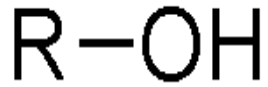


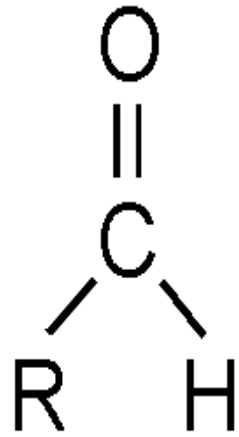
KARBONHIDRATLAR



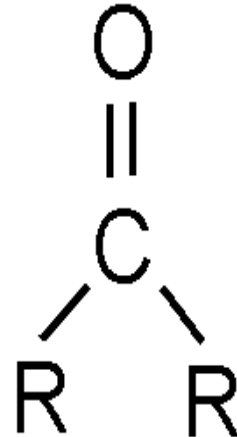
Polihidroksi aldehitler, ketonlar veya bunların türevleri olarak tanımlanan karbonhidratlar biyolojik moleküllerin üçüncü büyük kısmını oluştururlar.



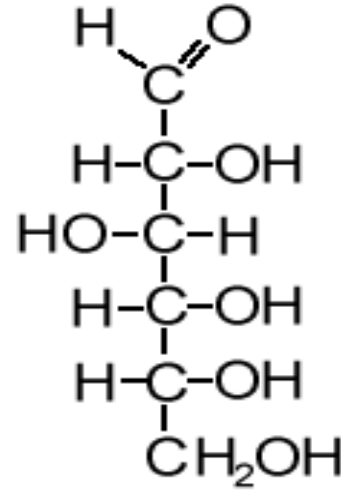
ALCOHOL



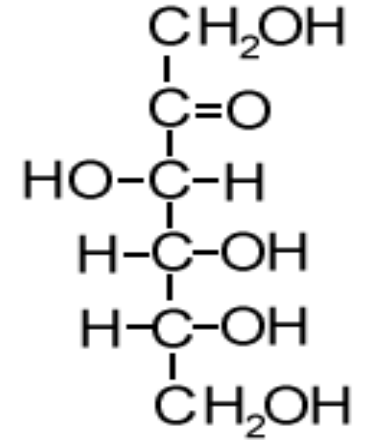
ALDEHYDE



KETONE



Glucose

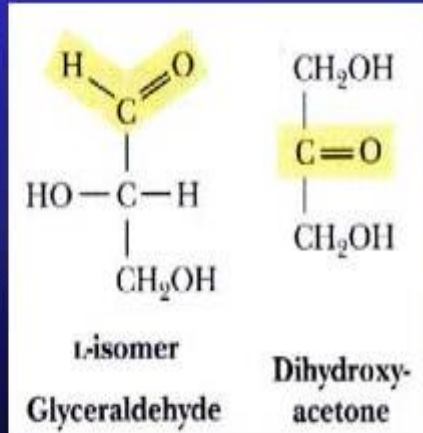


Fructose

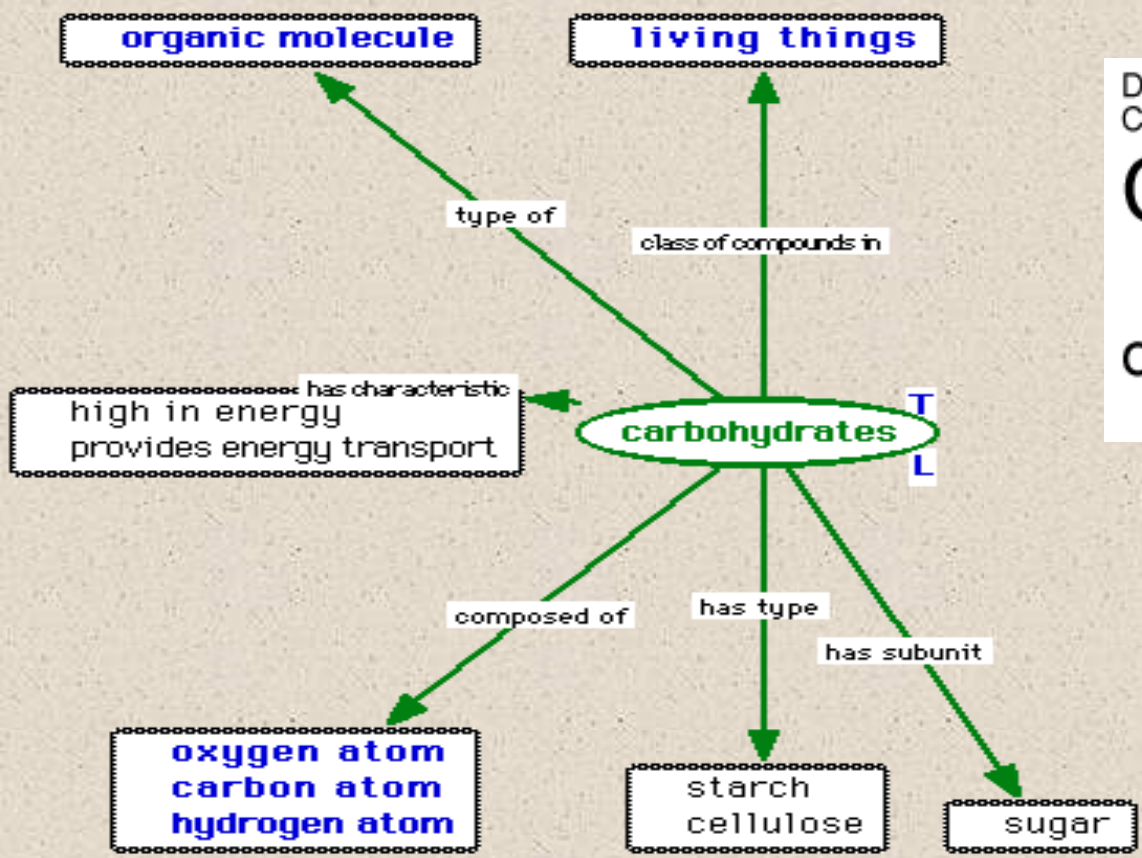


- aldoses

- ketoses




Şekerler veya sakkaritler olarak da isimlendirilen bu grup bileşikler, $(CH_2O)_n$ genel formülü ile gösterilir. Ancak genel formüle uyduğu halde karbonhidrat olmayan (Laktik asit ($C_3H_6O_3$), asetik asit ($C_2H_4O_2$)), genel formüle uymadığı halde karbonhidrat olan (Ramnoz ($C_6H_{12}O_5$)) bileşikler de vardır.



Definition - Carbohydrates are sugar polymers
 Carbohydrate = Carbon + Water

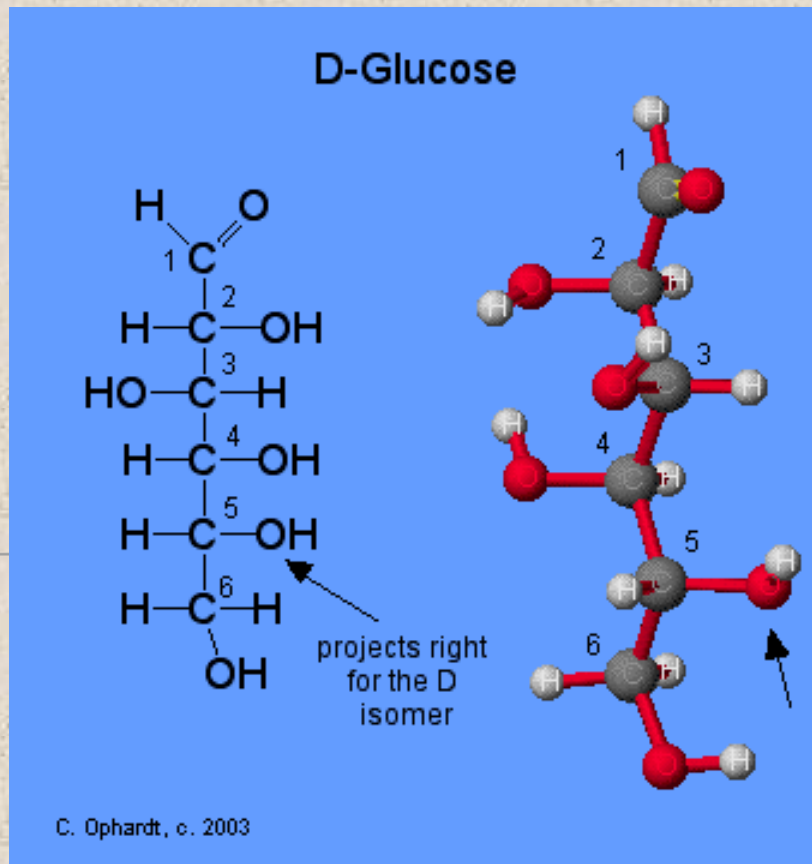
$$C_n(H_2O)_n$$

or $C_6H_{12}O_6$



En basit karbonhidratlar bir tek polihidroksi aldehit ve keton ünitesinden kurulu olan monosakkaritlerdir.

Glikoz en çok rastlanılan monosakkarit olup, diğerlerine kaynaklık teşkil ettiğinden ana monosakkarit olarak kabul edilir.

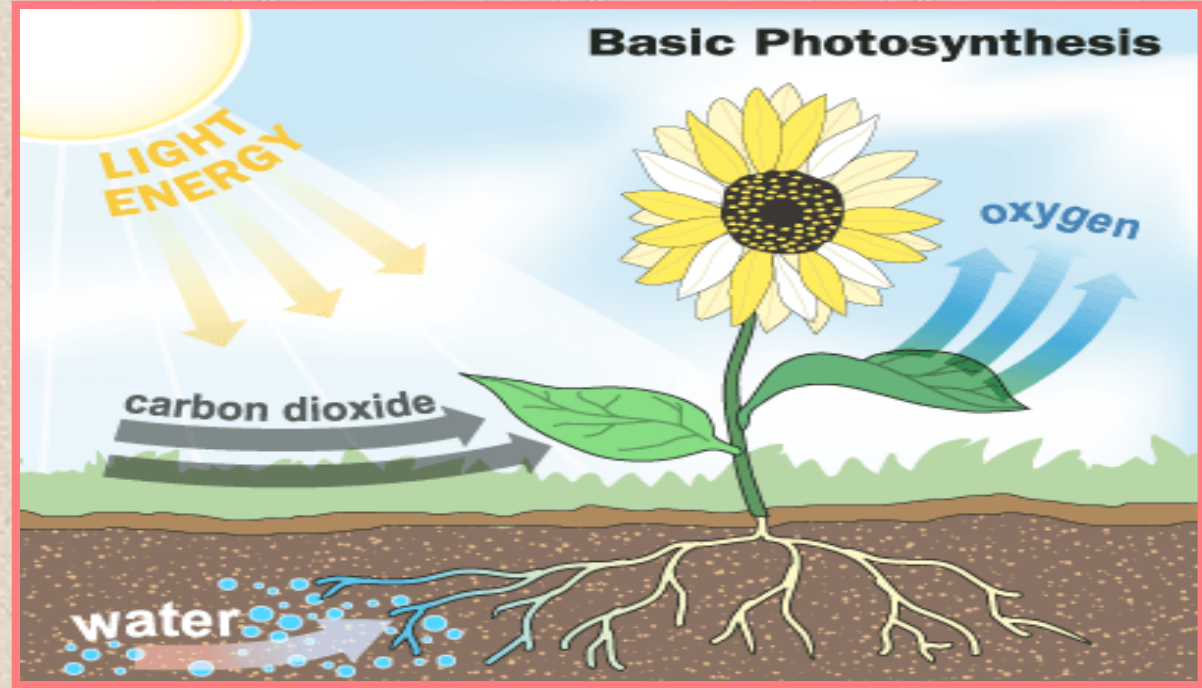


Basit şekerler

purin, pirimidin ve fosfatlara bağlanarak nükleik asitleri, peptidlere bağlanarak peptidoglikanları, lipidlere bağlanarak glikolipidleri, sülfatlara bağlanarak mukopolisakkaritleri başka organik maddelere bağlanarak türev karbonhidratları oluştururlar.

Oligosakkarit bağlı glikolipitler ve glikoproteinler beraberce glikokonjugatlar olarak ifade edilirler.

Bitkiler atmosferden CO₂'i alarak fotosentezle karbonhidrata dönüştürürler. Temel reaksiyon, UV ışık enerjisi kullanılarak CO₂ in redüksiyonudur.



Bitkilerce sentezlenen karbonhidratlar tüm hayvansal dokulardaki ana karbon kaynağıdır. Hem bitkiler hem de hayvansal organizmalar oksidatif metabolizmada fotosentezin tersi bir reaksiyonla CO₂, su ve enerji açığa çıkarırlar.

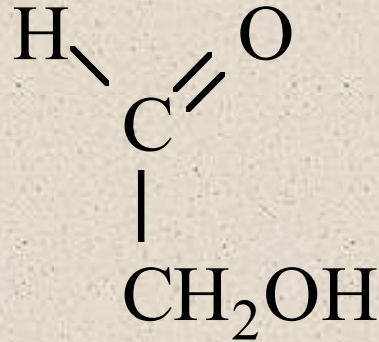


SINIFLANDIRMA

Karbonhidratlar; karbon atomu sayısına,
basit şeker sayısına,
taşıdığı aldehit ve keton grubuna
göre üç ayrı şekilde sınıflandırılır.

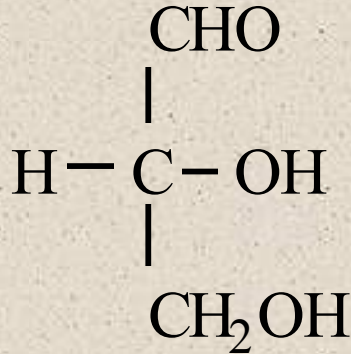
1. Karbon atomu sayısına göre

a. İki karbonlu şekerlere **diozlar** adı verilir ve örnek olarak glikol aldehit gösterilir.

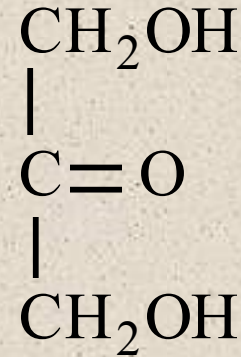


Glikolaldehit

b. Üç karbonlu şekerlere triozlar adı verilir, gliseraldehit ve dihidroksi-aseton örnek olarak gösterilir.



D-Gliseraldehit



Dihidroksi aseton

c. Dört karbonlu şekerlere tetrozlar adı verilir (eritroz, eritruloz)

d. Beş karbonlu şekerlere pentozlar adı verilir (riboz, ribuloz, deoksiriboz, ksiloz).

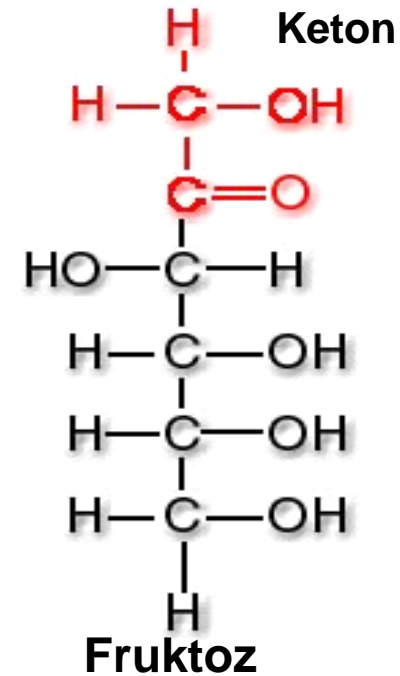
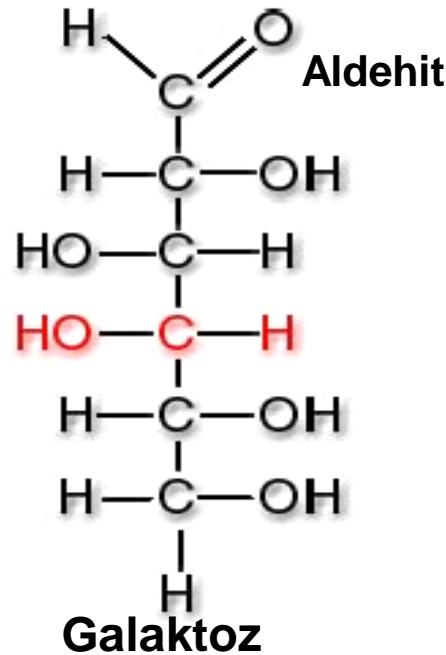
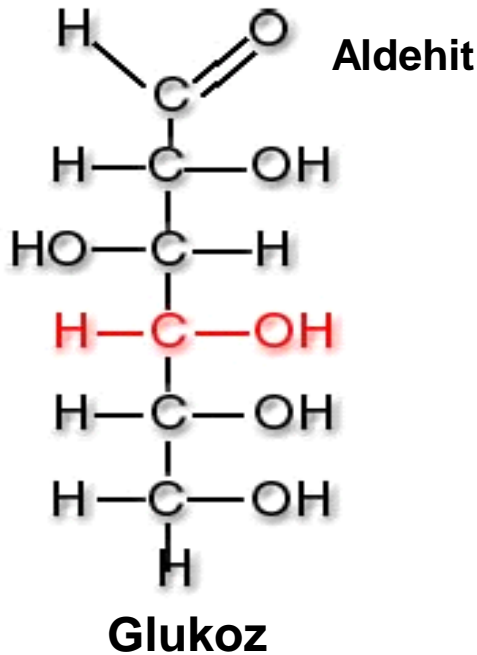
e. Altı karbonlu şekerlere heksozlar adı verilir (glikoz, galaktoz, fruktoz).

f. Yedi karbonlu şekerlere heptozlar adı verilir (sedoheptuloz).

2. Moleküldeki basit şeker ünitesi sayısına göre

a. Monosakkaritler

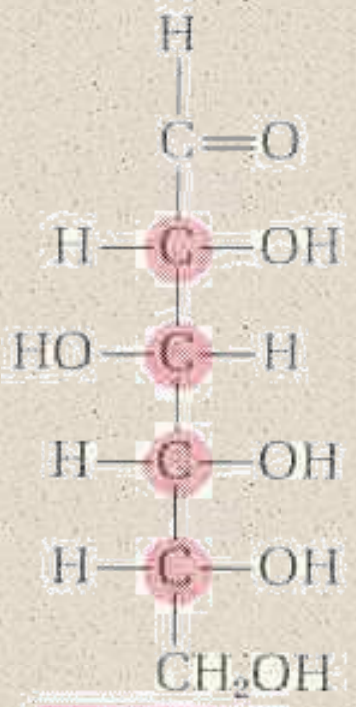
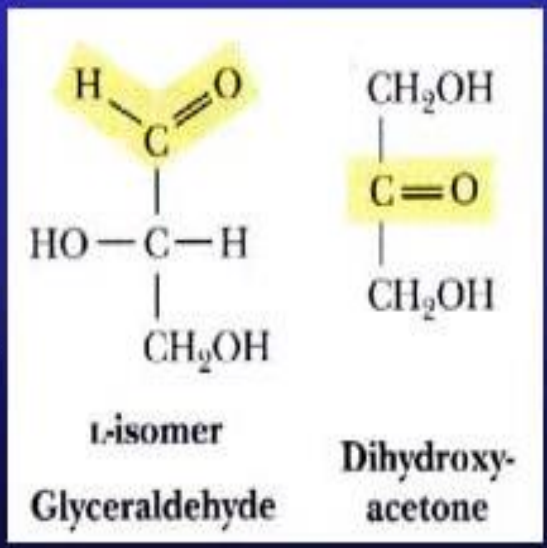
Tek bir polihidroksi aldehit veya keton grubu ihtiva eden karbonhidratlardır. En önemlileri; glikoz, fruktoz, galaktoz, mannoz, riboz, deoksiriboz, gliseraldehit ve dihidroksiasetondur.



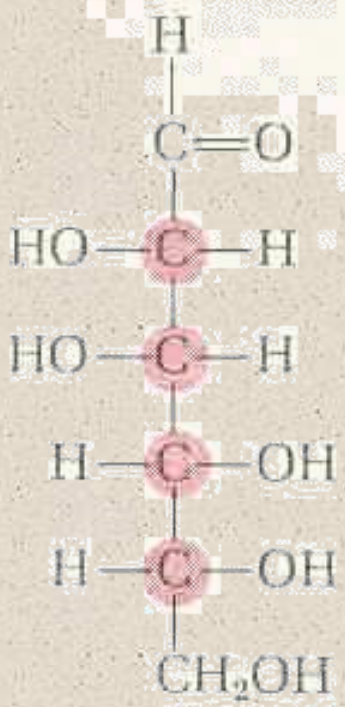


- aldoses

- ketoses

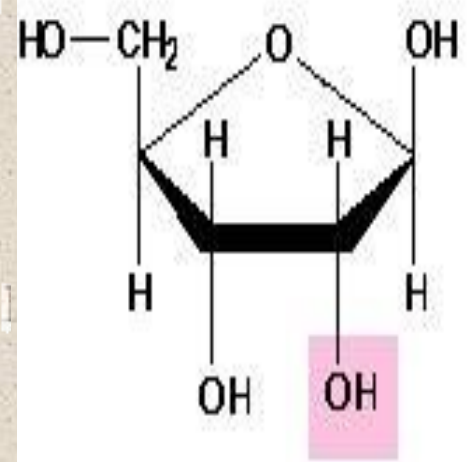


D-Glucose

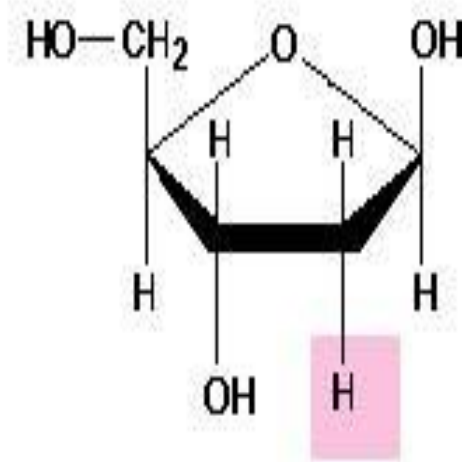


D-Mannose

6.2 RIBOSE VERSUS DEOXYRIBOSE



Ribose



Deoxyribose

b. Disakkaritler

Glikozidik bağla bağlanmış iki monosakkaritten kurulu şekerlerdir.

1- Sakkaroz (Sükroz)

2- Maltoz

3- Laktoz

4- Trehaloz

c. Oligosakkaritler

Bir kaç monosakkaritin aralarında glikozidik bağ yapmasıyla oluşurlar.

- 1- Raffinoz: Galaktoz-glikoz ve fruktozdan oluşan bir trisakkarittir. Şeker pancarında bulunur.
- 2- Melezitoz: Glikoz-fruktoz ve glikozdan oluşur. Bitki özünde ve özellikle çam ağaçlarında bulunur.
- 3- Gentianoz: Glikoz-fruktoz ve glikozdan meydana gelir.
- 4- Planteoz: Galaktoz-fruktoz ve glikozdan oluşur.
- 5- Stakioz: Galaktoz-galaktoz-glikoz ve fruktozdan oluşan bir tetrasakkarittir.
- 6- Verbaskoz: Galaktoz-galaktoz-galaktoz-glikoz ve fruktozdan meydana gelen bir pentasakkarittir.
- 7- Linknoz: Galaktoz-glikoz-fruktoz ve galaktozdan oluşur.

d. Polisakkaritler

Çok sayıda monosakkarit birimlerinden oluşan düz veya dallı yapılardır. İki gruba ayrılırlar:

1- Depopolisakkaritler

a-Nişasta

b- Glikojen

c- İnülin

d- Dekstranlar

2- Yapısal polisakkaritler

a- Selüloz

b-Peptidoglikanlar

c- Asit mukopolisakkaritler

d- Glikoproteinler

3- Aldehit ve keton grubu taşımalarına göre

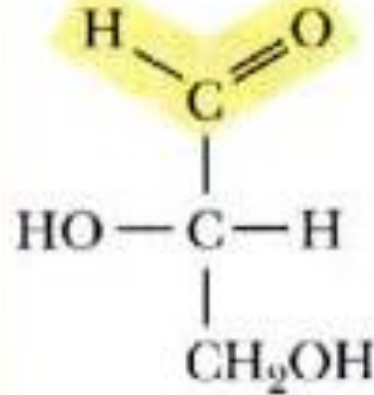
a- **Aldozlar:** Fonksiyonel bir aldehit grubu taşırlar. En basit üyesi **gliseraldehittir**.

b- **Ketozlar:** Keton grubu taşırlar. En basit üyesi **dihidroksiasetondur**.



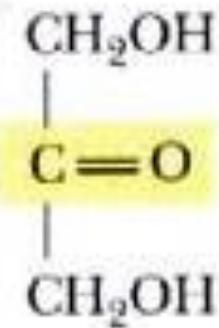
– aldoses

– ketoses



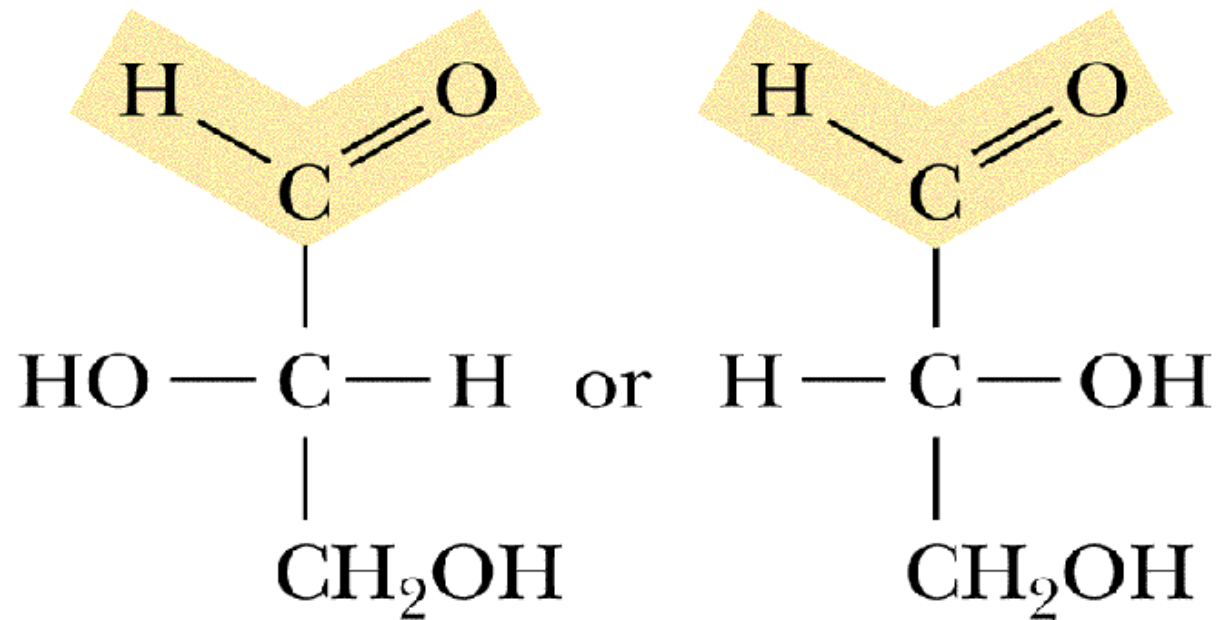
L-isomer

Glyceraldehyde



Dihydroxy-
acetone

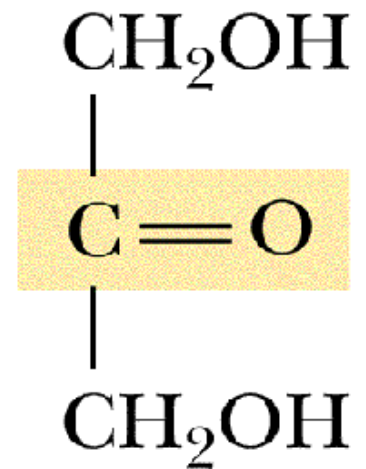
Structure of a simple aldose and a simple ketose



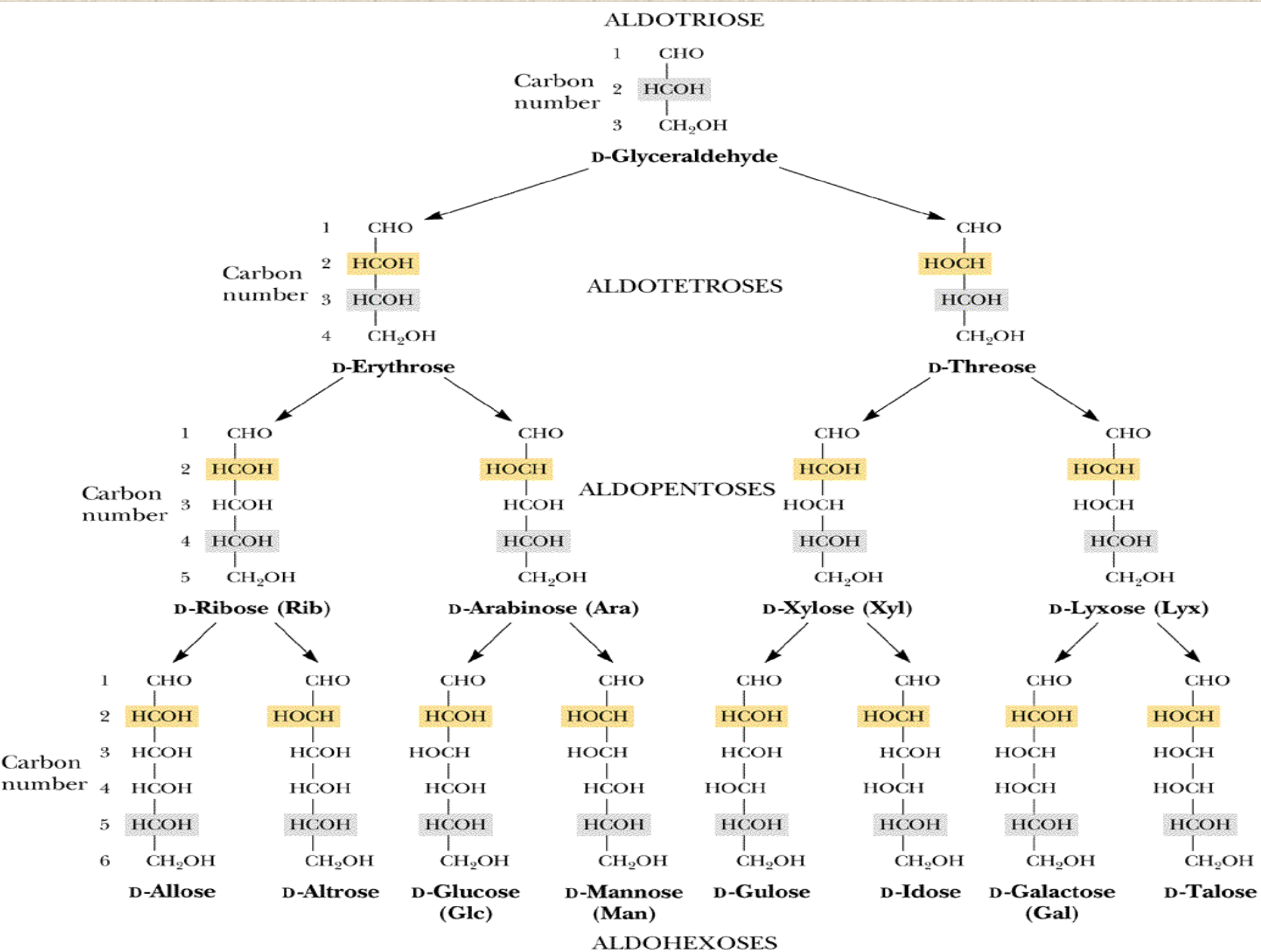
L-isomer

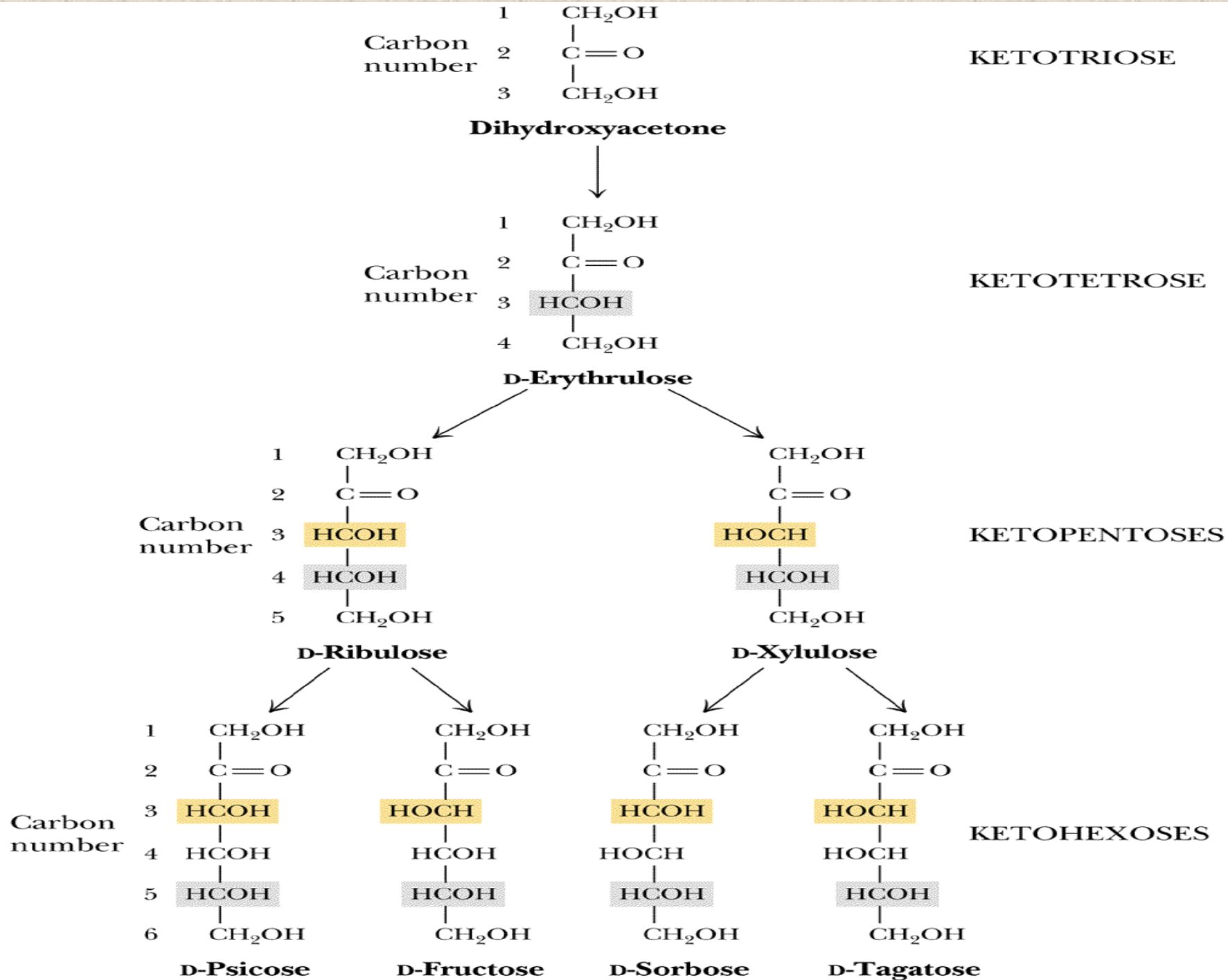
D-isomer

Glyceraldehyde



**Dihydroxy-
acetone**

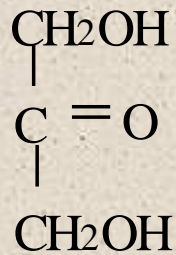




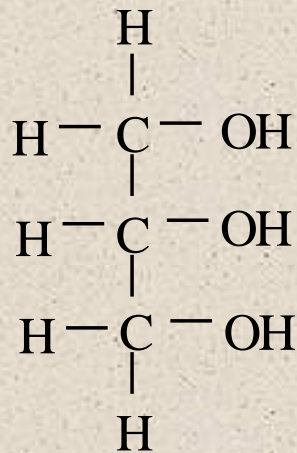
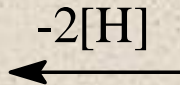
Monosakkaritler

Yapılarında **bir tek aldehit ya da keton grubu** taşıyan karbonhidratlara **monosakkarit** denir.

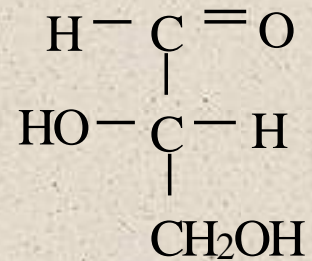
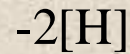
Monosakkaritler, polihidroksi aldehitler (aldozlar) veya polihidroksi ketonlardır (ketozlardır). Karbinol grubunun karbonil grubuna oksidasyonu ile polialkollerden (polioller) monosakkaritlerin türemiş olduğu düşünülebilir. Örneğin; üç karbonlu triol olan gliserol hem aldotrioza (gliseraldehit), hem de ketotrioza (dihidroksiaseton) dönüştürülebilir.



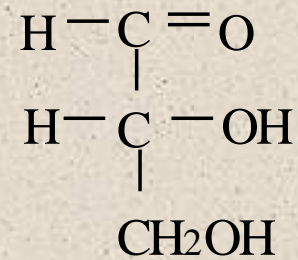
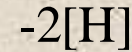
Dihidroksiaseton
(Ketotrioz)



Gliserol



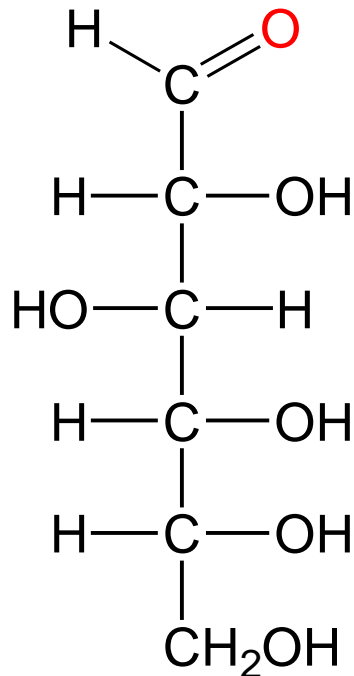
L-Gliseraldehit
(Aldotrioz)



D-Gliseraldehit
(Aldotrioz)

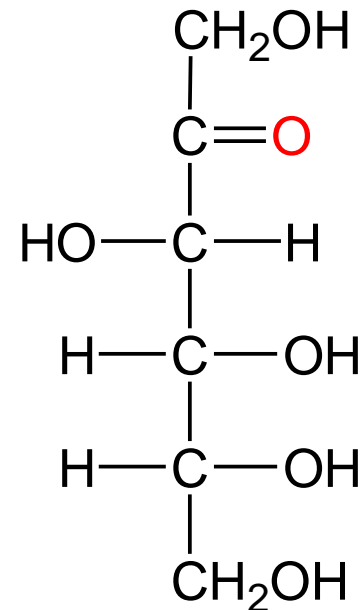
Monosaccharides

Aldoses (e.g., glucose) have an **aldehyde** group at one end.



D-glucose

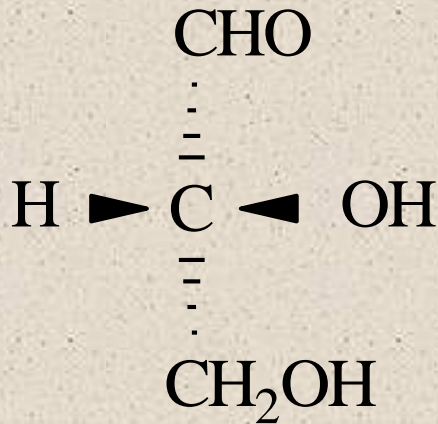
Ketoses (e.g., fructose) have a **keto** group, usually at C2.



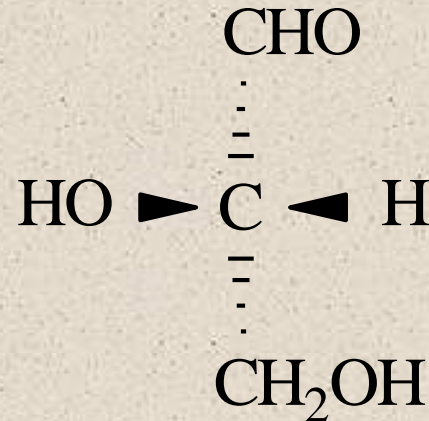
D-fructose

Stereoizomerizm (sadece atomların uzaydaki düzeni farklı olan, aynı yapıya sahip değişik bileşiklerdir.)

Dihidroksiaseton hariç tüm monosakkaritler bir veya daha fazla sayıda asimetric karbon atomu içerirler. Gliseraldehit yalnız bir tek asimetric karbon atomunu içerdiğinden iki farklı stereoizomeri mevcut olabilir. Bu iki stereoizomerin moleküler yapısı aşağıdaki gibi yazılır.



D-Gliseraldehit
D-(+) Gliseraldehit



L-Gliseraldehit
L-(-) Gliseraldehit

Bir molekülün D ve L serisine ayrımlanmasında C iskeleti kağıt düzlemine dikey olarak yazılır ve bu yazımda en fazla oksidasyon sayısına sahip olan kısım en üste gelir. Asimetrik C atomuna komşu diğer iki C atomu yazım düzleminin arkasında bulunurlar.

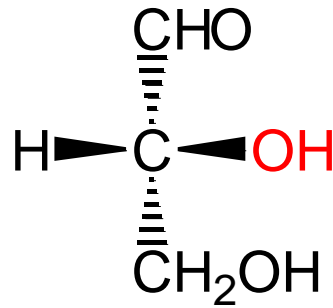
Asimetrik C atomuna bağlı olan diğer iki substitüentten heteroatom içeren sağda ise D form, solda ise L formudur.

İki veya daha fazla sayıda asimetrik C atomu taşıyan şekerlerin D ve L izomerleri (enantiomorfu=steroizomeri) belirlenirken karbonil grubuna en uzaktaki asimetrik C atomuna bağlı OH'in yerleşimi dikkate alınır, **OH grubu sağda ise D, solda ise L izomeridir.**

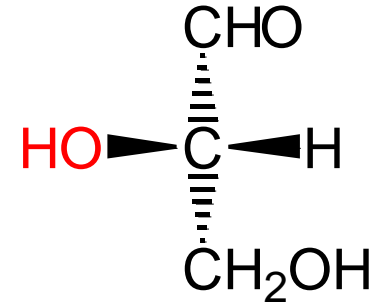
D vs L Designation

D & L designations are based on the configuration about the single asymmetric C in **glyceraldehyde**.

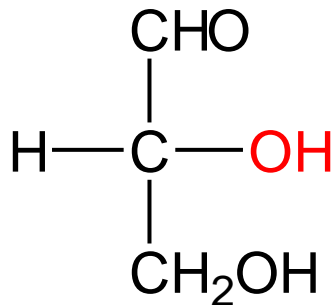
The lower representations are **Fischer Projections**.



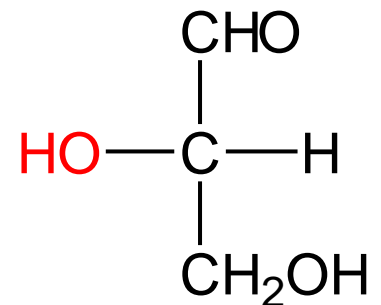
D-glyceraldehyde



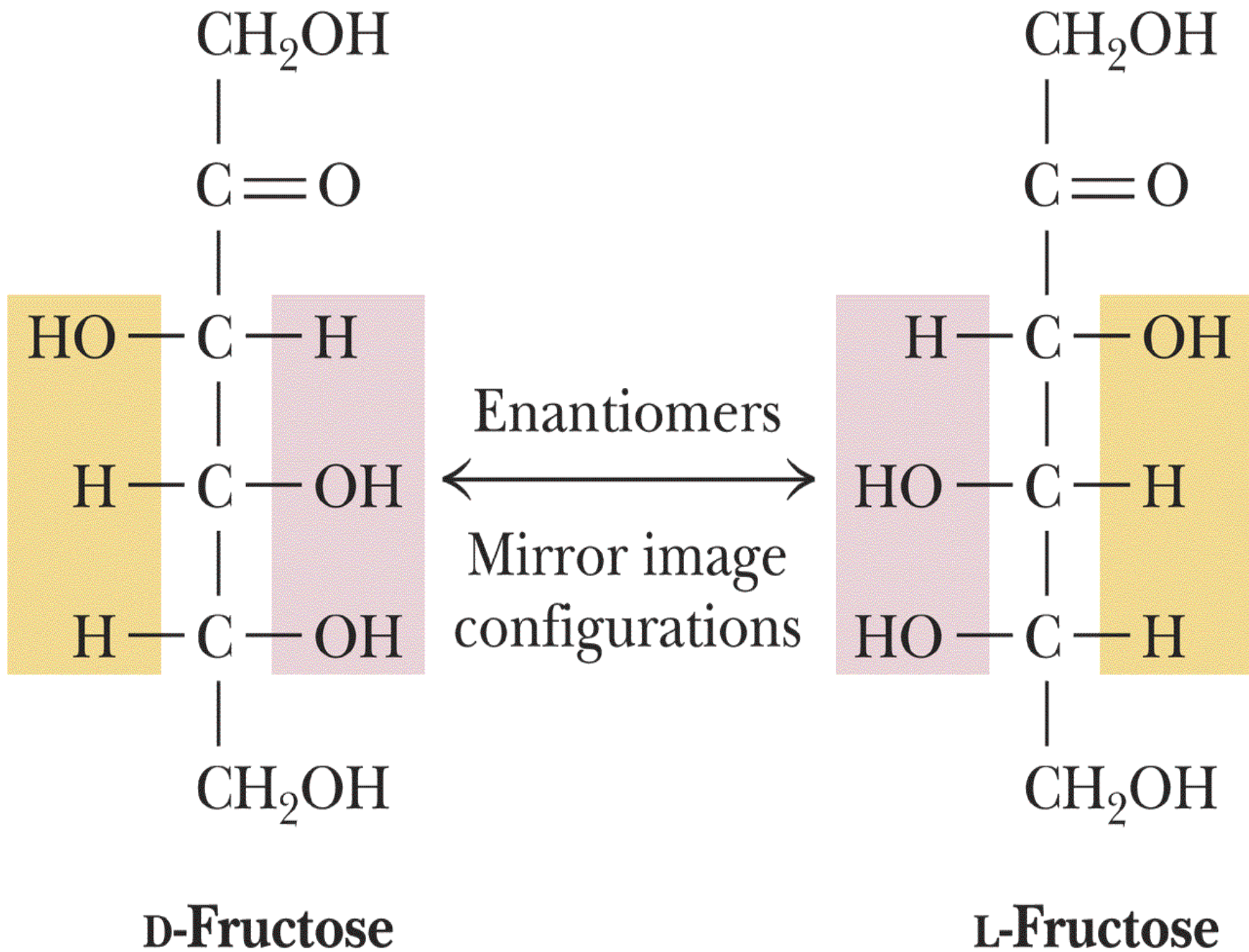
L-glyceraldehyde



D-glyceraldehyde



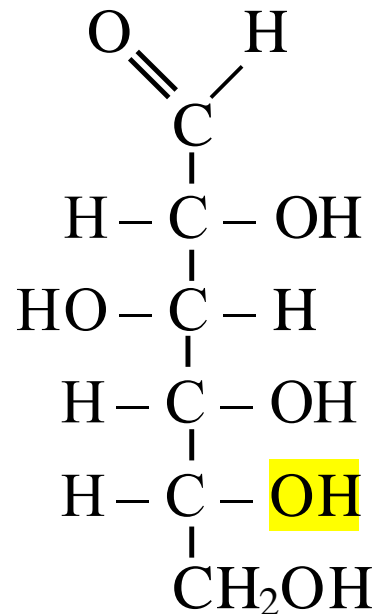
L-glyceraldehyde



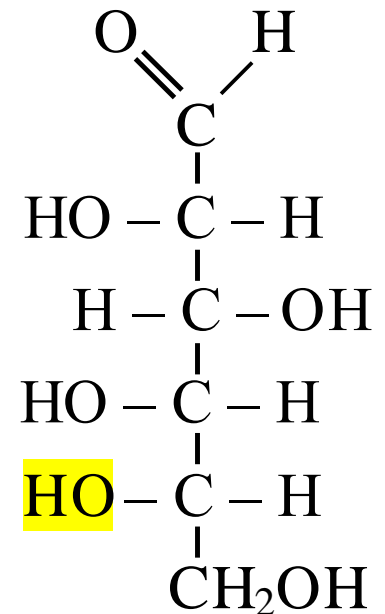
D and L sugars

For sugars with more than one chiral center, **D** or **L** refers to the asymmetric **C** farthest from the aldehyde or keto group.

Most naturally occurring sugars are D isomers.



D-glucose



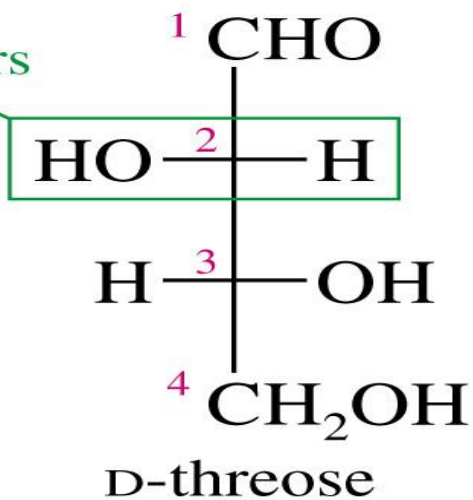
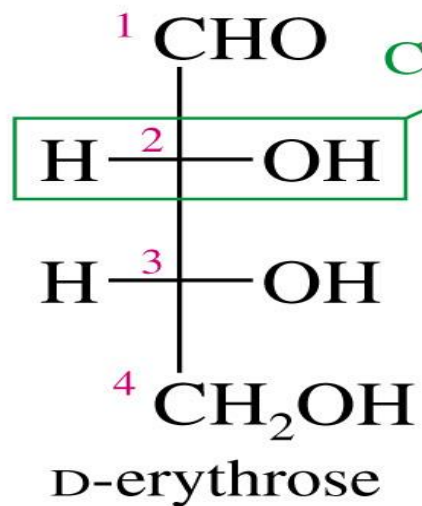
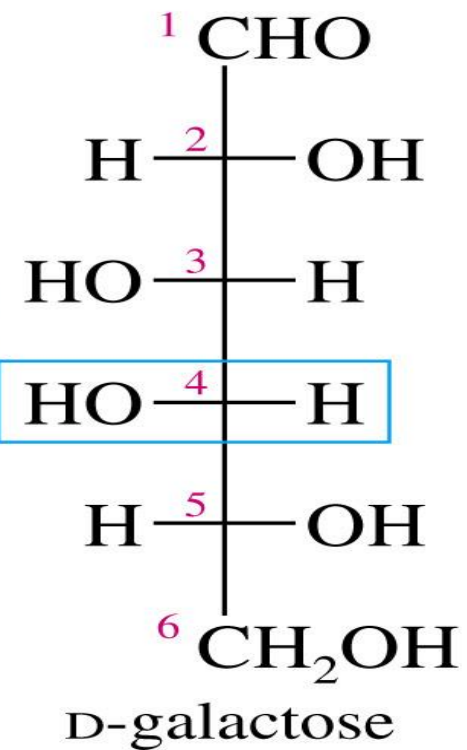
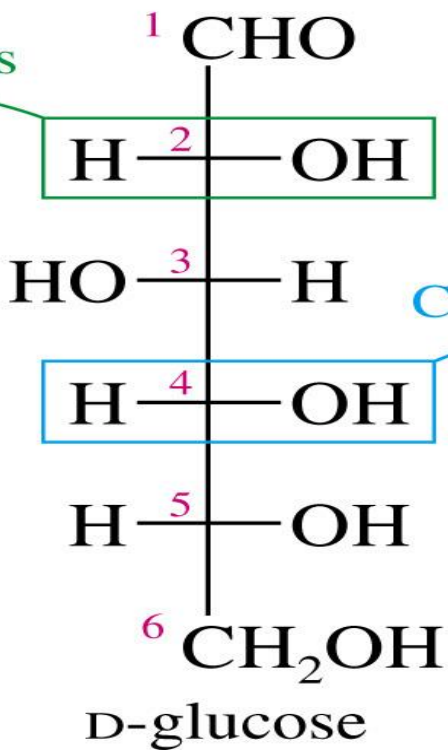
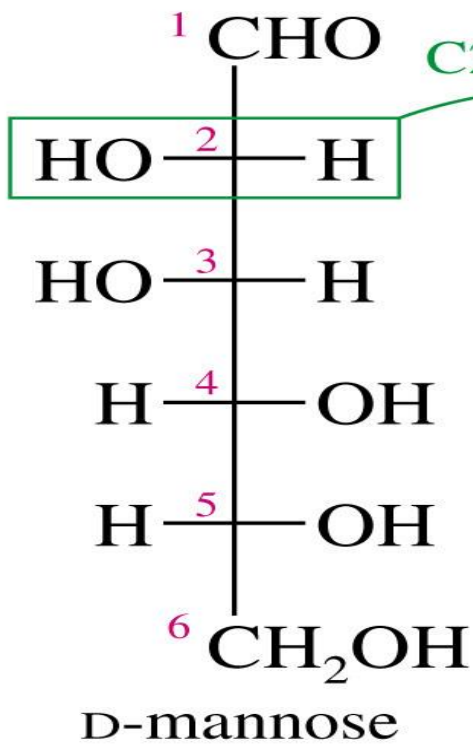
L-glucose

D and L sugars are **mirror images** of one another.

Monosakkarit	Tabii olarak bulunuşu	Fizyolojik rolleri
Triozlar		
Gliseraldehit	Fosfatlı bileşik halinde	Gliseraldehit 3-fosfat glikolizde önemli bir ara madde
Dihidroksi aseton	Yaygın bileşikler halinde	Dihidroksi aseton 1-fosfat glikoliziste önemli ara madde
Tetroz		
D-Eritroz	Yaygın bileşikler halinde	Eritroz 4-fosfat karbonhidrat metabolizmasında bir ara madde
Pentozlar		
D-Arabinoz	Bazı bitkilerde, tüberküloz basilinde	Bitki glikozitleri, hücre duvarı
L-Arabinoz	Bitkilerde, bakteriyel hücre duvarlarında	Hücre duvarlarının önemli bileşeni
D-Riboz	Tüm organizmalarda	Ribonükleik asit bileşeni
2-Deoksiriboz	Tüm organizmalarda	Deoksiribonükleik asit bileşeni
D-Ksiloz	Odunsu materyallerde	Bitki polisakkaritleri bileşeni
D-Eritropentuloz	Çoğu bitkide ve hayvansal dokularda	Fotosentezde ve metabolizmada ara basamaktır.
Heksozlar		
D-Galaktoz	Çok yaygın	Laktozun bileşeni olarak sütte, struktural polisakkaritlerin yapısında
L-Galaktoz	Agar-agar, diğer polisakkaritler	Polisakkarit yapılarında
D-Glikoz	Yaygın	Hayvansal metabolizma için başlıca enerji kaynağı, selülozun yapısında.
D-Mannoz	Bitki polisakkaritleri, hayvansal glikoproteinler.	Polisakkarit yapılarında
D-Fruktoz	Meyva şekerı, sakkarozun bileşeni	Fosfat esterleri olarak glikoliziste ara basamak
Heptoz		
D-Sedoheptuloz	Çoğu bitkilerde	Fotosentezdeki kalvin siklusunda ara basamak.
Oktoz		
D-Glisero D-Mono oktoz	Avokadolarda	Bilinmiyor

Yalnız bir C üzerindeki kongürasyonunda farklılık bulunan iki monosakkaride **EPİMER** adı verilir.

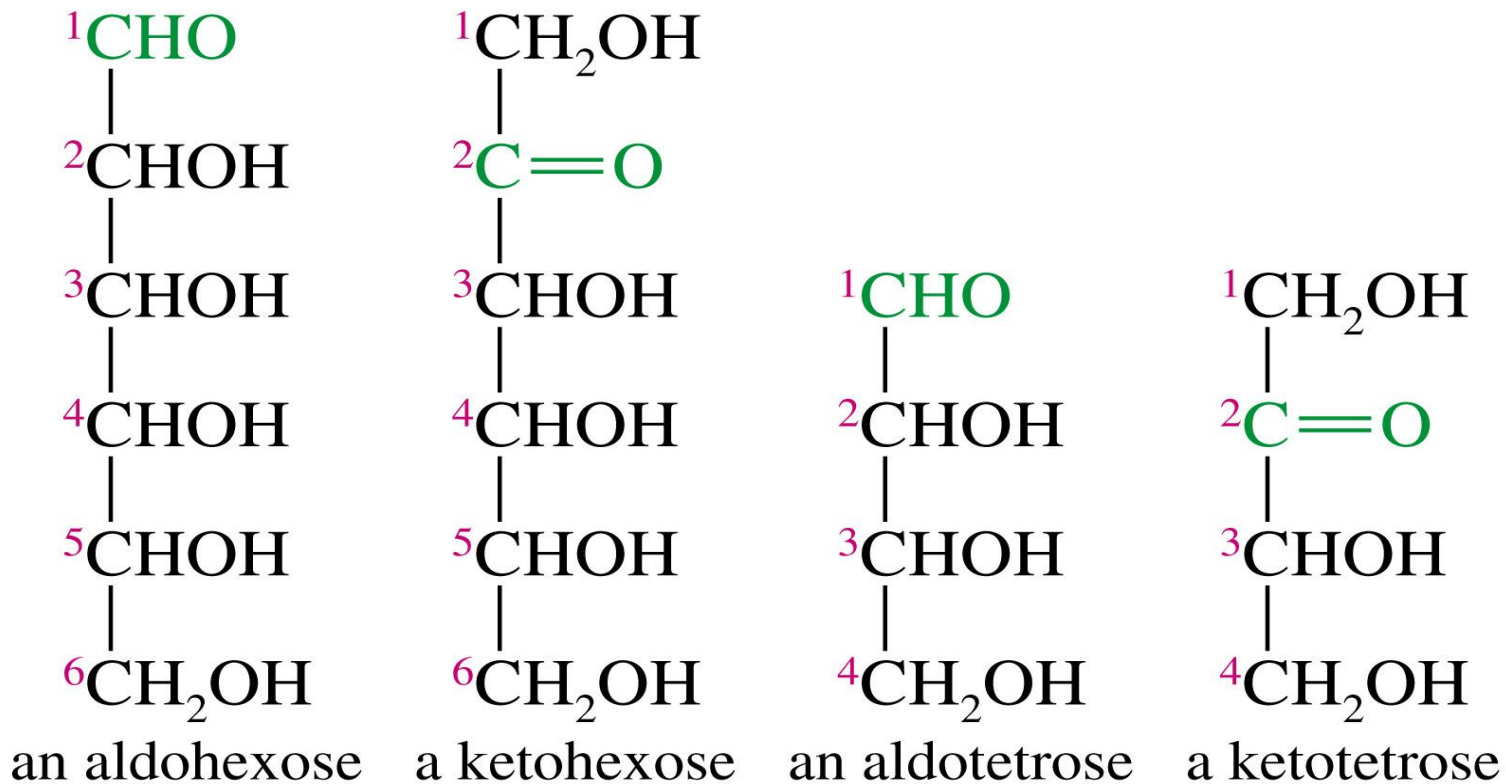
D glikoz ve D mannoz 2 nolu C atomlarına,
D glikoz ve D galaktoz 4 nolu C atomlarına göre birbirlerinin epimerleridirler.



C atomunun 4 valansına 4 farklı atom ya da atom grupları bağlanırsa bunlara **asimetrik C atomu** denir.

Bileşiklerde birden fazla asimetrik C atomu varsa, o bileşiğin optik izomerlerinin sayısı 2^n 'e eşittir ve n asimetrik C atomu sayısını gösterir.

Aldotetrozlar 2, aldopentozlar 3 asimetrik C atomu taşırlar.



Optikçe aktiflik; polarimetre adı verilen bir cihazla ölçülür. Polarize ışık düzleminin çevrilme derecesi, bileşiğin türüne, konsantrasyonuna, ışığın dalga boyuna, ışık yolunun uzunluğuna, çözücünün cinsine ve sıcaklığa bağlıdır. Optikçe aktiflik kantitatif olarak spesifik çevrilme şeklinde ifade edilir. Bir maddenin spesifik çevirme derecesi; mililitresinde 1 g optik aktif madde içeren 1 dm boyunda tüpteki çözeltinin **polarize ışığı çevirme derecesidir.**

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\text{Gözlenen çevirme} \times 100}{\text{Optik yol uzunluğu (dm)} \times \text{Konsantrasyon (\% g)}}$$

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \text{Spesifik çevirme derecesi}$$

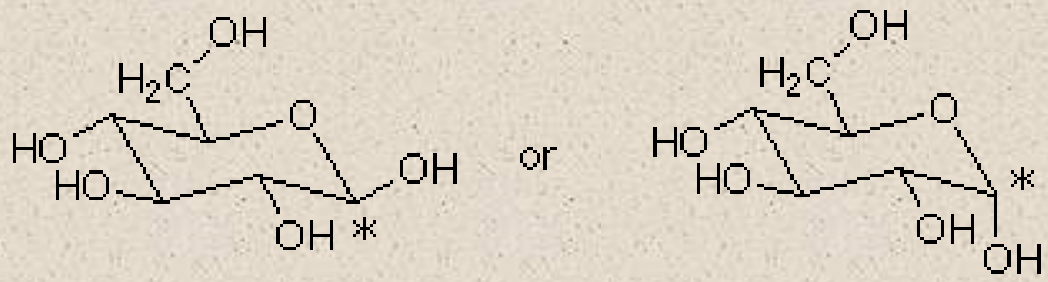
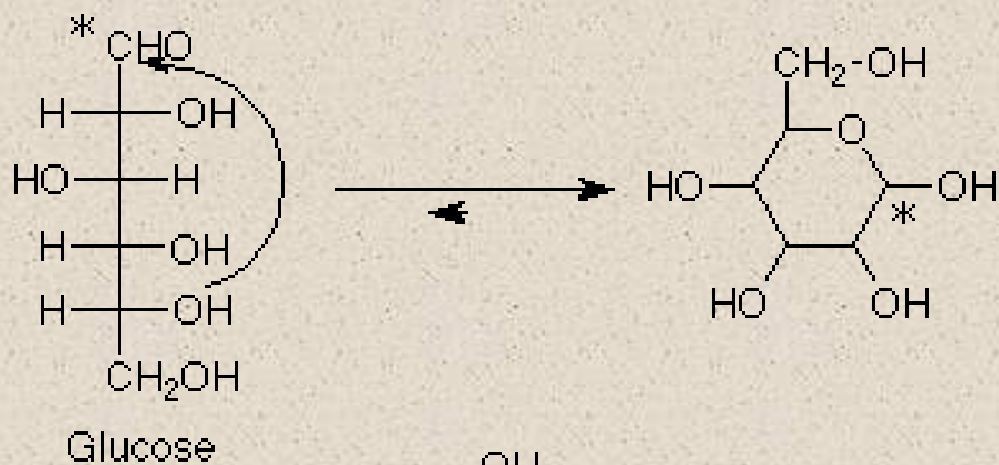
$$T = \text{Sıcaklık}$$

$$\lambda = \text{Işığın dalga boyu}$$

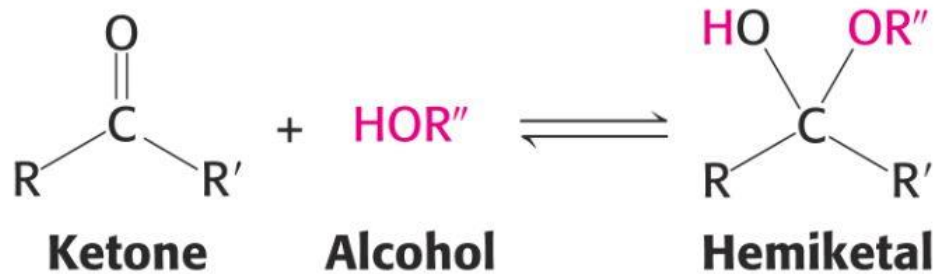
Bazı şekerlerin spesifik çevirme dereceleri

D-Glikoz	: + 52.7
D-Fruktoz	: -92.4
Laktoz	: + 55.4
Maltoz	: +130.4
Sakkaroz	: +66.5

Eğer bir çözeltide çözünen maddenin D ve L izomerleri eşit miktarda ise, her iki yöndeki optik çevirmeler birbirini götüreceğinden optikçe aktiflik gözlenmez. Bu şekilde bir maddenin D ve L izomerlerinin eşit miktarda bulunan karışımlara **rasemik karışım** adı verilir. Her iki izomerin karışım kristallerine ise **rasemat** denir.



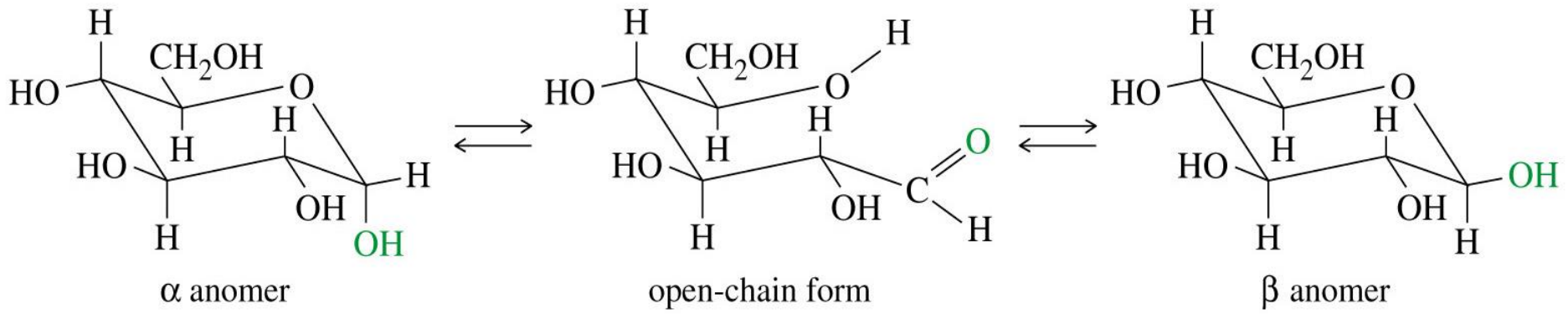
* Anomeric (Hemiacetal) Carbon



Monosakkaritlerin anomerik şekilleri

Monosakkaritlerin çoğu sulu ortamda çözüldüğünde halka yapıları oluşur. Bu sebeple sulu ortamlarda asimetrik C atomu sayısı bir artar.

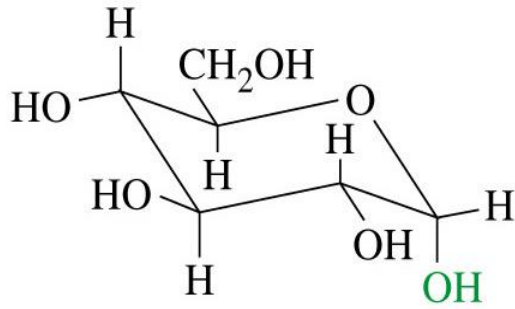
Örneğin glikoz suda çözünür çözünmez hemen polarimetrede gözlenirse başlangıçta polarize ışığı sağa çevirdiği, ancak rotasyonun zamanla değiştiği ve bir süre sonra sabitleştiği gözlenecektir. Bu rotasyon değişimine **mutorotasyon** adı verilir.



crystallize \downarrow below 98°C

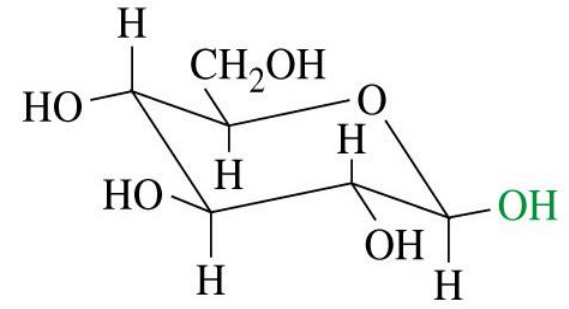
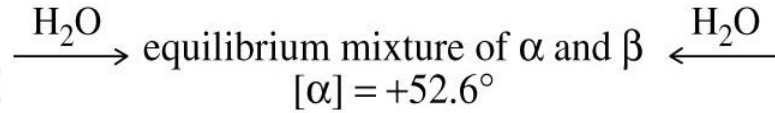
equilibrium in solution

crystallize \downarrow above 98°C



pure α anomer

mp 146°C , $[\alpha] = +112.2^{\circ}$



pure β anomer

mp 150°C , $[\alpha] = +18.7^{\circ}$

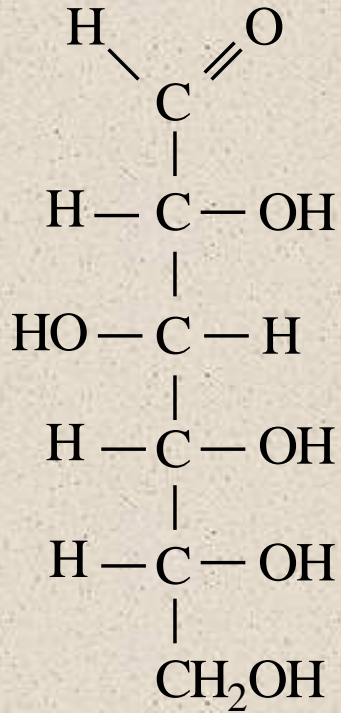
D- glikoz α ve β olmak üzere iki izomere sahiptir.

α -D-glikozun spesifik çevirme derecesi $112,2^{\circ}$ iken,

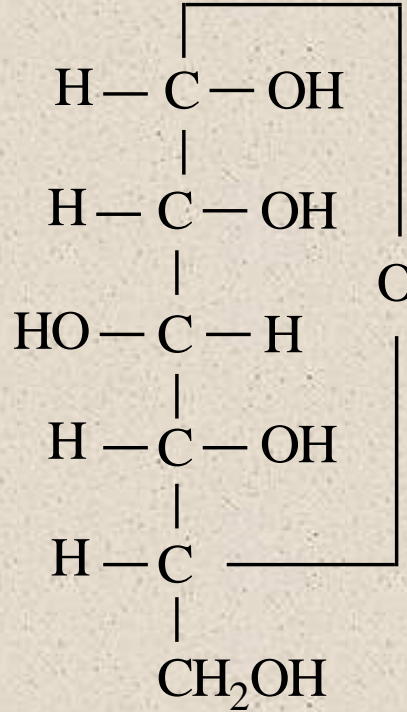
β -D glikozun $18,7^{\circ}$ 'dir

D-glikoz suda çözündüğünde oluşan izomerler zamanla dengelenir ve sonuçta α -D glikoz $52,7^{\circ}$ 'de sabitlenir.

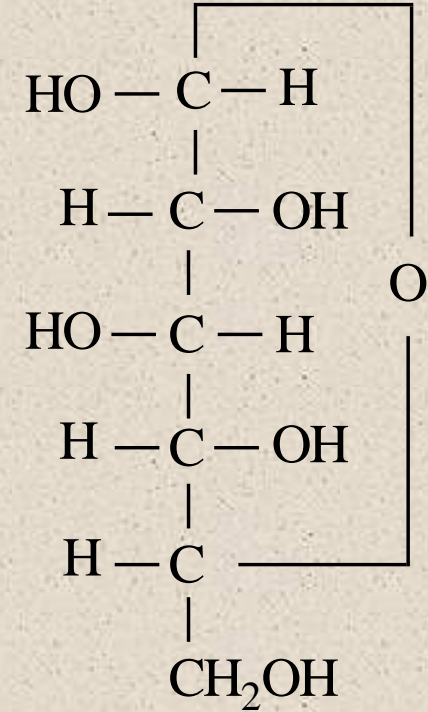
Monosakkaritlerin anomerik şekilleri



D-Glikoz



α -Glikoz



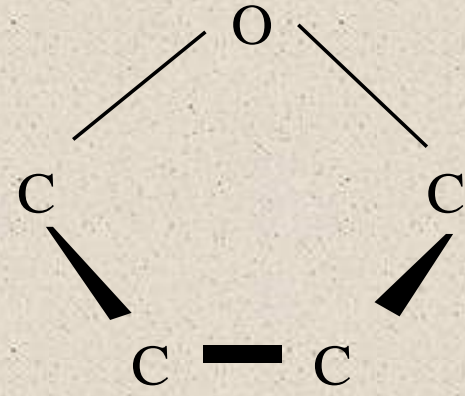
β -Glikoz

Monosakkaritlerin hemiasetal karbonu üzerindeki konfigürasyondan ortaya çıkan izomerik şekillerine **anomer**, hemiasetal karbonuna da **anomerik karbon** adı verilir.

Ketoheksozlar da α - ve β - anomerik şekillere sahiptir. Halkasal yapı 2 no lu karbonil grubu ile 5 nolu karbon atomuna bağlı hidroksil grubu arasında bir hemiketal oluşmasıyla 5 karbonlu bir furan halkası meydana gelir. Şekerlerin halka yapılarına göre, altıgen halka taşıyanlara piranozlar, beşgen halka taşıyanlara da furanozlar adı verilir.



Piran halkası



Furan halkası

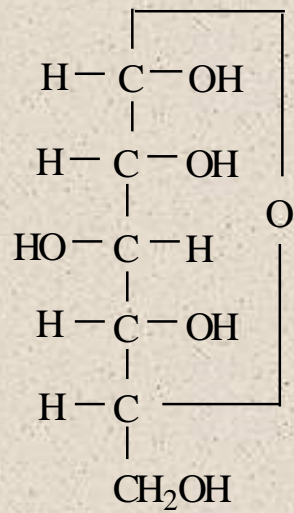
Monosakkaritlerin solusyondaki piranoz ve furanoz formları arasındaki dağılımı şekerin yapısına, pH ya, solvent kompozisyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişir.

Bazı monosakkaritlerin 40 °C sudaki tautomerik formlarının nisbi miktarları. *

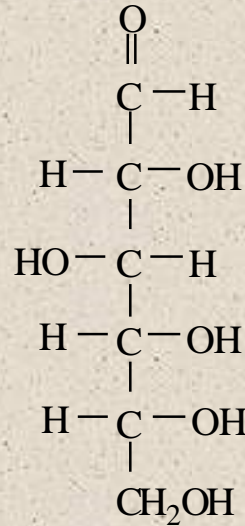
Nisbi miktarları (%)

Monosakkarit	α -Piranoz	β -Piranoz	α -Furanoz	β -Furanoz	Total furanoz
Riboz	20	56	6	18	24
Glikoz	36	64	<1	<1	<1
Mannoz	67	33	<1	<1	<1
Fruktoz	3	57	9	31	40

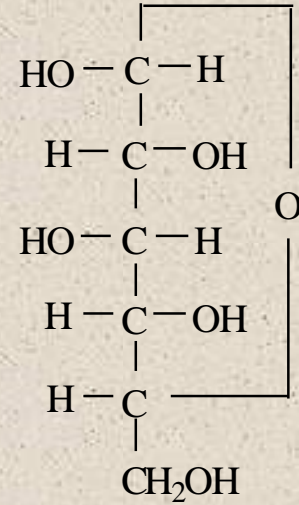
* Hepsinde açık zincir formu %1 den daha azdır.



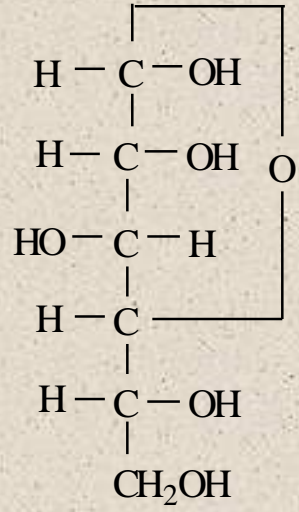
α - D-Glikoz
%38



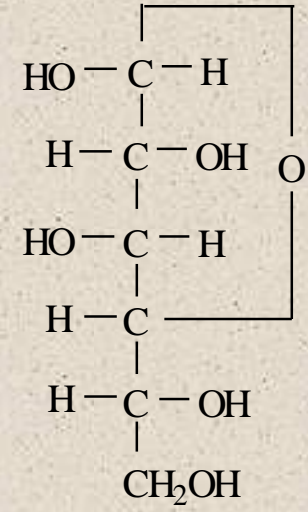
Yaklaşık % 0.02



β - D-Glikoz
%62

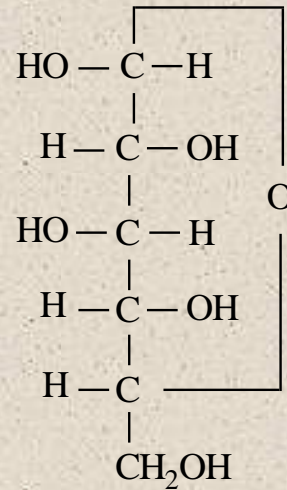
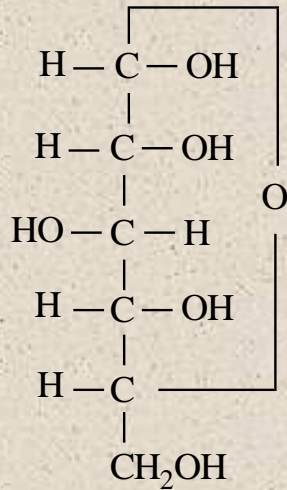


%0.5 den az



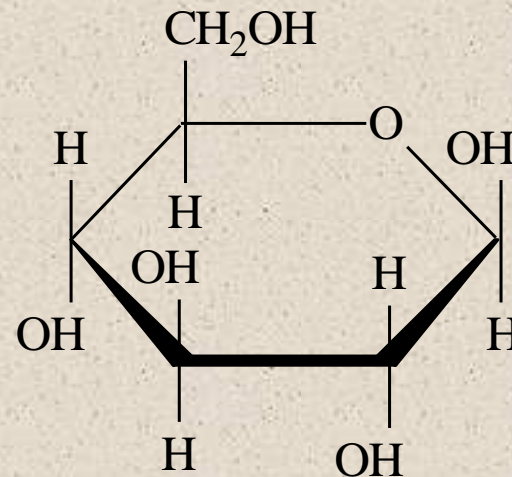
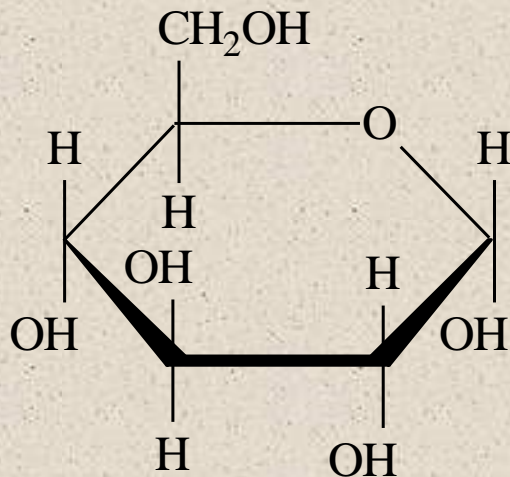
% 0.5 den az

Monosakkaritlerin Haworth formülleri



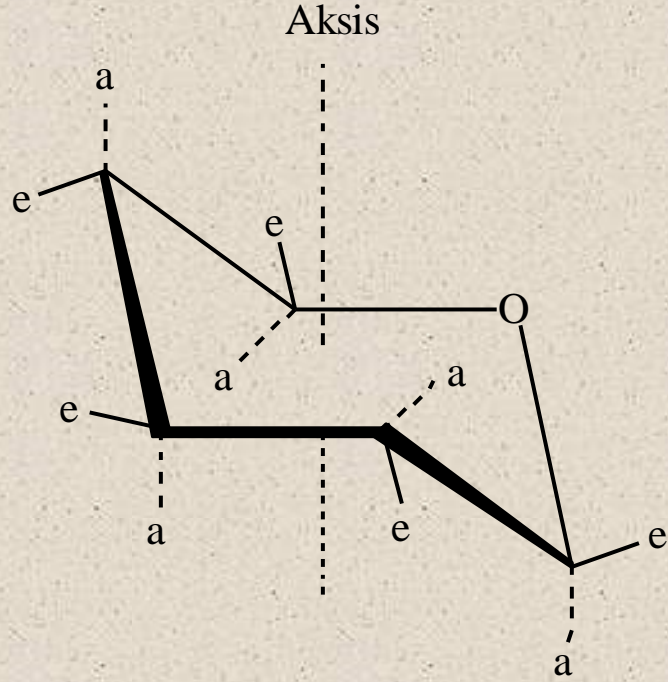
α -D-Glikoz (Fischer formülü)

β -D-Glikoz (Fischer formülü)

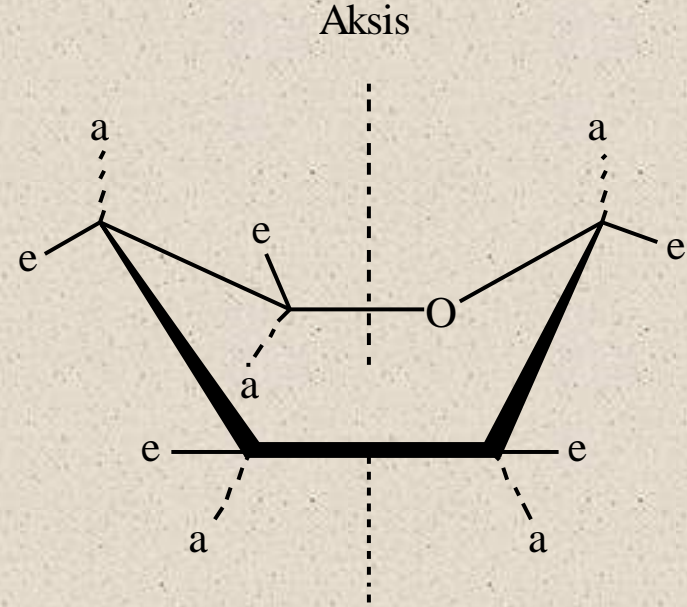


α -D-Glikoz (Haworth formülü)

β -D-Glikoz (Haworth formülü)



Sandalye Modeli

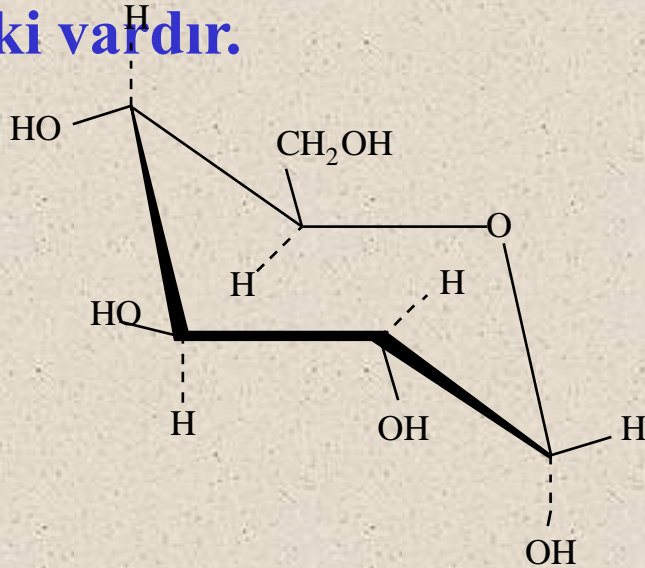


Kayık Modeli

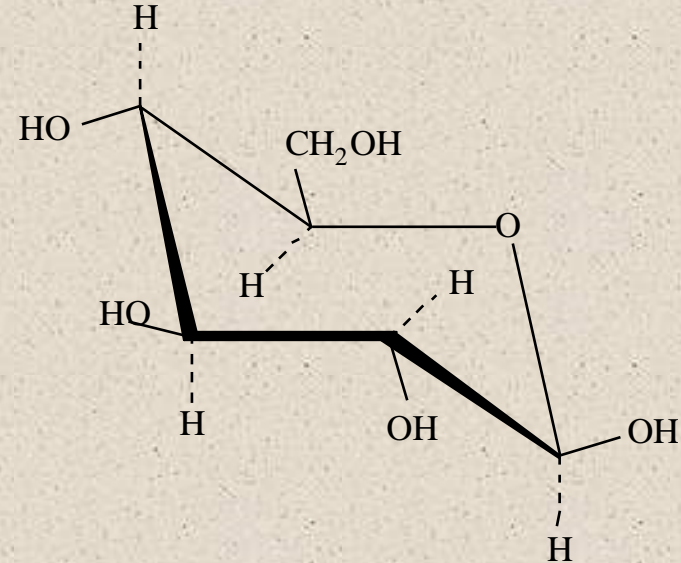
a: Axial bağ,

e: Ekvatorial bağ

Halka yapısı gerçekte düzgün bir altıgen veya beşgen değildir. Çünkü halkasal yapı rijit bir yapı olmayıp sulu çözeltilerde eğilip bükülebilme imkanına sahiptir. Formülize etmede en muhtemel iki konformasyon sandalye ve kayık formlarıdır. Sandalye şeklinin kayık şekline nazaran daha kararlı bir yapı olduğu kabul edilir. Çünkü sandalye şeklinde simetri eksenine ve ekvatorial eksene paralel yapılar arasında karşılıklı olarak zayıf bir ilişki vardır.



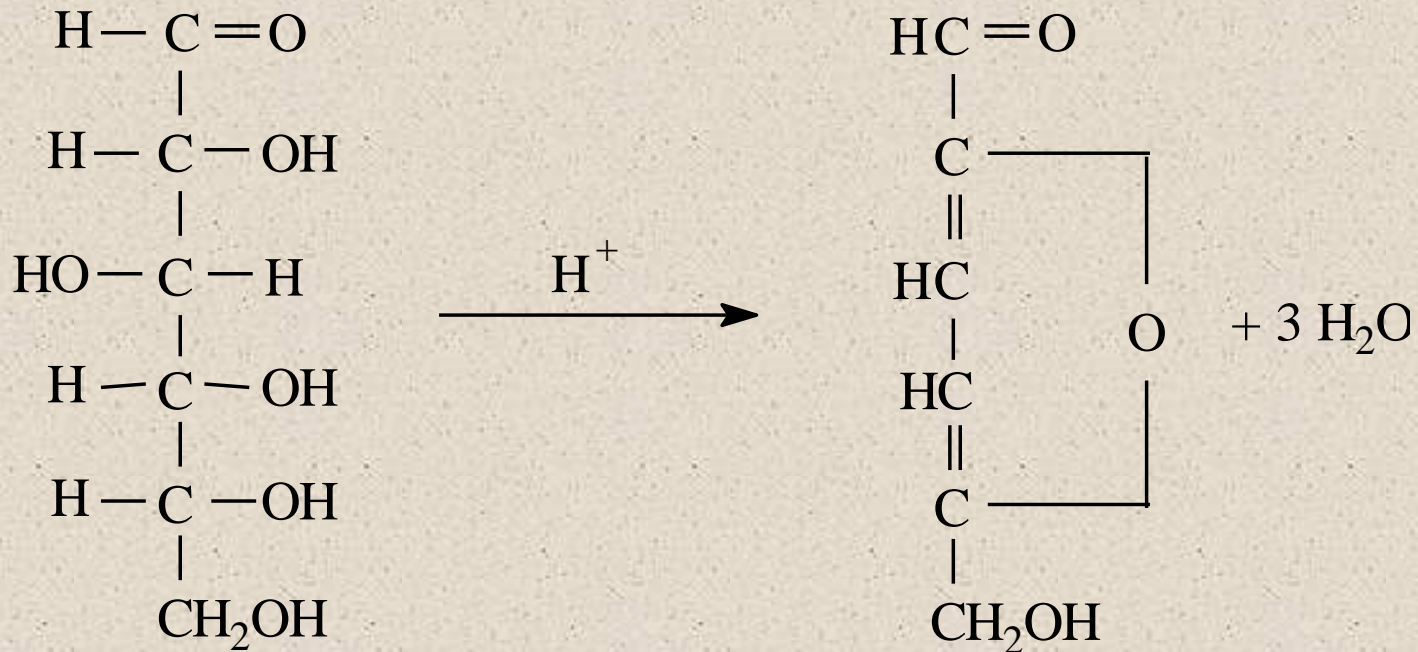
α -D-Glikopiranoz
 α -D-Glikoz



β -D-Glikopiranoz
 β -D-Glikoz

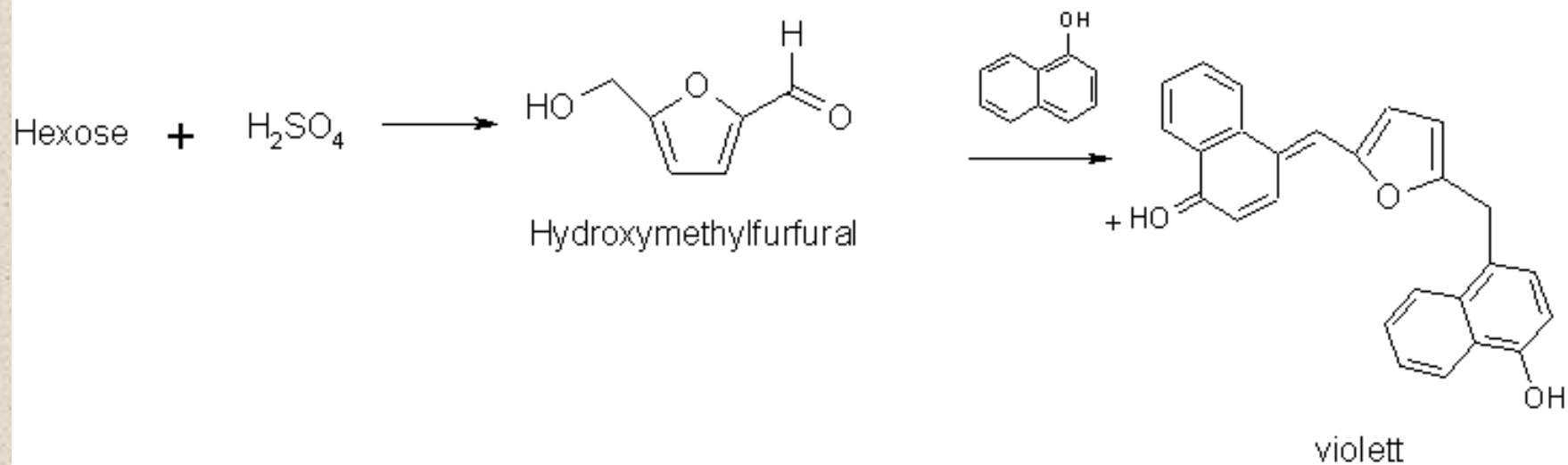
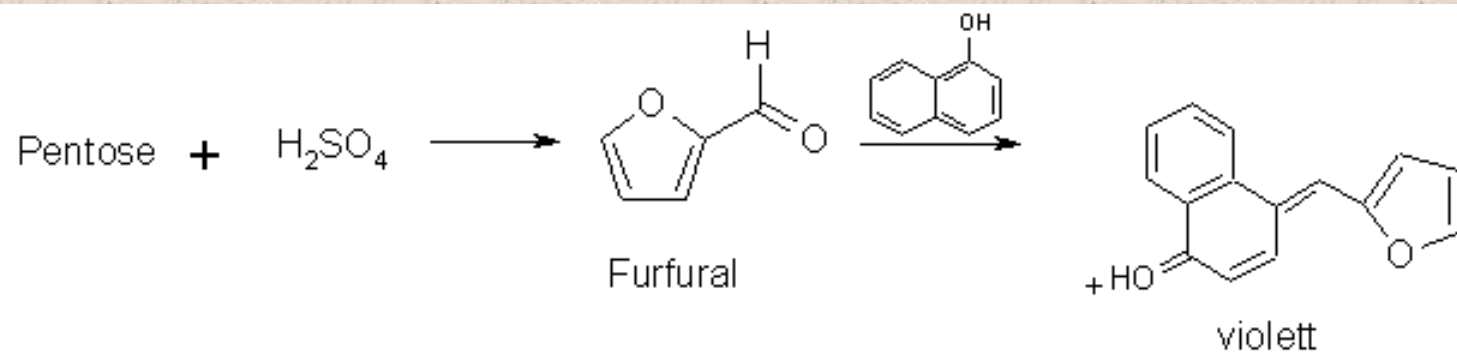
Monosakkaritlerin asit ve bazlarla reaksiyonları

Monosakkaritler sıcak seyreltik mineral asit (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄) çözeltilerinde stabil olmasına karşın, konsantre mineral asitlerle kaynatıldıklarında dehidratasyona maruz kalarak **furfural ve türevlerine** dönüşürler.



D-Glikoz

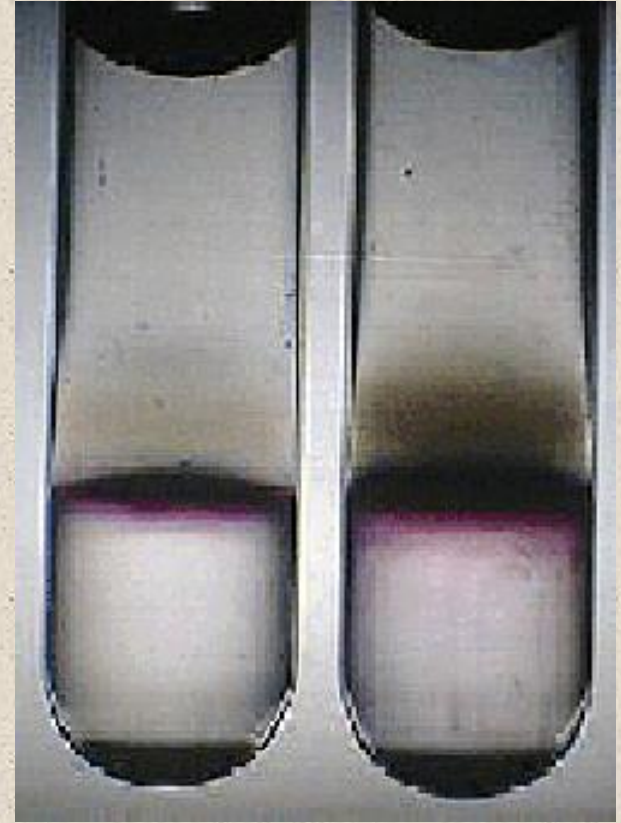
5-Hidroksimetil furfural



Furfuraller orsin, rezorsin, α -naftol, antron, safra asitleri gibi fenollerle kondanse olarak şekerlerin kolorimetrik analizlerinde sıklıkla kullanılan karakteristik renkli ürünlere dönüşürler. Adı geçen halkalı maddelerden bazıları belirli monosakkaritlerle spesifik renkler verirler. Örneğin; pentozlardan orsin ile yeşil, floroglusin ile kırmızı renkli ürünler açığa çıkar. Ketoheksoslar asitlere karşı daha duyarlı olduklarından aldoheksoslardan daha kısa sürede furfurallere dönüşerek ortama katılan rezorsin ile pembe renk verir (Seliwanoff denevi).

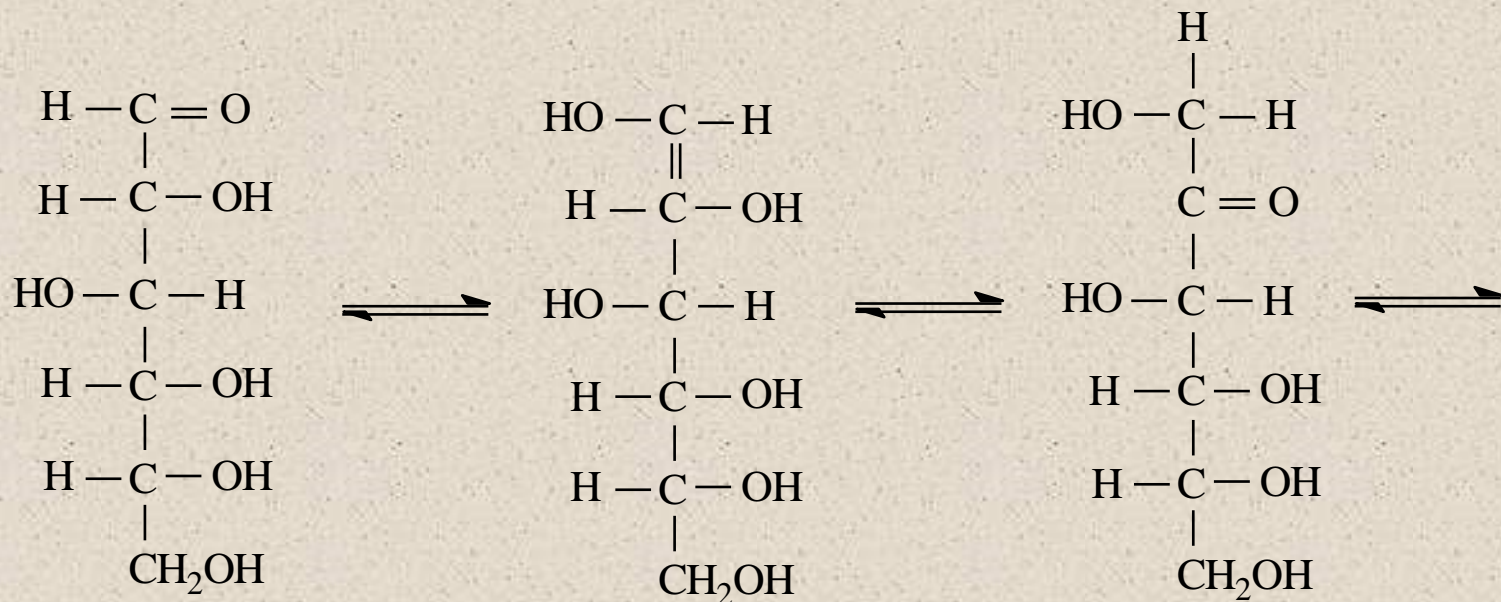


Beş veya daha fazla karbonlu monosakkarit, Oligo ve polisakkaritlerle yapılabilen karbonhidratları tanıma deneyi olarak da kabul edilen Molisch deneyinde karbonhidrat çözeltisine birkaç damla alkolde hazırlanmış %10'luk α -naftol konulup karıştırıldıktan sonra bu karışım H_2SO_4 ile tabaka yaptırılırsa temas yüzeyinde **menekşe renkli** bir halka meydana gelir.



Seyreltik baz çözeltileri ($Ba(OH)_2, Ca(OH)_2$) oda ısısında monosakkaritlerin anomerik karbon atomu ve ona komşu karbon atomu çevresinde (diğer karbon atomlarındaki substitüentleri etkilemeksizin) yeni düzenlemelere sebep olur.

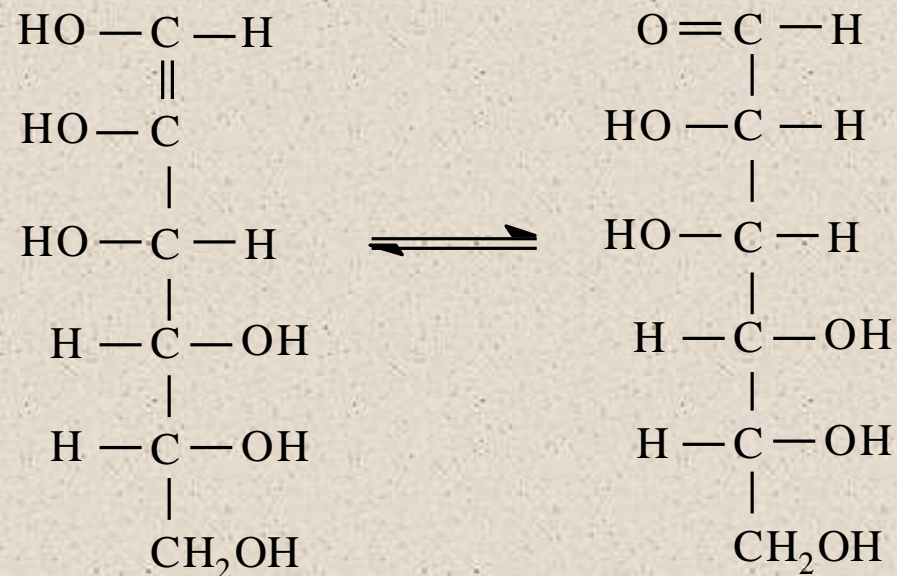
D-glikoz seyreltik alkalilerle muamele edildiğinde D-glikoz, D-fruktoz ve D mannozun denge karışımını ortaya çıkar. Bu dönüşüme "Lobry de Bruyn-Alberta van Eckenstein" dönüşümü denir.



D-Glikoz

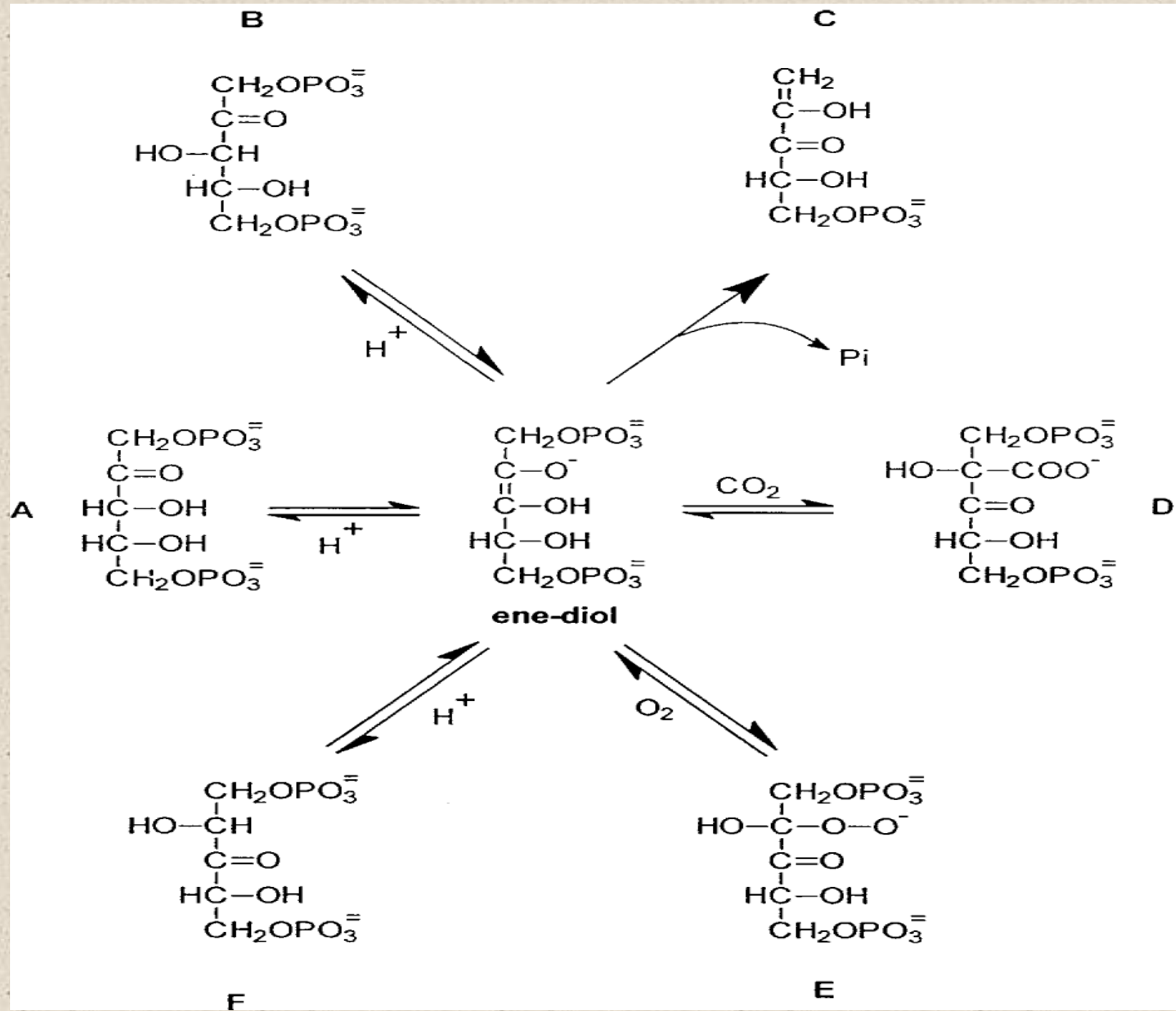
Trans Enediol

D-Fruktoz

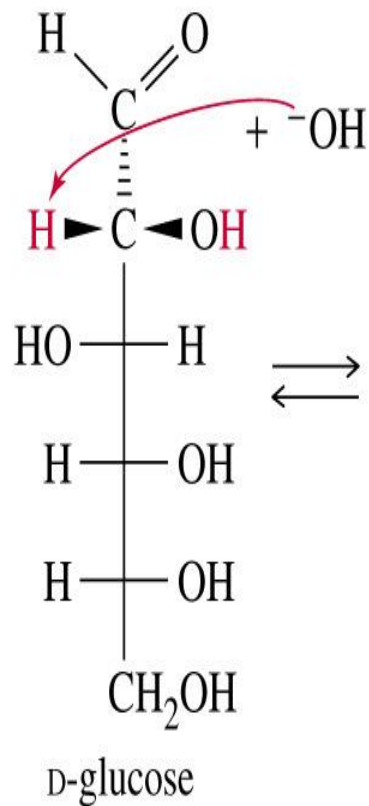


Cis Enediol

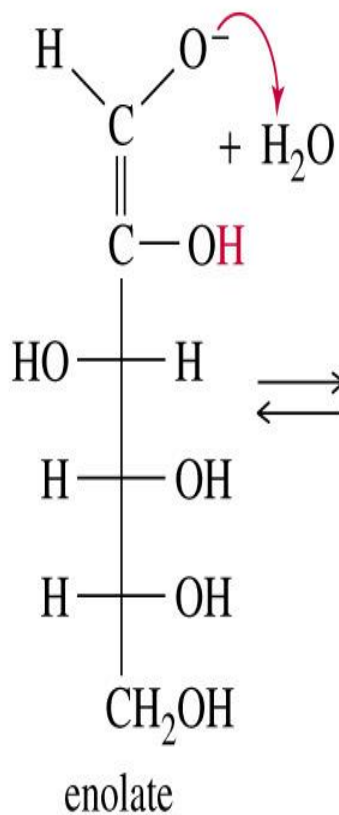
D-Mannoz



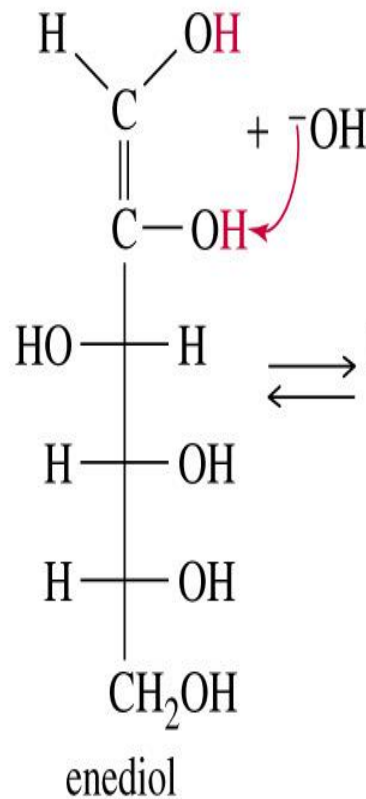
*Step 1: Remove
the α proton*



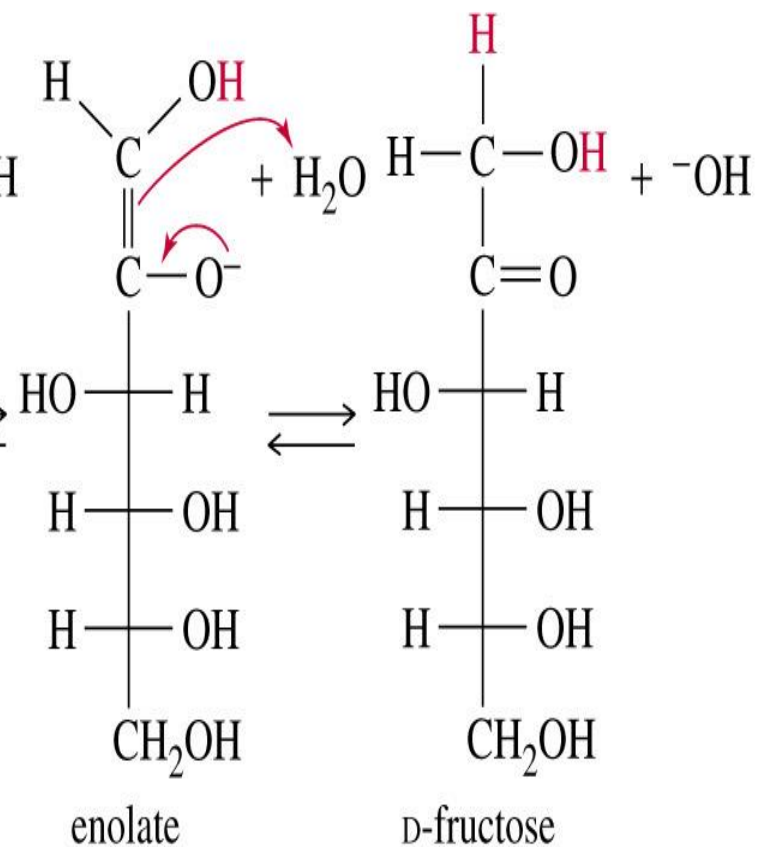
*Step 2:
Reprotonate
on O*



*Step 3:
Deprotonate
the O on C2*



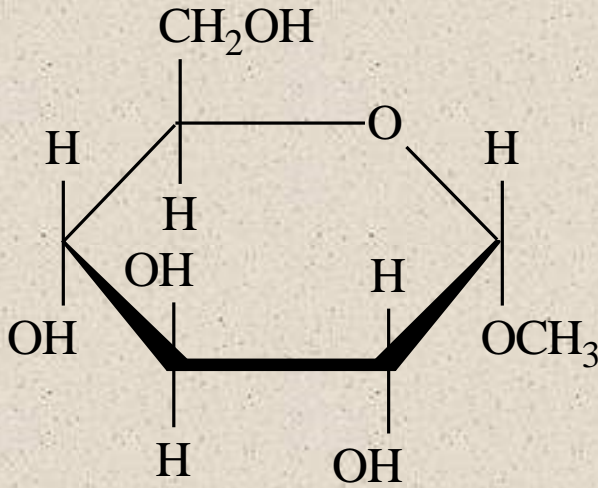
Step 4: Reprotonate on C1



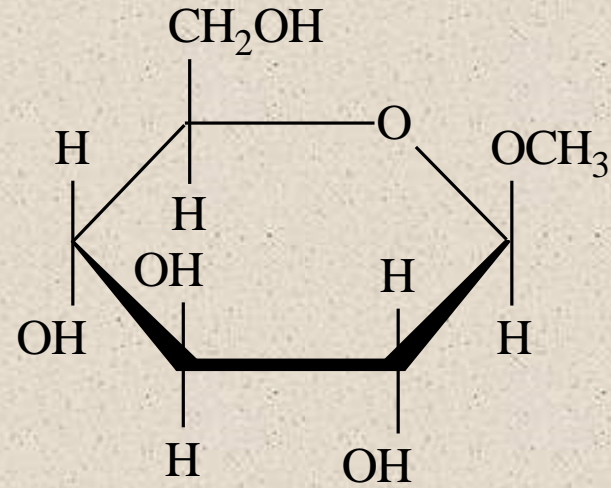
Monosakkaritlerin Önemli Türevleri

a.Glikozidler: Aldoheksozun aldehit karbonunun bir başka alkole ait hidroksil grubuyla etkileşmesi sonucu glikozidler meydana gelir.
D-glikoz metil alkol ile metil α D glikopiranosit

$\left([\alpha]_D^{20} = 158.9^0 \right)$ ve metil β -D-glikopiranozit $\left([\alpha]_D^{20} = -34.2^0 \right)$ oluştururlar

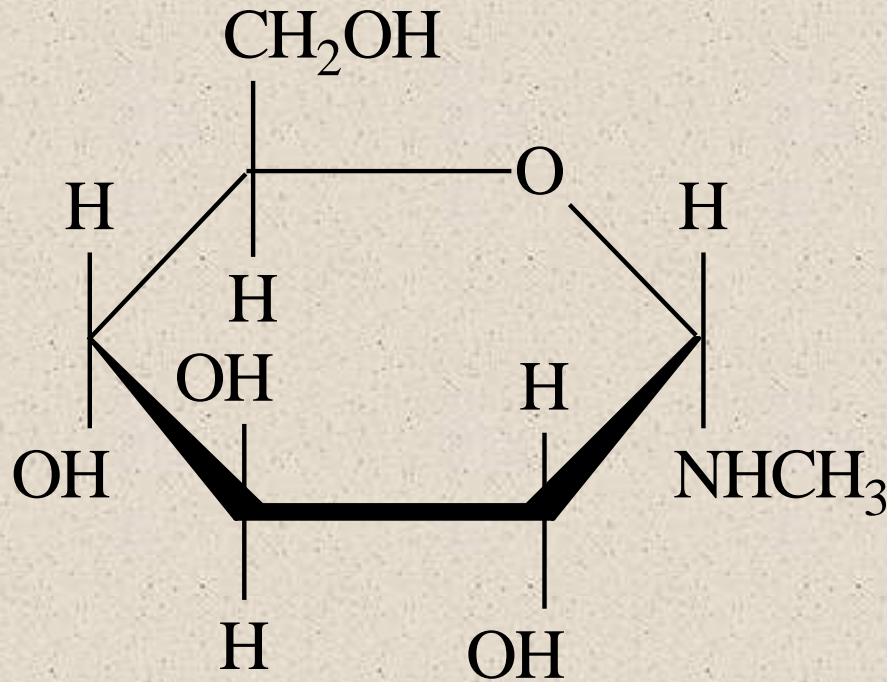


Metil α -D-Glikopirazonit



Metil β -D-Glikopiranozit

b. N-Glikozilaminler (N - Glikozitler): Aldozlar ve ketozlar uygun bir solventte aminlerle reaksiyona girerek N - glikozaminleri oluştururlar.

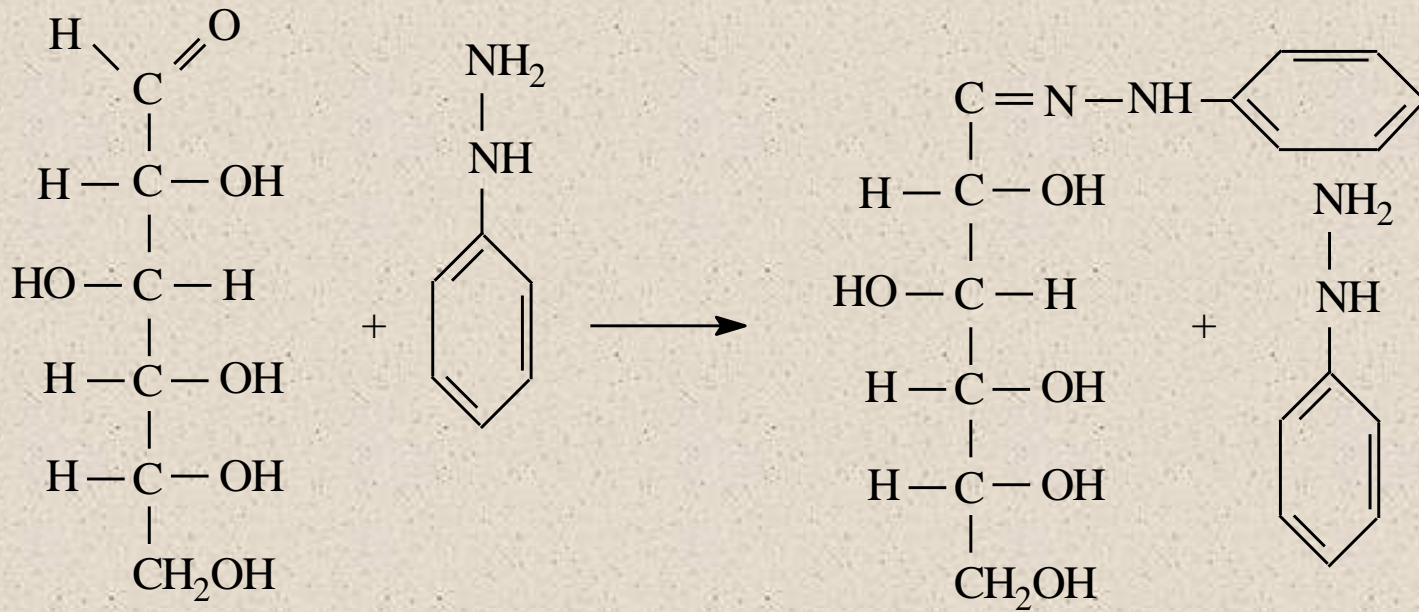


N-α-D-Glikopiranozil metilamin

c. O - Açıl Türevleri: Monosakkarit ve polisakkaritlerin serbest hidroksil grupları açillenerek O- açıl türevleri meydana gelir.

d. O-Metil Türevleri: Monosakkaritin anomerik karbon atomuna bağlı hidroksil grubu asidik ortamda metanolle kolaylıkla reaksiyona girer ve metil glikozidler meydana gelir.

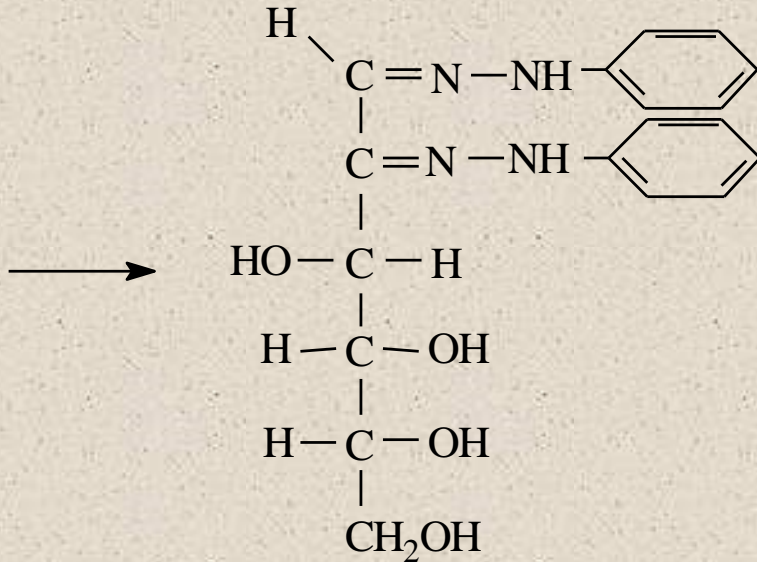
e. Ozazonlar: Monosakkaritler seyreltik asit çözeltisinde 100 °C de fenilhidrazin ile reaksiyona girerek fenilozazonları oluştururlar. Bu bileşikler suda çözünmediğinden kolaylıkla kristallenir.



D-Glikoz

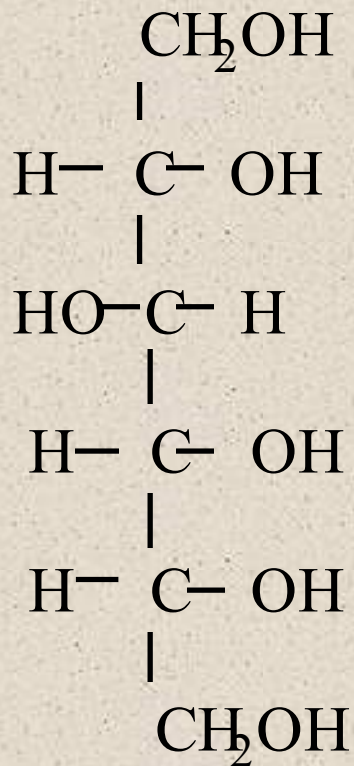
Fenilhidrazin

D-Glikoz fenilhidrazon

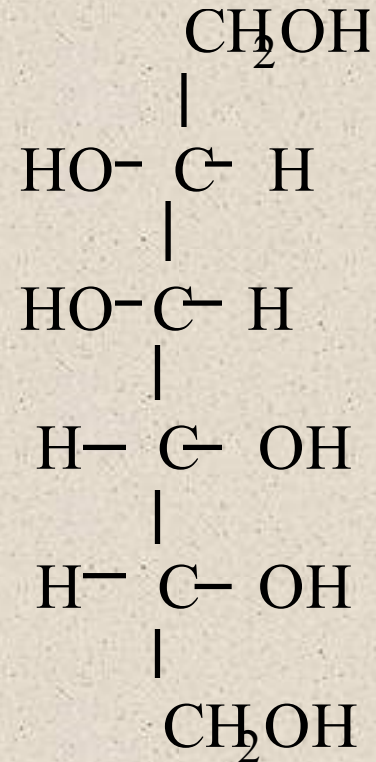


D-Glikoz fenilozazon

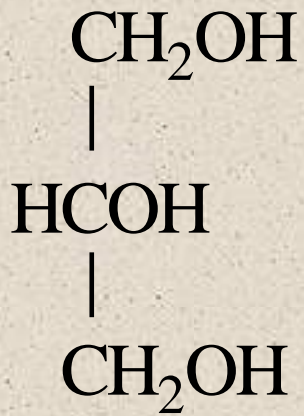
f. Şeker Alkolleri: Monosakkaritlerin karbonil grubu metal katalizörlerin veya sulu ortamda sodyum amalgamın varlığında redüklenerek şeker alkolleri oluşur.



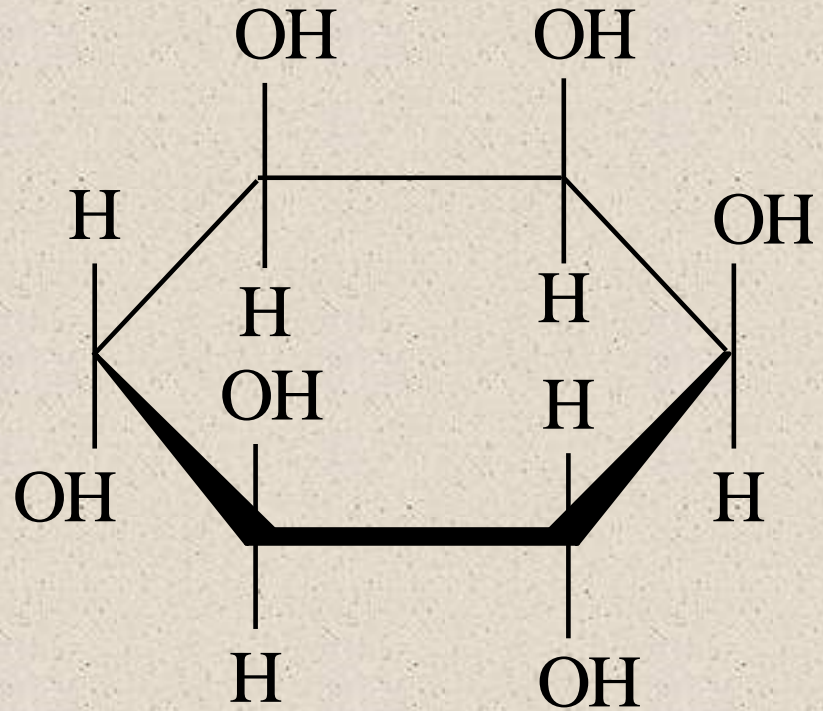
D-Glucitol
(L-sorbitol)



D-Mannitol

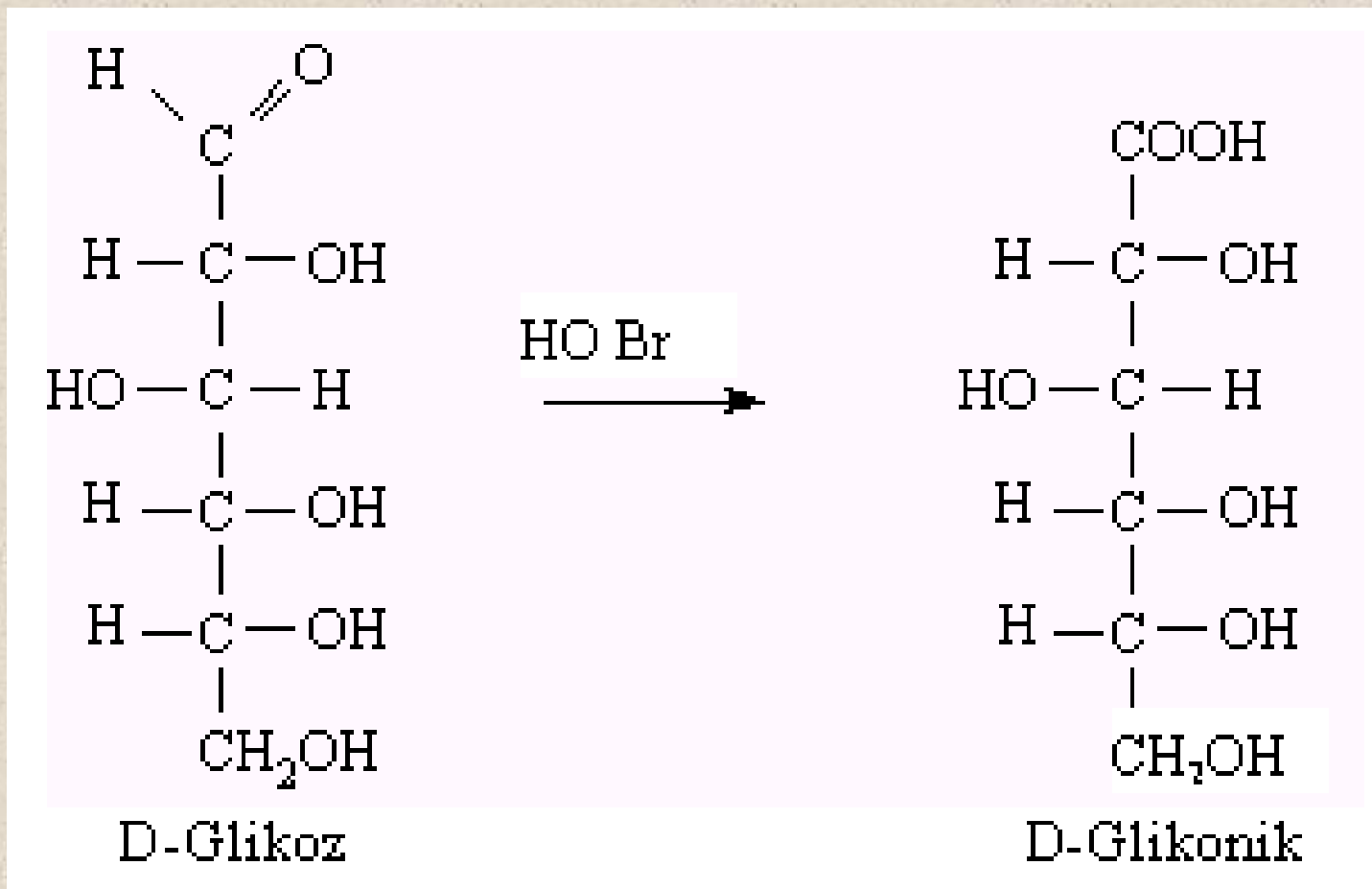


Gliserol

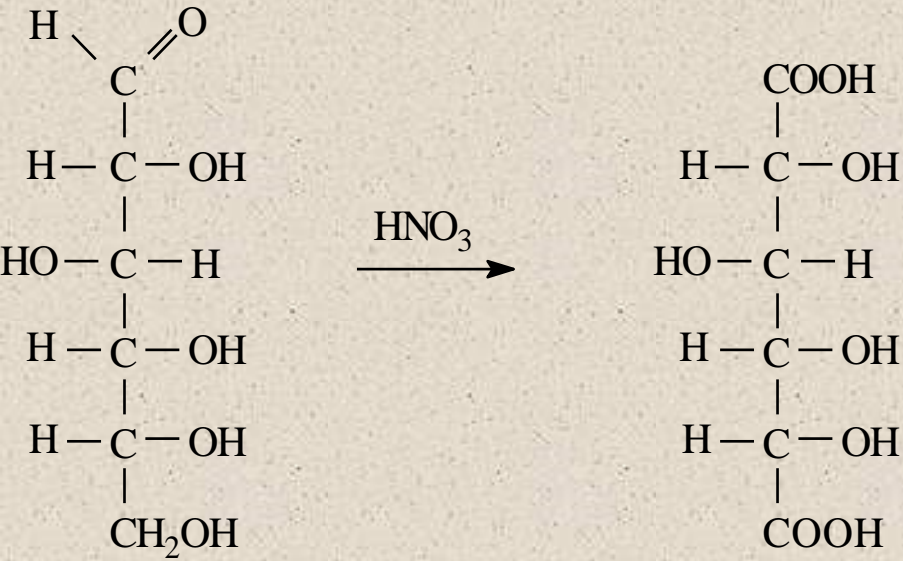
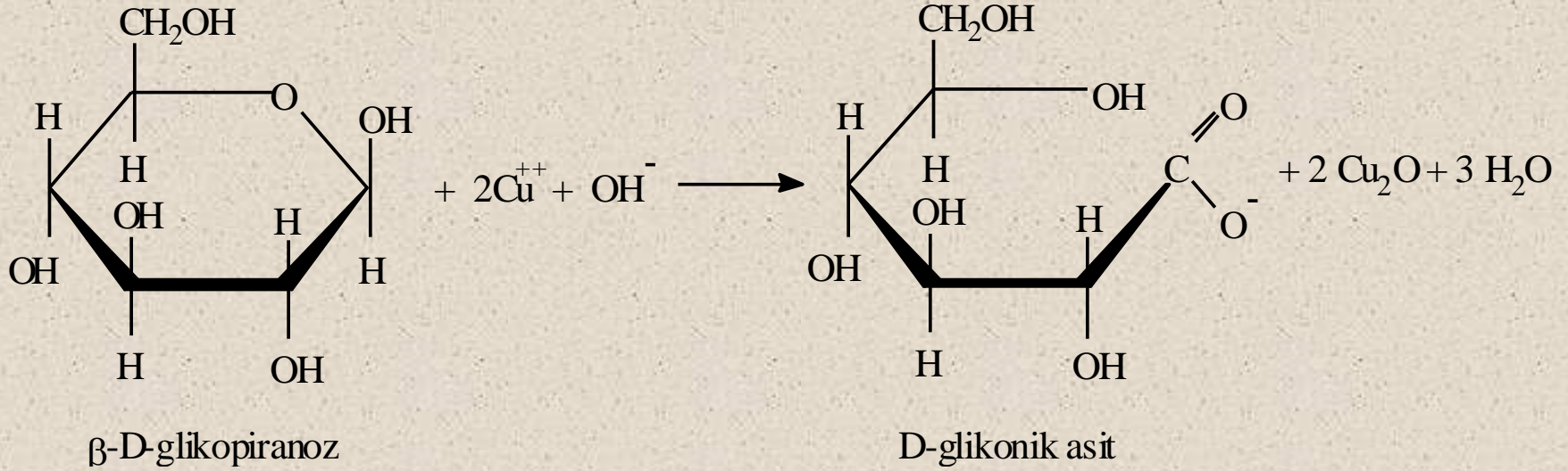


Myo-inositol

g. Şeker asitleri: Aldonik, aldarik ve uronik asitler



1. Aldoşlar sodyum hipoiyodit gibi zayıf okside edici maddelerle veya spesifik enzimlerle okside edilirse **aldehit grubu karboksil grubuna dönüşerek aldonik asitler** oluşur.

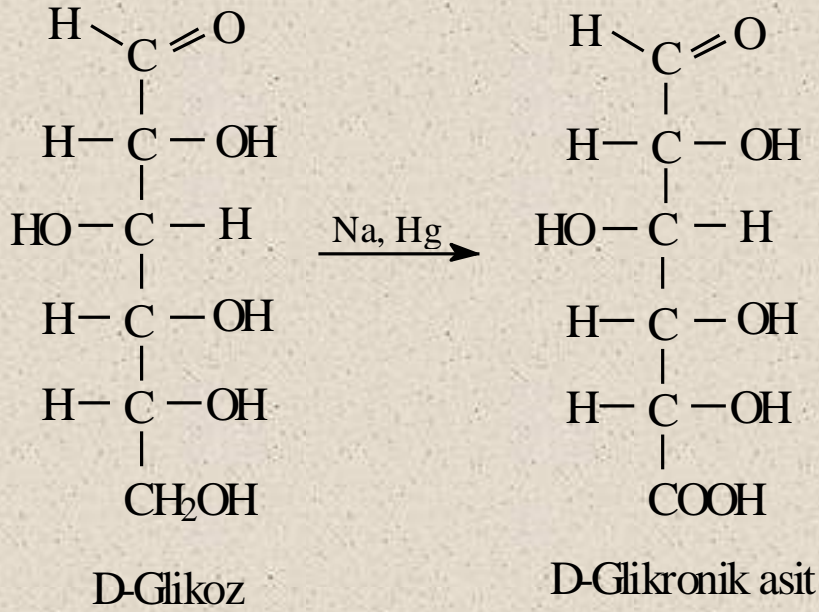


D- Glikoz

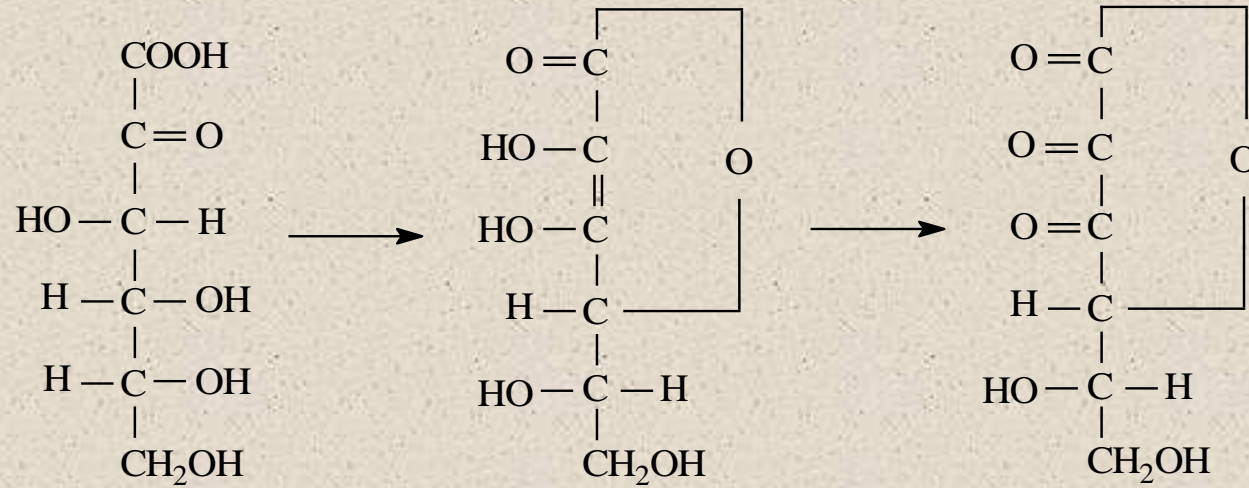
D- Glikarik asit (sakkarik asit)

2.

Aldozlar kuvvetli bir oksitleyici etken olan nitrik asitle oksitlenirse Aldehit karbonu ve primer hidroksil grubu her ikisinde karbonil gruplarına oksitlenerek sakkarik asitler de denen Aldarik asitler oluşur.



3. Yalnız **primer alkol** grubunun oksitlenmesiyle **uronik asitler** meydana gelir.



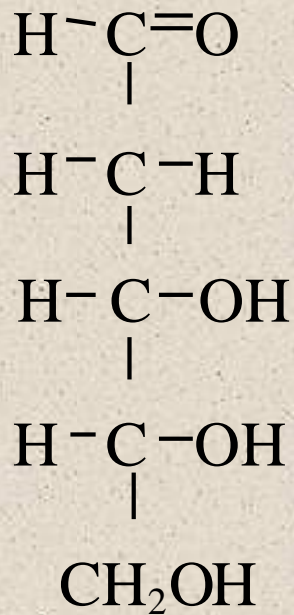
En önemli şeker asitlerinden birisi de **Askorbik asittir**.

2-katoglikanolakton

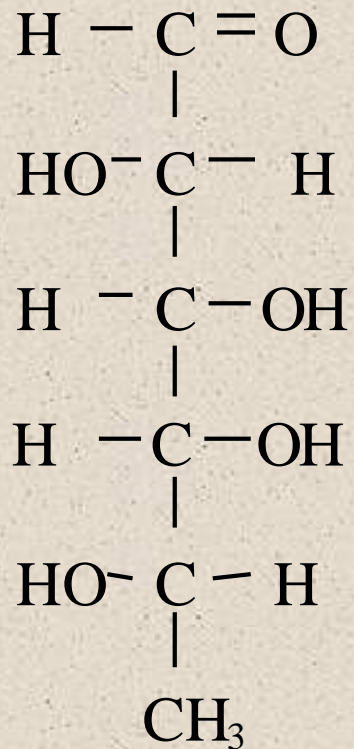
L-Askorbik asit

Dehidroaskorbik asit

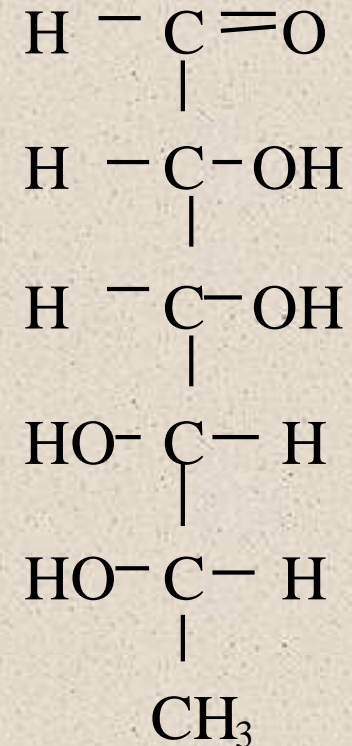
h. Deoksi Şekerler:



2-deoksi D-riboz



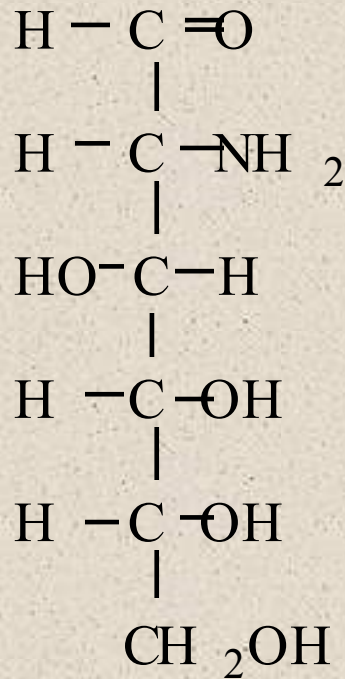
L- Fukoz



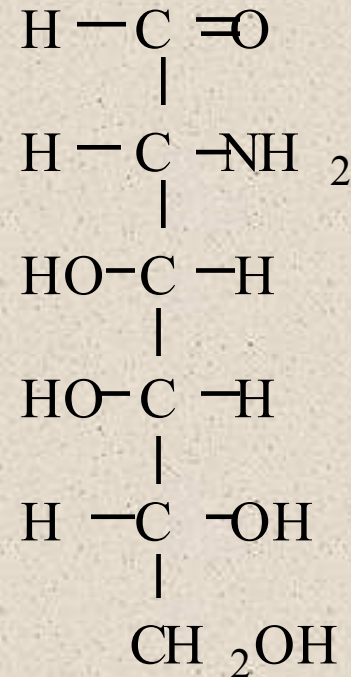
L- Ramnoz

1. Amino Şekerler:

Glikozamin omurgalı dokularının çoğu polisakkaritlerinin, böceklerin ve kabuklu hayvanların kabuk kısımlarında bulunan yapısal bir polisakkarit olan kitinin önemli bir bileşenidir. D-galaktozamin glikolipidlerin ve kıkırdağın başlıca polisakkariti olan kondroitin sülfatın yapısına katılır.



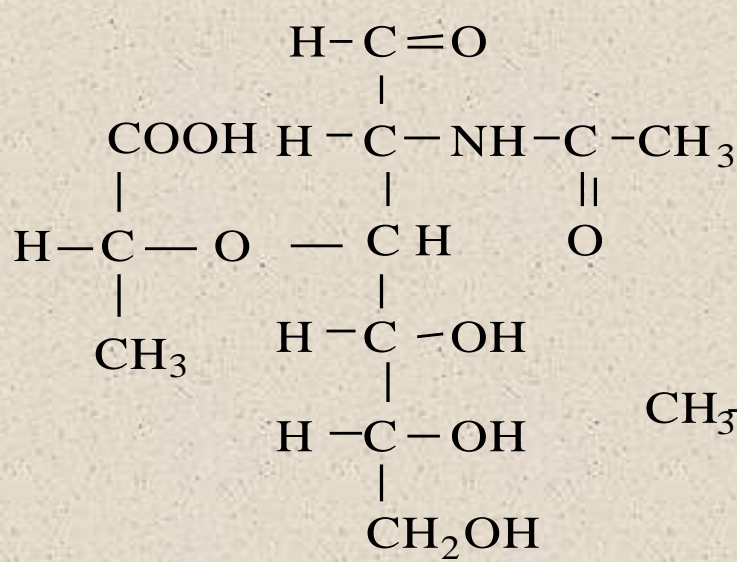
D Glikozamin



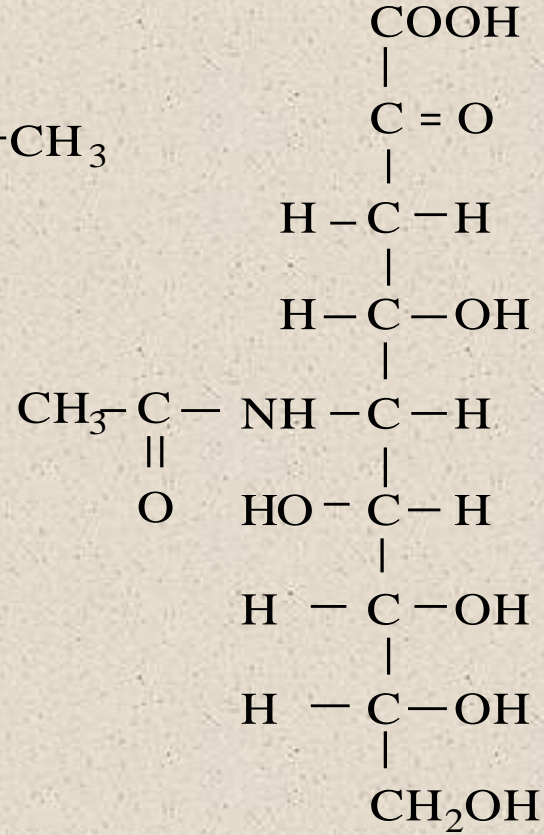
D-Galaktozamin

j. Muramik ve Nöyraminik asit:

Muramik asit bakteri hücre duvarlarının nöyraminik asit ise daha yüksek yapılı canlıların hücre çeperlerinin önemli yapı taşlarıdır.



N- Asetilmuramik asit



N- Asetilnöyraminik asit
(Sialik asit)

Dokuz karbonlu şeker türevleridir.

6 C'lu aminoşekerlere 3 C'lu şeker asidinin bağlanmış halidir.

DISAKKARİDLER

İki monosakkarit molekülünün, bir molekül suyun çıkması ile meydana getirdikleri karbohidratlara **disakkaritler** denir.

Disakkarit oluşurken monosakkaritlerin bağlanması glikozid bağ ile olur.

Glikozidik bağ bir **monosakkaritteki OH** grubu ile diğer **monosakkaritteki karbonil grubu** arasında bir molekül H_2O açığa çıkması ile oluşur.

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

1. Bir monosakkarit'in karbonil grubunun (aldehit ya da keton grubu) diğer bir monosakkarit'in alkol grubu ile bağlanması. Bu tür bağlanmaya **MALTOZ TİPİ BAĞ** adı verilir.

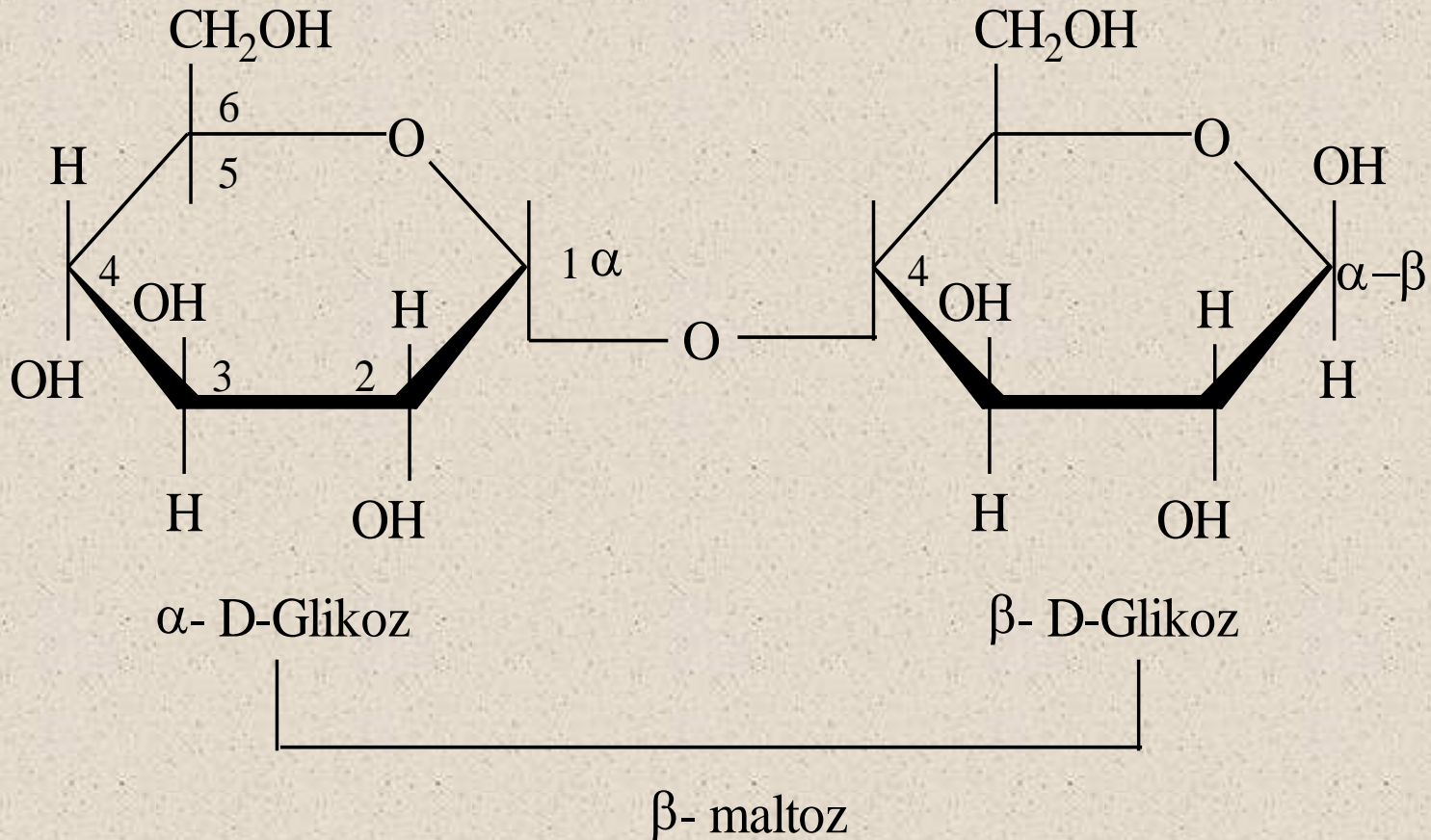
Maltoz ve laktoz disakkaritlerindeki bağ bu çeşit bir bağdır.

2. Bir monosakkarit molekülünün karbonil grubu (aldehit veya keton grubu) diğer bir monosakkarit molekülünün karbonil grubu ile bağlanır. Bu çeşit bağlantıya **TREHALOZ TİP BAĞ** denir.

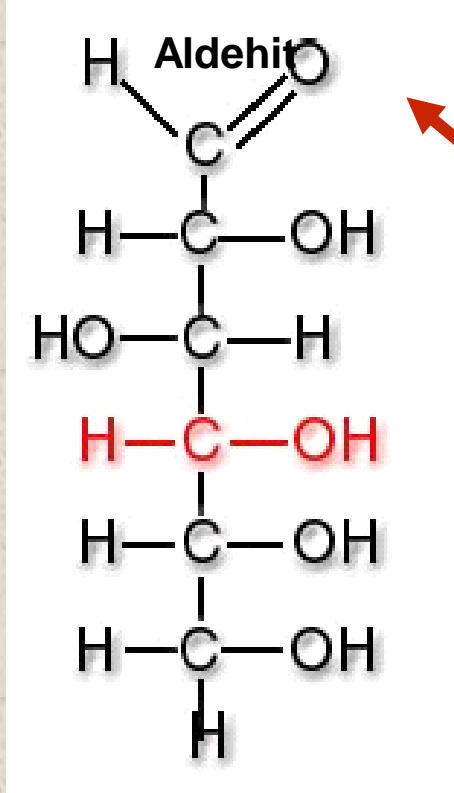
Sakkaroz disakkaritlerindeki bağ bu çeşit bir bağdır.

MALTOZ (malt şekeri)

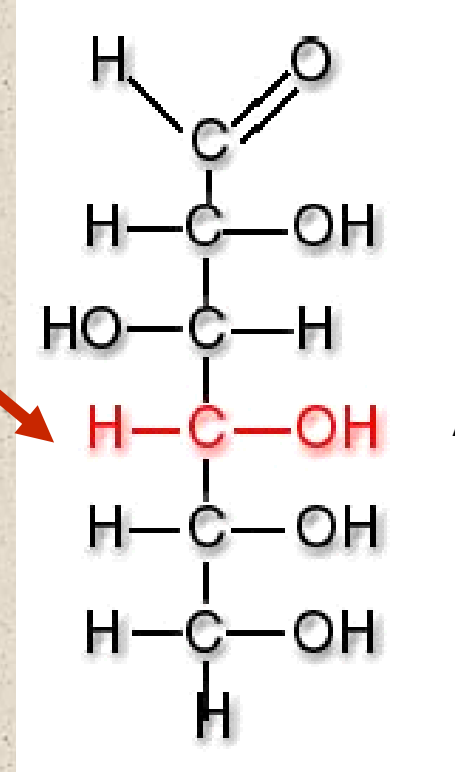
İki D-glikoz molekülünün glikozidik bağla bağlanmasıyla oluşur.



1. Hem bitkisel hem de hayvansal kaynaklı olup, doğada serbest halde bulunmaz.



Glikoz



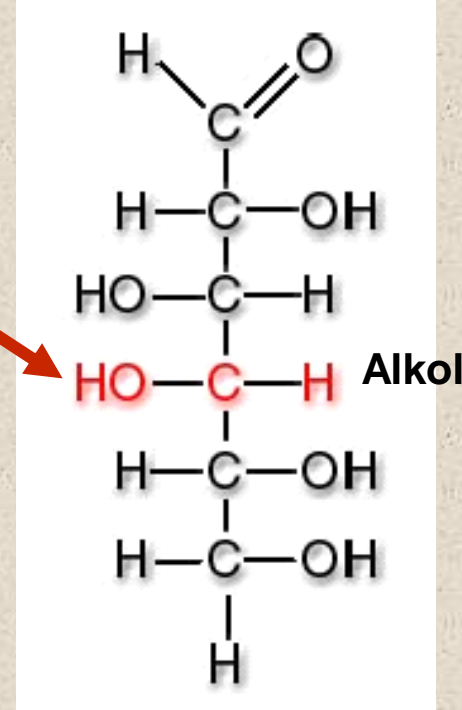
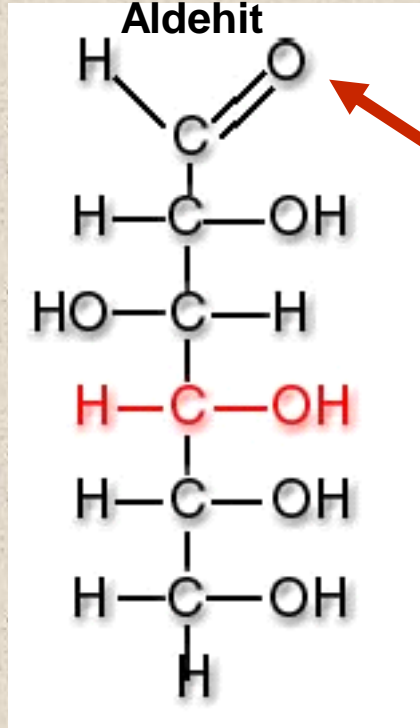
Glikoz

2. Aldehit gruplarından biri serbest olduğu için indirgen özelliğe sahiptir

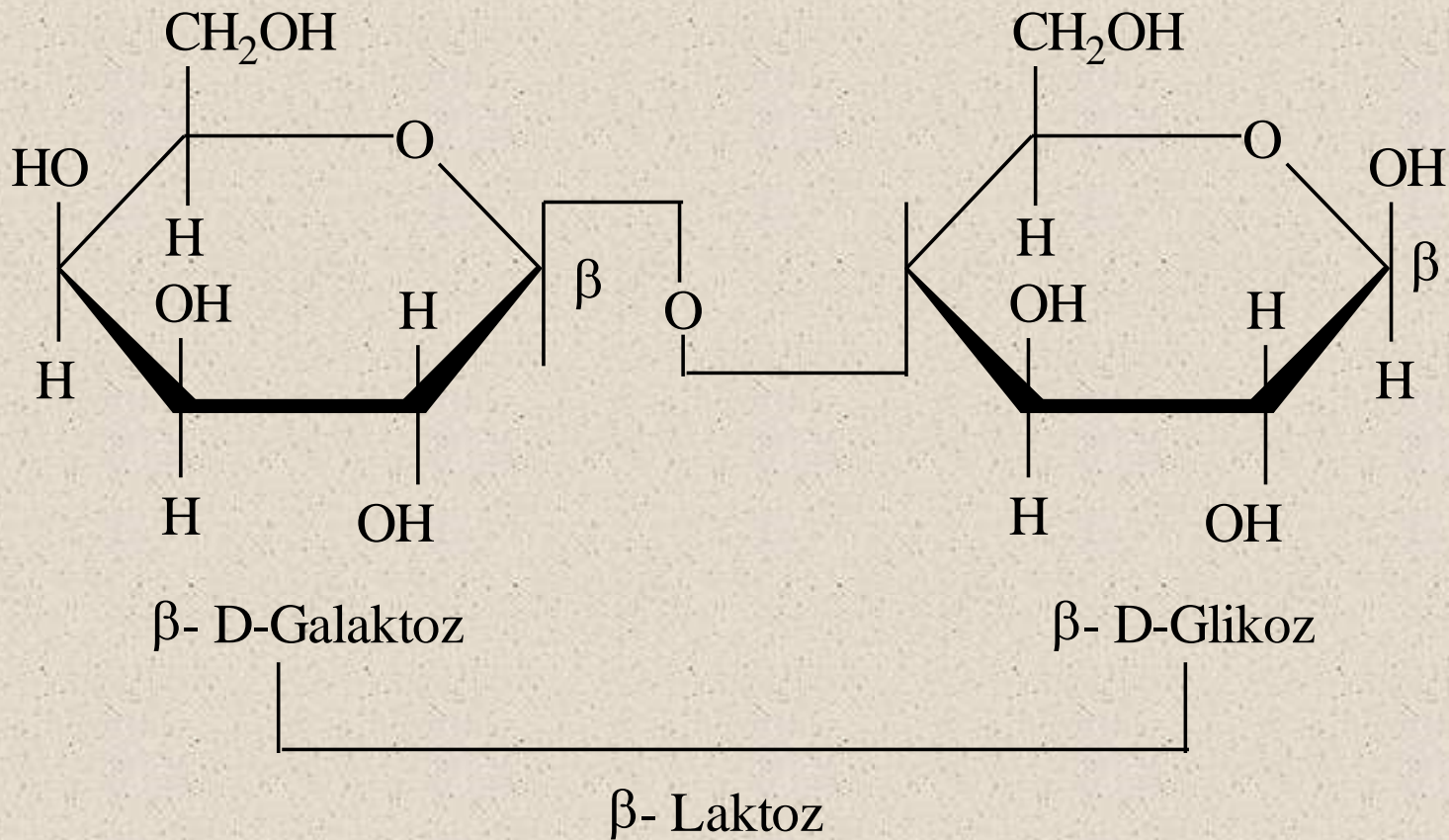
3. Nişasta ve glikojenin disakkarit birimidir.

laktoz (süt şekeri)

D-galaktoz ve D-glikoz monosakkarit birimlerinden oluşur.



1. Hayvansal kaynaklı olup sütte bulunur.
2. Yapısındaki glikozun serbest aldehit gruplarından dolayı indirgen özelliğe sahiptir.

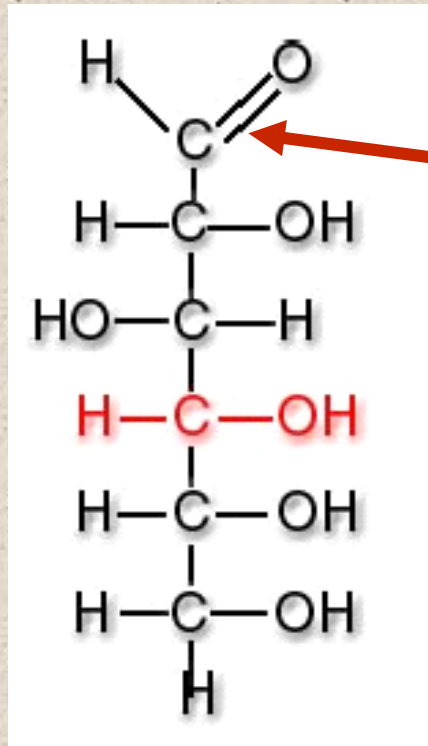


(O- β -D- galaktopiranozil (1 \longrightarrow 4) - β -D- glikopiranoz)

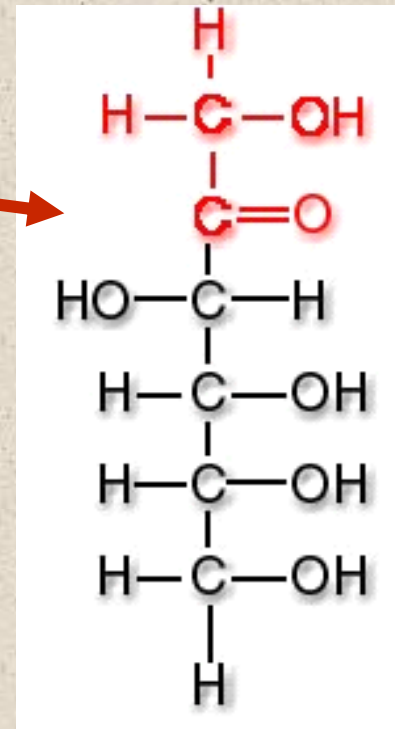
SAKKAROZ (sükroz= çay şekeri) (Trehaloz tipi bağ)

Glikoz ve fruktozdan kurulu bir disakkarittir.

Aldehit

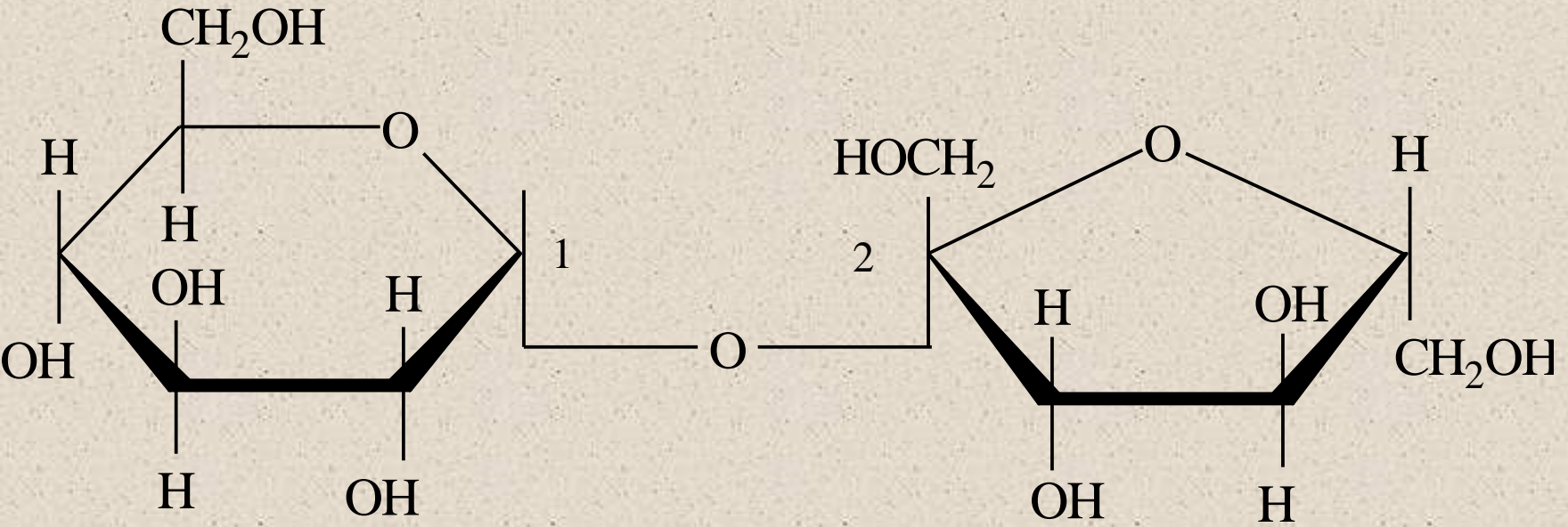


Glukoz



Keton

Fruktoz

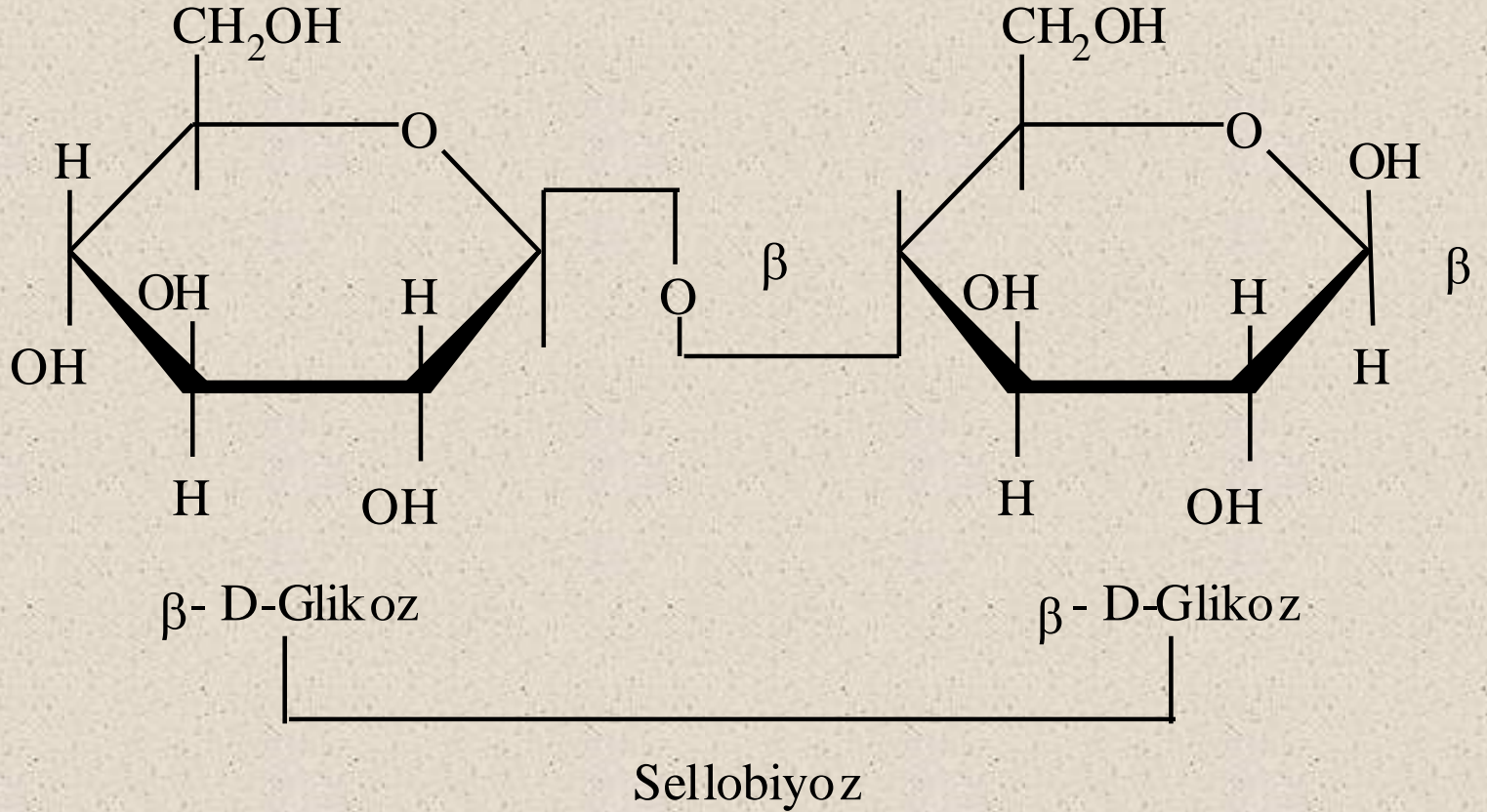


Sakkaroz

(O - β - D- Fruktofuranozil - (2 \longrightarrow 1) - α - D - Glikopiranozit)

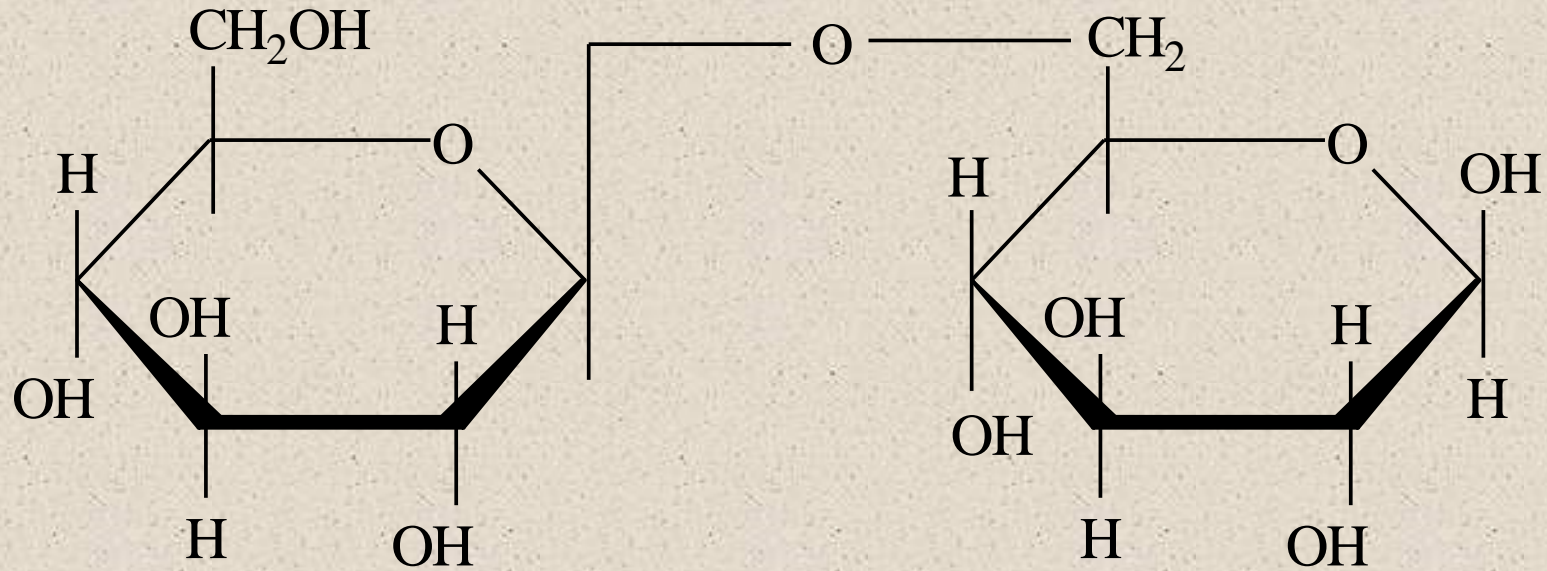
1. Bitkisel kaynaklı olup, doğada en çok şeker kamışı ver pancarda bulunur.
2. Glikoz ve fruktoz monosakkaritlerinin karbonil grupları glikozid bağda kullanılmıştır. Bunun için de serbest aldehit ve keton grubuna sahip olmadığından indirgen değildir.

Sellobiyoz:



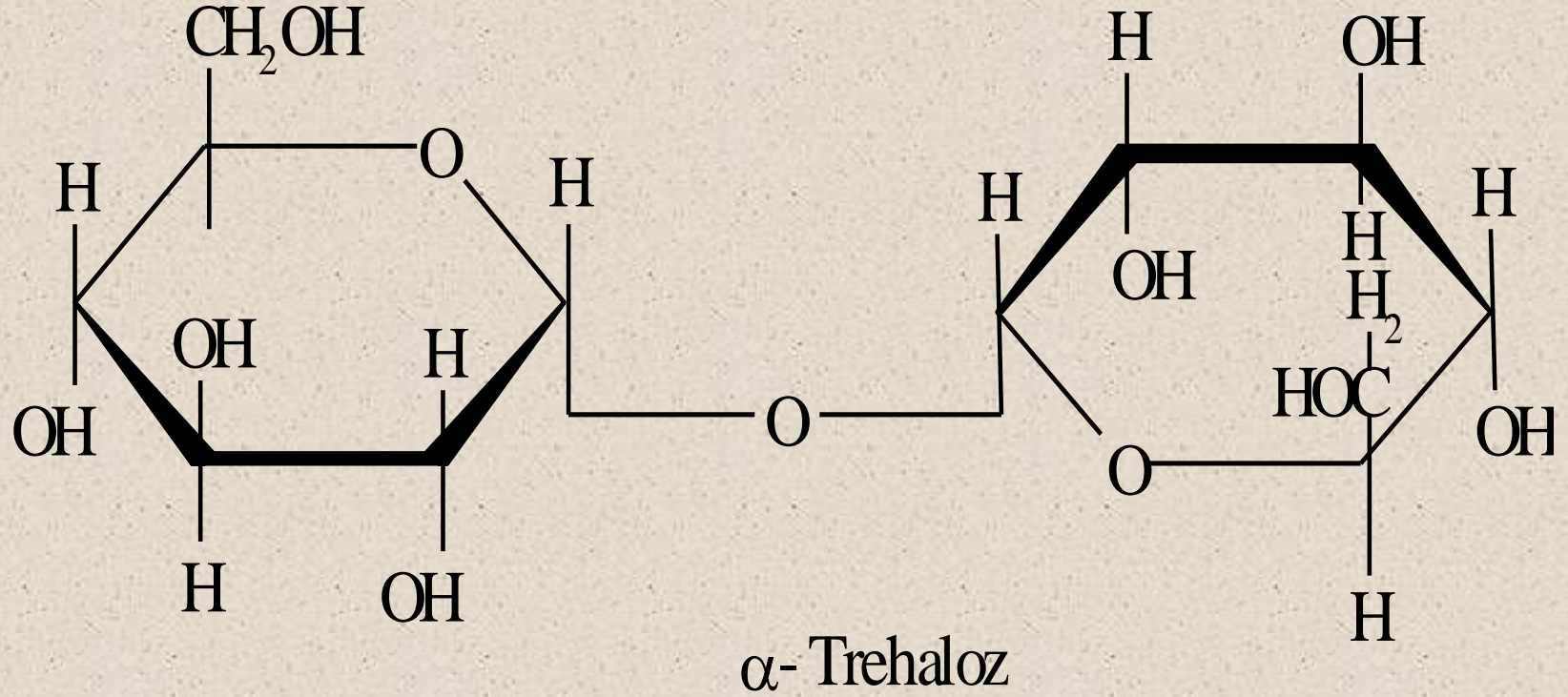
Bitkisel kaynaklı olup, doğada serbest olarak bulunmaz.
İndirgen özelliğe sahiptir
Sellulozun disakkarit birimidir.

GENTABİYOZ



β - D-Glikopiranozil (1 \longrightarrow 6) - β -D-Glikopiranoz)
Gentabiyoz

TREHALOZ: İki glikoz ünitesinden kurulu bir disakkarittir.

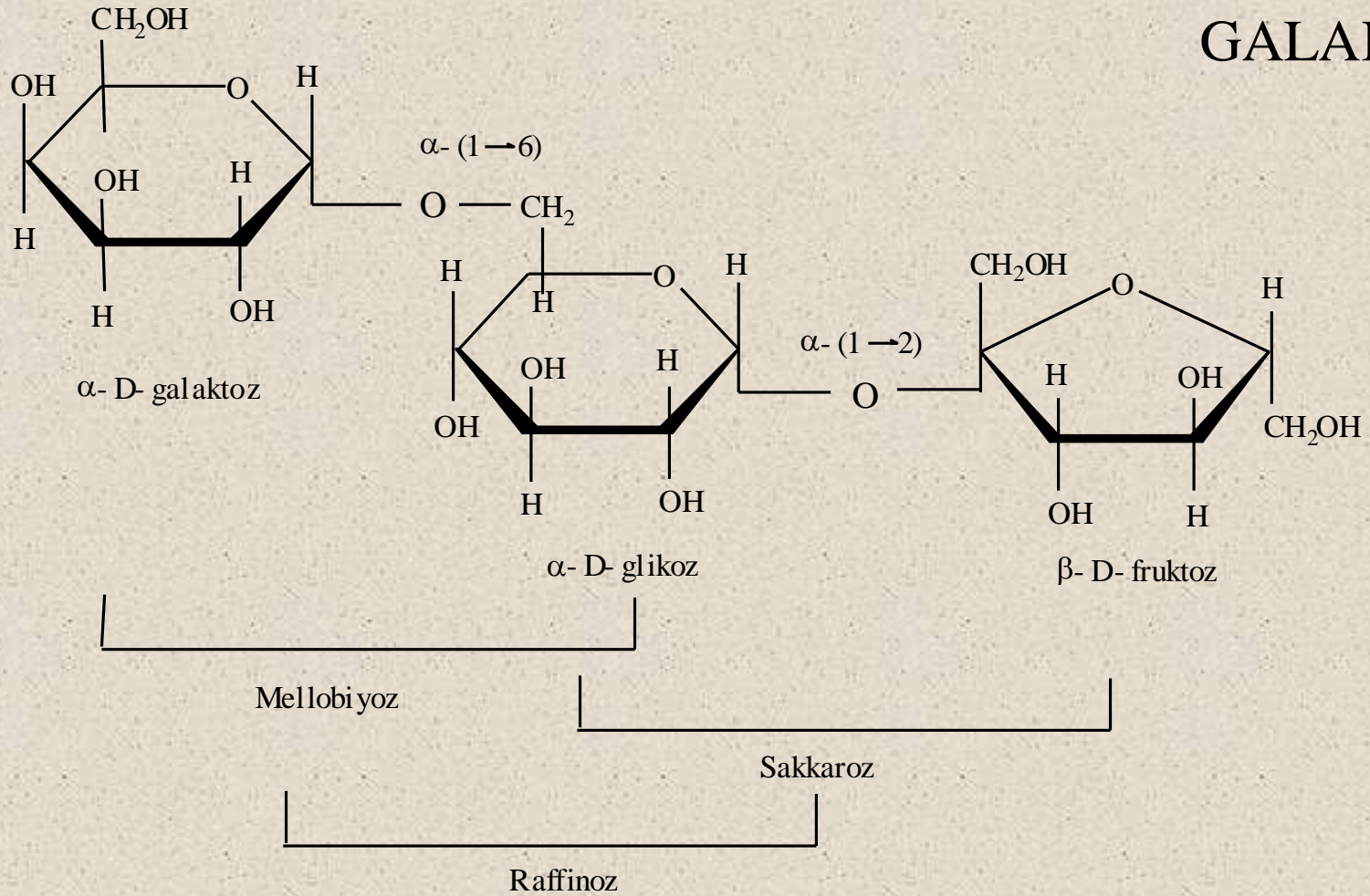


(α -D-Glikopiranozil (1 \longrightarrow 1)- α -D-Glikopiranozit)

Maya, mantar ve böcek hemolenfinde bulunur.
böceklerde dolaşımdaki başlıca şekerdir, enerji için kullanılır.

Glikozidik bağ anomerik karbon atomları arasında kurulduğundan redükleyici değildir.

TRİSAKKARİDLER :RAFFİNOZ → GLİKOZ, FRUKTOZ GALAKTOZ



(O-α-D Galaktopiranozil-(1→6)-O-α-D Glikopiranozil (1→2)-β-D-Fruktofuranozit

POLİSAKKARİTLER

En az ondan fazla monosakkarit molekülünün glikozid bağlarıyla birbirlerine eklenmesi ile meydana getirdikleri karbonhidratlara **Polisakkaritler** denir.

Polisakkaritlerde bulunan monosakkaritler:

D-glikoz, D-fruktoz, D-mannoz, D-L-galaktoz, D-ksiloz,
D-arabinoz

Polisakkaritlerde bulunan monosakkarit türevleri

**D-glikozamin, D-galaktozamin, D-glikronik asit,
N-asetil muramik asit, N-asetil nöyraminik asit**

Polisakkaritler

homopolisakkaritler

- Glikojen
- Nişasta
- Selluloz
- İnulin
- Kitin
- dekstran

heteropolisakkaritler

- Kan grubu maddeleri
- Hyaluronik asit
- Kondroitin sulfatlar
- Heparin
- Pektin
- Alginik asit

Aynı tür monosakkarit veya türevini taşıyan polisakkaritlere **homopolisakkaritler**,

Farklı tür monosakkarit veya türevini taşıyan polisakkaritlere **heteropolisakkaritler** adı verilir.

HOMOPOLİSAKKARİTLER

Nişasta		
a) Amiloz	.. α -glikoz+ α -glikoz...	α ; \rightarrow 4
b) Amilopektin	... α -glikoz+ α -glikoz	α ; \rightarrow 4
glikojen	... α -glikoz+ α -glikoz	α ; \rightarrow 4
selluloz	α -glikoz+ α -glikoz	α ; 1 4
inulin	Fruktoz + fruktoz	
Kitin	N-asetil-glukozamin N-asetil -glukozamin	α ; 1 4

HETEROPOLİSAKKARİTLER

Hyaluronik asit	..glukronik asit+N-asetilglukozamin	$\beta;1 \rightarrow 3$ $\beta;1 \rightarrow 4$
Kondroitin sülfat A	glukronik asit+N-asetilgalaktozamin-4-SO ₄	$\beta;1 \rightarrow 3$ $\beta;1 \rightarrow 4$
Kondroitin sülfat B	Glukronik asit+N-asetilgalaktozamin-4-SO ₄	$\beta;1 \rightarrow 3$ $\beta;1 \rightarrow 4$
Kondroitin sülfat C	glukronik asit+N-asetilgalaktozamin-6-SO ₄	$\beta;1 \rightarrow 3$ $\beta;1 \rightarrow 4$

Heparin	Glikozamin-2,4-SO ₄ +glikronik asit	$\alpha;1 \rightarrow 3$ $\alpha;1 \rightarrow 4$
Kan grubu maddeleri	Glikozamin (galaktozamin)+basit şeker	
Arap zamk1	..galaktoz+arabinoz+ramnoz+glikronik asit..	
Pektik asit	..galaktopiranozil+glikronik asit...	$\alpha;1 \rightarrow 4$

DEPOPOLİSAKKARİTLER

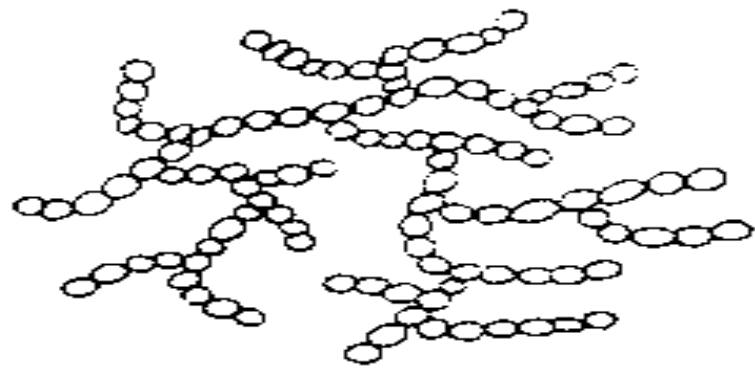
Nişasta, gliikojen, sellüloz

NİŞASTA

- **Karbonhidratların bitkilerdeki depo edilmiş kısmıdır.**
- **Buğday, patates, pirinç, mısır, bakla, fındık, fıstık, meyva ve sebzelerde bol miktarda nişasta bulunur**
- **Glikoz birimlerinden yapılmış bir homopolisakkarittir.**
- **Molekül yapısı bazı özellikleri yönünden farklılıklar gösteren iki kısımdan kurulmuştur.**

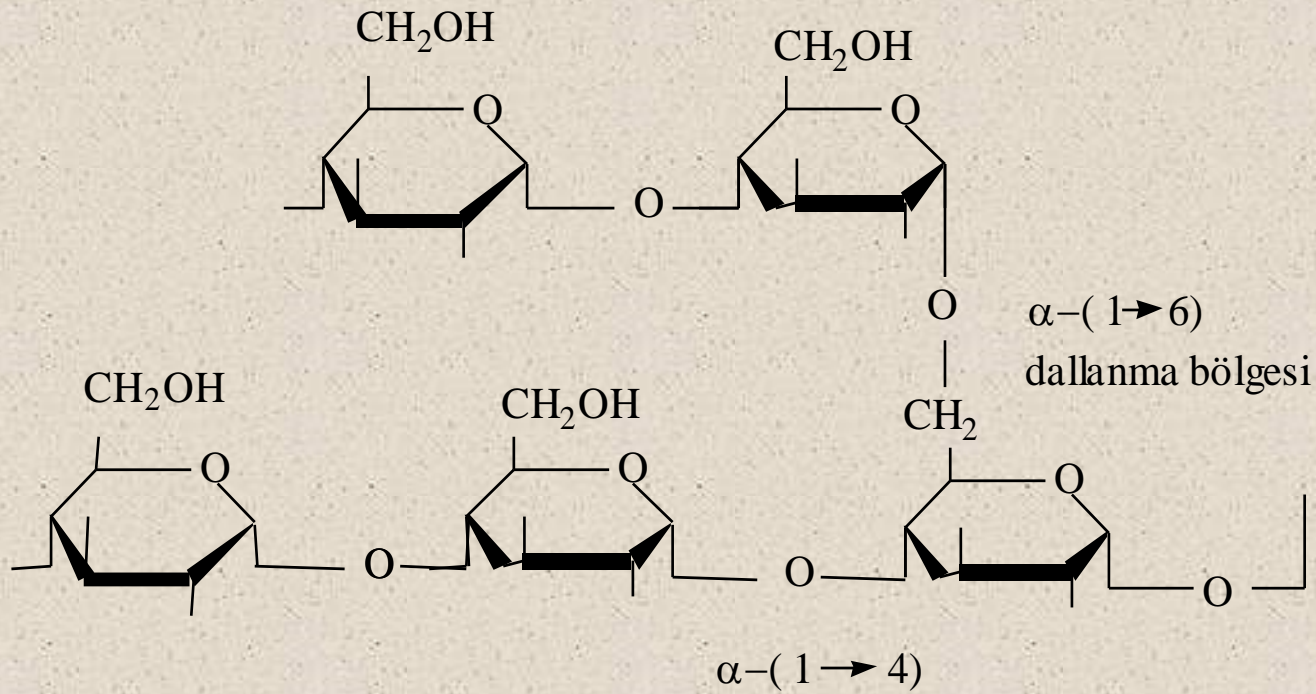


amyloza



amylopektyna

- Amiloz adı verilen birinci kısım **düz zincir** halindedir.
- Glikozlar arasında $\alpha;1-4$ **glikozidik bağlar vardır.**
- Suda gerçek manada çözünmediği halde hidratlanmış miseller oluşturan ve iyotla mavi renk veren homopolisakkarittir.
- $\alpha;1-6$ glikozidik bağları da $\alpha;1-6$ glikozidazlarca koparılarak, amilopektin tamamen maltoz ve glikoza dönüştürülür.
- Amilopektin dallanmış bir yapı gösterir.
- Glikozlar arasında $(\alpha;1-4)$ Bağlarına ilaveten dallanma noktalarında $(\alpha;1-6)$ glikozidik bağlarını da içerir.
- Amilazlar tarafından $(\alpha;1-6)$ glikozidik bağlarına kadar parçalanır, limit dekstrinler adı verilen çok dallı polisakkaritler meydana gelir.



Amilopektin

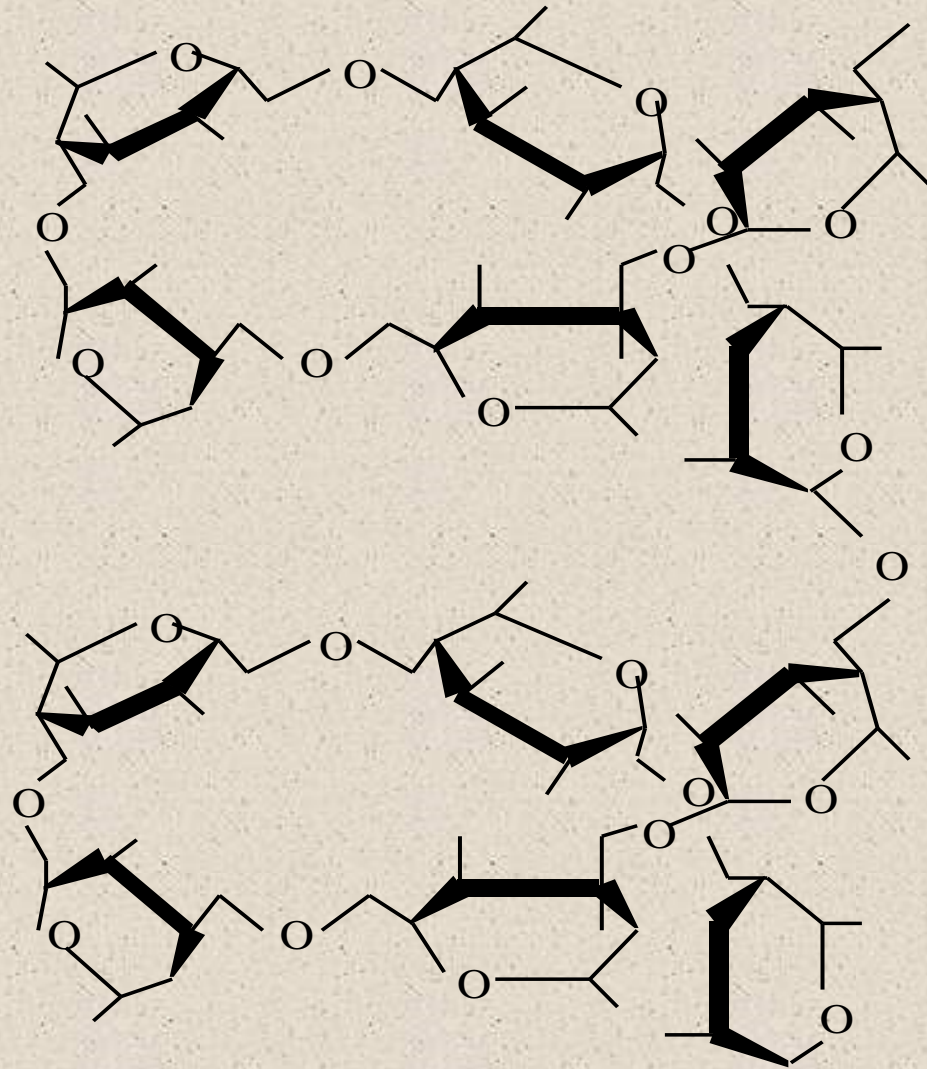
Depopolisakkaritler

a. Fruktanlar(Levanlar): Çoğu bitkilerde bulunur. D-fruktoz ünitelerinden kuruludur.

b. İnülin: Enginarda bulunur. B-(2-1) glikozidik bağlarıyla bağlı D-fruktoz polimeridir.

c. Mannan: Bakterilerde, mayalarda, küflerde ve yüksek bitkilerde bulunan mannozdan kurulu homopolisakkarittir. Ksilanlar ve arabinanlar ise bitki dokularında bulunur.

d. Dekstranlar: maya ve bakteri hücrelerinde bulunan, zincir omurgası (α ;1-6) dallanma yerleri türlere göre değişmekle beraber 1-2, 1-3, 1-4 olabilen D-glikozdan oluşmuş oldukça vizköz olan bir depopolisakkarittir



α - Amiloz he liks yapısı

Yapısal polisakkaritler

a. Sellüloz:

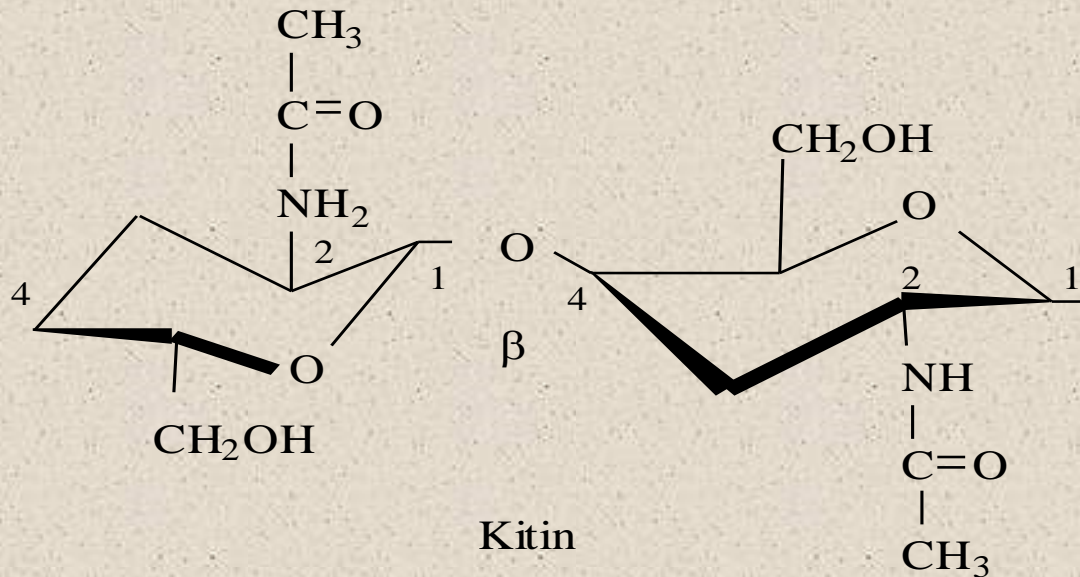
- Odunsu ve fibröz bitkilerdeki(ağaçlar ve çimenler gibi) ana polisakkarittir.
- D-glikozun B (1-4) glikozidik bağla bağlanmış bir polimeridir.
- Sindirim kanalındaki enzimler sellülozu B(1-4) bağlarından dolayı parçalayamaz. Ruminantların sindirim kanalındaki mikroorganizmalar sellülozu parçalayabilirler.

Termitler de sindirim kanallarında protozoonları içerdiklerinden sellülozu sindirebilirler.

Mantarlar da ürettikleri enzimler sayesinde sellülozu parçalayabilirler.

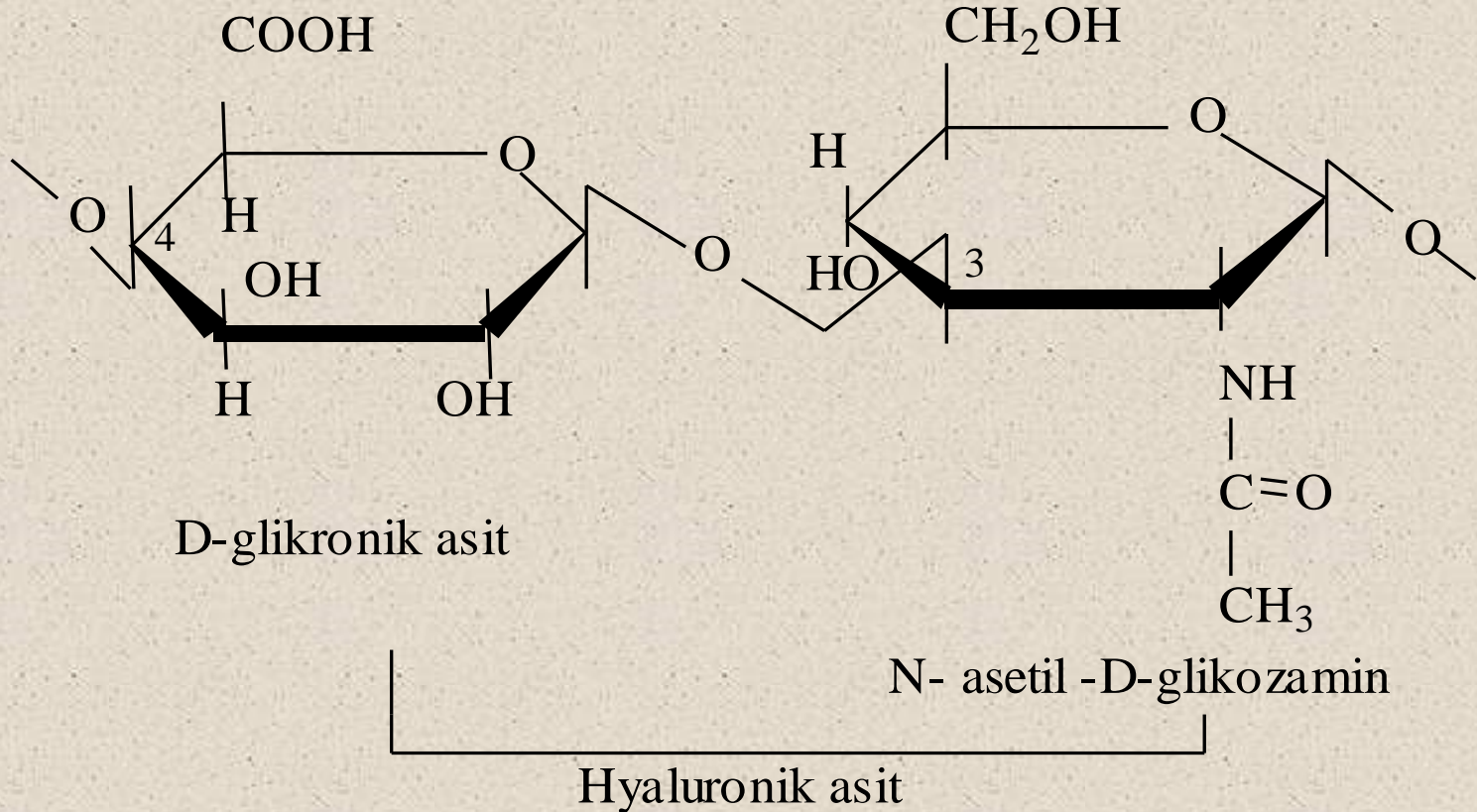
b. Kitin

- N-asetil B-D glikozaminin homopolimeridir.
- Yengeç, istakoz gibi kabukluların ve eklem bacaklıların iskeletinin yapı maddesidir.



c. Hyaluronik asit:

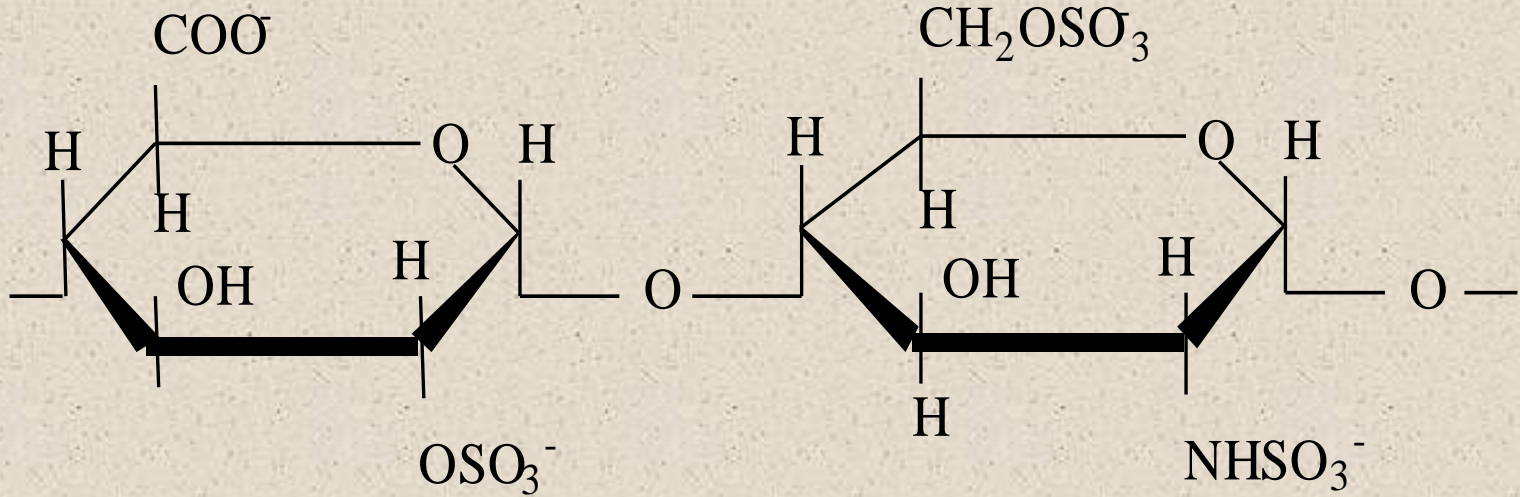
- İnsan ve hayvan organizmasındaki bağ dokunun esas maddesidir.
- Eklemlerin snovial sıvısında ve gözün vitreous humorunda bulunur. Vizkoziteyi artırıcı bir etkidir.



d. Heparin

•Organizmada proteinlerle birleşmiş olarak bulunur.

Plazma proteini antitrombin III ile kompleks oluşturur. Kan pıhtılaşma sisteminin serin protezlerini inhibe ederek pıhtılaşmayı önler.



Heparin

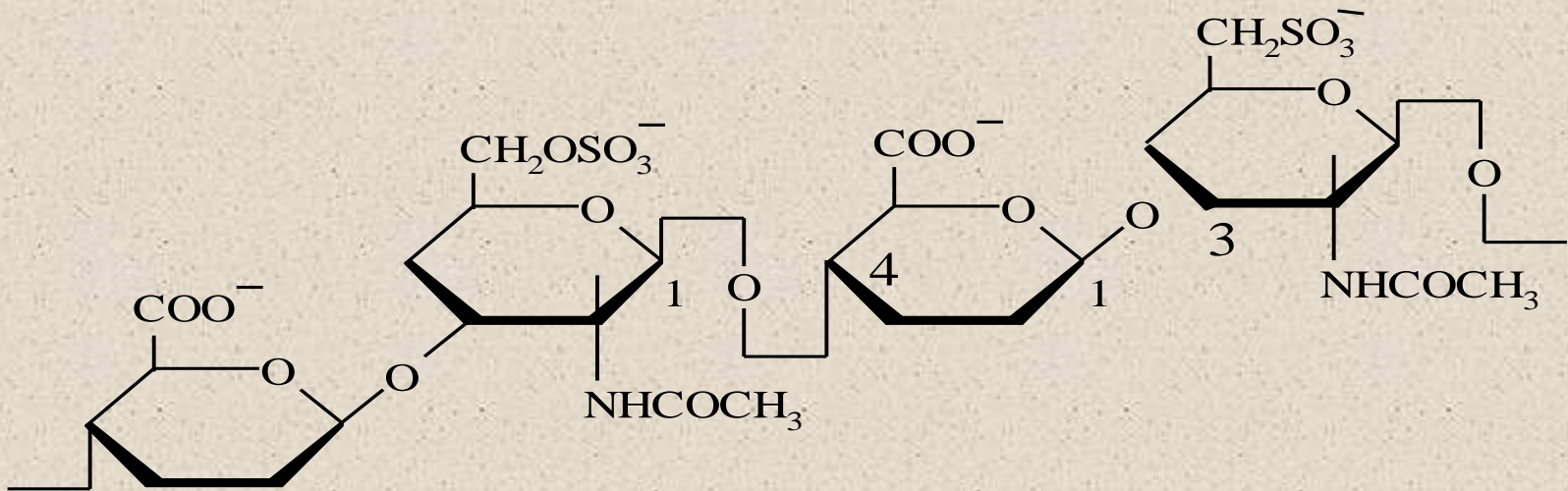
e. Kondroitin sülfatlar

İnsan ve memeli hayvan dokusunun, özellikle kıkırdığın ana maddesi olan polisakkaritler, proteinlerle birleşmiş halde bulunurlar.

Kondroitin sülfat A= (Glikronik asit + N-asetil galaktozamin 4- sülfat) _n
Kıkırdaklarda, kemiklerde ve korneada bulunur.

Kondroitin sülfat B= (Glikronik asit + N-asetil galaktozamin 6- sülfat) _n
Deri ve kalp kapakçıklarının yapısında bulunur.

Kondroitin sülfat C= (İduronik asit + N-asetil galaktozamin 4- sülfat) _n
Kıkırdak ve tendoların yapısında bulunur.



Kondroitin Sülfat

f. Mukoitin sülfatlar: N-asetil glikozamin sülfat ve glikronik asit birimlerinden oluşan bir polisakkarittir.

Mukoza salgılarında (tükürük, mide özsuu v.b.) proteinlerle birleşmiş halde bulunurlar.

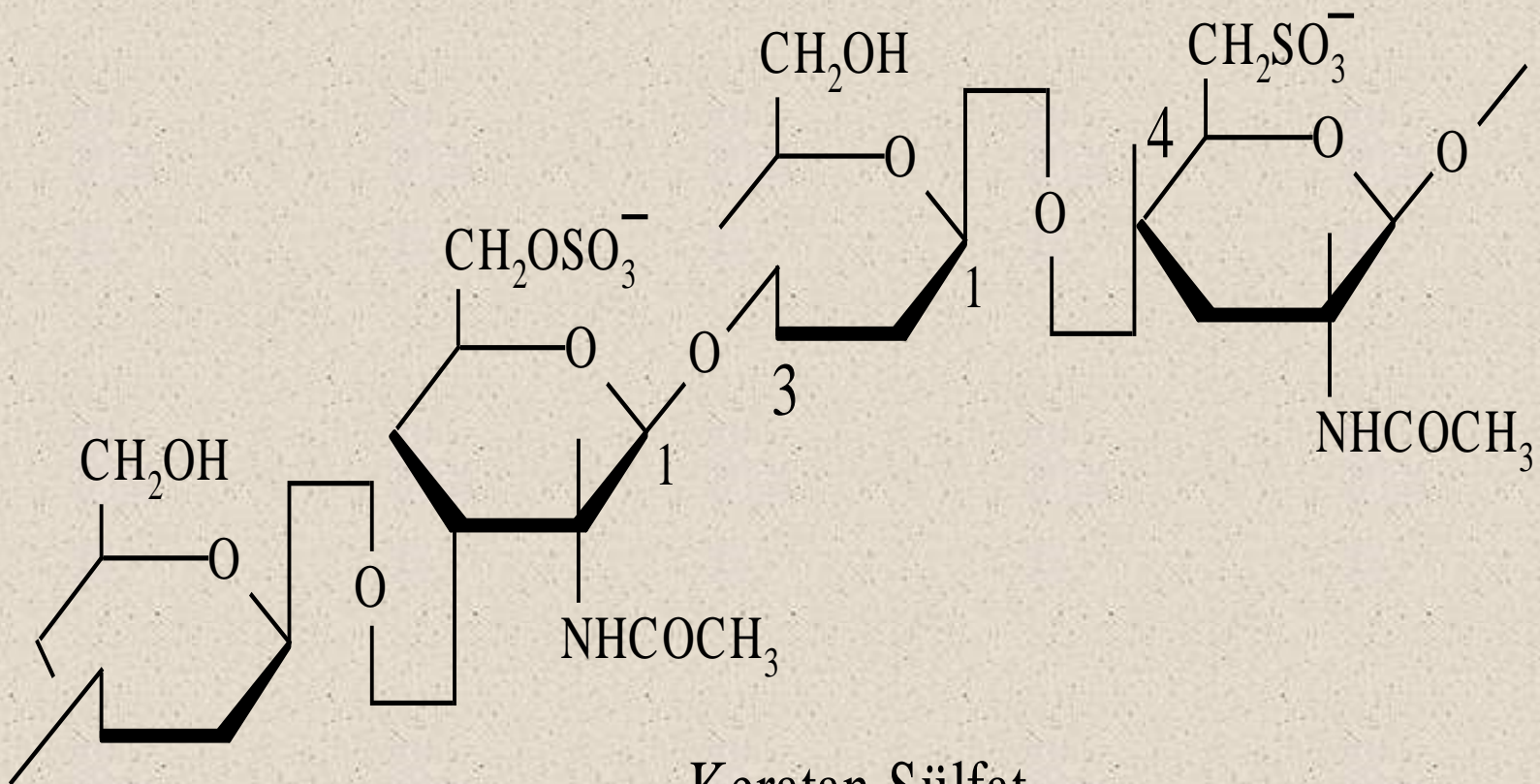
g.Kangrubumaddeleri

Oligosakkaritlerin en önemli bir grubu kan grubu antijenleridir. Bunlar bazı hücrelerin membran proteinlerine O-bağlı glikanlar olarak bağlanır. Alternatif olarak oligosakkarit bir lipid molekülüne de bağlanarak glikolipidleri oluşturur. Molekülün lipid kısmı eritrosit membranının dış yüzeyi için antijeni tutmaya yardım eder.

- İnsanlarda kan grubunu belirleyen bu oligosakkaritlerdir. Kan grubu maddeleri kandan başka çoğu hücre ve dokularda da mevcuttur.
- İnsanlarda A ve B grubu oligosakkaritlerine karşı antikor üretilebilir, ancak 0 grubu nonantijeniktir.
- Kan grubu polisakkaritleri çoğunlukla D-glikozamin veya D-galaktozamin, bazen her ikisini, bazı monosakkaritleri (D-galaktoz, L-fruktoz) ve sialik asit içerirler.

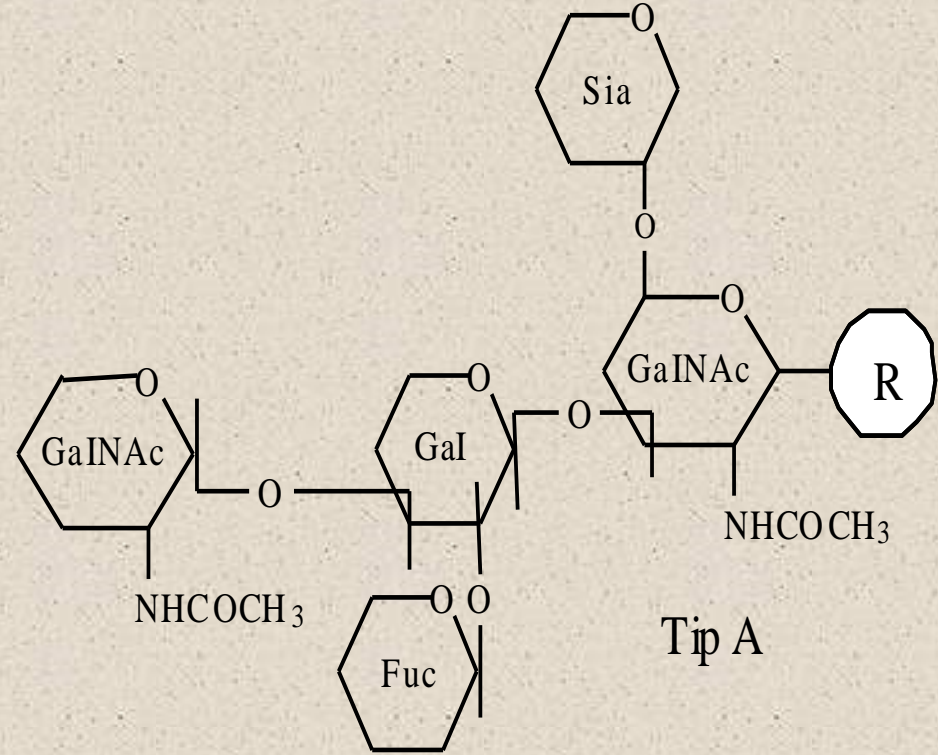
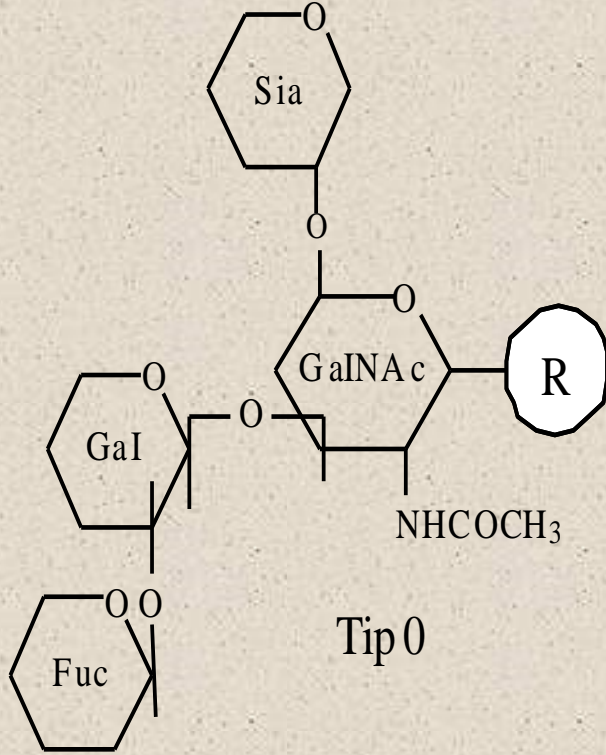
Asit mukopolisakkaritler

Polisakkarit	Bileşimi	Bulunduğu yer
Hyaluronik asit SIVI	Glikronik asit, N-asetil D-Glikozamin	Snovial
Kondroitin	Glikronik asit, N-asetil D-Galaktozamin	Kornea
Kondroitin 4-sülfat	Glikronik asit, N-asetil D-Galaktozamin 4-sülfat	Kıkırdak
Dermatan sülfat	Iduronik asit, N-asetil D-Galaktozamin 4-sülfat	Deri
Keratan sülfat	Galaktoz, galaktoz-6 sülfat, N-asetil D-Glikozamin 6-sülfat	Kornea
Heparin	Glikozamin 6-sülfat, glikronik asit 2-sülfat, iduronik asit	Akciğerler



Keratan Sulfat

Glikoproteinler : Karbonhidrat ünitelerinin proteinlere bağlanması ile oluşan kompleks moleküllerdir.



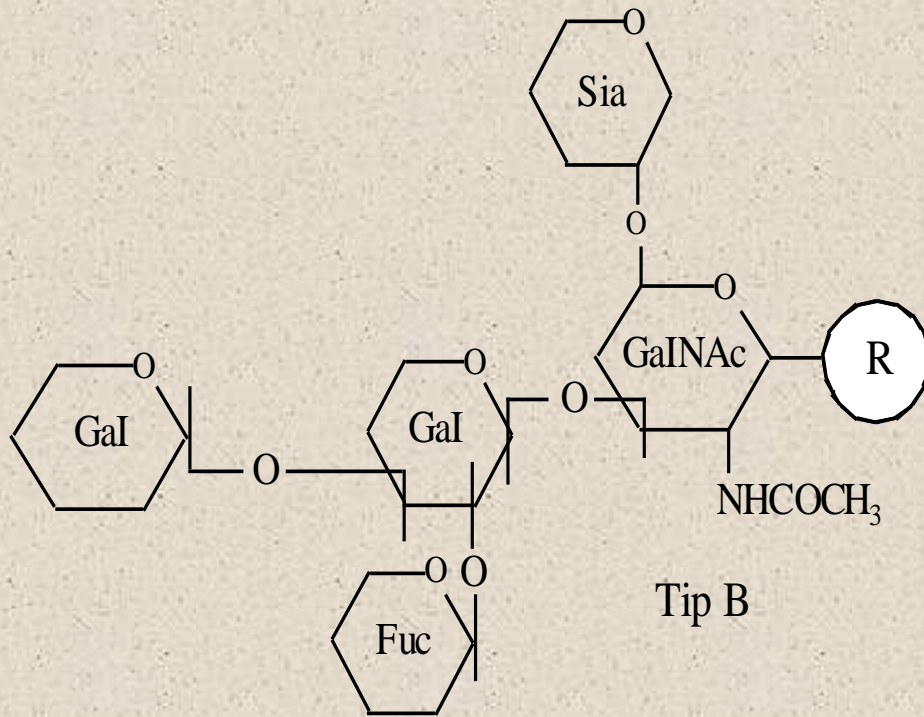
Sia: Sialik asit

GalNAC: N-asetil galaktozamin

Gal: Galaktoz

Fuc: Fukoz

R: Protein ya da lipid molekülü



Sia: Sialik asit

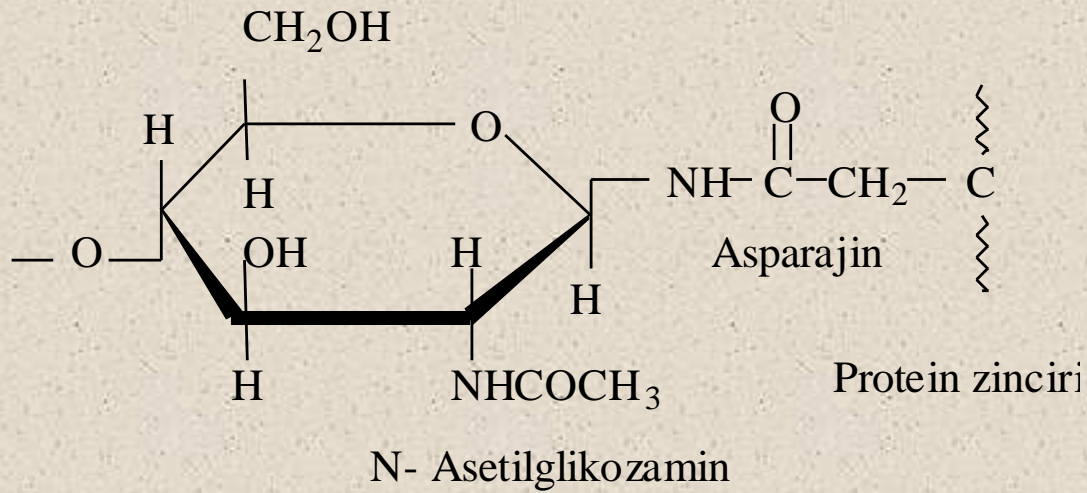
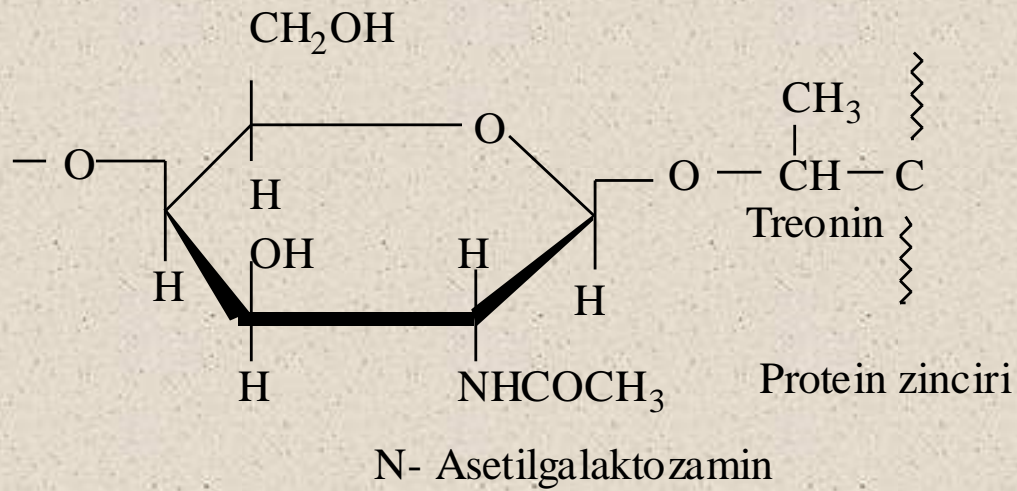
GalNAC: N-asetil galaktozamin

Gal: Galaktoz

Fuc: Fukoz

R: Protein ya da lipid molekülü

Karbonhidrat grupları proteinin yapısındaki Serin, treonin veya hidroksilizin aa'nin hidroksil gruplarına O-glikozidik bağla veya asparajinin amid nitrojenine N-glikozidik bağla bağlanır

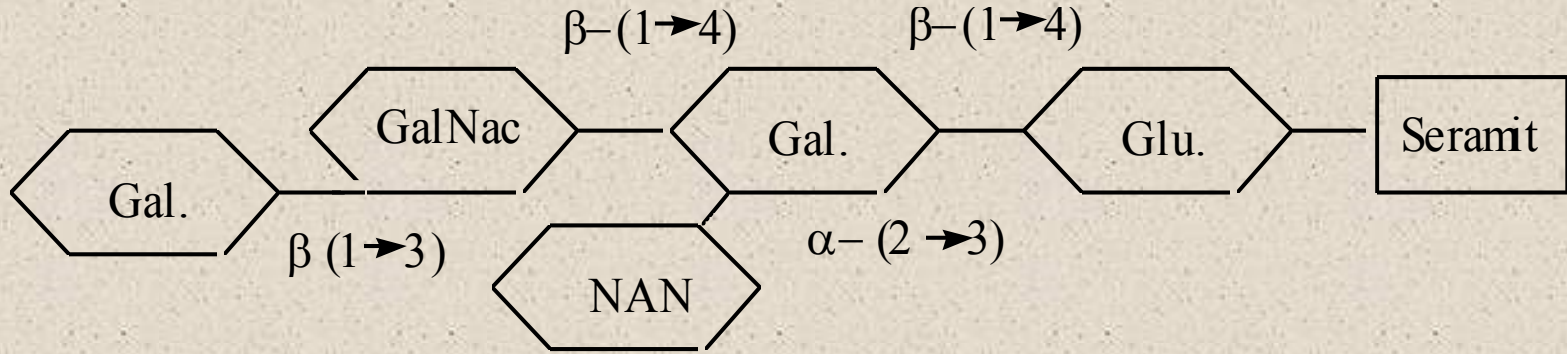


- **N-glikozidik bağla bağlı oligosakkarit insan transferrinde bulunur.**
- **O-glikozidik bağla bağlı oligosakkarit ise eritrosit membranproteini olan glikoforrindir.**
- **Diğer bir membran glikoproteini ise benzer hücrelerin birbirlerine tutunmasını sağlayan fibronektindir.**
- **Ekstrasellüler glikoproteinlerin en dikkat çekicisi kutup balıklarında bulunan antifiriz proteinidir. Bu proteinde D galaktozil-N-asetil-D-galaktozamin protein zincirindeki treonin aminoasidine O-glikozidik bağla bağlanmıştır.**

Tablo 5.5. Bazı glikoproteinlerin karbonhidrat birimleri

Glikoprotein	Oligosakkarit ve bağlandığı yer	Fonksiyonu
Balık antifiriz proteini	Gal - GalNAc - Thr	Vücut sıvılarının donma noktasını düşürür
Koyun submaksillermusini Ribonükleaz B	Sia - GalNAc - Ser (veya Thr) (Man) ₆ - GlcNAc - GlcNAc - Asn	Kayganlaştırma Enzim
Tavuk yumurta albumini	Man - Man <div style="text-align: center;"> <p style="margin-left: 100px;">Man-GlcNAc-GlcNAc-Asn</p> </div>	
İnsan Ig G	Sia-Gal-GlcNAc-Man <div style="text-align: center;"> <p style="margin-left: 100px;">Man-GlcNAc-GlcNAc-Asn</p> </div>	Antikor molekülü

Glikolipitler Karbonhidratların lipitlere bağlanmasıyla oluşan yapılardır.



Gangliosit G_{M1}

Gal: Galaktoz

GalNac: N-asetilgalaktozamin

Glu: Glikoz

NaN: N-asetil nöyraminik asit

Hexosaminidase A

- Seramite bağlanan glikoza β (1-3) bağı ile galaktozun bağlanması ve bu
- Galaktoza α (2-3) bağı ile N-asetil nöyraminik asit, β (1-4) bağı ile N-asetilgalaktozamin, N-asetilgalaktozamine de β (1-3) bağı ile galaktozun bağlanmasıyla gangliosit GM1 meydana gelir.

- Uzun zincirli açıl Ko A sfingozin ile reaksiyona girerek seramit (N-açıl-Sfingozin) meydana gelir.
- Seramitin terminal hidroksil grubuna glikoz veya galaktoz bağlanmasıyla da serebrosit oluşur.

- Beta- N-asetil hekzozaminidaz enzimi eksikliğinde beyin dokusunda
- Gangliosit GM2 miktarı artar ve bununla ilgili olarak TAY-SACH hastalığı meydana gelir. Zeka geriliği ve yeme zorluğu hastalığın ilk belirtileridir. Birkaç ay sonra göz retinasında kiraz rengi lekeler ve körlük görülür.