

4- KARBONHİDRATLAR

4.1- GENEL BAKIŞ.

4.1.1- BULUNDUĞU YERLER VE ÖNEMİ

Karbonhidratlar, canlı materyalde bulunan proteinler ve lipidlerle birlikte, üç büyük organik madde grubundan, doğada en yaygın olarak bulunanıdır. Hatta, doğada diğer tüm organik maddelerin toplamından daha fazla miktarda yer alır. Şekerler adı da verilen karbonhidratlar, büyük moleküller halindeyken tatlı maddeler değildirler. Örneğin, pek de tatlı olmayan nişasta, yapı taşları olan glukoz birimlerine parçalanınca tatlı bir lezzet verir.

Karbonhidratlar, bitki ve hayvanların tamamında bulunur. Bitkilerde en yaygın karbonhidrat, **selluloz**'dur. Selluloz, bitkilerin destek ve koruyucu yapılarını oluşturur. Bitkilerin diğer bir karbonhidratı da **nişasta**'dır ve tane, yumru, köklerde bulunur, bitkilerin yedek besin deposudur. Aynı görevi insan ve hayvanlarda **glikojen** üstlenir. Buna hayvansal nişasta da denir. Nişasta insanların beslenmesinde en önemli gıda maddelerindendir.

Bakteri hücre duvarları, glukoprotein yapısında karbonhidrat türevlerinden oluşur.

Üzümde ve meyvalarda çok bulunan, **üzüm şekeri (glukoz)**, **meyva şekeri (fruktoz)**, önemli monosakkaritlerdir.

Karbonhidratlar, besinlerle alındıktan sonra, sindirim kanalında kendini kuran basit şekerlere parçalandıktan sonra emilirler. organizmanın en kolay kullandığı karbonhidrat glukoz'dur. Organizma metabolik etkinliklerini devam ettirebilmek için gerekli başlıca enerjiyi, glukozun parçalanmasından sağlar.

4.1.2- Tanımı .

Karbonhidratlar, genel olarak C, H ve O elementlerinden oluşmuş bir yapıya sahiptirler. Bunların genel formülleri T.27-1' de görüldüğü gibidir. Bu formülden de anlaşıldığı üzere H ve O atomları arasında oran su da olduğu gibidir. Onun için aynı genel formül, su ortak parentezine alınarakta yazılabilir. O zaman T.27-2'de ki formül ortaya çıkar. Bunu da genel olarak karbonlu su şeklinde veya Latince de su anlamına gelen hidrat kelimesini kullanarak karbonlu hidrat şeklinde okuyabiliriz. İşte bu karbonlu hidrat tamlaması **karbonhidrat** şeklinde kısaltılarak bu günkü kullandığımız terime gelmiştir.

Ancak zamanla yapılan araştırmalar ve yeni yeni bulunan maddeler ilave edildikçe, tüm karbonhidratların her zaman bu genel formüle uymadıkları anlaşılmıştır. Tablo 27'de ki T.27-3'de görülen **asetik asit** aynı karbonhidratların genel formülüne uyduğu halde, halbuki kendisi bir yağ asididir. T.27-4'de görülen **ramnoz** ise bir karbonhidrat olmasına rağmen genel formüle uygunluk göstermemektedir. Demek ki karbonhidrat'ları tarif edebilmek için başka özellikleride ortaya çıkarmak gerekiyor.

Karbonhidrat'ların yapısında yer alan C, H ve O atomları yapı içerisinde, aslında bazı grupların yapısı içinde bulunur. Bu gruplar Tablo 28'de görüldüğü gibi, **aldehit** ve **keton** grupları ile, **birincil** ve **ikincil alkol** gruplarıdır. Bunlardan aldehit ve keton gruplarından sadece bir tanesi yapı içinde yer alır. Başka bir deyişle bir karbonhidrat molekülünde aldehit ve keton gruplarının ikisi birden bulunmaz. Karbonhidratların diğer karbonlarını da birincil ve ikincil alkol grupları tamamlar. Yani polihidroksi aldehit, polihidroksi keton veya Türkçe'leştirirsek çok alkollü aldehit, çok alkollü keton yapısındadırlar.

Bütün bu açıklamalardan sonra. **karbonhidratlar**, polihidroksilli alkollerin. aldehit veya ketonlu türevleri (**monosakkaritler**), bunların polimerleri (**oligo ve polisakkaritler**), oksidasyon ürünleri (**şeker asitleri**), redüksiyon ürünleri (**şeker alkoller**), substitüsyon ürünleri (**amino şekerler**) ile sülfatlı ve fosfatlı esterleri olarak tarif edilebilir.

4.1.3- Karbonhidrat'ların Sınıflandırılması .

Karbonhidratlar şöyle sınıflandırılırlar.

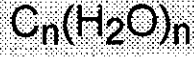
1)**Monosakkaritler** veya **basit şekerler**

2)**Di ve oligosakkaritler**: 2 - 10 monosakkarit ünitesinden kuruludurlar. 2 basit şekerden meydana gelen yapıya disakkarit adı verilir.

3)**Polisakkaritler**: Çok sayıda basit şekerin bir molekül polisakkarit meydana getirmek üzere polimerize olması ile oluşurlar. Bunlar, değişik uzunlukta basit zincirden, dallı kompleks şekillere kadar değişik yapılar gösterirler.



T.27-1



T.27-2



asetik asit

T.27-3



ramnoz

T.27-4

Tablo 27- Genel karbonhidrat kapalı formülleri ve örnekleri.

| | | | |
|--|--|--|--|
| $\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \end{array}$ | $\begin{array}{c} \\ \text{C}=\text{O} \\ \end{array}$ | $\begin{array}{c} \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \end{array}$ | $\begin{array}{c} \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ |
| aldehit grubu | keton grubu | ikincil alkol grubu | birincil alkol grubu |
| T.28-1 | T.28-2 | T.28-3 | T.28-4 |

Tablo 28- Karbonhidratların yapısına katılan gruplar.

| Karbon Sayısı | Aldoz | Ketoz |
|-----------------------|---------------|------------------|
| C ₃ Trioz | Gliseraldehit | Dihidroksiaseton |
| C ₄ Tetroz | Eritroz | Eritruloz |
| C ₅ Pentoz | Riboz | Ribuloz |
| | Ksiloz | Ksiluloz |
| | Arabinoz | |
| | Liksoz | |
| C ₆ Heksoz | Glukoz | Fruktoz |
| | Mannoz | |
| | Galaktoz | |
| C ₇ Heptoz | | Sedoheptuloz |

Tablo 29- Monosakkarit'lerin sınıflandırılması

4.2- MONOSAKKARİTLER.

4.2.1- Tarifi ve Sınıflandırılması .

Monosakkaritler, polihidroksi alkollerin aldehit veya ketonlu türevleridir ve hidrolize edildiklerinde daha basit moleküllere ayrılması mümkün değildir.

Monosakkaritlerin, yapılarında, bir aldehit ya da bir keton grubu vardır. Yapılarındaki bu aldehit veya keton gruplarına karbonil grubu denir. Aldehit grubu taşıyanlar aldöz, keton grubu taşıyanlar ketoz olarak isimlendirilirler ve bu şekilde iki gruba ayrılırlar.

Monosakkaritler ayrıca, karbon sayılarına görede sınıflara ayrılırlar ve karbon sayısının Latince adının sonuna "oz" hecesi getirilerek adlandırılırlar.

Monosakkaritlerin en basidi trioz' dur ve aldotrioz'a örnek olarak gliseraldehit, ketotrioz'a örnek olarak ta dihidroksi aseton gösterilebilir. Doğada ve organizmada en yaygın bulunanları 3, 5 ve 6 karbonlu monosakkaritler yani, trioz, pentoz ve heksoz'lardır. 4 karbonlu eritroz ve 7 karbonlu heptoz ise, metabolizma ara maddeleri olarak sentez edilen ve daha seyrek rastlanan monosakkaritlerdir.

Monosakkaritlerin sınıflandırılması Tablo 29'da örnekleriyle verilmiştir.

4.2.2- Monosakkaritlerin formüle edilişleri .

A)Kapalı formülleri: T. 31-1ve 2'de altı karbonlu bir monosakkaritin kapalı formülüne 2 örnek verilmiştir. Ama formüle bakarak bunun sadece bir heksoz olduğunu söyleyebiliriz. Tablo 29'da ki heksozlardan hangisi olduğunu T.31-1'de formüle bakarak söyleyebilmemiz mümkün olmadığı gibi, aynı formüle bakarak aldöz mu? yoksa ketoz mu? olduğunada karar veremeyiz. Buna karşılık T.31-2'de ki formülün, 6 karbonundan, 4'ünün ikincil alkol grubu (CHOH)₄, 1'inin brincil alkol grubu (CH₂OH), 1'inin de aldehit grubunu (-CHO) oluşturduğunu anlayabilir, ve yine aldöz olduğunu söyleyebiliriz.

B)Yapı formülleri: Monosakkaritlerin kapsadığı grupların uzayda diziliş sıralarını gösteren formül şeklidir. Tablo 31'de T.31-3 ile gösterilen formül bu tip formülasyona örnektir. Bu formülde karbonlara numara verirken aldehit grubunu taşıyan C atomu 1. karbon atomu, birincil alkol grubunu oluşturan C atomu ise 6. karbon atomu olarak tanımlanır. Ama bu formülün de hangi heksozu (glukoz, galaktoz) tanımladığı belli değildir. Mono sakkaritlerin yapılarına göre formüllerini çizerken bu sıralamaya dikkat edilir.

KARBONHİDRATLARIN SINIFLANDIRILMASI

1-MONOSAKKARİTLER

(Trioz, Tetroz, Pentoz...vs.)

2-Dİ ve OLİGOSAKKARİTLER

3-POLİSAKKARİTLER

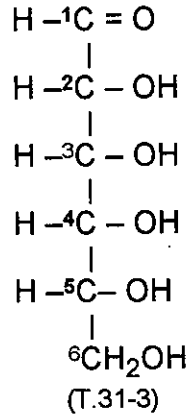
a)Homopolisakkaritler

b)Heteropolisakkaritler

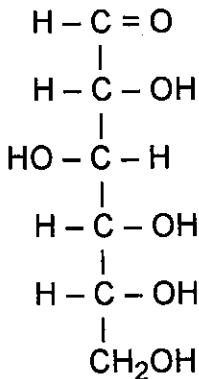
Tablo 30- Karbonhidratların sınıflandırılması.

Kapalı formülleri : $C_6H_{12}O_6$ (T31-1) , $CH_2OH - (CHOH)_4 - CHO$ (T.31-2)

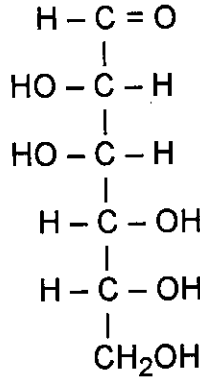
Yapı formülleri :



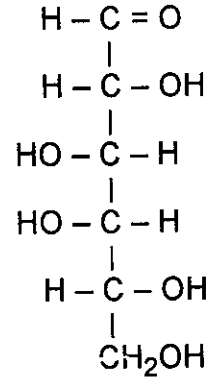
Konfigürasyon Formülleri :



Glukoz
(T.31-4)



Mannoz
(T.31-5)



Galaktoz
(T.31-6)

Tablo 31- Heksozların formüle edilişi

3)Konfigürasyon formülleri: Monosakkarit molekülünde yer alan C atomlarının taşıdıkları H ve OH gruplarının uzaydaki konumlarını gösteren formülasyon şeklidir. Tablo 31'deki T.4-5-6'dan da anlaşılacağı üzere, H ve OH gruplarının uzaydaki diziliş farklarından genel olarak T.31-3'deki formüle sahip bir çok madde oluşabilir. Glukoz, mannoz, galaktoz bunlara birkaç örnektir. Bu şekilde bir hidroksil grubunun uzayda ki durumunun farklılığından kaynaklanarak diğerinden ayrılan monosakkaride epimer denir.

4)Halka formülleri Bu formülasyon şekli sadece pentoz ve heksoz'lar için söz konusudur.

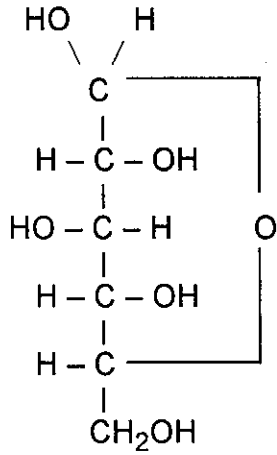
Bildiğiniz gibi karbon atomunun 4 valansı vardır. Bu 4 valansa dört farklı atom ya da atom grupları bağlanırsa bunlara **asimetrik karbon atomu** denir. Monosakkarit molekülleri bu yönden incelendiğinde, 1. ve 6. C atomlarının asimetrik olmadığı, ikincil alkol gruplarından oluşan geri kalan 4 C atomunun da asimetrik olduğu görülür. Asimetrik karbon atomuna sahip maddeler **stereoizomerizm** gösterirler. Zaten aynı yapı formülüne sahip olmalarına rağmen farklı moleküller oluşturmaları da bunun kanıtıdır. Stereoizomer'lerle de asimetrik karbon atomu arasında bir ilişki vardır. Bu ilişkiye göre, stereoizomer sayısı 2 üstü asimetrik karbon sayısıdır. Aldoheksozların 4 asimetrik karbonu olduğuna göre, bunların stereoizomer sayıları $2^4 = 16$ dır. Ancak yapılan araştırmalar göstermiştir ki heksozların 16 değil 32 izomeri vardır. Yani $2^5 = 32$ dir. Buda 5. bir asimetrik karbon atomu olduğunu gösterir.

Şimdi bu 5. asimetrik karbon atomunu bulmak için aşağıdaki olayı inceleyelim:

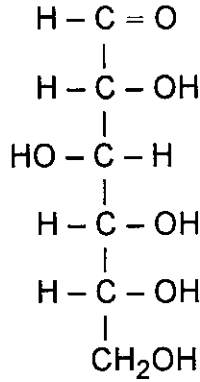
Asimetrik karbon atomuna sahip maddeler, daha ileride detaylı olarak üzerinde duracağımız gibi, polarize ışığı sağa ya da sola çevirirler. **Spesifik rotasyon** denilen bu çevirme açısı polarimetre ile de rahatça takip edilebilir. Toz halindeki glukozu oda ısısında çözeltiltikten sonra, polarimetrede spesifik rotasyonunu ölçülürse $+112^\circ$ bulunur. Aynı glukoz bu sefer 90° C de çözülürse spesifik rotasyonunun $+19^\circ$ olduğu saptanır. Her iki çözeltide bir süre sonra $+52,5^\circ$ de dengeyi bulur. Bu olaya **mutorotasyon** adı verilir. Demek ki glukoz çözeltildikten sonra iki farklı rotasyon veriyorsa, iki farklı biçimde bulunuyor demektir. Bu da 5. bir asimetrik karbon atomu sayesinde olur. Bu değişime de Tablo 33'de görüldüğü gibi aldehitlerin (burada glukozun aldehit grubu) **hemiasetal** oluşturmaları ile mümkün olur.

Tablo 32'de mutorotasyon olayı görülüyor. Heksoz ya da pentoz'ların 5. asimetrik karbon atomlarının formüle edilişi bunların aynı tabloda görülen halka formülleriyle olur. Dikkat edilirse şekerlerin halka formülleri iki şekilde çizilir. Tabloda bunlar alt alta verilmiştir. Burada esas olan, yukarıdaki formülde C atomunun sağında yazılan grupların, aşağıdaki formülde daima karbon atomu yerine geçen köşelerin alt tarafına yazılmasıdır.

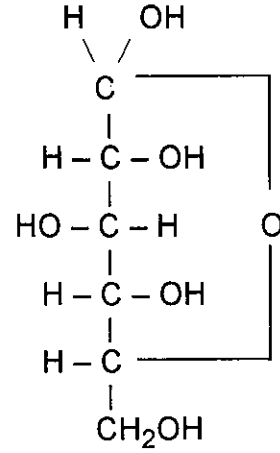
Halka formülleri ve Mutorotasyon :



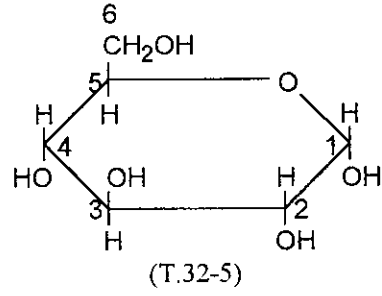
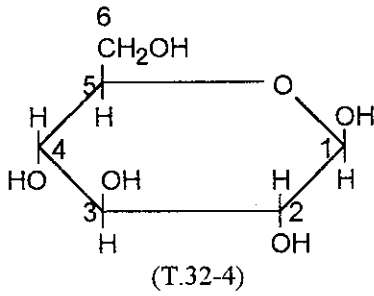
β -Glukoz
+ 19°
(T.32-1)



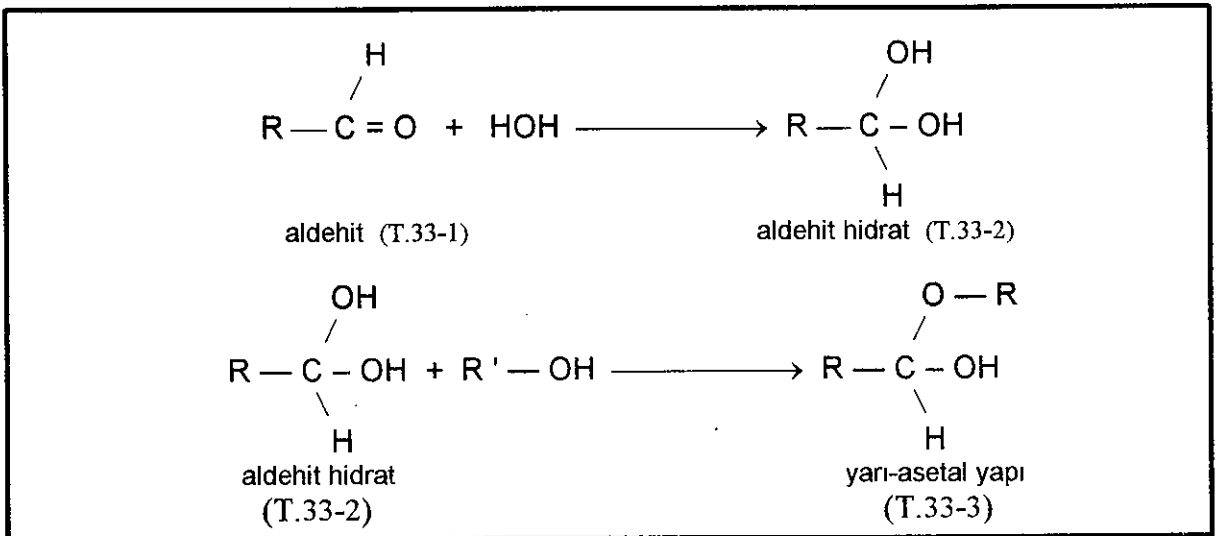
Glukoz
+ 52,5°
(T.32-2)



α -Glukoz
+ 112°
(T.32-3)



Tablo 32- Mutorotasyon ve heksozların halka formülleri.



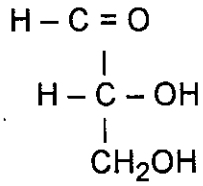
Tablo 33- Aldehitlerin yarı-asetal'leşmesi.

Monosakkaritlerin halka şekilleri oluşurken, yukarıda da açıkladığımız gibi, 5. bir asimetrik karbon atomu oluşmuştur. Buda aldehit grubunun yarı-asetal yapıya dönüşmesi ile mümkündür. Yani asimetrikleşen C atomu 1. karbon atomudur. Bu şekilde 1. C atomunun 4 valansına 4 farklı grup bağlanırken, bunlardan biri de OH grubudur. İşte monosakkaritlerin halka yapılarındaki 1. C atomuna bağlı bu OH grubunun uzaydaki konumu sağ tarafta ise α , sol tarafta ise β heksoz ya da pentozlar meydana gelir. Şekerlerin bu α ve β biçimlerine **anomer**, bu formların oluşumunu sağlayan C atomuna **anomerik C atomu** adı verilir. 1. C atomuna bağlı OH grubuna ise **serbest hidroksil grubu** denir ki, bu grup aynı zamanda şekerlere indirgen özelliğini de veren gruptur. Ancak serbest hidroksil grubuna sahip şekerler indirgen özellik gösterirler.

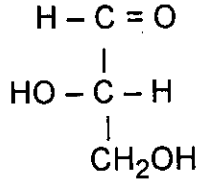
4.2.3- Optik izomerizm .

Asimetrik karbon atomuna ya da atomlarına sahip olan maddeler, taşıdıkları grupların farklı dizilişlerinden dolayı çoğu zaman birbirlerinin aynada ki hayalleri gibidir. İşte böyle iki bileşiğe **geometrik izomerler**, veya **stereoizomerler** ya da **enantiomorflar** adı verilir. Böyle bileşiklerin ilişkileri de **stereoizomerizm** olarak ifade edilirler. Stereoizomer maddeler aynı zamanda **optik aktif** maddelerdir. Optik aktif maddeler polarize ışığı sağa ya da sola çevirebilen maddelerdir. Adi bir ışık demeti **nikol prizması**'ndan geçirilirse bir kısım ışığın kırıldığı, bir kısmında kırılmadan yoluna devam ettiği görülür. Kırılmadan geçen bu ışığa **polarize ışık** denir. İşte böyle bir polarize ışığın yolu üzerine optik aktif bir maddenin çözeltisi (örneğin glukoz çözeltisi) bir tüp içerisinde konursa ışık sapar. Işığın sapma derecesi ve yönü polarimetrelerle saptanabilir.

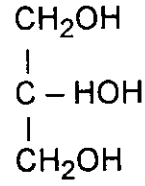
Birbirinin stereoizomeri olan iki optik aktif madde polarize ışığı aynı derecede, fakat zıt yönlerde (sağa ve sola) çevirirler. En basit monosakkarit olan 3 karbonlu gliseraldehit'in stereoizomerizm gösteren iki formülü T.34-1 ve 2'de gösterilmiştir. Işığı sağa çevirene **D-gliseraldehit** sola çevirene **L-gliseraldehit** denir. Yani bunlar bu özelliklerinden dolayı **dekstrorotator** ve **levorotator** dur. Ancak formüllerde de görüleceği gibi, D ve L harflerinden sonra birde (+) ve (-) işaretleri vardır. Asıl ışığı sağa ya da sola çevirme bu işaretlerle tanımlanır. Gliser aldehitte tek bir asimetrik karbon atomu olduğu için ışığı sağa ya da sola çevirme konumu rahatlıkla belli olur ama birden fazla asimetrik C atomu taşıyanlarda bunu belirlemek kolay değildir. D ve L şekillerinin sağa , sola çevirmeyle ilgisi yoktur. Üç karbondan fazla karbonlu şekerlerin D veya L şekerler olduğu, gliser aldehite benzerliklerine göre belirlenirler. Şöyleki; birincil alkol gruplarına en yakın asimetrik karbon atomunun D veya L gliser aldehite benzerliğine göre isimlendirilirler. Sonrada ışığı kırma yönleri saptanarak (+) (-) işaretler konur. Örneğin, D (-) glukoz, glukozun birincil alkol grubuna en yakın asimetrik karbon atomu olan 5. C atomuna bağlı grupların D-gliser aldehite benzediğini, ışığı ise sola kırdığını ifade eder.



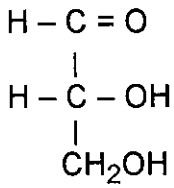
D (+) Gliser aldehit
(T.34-1)



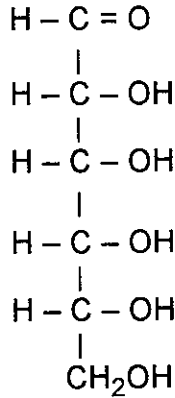
L (-) Gliser aldehit
(T.34-2)



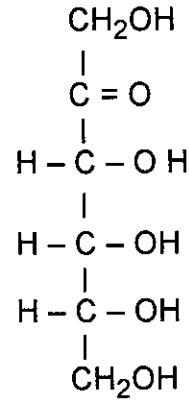
Di-hidroksi aseton
(T.34-3)



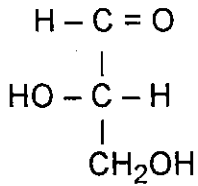
D - Gliser aldehit
(T.34-4)



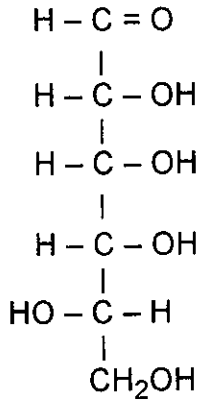
D - Aldoheksoz
(T.34-5)



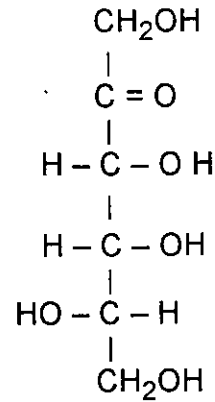
D - Ketoheksoz
(T.34-6)



L - Gliser aldehit
(T.34-7)



L - Aldoheksoz
(T.34-8)



L - Ketoheksoz
(T.34-9)

Tablo 34- Optik izomerlerin D - ve L - biçimleri.

4.2.4- Monosakkaritlerin çözünlükleri .

Monosakkaritler, su ve sulu ortamlarda rahatlıkla çözümlenir. Ayrıca etanolde çözümlenir, dietil eterde çözünmezler. Çözüldükleri sulu ortamların nötralliğine, alkaliliğine ve asitliğine göre değişik özellikler gösterirler ve farklı reaksiyonlar verirler.

Suda ve nötral sulu ortamlarda, yavaş bir mutarotasyon gösterirler.

Çok hafif alkalik ortamlarda, mutarotasyon hızlanır.

Hafif alkali (0,05 N düzeyinde) ortamlarda, belirli monosakkaritler enol biçimleri üzerinden birbirlerine dönüşürler. (Tablo 35). Glukoz, mannoz ve fruktoz arasında gözlemlenen bu olayda başlangıçta ortamda bu üç heksozun hangi oranlarda bulunduğu hiç önemli değildir. Hatta bir tanesi bile kullanılmış olabilir. Reaksiyon sonunda her üçünün de eşit miktarlarda bulunduğu saptanır.

Yukarıda adı geçen üç monosakkaritin formüllerine dikkat edilecek olursa, 3, 4, 5 ve 6. karbon atomlarının uzayda ki konumlarının yani konfigürasyonlarının birbirinin aynı olduğu görülür. Aralarındaki farklılık ilk iki karbonlarından kaynaklanır. Öyleyse **tautomeri** veya **Lobry de Bruyn - Alberta van Eckenstein dönüşümü** adı verilen bu olay ilk iki karbon atomu arasındaki reaksiyonlarla gerçekleşeceği ortadadır.

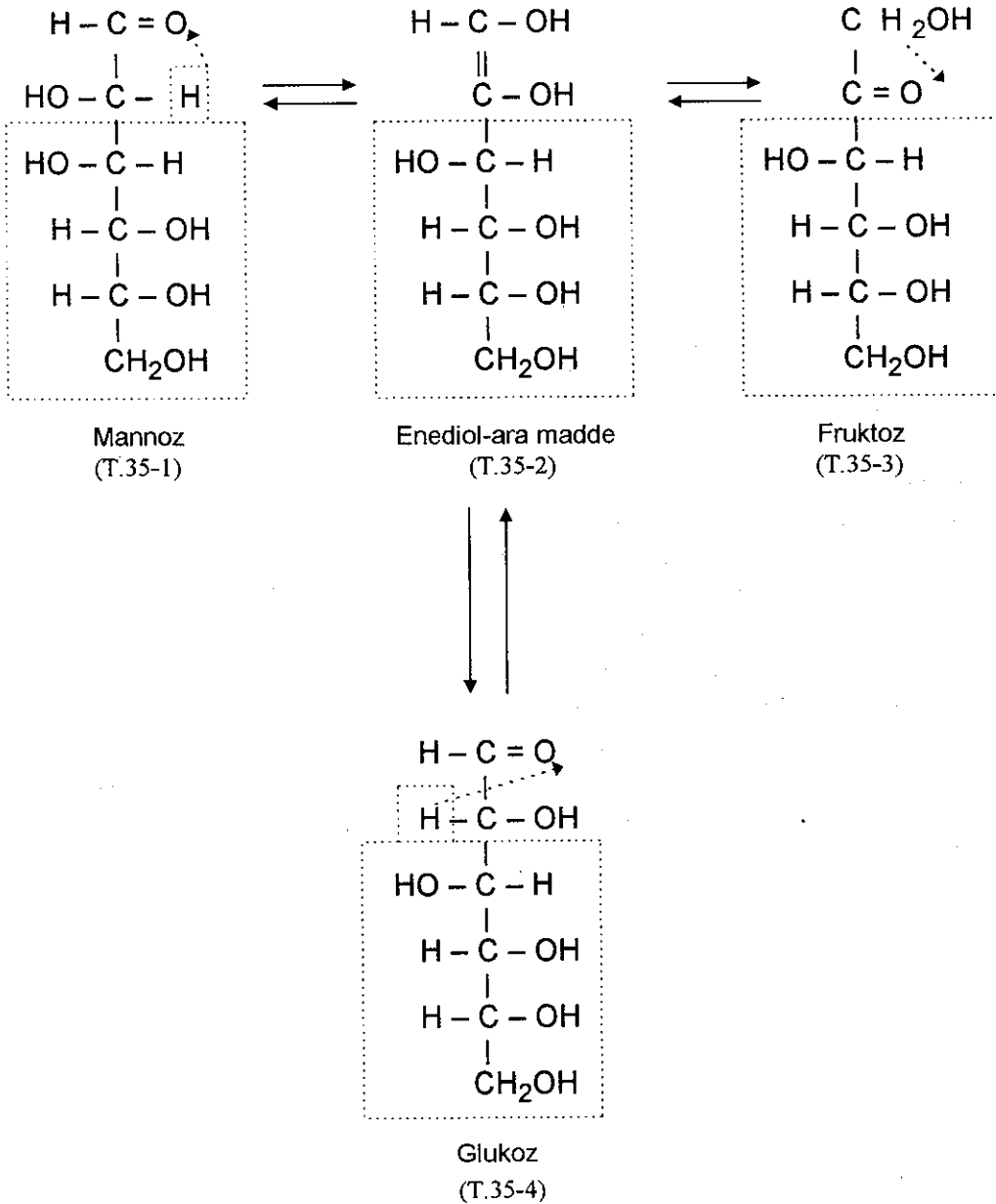
Bu olay hafif alkali aracılığı ile, monosakkaritlerin **enolizasyon'u** olayı ile izah edilir.

Enolizasyon, aldehit ve ketonların genel bir fenomenidir. Bir karbon atomundan, komşu karbonil grubunun (aldehit ya da keton grubu) oksijenine bir protonun göç etmesi ile doymamış bir alkol, yani bir enol oluşturması olayına enolizasyon denir.

Bir hidroksi-aldehit veya hidroksi-keton monosakkaritler enolizasyona uğradıkları zaman, meydana gelen üründen **enodiol** denir.

Kuvvetli alkali ortamlarda, enodiol formların tepkime yetenekleri çok yükselir. Bunun sonucu olarakta çok sayıda kimyasal bileşikler meydana gelir. Örneğin böyle bir ortamda glikozdan 100 ' den fazla farklı bileşik meydana geldiği saptanmıştır.

Yoğun alkali ortamlarda, monosakkarit çözeltileri, iyice karıştırıldıktan sonra kaynatılırsa, sarı → kırmızı → kahverengi biçiminde bir renk değişimi görülür. Sonunda reçine özelliğinde maddeler oluşur. Renk değişikliği, reaksiyon sonucu serbest hale gelen aldehitlerin polimerizasyonundan ileri gelir. Bu sırada da **karamel** kokusu duyulur. Bu reaksiyona **Moor testi** adı verilir.



Tablo 35- Lobry de Bruyn - Alberta van Eckenstein dönüşümü (Tautomeri).

Asit ortamlarda, ilk görülen reaksiyon mutarotasyonun hızlanmasıdır.

Şiddetli asit ortamlarda ısı da kaynar dereceye yükseltirse, monosakkaritler kömürleşirler.

Yoğun asit ortamlarda, kaynatılmakla monosakkarit molekülü üç mol su kaybederek dehidratasyona uğrar. Bunun sonucu olarakta pentozlardan **furfural**, heksozlardan **5-hidroksi - metil furfural** meydana gelir. Bu reaksiyonlar Tablo 36 da gösterilmiştir.

Bu **furfural** ve **5-hidroksimetil furfural**'lerin önemli bir özelliği **orsin**, **floroglusin**, **rezorsin**, **α -naftol**, **antron safra asitleri** gibi bazı aromatik bileşiklerle kondanse olarak renk reaksiyonları vermeleridir.

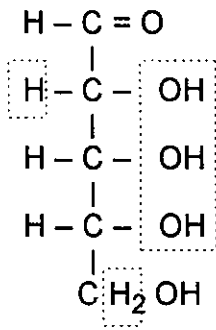
Yukarıda adı geçen aromatik bileşiklerin bazı monosakkaritlerle verdikleri renk reaksiyonları özeldir ve bu şekilde o monosakkaritlerin tanınmasında kullanılır.

Örneğin, pentozlar, orsin ile yeşil, floroglusin ile kırmızı renk verirler ve pentozların tanınmasında yardımcı olurlar.

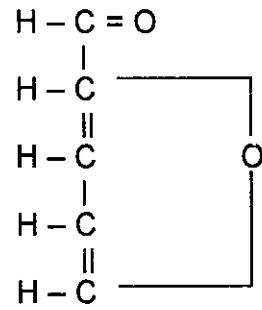
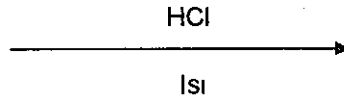
Ketoheksozlar asitlere karşı daha hassas olduklarından çok daha hızlı olarak furfural ve türevlerine değişirler. Halbuki bu zaman içerisinde aldo heksozlar, henüz bu türevlere yani furfurallere dönemezler. Bu nedenle hidroklorik asit ile ısıtılmış bir ketoheksoz örneğin fruktoz, kısa zamanda değişerek turuncu renk alır, ortama **rezorsin** katılırsa pembe - kırmızı bir renge dönüşür. Bu reaksiyona **Seliwanoff** deneyi denir. Aynı reaksiyon glukoz ile yapılırsa bu renk çok daha uzun zamanda oluşur. Çünkü glukoz bir aldoheksozdur. **Seliwanoff** deneyi fruktozun tanınmasında kullanılır.

Herhangibir monosakkarit çözeltisi üzerine, etanolde hazırlanmış % 10 luk **α -naftol** 'den birkaç damla ilave ettikten sonra tüpün kenarından tabaka meydana getirecek şekilde yoğun sülfürik asit bırakacak olursak, değme yüzeyinde menekşe bir renk oluşur. Sülfürik asitle suda hazırlanmış monosakkarit çözeltisi reaksiyona girince yüksek bir ısı meydana gelir. Bu şekilde monosakkaritler yüksek ısıda yoğun sülfürik asitle reaksiyona girince furfuraller oluşur. Furfuraller de ortamdaki **α -naftol** 'le tepkime vererek menekşe rengin meydana gelmesini sağlar. Bu reaksiyona **Molisch tepkimesi** adı verilir. Molisch tepkimesi 4 karbonludan yüksek bütün monosakkaritlerin, oligo ve polisakkaritlerin verdiği genel bir karbonhidrat tepkimesidir.

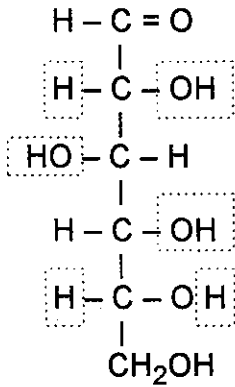
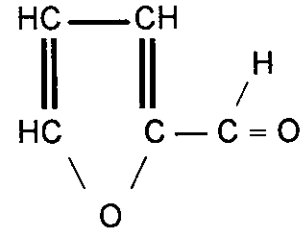
Furfuraller, monosakkaritlerin yoğun sülfirik asit, hidroklorik asit ve fosforik asit ile kaynatılmaları sonucunda oluşurlar. Bu asitler yerine yarı yarıya sulandırılmış **nitrik asit** kullanılırsa, **şeker asitleri** meydana gelir.



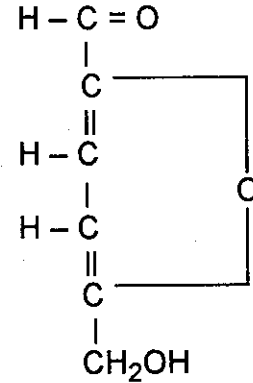
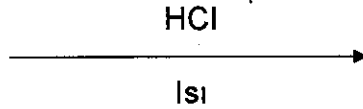
Pentoz
(T.36-1)



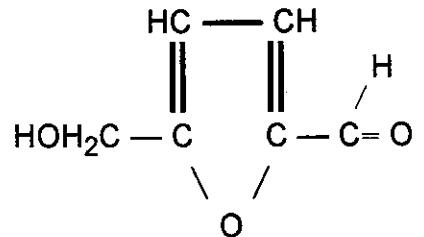
Furfural
(T.36-2)



Glukoz
(T.36-3)



5-hidroksi metil furfural
(T.36-4)



Tablo 36- Furfural oluşumu.

Şeker asitleri meydana gelirken, heksozların aldehit ve birincil alkol grupları oksitlenmiş ve karboksil grubu (COOH) haline geçmiştir. Bu şeker asitlerinden sadece **galaktoz**'unki suda erimez ve ortam sulandırılınca, bir süre sonra çöker. Galaktozun bu şekilde oluşan ve suda erimiyen asidine **müsik asit** adı verilir.

Tablo 37 ve 38 da monosakkaritlerin çözünürlükleri ile ilgili yukarıda yazdığımız olaylar özetlenmeye çalışılmıştır. Bu konuyla ilgili en önemli hususlar bu Tablolarda yer almaktadır.

4.2.5- Monosakkaritlerin Tatlılığı .

Monosakkaritler tatlı maddelerdir. Bu tatları taşıdıkları alkol gruplarından kaynaklanır. Karbonhidratlar için sık sık şeker teriminin de kullanılması tatlı maddeler olmalarından dolayıdır. Aslında günlük hayatta asıl şeker adını verdiğimiz madde bir disakkarit olan **sakkaroz** 'dur. Sakkaroz, bildiğimiz çay şekeri ya da sofr şeker de dediğimiz maddedir.

Her ne kadar, tüm monosakkaritler hatta oligo ve polisakkaritler tatlı maddeler ise de, hepsinin tatlılığı aynı ölçüde değildir. bazıları daha tatlı bazıları ise daha az tatlı maddelerdir. bu tatlılıklarının arasındaki farklılık şöyle sınıflandırılabilir.

Sakkaroz bildiğimiz, hergün kullandığımız şeker olduğu için tatlılığa baz olarak sakkaroz alınır. Sakkarozun bilinen konsantrasyonda bir çözeltisi hazırlanır. Sonra diğer mono ve oligosakkaritlerin de aynı konsantrasyonda çözeltileri hazırlanır. Takiben diğer çözeltilerin tadı sakkaroz ile aynı şiddette olana kadar sulandırılır. Sonuçta sulandırma oranları birbirleriyle kıyaslanarak şekerlerin tatları sınıflandırılır.

Bu kıyaslanmada sakkarozun tadı 100 olarak alınır ve diğer şekerler sulandırma oranlarına göre değerlendirilir. Tablo 39 'dan da takip edebileceğiniz gibi, en tatlı şeker bu kıyaslamaya göre **173,3** 'lük derecesiyle **fruktoz**, en az tatlı şeker **16,0**'lık derecesiyle **süt şekeri**'de dediğimiz **laktoz** 'dur. Laktozun böyle düşük bir tatlılık derecesine sahip olması sütün kolay içilir bir madde olmasını sağlamaktadır. Hatta zaman zaman süt içerken içine sakkaroz bile atmak gereğini duyanlar çıkmaktadır.

Çözeltinin ısısının yükseltilmesi ile en tatlı şeker olan fruktozun tadı azalır, 40° C 'de sakkarozla eşit olur. Diğer monosakkarit çözeltilerinin tadı ısı ile pek değişmez.

Sakkarozun hidrolizi ile elde edilen ve eşit miktarda **glukoz** ve **fruktoz**'dan meydana gelen bir karışım olan **invert şeker**'in tatlılığı yukarıdaki ölçülere göre **130,0** olarak saptanmıştır.

| MONOSAKKARİTLERİN ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ | |
|-------------------------------|--|
| Ortam | Reaksiyon |
| 1) Su ve Nötr ortam | Mutorotasyon → yavaş |
| 2) Alkali Ortam | |
| a) Çok az yoğun alkali | Mutorotasyon → çok hızlı |
| b) Az yoğun (0,05 N) | Enol formlar oluşur (Tautomeri) |
| c) Yoğun alkali | Ene diol formlardan çok çeşitli kimyasal bileşikler oluşur. |
| d) Yoğun alkali + ısı | sarı → kırmızı → kahverengi renk değişimi ve karamel kokusu (Moor testi) |
| 3) Asit Ortam | |
| a) Hafif asit | Mutorotasyon → yavaş |
| b) Az yoğun asit + ısı | Furfural oluşumu |
| c) yoğun asit + ısı | Kömürleşme |

Tablo 37- Monosakkaritlerin çözüdüğü ortamlara göre verdikleri reaksiyonları.

| aromatik renk maddesi | verdiği renk reaksiyonu |
|-----------------------|---|
| ORSİN | Pentozlarla → YEŞİL |
| FLOROGLUSİN | Pentozlarla → KIRMIZI |
| REZORSİN | Ketoheksozlarla → PEMBE (Seliwanoff deneyi) |
| α - NAFTOL | 4 C' dan yüksek monosakkaritler ve oligo, polisakkaritlerle → MENEKŞE (Molish deneyi) |

Tablo38- Furfurallerin aromatik renk maddeleriyle verdikleri renk reaksiyonları.

| MONO ve DİSAKKARİTLERİN TATLILIĞI | |
|-----------------------------------|-------|
| Fruktoz | 173.3 |
| Sakkaroz | 100.0 |
| Glukoz | 74.3 |
| Ksiloz | 40.0 |
| Maltoz | 32.5 |
| Galaktoz | 31.1 |
| Laktoz | 16.0 |

Tablo 39- Bazı mono ve disakkaritlerin tatlılığı.

4.2.6- Monosakkaritlerin İndirgenliği .

Monosakkaritler ve bazı disakkaritler özellikle yüksek pH'da yani alkali ortamlarda güçlü indirgen maddelerdir. Bu özellikleri taşıdıkları serbest aldehit ve keton gruplarından ileri gelir.

Daha önce anlattığımız gibi, serbest karbonil grubu (aldehit ve keton grubu) taşıyan tüm monosakkaritler alkali ortamlarda enolizasyona uğrarlar. Meydana gelen enodiol formlar ise çok yüksek tepkime yeteneğine sahiptir. Bu enodiol formlar, oksijen ile ve başka oksitleyicilerle kolayca oksitlenirler. Bir reaksiyonlaşma sırasında oksitleyici bir maddeyi indirgerken kendileride oksitlenirler. Başka bir deyişle, enodiol formlar oluşturan maddeler monosakkaritler olduğuna göre, monosakkaritler alkali ortamlarda çok güçlü indirgen niteliktedirler. Ag^+ , Hg^{+++} , Bi^{+++} , Cu^{++} , $Fe(CN)_6^{=}$ gibi iyonları kolayca indirger, bu arada kendileride oksitlenir ve asit karışımları meydana getirirler.

Eğer bu indirgenme reaksiyonları, renkli oksitleyici madde katılarak yapılırsa, monosakkaritler tarafından redüklenince (indirgenince) renk değişikliği olacağından, indirgenmede görülür hale gelir. Örneğin, mavi renkli bakır iyonları Cu^{++} alkalik ortamda monosakkaritlerle ısıtılınca kırmızı renkli CuO_2 ya da sarı renkli $CuOH$ çözeltileri meydana getirir. Bunlar Cu^{++} nin Cu^+ e indirgendiğini gösterir (trommer deneyi). Aynı koşullarda renksiz Bi^{+++} iyonuda indirgenerek siyah renkli metal bizmut'a çevrilir (Nylander deneyi). Öte yandan, Ag^+ iyonları da monosakkarit ile alkalik ortamda ısıtılırsa, indirgenirken tüp çevresinde gümüş aynası oluştururlar (gümüş aynası deneyi). Bu indirgenme olaylarıyla ilgili reaksiyonlar Tablo 40'da gösterilmiştir.

Renkli organik maddelerde yine alkalik ortamlarda monosakkaritlerle ısıtılmakla renk değiştirerek indirgenebilir. Sarı olan pikrik asit indirgenince kırmızı olan pikramik aside dönebilir.

Bu deneylerle özel renk değişiklikleri meydana gelebildiği için, monosakkaritlerin nitel olarak tanınmasında da kullanılır. Örneğin, elimizde bir çözelti varsa ve bu çözeltinin içinde monosakkarit olup olmadığını merak ediyorsak ki bu çözelti bir idrar numuneside olabilir ve biz onun şeker ihtiva edip etmediğini öğrenmek istiyor olabiliriz. İşte bu gibi durumlarda bu deneylerden rahatlıkla faydalanarak bunu saptayabiliriz.

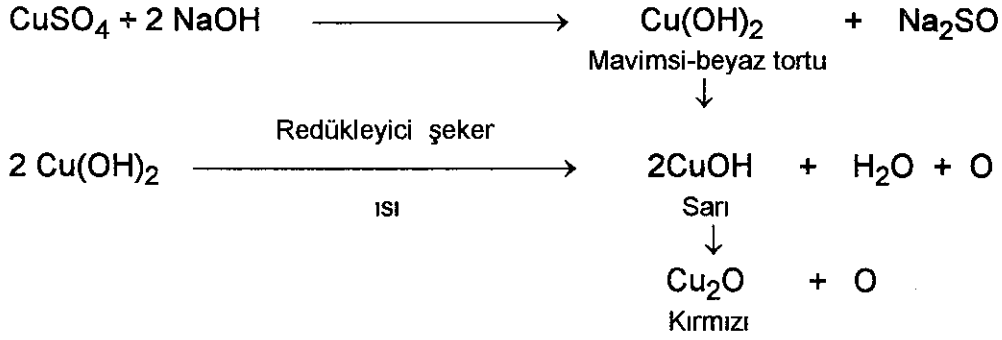
4.2.7- Monosakkaritlerin OH Gruplarına İlişkin Özellikler .

4.2.7.1- Glikozid oluşumu .

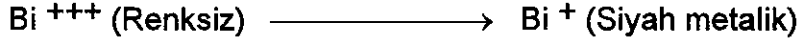
Monosakkaritlerin halka yapıları katalizör olarak hidroklorik asit kullanılarak, alkol ya da fenol gruplarıyla birleşirse glikozid' ler meydana gelir.

MONOSAKKARİTLERİN İNDİRGENLİĞİ

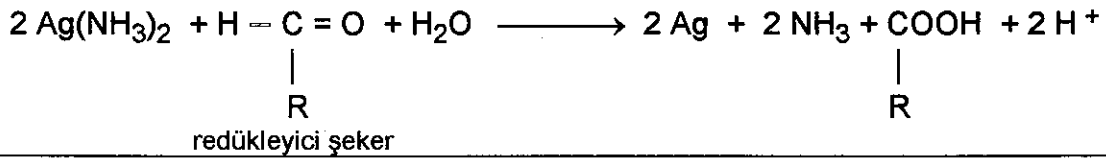
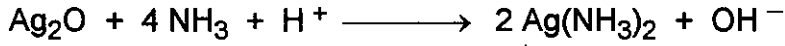
BAKIR (Trommer deneyi):



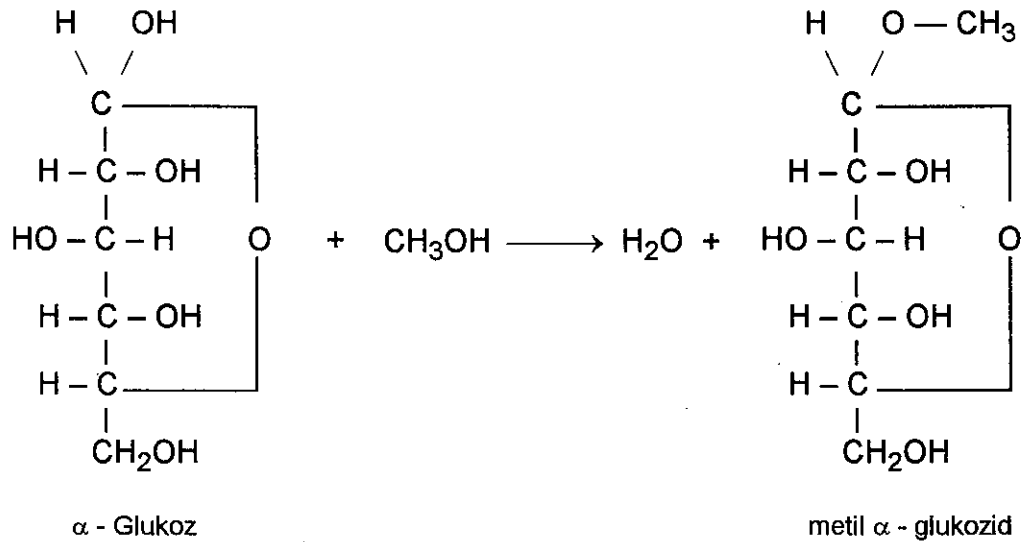
BİZMUT (Nylander deneyi):



GÜMÜŞ (Gümüş aynası deneyi):



Tablo 40- Monosakkaritlerin indirgenliğine ait deneyler.



Tablo 41- Glikozid oluşumu

Tablo 41'deki formülde alkol olarak metil alkol kullanıldığı için, oluşan glikozid'de **metil glikozid'** dir. Monosakkaritlerin glikozit oluşturmaları için halka yapılarında olmaları gerekir. Monosakkaritlerin halka yapılarında α ya da β formda olduğundan, o zaman oluşan glikozid' de ya α ya da β glikozid olması gerekir. Tablo'da verdiğimiz örneğe göre meydana gelen glikozid **metil- α -glikozid'** dir.

Glikozidler yapılarındaki monosakkaride göre de isimlendirilirler. Örneğin, **glukozid, monnozid, galaktozid** vb.

Monosakkarid'in aldehit grubu ile, glikozidin oluşmasını sağlayacak alkol grubu arasında oluşan bağa **glikozid bağ** denir. Verdiğimiz örnekte glikozid bağı glukoz ile metil alkol arasında oluşmuştur. Aynı bağı di-, oligo- ve polisakkaritlerin meydana gelişinde de göreceğiz. İki monosakkariden birinin aldehit grubu ile diğerinin alkol grubu arasında da oluşabilir.

Glikozidlerin, şeker olmayan kısımlarına **aglukon** denir. Glikozidlerin aglukon kısmı metil alkol olduğu gibi, alkol grubu ile bağlanmış, kompleks yapılarda olabilir.

Çoğu doğal glikozid'ler, çeşitli bitkilerin köklerinde, kabuklarında, meyvalarında ve yapraklarında bulunur. Genellikle suda ve etanolde çözünen, güzel kristalleşen, renksiz ve acı maddelerdir. Çoğu hekimlikte ve başka alanlarda önem taşırlar.

Seyreltik mineral asitlerle (hidroklorik asit, sülfürik asit) kaynatılırsa şeker ve alkole ayrılırlar. Bu tepkime belirli enzimler ile de gerçekleşebilir. Bira mayasında bulunan **maltaz**, α - glikozidleri, acı bademden elde edilen **emülsin** β - glikozidleri hidrolize ederler.

4.2.7.2- Eter Oluşumu.

Monosakkaritlerin OH gruplarında bulunan H' nin alkil grupları ile yer değiştirmesi sonucu oluşurlar.

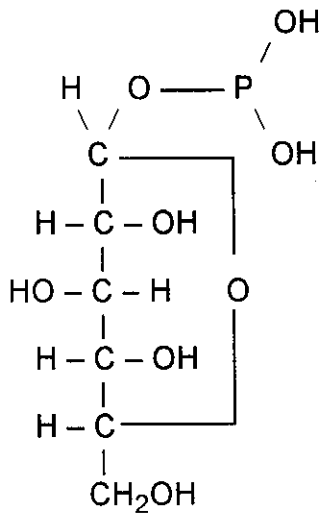
4.2.7.3- Ester Oluşumu.

Monosakkaritlerin OH gruplarının asitlerle esterleşmesi sonucu şeker esterleri oluşur.

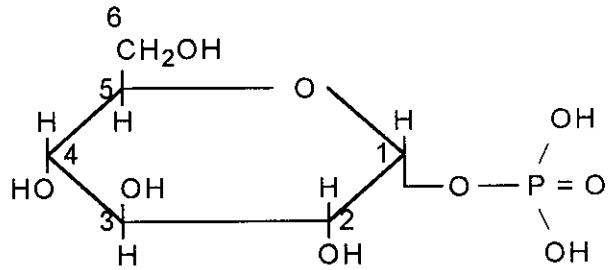
Şekerlerin inorganik asitler özellikle de fosforik asitle oluşturdukları **fosfat esterleri** biyolojik yönden çok önemli maddelerdir. Bu şeker fosfatları karbonhidrat metabolizmasında ve nükleik asit bileşiminde yer alırlar.

Glukoz ve fruktozun biyolojik yönden büyük önemi olan fosfat esterleri Tablo 42, 43 ve 44' de formülleri ve özel adlarıyla gösterilmiştir.

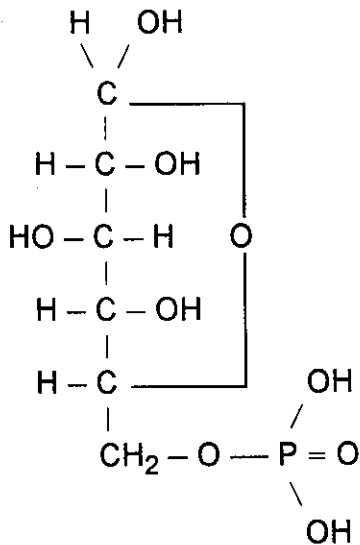
Ayrıca gliseraldehit fosfat ve dihidroksi aseton fosfatta önemli ara metabolizma maddeleridir. İnsan ve hayvan vücudunda Fruktoz - 1,6 - difosfatın ikiye bölünmesiyle oluşur.



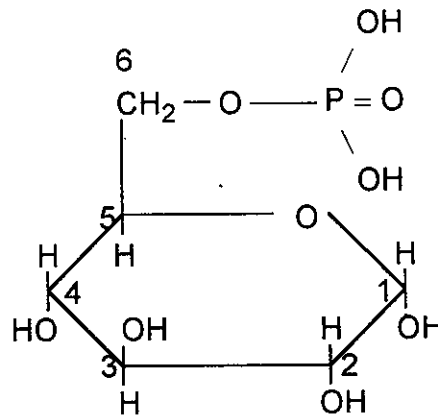
Glukoz-1-P (G-1-P)
(=Cori ester)
(T.42-1)



Glukoz-1-P (G-1-P)
(=Cori ester)
(T.42-2)

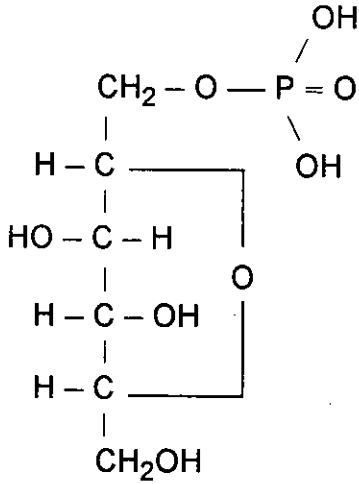


Glukoz-6-P (G-6-P)
(=Robison ester)
(T.42-3)

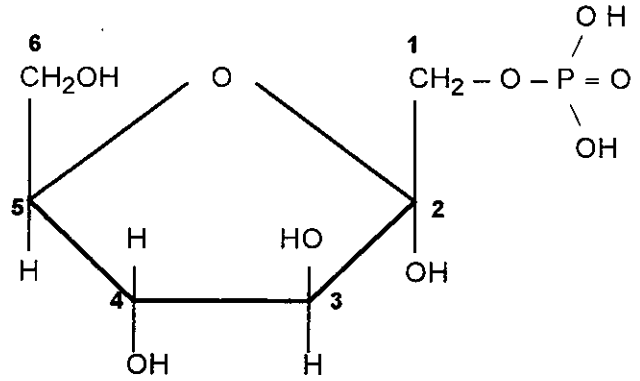


Glukoz-6-P (G-6-P)
(=Robison ester)
(T.42-4)

Tablo 42- Monosakkaritlerin fosfat esterleri. A) Glukozun fosfat esterleri.

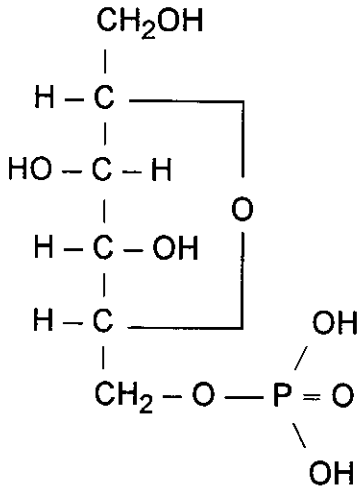


(T.43-1)

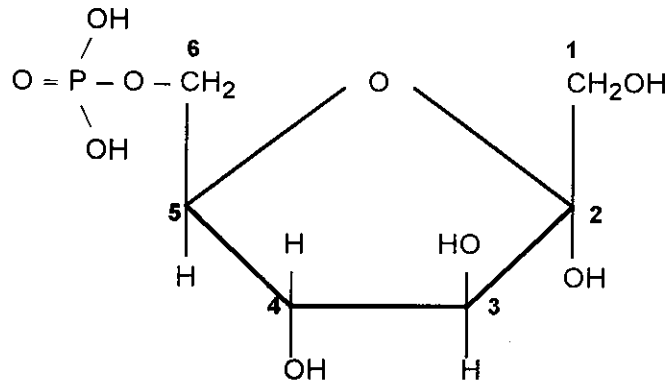


(T.43-2)

Fruktoz-1-P. (F-1-P) (=Robison-Tanko esteri)



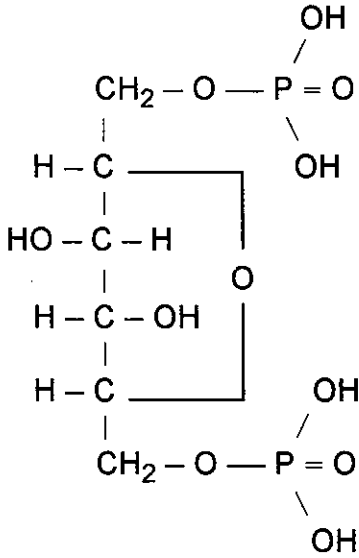
(T.43-3)



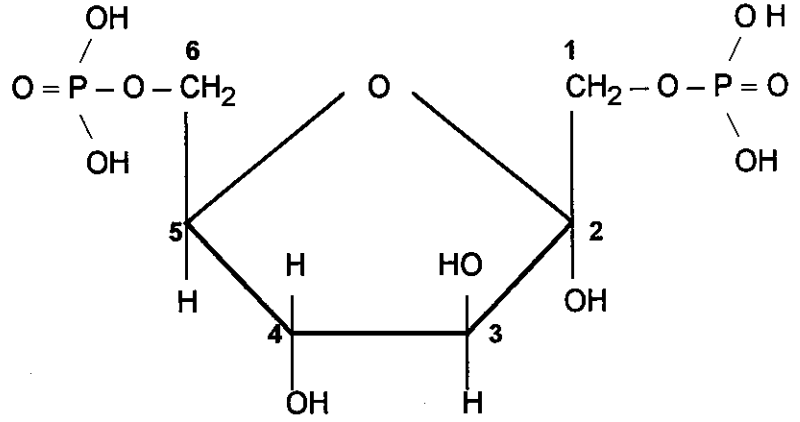
(T.43-4)

Fruktoz-6-P (F-6-P) (=Neuberg esteri)

Tablo 43- Monosakkaritlerin fosfat esterleri b) Fruktozun fosfat esterleri

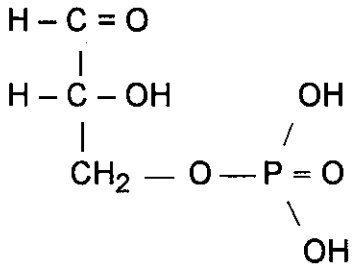


(T.44-1)

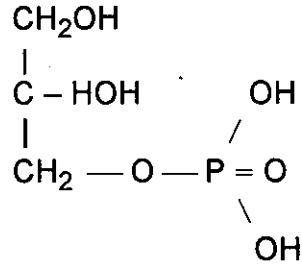


(T.44-2)

Fruktoz-1,6 di-fosfat (F-1,6 Di-P) (=Harden-Young esteri)



Gliser aldehit - 3 - P
(F.44-3)



Di-hidroksi aseton - 3 - P
(T.44-4)

Tablo 44- Monosakkaritlerin fosfat esterleri c) Fruktoz'un ve Trioz'ların fosfat esterleri

4.2.8. *Biyolojik Yönden Önemli Şeker Türevleri.*

4.2.8.1- *Amino Şekerler.*

Monosakkaritlerde ki, çoğunlukla ikinci karbon atomundaki alkolik OH grubu yerine NH₂ grubunun girmesiyle meydana gelirler. Hangi monosakkarit'e amin grubu bağlanmışsa ona göre isimlendirilir. Örneğin, glukozun ikinci atomuna NH₂ grubu girmişse **glukozamin**, galaktoza girmişse, **galaktozamin** denir.

Doğada bulunan amino asitlerin çoğu asetilleşmiş haldedir. Başka bir deyişle amino şekerlerin N-asetil türevleri halindedirler. Yani amin grubu üzerinden asetik asit ile bağlanmışlardır. Örneğin **N-asetil-glukozamin** gibi. Burada bağlantı Tablo 45' deki T.45-2 ve 4' de görüldüğü gibi N üzerinden olduğu için "N-asetil" şeklinde ön ekle anılırlar.

Amino şekerlerin en önemlileri, **glukozamin** (2-amino -2-dezoksi glukoz) ve **galaktozamin** (2-amino-2-dezoksi galaktoz) dir. Bunlardan glukozamin'e **kitozamin**, galaktozamin'e **kondrozamin** de denir.

Glukozamin'e kitozamin denmesinin nedeni, **kitin** polisakkarit'inin temel birimi olmasındandır.

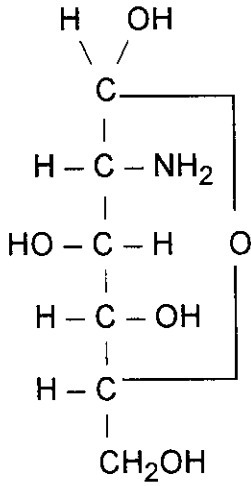
Glukozamin doğada, **hyalüronik asit**, **heperin** ve **kan grubu maddeleri** gibi mukopolisakkaritlerin ve bunların proteinlerle bağlanmaları sonucu oluşan **mukoprotein**'lerin yapısında yaygın olarak bulunur.

Mantarlarda hücre duvarı, istakoz, yengeç gibi kabuklularda en önemli yapı taşı olan **kitin** N-asetil glukozamin polimeridir. Kitin asitlerle kaynatılarak hidrolize edilirse glukozamin kolayca elde edilebilir.

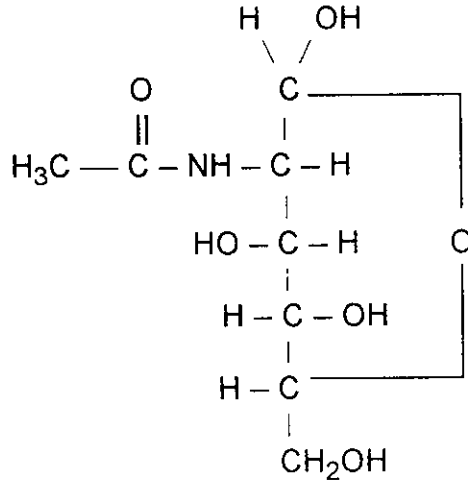
Galaktozamin'e, kondrozamin denmesinin nedeni, **kondroproteinler**'in yapısına giren mukopolisakkarit'lerin yapısında bulunmasındandır.

Galaktozamin, yine N-asetil türevleri biçiminde, **kıkırdak**, **kemik**, **kornea**, **deri**, **tendolar**, **kalp kapakçıklarında** bulunan **kondroproteinler**'in bir kısmına giren bir grup karmaşık sülfatlı mukopolisakkaritlerde bulunur.

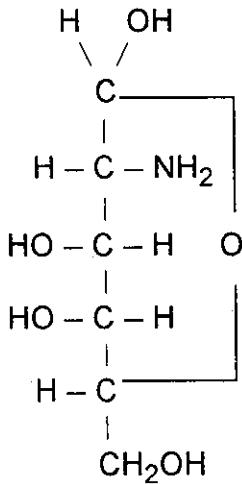
Kondroproteinler, koruyucu tekniklerle hidrolize edilirlerse, protein ve kondroitin sülfatlara ayrılırlar. Kondroitin sülfat ta tam olarak hidrolize uğratılırsa, **galaktozamin**, bir **üronik asit**, **asetik asit** ve **sülfürik asitler** serbest kalır.



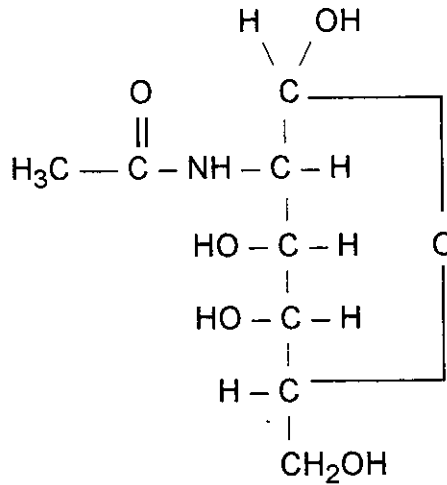
Glukozamin (kitozamin)
(T.45-1)



N-Asetil-Glukozamin
(T.45-2)



Galaktozamin (kondrozamin)
(T.45-3)



N-Asetil-Galaktozamin
(T.45-4)

| <i>Amino şekerler</i> | <i>Katıldığı Yapılar</i> | <i>Bulunduğu Yerler</i> |
|-----------------------|--|---------------------------------|
| GLUKOZAMİN | Hyalüronik asit, Heparin, Mukoproteinler, kan grubu maddeler | Kitin, Mantarlarda hücre duvarı |
| GALAKTOZAMİN | Kondroitin sulfatlar | Kıkırdak, kemik, tendo, kornea |

Tablo 45- Amino şekerler.

4.2.8.2- Amino Şeker Asitleri.

Fizyolojik olarak önemli olan amino şeker asitleri **nöyraminik asit, sialik asit ve mumarik asit**'tir. Bunlardan nöyraminik asit ve bunun N-asetil türevi olan N-asetil-nöyraminik asit'in oluşumu ve formülleri Tablo 46' da gösterilmiştir.

Nöyraminik asit, 3 karbonlu piruvik asit ile 6 karbonlu mannozamin'in kondenzasyonu ile oluşmuş 9 karbonlu bir şeker asididir. Bu yapının 5. karbon atomuna amin grubu üzerinden asetik asitle bağlanması sonucu bir N-asetil türevi olan **N-asetil-nöyraminik asit** meydana gelir.

Nöyraminik asit, birçok mukosakkarit'ler ile glikolipid'lerin katımında bulunan bir grup maddenin ana bileşiği olarak yer alır. Nöyraminik asit taşıyan bir kısım oligosakkaritler, insan sütünde bulunur.

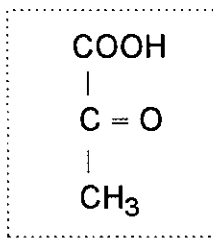
Bazı bakteri enzimleri tarafından hidrolize edildiğinde, N-asetil-nöyraminik asit, piruvik asit ve mannozamine parçalanır.

Sialik asit'ler nöyraminik asidin, N - ve O - asil türevi olan bir grup asitlerdir. Sialik asit'ler dokularda çok yaygın olarak bulunurlar. Dokularda bulunan lipid'lerin, polisakkarit'lerin ve nukleoproteinler'in yapılarında yer alır.

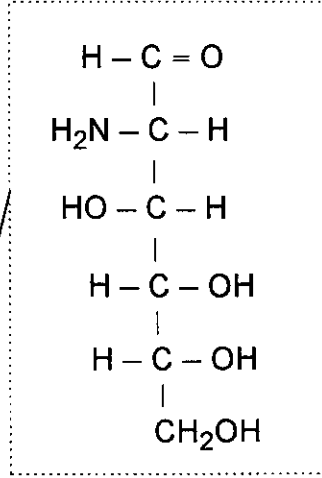
Mumarik asit, kompleks bir amino şeker asididir. Glukozamin ile laktik asit'in, eter bağı ile bağlanmalarıyla meydana gelir.

Bazı bakteri zarlarının yapısında mumarik asit yer alır.

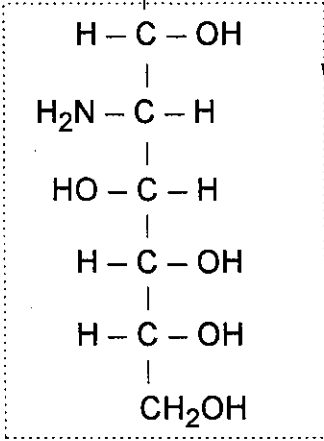
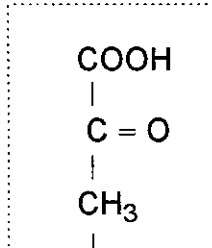
Amino şekerler ve amino şeker asitleri genellikle, karbonhidrat polimerlerinin, katımında yer alırlar. Bu yapıda, bunların yanısıra ilerki sayfalarda yer vereceğimiz, **üronik asit**'ler de bulunur.



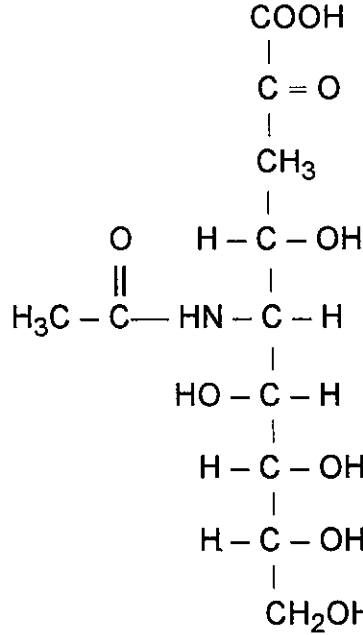
Piruvik asit
(T.46-1)



Mannozamin
(T.46-2)



Noyraminik asit
(T.46-3)



N-Asetil-Noyraminik asit
(T.46-4)

| <i>Amino şekerler</i> | <i>Katıldığı Yapılar</i> | <i>Bulunduğu Yerler</i> |
|-------------------------------|--|-------------------------|
| NOYRAMİNİK ASİT | Mukopolisakkaritler, Glikoproteinler | İnsan sütü |
| N-Asetil-NOYRAMİNİK A. | Bakteri enzimleri | Bakterilerde |
| SİALİK ASİT | Bazı lipid, polisakkarit ve mukoproteinlerde | Dokularda |
| MUMARİK ASİT | Heteropolisakkaritlerde | Bakteri zarları |

Tablo 46- Amino şeker asitleri.

4.2.8.3- Deoksi Şekerler.

Bunlar genellikle 2. veya 6. karbon atomlarında oksijen bulunmayan şekerlerdir. Zaten de ismindeki oksijeni ifade eden "oksi" kelimesinin önünde "de" takısının bulunması da bunu vurgulamaktadır.

En önemli örneği, pentoz'lerden riboz'un 2. karbonundaki ikincil alkol grubunun bir oksijen kaybederek deoksi haline gelmesiyle oluşan **2-deoksiriboz**'dur. Bunun formülü Tablo 47 de T.47-1' de görülmektedir.

Deoksiriboz, metabolizmanın çok önemli maddelerindedir. **Deoksiribonükleik asit**'lere (DNA) adını veren maddedir. Yapısında riboz bulunan nükleik asit'lere ribonükleik asit, deoksiriboz bulunanlara ise deoksiribonükleik asit denir.

Galaktoz ve mannoz'un 6. karbon atomundaki birincil alkol grubunun oksijenini kaybederek CH_3 grubuna değişmesiyle, galaktoz'dan **fukoz**, mannoz'dan **ramnoz** adı verilen deoksi şekerler oluşur. Bunlara ait formüller yine Tablo 47 'de T.47-2 ve 3' de verilmiştir:

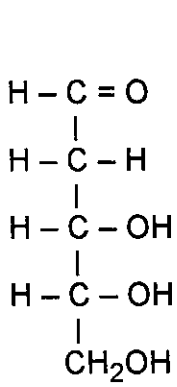
Fukoz, sütte bulunan bazı oligosakkarit'lerin ve kan grubu maddelerin katımında yer alır. **Ramnoz** ise bileşikler halinde bitkilerde bulunur.

4.2.8.4- Şeker Alkolleri.

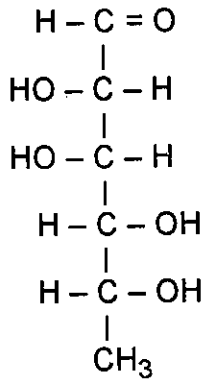
Monosakkaritlerin, aldehit ya da keton gruplarının alkol gruplarına indirgenmesiyle oluşurlar. Başka bir deyişle aldozların 1. karbonunu oluşturan aldehit gruplarının, birincil alkol grubuna değişmesi, ketozların ise 2. karbon atomlarındaki keton gruplarının ikincil alkol grubuna değişmesiyle meydana gelirler.

Glukoz 'dan, oluşan alkole **sorbitol**, mannoz 'un indirgenmesiyle elde edilene ise, **mannitol** adı verilir. Fruktozun indirgenme ürünü olarak ise iki alkol meydana gelir. Bunlar sorbitol ve mannitol dır. İsminden de anlaşılacağı üzere glukoz ve mannoz 'dan elde edilen alkollerle aynıdır. Tautomeri olayında dikkat çekildiği gibi, fruktoz ile glukoz ve mannoz 'un 3 ,4, 5 ve 6. karbonlarının konfügurasyonu aynıdır. Glukoz ve mannoz 'un alkol şeker'lerinde de 1. karbon atomu birincil alkol grubuna dönüşünce, fruktoz 'un 1. karbon atomu, birincil alkol grubu taşıdığından o da aynı olur. Fruktoz 'un ikinci karbonunu oluşturan keton grubu, şeker alkolü oluştururken ikincil alkol grubuna değiştiği için 2. karbon atomlarının taşıdığı gruplarda benzer hale gelir. Bu şekilde ikincil alkol grubundaki OH grubunun uzayda sağda ve solda yer aldığına görede fruktoz 'un şeker alkolü olarak sorbitol ve mannitol oluşmuş olur.

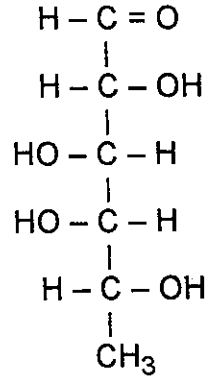
Üç karbonlu bir monosakkarit olan gliser aldehitin indirgenmesiyle, lipidlerle yakın ilişkisi olan **gliserol** oluşur. Galaktozun şeker alkolü ise, **dulsitol** 'dür.



2 - Deoksi - riboz
(T.47-1)



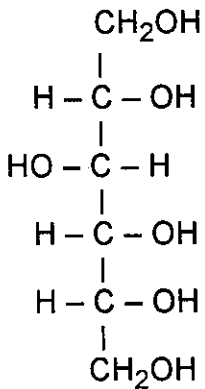
6 - Deoksi - mannoz
(Ramnoz)
(T.47-2)



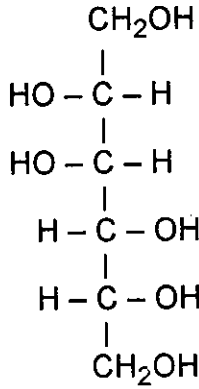
6 -Deoksi - galaktoz
(FukoZ)
(T.47-3)

| <i>Deoksi şekerler</i> | <i>Katıldığı yapılar</i> | <i>Bulunduğu yerler</i> |
|------------------------|--|-------------------------|
| DEOKSİ - RİBOZ | Nükleik asitlerde | Hücrede |
| RAMNOZ | Bazı oligosakkaritlerde, kan grubu maddelerde, mukopolisakkaritlerde | Sütte, bakteri zarında |
| FUKOZ | Değişik bileşiklerde | Bitkilerde |

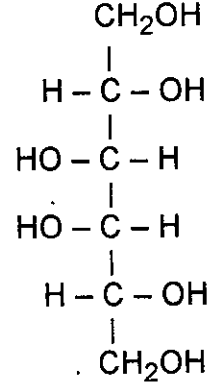
Tablo 47- Deoksi Şekerler.



Sorbitol
(T.48-1)



Mannitol
(T.48-2)



Dülsitol
(T.48-3)

| <i>Şeker alkolleri</i> | <i>Katıldığı Yapılar</i> | <i>Bulunduğu Yerler</i> |
|------------------------|--------------------------|-------------------------|
| SORBİTOL | | Karaciğer, testis |
| MANNİTOL | | Karaciğer, testis |
| DULSİTOL | | Karaciğer, testis |
| RİBİTOL | Ribofilavin | Değişik organlar |

Tablo 48- ŞekerAlkolleri.

4.2.8.5- Şeker Asitleri.

Monosakkaritlerin oksidasyon ürünleridirler. Biyolojik yönden çok önemli üyeleri vardır. Oksidasyona uğrayan monosakkaritteki karbon atom ya da atomlarına göre üç çeşit şeker asidi meydana gelir.

Aldonik asitler, aldozların 1. karbon atomundaki aldehit gruplarının oksitlenerek karboksil grubuna (COOH) değişmesiyle oluşurlar (T.49-1 ve 4). Glukoz 'un aldehit grubunun oksidasyonu sonucu **glukonik asit** meydana gelir. Bu isimlendirmeden de anlaşılacağı gibi, bu tip şeker asitlerinin hepsinin sonu "onik" son ekiyle biter. galaktoz 'un ki **galaktonik asit**, mannoz 'un ki **mannonik asit** gibi. Genel olarak heksozlar'ın aldonic asitlerine ise **heksonik asitler** denir.

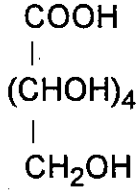
Aldonic asitler, serbest halde bulunmazlar, **glukonik asit -6-fosfat** pentozların sentezinde önemli bir ara metabolizma madesidir. glukonik asidin fosforik asit esteri olan **gliserik asit**' de karbonhidratların, oksidasyonları sırasındaki metabolik olayların önemli bir ara maddesidir.

Sakkarik asitler (dikarboksilik asitler), Aldozların 1. karbonundaki aldehit grupları ile 6. karbonlarındaki birincil alkol gruplarının oksitlenerek karboksil grubuna (COOH) değişmesiyle oluşurlar (T.49-3 ve 6). Glukozun bu şekilde oksidasyonu sonucunda **glukarik asit** meydana gelir. Ancak bu tip asitlerin isimlendirilmesinde hepsinin sonu "arik" son ekiyle bitmez. Örneğin, galaktoz'un, sakkarik asidinin adı **müsik asit**'tir.

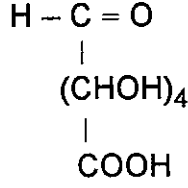
Sakkarik asitler iki karboksil grubuna sahip olduklarından, aldonic asitlere nazaran, daha kompleks karışımlar oluştururlar. Musik asidin bir özelliğide suda az erimesi ve iyi kristalleşmesidir. Musik asit oluşumu bağlı veya serbest galaktozun tanısı için kullanılan bir deneydir. Sakkarik asitlerin hayvansal biyokimya yönünden bir değerleri yoktur.

Üronik asitler, Adozun sadece birincil alkol grubunun oksitlenerek karboksil grubuna (COOH) değişmesiyle oluşurlar (T.49-2 ve 5). Glukozun bu şekilde oksidasyonu sonucunda **glüküronik asit** meydana gelir. Bu tip asitler isimlendirilirken "üronik" son ekiyle biterler. Genel olarak heksozların üronik asitlerine **heksüronik asitler** denir.

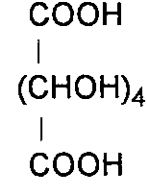
Heksüronik asitler arasında organizma için en önemli olanı **glüküronik asit**'tir. Çeşitli mukopolisakkaritlerin yapısında yer alır. Ayrıca dışarıdan alınan ya da organizmada oluşan birçok zararlı madde gluküronik asit'le eter biçiminde birleştirilerek zararsız hale getirilirler. Steroidler ve bilirubin gibi, organizma maddelerinin idrarla atılabilmeleri bunların gluküronik asitle birleşerek suda çözünür glukuronid'lere çevrilmesiyle sağlanır. **Galaktüronik asit** bazı bitki ve bakteri polisakkaritlerinin katımında bulunur.



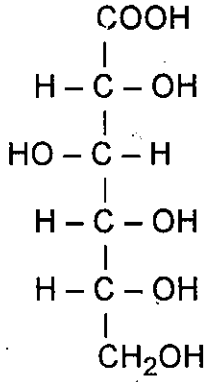
Heksonik asit
(T.49-1)



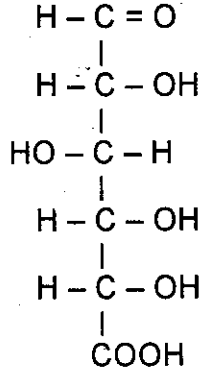
Heksüronik asit
(T.49-2)



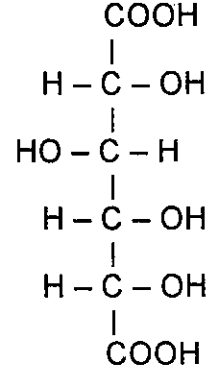
Sakkarik asit
(T.49-3)



Glukonik asit
(T.49-4)



Glüküronik asit
(T.49-5)



Glukarik asit
(T.49-6)

| <i>Şeker asitleri</i> | <i>Katıldığı yapılar</i> | <i>Bulunduğu yerler</i> |
|-------------------------|---|---|
| GLUKÜRONİK ASİT | Mukopolisakkaritler, Kondroitin sulfatlar, Heparin, Hyaluronik asit | İdrar ve vücut sıvıları, karaciğer, akciğer, dalak, kemik, kıkırdak, kornea, bakteri ve bitkiler. |
| <i>Özelliği</i> | | |
| HEKSONİK ASİTLER | Pentoz yapımında ara madde olarak kullanılır, C Vitamini heksonik asidin laktonlaşmış şekline benzer. | |
| SAKKARİK ASİTLER | İnsan ve hayvan organizması ile ilgisi henüz saptanamamıştır. | |

Tablo 49- Şeker Asitleri.

4.3- DİSAKKARİTLER.

İki monosakkarit molekülünün, bir molekül suyun çıkması ile meydana getirdikleri karbonhidratlara **disakkaritler** denir. Disakkaritlerin genel formülleri $C_n (H_2O)_{n-1}$ dir.

Disakkarit oluşurken, monosakkaritleri bağlanması **glikozid** bağ ile olur. Daha önceki konulardan hatırlayacaksınız, Monosakkaritler alkol grupları ile glikozid bağ ile birleşiyorlardı. Disakkarit oluşurken de bir monosakkarit diğer monosakkaritin alkol grubuna bu şekilde bağlanır. Burada monosakkaritin **aglukon** kısmı yine bir monosakkarittir.

Tablo 50' de en önemli disakkaritlerin isimleri, bunların hangi monosakkaritlerden ve ne çeşit glikozid bağ ile oluştukları gösterilmiştir. Aşağıdaki satırlarda ve devam eden sayfalarda bunları detaylı olarak göreceğiz.

İki monosakkarit molekülü birbiri ile glikozid oluşturmak üzere iki şekilde birleşir.

1-Bir monosakkarit'in karbonil grubunun (aldehit veya keton grubu) diğer bir monosakkarit'in alkol grubu ile bağlanması. Bu tür bağlantıya **maltoz tip bağ** adı verilir. Örneğin, maltoz ve laktoz disakkaritlerinde ki bağ bu çeşit bir bağdır.

2-Bir monosakkarit molekülünün karbonil grubu (aldehit veya keton grubu) diğer bir monosakkarit molekülünün karbonil grubu ile bağlanır. Bu çeşit bağlantıya, **trehaloz tip bağ** denir. Örneğin, sakkaroz disakkaritindeki bağ bu çeşit bir bağdır.

Disakkaritlerden bağlantısı maltoz tipli olanlarda, birleşen monosakkarit'lerden, en az birinin aldehit ya da keton grubu serbest olduğundan, bu tipli bağlantıya sahip disakkaritler indirgen özelliğe de sahip olurlar. Trehaloz tipli bağlantıya sahip disakkaritlerde ise her iki monosakkaritin karbonil grupları bağlantı için kullanıldıklarından yani, serbest aldehit ya da keton grubu kalmadığı için, bu tipli bağlantıya sahip disakkaritler indirgeyici özellik göstermezler.

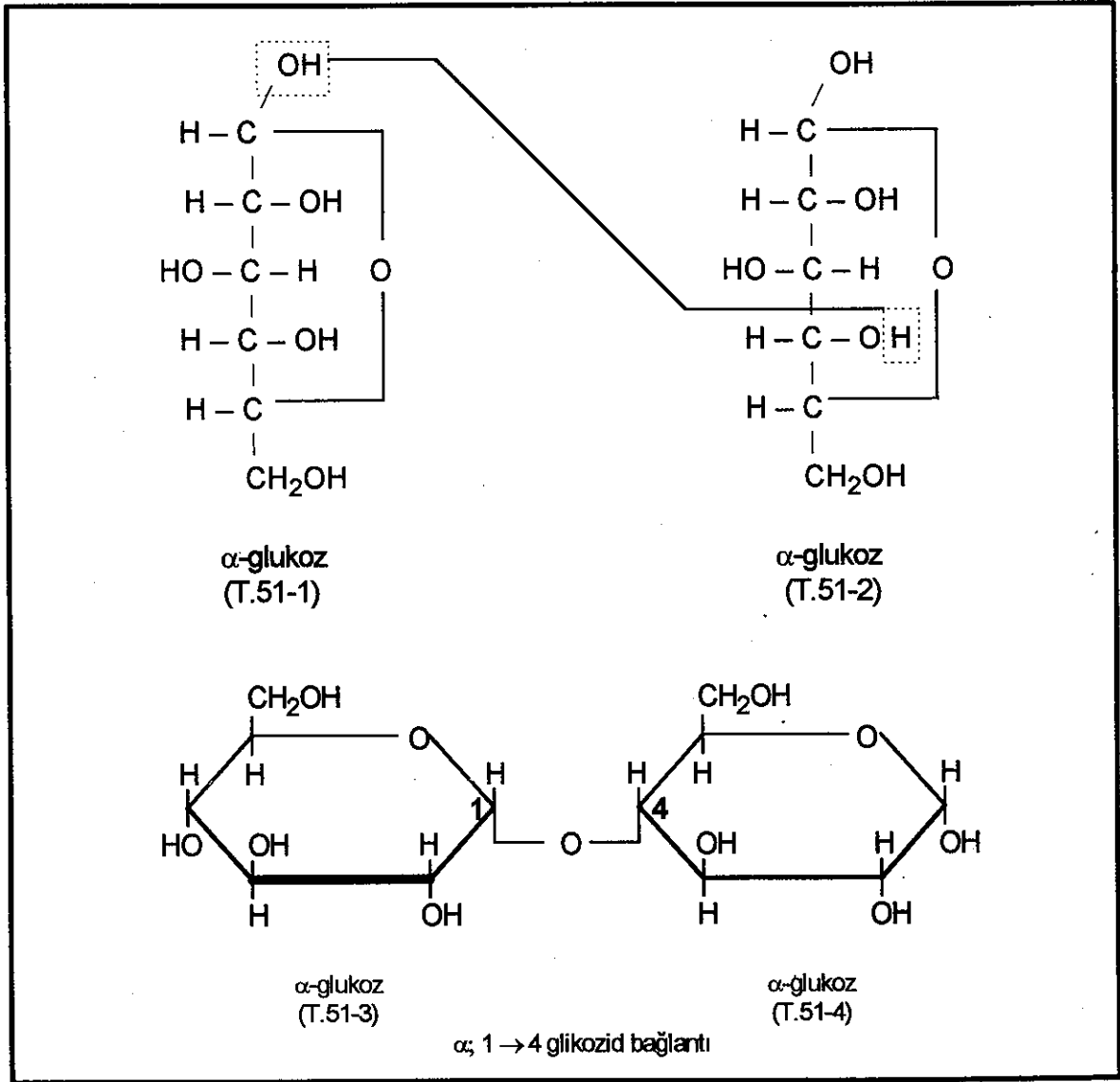
İki monosakkaritin birleşmesi ile oluşan oksijen köprüsü bağına **glikozid bağ** denir.

α ve β glikozid bağlantı olmak üzere iki çeşit glikozid bağlantı vardır. Bu bağlantıları daha iyi anlayabilmek için glikozid oluşumunu şöyle bir hatırlayalım. Bu olay sadece monosakkarit'lerin halka formları arasında gerçekleşir. Halka formlar oluşurken karbonil grupları da serbest bir OH grubuna sahip olurlar. Bağlantı da bu serbest OH grubu üzerinden gerçekleşir. Yine bu OH gruplarının konfügurasyonuna göre α ve β monosakkarit'ler oluşur. İşte glikozid bağda α -monosakkarit'in OH grubu kullanılmışsa, **α -glikozid bağ**, β -monosakkarit'in OH grubu kullanılmışsa, **β -glikozid bağ** adını alır.

DİSAKKARİTLER

| <i>Disakkarit</i> | <i>Oluşturan monosakkaritler</i> | <i>Glikozid bağı</i> |
|-------------------|--------------------------------------|----------------------|
| α - MALTOZ | α -glukoz + α -glukoz | α ; 1 → 4 |
| β - MALTOZ | α -glukoz + β -glukoz | α ; 1 → 4 |
| SELLOBİOZ | α -glukoz + β -glukoz | β ; 1 → 4 |
| α - LAKTOZ | β -galaktoz + α -glukoz | β ; 1 → 4 |
| β - LAKTOZ | β -galaktoz + β -glukoz | β ; 1 → 4 |
| SAKKAROZ | α -glukoz + β -fruktoz | α ; 1 → 2 |

Tablo 50- Bazı önemli disakkaritler ve oluşumu.



Tablo 51- α - MALTOZ

Glikozid bağ gösterilirken, bağlantı hangi karbon atomları arasında gerçekleşmişse, o da gösterilir. Örneğin, bağlantı bir α -monosakkarit'in 1. karbonundaki OH grubu ile, diğer monosakkaritin 4. karbonundaki ikincil alkolü arasında olmuşsa bu bağlantı α ; 1 \rightarrow 4 glikozid bağlantı şeklinde gösterilir.

Disakkaritler'i tek tek anlatırken bu konu daha iyi anlaşılacaktır. Bağlantının α ve β şeklinde olmasının önemi büyüktür. Çünkü, aynı monosakkaritler ve aynı karbon atomları arasında meydana gelen bağlantının α veya β olmasına göre değişik disakkaritler meydana gelir. Daha sonrada göreceğimiz gibi maltoz ile sellobioz arasındaki fark böyle oluşur.

4.3.1- Maltoz.

Bu disakkarite malt şekeri adı da verilir. İki glukoz molekülünün α ; 1 \rightarrow 4 glikozid bağı ile bağlanmalarıyla oluşur. Bu glukoz moleküllerinin her ikisinde α -glukoz olabileceği gibi birisi α -glukoz, diğer β -glukoz da olabilir. Bunun sonucu olarakta α ve β -maltoz olmak üzere iki şekli oluşur. Bunların formülleri Tablo 51 ve 52 'de görölmektedir.

α -maltoz, iki molekül α -glukoz'un birleşmesiyle meydana gelmiştir. Birinci glukoz'da ki α konumunu oluşturan 1. karbon atomunda ki OH grubu glikozid bağda kullanılmış ve bağa " α " adını vermiştir. İkinci glukoz'un serbest kalan α konumundaki OH grubu da maltoz'a " α " adını vermiştir.

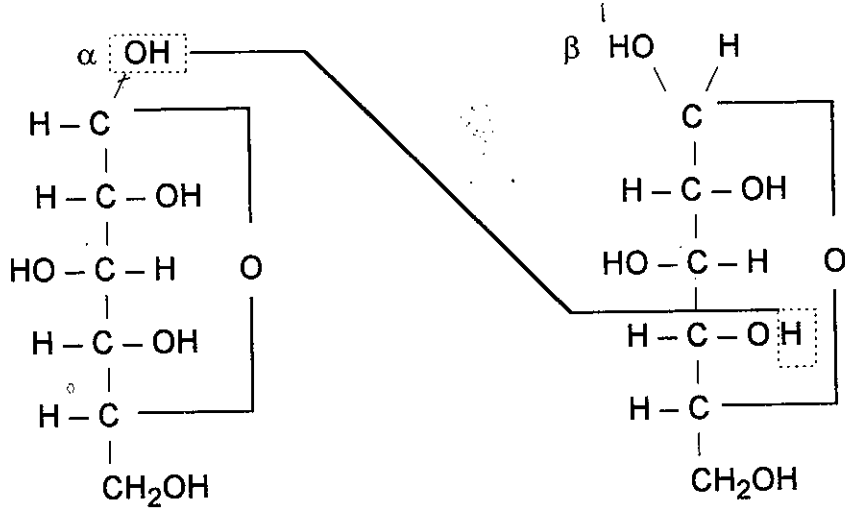
β -maltoz 'da da, glikozid bağda, α -glukoz'un OH grubu kullanılmış, ikinci monosakkarit β -glukoz olduğu için ve β -konumundaki OH bağlantıda kullanılmadığından yani serbest kaldığından maltoza " β " adını vermiştir.

Her ikisinde de glikozid bağlantı 1 ve 4. karbonlar arasında olmuştur. Bunun için de bağlantı α ; 1 \rightarrow 4 glikozid bağı şeklindedir.

Maltoz'larda aldehit gruplarından biri serbest olduğu için indirgen özelliğe sahiptir.

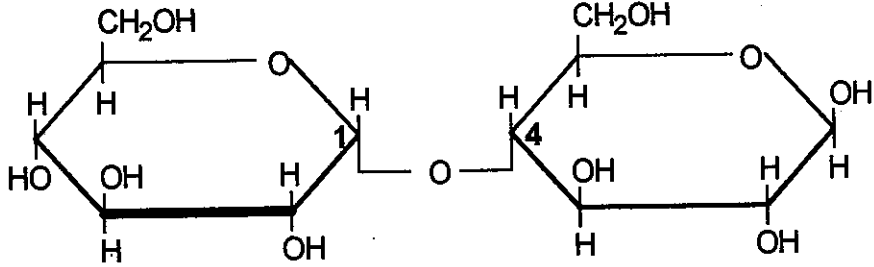
Maltoz doğada serbest olarak bulunmaz. Bir polisakkarit olan nişastanın yapısında yer alır. Maltoz, nişastanın enzimatik hidrolizinin başlıca ürünüdür.

Oldukça tatlıdır ve suda kolaylıkla erir.



α -glukoz
(T.52-1)

β -glukoz
(T.52-2)



α -glukoz
(T.52-3)

β -glukoz
(T.52-4)

α : 1 → 4 glikozid bağlantı

Tablo 52 - β -MALTOZ

| Özellikleri | |
|--------------------|--|
| MALTOZ | 1- Hem bitkisel hem de hayvansal kaynaklı olup, doğada serbest halde bulunmaz. 2- İndirgen özelliğe sahiptir. 3- Nişasta ve glikojenin di-sakkarit birimidir. 4- MALT ŞEKERİ adıda verilir. |

Tablo 53- Maltozun önemli özellikleri.

4.3.2- Sellobioz.

İki glukoz molekülünün β ; 1→4 glikozid bağı ile bağlanmalarıyla oluşmuş bir disakkarit'tir. Bir α -glukoz ile bir β -glukoz' dan oluşmuştur. β -glukoz'un 1. karbonundaki OH grubu Tablo 54'de de görüldüğü gibi glikozid bağda kullanılmıştır.

Sellobioz, bitkisel kaynaklı olup, doğada serbest olarak bulunmaz. Sellüloz polisakkarit'inin disakkarit birimidir. T.54-1'de gördüğünüz gibi sellobioz yapısındaki α -glukoz serbest aldehit grubuna sahip olduğu için indirgen özellik gösterir.

4.3.3- Laktoz.

Önemli miktarda yalnız sütte bulunduğu için, süt şekeri adı da verilir. Glukoz ve galaktoz monosakkarit'lerinin β ; 1→4 glikozid bağı ile bağlanmalarıyla oluşmuş bir disakkarit'tir.

α - ve β - laktoz olmak üzere iki şekli bulunur. Tablo 55 ve 56'de de gördüğünüz gibi galaktoz her iki laktozda da β -konumundadır. Ve β -galaktozun 1. karbonundaki OH grubu glikozit bağlantıda kullanılır. Laktozu oluşturan diğer monosakkarit glukozun α - veya β - konumunda olmasına göre de α -laktoz ve β -laktoz meydana gelir.

Meme bezleri fazla miktarda laktoz üretirler ya da süt yeteri kadar çabuk sağılamazsa, laktoz kan dolaşımına geçebilir. Ancak organizma hidrolize olmamış disakkarit'i kullanamaz. Kullanılmayan laktoz idrar ile atılır. Bu olaya laktozürü denir.

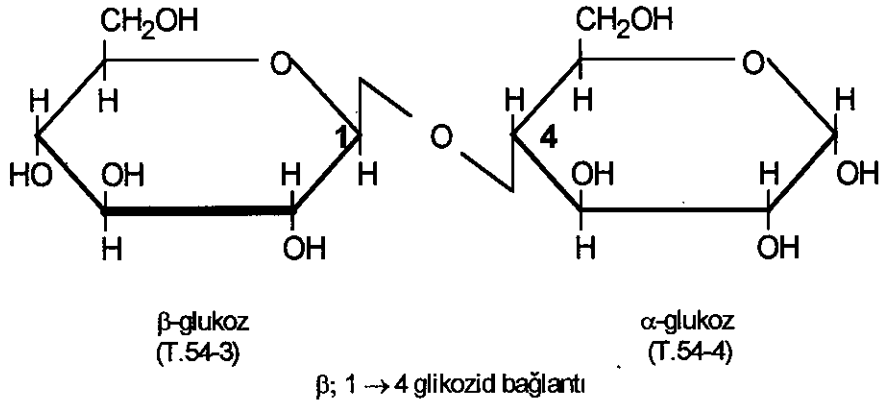
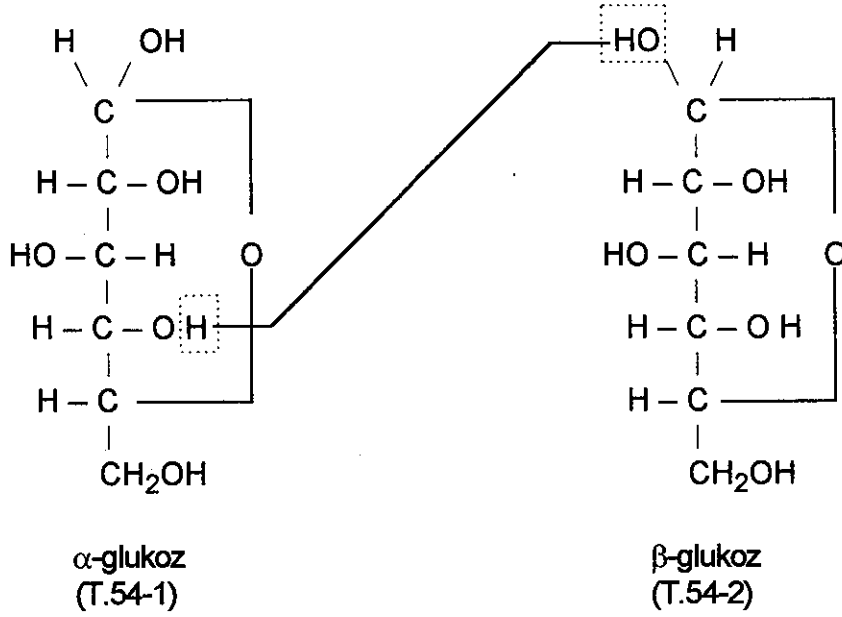
Laktoz, yapısındaki glukoz'un serbest aldehit gruplarından dolayı indirgen özelliğe sahiptir.

Memeli hayvanların meme bezlerinde sentezlenen laktoz sütte % 5 oranında bulunur. Bu şekilde doğada sakkarozla birlikte serbest olarak bulunan iki disakkarit'ten birisidir.

Barsak basilleri laktozu fermente edebilirler. Buna karşılık tifobasilleri fermente edemezler. Bu özelliğinden yararlanılarak, bakteriyolojide bu iki benzer basilin ayırdedilmelerinde faydalanılır.

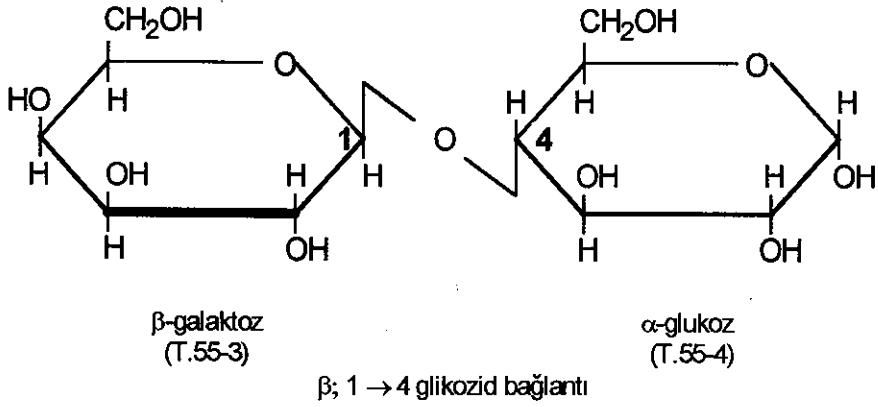
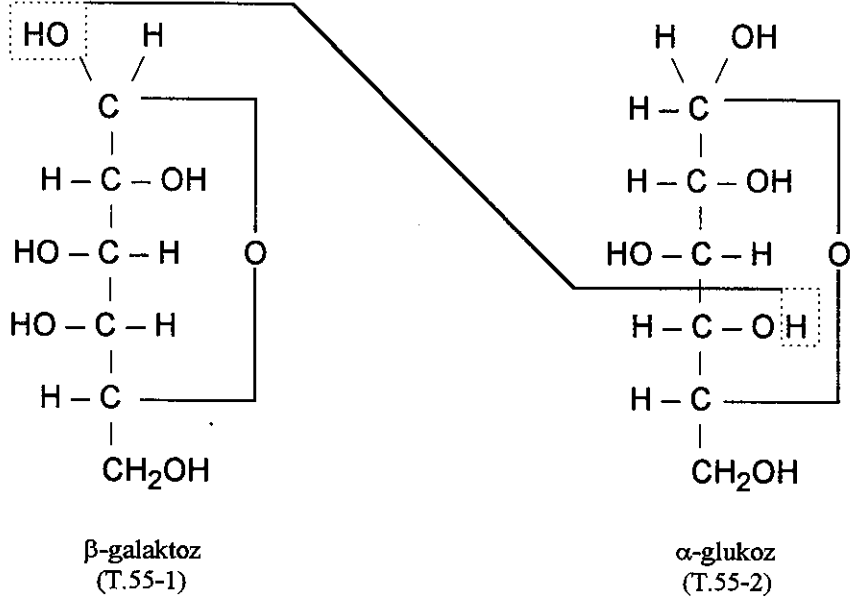
Sütte bulunan çeşitli mikroorganizmalar, laktozu laktik asit'e çevirebilirler. Buda sütün ekşimesine, diğer bir deyişle kaynatıldığında kesilmesine neden olur.

Laktoz, galaktoz taşıdığı için, hidrolize olduktan sonra, nitrik asit ile hidrolize edilirse, mäsik asit oluşturur.

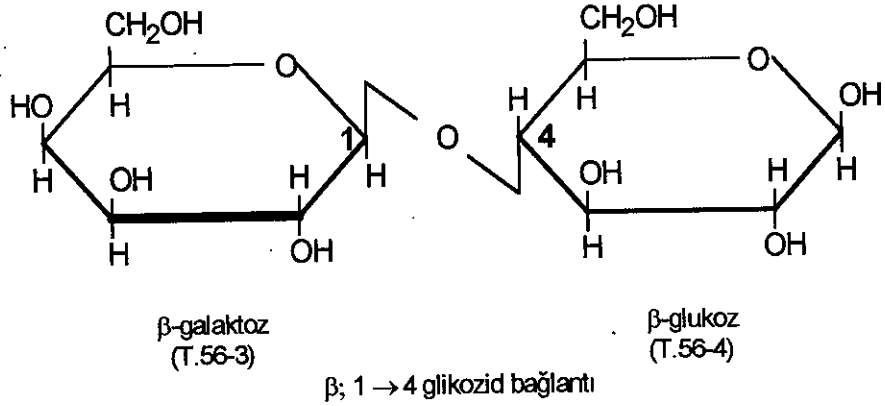
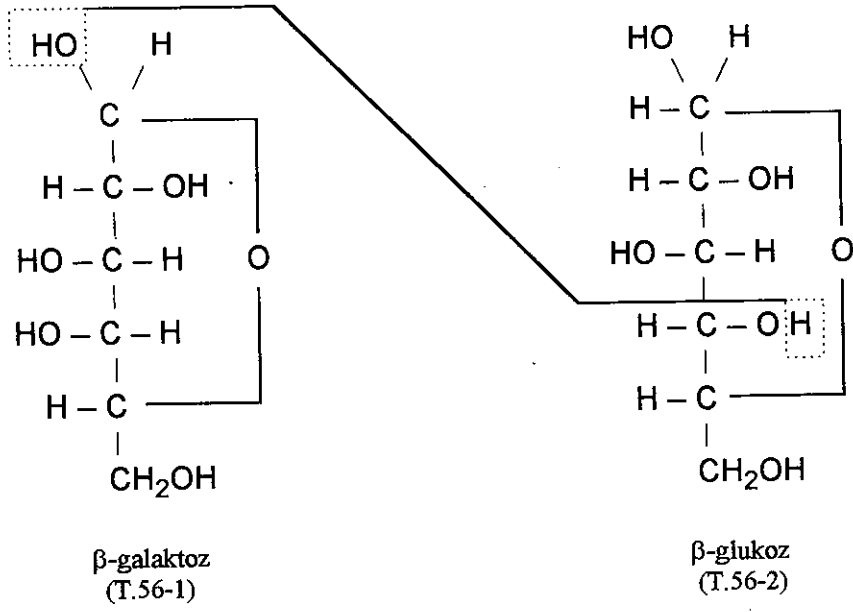


| <i>Özellikleri</i> | |
|--------------------|--|
| SELLOBİOZ | 1- Bitkisel kaynaklı olup, doğada serbest olarak bulunmaz. 2- İndirgen özelliğe sahiptir, 3- Sellulozun di-sakkarit birimidir. |

Tablo 54- Sellobioz ve önemli özellikleri.



Tablo 55- α -LAKTOZ



| <i>Özellikleri</i> | |
|--------------------|---|
| LAKTOZ | 1- Hayvansal kaynaklı olup, sütte bulunur. 2- İndirgen özelliğe sahiptir. 3- Süt şekeri adı da verilir. |

Tablo 56 - Laktozun önemli özellikleri.

4.3.4- Sakkaroz.

Bu disakkarit'e adi **sofra şekeri** de denir. **Glukoz ve fruktoz monosakkarit'lerinin $\alpha:1 \rightarrow 2$ glikozid bağı ile bağlanmalarıyla oluşmuş bir disakkarit'tir.**

Tablo 57' de görüldüğü gibi, α -glukoz'un 1. karbonundaki aldehit grubunun OH 'i ile β -fruktoz'un keton grubunun OH 'i glikozid bağ yapmak üzere sakkarozu oluşturmuşlardır. Yani her iki monosakkaritin karbonil grupları, glikozid bağda kullanılmıştır. Bunun içinde serbest aldehit ve keton grubuna sahip olmadığından indirgen değildir.

Sakkaroz, laktoz'u anlatırken de değindiğimiz gibi doğada serbest olarak bulunan iki disakkaritten biridir. Doğada başlıca şeker kamışı ve şeker kamışından elde edilir. Meyva ve sebzelerin çoğunda örneğin, ananas ve havuçta, serbest olarak bulunur. Oldukça tatlı bir maddedir.

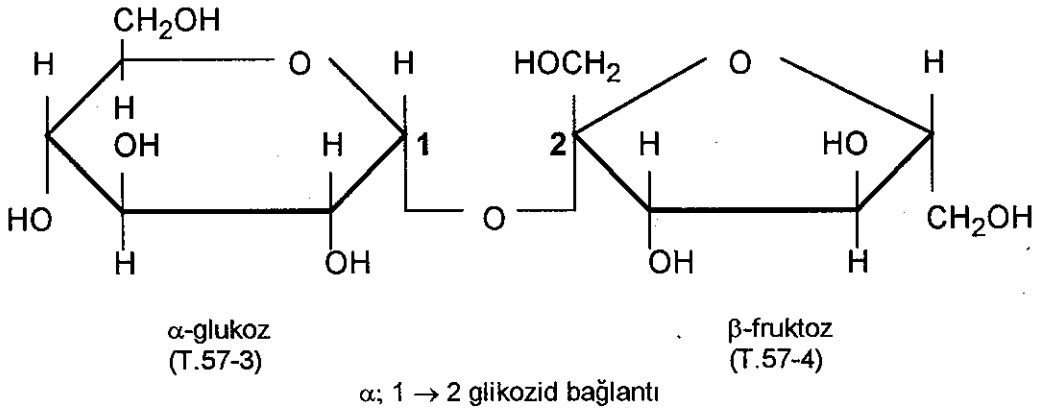
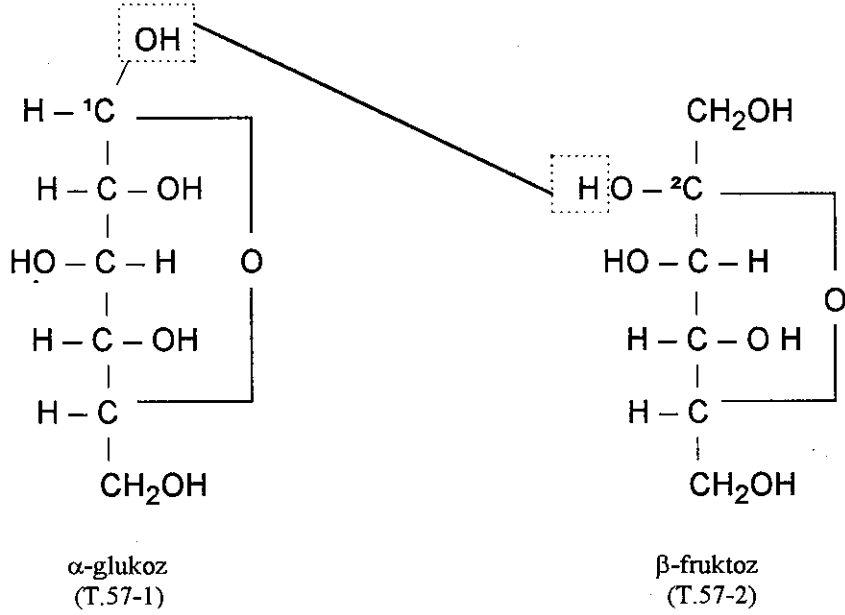
Sakkaroz normal olarak polarize ışığı 66,5 derece sağa çevirir. Fakat sakkaraz adı verilen özel bir enzim tarafından hidrolize edildikten sonra, polarize ışığı 39,5 derece sola çevirir. Bu olay, sakkarozun hidrolizinden sonra ortaya çıkan glukoz ve fruktozdan, fruktoz'un polarize ışığı sola çevirme derecesinin, glukoz'un sağa çevirme derecesinden daha yüksek oluşundandır. Çünkü fruktoz'un sola çevirme derecesi - 92,4 derece olmasına karşılık, glukoz çözeltisinin ki + 52,8 derecedir.

Böylece sakkaroz'un hidrolizi sonucu meydana gelen ve polarize ışığı çevirme değişikliği olan glukoz, fruktoz karışımına **invert şeker** denir. Doğal koşullarda invert şeker önemli oranda balda bulunur.

Sakkaroz'un asitlerle hidrolizi diğer bütün disakkaritlerden daha hızlı olarak gerçekleşir. Laktoz'un asitlerle hidroliz hızı 100 olarak alınırsa, maltoz'un 127 Sakkaroz'un 1240 olur.

Sakkaroz 200 dereceye kadar ısıtılırsa, su kaybeder ve kahverengi amorf bir kütle halini alır. Buna **karamel** denir.

Sakkaroz ancak ağız yolu ile verildiği zaman vücut tarafından kullanılabilir. Sakkaroz ve glukoz besinlerimizdeki en önemli şekerlerdir. Hidrolize olan sakkaroz'un monosakkarit'lerini vücut kolaylıkla absorbe eder ve çeşitli amaçlar için kullanır. Disakkaritler ister sakkaroz isterse laktoz olsun doğrudan doğruya kana verildikleri zaman vücut bunlardan faydalanamaz. Yabancı bir madde gibi idrarla dışarı atılırlar.



| | <i>Özellikleri</i> |
|-----------------|---|
| SAKKAROZ | 1- Bitkisel kaynaklı olup, doğada en çok şeker kamışı ve pancarda bulunur. 2- İndirgen özelliğe sahip değildir. 3- Sofra şekerı adı da verilir. |

Tablo 57- Sakkaroz ve önemli özellikleri.

4.4- POLİSAKKARİTLER.

En az ondan fazla monosakkarit molekülünün glikozid bağlarıyla birbirlerine eklenmesi ile meydana getirdikleri karbonhidralara polisakkaritler denir.

Bunlar tatlı maddeler değildirler. Molekül ağırlıkları yüksektir. 10.000 ile 4.000.000 arasında değişebilir. Şekilleri düz zincir, dallı budaklı veya halka biçiminde olabilir.

Polisakkaritlere glikanlar adı da verilir. İki grupta incelenirler. Tek bir monosakkarit türünden oluşana homopolisakkaritler veya homoglikanlar, birden fazla monosakkarit türünden oluşana ise, heteropolisakkaritler veya heteroglikanlar denir.

Polisakkaritlerin yapısına monosakkaritler girdiği gibi bazılarında türev monosakkaritlerde çokça bulunur. Örneğin kitin bir amino şeker olan glukozamin birimlerinden oluşmuş bir homopolisakkarit, hyalüronik asit ise glukozamin ve gluküronik asit birimlerinden oluşmuş bir heteropolisakkarittir.

4.4.1- Homopolisakkaritler (Homoglikanlar).

Hidrolize edildikleri zaman tek bir çeşit monosakkarit veya monosakkarit türevi veren polisakkarit'lere homopolisakkarit veya homoglikan denir.

Bir homopolisakkarit genel olarak hangi monosakkarit birimlerinden kurulmuş ise o monosakkaritin isminin sonundaki "oz" takısı yerine "an" takısı alarak isimlendirilirler. Örneğin glukoz birimlerinden oluşan bir homopolisakkarit glukan olarak isimlendirilir. Bunun gibi homopolisakkarit'in monosakkarit birimleri ksiloz ise, ksilan, mannoz ise, mannan, galaktoz ise galaktan olarak isimlendirilir.

Bunun dışında daha genel anlamda bir isimlendirme şekliş vardır ki bunda da, eğer homopolisakkarit tek bir pentoz' dan oluşuyorsa, pentozan, heksoz'dan oluşuyorsa, heksozan olarak anılır. Örneğin, glukoz birimlerinden oluşmuş bir homopolisakkarit glukan olarak adlandırıldığı gibi, heksozan olarakta anılabilir.

Bunların dışında biyolojik yönden önemli bazı homopolisakkarit'lerin özel isimleri vardır. Nişasta, glukojen, selluloz gibi. Bu üç polisakkarit'te glikoz birimlerinden oluşmuşlardır. Yani glukan'dırlar ve heksozan'dırlar, ama her zaman yukarıda belirttiğimiz özel adları ile anılırlar.

Tablo 58' da polisakkaritlerin sınıflandırılması ve biyolojik yönden öneme sahip bazı homo- ve heteropolisakkarit'lerin yapıları şematik olarak özetlenmiştir.

Şimdi biyolojik yönden önemli bu polisakkaritleri tek tek incelemeye çalışacağız.

| POLİSAKKARİTLAR | |
|---|---|
| Homopolisakkaritler | Heteropolisakkaritler |
| 1- Glikojen 2- Nişasta 3- Selluloz 4- İnulin | 1- Kan grubu maddeleri 2- Hyaluronik asit 3- Kondroitin sulfatlar 4- Heparin |

| HOMOPOLİSAKKARİTLER | | |
|------------------------------|--|--------------------------------------|
| Polisakkarit | Yapısına Giren Monosakkaritler | Glikozid bağı |
| NİŞASTA | | |
| a) Amiloz | α -glukoz + α -glukoz..... | α ; 1 → 4 |
| b) Amilopektin | α -glukoz + α -glukoz..... | α ; 1 → 4 α ; 1 → 6 |
| Glikojen | α -glukoz + α -glukoz..... | α ; 1 → 4 α ; 1 → 6 |
| Selluloz | β -glukoz + α -glukoz..... | β ; 1 → 4 |
| İnulin |fruktoz + fruktoz..... | β ; 1 → 2 |
| Kitin | N-asetil-glukozamin + N-asetil-glukozamin | β ; 1 → 4 |
| HETEROPOLİSAKKARİTLER | | |
| Hyaluronik asit | ...glüküronik asit + N-asetil-glukozamin... | β ; 1 → 3 β ; 1 → 4 |
| Kondroitin-sulfat A | ...glüküronik asit + N-asetil-galaktozamin-4-SO ₄ ... | β ; 1 → 3 β ; 1 → 4 |
| Kondroitin-sulfat C | ...glüküronik asit + N-asetil-galaktozamin-6-SO ₄ ... | β ; 1 → 3 β ; 1 → 4 |
| Kondroitin-sulfat B | ...iduronik asit + N-asetil-galaktozamin-4-SO ₄ ... | β ; 1 → 3 β ; 1 → 4 |
| Heparin | ...glukozamin-2,4- SO ₄ + gluküronik asit... | α ; 1 → 3 α ; 1 → 4 |
| Kan grubu maddeler. | ...glukozamin (galaktozamin) + basit şeker... | |
| Arap zamkı | ...galaktoz + arabinoz + ramnoz + gluküronik asit... | |
| Pektik asit | ...galaktopiranozil + gluküronik asit... | α ; 1 → 4 |

Tablo 58- Polisakkaritlerin Sınıflandırılması ve Biyolojik Yönden Önemli Bazı Polisakkaritlerin Yapısı.

4.4.1.1- NIŞASTA.

Özellikle karbonhidrat'ların bitkilerdeki depo edilmiş şeklidir. Doğada, buğday, patates, pirinç, mısır, bakla, fındık, fıstık, meyva ve sebzelerde bol miktarda nişasta bulunur. Burdan anlaşılıyor ki insan ve hayvanlar besinleriyle bol miktarda nişasta almaktadırlar.

Nişastanın molekül ağırlığı 50.000 ile 1.000.000 arasındadır.

Nişasta glukoz birimlerinden yapılmış bir homopoli - sakkarit'tir. Başka bir deyişle enzimlerle veya başka bir şekilde hidrolize edildiğinde sadece glukoz birimlerini verir. Molekül yapısı bazı özellikleri yönünden farklılıklar gösteren iki kısımdan kurulmuştur.

Amiloz adı verilen birinci kısım düz zincir halindedir. Nişasta molekülünün yaklaşık % 28-30'unu oluşturur. Bu kısımda 250 - 300 glukoz ünitesi yer alır. Tablo 59'nin T.59-1 nolu formülünde de görüldüğü gibi amiloz molekülünde glukoz birimleri α ; 1→4 glikozid bağlarıyla birbirlerine bağlanmışlardır. Molekül yapısı spiral oluşturmaya yatkın uzun zincirler halindedir. Molekül ağırlığı birkaç binle 150,000 arasında değişir.

Amilopektin adı verilen ikinci molekül şekli ise dallanmış bir yapı gösterir. Nişasta molekülünün yaklaşık % 70'ini oluşturur. Yapısında en az 1800 glukoz birimi bulunur. Tablo 59' de T.59-2' de de görüldüğü gibi amilopektin molekülünde glukoz birimleri α ; 1→4 ve α ; 1→6 glikozid bağları ile birbirleriyle bağlanmışlardır. Glukoz birimleri α ; 1→4 glikozid bağı ile bağlanarak düz bir zincir oluşturduktan sonra her 24 ila 30'uncu glukoz biriminde α ;1→6 glikozid bağı ile yan zincir oluştururlar. Ve bu şekilde de dallanmış bir yapı ortaya çıkmış olur. Böylece binlerce glukoz ünitesinin α ; 1→4 ve α ; 1→6 glikozid bağları ile birleşmeleriyle amilopektin molekülü ortaya çıkar. Molekül ağırlığı 300.000 ile birkaç milyon arasında değişir.

Düz zincirli amiloz ile dallı-zincirli amilopektin arasındaki fark en iyi şekilde bunların enzimatik ürünlerinden anlaşılır.

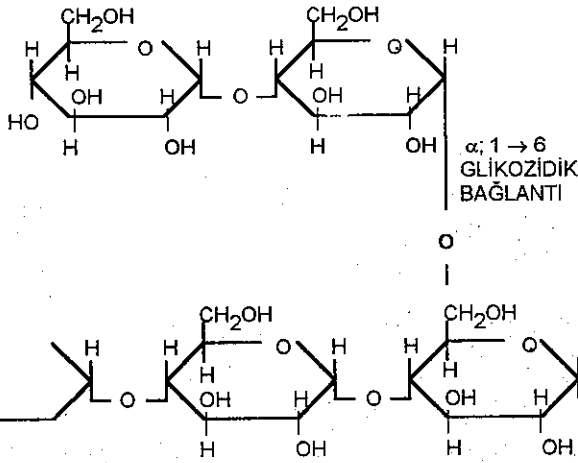
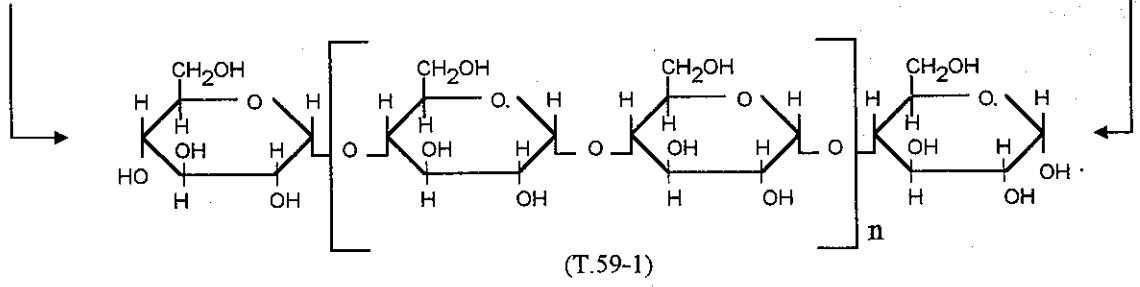
Nişastanın hidrolizini gerçekleştiren enzimlere **amilaz**'lar denir. α -amilaz ve β -amilaz olmak üzere iki çeşit amilaz vardır. Bu enzimlerin amiloz üzerine etkileri Tablo 60 ve 61'de, amilopektin üzerine etkileri de Tablo 62 ve 63'de gösterilmiştir.

α -amilaz, pankreas salgısı ve tükürükte bulunur. Bu enzim maltoz'un glikozid bağlantısı hariç, α ; 1→4 glikozid bağlantıları rastgele koparır. Ortamda maltoz ve glukoz karışımı meydana gelir.

indirgeyici olmayan uç

AMİLOZ (düz zincir yapı)

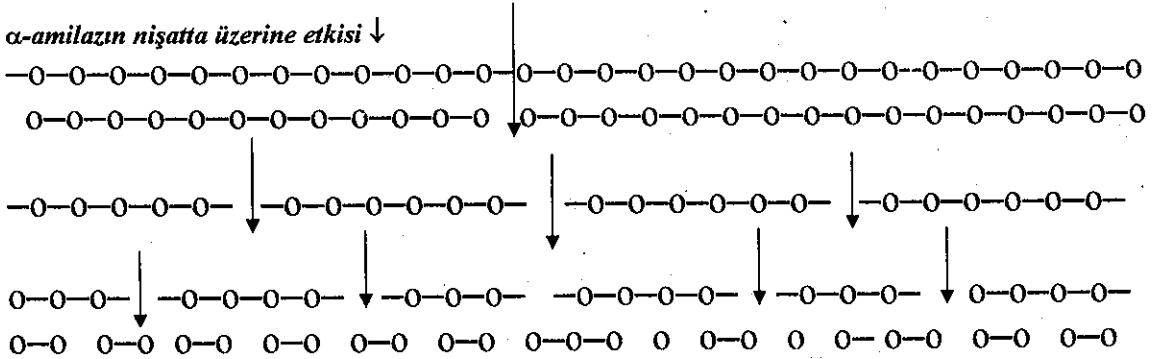
indirgeyici uç



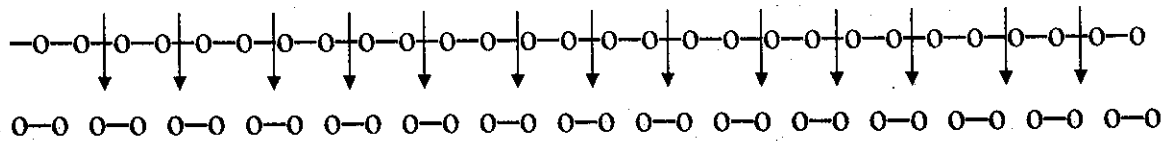
AMİLO - PEKTİN (Dallı - zincirli yapı)

Tablo 59- Nişasta'nın yapısı.

α -amilazın nişasta üzerine etkisi ↓



β -amilazın amiloz üzerine etkisi ↓



Tablo 60- α - ve β -amilaz'ın amiloz üzerine etkisi.

β -amilaz, bitkilerde bulunan bu enzim, polisakkarit zincirinin indirgeyici olmayan, yani zincirin serbest aldehit grubu olmayan birinci glukoz molekülünden başlamak üzere, nişasta molekülünü birbiri ardı sıra ikişer glukoz molekülünden bölmek üzere maltoz moleküllerine parçalar. Bu enzime **maltoz-hidrolaz** da denir.

Bu iki çeşit amilaz'ın hiçbiri α ; 1→4 glikozid bağına etki yapmaz. α - ve β -amilaz'lar amilopektini etkilerler, ancak düz zincirleri dallanma noktalarına kadar çözerler ve etkileri α ; 1→6 glikozid bağına gelince son bulur.

Amiloz, α -amilaz'ın etkisi altında kaldığı zaman, amiloz zinciri gelişi güzel parçalanır. Son ürün olarak glukoz, maltoz karışımı kalır. (Tablo 58). Tablo'da ki "-o-" bu dairelerin her biri bir glukoz molekülünü simgelemektedir.

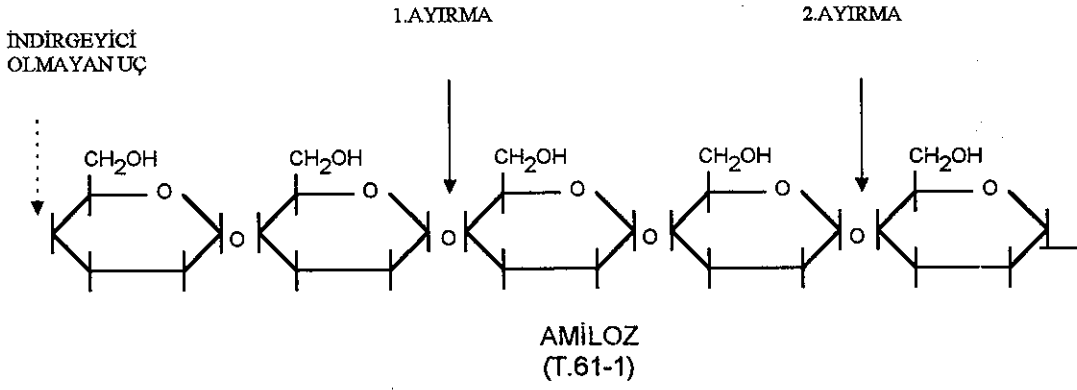
Amiloz, β -amilaz'ların etkisinde kalınca, son ürün olarak, hemen hemen sadece maltoz meydana gelir (Tablo60 ve 61). β -amilaz etkisini indirgeyici olmayan uçtan başlamak üzere gösterir.

Amilopektin, β -amilaz'ların etkisinde kalınca, molekülün indirgeyici olmayan uçlarından başlamak üzere, biri biri arkasından parçalanarak maltoz moleküllerine ayrılır. Bu parçalama olayı bir dallanma noktasına ulaşıncaya kadar devam eder. Enzim α ; 1→6 glikozid bağı hidrolize edemeyeceği için reaksiyon durur.

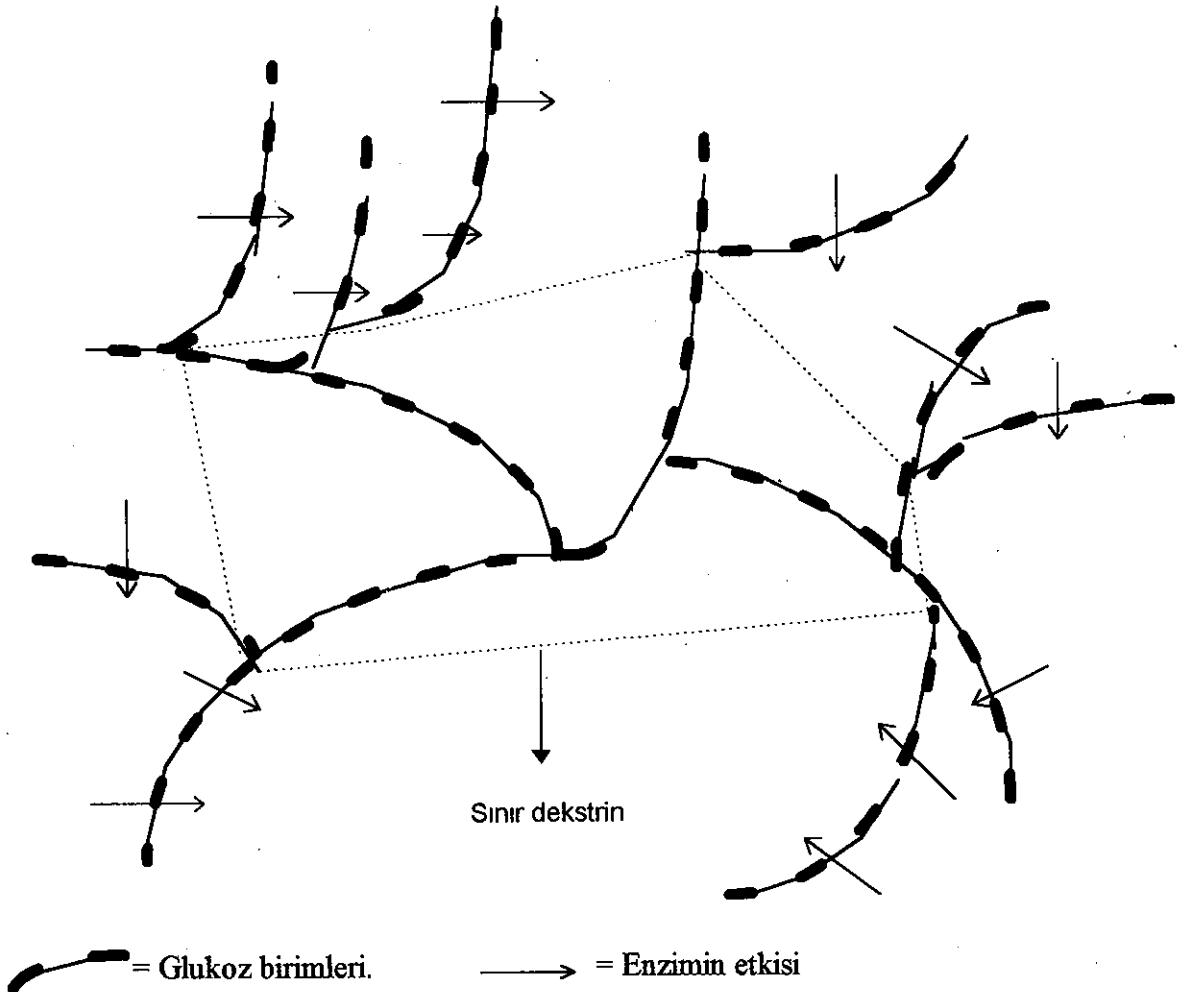
Tablo 62'da olay şematize edilmiştir. Tablo'da da görüldüğü gibi, "→" okla gösterilen enzimin etkisi dallı zincirli yapının indirgeyici olmayan uçlarından başlamış, ağaç dallarını andıran yapının, dallanma noktasına gelince durmuştur. Bu dallanma noktasındaki bağlantılar α ; 1→6 glikozid bağı şeklindedir. Sonuçta ağaç dallarının bütün uçlarından başlayan enzimatik parçalanma 24-30 glukoz molekülünden sonra dallanma noktasına gelir ve durur. Parçalanmaların durduğu noktaların arası tablo'da nokta nokta çizgilerle birleştirilmiştir. İşte bu β -amilaz'ların etkisini gösteremediği için parçalanmadan kalan yani başka bir deyişle enzimin hidrolizden sonra geri kalan nişasta kısmına **sınır dekstrin** adı verilir.

Bu dallanma noktaları ancak özel bir enzim tarafından çözülebilir. Bu enzimin adı **dallanmayı bozan enzim** veya α ; 1→6 **glukozidaz**' dır.

Sınır dekstrin'lere **limit dekstrin** adı da verilir. Yaklaşık 700 glukoz ünitesi taşırlar. Nişasta suda erimediği halde suda eriyebilir özelliktedirler. Çözeltileri **müsilaj** olarak kullanılır. Kolay sindirildiği ve mide de süt pıhtılaşmasını önlediği için çocukların beslenmesinde kullanılır.



Tablo 61- β -amilazın etkisi ile amilozun parçalanması.



Tablo 62- β -amilazın amilopektin üzerine etkisi.

Amilopektin, α -amilaz'ın etkisi ile hidrolize olduğu zaman, zincir rasgele parçalanır. Son ürün olarak dallı veya dalsız, irili ufaklı moleküller karışımı oluşur. Bu karışımında, fazla miktarda α ; 1→6 glikozid bağa sahip oligosakkarit'ler bulunur. Bunların yanı sıra maltoz molekülleride karışımında bulunur. Tablo 63'de α -amilaz'ın amilopektin molekülü üzerine etkisi yine bir önceki tablo gibi şematize edilerek anlatılmaya çalışılmıştır.

Gerek nişasta, gerekse parçalanma ürünleri, iyod çözeltisiyle karakteristik renkler verirler. **Amiloz**, mavi-siyah, **amilopektin**, mor-kırmızı, **sınır dekstrinler**, kırmızı, daha küçük molekülü dekstrinler, renksiz çözeltiler verirler. Bu renkler ısıtılınca kaybolur, soğutulursa yeniden ortaya çıkarlar.

4.4.1.2- GLİKOJEN.

Nişasta nasıl bitkilerin yedek karbonhidrat deposu ise, **glikojen**'de insan ve hayvanların yedek karbonhidrat deposudur. Bu nedenle glikojen'e **hayvansal nişasta**'da denir. Hayvan hücrelerinin hepsinde bulunursa da daha çok karaciğer ve kasta depo edilir.

Glikojen'in molekül ağırlığı, 270.000 ile 3.500.000 arasında değişmekle birlikte 200.000.000 gibi çok büyük değerler saptayanlar da çıkmıştır. Hücrelerde sitoplazmaya dağılmış tanecikler halinde bulunur.

Glikojen, glukoz birimlerinden yapılmış bir homopoli-sakkarit'tir. Başka bir deyişle hidrolize edildiğinde sadece glukoz birimleri verirler. Bileşimi sabit değildir. çok dallı ve büyük molekülü bir amilopektin'e benzer. Ancak molekül ağırlığı amilopektin'den çok yüksektir. Glukoz molekülleri arasındaki bağlantılar aynı amilopektinde olduğu gibi α ; 1→4 glikozid bağlarla ve dallanma noktalarında α ; 1→6 glikozid bağlarıdır.

Glikojen sıcak alkalilere çok dayanıklıdır. Çok bulunduğu dokuların, örneğin karaciğerin, yoğun alkali ile kaynatılmasıyla ve soğutulduktan sonra ortamdan etanol ile çöktürülmesi yolu ile elde edilir. Suda çözüldüğü zaman kolloidal çözeltiler verir.

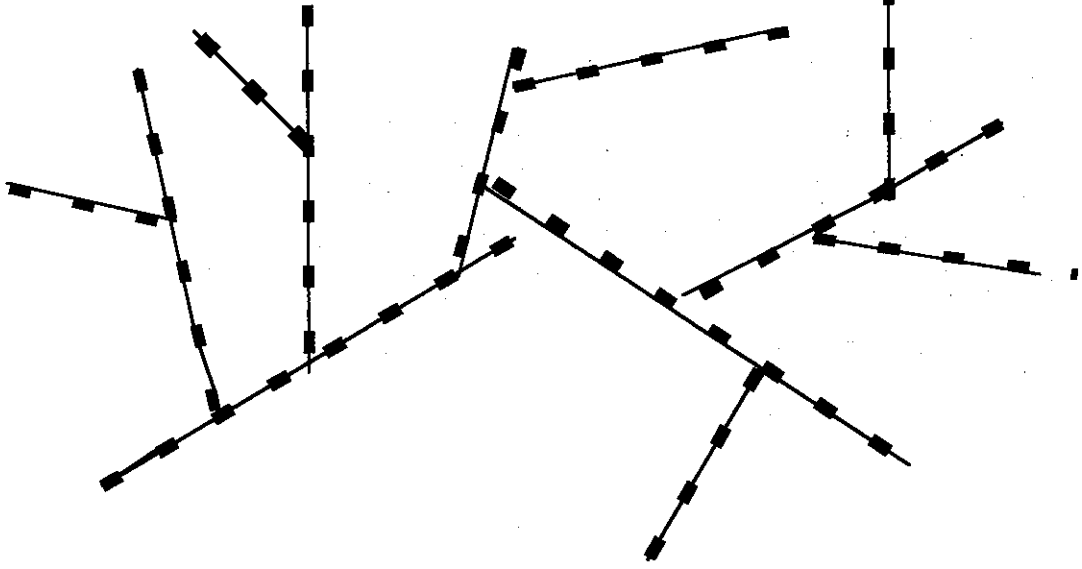
Seyreltik asitlerle hidrolize edildiğinde, glukoz birimlerine ayrılır. α - ve β -amilaz'ın etkisi ile hidrolize olduğu zaman maltoz ve sınır dekstrinler karışımı ortaya çıkar.

Glikojenin glukozla parçalanması ve glukozun glikojen molekülüne eklenmesi organizmanın gereksinmelerine bağlı olarak sürekli yön değiştirerek devam eder. Bunun için birçok polisakkarit'te olduğu gibi glikojeninde molekül ağırlığı sabit değildir. Sürekli değişir.

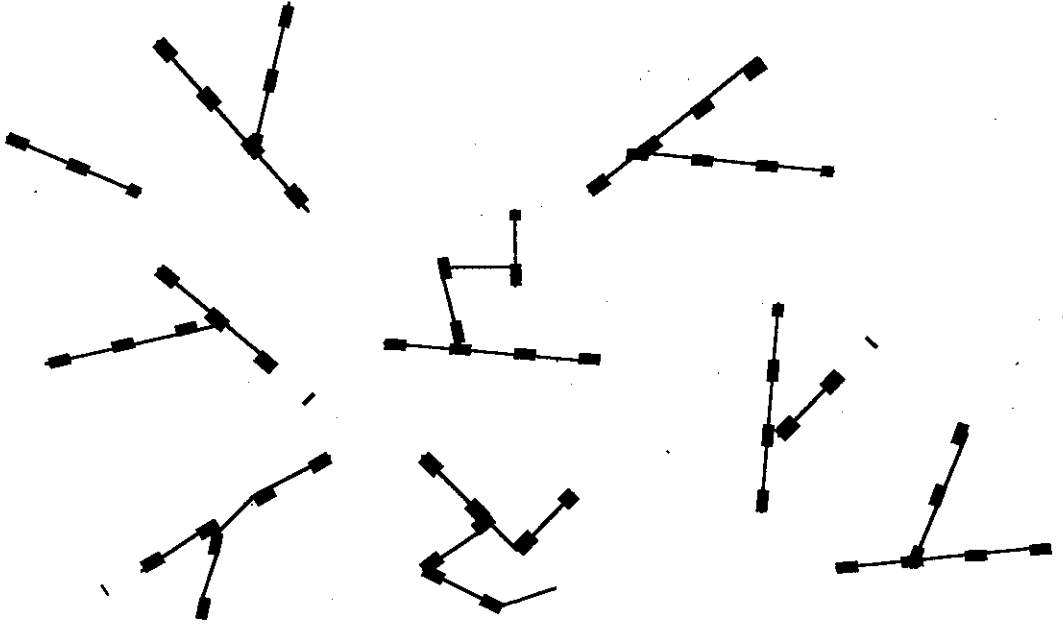
Glikojen iyotla kırmızı-kahverengi bazen de mor-menekşe renk verir.

A) Amilo - pektin molekülü

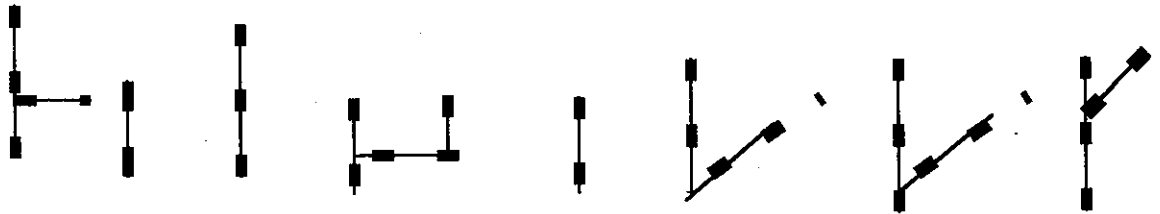
(■—■) = Glukoz birimleri



B) Orta büyüklükte dekstrinler



C) Son ürün olarak oligosakkaritler ve maltoz



Tablo 63- α -amilaz'ın amilopektin üzerine etkisi

4.4.1.3- SELLÜLOZ.

Sellüloz bitkilerin en önemli maddelerinden olup, bitki dokularının destekleyici yapısını oluşturur. Doğada, en yaygın bulunan organik bileşik sellüloz'dur. Odun, pamuk ve kağıtta bol miktarda bulunur.

Molekül ağırlığı, 150.000 ile 500.000 arasında değişir.

Sellüloz'da glukoz birimlerinden oluşmuş düz zincirli bir polisakkarit'tir. Nişasta ve glikojen'den farklı olarak sellüloz'da glukoz molekülleri β ; 1→4 glikozid bağları ile bağlanmışlardır. Onun için hidrolize olduklarında disakkarit olarak maltoz molekülleri değil **sellobioz** disakkaritlerini verirler.

İnsanlar için besinsel bir değeri yoktur. Sadece ruminantlar sellülozdan faydalanabilirler. Ot yiyenlerin sindirim kanalında bulunan mikroorganizmalar, sellülozu parçalayan bir enzim olan **sellülaz**'ı salgırlar. Bu şekilde de bu hayvanlar tarafından sellüloz kullanılabilir.

Sellüloz suda çözülmez. Bakır tuzlarının amonyaklı çözeltilerinde (Schweitzer ayracı), yoğun hidroklorik, sülfürik ve nitrik asirlerde çözülürler. Sellüloz iyot ile karakteristik renk tepkimesini vermez.

4.4.1.4- İNULİN.

Fruktoz ünitelerinden kurulu bir homopolisakkarit'tir. Fruktoz üniteleri düz bir zincir tarzında birleşmişlerdir ve aralarındaki bağlantı β ; 1→2 glikozid bağlantı şeklindedir.

Doğada, çeşitli bitkilerin köklerinde, enginar, soğan, sarımsak gibi bitkilerin yumrularında bol miktarda bulunur. Besinsel değeri yoktur.

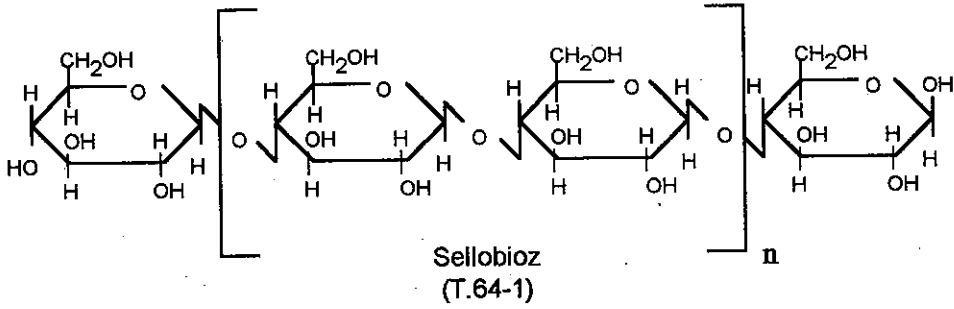
Beyaz tatsız bir tozdur. Polarılmış ışığı sola çevirir ve iyot çözeltisiyle renk vermez. Bitkisel bir enzim olan **inülinaz** tarafından hidrolize edilir. Spermaların hareketi için enerji kaynağıdır.

4.4.1.5- KİTİN.

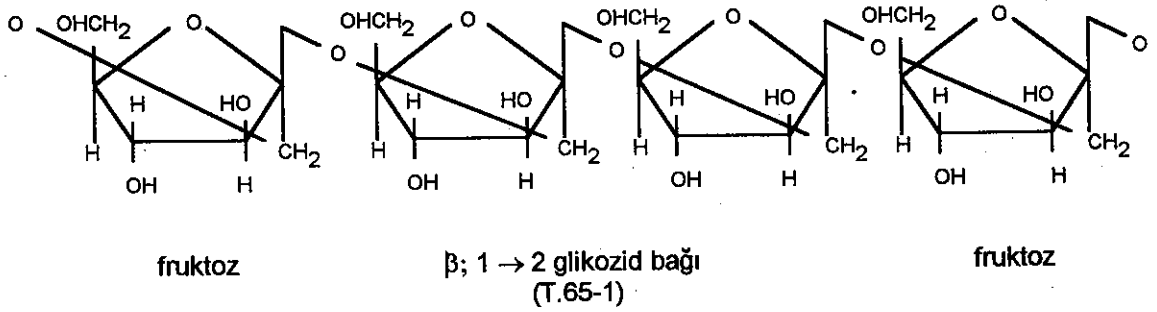
Kitin, N-asetil-glukozamin'lerin birbirine α ; 1→4 glikozid bağları ile bağlanmasıyla oluşmuş bir polisakkarit'tir. Kitin'in hidrolizi sırasında açığa çıkan disakkarit'e **kitobioz** denir.

Eklembacaklılarda dış iskeletin yapı maddesidir. Kitin, yengeç istakoz gibi kabukluların ve böceklerin dış iskeletlerinden başka göz merceklelerinin, tendoların, sindirim, solunum ve boşaltım sistemlerinin önemli bir maddesini oluşturur.

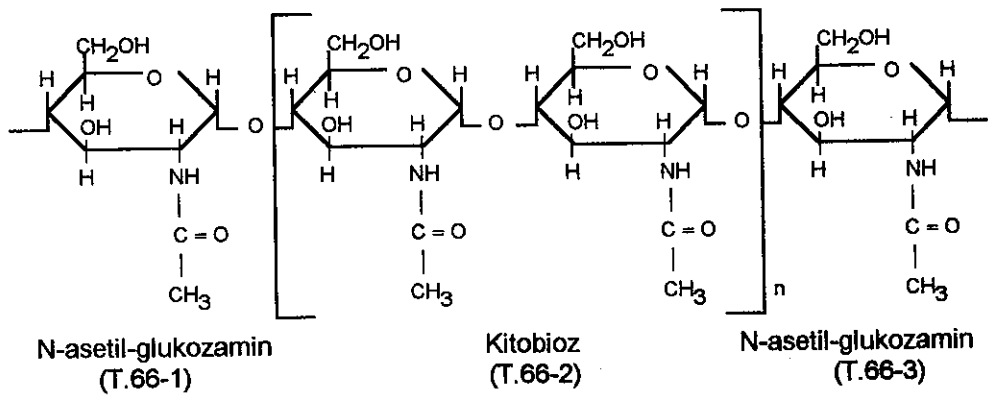
Sellüloz bitkiler için ne ise, kitin de omurgasızlar için odur.



Tablo 64- Sellüloz



Tablo 65 -İnulin



Tablo 66-Kitin

4.4.1.6- DİĞER HOMOPOLİSAKARİTLER.

Bunlar arasında galaktoz ünitelerinden oluşan, galaktan'ları, Mannoz ünitelerinden oluşan, mannan'ları, pentoz ünitelerinden oluşan pentan'ları, galaktüronik ve mannüronik polimerlerini saymak mümkündür.

Galaktan'lardan Agar - Agar, Galaktoz ünitelerinden kurulu bir homopolisakkarit'tir. Doğada deniz yosunlarından elde edilmektedir. Bakteriyolojide kültür vasatlarının hazırlanmasında kullanılır. Galaktoz üniteleri birbirine 1→ 3 glikozid bağlarıyla bağlanmıştır.

Yine başka bir galaktan'da sümüklü böceklerin yapısından elde edilmiştir. Bunlarda da 1→ 3 glikozid bağlantı söz konusudur. Galaktanlardan ot yiyen hayvanlar yararlanabilir.

Dekstranlar, mikroorganizmaların sakkaroz üzerine etkileri sonucu meydana gelen polisakkaritlerdir. Glukoz birimlerinden oluşmuşlardır. Genellikle dallanmış bir yapı gösterirler. Glukoz üniteleri en çok α ;1→ 6 glikozid bağlarıyla bağlanmış olmakla birlikte, daha az sayıda α ; 1→ 2, 1→ 3, 1→ 4 glikozid bağları da taşırlar. Glukoz üniteleri adeta bir ağ oluşturmuşlardır. Molekül ağırlıkları 4.000.000 'a kadar çıkan büyük moleküllerdir.

Dekstranlar hekimlikte kan kayıplarında sonra plazma yerini tutan ya da plazma hacmini genişleten maddeler olarak, özellikle şok gibi olaylarda şok giderici olarak önem taşırlar. Ancak molekül ağırlıkları yüksek olduğundan dolayı önce asitler ya da enzimler kullanılarak parsiel olarak hidrolize edilirler. Bu şekilde molekül ağırlıkları 25.000 - 75.000 civarında olanlar yukarıdaki amaçlar için kolaylıkla ve sakıncasızca kullanılırlar. Çünkü viskoziteleri yüksek, ozmotik basınçları düşük, parçalanmaları ve kullanılmaları yavaş olan ve dolaşım kanında saatlerce kalabilen maddelerdir.

Bunların dışında dekstranlar, çeşitli kimyasal tekniklerle çapraz bağlar eklenerek **sephadex** ticari ismi altında laboratuvarlarda kolon kromatografisi ve jel filtrasyon tekniklerinde sıkça kullanılır. Ayrıca yapay böbrek uygulamalarında önemli yararlar sağlar.

Mannanlar, keçiboynuzunda, hindistan cevizinde, mayada, mantarlarda ve bakterilerde bulunur.

Galaktüronik asitlerin α ;1→ 6 glikozid bağlarının en az 200 defa tekrarlanmasıyla oluşan **pektinler**, kısmen etil alkol ile esterleştikten sonra ortamı jelleştirdiklerinden, meyva konserveçiliğinde yaygın olarak kullanılırlar.

Koli enfeksiyonlarına neden olan *Escherichia Coli* ve diğer mikroorganizmalarda ise N-asetil-nöyraminik asit polimeri olan **kolominik asit** bulunmuştur.

| HOMOPOLİSAKKARİTLER | |
|----------------------------|--|
| Homopolisakkaritler | Özellikleri |
| NIŞASTA | <ul style="list-style-type: none"> 1- Bitkisel menşeyli bir polisakkarittir. 2- En çok patates, buğday, pirinç, mısır, fındık ve fıstıkta bulunur. 3- Bitkilerin yedek karbonhidrat deposudur. |
| GLİKOJEN | <ul style="list-style-type: none"> 1- Hayvansal menşeyli bir polisakkarittir. 2- En çok karaciğer ve kasta bulunur. 3- İnsan ve hayvanların yedek karbonhidrat deposudur. 4- Maya, bazı mantarlar ve yosunlarda da rastlanmıştır. |
| SELLULOZ | <ul style="list-style-type: none"> 1- Bitkisel menşeyli bir polisakkarittir. 2- En çok, pamuk ve odunda bulunur. 3- Bitkilerin destek yapısını oluşturur 4- Geviş getiren hayvanlar için iyi bir besin maddesidir. |
| İNULİN | <ul style="list-style-type: none"> 1- Bitkisel menşeyli bir polisakkarittir. 2- En çok, soğan, sarımsak yumrularında, yıldız çiçeği, yer elması ve enginar da bulunur. 3- Besinsel bir değeri yoktur. 4- Klinikte böbrek fonksiyon testlerinde kullanılır. |
| KİTİN | <ul style="list-style-type: none"> 1- Yengeç, istakoz gibi kabukluların ve eklem bacaklıların iskeletinin yapı maddesidir. 2- Ayrıca göz mercekları, tendolar da kitin kapsar. |

Tablo 67- Bazı homopolisakkaritlerin önemli özellikleri.

4.4.2- Heteropolisakkaritler (Heteroglukanlar).

Çeşitli şekillerde hidrolize edildikleri zaman, birden fazla monosakkarit veya monosakkarit türevi çeşidi veren polisakkaritlere heteropolisakkaritler veya heteroglukanlar denir.

Heteropolisakkaritlerin önemli gruplarından birinde mukopolisakkaritler oluşturur. Mukopolisakkaritler biyolojik yönden önemli maddeler olup, yapılarında temel maddeler olarak amino şekerler ve üronik asitler bulunur. Bazılarında ise sadece amino şekerler ile monosakkaritler vardır. Üronik asitler bulunmaz. Mukopolisakkaritler ait oldukları dokularda kısmende olsa proteine bağlı bir şekilde ve mukoprotein halinde bulunurlar. Yapılarında bulunan üronik asitler ve asit karakterleri dolayısıyla bunlara Asit mukopolisakkaritler' de denir. Başlıca örnekleri hayvansal dokularda da yaygın olarak bulunan, hyaluronik asit, heparin ve kondroitin sulfatlar' ır. Bunların ortak karakterleri hepsinin yapısında N-asetil-heksozamin bulunmasıdır.

Şimdi bu heteropolisakkaritleri sıra ile incelemeye çalışacağız.

4.4.2.1- HİYALURONİK ASİT.

Glüküronik asit ile N-asetil-glukozamin birimlerinin $\beta;1 \rightarrow 3$ ve $\beta;1 \rightarrow 4$ glikozid bağları ile birleşmeleriyle oluşan heteropolisakkarit'lerdir. Bu bağlar yapı içerisinde Tablo 68'da da görüldüğü gibi birbirini takip eder biçimdedir.

Organizmada genel olarak, sinoviyal sıvıda, Korpus vitreumda, göbek kordonunda, bulunur.

Bağ doku ve başka dokuların jel benzeri ana maddesinin yapısına katılır. Eklem boşluklarını dolduran, eklemleri kayganlaştırıcı ve şok absorbe edici olarak görevli sinoviyanın katımında yer alır. Deriden, streptokoklardan vb. gibi çeşitli kaynaklardan bu güne kadar izole edilmişlerdir.

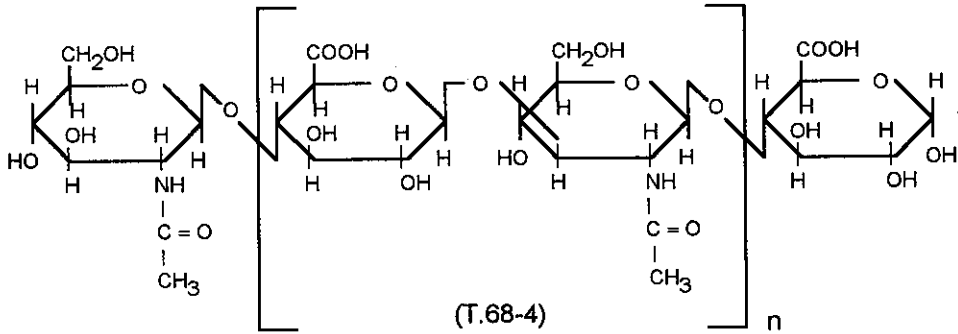
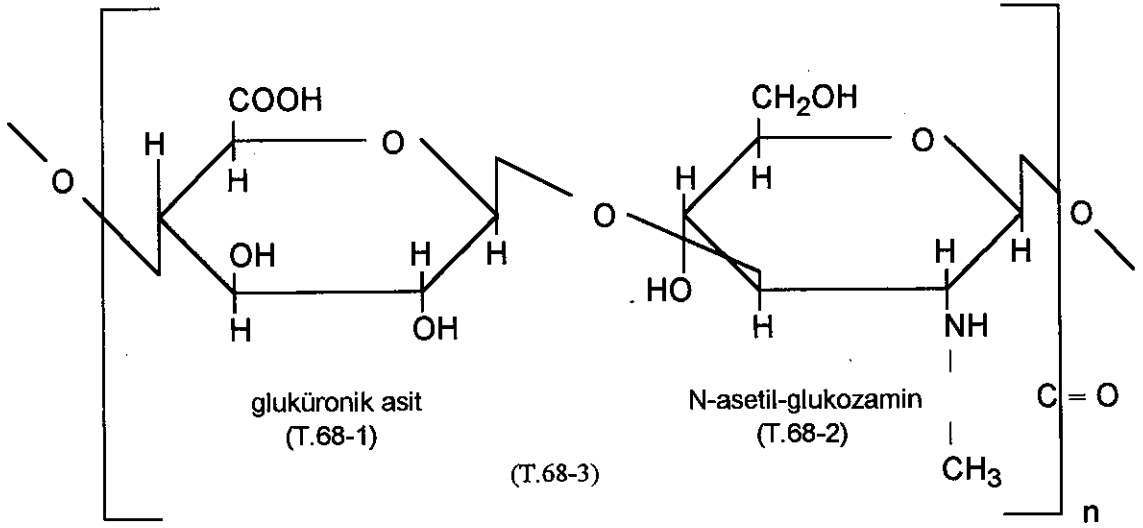
Molekül ağırlıkları 3.000.000 - 8.000.000 arasında olduğu bildirilmektedir.

Dokularda ve organizma sıvılarında hem serbest biçimde hem de proteinlerle birleşmiş durumda bulunurlar.

Çözüldükleri zaman vizkoziteleri çok yüksektir. Bu nedenle eklem düzeylerinin ıslak ve kaypak kalmasını sağlar.

Hyaluronik asit dokularda metabolizma maddelerinin geçmesini sağlayan, ancak bakteriler ve başka enfeksiyon etkenlerinin geçmesini engelleyen bir set oluşturduğu için biyolojik yönden büyük önem taşır.

Hyalüronik asidi, hyaluronidaz adı verilen bir enzim hidrolize ederek parçalar.



| | <i>Özellikleri</i> |
|-------------------------|--|
| HİYALURONİK ASİT | <ol style="list-style-type: none"> 1. Eklem boşluğu sıvısı sinovia'nın, korpus vitreum'un, göbek kordonunun yapısına katılır. 2. Dokularda metabolizma maddelerinin geçmesini sağlayan, ancak bakteriler ve başka enfeksiyon etkenlerinin geçmesini önleyici bir set oluşturur. 3. Molekül ağırlığı 3 - 8 milyon arasındadır. |

Tablo 68- Hiyaluronik asit.

4.4.2.2 KONDROİTİN SULFATLAR.

Yapı olarak hiyaluronik asite benzerlik gösterirler. Üç çeşit kondroitin sulfat vardır.

Kondroitin sulfat A ve Kondroitin sulfat C yapı olarak birbirlerine çok benzerler. Her ikisinde gluküronik asit ve N-asetil-galaktozamin ünitelerinin tekrarlanmasıyla kurulmuştur. Her ikisinde de N-asetil-galaktozamin'ler sulfat taşırlar. Aralarında ki fark da zaten bu sulfatların N-asetil-galaktozamin molekülündeki bağlandıkları karbon atomunun farklılığından kaynaklanır. Sulfat grubu (SO₄) kondroitin sulfat A 'da 4. karbona, kondroitin sulfat C 'de 6. karbona bağlıdır.

N-asetil-galaktozamin-4-SO₄ , gliküronik aside β;1→ 3 glikozid bağı ile, gluküronik asit, N-asetil-galaktozamin-4-SO₄ , β;1→ 4 glikozid bağı ile bağlanır. Yani Kondroitin A ve Kondroitin sulfat C'de monosakkarit birimleri, birbirine bir β;1→ 3, bir β;1→ 4 glikozid bağlarının tekrarlanmasıyla bağlanırlar.

Kondroitin sulfat B' yi ise, yapı olarak Kondroitin sulfat A'dan ayıran gluküronik asit yerine, idüronik asit taşımasıdır.

Her üç kondroitin sulfatın yapılarını gösteren formüller, Tablo 69'da verilmiştir.

Kondroitin sulfatlar, hayvansal dokunun temel yapı maddeleri arasında yer alırlar. Genellikle proteinlere bağlı vaziyette bulunurlar. **Kondroitin sulfat A**, kıkırdaklarda, yetişkinlerin kemiklerinde ve kornea'da bulunur. **Kondroitin sulfat B**, ciltte, kalp kapak çıkıklarında ve tendolarda, **kondroitin sulfat C** ise, kıkırdaklarda ve tendolarda bulunur.

4.4.2.3- KAN GRUBU MADDELERİ.

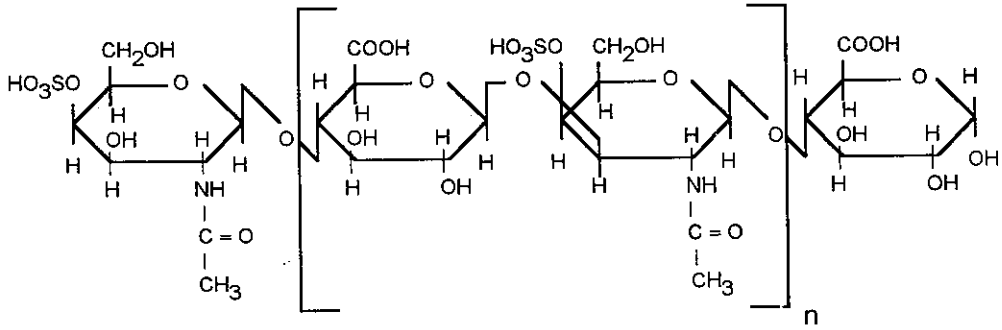
Eritrositlerde, tükürük ve mide muközü gibi salgılarda ayrıca kist sıvılarında ve yeni doğmuş yavruların dışkısında bulunan polisakkaritlerdir. Bunların dışında ufak oranlarda da olsa süt, sperma ve idrarda da saptanmıştır.

Genellikle glukozamin yada galaktozamin'den birisi ile basit bir şekerin tekrarlanır biçimde β;1→ 3, ve β;1→ 4 glikozid bağlarıyla birleşmesi sonucu oluşmuş heteropolisakkaritlerdir. Bazen glukozamin ve galaktozamin birlikte de bulunabilirler. Bu yapı içerisinde çoğunlukla fukoz ve sialik asitte yer alır.

Kan grubu polisakkaritleri proteinlerle birleştiklerinde A, B, O, Rh vb. eritrosit antijenlerini oluştururlar ve kan gruplarının farklılaşmasını sağlarlar.

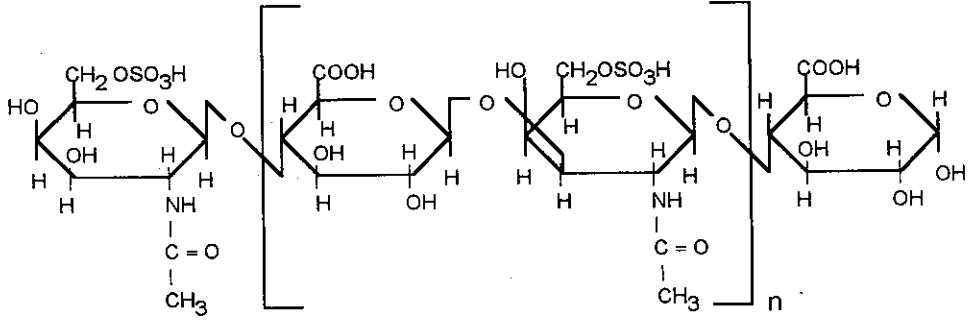
4.4.2.4. BAKTERİ POLİSAKKARİTLERİ.

Çeşitli bakteri türlerinden izole edilmişlerdir. Bakteri hücre duvarları da genellikle polipeptidlere bağlı özel yapıda polisakkaritleri kapsar. Çoğu kez bağışıklık olaylarından sorumludurlar. Yapılarında, heksozaminler, heksüronik asitler, ramnoz gibi türev monosakkarit'lerle, glukoz, galaktoz, mannoz, arabinoz bulunur.



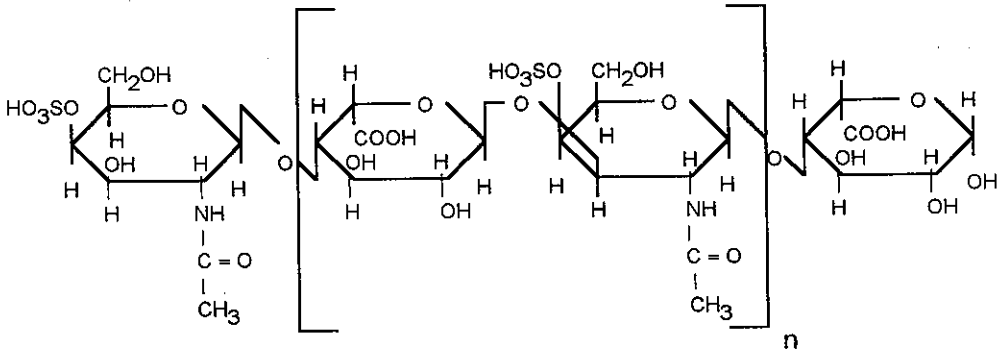
glüküronik asit + N-asetil-galaktozamin-4-SO₄
(T.69-4) (T.69-5)

Kondroitin sulfat A
(T.69-1)



glüküronik asit + N-asetil-galaktozamin-6-SO₄
(T.69-6) (T.67-9)

Kondroitin Sulfat C
(T.69-2)



idüronik asit + N-asetil-galaktozamin-4-SO₄
(T.69-8) (T.69-9)

Kondroitin sulfat B
(T.69-3)

Tablo 69- Kondroitin Sulfatlar.

4.4.2.5- HEPARİN.

Heparin gluküronik asit ve glukozamin-2,4-SO₄ 'ın $\alpha;1 \rightarrow 3$, ve $\alpha;1 \rightarrow 4$ glikozid bağlarıyla birleşmesi sonucu oluşmuş bir heteropolisakkarit'tir. Bağlantılar, Tablo 70'de de görüldüğü gibi, gluküronik asidin, glukozamin-2,4-SO₄ 'le $\alpha;1 \rightarrow 3$, glukozamin-2,4-SO₄ 'ün, gluküronik asitle $\alpha;1 \rightarrow 4$ şeklindedir.

Heparin antikoagülan yani kanın pıhtılaşmasını önleyici bir maddedir. Kalp ve damar hastalıklarında pıhtılaşmayı önleyici olarak kullanılır. Yaklaşık olarak, 0,5 g. heparin 1 litre kanın pıhtılaşmasına engel olur.

Molekül ağırlığı 17-20.000 olan heparin organizmada karaciğer, akciğer, timus, dalak geniş çeperli damarların duvarlarında ve kanda bulunur.

4.4.2.6. ARAP ZAMKI.

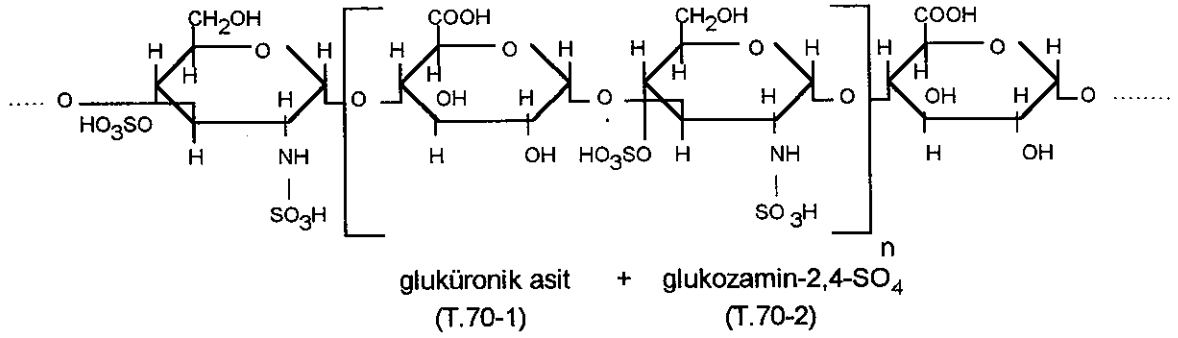
Buraya kadar anlattığımız heteropolisakkarit'lerin hepsi hayvansal kaynaklı idi. Arap zamkı bitkisel kaynaklı bir heteropolisakkarit'tir. Hidrolize edildiğinde galaktoz, arabinoz ya da ksiloz bazen de bunların bir karışımını verir. Bunların dışında ramnoz ve gluküronik asit'te bulunur.

Farmasötik maddelerin hazırlanmasında, şekercilikte ve ofset baskı tekniklerinde yaygın olarak kullanılır.

4.4.2.7- PEKTİNLER.

Doğada bitkilerde çok yaygın olarak bulunurlar. Özellikle turunçgillerin meyvalarında, elma, pancar ve havucun hücre duvarlarında sellüloz ile birleşmiş olarak yer alırlar.

Pektin, sıcak seyreltik asitlerle hidrolize edildiğinde pektik asit ve metanole ayrılır. Pektik asit hatırlayacaksınız daha önceki bölümde anlattığımız gibi bir homopolisakkarittir.



Tablo 70 - Heparin.

| <i>Heteropolisakkaritler</i> | <i>Özellikleri</i> |
|------------------------------|---|
| KONDROİTİN SULFAT A | 1-Kıkırdaklarda, kemiklerde ve kornea'da bulunur. |
| KONDROİTİN SULFAT B | 1-Deri ve kalp kapakçıklarının yapısında bulunur. |
| KONDROİTİN SULFAT C | 1-Kıkırdak ve tendoların yapısında bulunur. |
| HEPARİN | 1-Karaciğer, akciğer, dalak ve kan da bulunur. 2-Güçlü bir antikoagülan maddedir. |
| KAN GRUBU MADDELER | 1-Eritrositlerde, tükürük ve mide muközü gibi salgılarda, kist sıvılarında, mekonium da bulunur. 2-Proteinlerle birleştiklerinde A,B,O,Rh gibi kan gruplarının farklılaşmasını sağlar. |
| ARAP ZAMKI | 1-Özel bir akasya türünden elde edilmiştir. 2-Eczacılıkta bazı ilaçların hazırlanmasında, ve ofset baskı tekniklerinde yararlanır. |
| PEKTİNLER | 1-Turunçgillerde, elma, pancar ve havuçta hücre duvarlarında selüloz ile birlikte bulunur. 2-Meyva konserve sanayinde kullanılır. |
| BAKTERİ POLİSAK. | 1-Bakterilerde bulunan bir polisakkarittir. |

Tablo71- Bazı heteropolisakkaritlerin buldukları yerler ve önemli özellikleri.