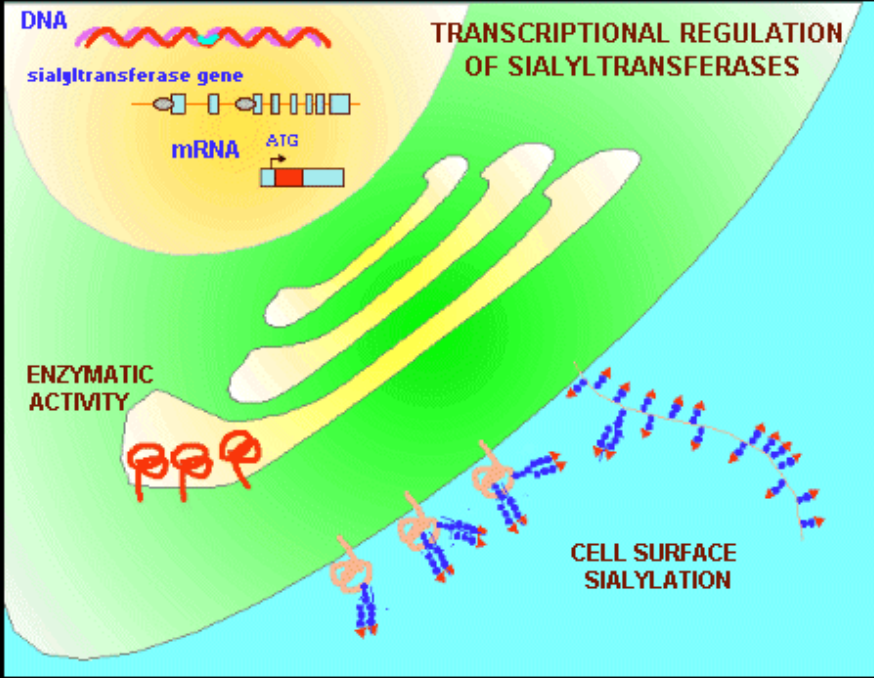
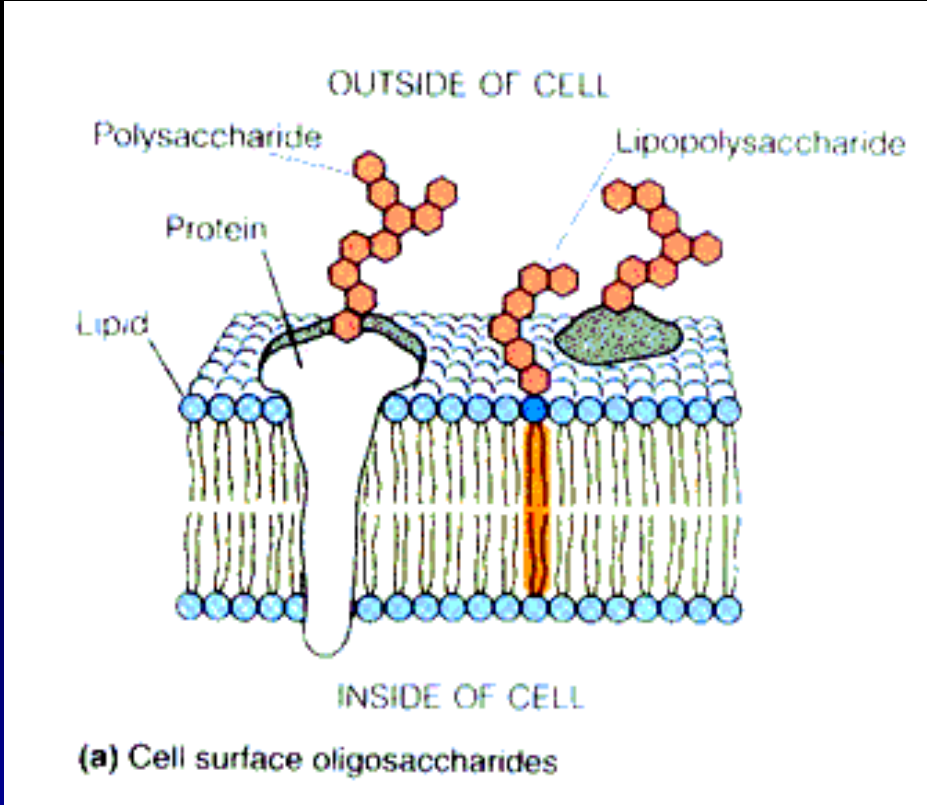
Bazı O-glikanlar hücreiçi hedef görevi görerek moleküler ve hücreesel tanınmayı sağlarlar.

Örneğin: KAN GRUBU ANTİJENLERİ

The ABO blood group antigens:



Çok hücreli organizmalarda hücreler, yüzeylerinde, diğer hücrelerle ve moleküllerle etkileşimlerinde etkili olan, hücre zarındaki proteinlere veya lipitlere bağlı oligosakkaritler içerirler.



Kaynaklar

**Prof. Dr. Taner ONAT EGE ÜNİVERSİTESİ TIP FAKÜLTESİ
BİYOKİMYA ANABİLİM DALI**