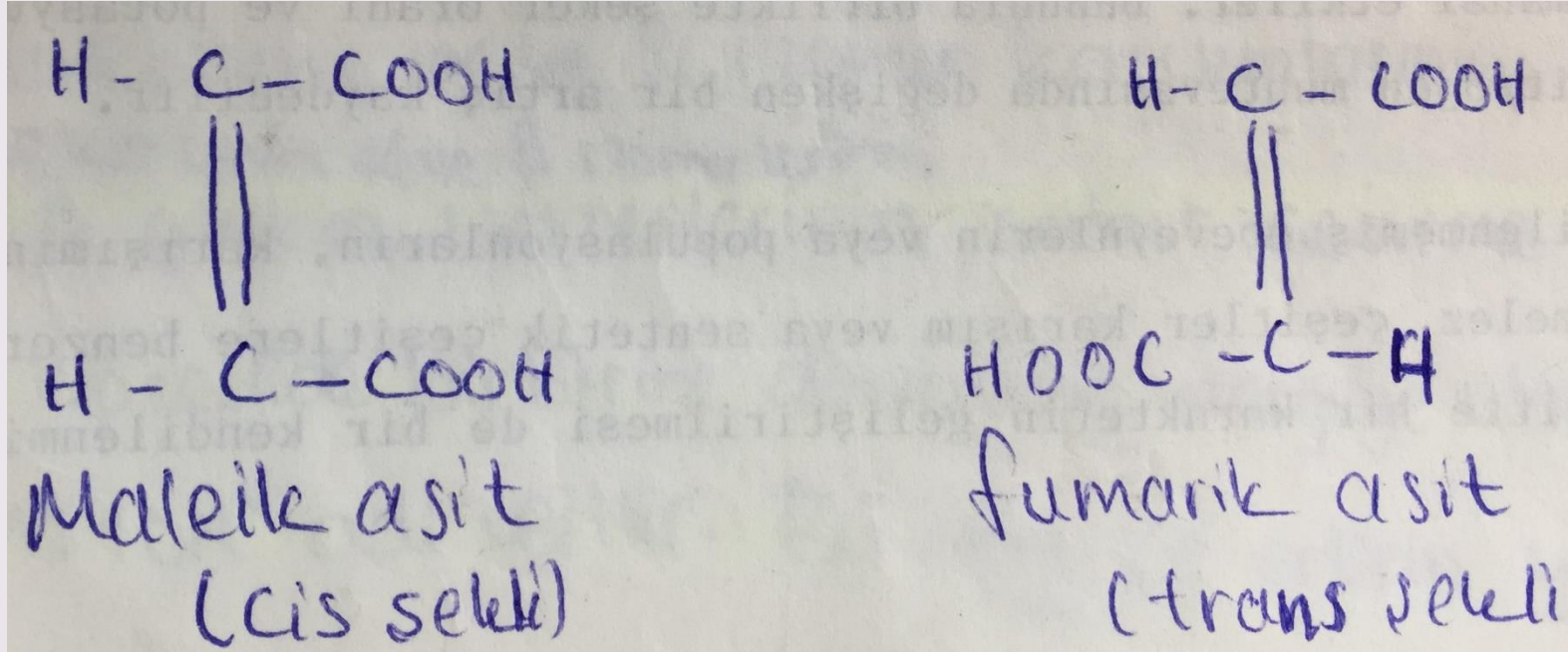


Geometrik İzomeri

Buna cis-trans izomeri de denir. cis aynı yönde, trans ise karşı yönde demektir. Bu tip izomeri çift bağ içeren bazı bileşiklerde ve bazı halka sistemlerinde görülür. Aşağıdaki örnekte cis-trans izomeri olan 2 bileşik verilmiştir. Çift bağlı C atomlarına bağlı gruplar cis izomeri de aynı yönde, trans izomeri de ise karşı yöndedirler.

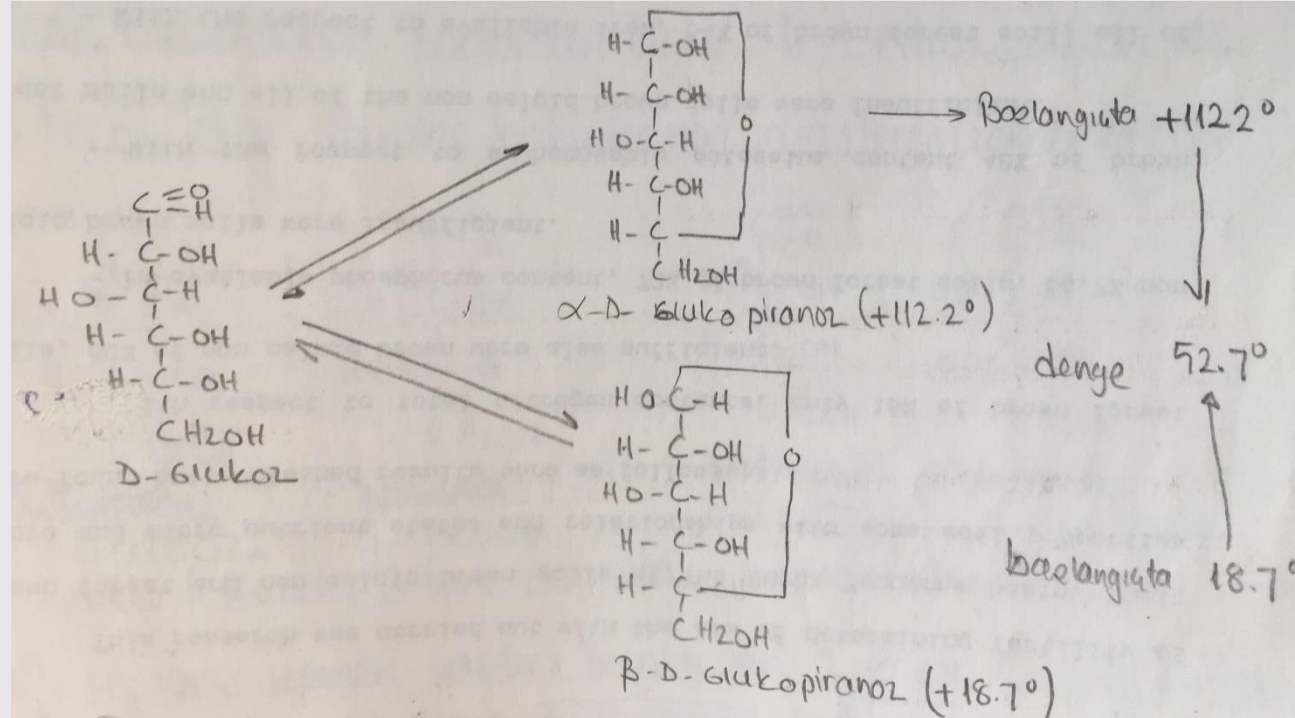


Mutarotasyon

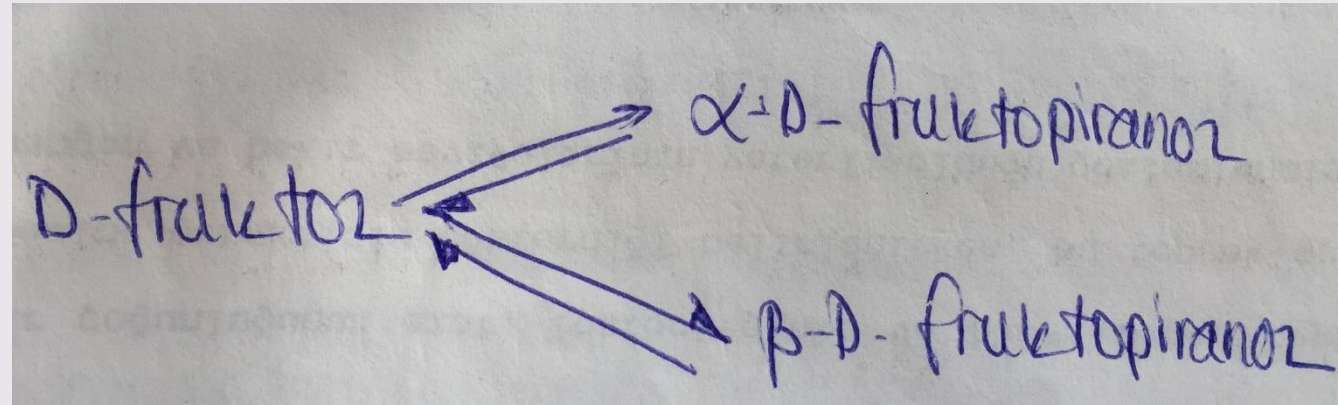
Monosakkaritler yapılarında aktif aldehit ya da keton içeren polihidroksi alkoller olarak tanımlanırsa da, yapılarındaki aldehit veya keton gruplarının tepkime yetenekleri basit aldehit veya ketonlardan ayrımlıdır. Bu durum, monosakkaritlerin gerçek yapılarının ayrımlı olduğunu gösterir. Örneğin D-glukoz ayrımlı koşullarda kristalleştirilirse, iki ayrı şekilde glukoz kristali oluşturur. D-glukoz suda eritilir ve buharlaştırılarak kurumaya bırakılırsa α -D Glukoz kristalleri eğer asetik asit veya piridin gibi organik çözücülerde eritilerek tekrar kristalize edilirse β -D Glukoz kristalleri oluşur. Kristal haldeki α ve β D-Glukoz mutarotasyonu gösterir. Diğer bir deyişle monosakkaritler su çözeltide halka yapıda bulunurlar. α ve β D-Glukoz kristalleri suda eritilir ve hemen Polarimetrede optik değişimi incelenirse, çözeltinin başlangıçta gösterdiği değişim değerinin gittikçe değiştiği ve bir süre sonra dengeye ulaştığı (sabit bir değere) görülür. α -D-Glukoz başlangıçta polarize ışığı $+112,2^\circ$ sağa çevirmesine karşın, bu değer giderek azalır ve dengeye ulaştığı an bu çevirme derecesi $+52,7^\circ$ de sabit değere ulaşır. Denge durumundaki bu çevirme derecesi ($+52,7^\circ$) D-Glukozun α ve β izomer karışımlarının özçevirme derecesidir. Şekerlerin ve α ve β izomerlerinin sabit çevirme derecesine erişinceye dek çözeltide birbirine dönüşerek dengeye ulaşması olayına «**MUTAROTASYON**» adı verilir. Bu olay şekerlerin yarı asetal veya yarı ketal oluşturma yeteneği ile açıklanmaktadır.

α -D Glukozun β -D Glukoza dönüşümü biyolojik olaylarda önem kazanmaktadır. Mutarotasyon olayı mutarataz adı verilen enzim aracılığıyla gerçekleşmektedir. α -D Glukozun β -D Glukoza dönüşmesi enerji veren, β -D Glukozun, α -D Glukoza dönüşümü ise enerji alan bir olaydır. Günümüzde D-Glukozun çözeltilerde 3 ayrı şekilde bulunduğu ve bunların birbirlerine dönüştükleri saptanmıştır. Bunlardan biri düz karbon 2 zincir yapıda, diğer ikisi de halka sistemi yapısındadır.

D-Glukozun çözeltide denge durumu;

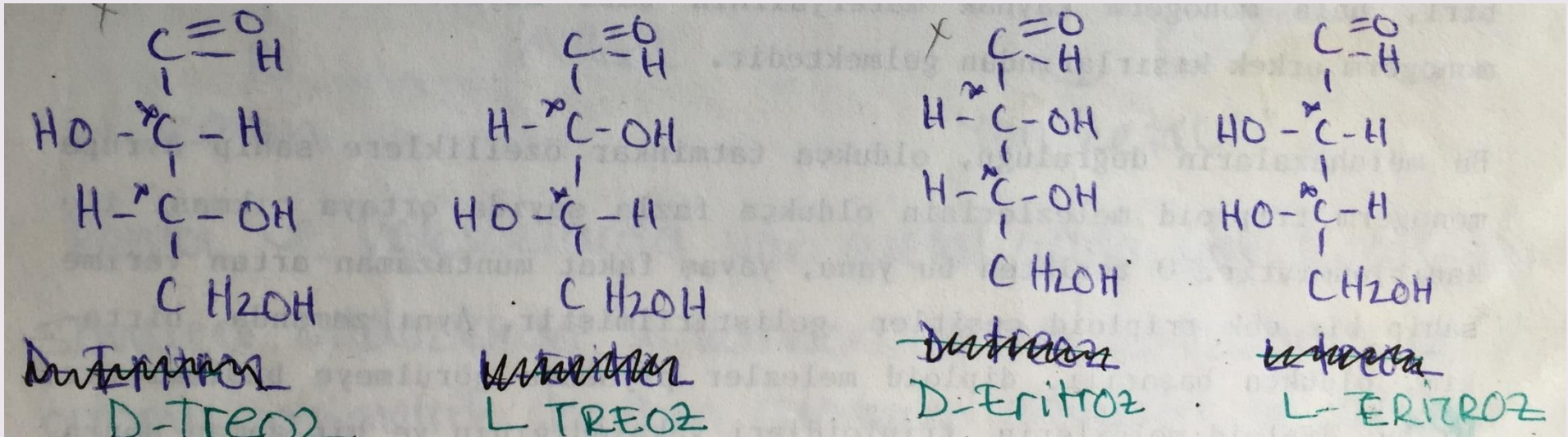


Benzer durum D-fruktoz için de geçerlidir. D-fruktoz çözeltisinin denge durumu;



Diastereoizomeri

Birden fazla asimetric karbon atomu içeren monosakkaritlerde görülen izomeri şeklidir. Asimetric karbon atomuna bağlı gruplar aynı olmasına karşın, bu grupların asimetric karbon atomuna bağlanma şekilleri farklı olabilmektedir. Böylece yeni izomerler oluşmaktadır. Bu şekilde oluşan izomeriye diastereoizomeri adı verilir. Aldoterozlar iki tane asimetric karbon atomu içermektedir. Bu nedenle 2 ayrı aldotetroz oluşmaktadır. Bunlardan birisi D-Eritroz, diğeri ise D-Treoz dur. Bunlar birbirlerinin diastereoizomerleridir.

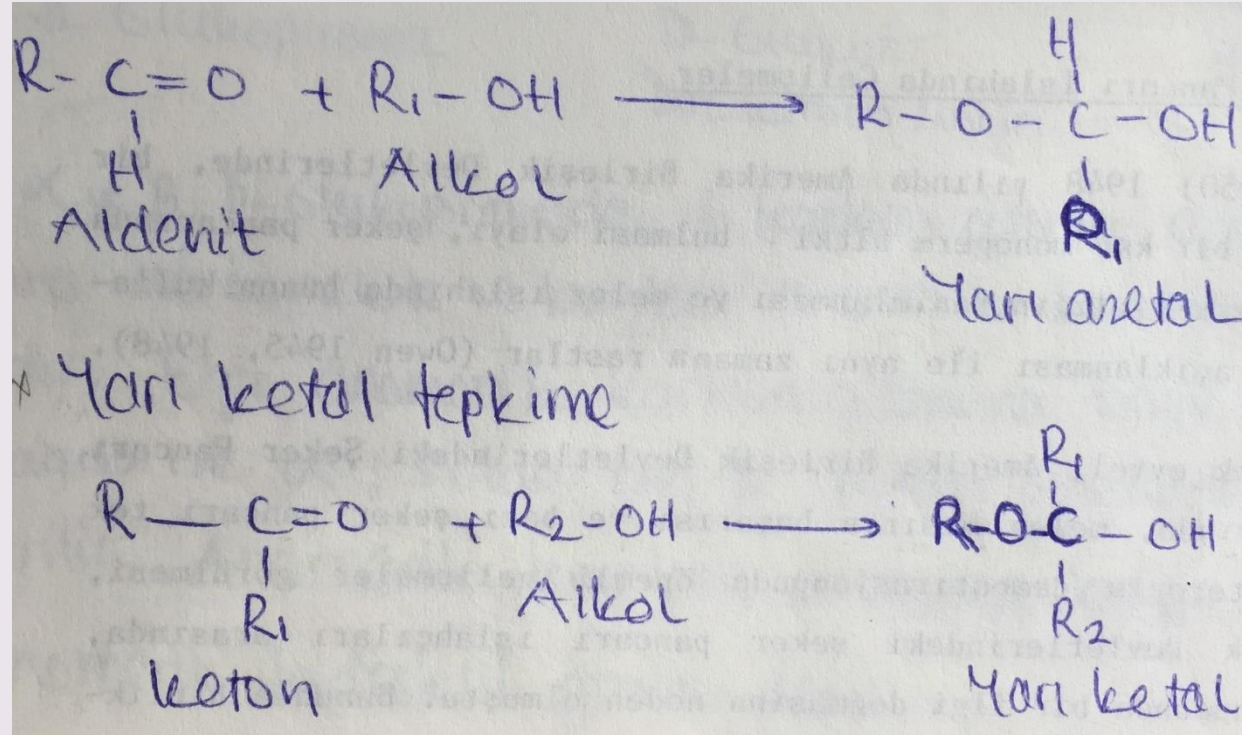


Aldotetrozda 2 tane asimetric karbon atomu olduğu için $2^n=4$ tane izomeri vardır. Bunlardan 2 tanesi birbirlerinin diastereoizomeri olan ERİTROZ ve TREOZ dur. Diğeri ikisi ise Eritroz ve Treozun D ve L yapı maddeleridir.

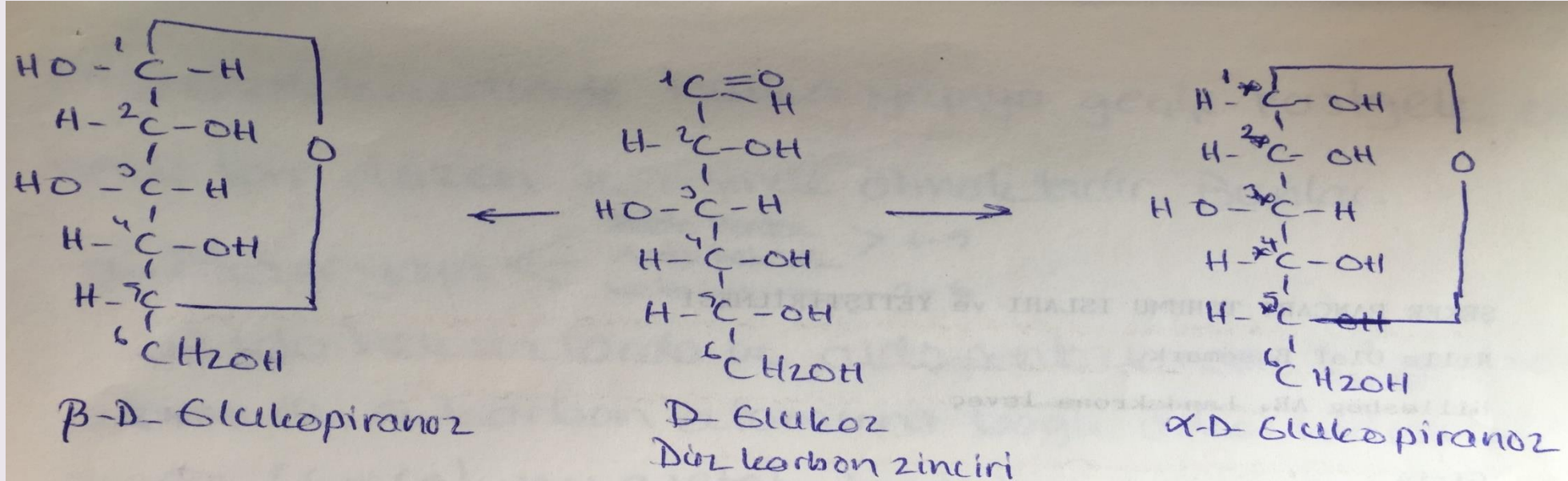
Diastereoizomeri

Pentoz ve heksozların esas yapılarının düz karbon zincirli yapıda değil de halka şeklinde olduğu belirlenmiştir. Pentoz ve heksozlarda görülen düz karbon zincirli yapı bir iç oksijen köprüsü ile halka yapısı şekline dönüşebilmektedir. Bunun nedeni aldozlarda aldehit grubu ile yine o şekerin 4 yada 5. karbon atomuna bağlı alkol hidroksili arasında oluşan 'yarı asetal' ve ketozlarda keton grubu ile yine o şekerin 5 veya 6. karbon atomuna bağlı alkol hidroksili arasında oluşan 'yarı ketal' tepkimedir.

Yarı asetal tepkime;



Pentoz ve heksozlarda yarı asetal yada yarı ketal tepkime sonucu aldozlarda 1. karbon atomu, ketozlarda ise 2. karbon atomu asimetric karbon atomuna dönüşür ve şekerlerin yeni izomerleri oluşur. Oluşan izomerlerden birisi α (alfa) diğeri ise β (beta) izomeridir. Böylece şekerlerin varolan izomer sayısı bir kat daha artmaktadır. Örneğin aldo heksozlarda 4 tane asimetric karbon atomu olduğuna göre $2^4 = 16$ tane izomeri olacaktır. Ancak halka yapıya gelince α ve β olmak üzere 2 ayrı izomeri olacağı için aldoheksozların toplam $16 \times 2 = 32$ izomeri vardır. Şekerler halka yapıya dönüşünce meydana gelen izomere anomer ve bu karbon atomuna da **anomerik karbon atomu** denir. Örnekte aldo heksoz olan D-Glukozun alfa ve beta izomerleri gösterilmiştir.

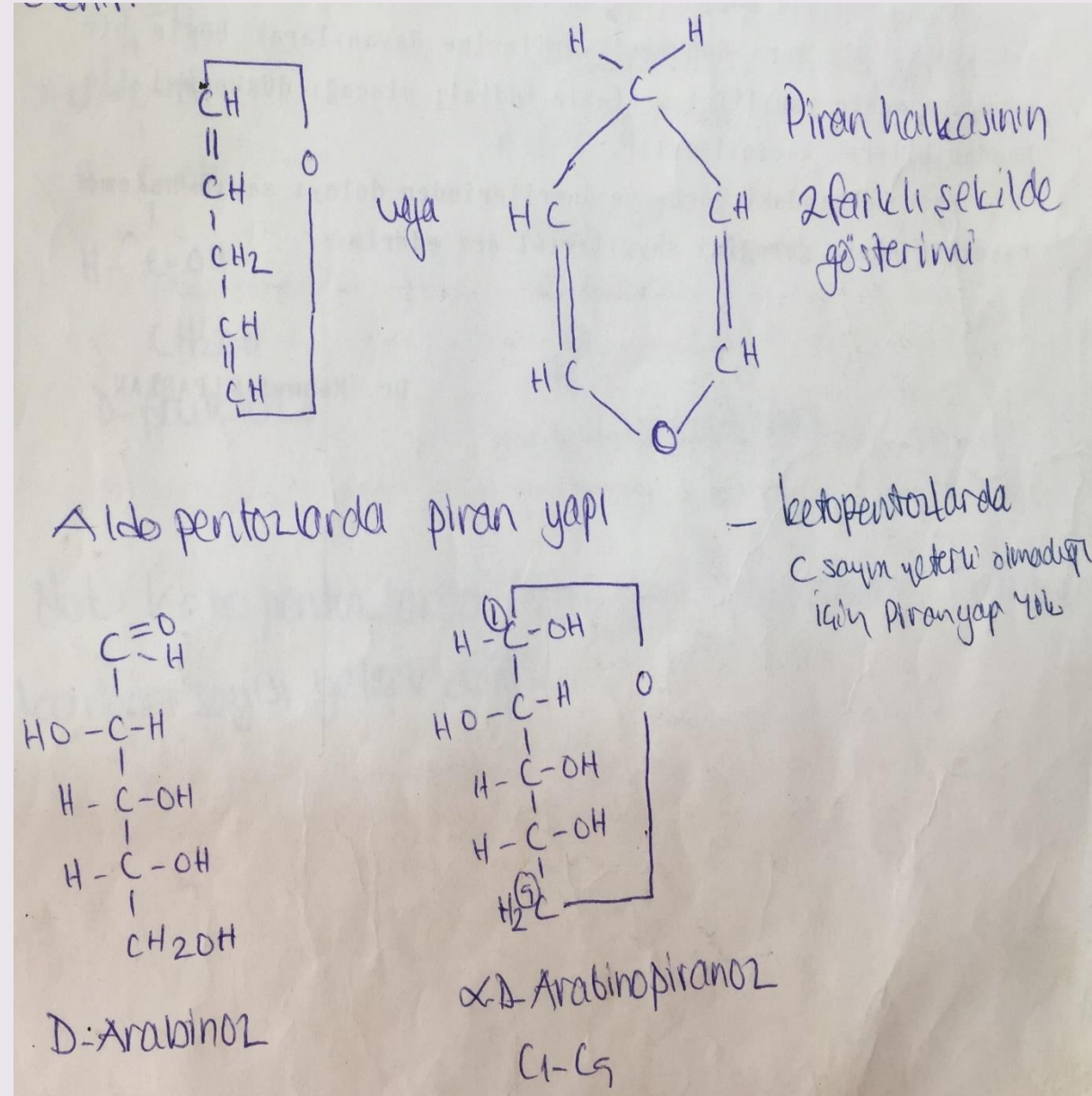


α ve β D- Glukopiranozda 1. karbon atomu asimetric karbon atomuna dönüşmekte ve bunlara anomerik karbon atomu denmektedir. Eğer anomerik karbon atomuna bağlı OH grubu bize göre sağda ise α , solda ise β izomeri şeklinde olduğuna karar verilir. Anomerik karbon atomuna bağlı hidroksil grubuna anomerik hidroksil grubu denir.

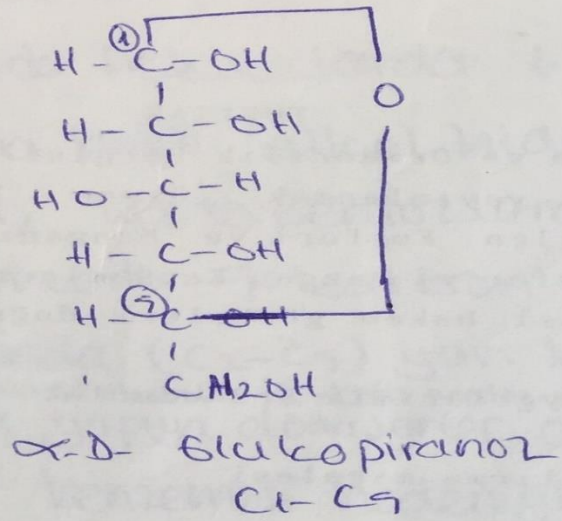
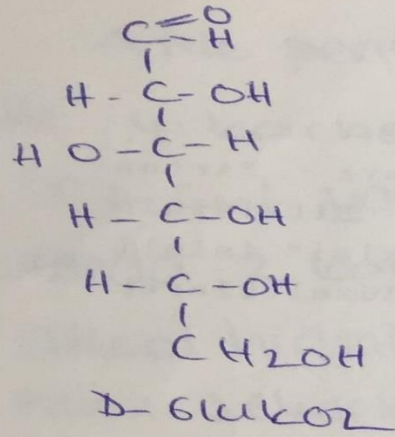
Monosakkaritlerde halka yapıya geçiş rastgele olmayıp, belli bir düzen içerisinde olmaktadır.

a) **Piran yapı** (Aldo pentoz, Aldo heksoz, Keto heksoz)

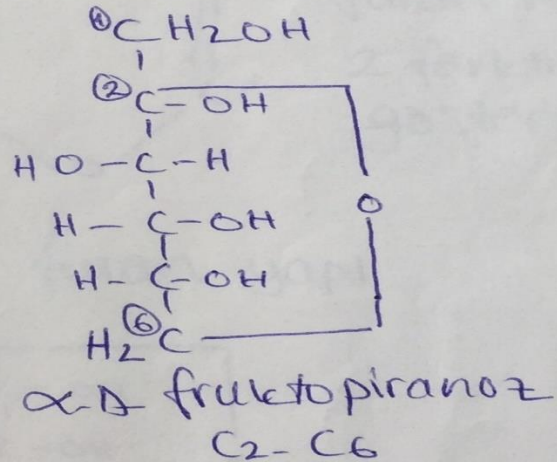
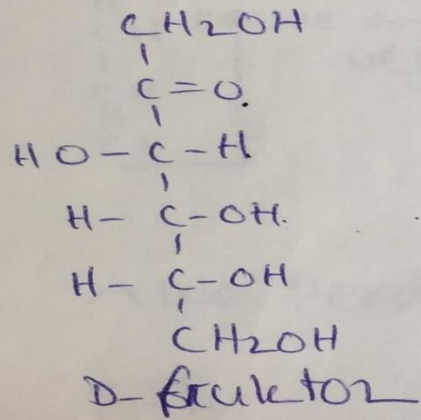
Aldo heksozlarda ve aldo pentozlarda 1. karbon atomu ile 5. karbon atomuna bağlı alkol hidroksili arasında (C1-C5) yarı asetal, keto heksozlarda ise 2. karbon atomu ile 6. karbon atomuna bağlı alkol hidroksili arasında (C2-C6) yarı ketal yepkime sonucu aldo pentozlar ile alda ve keto heksozlar halka yapıya dönüşürler. Oluşan bu halka yapı piran halkasına benzemesi nedeniyle oluşan bu tip şekerlere **PIRANOZ** lar denir.



Aldo heksozlarda Piran yapı



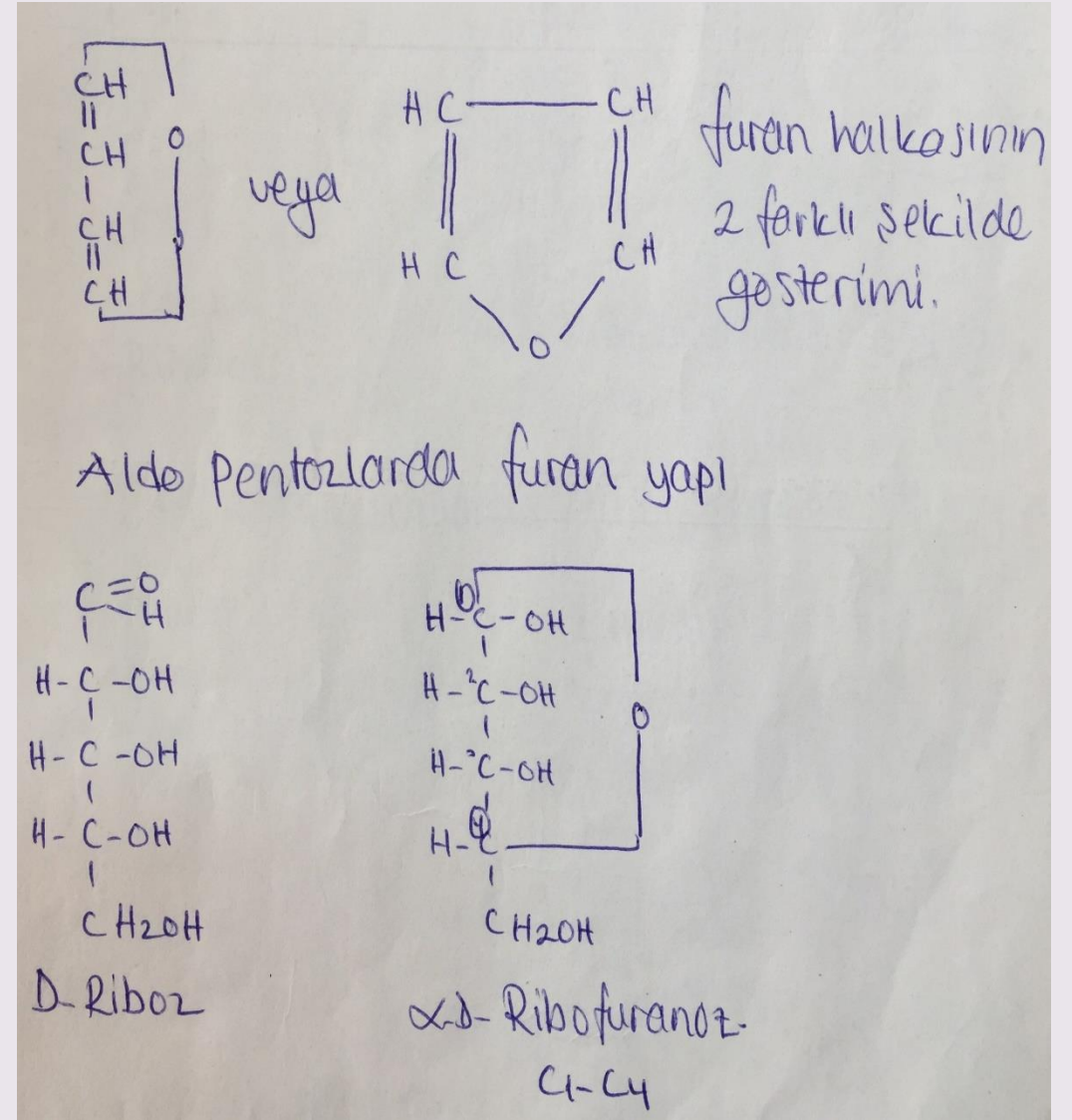
Keto heksozlarda Piran yapı



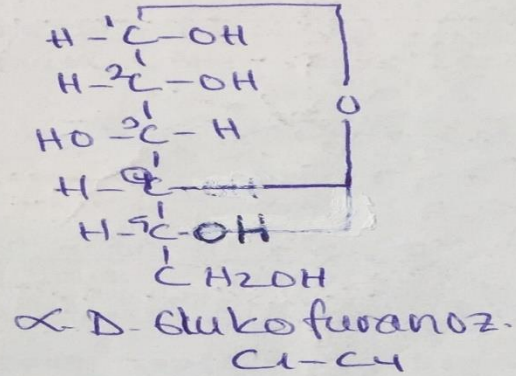
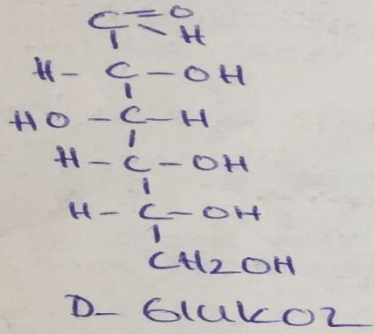
Not: Keto pentozlarda Piran yapı oluşamaz. Çünkü carbon sayısı yeterli değil.

b) Furan yapı (Aldo pentoz, Aldo heksoz, Keto heksoz)

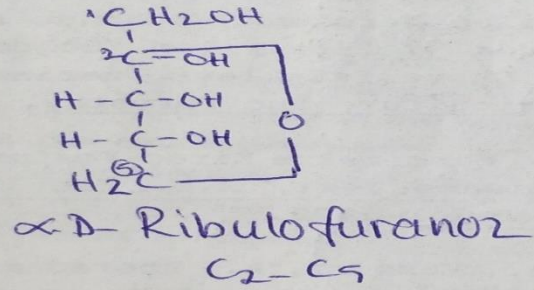
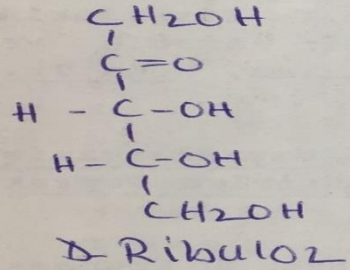
Aldo pentoz ve aldo heksozlarda 1. karbon atomu ile 4. karbon atomuna bağlı alkol hidroksili arasında (C1-C4) yarı asetal, ketopentozlarda ve ketoheksozlarda 2. karbon atomu ile 5. karbon atomuna bağlı alkol hidroksili arasında (C1-C5) yarı ketal tepkime sonucu şekerler (aldo pentoz ve heksozlar ile keto pentoz ve heksozlar) halka yapıya dönüşürler. Oluşan bu halka yapı furan halkasına benzemesi nedeniyle oluşan bu tip şekerlere **FURANOZ** ' lar denir.



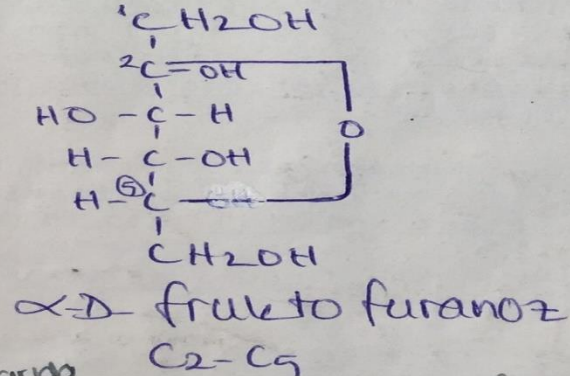
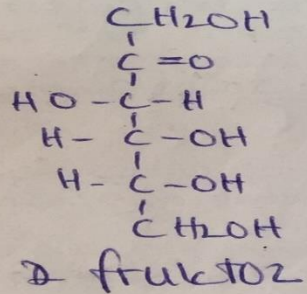
Aldo heksozlarda furan yapı



Keto pentozlarda furan yapı



Keto heksozlarda furan yapı

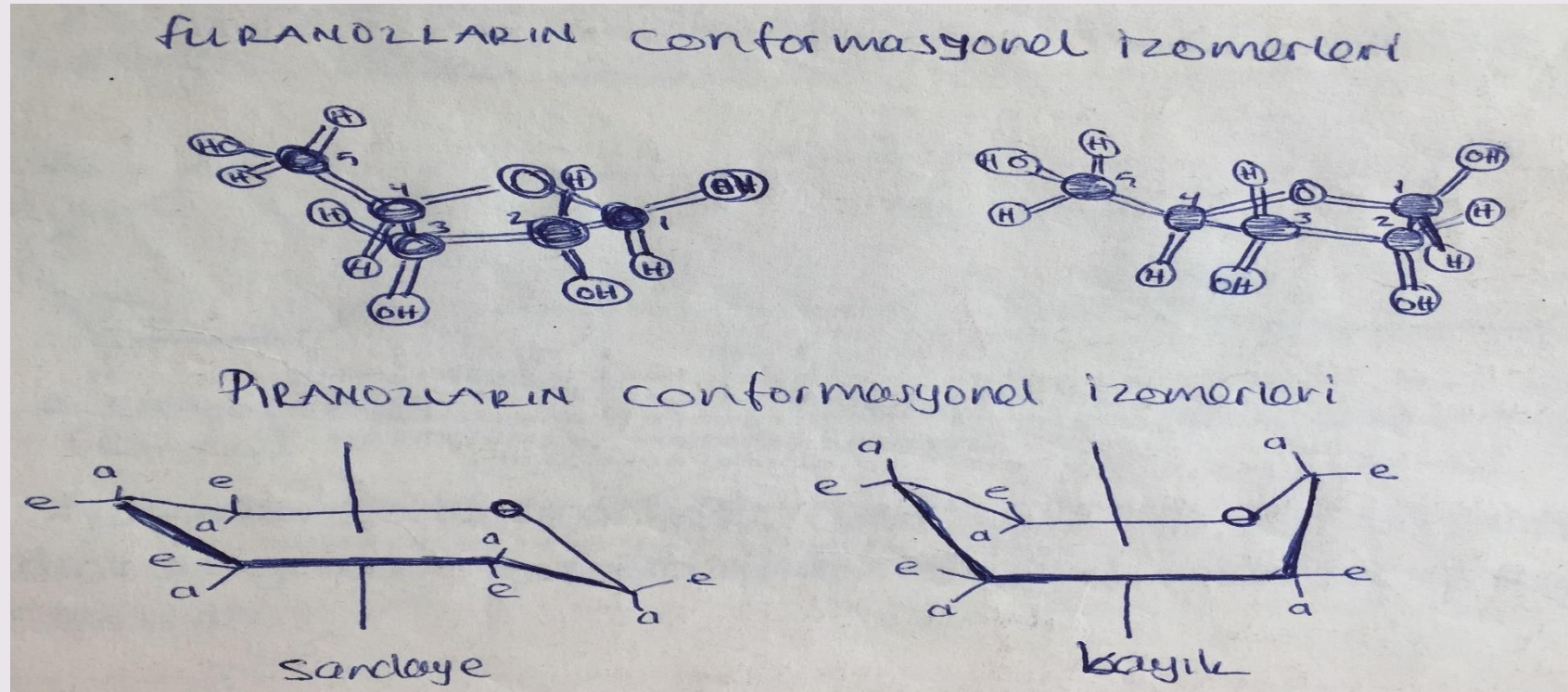


Pentoz ve heksozlarda yukarıda gösterilen PIRAN ve FURAN halka şekilleri "fisher Projeksiyonu" olarak adlandırılmaktadır.

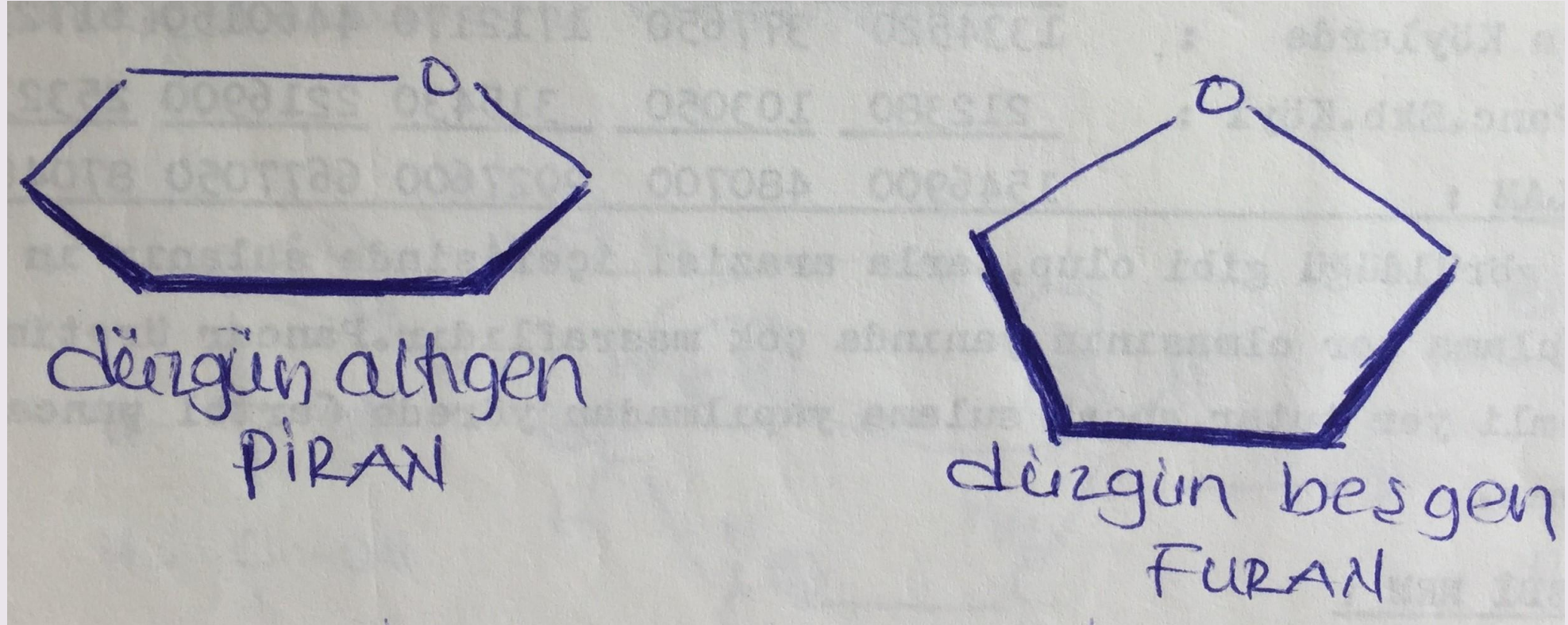
HAWORTH PROJESİYONU

Haworth modelinde piranlar düzgün altıgen, furanozlar ise düzgün beşgen şeklinde gösterilmektedir. Şekerlerin esas yapılarının üç boyutlu olduğu belirlendiği için Haworth tarafından geliştirilen pepektif görünüşte düzleme değen yüzeyi yani halkanın ön kenarları koyu renkle gösterilmekte ve böylece bileşiğin üç boyutlu olduğu anlaşılmaktadır.

Monosakkaritlerin esas yapıları ne Fisher projeksiyonu ne de Haworth modeli ile gösterildiği gibi değildir. C-C-C bağları arasında 109° ve C-O-C bağları arasında ise 118° dik açı olduğu için piranozların iki ayrı şekilde üç boyutlu yapısal şekilleri vardır. Bu tip yapısal şekiller birbirlerinin **CONFORMASYONEL İZOMER** leridir.

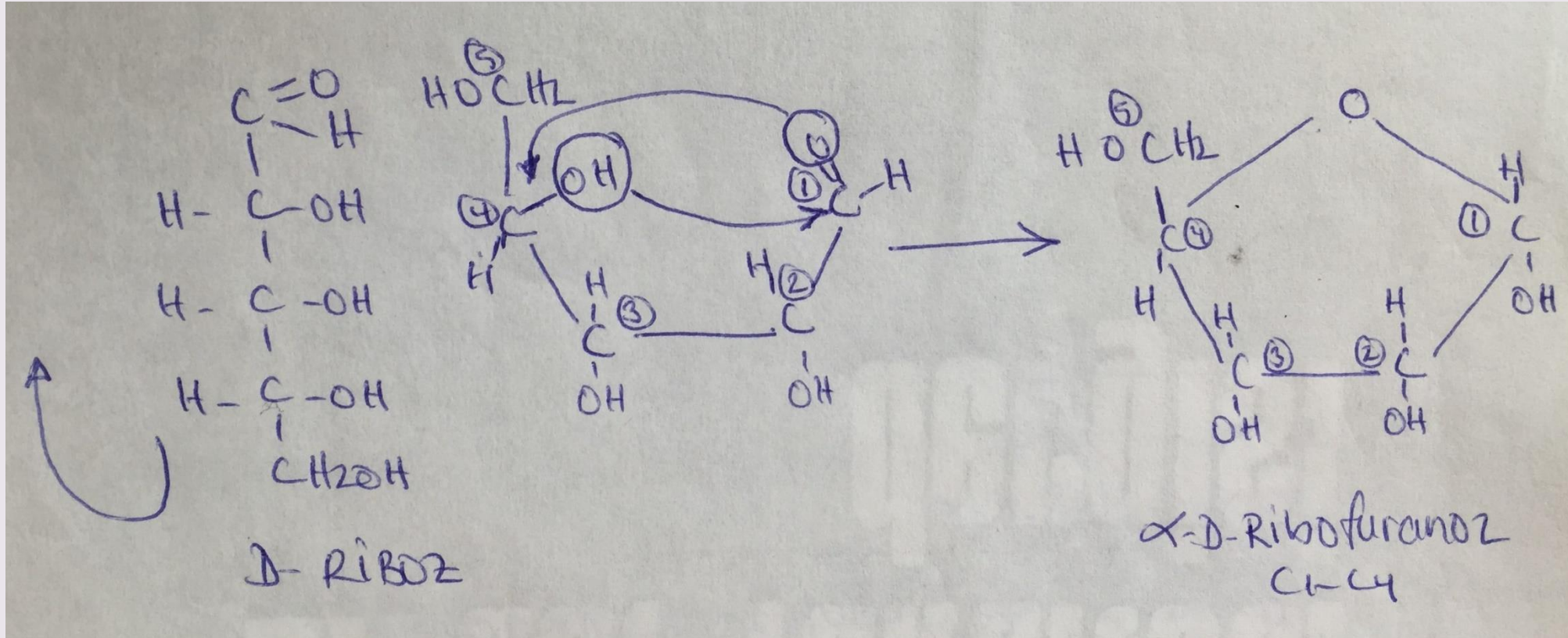


Fisher projeksiyonunda pentoz ve heksozların esas 3 boyutlu yapılarını göstermek mümkün değildir. Furan ve piran halka yapıları düzgün beşgen (Furan) ve düzgün altıgen (piran) şeklinde yazmak ilk kez HAWORTH tarafından ortaya atılmış ve bu şekilde gösterime Haworth projeksiyonu denilmektedir. Haworth projeksiyonunda şekerlerin 3 boyutlu olduğunu gösterebilmek için düzgün beşgen ve altıgenin ön halkaları koyu renkte ve daha kalın çizgilerle gösterilmektedir.



Aldo pentozlarda furan yapının oluşumu (C1-C4)

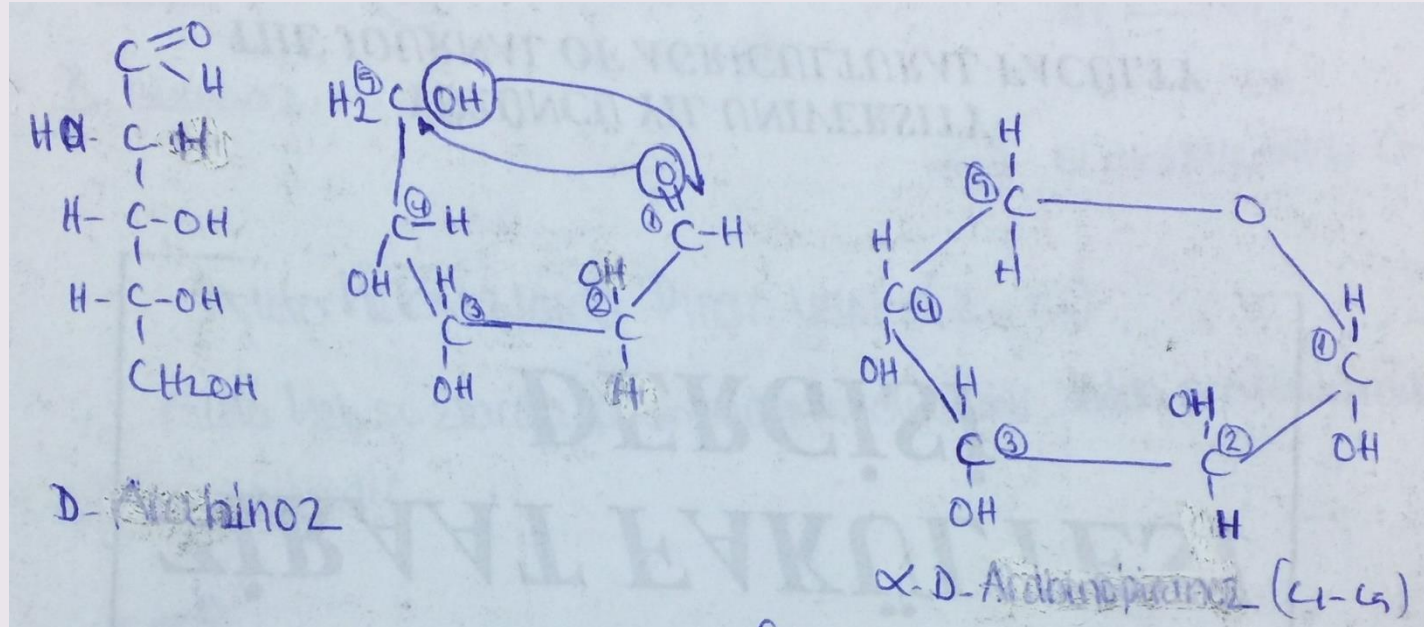
Aldo pentozlar furan yapıya dönerlerken düz zincir yapı sola doğru içeriye kıvrılır. Birinci karbon atomunda bulunan C ve O atomu arasındaki çift bağ kırılır ve 4 karbon atomu ile 1 oksijen köprüsü oluşturur. 4. karbon atomundaki hidroksil grubu 1. karbon atomuna taşınır. Zincirin solunda kalan hidrojen ve hidroksil grupları halkanın iç kısmından, sağında kalanlar ise halkanın dış kısmından karbon atomuna bağlanırlar.



Monosakkaritler bu şekilde halka yapıya dönüştüklerinde anomeric karbon atomundaki anomeric hidroksil grubu altta ise meydana gelen anomer α izomeri yapıdadır. Eğer anomeric hidroksil grubu yukarıda ise meydana gelen anomer β izomeri yapıdadır.

Aldo Pentozlarda Piran Yapı (C1-C5)

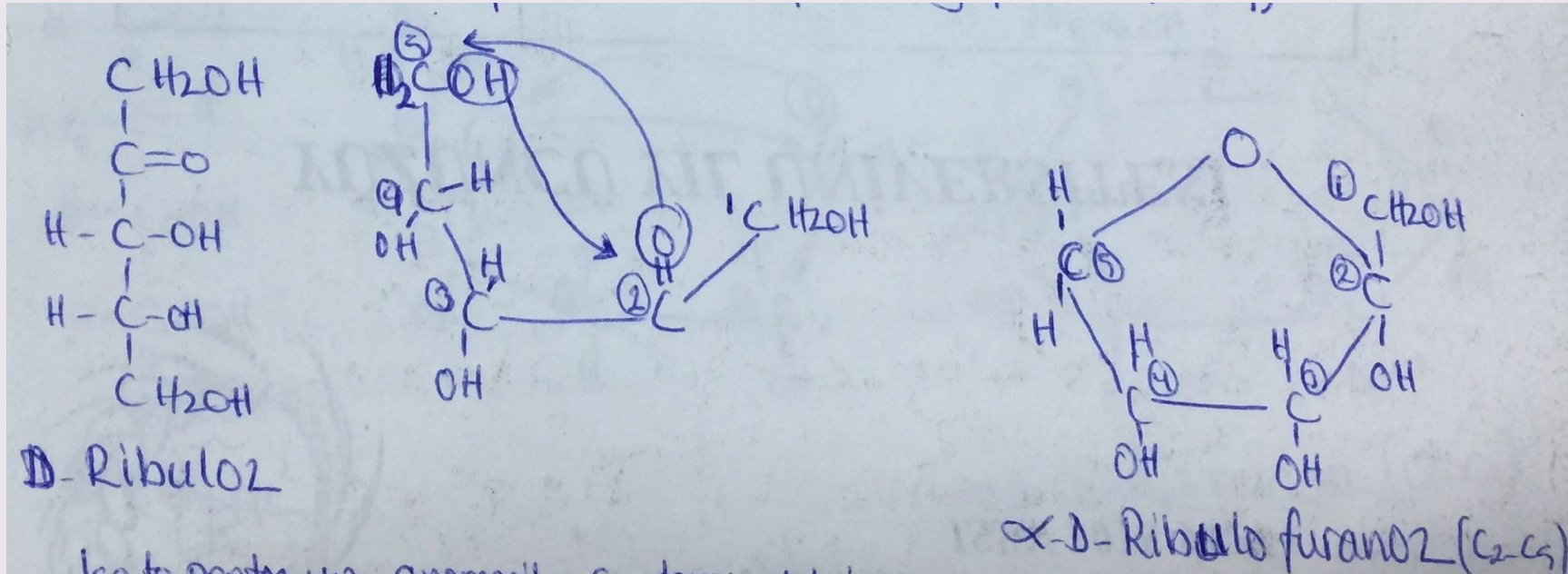
Aldo pentozlar piran yapıya dönerlerken, furan yapıda olduğu gibi, düz zincir sola doğru kıvrılır ve birinci karbon atomu ile 5. karbon atomu arasında oksijen köprüsü kurulur. Beşinci karbon atomundaki OH grubu 1. karbon atomuna taşınır.



Keto Pentozlarda Furan Yapı (C₂-C₅)

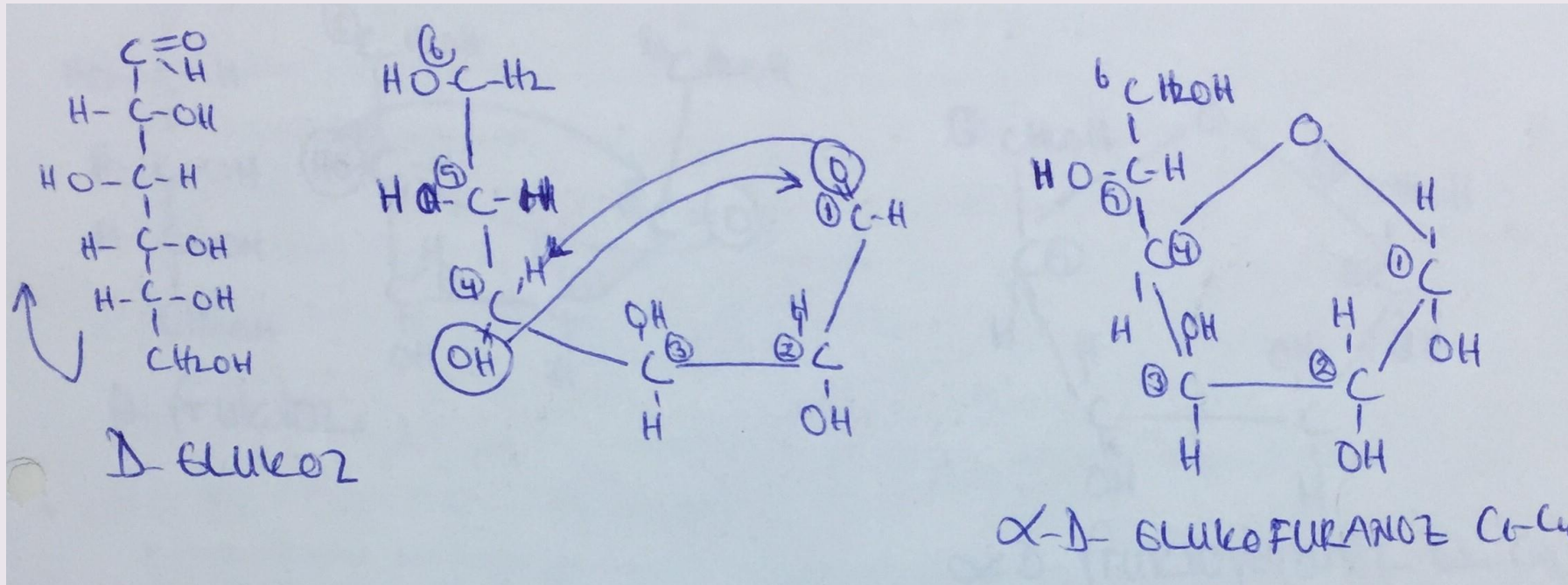
Keto pentozun anomerik C atomundaki anomerik hidroksil grubu altta ise oluşan anomer izomer α , yukarıda ise β dir.

Keto pentozların karbon sayısı yeterli olmadığı için, keto pentozlarda piran yapı oluşmaz.



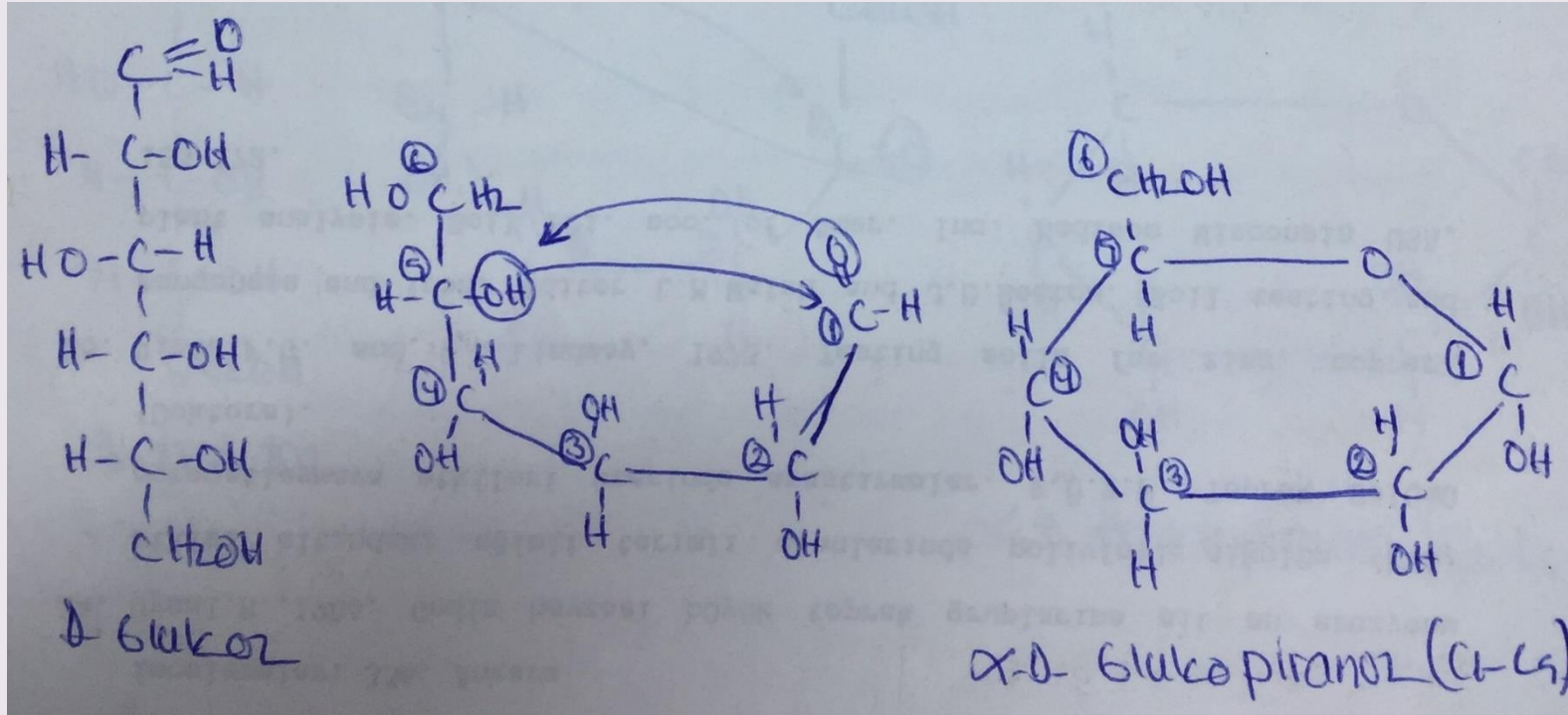
Aldo Heksozlarda Furan Yapı (C₁-C₄)

Aldo heksozların furan yapıya dönüşmeleri, aldo pentozlarda olduğu gibidir.

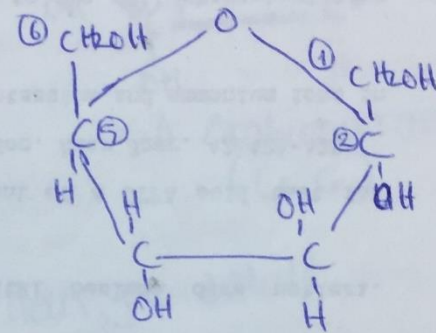
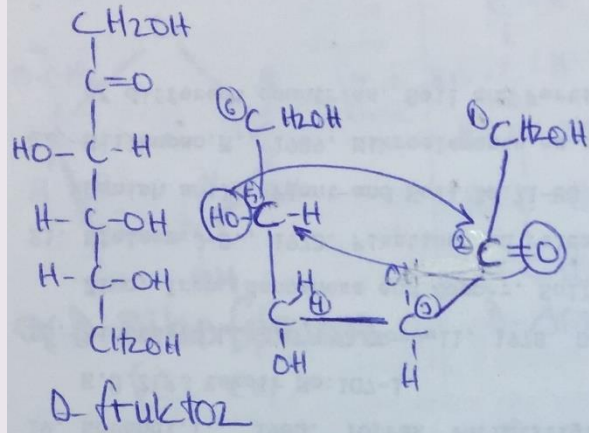


Aldo Heksozlarda Piran Yapı (C₁-C₅)

Aldo heksozlarda piran yapının oluşumu, aldo pentozlarda olduğu gibidir.

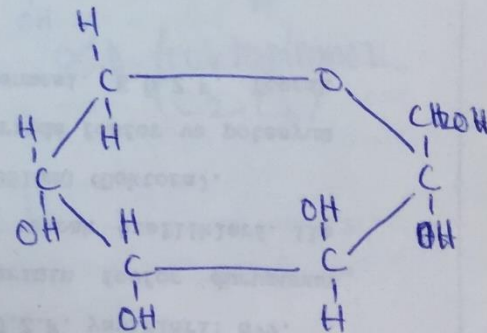
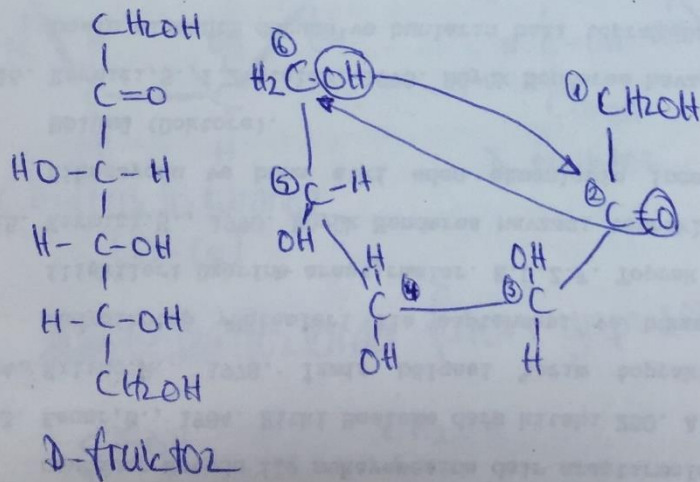


Ketohexozlarda furan yapı (C2-C5)



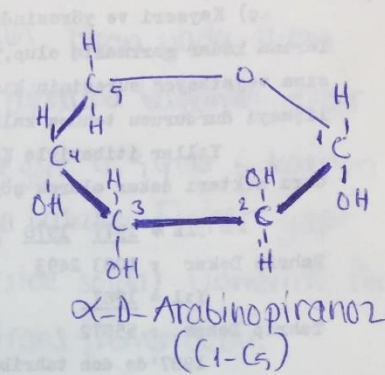
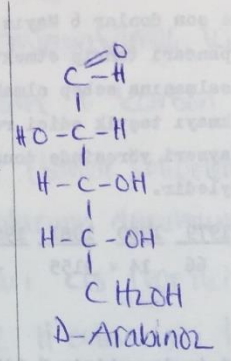
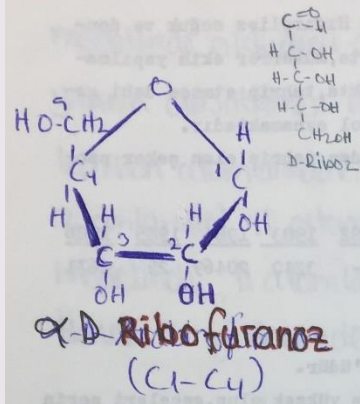
α -D-fruktofuranoz C2-C5

Ketohexozlarda Piran yapı (C2-C6)

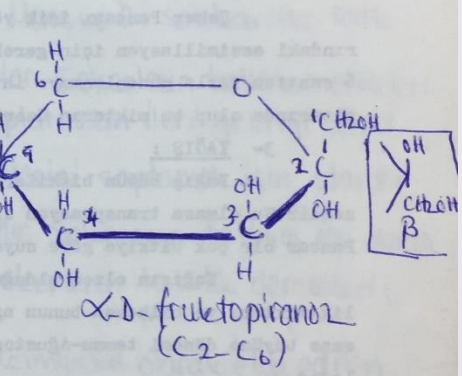
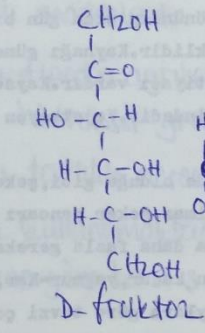
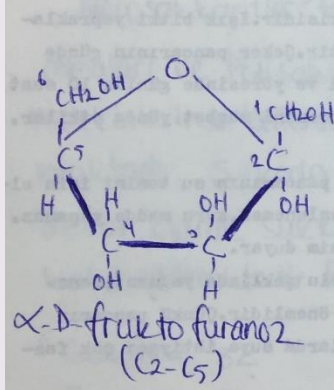


α -D-fruktopiranoz (C2-C6)

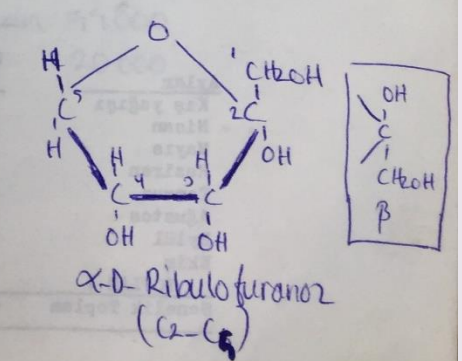
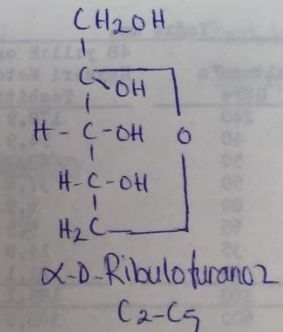
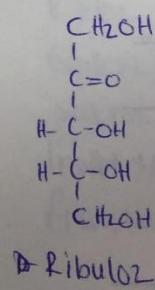
Aldo pentozlarda furan ve piran yapı şekli



Ketohexozlarda furan ve Piran yapı şekli



Ketopentozlarda furan yapı şekli



Şekerler halka yapıya dönüştüklerinde D yada L yapı modelinde olduğunu anlayabilmek için piran yada furan yapının oluşabilmesi için 1. karbon atomuna bağlanan diğer karbon atomlarındaki (bunlar şekerlere göre 4, 5 yada 6. karbon atomlarıdır) H atomlarının durumuna bakılır. Fisher yapı modelinde H atomları 'cis' (her ikisi de solda) izomeride iken Haworth gösterimde H atomları trans izomeridedir.

Şekerlerin Tatlılık Özellikleri

Monosakkaritler ve disakkaritler tatlı maddelerdir. Mono ve Di sakkaritler tatlı olmaları ile Polisakkaritlerden ayrılırlar. Şekerlerin tatlılık özellikleri moleküllerinde bulunan hidroksil gruplarından ileri geldiği sanılmaktadır. Şekerlerin tatlılık derecelerini saptamak için starter şeker olarak SUKROZ kullanılmaktadır. Sukrozun tatlılığı 100 olarak kabul edilmektedir. Buna göre bazı şekerlerin tatlılık dereceleri

Galaktoz 32

Ramnoz	32
Maltoz	32
Ksiloz	40
Glukoz	74
Sukroz	100
İnvert şeker	130
Fruktoz	174

Ayrıca kimyasal olarak elde edilen bazı tatlandırıcıların ise tatlılık dereceleri oldukça yüksektir. Örneğin;

Sakkarin	55000
Dulsin	20000

ÖNEMLİ MONOSAKKARİTLER

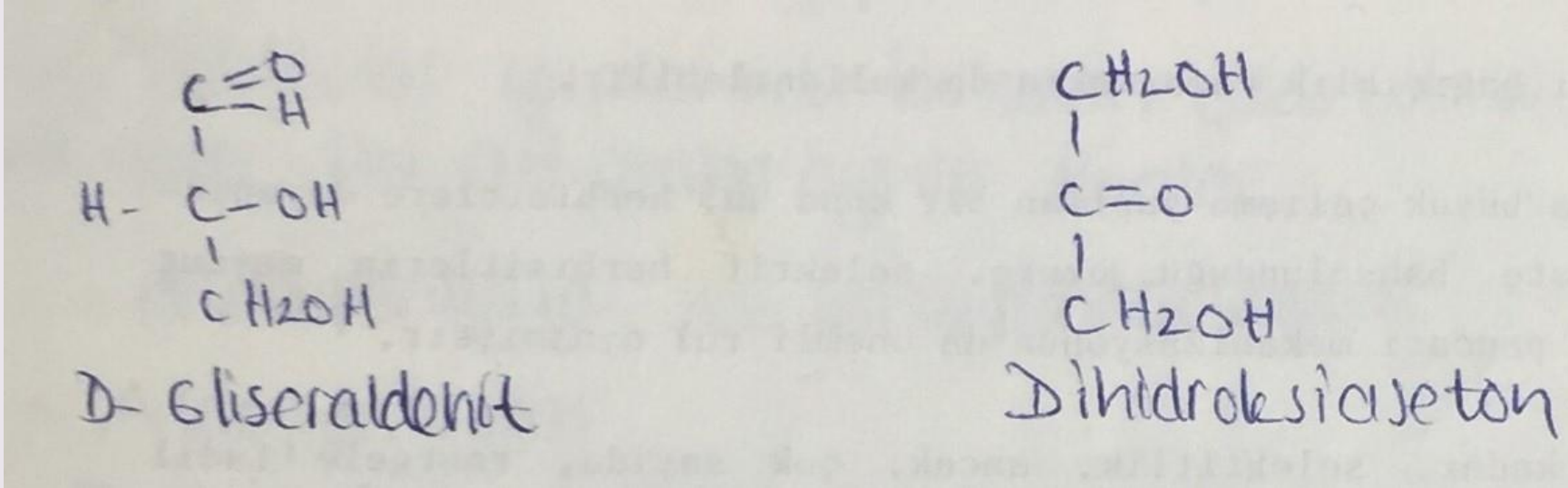
TRİOZLAR

Aldotrioz Gliserin aldehit

Ketotrioz Dihidroksi aseton



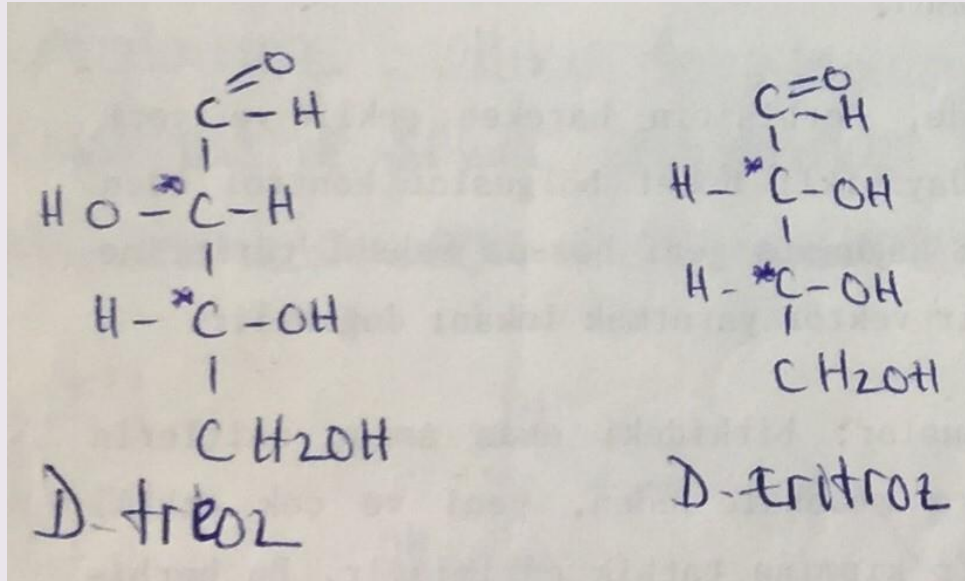
Canlılarda yaygın olarak bulunur



Gliseraldehit fotosentezde oluşan ilk kararlı üründür. Ayrıca Gliseraldehit 3 fosfat olarak ve dihidroksi aseton Dihidroksi aseton 1 fosfat olarak Glikolizis aşamasında önemli roller oynar.

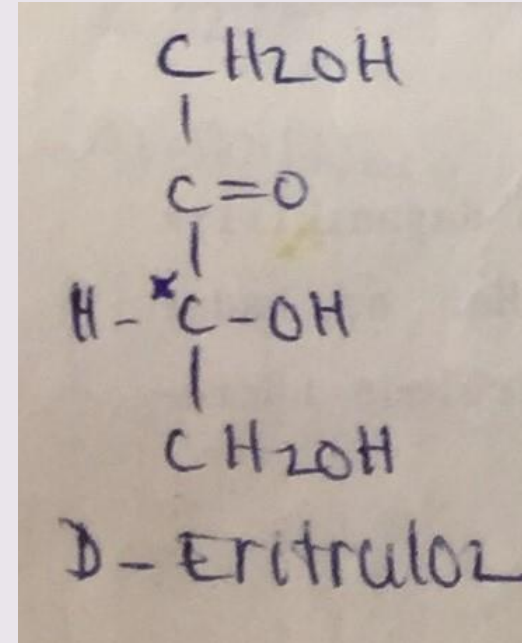
TETROZLAR

Aldotetrozlar



D-eritroz canlılarda yaygın olarak bulunur. D-eritroz-y fosfat olarak karbonhidrat metabolizmasında önemli rol oynar.

Ketotetrozlar



* Asimetrik karbon atomu

PENTOZLAR

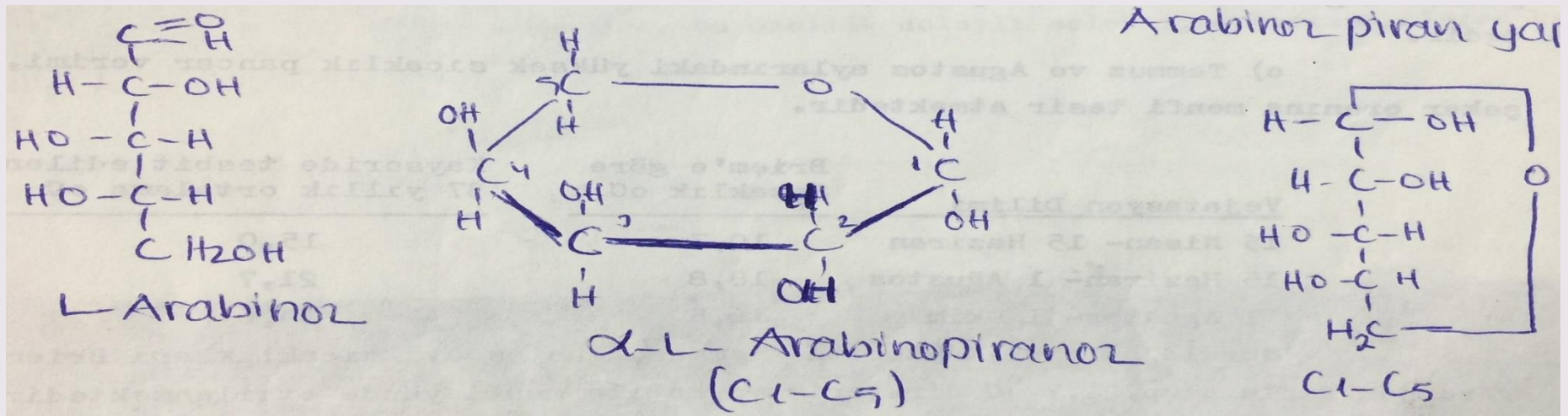
Bitkisel ve hayvansal dokularda oldukça yaygındır. Çoğunlukla oligo ve polisakkaritlere bağlı olarak bulunur. Pentozlar polisakkaritlerin yapılarında pentozlar şeklinde yer alır. Pentozlar yapılarında bulunan aldehit ve keton gruplarına göre iki alt gruba ayrılır. Bunlar;

Alde pentozlar ve keto pentozlardır.

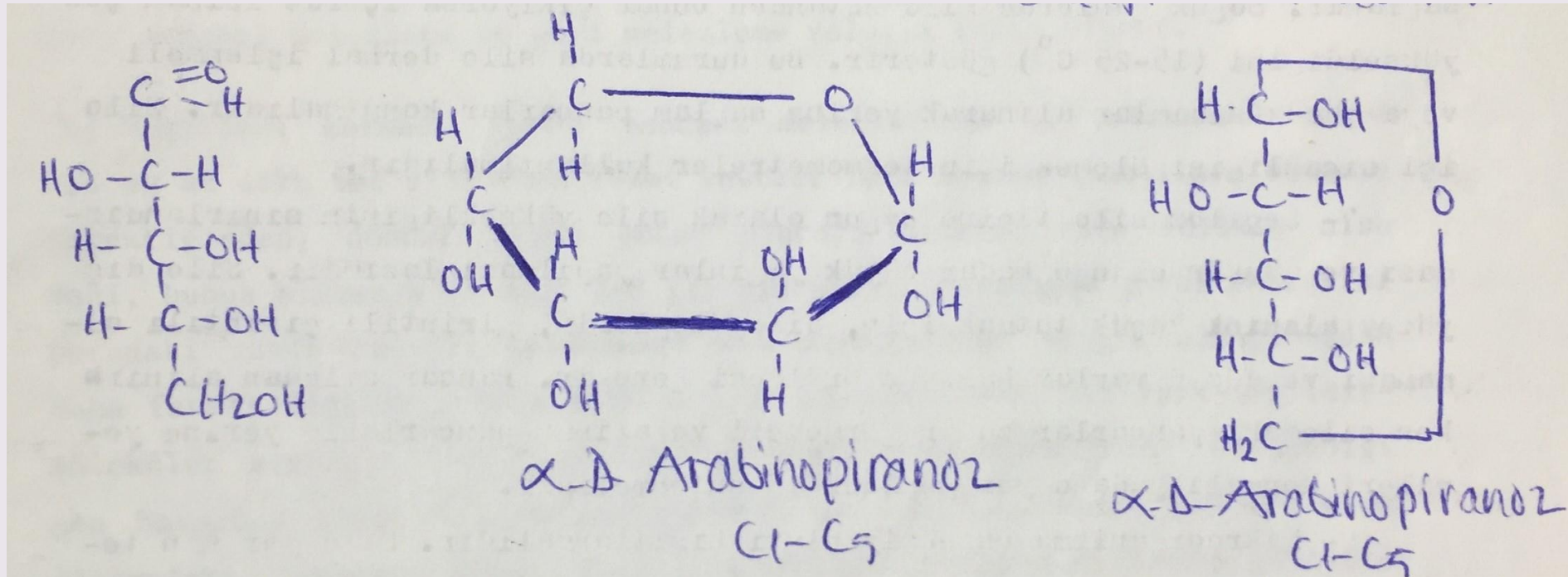
1. Aldopentozlar

Bitkisel kaynaklı nükleik asitlerin yapısında Glikozit şeklinde bulunur. Serbest halde bulunmazlar. Daha çok piran halkası taşırlar. Pentozlar otla beslenen hayvanların besinlerinin önemli bir bölümünü oluştururlar. Bu grupta D-Arabinoz (piran), D-Riboz (furan), D-Ksiloz (piran) ve D-Liksoz bulunur.

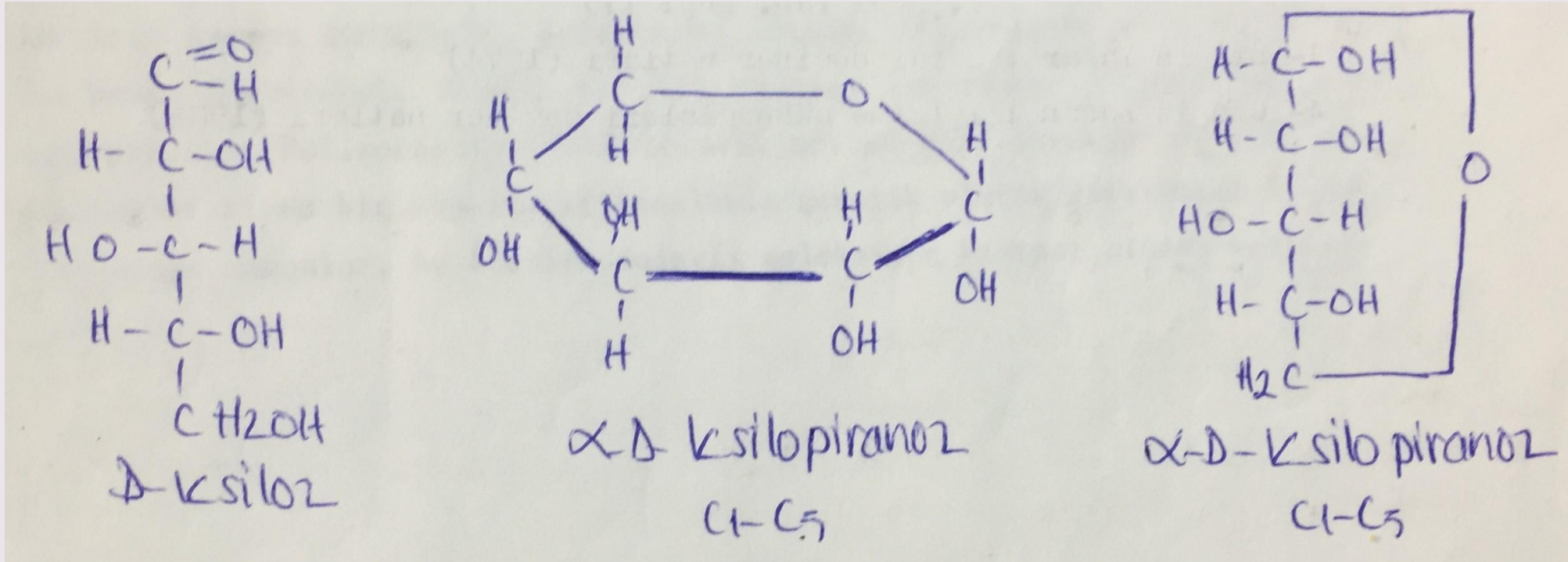
Arabinoz: Bitkilerde D ve L yapılarının ikisi de önemlidir. L-Arabinoz özellikle baklagiller başta olmak üzere birçok bitkilerde ve şeker pancarında bolca bulunur. Doğal olarak ağaç zamklarından elde edilirler. Polarize ışığı sağa çevirir. Arabinoz piran yapıdadır.



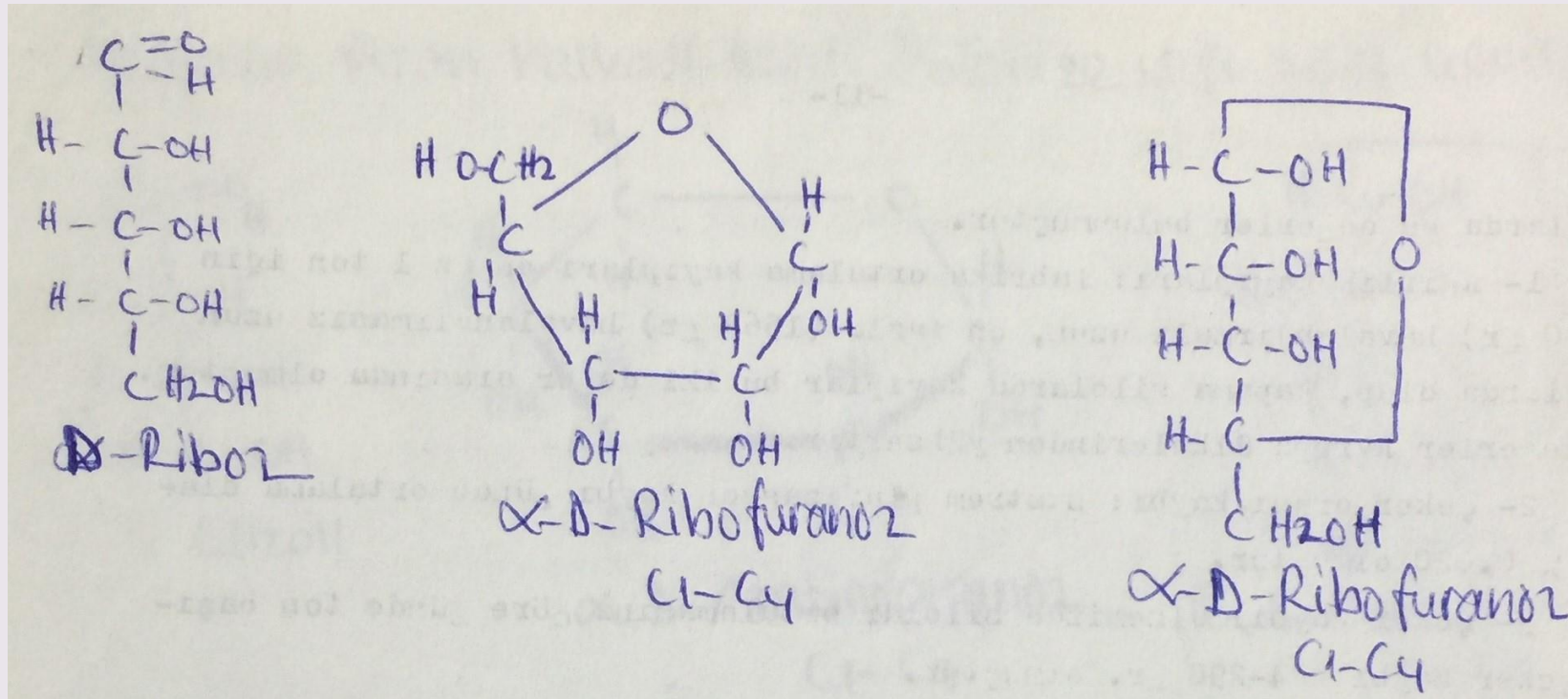
D-Arabinoz bitkisel glikozitlerde ve hücre duvarında bulunur. Piran halkası taşır. Polarize ışığı sola çevirir.



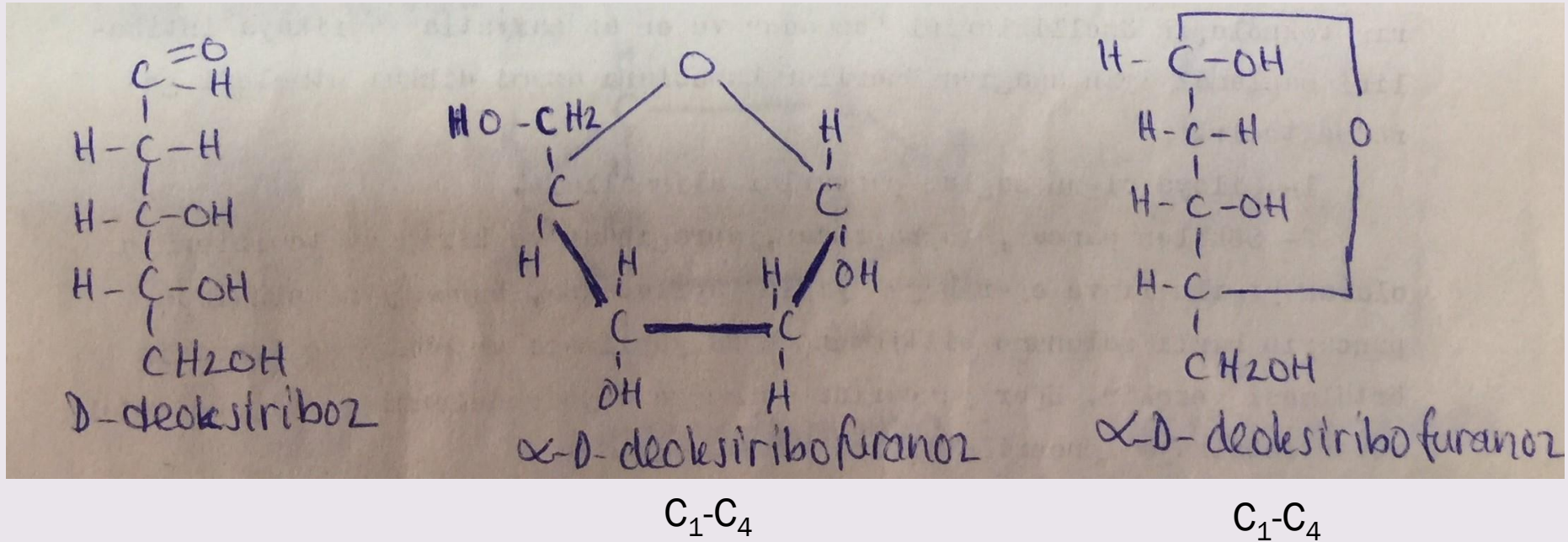
D-Ksiloz: Birçok bitkilerde odun, saman kısmı ile ağaç zamkı gibi maddelerde bulunur. Bitkisel polisakkaritlerin yapılarında bağlı olarak bulunur. Çoğunlukla piran halkasındadır. Polarize ışığı sağa çevirir.



D-Riboz: Bütün canlılarda bulunur. Metabolik tepkimelerde önemli işlevleri vardır. Ribonükleik asidin (RNA) yapısında yer alır. Furan halkası içerir. Polarize ışığı sola çevirir. Nükleik asitlerin ve riboflavinin (B2 vit) bileşiminde bulunur.

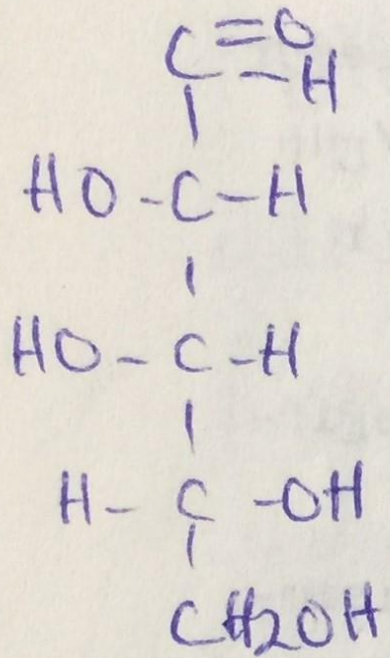


D-Deoksiriboz: D-ribozun bir türevi olarak hücre çekirdeğinin nükleik asitlerinde bulunur. Kalıtımda önemli işlevi vardır. DNA'nın yapısında yer alır. D-ribozun 2. karbon atomunda bulunan hidroksil grubunun indirgenmesiyle oluşur. Furan halkası içerir. Redükleyici özelliği fazladır.

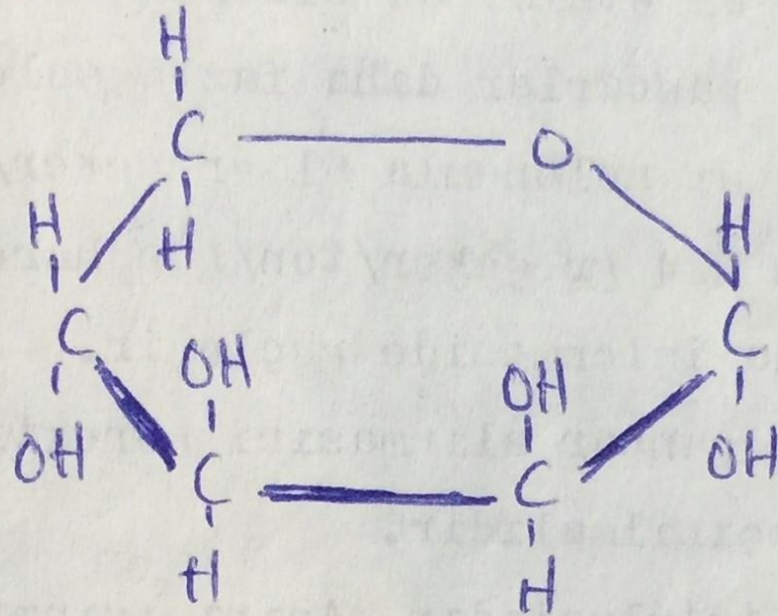


D-Liksoz

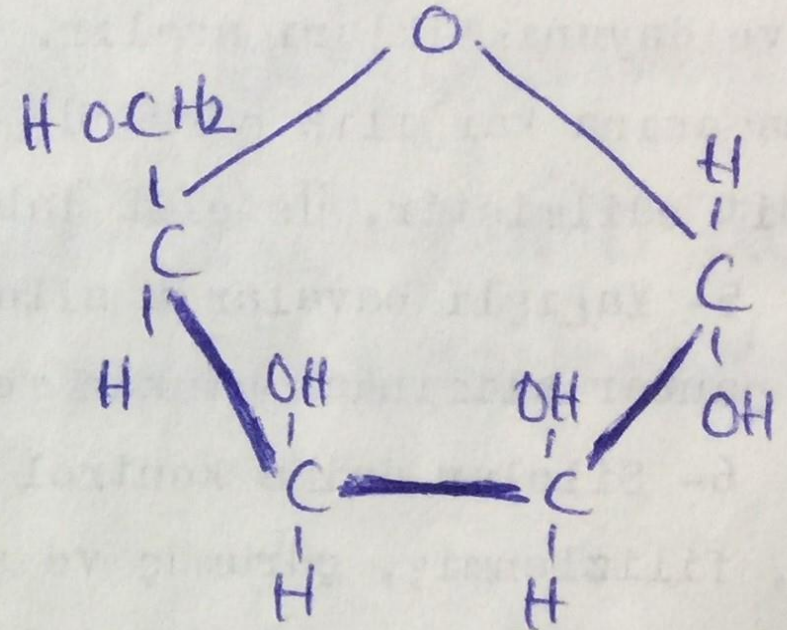
D-Liksoz Pek fazla bir bilgimiz yoktur.



D liksoz



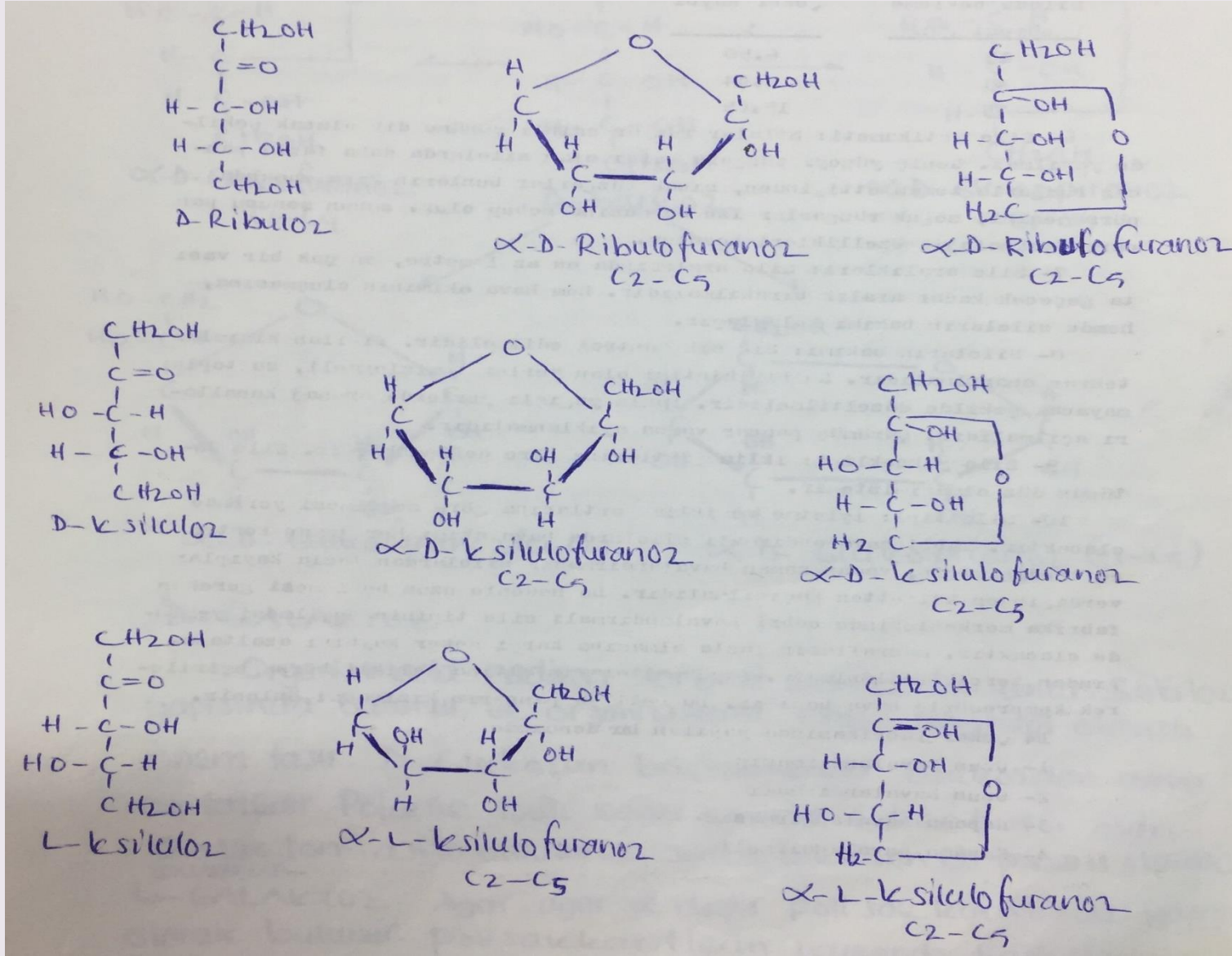
α -D-Liksopiranoz
C1-C5

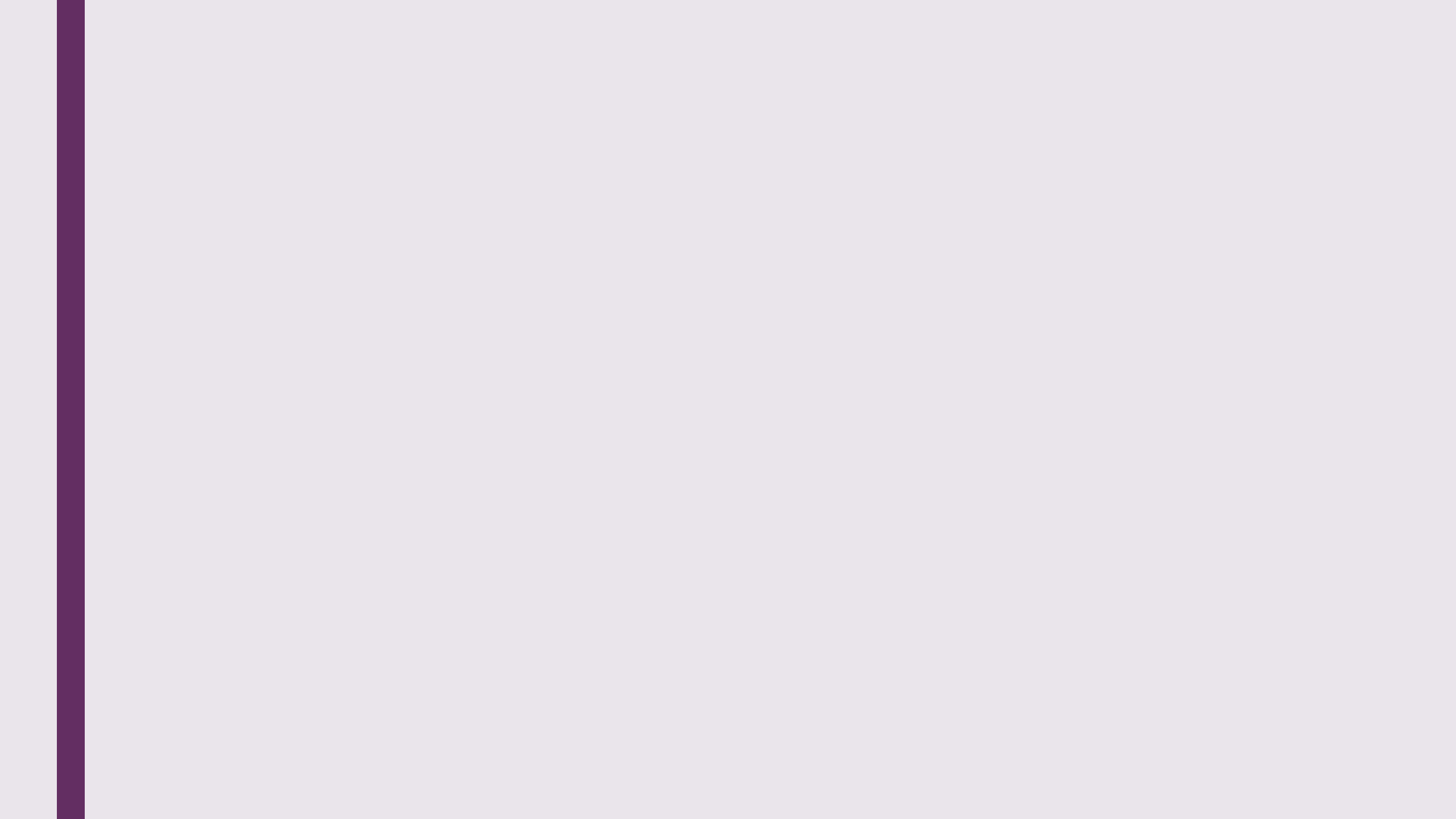


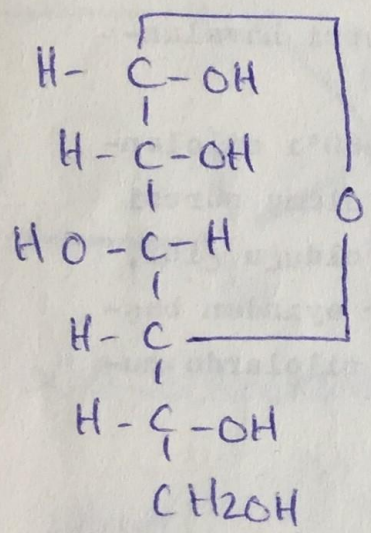
α -D-Likso furanoz
C1-C4

2. Ketopentozlar

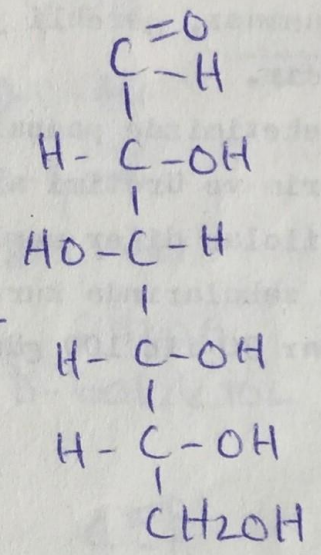
Yeşil bitkilerde, mikroorganizmalarda ve hayvan dokularında bulunur. Bu grupta Ribuloz ve Ksiluloz bulunur. D-Ribuloz özellikle C3 tipi bitkilerde CO₂ tutucusu olarak rol oynar.



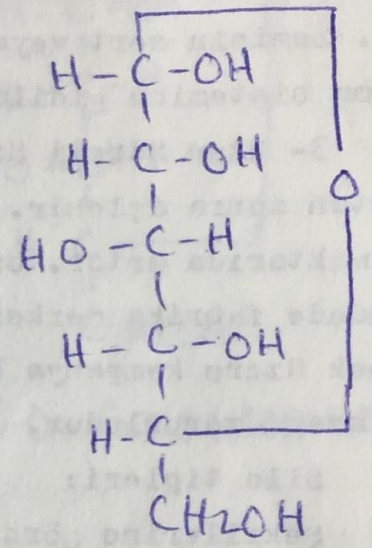




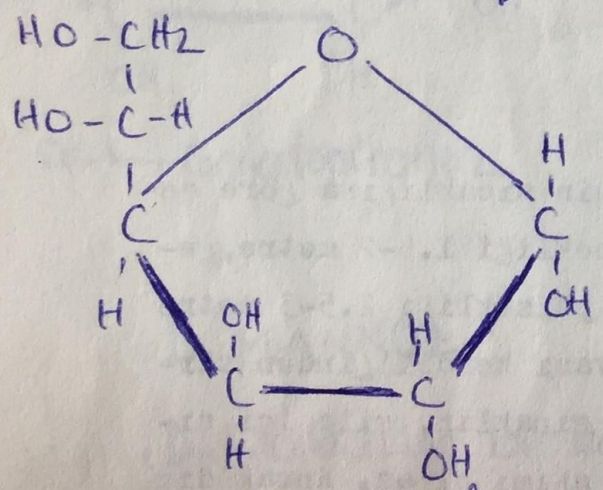
α -D-Glukoferanoz
C1-C4



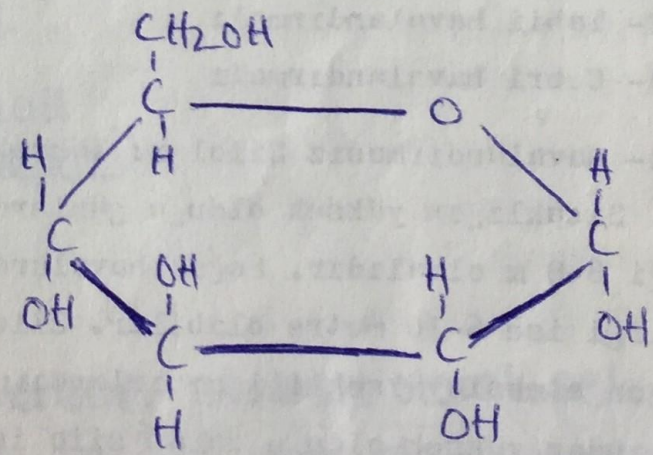
D-Glukoz



α -D-Glukopiranoz
C1-C5



α -D-Glukoferanoz (C1-C4)

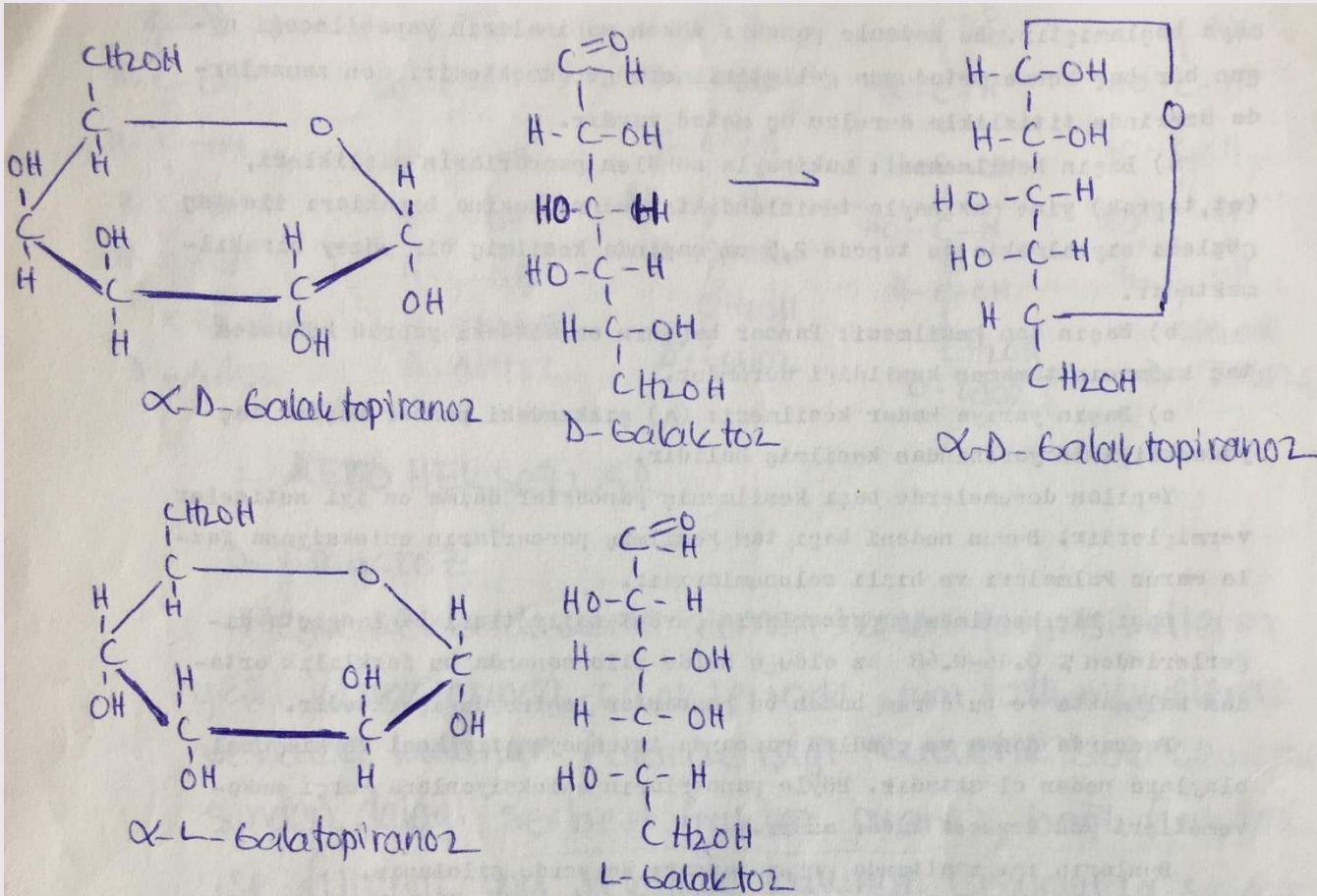


α -D-Glukopiranoz (C1-C5)

Yanda glikozun piran ve furan halka yapıları ile düz zincir yapısı verilmiştir.

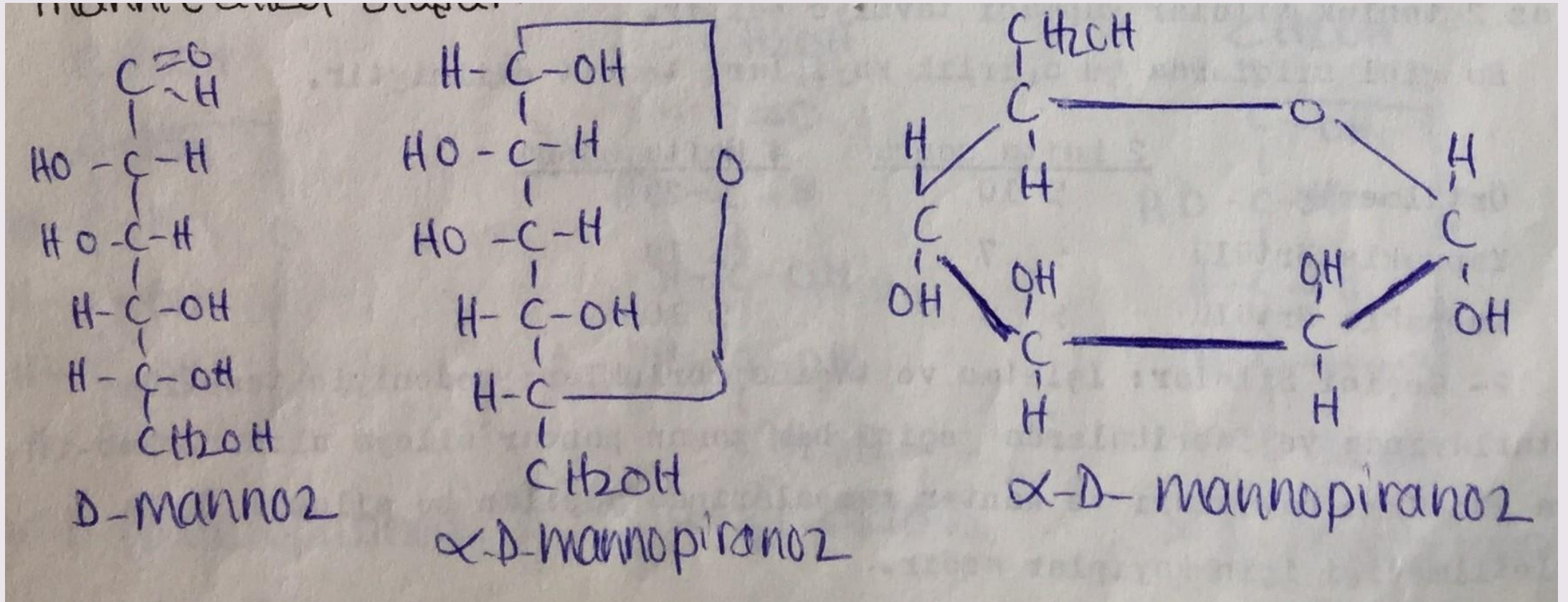
D-Deoksiriboz: Organizmada nadiren serbest şekilde bulunur. Selülozun yapısında bulunur ve organizmada enerji kaynağı olarak önem taşır. D-Glukozun bir izomeridir. Glukozdan daha az tatlıdır. Polarize ışığı sağa çevirir. Şeker türevi olan Galakton asidi oluşturur. Sütte laktozun bir parçası olarak bulunur.

L-Galaktoz: Agar-agar ve diğer polisakkaritlerde yaygın olarak bulunur. Polisakkaritlerin yapısında bağlı olarak bulunur.

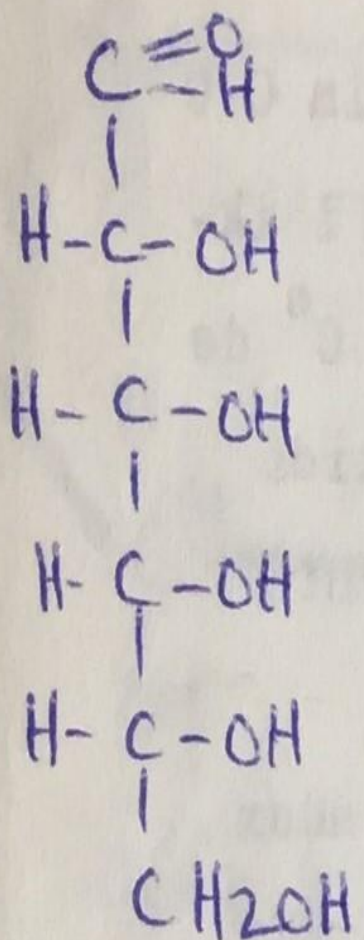


D ve L Galaktozun
piran yapı şekilleri

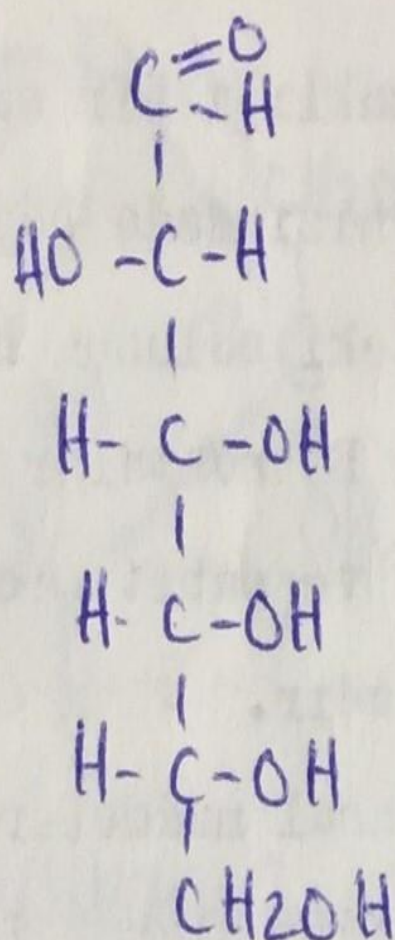
D-Mannoz: D-Glukozun bir başka izomeridir. Serbest olarak pek fazla bulunmaz. Böğürtlen ve frenk üzümü gibi dağ meyvelerinde, bitki zamklarında ve bazı polisakkaritlerde bulunur. Mutaratasyon gösterir. Polarize ışığı sağa çevirir. İndirgendiğinde mannit alkol oluşur.



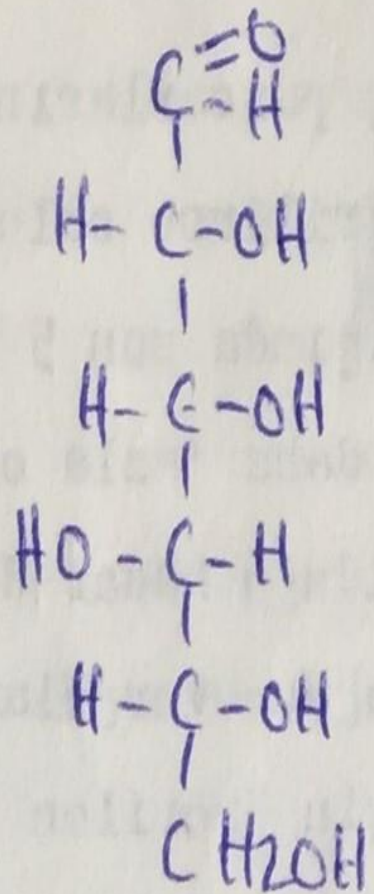
Diger Aldo heksozlar



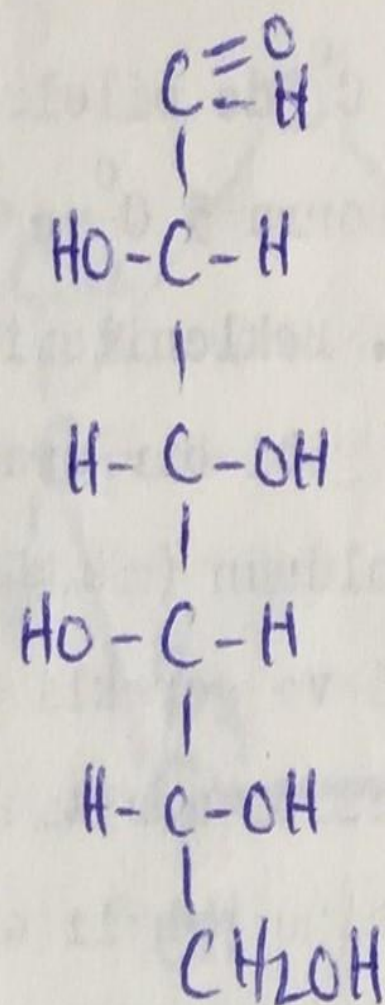
D-Alloz



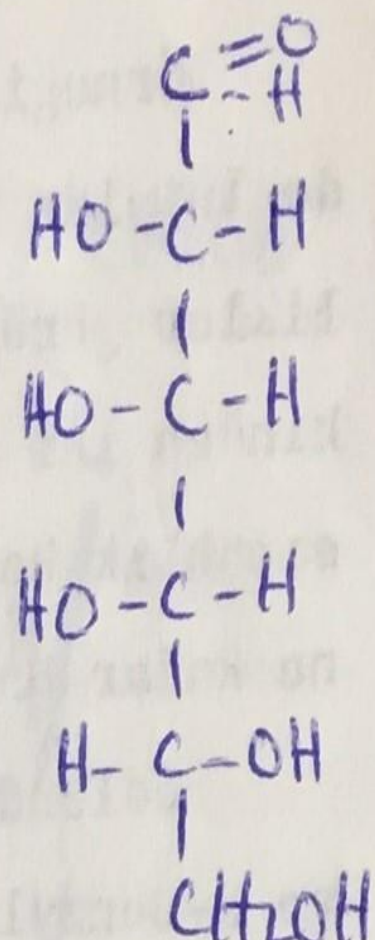
D-Altroz



D-Guloz



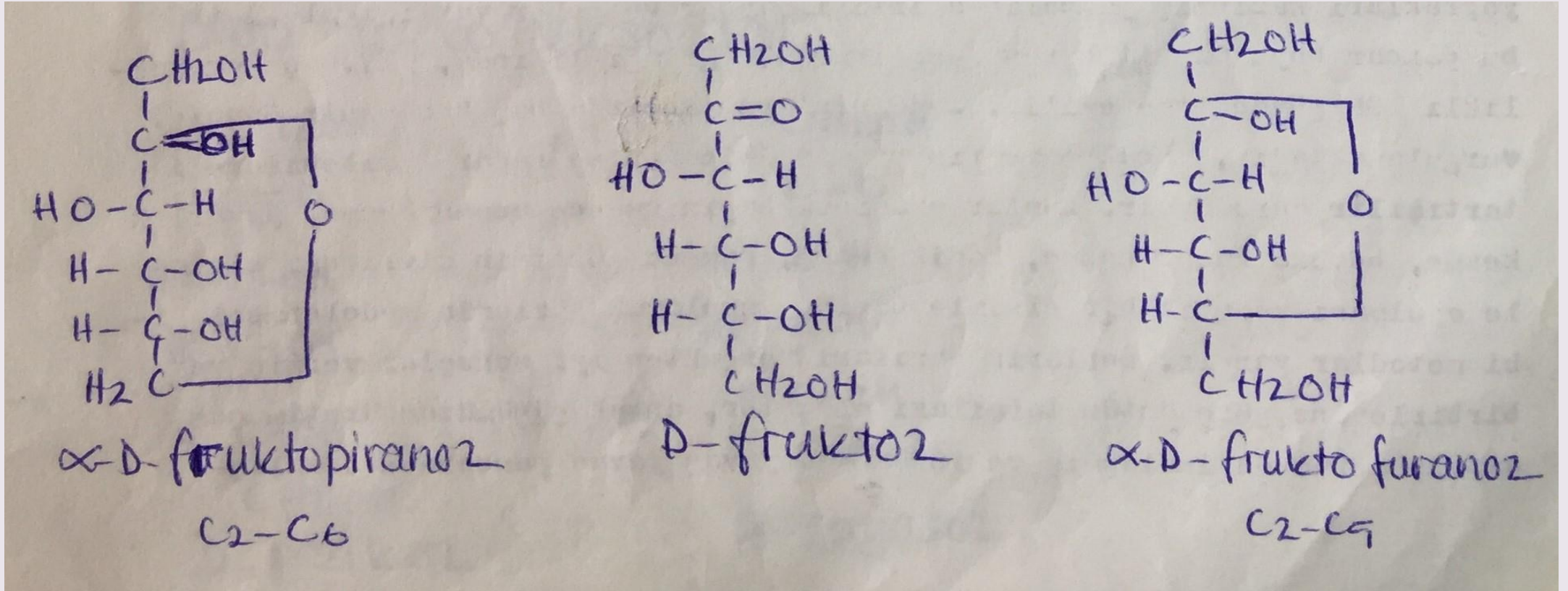
D-idoz

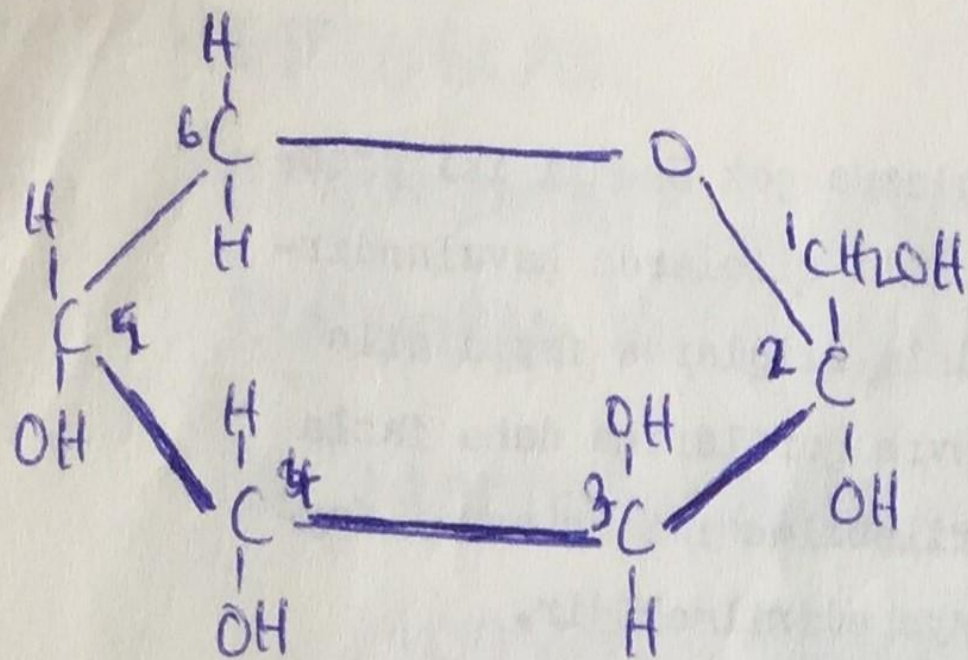


D-Taloz

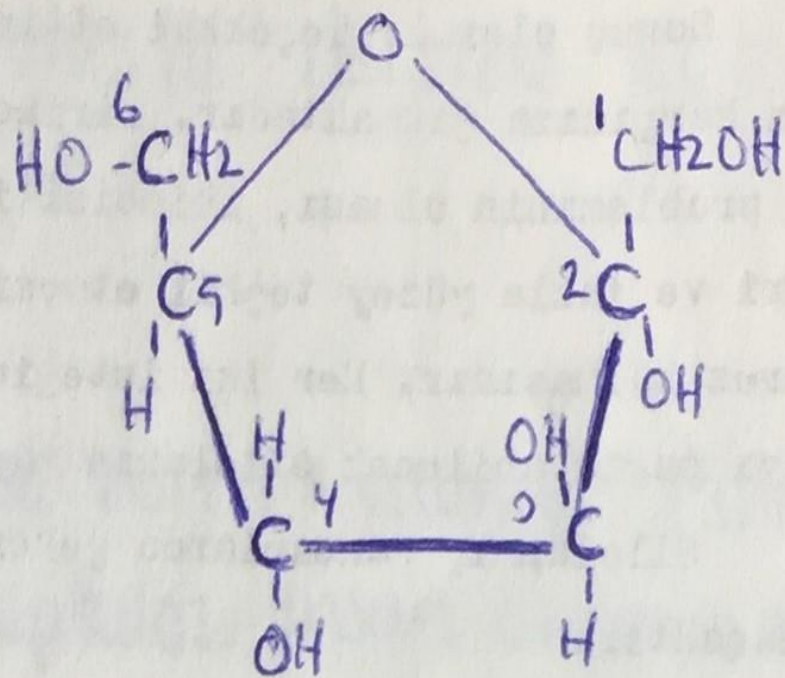
3. Ketoheksozlar

D-Fruktoz: Meyve şekerleri de denir. Hemen hemen tüm bitkilerin yeşil kısımlarında, çiçeklerinde, tüm tatlı meyvelerde ve balda bulunur. Polarize ışığı kuvvetle sola çevirmesinden dolayı serbest fruktoz **piranoz**, bağlı fruktoz ise **furanoz** yapı şeklinde bulunur. Çoğunlukla şeker kamışının hidrolizinden elde edilir. Tadı fazla olduğu için son yıllarda sukroz yerine kullanılmaktadır. Mutaratasyon gösterir. Osazonları oluşturur. Bira miyası ile kolayca fermente olur. İndirgendiğinde sorbit ve mannit alkol oluşur.



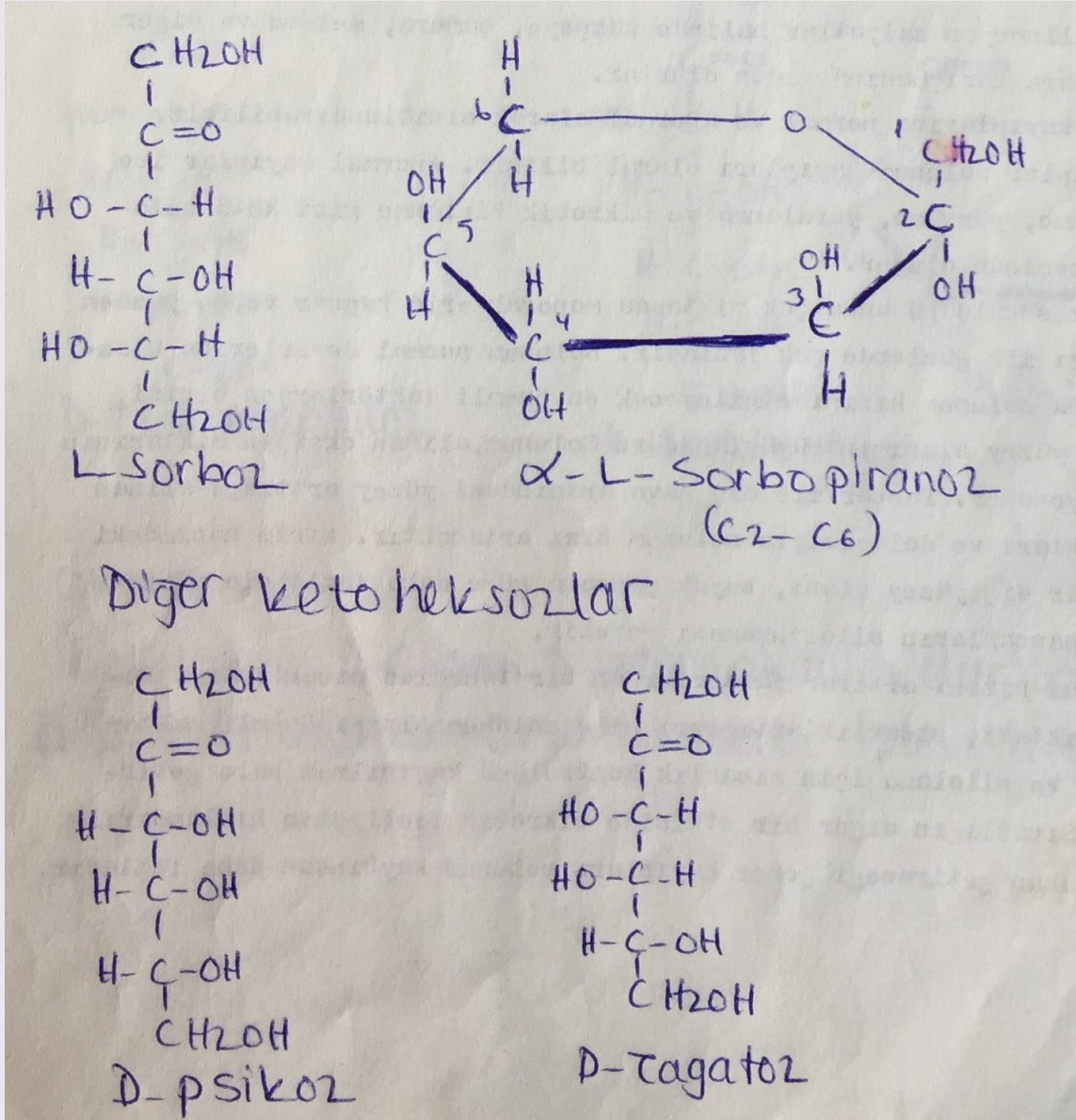


α -D-fruktopiranoz
(C2-C6)



α -D-fruktofuranoz
C2-C4

L-Sorboz: Vitamin endüstrisinde önemlidir. Polarize ışığı sola çevirir. Üvez meyvesinin bakteriyolojik oksidasyonu sonucu sorbit alkolden elde edilir.

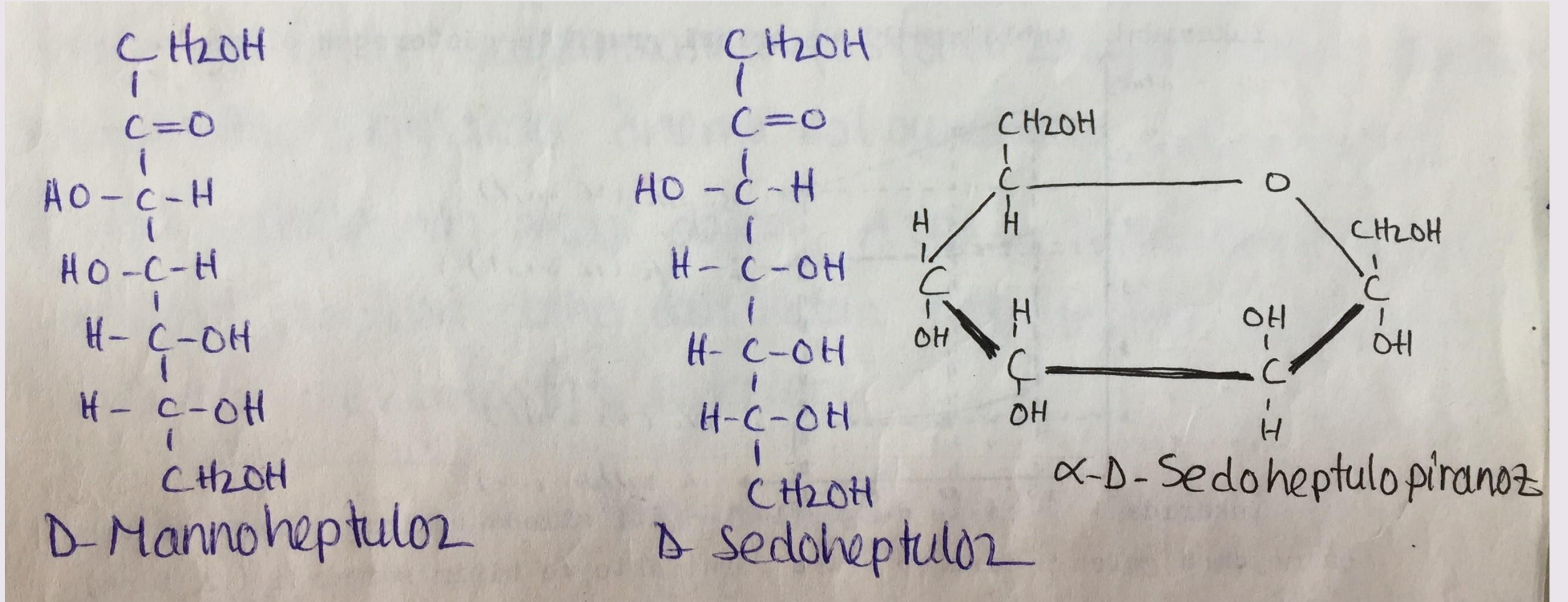


4. Heptozlar

Organizmada 2 heptoz belirlenmiştir. İkisi de ketozdur. Bunlardan birincisi;

D-Mannoheptuloz: Avakado ağacı meyvesinde bolca bulunur. Polarize ışığı sağa çevirir. D-mannoheptuloz insan organizması için kullanılır.

D-Sedoheptuloz: Krassulacean familyası bitkilerde fazlaca bulunur. Polarize ışığı sağa çevirir. Fotosentezde ara ürün olarak önemlidir. İndirgenmesi sonucu Volemit alkol oluşur.



4. Oktozklar

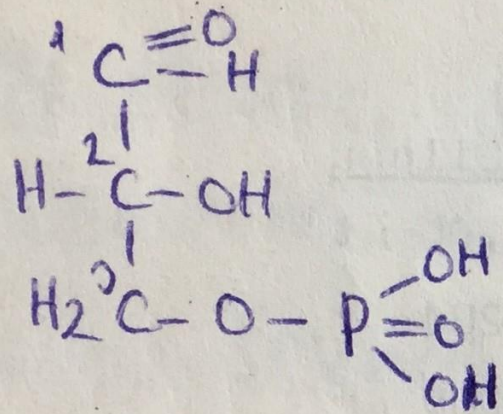
Belirlenen D-Glisero-D-mannooktuloz dur. Avakado ağacında bulunur. Organizmadaki işlevi bilinmemektedir.

MONOSAKKARİT TÜREVLERİ

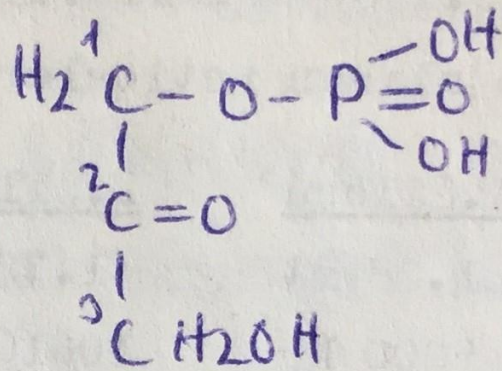
Monosakkaritler çok sayıda hidroksil grup taşırlar. Bu hidroksil gruptan biri ya da birkaçına başka gruplar bağlanmış olabilir ya da bu hidroksil grupları diğer fonksiyonel gruplarla yer değiştirebilir. Böylece yeni maddeler oluşur. Bu şekilde oluşan bileşiklere şeker türevleri denir. Bunlar önemli biyolojik roller oynar. Bunlar;

1. Fosfat Esterleri

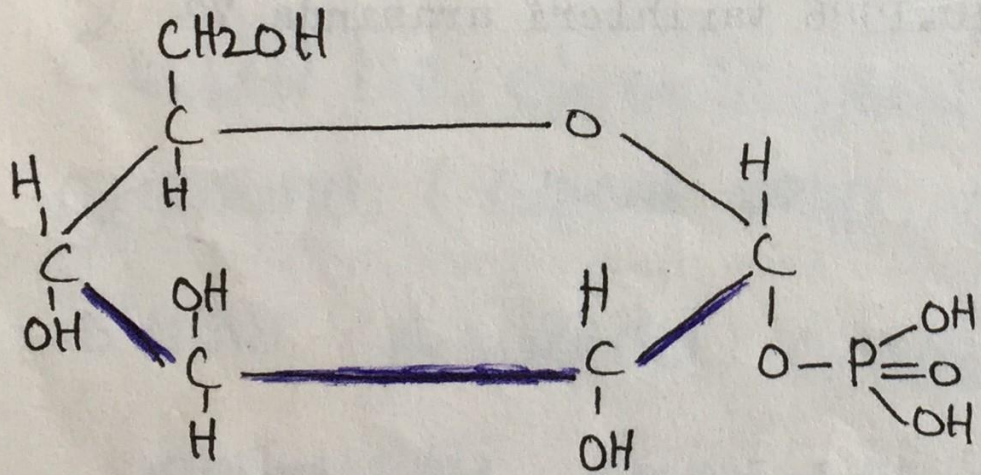
Şekerlerin AMP, ATP gibi fosfatla bağlanmaları ile monosakkaritlerin fosfat esterleri oluşur. Monosakkaritlerin fosfatla bağlanmasına fosforilizasyon denir. Birçok metabolik olaylarda önemli rol oynarlar. Şekerlerin fosfat esterlerinin enerji değeri, ATP nin hidroliziyle oluşan serbest enerjiden daha küçüktür. ATP fosfat vericisidir. Önemli şekerfosfat esterleri bir sonraki slaytta yer almaktadır.



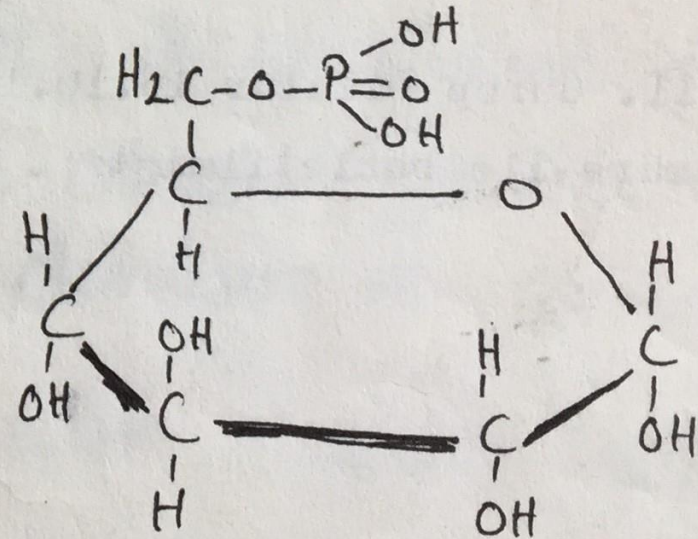
* D-Gliseraldehyd
3 fosfat



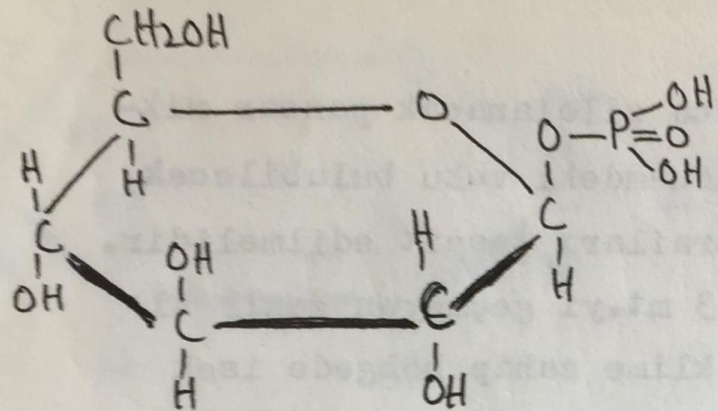
Dihidroksiaseeton-1-fosfat



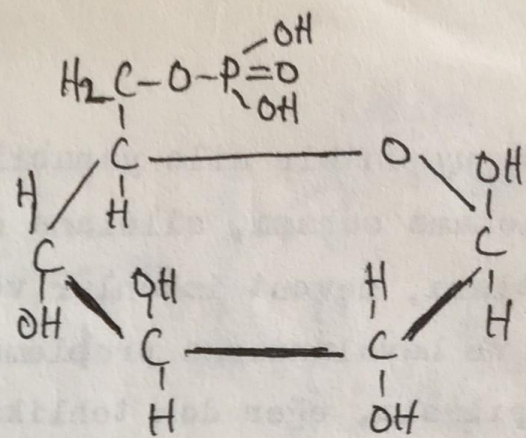
α -D-Glukopiranoz-1-fosfat



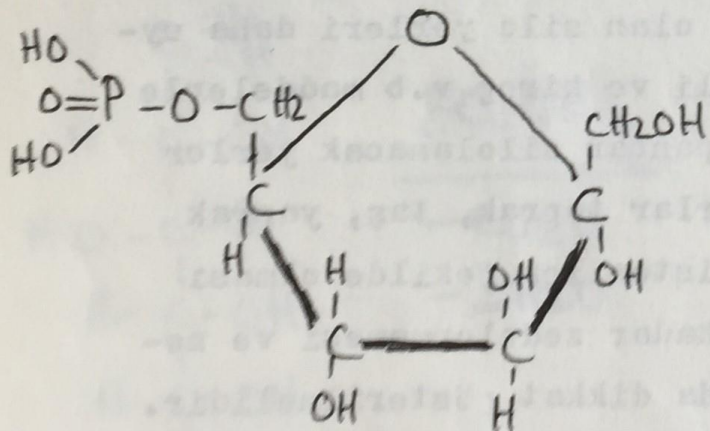
α -D-Glukopiranoz-6-fosfat



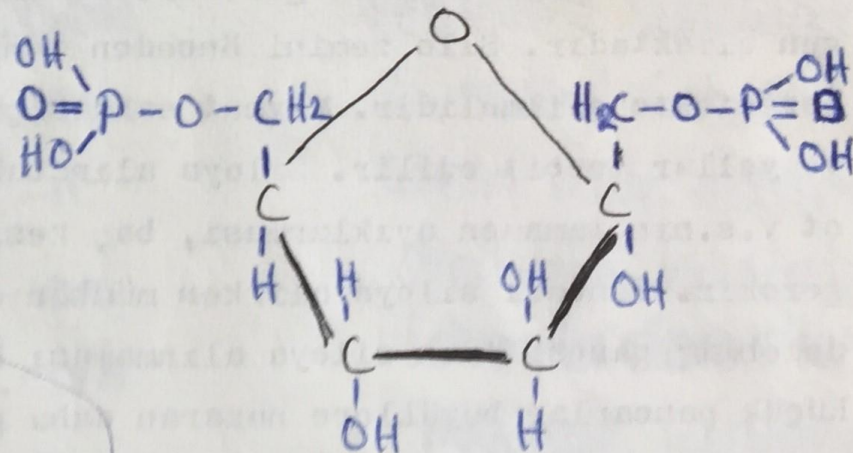
* β -D-Glukopiranoz-1-fosfat



* β -D-Glukopiranoz-6-fosfat



* α -D-Fruktofuranoz-6-fosfat



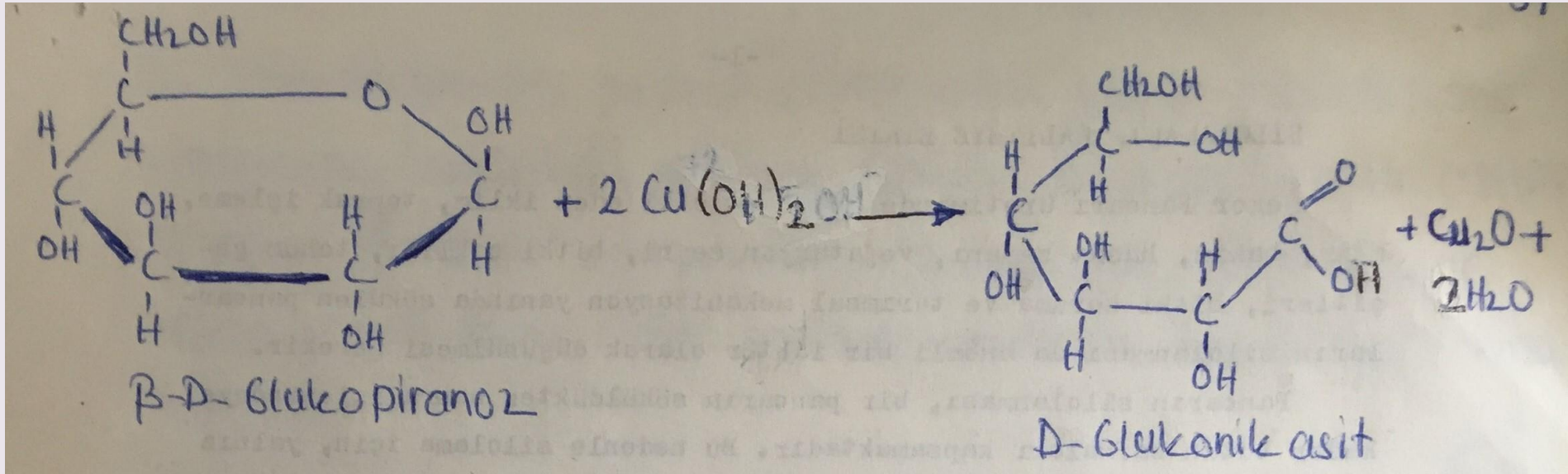
α -D-fruktofuranoz-1-6-di
fosfat

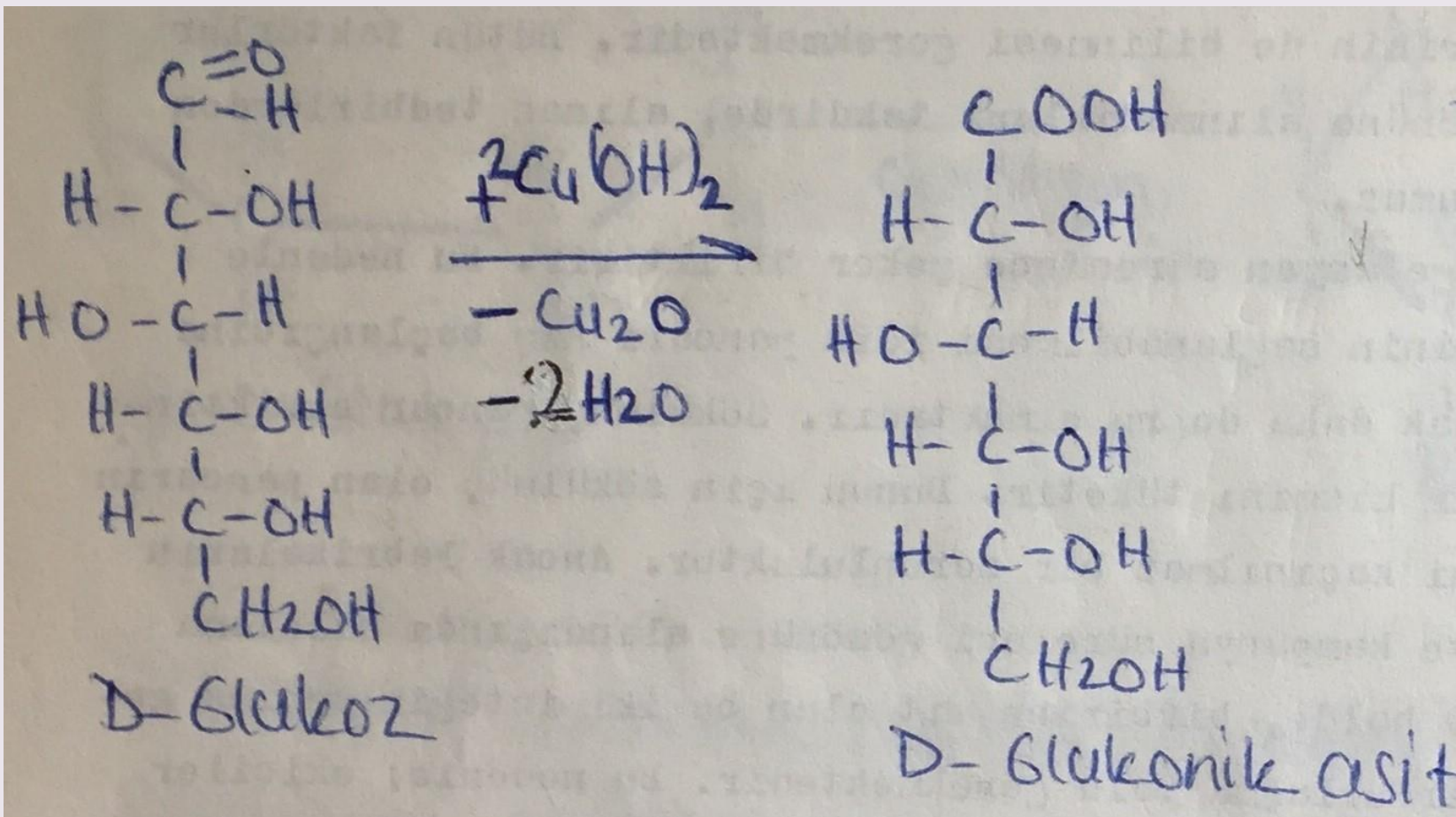
2. Asitler ve Laktonlar

Monosakkaritler kullanılan oksidasyon derecesine bağlı olarak değişik şekillerde okside olabşilirler. Şekerlerin oksidasyon ürünleri ise asitlerdir.

3 ayrı şekilde monosakkaritler okside olabilirler. Bunlar;

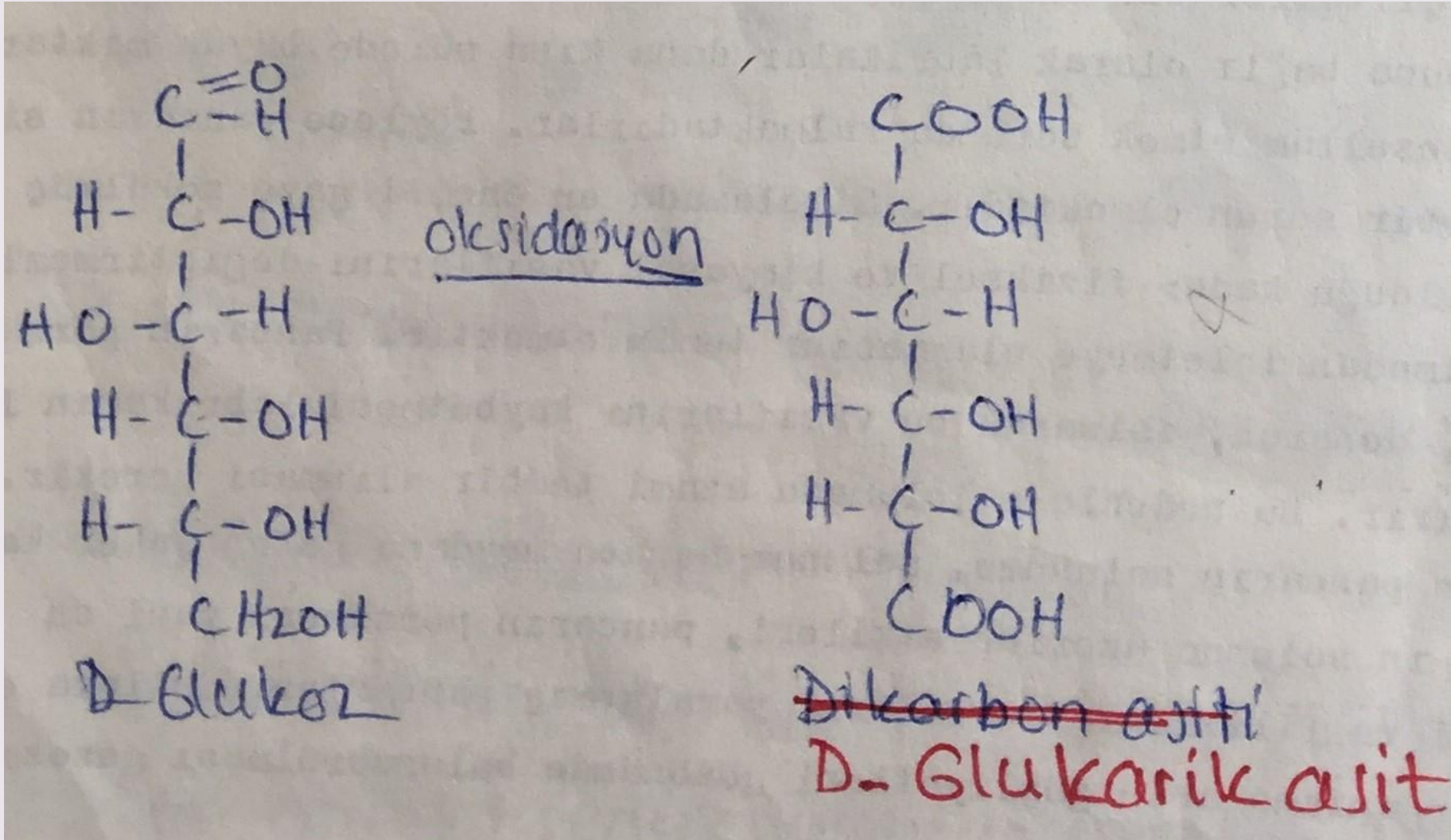
a) Şekerlerin aldehit grubu alkali ile okside olduğunda aldonik asitler oluşur. Örneğin D-Glukozun Cu(II) ile oksidasyonu sonucu aldehit grubu karboksil grubuna (COOH) dönüşür ve Glukonik asit oluşur. Aşağıda glukonik asidin oluşum tepkimesi verilmiştir. Aynı şekilde galaktazdon Galaktonik asit, mannozdan ise mannonik asit oluşur.



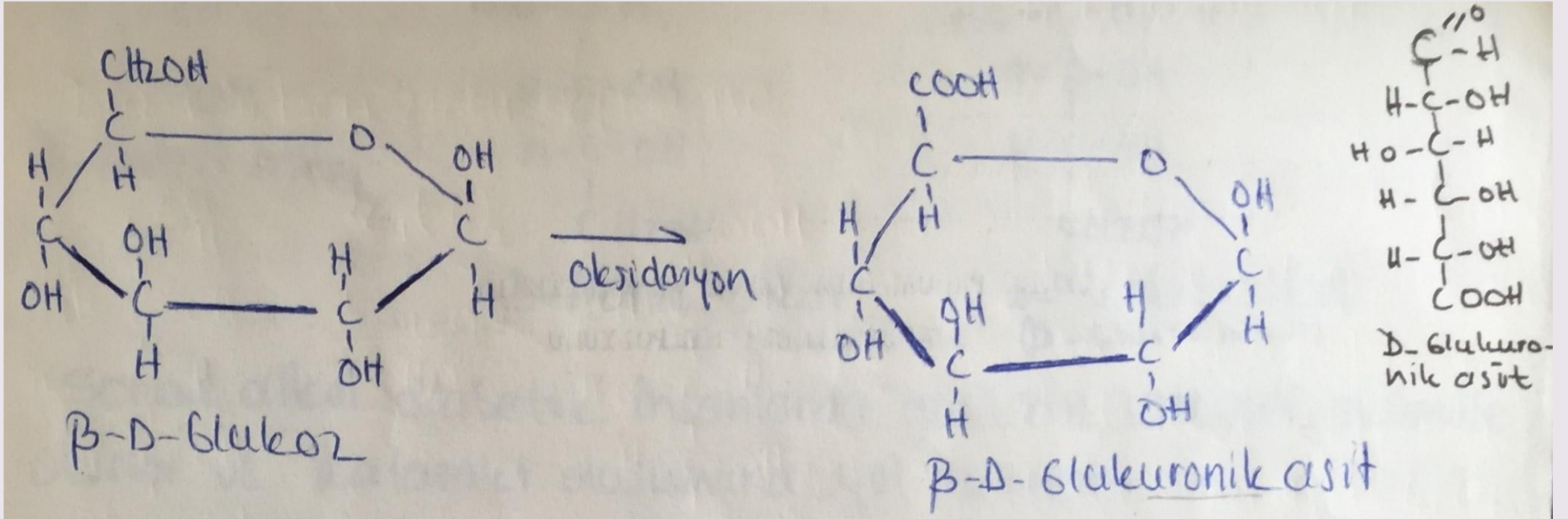


Tepkime sonunda kırmızı renkli Cu_2O çökeltisinin elde edilmesi diabetik hastalarda idrarda şeker belirlenmesinde kullanılan bir yoldur.

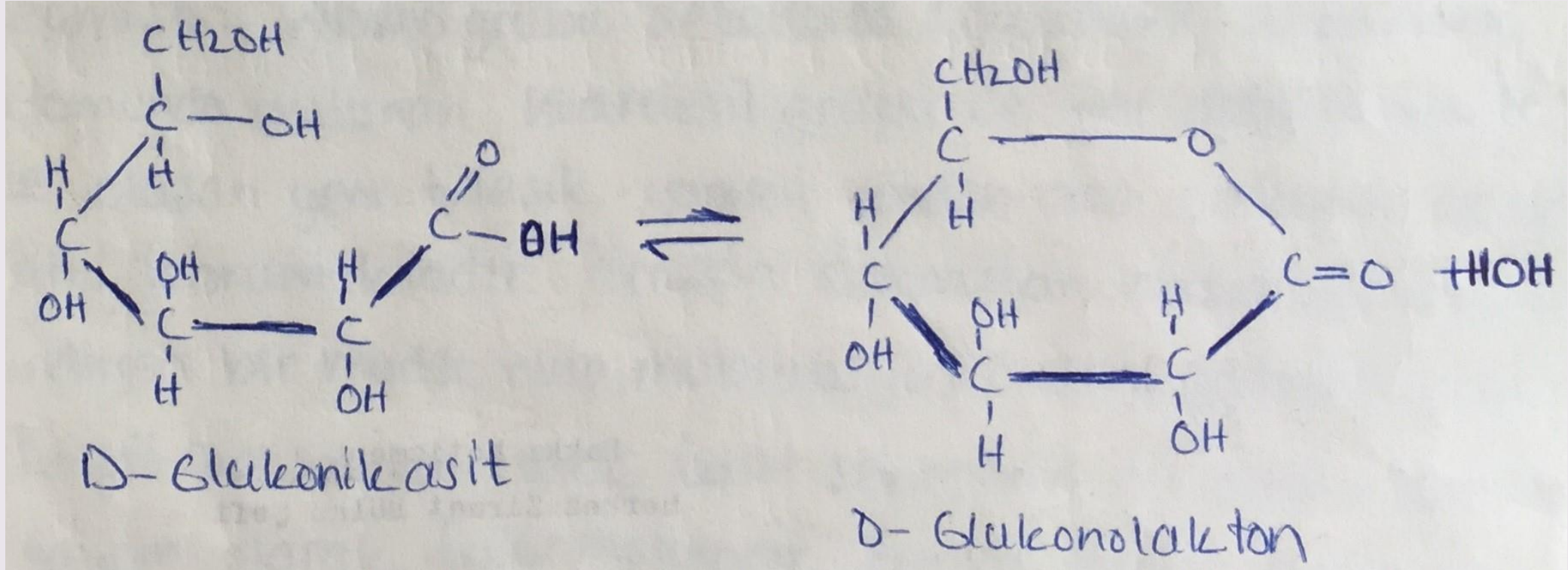
b) Monosakkaritler asitle kuvvetli oksidasyona uğrarsa Aldehit grubu ve Primer alkol grubu okside olarak karboksil grubuna dönüşür ve böylece **ALDARİK** asitleri oluşur.



b) Monosakkaritlerin sadece primer alkol grubu oksidasyona uğrayarak karboksil grubuna dönüşür. Böylece uronik asitler oluşur. Örneğin glukozdan Glukuronik asit oluşur. Uronik asit bazı doğal polisakkaritlerin önemli yapı maddesidir.

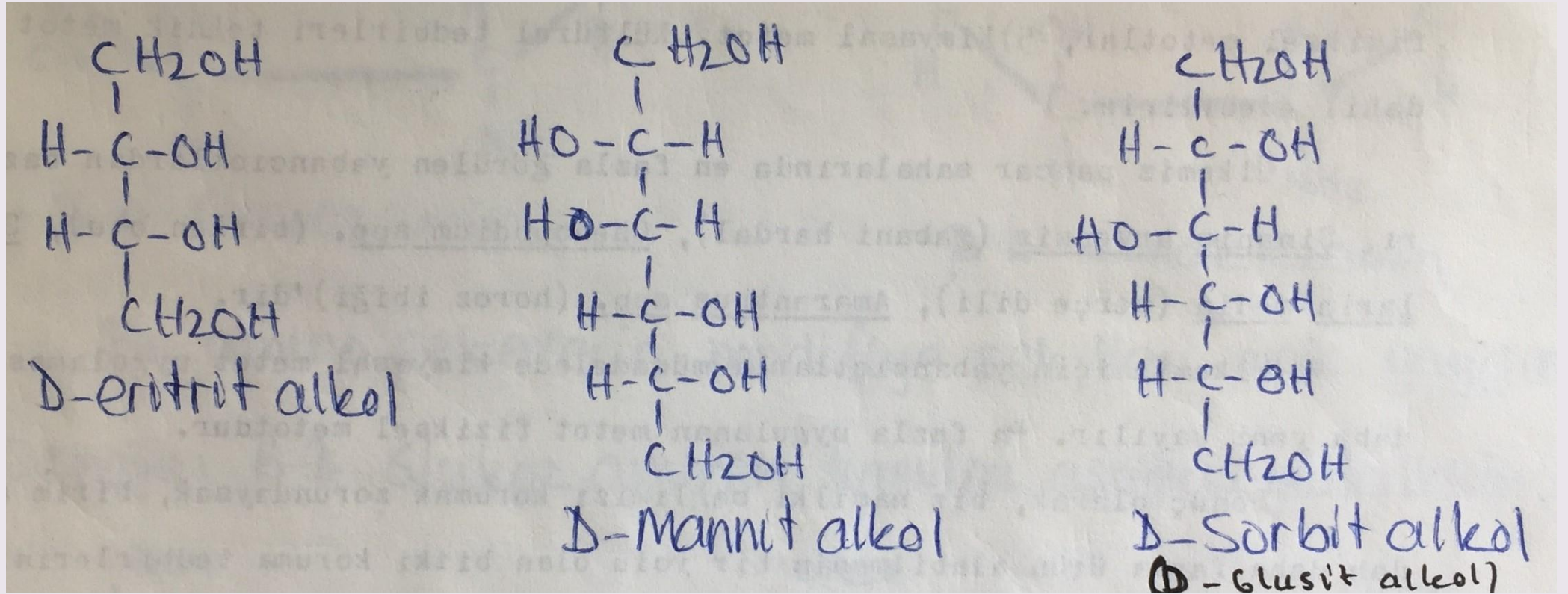


Serbest aldonik asitler örneğin Glukonik asit çözeltide laktonlar ile dengede bulunurlar.



3. Şeker Alkolleri

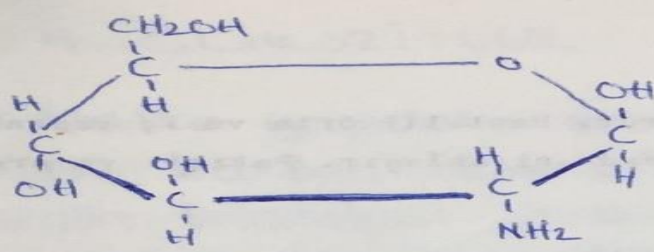
Şekerlerin karboksil grupları (serbest aldehit yada keton grubu) redüksiyona uğrayarak şeker alkolleri olarak adlandırılan polihidroksi bileşikleri oluşturur. Önemli şeker alkolleri D-Eritrit alkol, D-Mannit alkol ve D-Sorbit alkol dür.



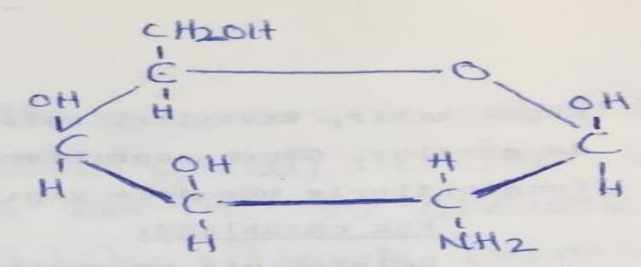
Sorbit alkol diabetik insanlarda gözlerin lensinde akümüle olurlar ve katarakt oluşumuna yol açarlar.

4. Amino Şekerleri

Karbonhidratların bir başka türevleridir. Bu tür şekerlerde monosakkaritin hidroksil grubu yerine amino (-NH₂) grubu geçmiştir. Amino grubu şekerlerde çoğunlukla 2. karbon atomunda bulunan hidroksil grubu ile yer değiştirmekte ve oluşan yeni bileşik yapısal yönden ana şekerin özelliğini korumaktadır. Örneğin glikozadan oluşan glukozamin indirgen bir madde olup, mutarasyon özelliği göstermektedir. Doğal polisakkaritlerde basit şekerlerin iki amino türevleri yaygın olarak bulunmaktadır. Bunlardan bir tanesi **kitin** ve mantarda bulunan **Glukozamin** dir. Diğeri ise **kıkırdakta** bulunan **Galaktozamin** dir. Glukoz amin ve galaktoz amin bitkilerde çoğunlukla β-D-Piranozlar şeklinde bulunmaktadır. Aşağıdaki formülde glukozamin ve galaktozamin in formülleri gösterilmiştir.



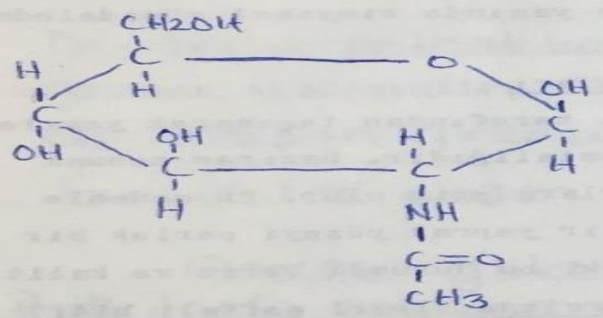
β-D-Glukozaamin



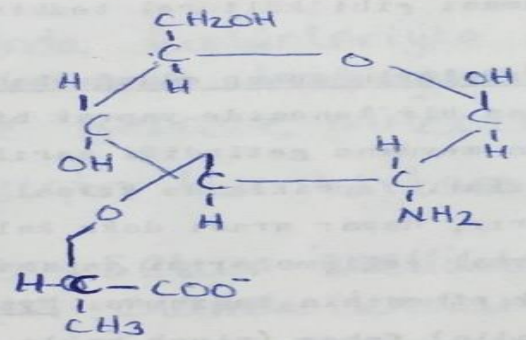
β-D-Galaktozaamin

Bu amino sekerlerin modifiye sekelleri cok yaygindir.

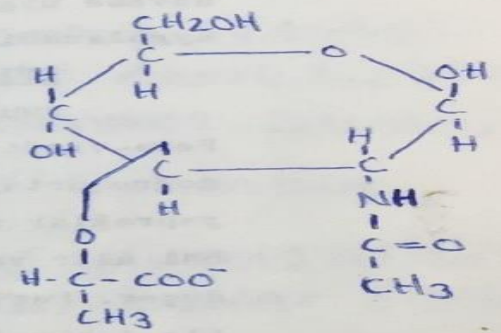
Orneğin β-D-Glukozaaminin türevleri aşağıda gösterildiği gibidir.



β-D-N-Asetilglukozaamin



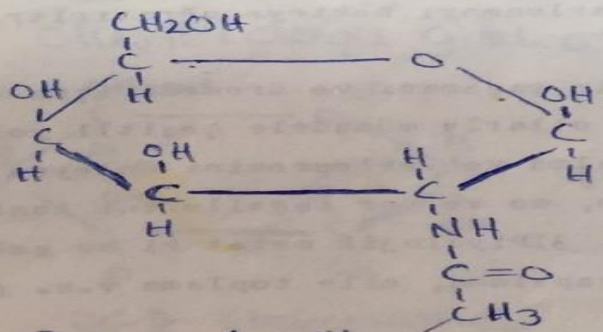
Muramik asit



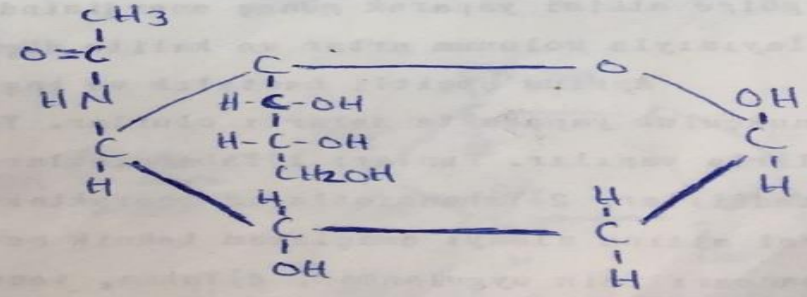
N-Asetil muramik asit

Bu amino seker türevleri birçok doğal polisakaritlerin yapısında önemlidir.

Diğer amino seker türevleri aşağıda verilmiştir (Galaktozaaminden türeyenler)



β-D-N-Asetil galaktozaamin



N-Asetilneuraminik asit (Sialik asit)

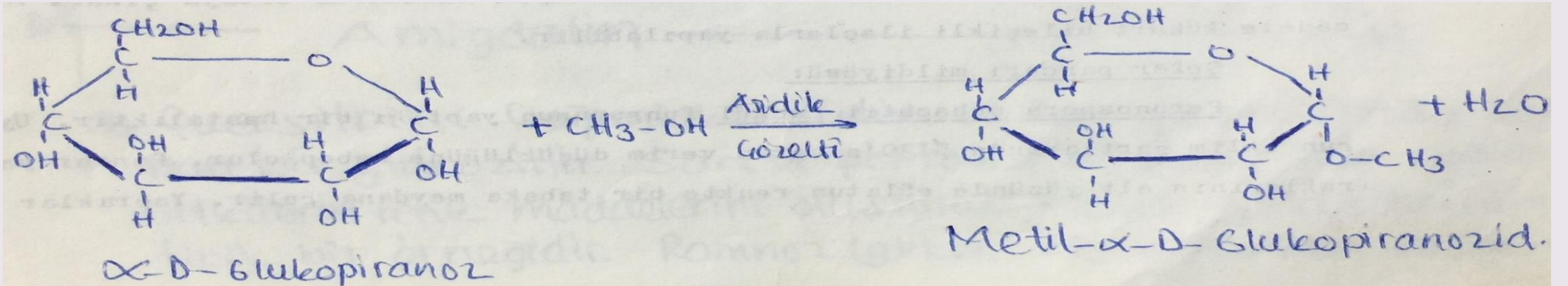
5. Glikozitler

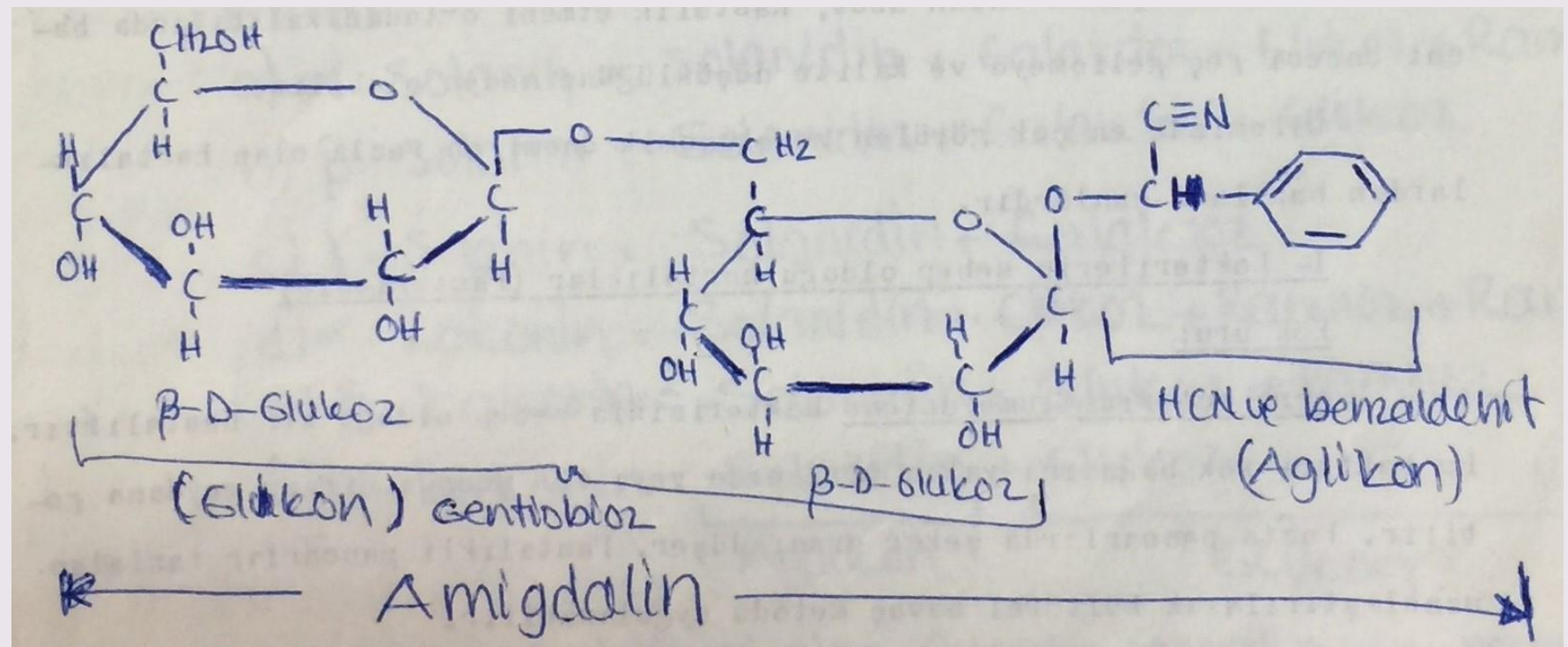
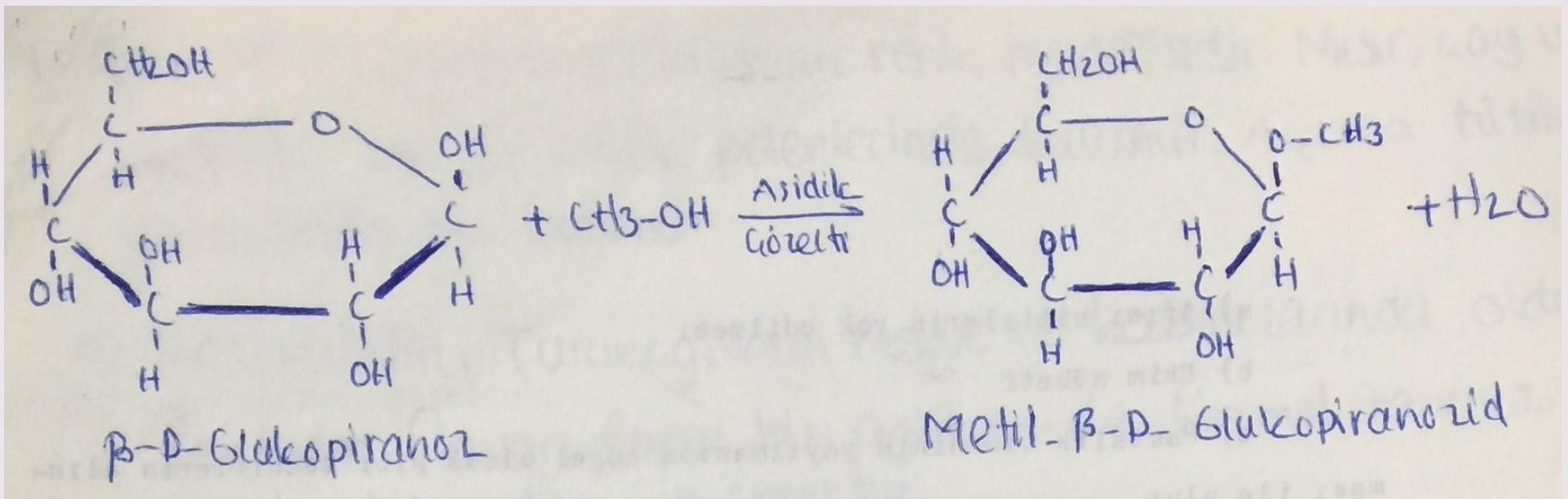
Halka yapıdaki monosakkaritlerin anomerek OH grubu (anomerek karbon atomuna bağlı hidroksil grubu) ile diğer bir bileşigin hidroksil grubu arasında bir mol su çıkararak oluşan yeni bileşige GLIKOZIT denir. Glikozitlerde monosakkarite şeker olmayan bir bileşik bağlanmışsa bu şekilde oluşan glikozitlere gerçek glikozit denir. Glikozitle şeker olan kısma GLIKON, şeker olmayan kısma ise AGLIKON denir.

Di-tri ve polisakkaritlerde birbirleriyle anomerek hidroksil grubu üzerinden su çıkararak bağlanmaktadır. Ancak bu şekilde oluşan glikozitlere gerçek glikozit denmez. Çünkü bu şekilde oluşan bileşigin her iki tarafıda glikondur.

Gerçek glikozitler şeker özelliklerini yitirmişlerdir. Bitkilerde oldukça yaygın olarak bulunurlar. Bunlar özellikle bitkisel boyalarda bulunur. Glikozitler bitkilerde 1.taşıyıcı, 2.boyayıcı, 3.zehirleyici ve 4.koruyucu maddeler olarak kullanılırlar. Glikozitlerin bir bölümü gıda endüstrisinde, bazıları ise ilaç ve tıp alanında kullanılırlar.

En basit glikozit α ve β D Glukopiranozun metil alkolle oluşturduğu glikozittir.





Bitkilerde bulunan önemli glikozitler;

1. **Glikovanilin:** Vanilya meyvelerinde bulunur. Meyvelerin fermentasyonunda Glikosidaz enzimi yardımıyla β -D-Glukoz (Glikon) ve Vanilya (Aglikon) ayrıştır.
2. **Amigdalın:** Şeftali, acı badem, elma, erik, kiraz, kayısı gibi ağaçların meyve, yaprak ve çekirdeklerinde bulunur. Miktar bakımından acı bademde daha fazladır. Fazla miktarda alındığında zehir etkisi yapar. Disakkarit olan Gentiobioz ile Hidrosiyamik asit (HCN) birleşiminden oluşmuştur. (HCN benzaldehitle birlikte gentiobioza bağlıdır)
3. **Quersitrin:** Çoğunlukla tütün ve çay yapraklarında bulunan bir glikozittir. Sarı ve portakal renginde olup, çoğunlukla bitkilerin renk maddelerini oluşturur. Flavon glikozitlerinin tipik bir örneğidir. Ramnoz (glikon) ile aglikondan oluşmuştur.
4. **Quersetin:** Soğan kabuğunun renk maddesidir. Mısır, çay ve şerbetçi otunun çiçek polenlerinde bulunur. Ayrıca tütün yaprağında da bulunur.
5. **Hesperidin:** Turunçgillerin meyve kabuklarında oldukça fazladır. Flavon türevi bir aglikon ile bir mol ramnoz ve bir mol glukozdan oluşmuştur.
6. **Sinigrin:** Siyah hardal da ve bayır turbu köklerinde bulunur. Yapısında kükürt bulunan bir glikozittir.

7. **Siralbin:** Beyaz hardal da bulunur. Kükürt içeren diğer bir glikozittir.

8. **Solanin:** Patates yumrularında ve filizlerinde bulunur. Solanin aglikonu aynı fakat glikonu farklı olan altı adet solanin türevi glikozit bulunmuştur. Bu glikozitler tıp alanında oldukça çok kullanılan kalp glikozitleridir. Bu tür glikozitler aynı zamanda patates alkoloitleridir. Bunlar;

a) α -Solanin: solanidin+galaktoz+glikoz+ramnoz

b) β -Solanin: solonidin+galaktoz+glikoz

c) γ -Solanin: solanidin+galaktoz

d) α -Kakonin: solanidin+glukoz+ramnoz+ramnoz

e) β -Kakonin: solanidin+glukoz+ramnoz

f) γ -Kakonin: solanidin+glukoz

9. **Akubin:** Süsü bitkisi olan Aucuba japonica nın meyve, yaprak ve tohumlarında bulunur. Bir molekül glukoz ile furan halkası taşıyan bir aglikondan oluşmuştur.

10. **Saponin:** At kestanesinde ve susamda bolca bulunur.

11. **Absintin:** Oldukça acı tadı olan bir glikozittir.

12. **Ouabain:** Hücre duvarında Na⁺ ve K⁺ iyonları pompalayarak elektrolit dengeyi bozar ve enzim etkinliğini inhibe eder.

2. POLİSAKKARİTLER

2.1. Oligosakkaritler

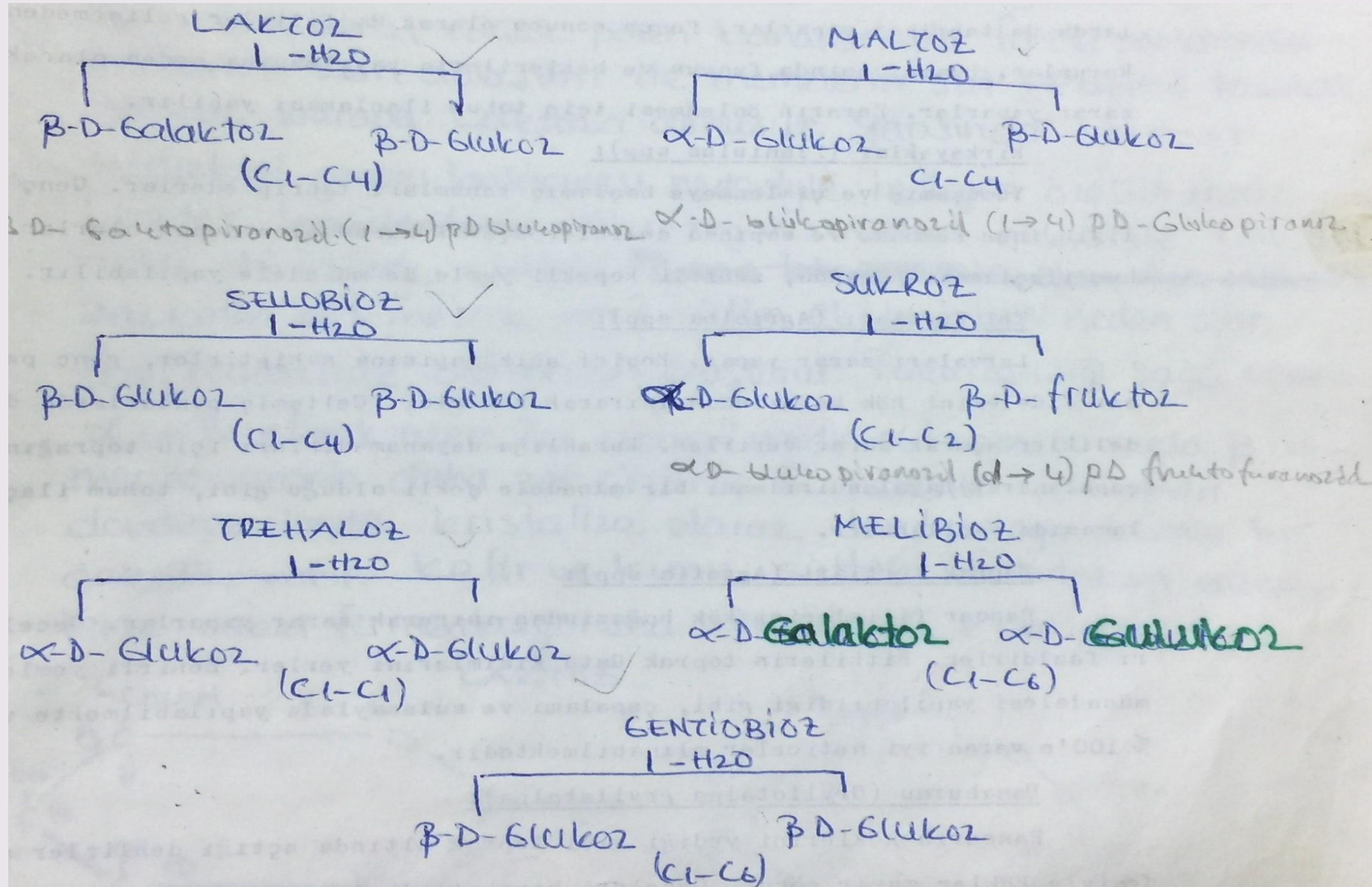
Yapısında 2-8 arasında monosakkarit içeren karbonhidratlara Birinci kademede polisakkaritler veya oligosakkaritler denir. Oligo sözcüğü latince az anlamına gelmektedir. Oligosakkaritler oluşurken, oligosakkariti oluşturan monosakkarit sayısının bir eksiği kadar su molekülü çıkar. Örneğin aynı veya değişik iki monosakkarit glikozidik bağla bağlanarak disakkariti oluştururken yapıdan bir mol su çıkar. Organizmada önemli olan oligosakkaritler di, tri, tetra ve penta sakkaritlerdir.

2.1.1. Disakkaritler

İki molekül monosakkaritin bir mol su ayrılarak glikozidik bağla bağlanmasıyla oluşan şekerlerdir. Monosakkaritler gibi tatlı maddelerdir. Bazıları indirgen özelliktedir. Kapalı formülleri $C_{12}H_{22}O_{11}$ olan diakkaritlerden suyun ayrılması üç ayrı şekilde olmaktadır. Bu nedenle de farklı sayıda disakkaritler oluşmaktadır. Disakkarit oluşurken yapıdan suyun ayrılması;

- a) Bir monosakkaritin anomeric hidroksil grubu ile diğer monosakkaritin dördüncü karbon atomuna bağlı alkol hidroksili arasından bir mol su çıkar. (Örnek: Laktoz, maltoz ve sellobioz (C_1-C_4 bağı))
- b) Her iki monosakkaritin anomeric hidroksil grubu arasından bir mol su çıkar. (Örnek: Sakkaroz ve trehaloz (C_1-C_2, C_1-C_1))
- c) Birinci monosakkaritin anomeric hidroksil grubu ile ikinci monosakkaritin altıncı karbon atomuna bağlı alkol hidroksili arasında bir mol su çıkar. Örnek: Melibioz ve Gentiobioz. (C_1-C_6)

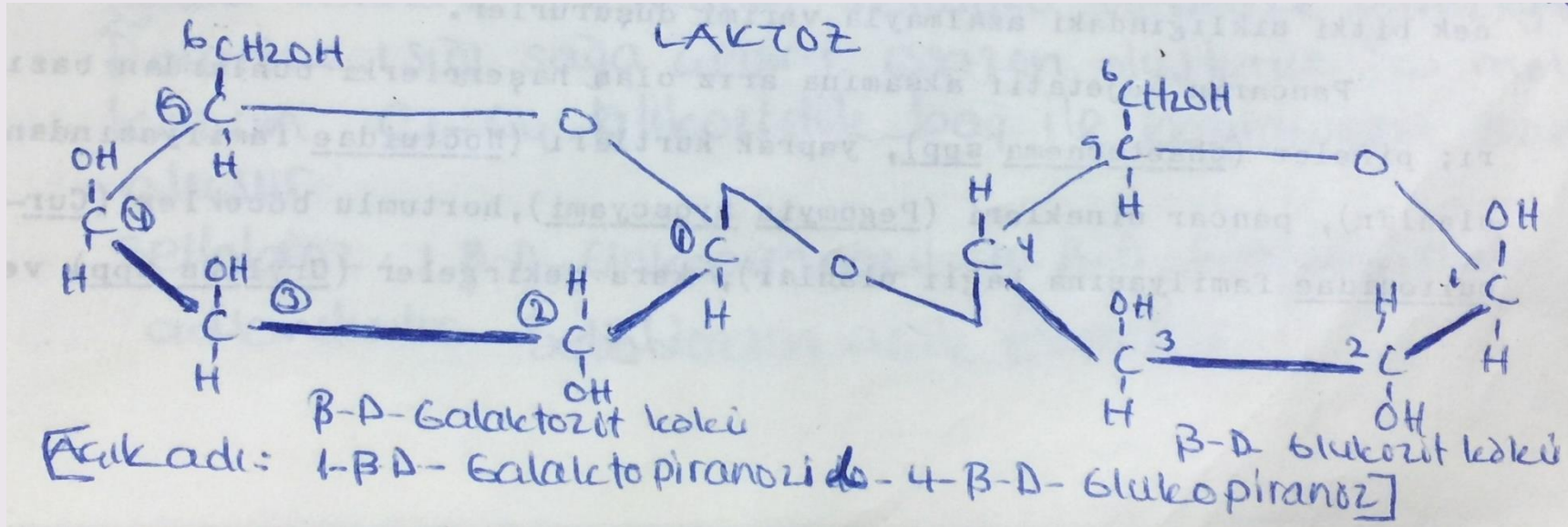
Bu şekilde oluşan disakkaritlerden a ve c grubundakiler indirgen, b grubundakiler ise indirgen olmayan özelliktedir. Önemli disakkaritler aşağıdaki şekillerde hidrolize olurlar.



Disakkaritlerin hidrolizinden de görülebileceği gibi, bazı disakkaritler aynı monosakkaritlerden oluşmuşlardır. Maltoz, sellobioz, trehaloz ve gentiobiozda olduğu gibi. Bazıları ise farklı monosakkaritlerden oluşmuşlardır. Laktoz, sukroz ve melibozda olduğu gibi. Disakkaritlerin oluşumundaki farklılık buradadır. Yani, aynı monosakkaritten farklı disakkaritin oluşmasında ya monosakkaritlerin farklı izomerlerinin (α ya da β) bağlanması, ya da aynı monosakkaritlerin farklı glikozidik bağla bağlanmaları etkili olmaktadır.

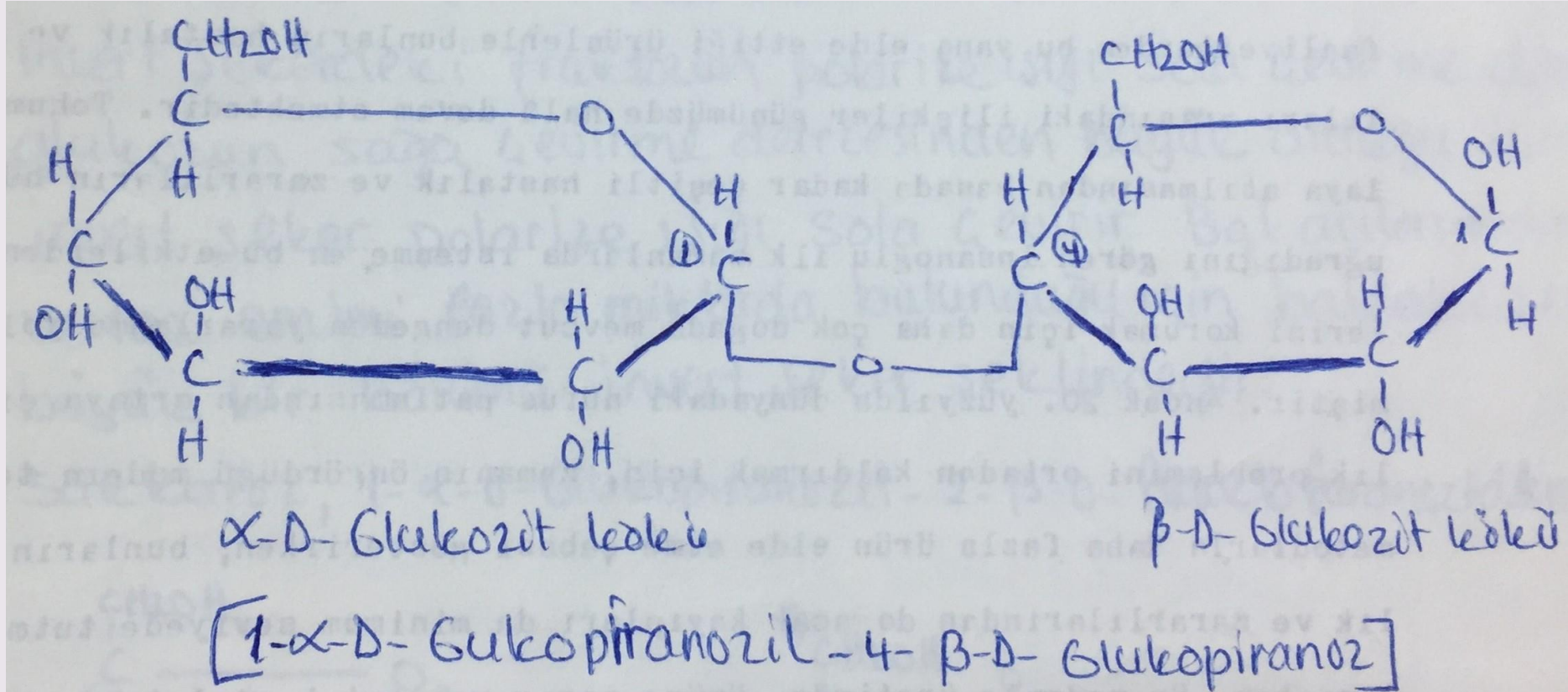
Önemli Disakkaritler

Laktoz: Buna süt şekeri de denir. Hayvan sütü ile bazı bitkilerin çiçek polen kanallarında fazla miktarda bulunur. Kan dolaşımı ile memelilerin süt bezlerine taşınan glukoz burada Laktoza dönüşür. Yapısında serbest hidroksil grubu bulunması nedeniyle indirgen özelliktedir. Laktoz mikroorganizmaların etkisiyle laktik aside dönüşerek sütteki kazeinin çökmesine yani süütün ekşimesine neden olur. Fenil hidrazinle osazonları oluşturur. Polarize ışığı sağa çevirir. α ve β olmak üzere iki izomeri vardır. α izomeri suda β izomerine oranla daha zor çözünür. Bu nedenle α izomeri dondurmalarda kristalize olarak dondurmaya kumlu bir özellik verir. Kefir ve kıymız sütteki laktozun enzimlerle alkol fermentasyonuna uğratarak elde edilir.

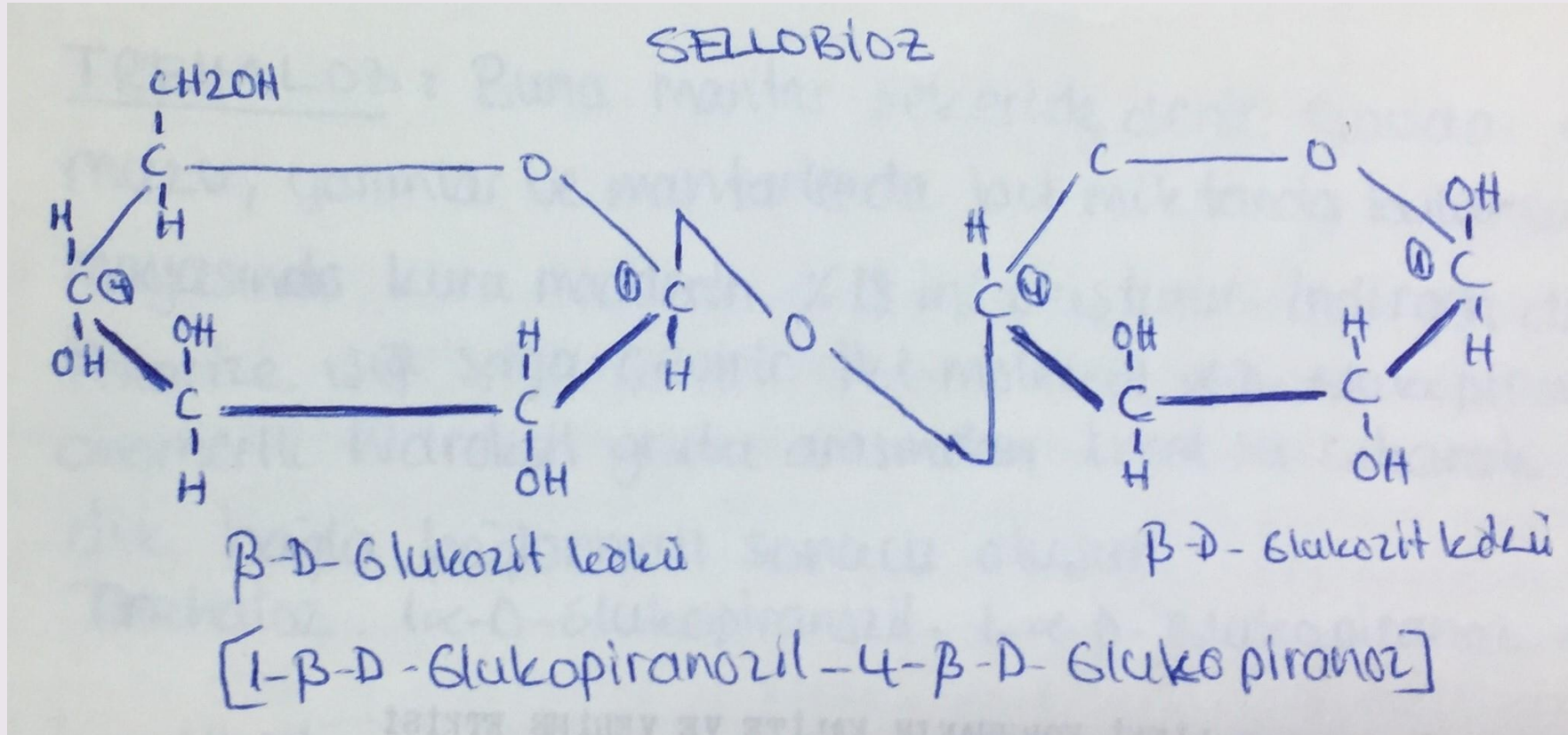


Laktoz, β -D Galaktopiranozun anomeric hidroksil grubu ile β -D Glukopiranozun 4. karbon atomuna bağlı alkol hidroksili arasından bir mol su çıkararak glikozidik bağla bağlanması sonucu oluşur. Laktoz β -D Galaktopiranozil (1 \rightarrow 4) β -D Glukopiranoz olarak isimlendirilir.

Maltoz: Buna malt şekeri de denir. Bitkisel amilaz enziminin nişastayı hidrolize etmesi sonucu oluşabileceği gibi, çimlenmiş arpa ile hububatlardaki nişatanın hidroliziyle de elde edilir. Maltoz asitlerle reaksiyona girdiğinde glukozu parçalanır. Polarize ışığı sağa çevirir. Osazonları oluşturur. İndirgen özelliktedir. Maltoz enzimi ile glukozu parçalandıktan sonra bira mayası ile fermentasyona uğrar. Maltoz, α -D Glukopiranozun anomeric hidroksil grubu ile β -D Glukopiranozun 4. karbon atomuna bağlı alkol hidroksili arasından bir mol su çıkararak glikozit bağla bağlanması sonucu oluşmaktadır. Maltozun açık formülü

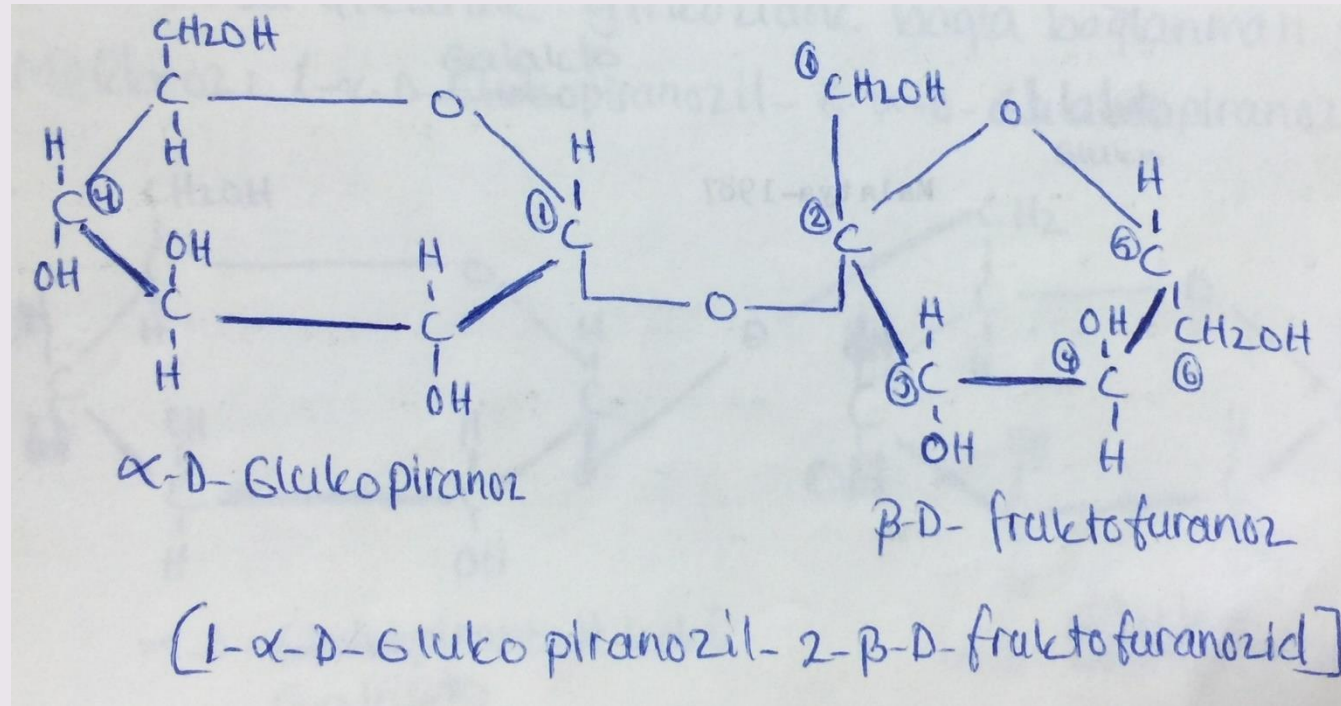


Sellobioz: Doğada serbest olarak bulunmaz. Asitlerin ya da selülagaz enziminin selülozu hidrolize etmesiyle oluşur. Polarize ışığı sağa çevirir. Osazon oluşturur. İki mol β -D Glukozun C1-C4 glikozidik bağ ile bağlanması sonucu oluşur. Sellobioz 1- β -D Glukopiranozil-4- β -D Glukopiranoz olarak da adlandırılır. Sellobiozun açık formülü



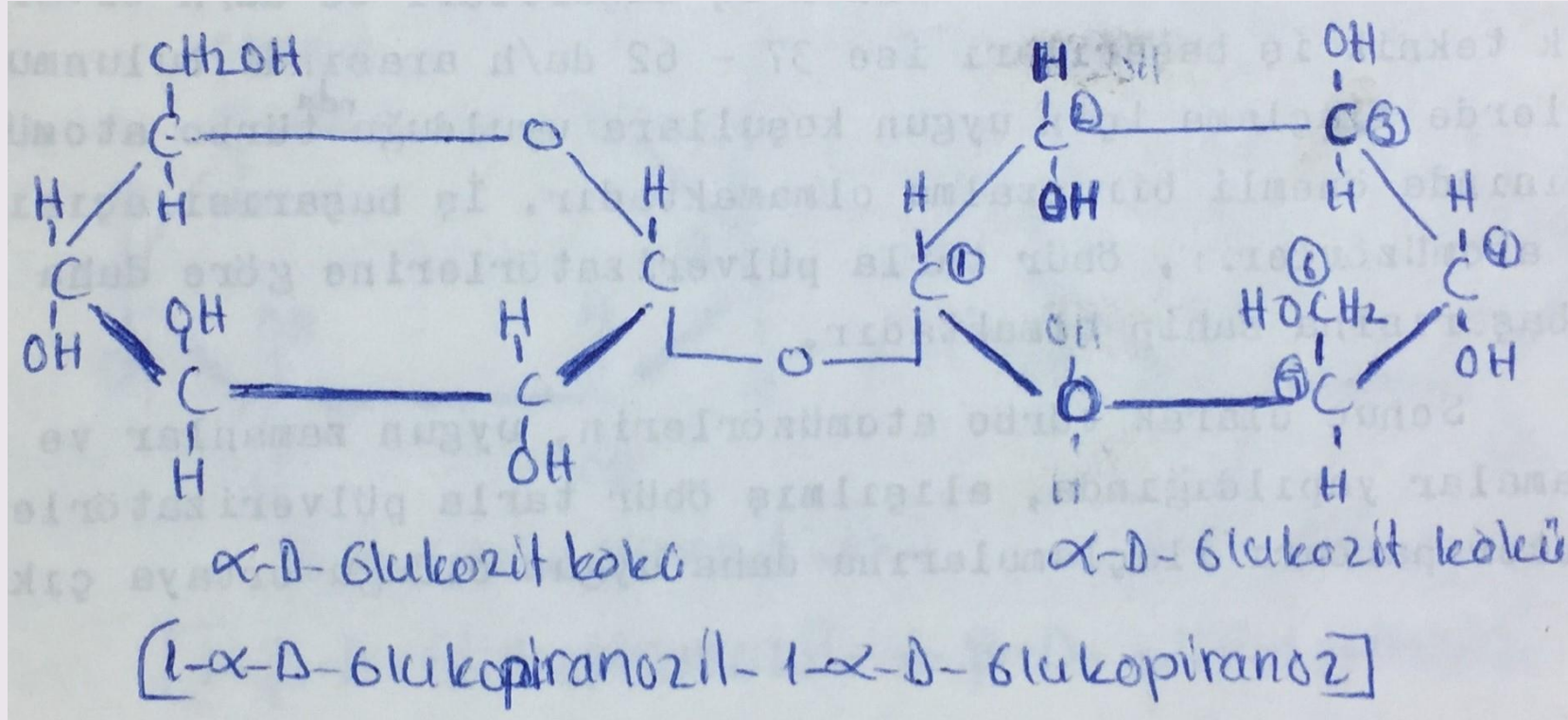
Sukroz: α -D- Glukopiranoz ile β -D-Fruktofuranozun anomerik hidroksil grupları arasından bir mol su çıkararak glikozit bağla bağlanması sonucu oluşur. İndirgen değildir. Osazon oluşturmaz. Şeker pancarı ve şeker kamışı bitkilerinin yaprak, gövde ve tohumlarında bulunur. Polarize ışığı sağa çevirir. Asitlerle ya da intervaz enzimi ile hidrolize edilirse glukoz ve fruktoz karışımı olan şeker elde edilir. Bu şekere invert şeker denir. İvert şekerdeki fruktozun polarize ışığı sola çevirme derecesi glukozun sağa çevrilme derecesinden büyük olduğu için invert şeker polarize ışığı sola çevirir. Bal arılarında intervaz enzimi fazla miktarda bulunduğu için baldaki şekerin büyük bir bölümü invert şeker şeklindedir.

Sakkaroz, 1- α -D-Glukopiranozil-2- β -D-Fruktofuranozidtir.



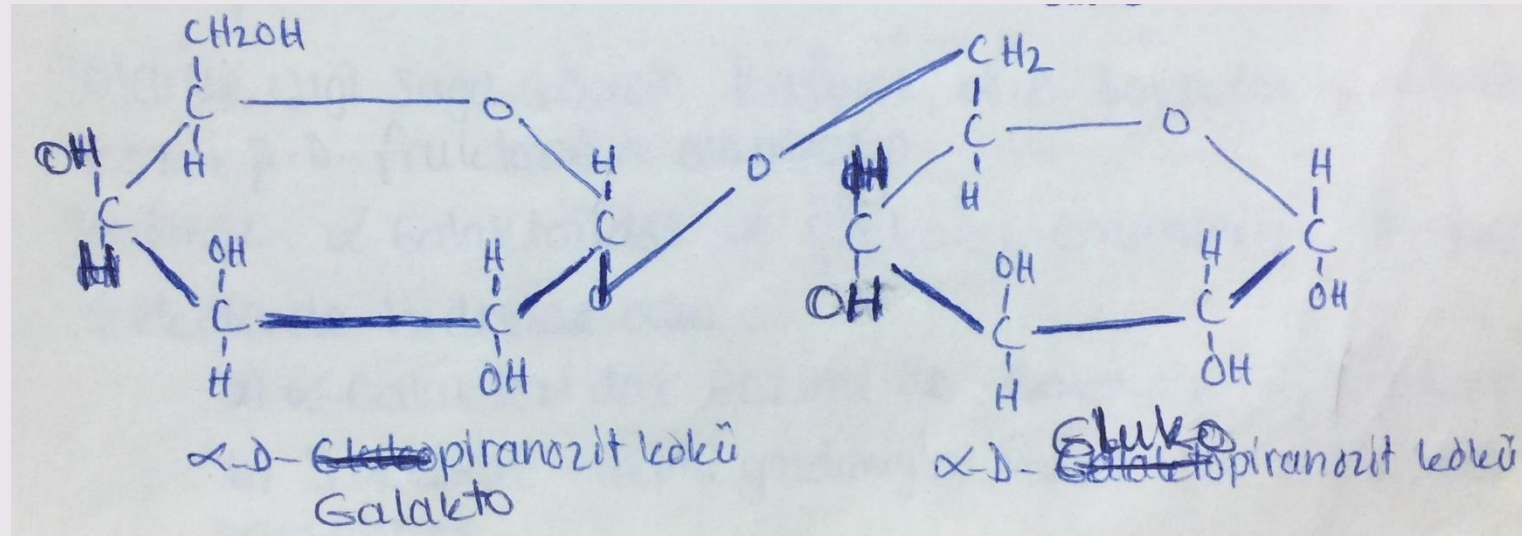
Trehaloz: Buna mantar şekeri de denir. Çacdar mahmuzu, yosunlar ve mantarlarda bol miktarda bulunur. Ekmek mayasında kuru maddenin % 18'ini oluşturur. İndirgen değildir. Polarize ışığı sağa çevirir. İki molekül α -D-Glukopiranozun anomeric hidroksil grubu arasından 1 mol su çıkarak glikozidik bağla bağlanması sonucu oluşur.

Trehaloz, 1- α -D-Glukopiranozudur.

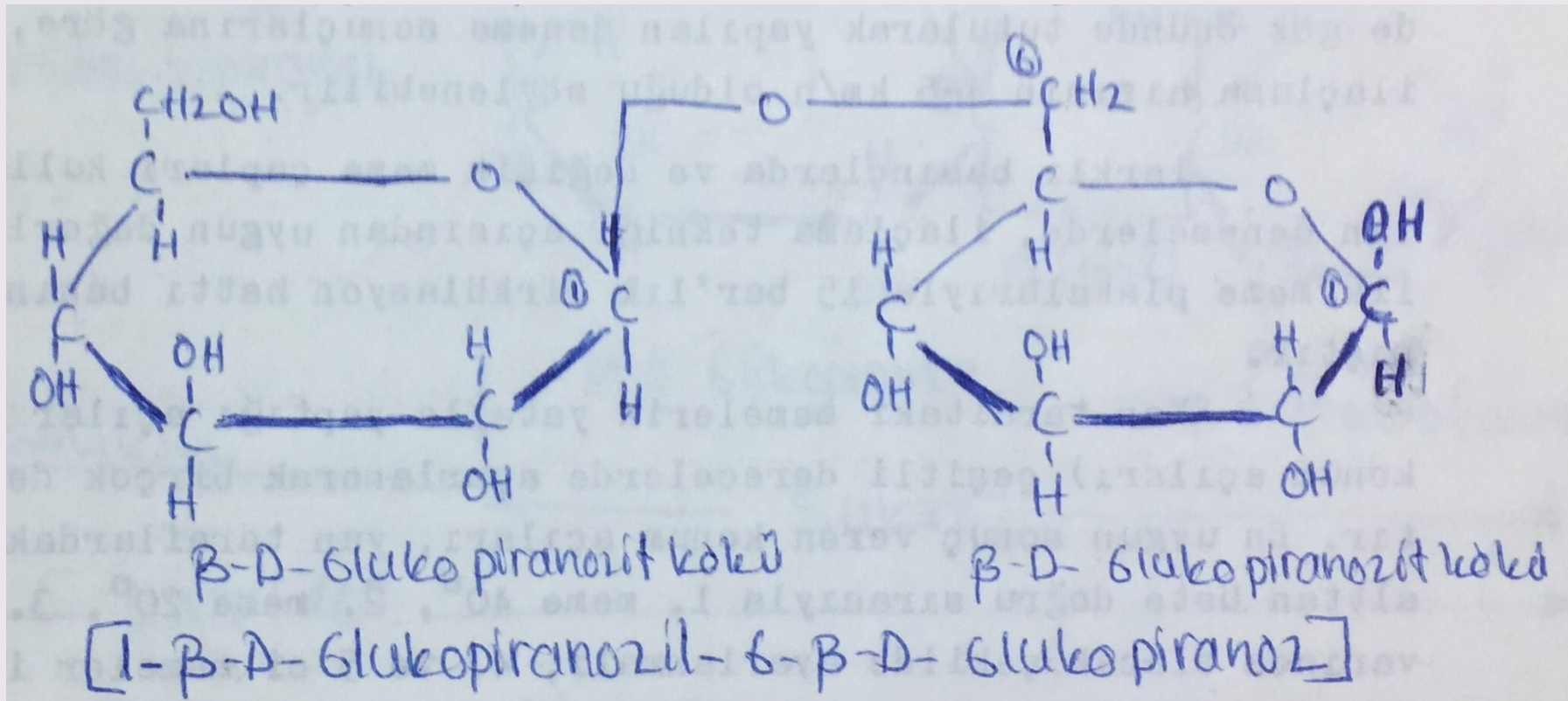


Melibioz: Bir trisakkarit olan rafinozun yapısında ve bazı bitki özsuvarında bulunur. Serbest olarak kurtboğan (*Aconitum napellus*) bitkisi kökünde oldukça fazla bulunmaktadır. İndirgen özellikte olup, mutaratasyon gösterir. α -D-Galaktopiranozun anomeric hidroksil grubu ile α -D-Glukotozun 6. karbon atomuna bağlı alkol hidroksili arasından bir mol su çıkararak glikozidik bağla bağlanması sonucu oluşur.

Melibioz, 1- α -D-Galaktopiranozil-6- α -D-Galaktopiranoz dur.



Gentiobioz: Bir glikozit olan amigdalinin yapısında bulunur. Acı badem bitkisi meyvesinde ve çekirdeklerinde bolca bulunur. İndirgen özelliktedir. β -D-Glukopiranozun anomerik hidroksil grubu ile β -D-Glukopiranozun 6. karbon atomuna bağlı alkol hidroksili arasından bir mol su çıkararak glikozidik bağla bağlanması sonucu oluşur.



2.1.2. Trisakkaritler

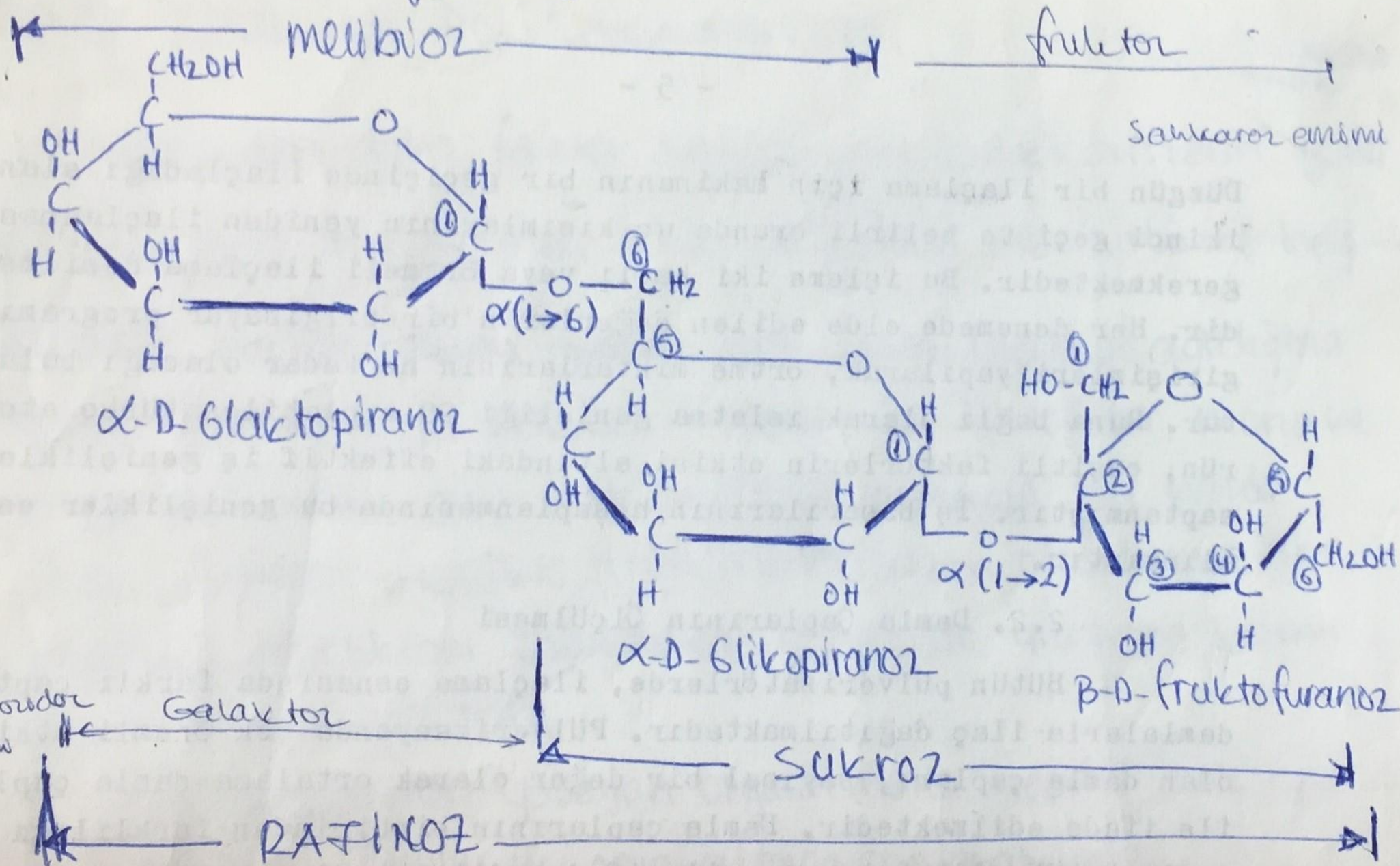
3 mol monosakkaritin 2 mol su çıkararak glikozidik bağla bağlanması sonucu oluşur. Bu grubun en önemli trisakkariti rafinozdur.

Rafinoz: Kapalı formülü $C_{18}H_{32}O_{16}$ dir. Birçok bitkilerde, özellikle pamuk bitkisinin tohumlarında ve okalüptüs ağacının salgısında bulunur. Yeni hasat edilmiş şeker pancarında % 0,2-1 arasında bulunur. İndergen değildir. Polarize ışığı sağa çevirir. Rafinoz, α -D-Galaktoz+ α -D-Glukoz+ β -D-Fruktozdan oluşmuştur.

Rafinoz, α -Galaktozidaz ve sakkoraz enzimiyle ayrımlı şekillerde hidrolize olur.

- a) α -Galaktozidaz enzimi ile galaktoz ve sakkaraza
- b) Sakkaraz enzimi yardımıyla fruktoz ve melibioza parçalanır.

Rafinozun acik formulu



2.1.3. Tetrasakkaritler

4 mol monosakkaritin 3 mol su çıkarak glikozidik bağlanması sonucu oluşur. En önemli tetrasakkarit stahioz dur.

Stahioz: 2 molekül α -Galaktaz+1 molekül α -Glukoz+ 1 molekül β -Fruktoz dan oluşmuştur. Acı bakla, soya, bezelye, mercimekte ve bazı dişbudak ağacı çeşitlerinde bulunur. Yapısında serbest hidroksil grubu bulunmadığı için indirgen değildir.

Stahioz->Galaktoz (α 1->6)Galaktoz (α 1->6) Glukoz (α 1-> β 2) Fruktoz

2.1.4. Pentasakkaritler

Bu grubun en önemli oligo sakkariti VERBAZKOZ dur.

3 mol α Galaktopiranoz 1 mol Glikopiranoz ve 1 mol β Fruktofuranozun aralarında 4 mol su çıkararak glikozidik bağla bağlanmaları sonucu oluşmuştur.

Verbazkoz \rightarrow Galaktoz ($\alpha 1 \rightarrow 6$) Galaktoz ($\alpha 1-6$) Galaktoz ($\alpha 1-6$) Glukoz ($\alpha 1 \rightarrow \beta 2$) Fruktoz

2.2. Gerçek Polisakkaritler

Sekizden daha fazla sayıda monosakkaritlerin ya da monosakkarit türevlerinin glikozidik bağla birbirine bağlanarak oluşturdukları çok fazla molekül ağırlığına sahip maddelere polisakkarit denir. Bu bileşikler, mono ve oligo sakkaritler gibi tatlı maddeler olmayıp saf halde iken indirgen özellikte değildirler ve osazon oluşturmazlar. Molekül ağırlıkları çoğunlukla 10.000 ile 4.000.000 birim arasında değişmektedir.

Polisakkaritler yaşayan organizmada çeşitli fonksiyonlara sahiptir. Bunlar iki grup altında toplanabilir:

- a) Depo polisakkaritleri (nişasta, glikojen v.b.)
- b) Yapı (iskelet) polisakkaritleri (selüloz, pektin v.b.)

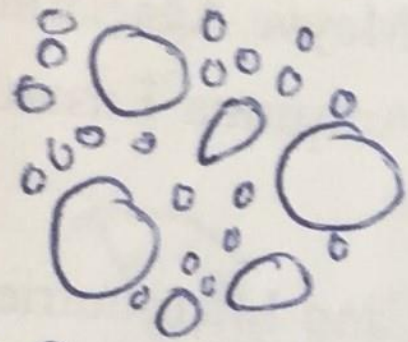
Polisakkaritler genellikle suda çözünmezler. Asit, baz ve enzimlerin yardımıyla hidrolize edilebilirler. Polisakkaritler hidrolize edildiğinde aynı monosakkaritlere parçalanabiliyorsa ya da polisakkarit aynı tip monosakkaritlerin glikozidik bağla bağlanmasıyla oluşuyorsa bu tip polisakkaritlere **Homopolisakkarit** denir. Örneğin selüloz β -D-Glukoz moleküllerinden oluşmuştur. Diğer taraftan, polisakkaritler hidrolize edildiğinde farklı monosakkaritlere ayrılıyorsa ya da farklı monosakkaritlerin glikozidik bağla bağlanması sonucu oluşuyorsa bu tip polisakkaritlere **Heteropolisakkaritler** denir. Örneğin insülin β -D-Fruktoz ve α -D-Glukoz dan oluşmuştur.

2.2.1. Depo Polisakkaritleri

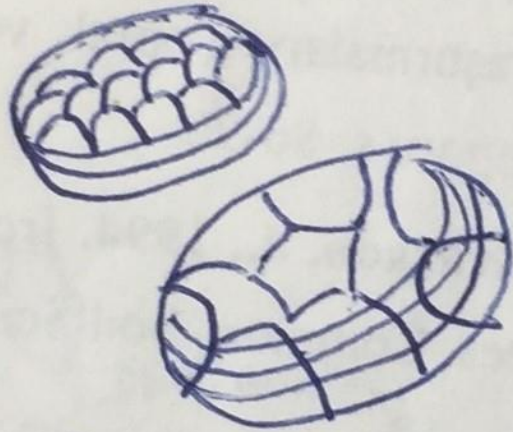
2.2.1.1. Nişasta

Karbonhidratların bitkilerde depo edilmiş şeklidir. Bitkilerin hemen hemen bir ögesinde özellikle kök, yumru, meyve ve tohumlarında fazla miktarda bulunur. Nişasta D-Glukoz birimlerinden oluşmuştur. Nişasta $(C_6H_{12}O_5)_n$ kapalı formülü ile gösterilir. Beyaz tatsız toz görünümündedir. Molekül ağırlığı 50.000 ile 1.000.000 birim arasında değişmektedir.

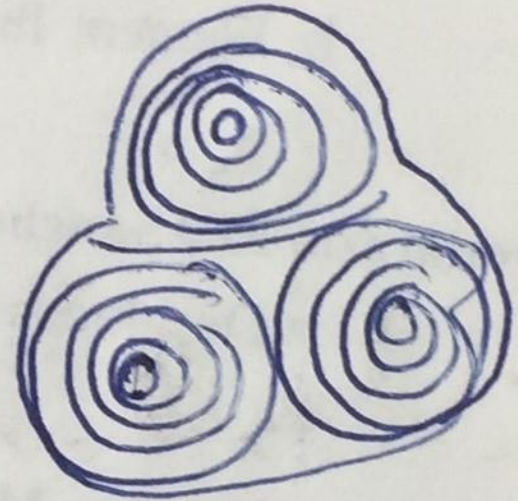
Nişasta, bitki hücrelerinde nişasta tanecikleri şeklinde bulunur ve çeşitli bitkilerin nişasta şekilleri birbirinden ayrılmıştır. Bu özellikleri nedeniyle nişasta çeşitlerinin ayrılabilmesi mümkün olmaktadır. Değişik bitkilerden elde edilen nişasta tanelerinin şekil ve büyüklükleri birbirlerinden farklıdır. Değişik bitkilerden elde edilen nişasta tanelerinin şekilleri bir sonraki slaytta gösterilmiştir.



1. Bugday



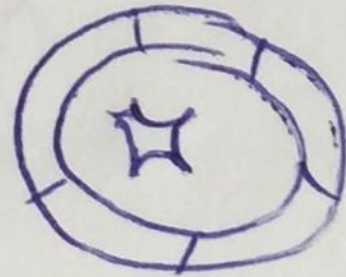
2. Yulay



3. patates



4. fasulye

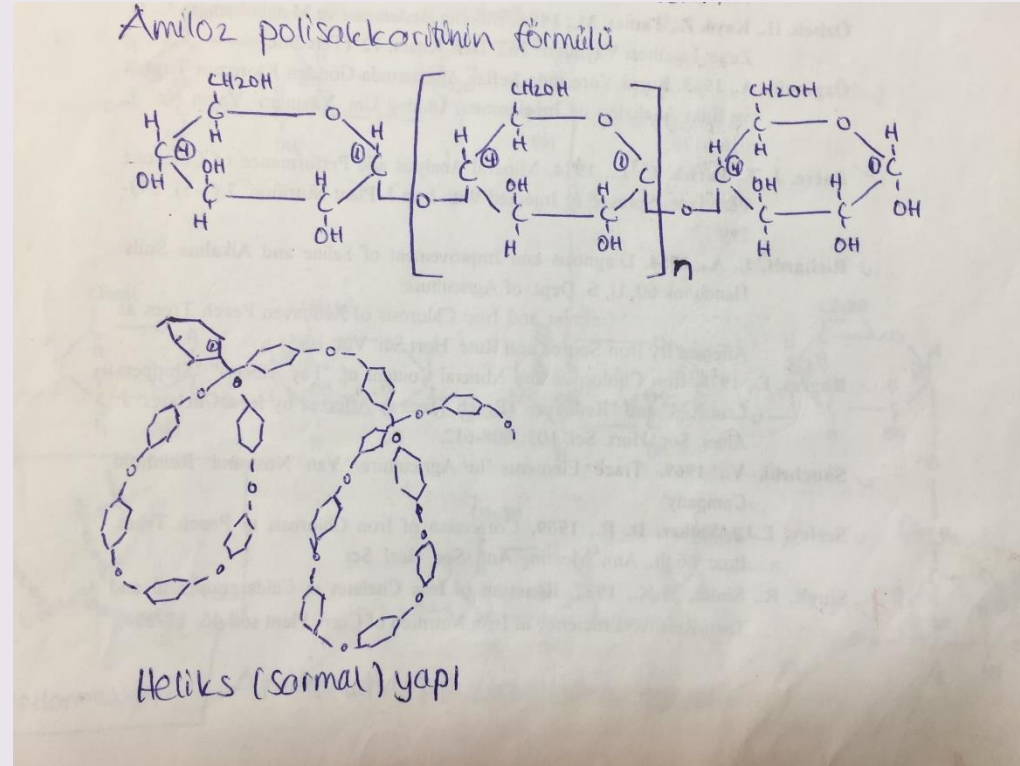


5. MUSIR

Bir nişasta tanesinde iki ayrı polisakkarit bulunur. Bunlar Amiloz ve Amilopektin dir.

Amiloz: α -D-Glukoz moleküllerinin birbirleriyle ($\alpha \rightarrow 1 \rightarrow 4$) glikozidik bağı ile düz bir zincir şeklinde bağlanmasıyla oluşur. Amiloz düz bir zincir yapıda olmasına karşın sarmal (heliks) biçimde bükülmüş ve dallanmış zincir yapıdadır. Amiloz polisakkariti 200-1000 arasında α -D-Glukozdan oluşmuştur. Molekül ağırlığı 10.000-100.000 arasındadır.

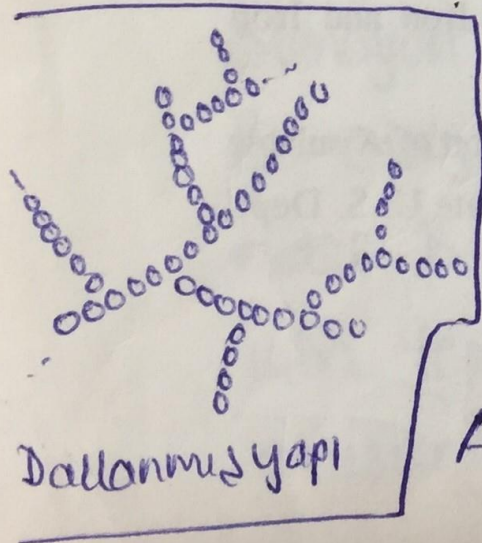
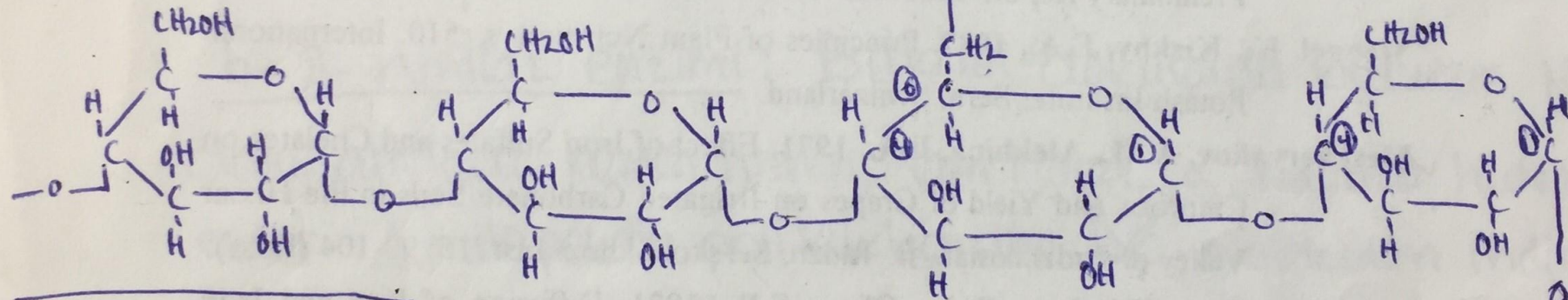
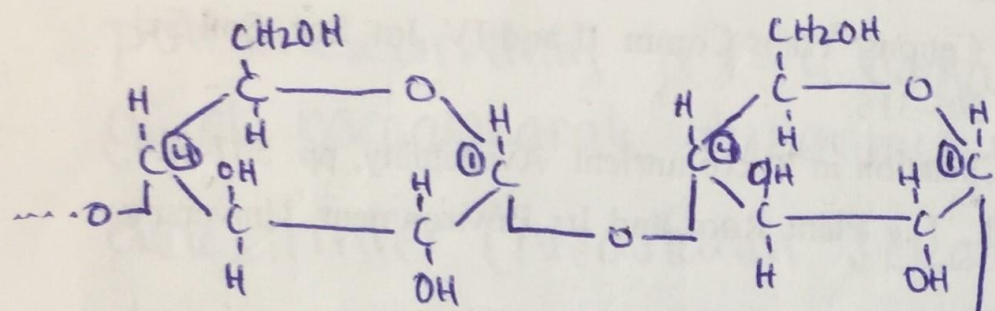
Amiloz soğuk suda erimezken, sıcak suda (70-80 °C) erir. İyot çözeltisi ile mavi renk verir.



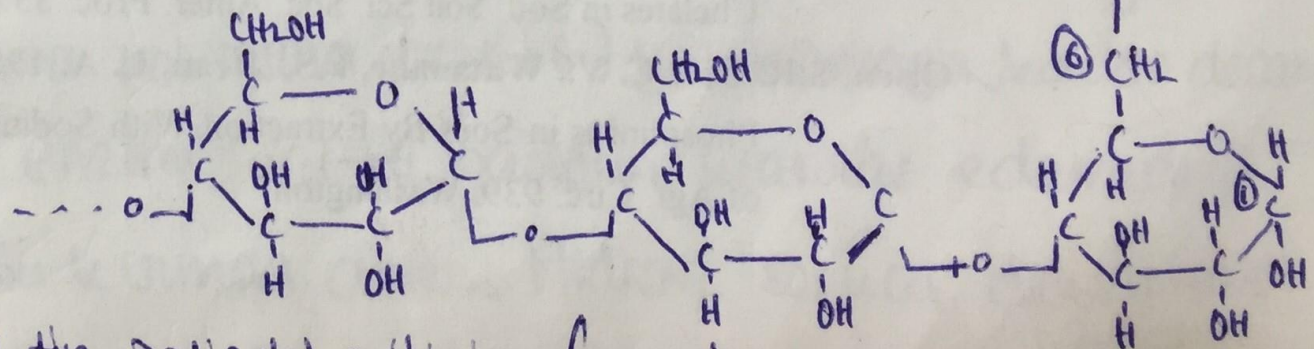
Amilopektin: Nişasta tanesinde bulunan ve dallanmış bir görünümde olan diğer bir polisakkarittir. Nişasta tanesinde % 70-90 arasında bulunur. Amilozun tersine amilopektin nişasta tanesinin dış kısmında bulunur (amiloz polisakkariti nişasta tanesinin iç kısmında bulunur). Amilopektin 2000-22000 glukoz biriminden oluşmuştur. Molekül ağırlığı 50.000-1.000.000 arasında değişir.

Molekül yapısında $\alpha \rightarrow 1 \rightarrow 4$ glukozit bağları bulunmakla beraber her 24 ya da 30uncu glukozun serbest olan 6. karbon atomuna $\alpha 1 \rightarrow 6$ glikozidik bağla bağlanmış ve glukozdan oluşmuş yan zincirler bulunur.

Amilopektin amilozun tersine sıcak suda erimez. İyot çözeltisi ile menekşe-kırmızı renk verir.



Dallanmış yapı



Amilopektin polisakaritinin formülü

Nişastanın enzim aracılığıyla hidrolizi

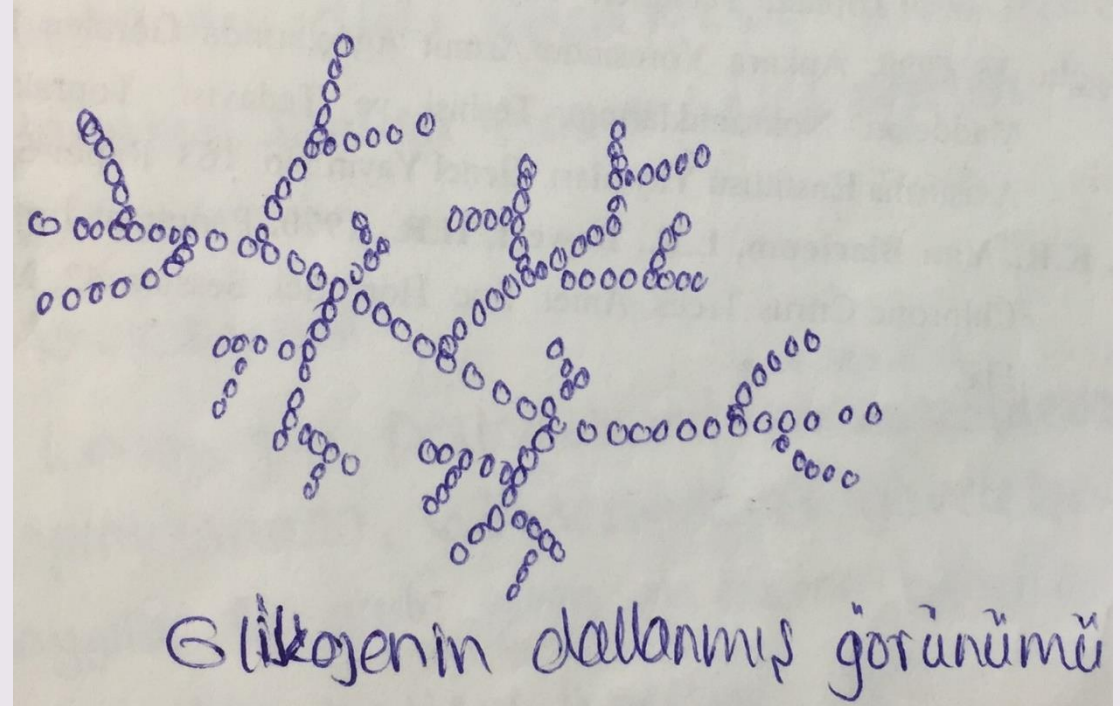
Nişasta molekülünde bulunan amiloz ve amilopektin polisakkaritini bölen ve hidrolize eden 3 ayrı enzim vardır. Bunlar:

- a) **α -Amilaz enzimi:** Tükürükte, pankreasta ve bitki tohumlarında bulunur. Nişastalı gıdaların sindirilmesinde ilaç olarak da haricen kullanılır. Bu enzimler bitkisel kaynaklardan ya da mikroorganizmalardan izole edilirler. α -Amilaz enzimi, nişastanın düz amiloz zincirinin $\alpha 1 \rightarrow 4$ bağlarına etki ederek onun gelişigüzel parçalanmasına ve glukoz ile α -Maltoz karışımının olmasına neden olur. α -Amilaz enzimi ayrıca amilopektin polisakkaritinin $\alpha 1 \rightarrow 4$ bağlarına da etki ederek onun gelişigüzel parçalanarak dallanmış ve dallanmamış daha küçük dekstrinler (nişastanın şekere hidrolizinde ara ürün olarak oluşan, çözünebilir karbonhidrat) ile oligosakkaritlerin oluşmasına neden olur. Dallanmanın başladığı $\alpha 1 \rightarrow 6$ bağlarına etki etmez.
- b) **β -Amilaz enzimi:** Bitkisel dokularda bulunur. Nişastadaki amilozu hemen hemen tam olarak α -Maltoz a hidrolize eder. Amilopektin polisakkaritini ise molekülün indirgen olmayan uçlarından başlayarak α -Maltoz birimlerine ayırır. Bu olay dallanma noktasına ($\alpha \rightarrow 1 \rightarrow 6$) yaklaşıncaya kadar devam eder. β -amilaz enzimi $\alpha 1 \rightarrow 6$ bağlarını hidrolize edemediği için tepkime bu kısımda durur. Hidroliz sonucu dekstrinler oluşur.
- c) **α -1-6 Glikozidaz enzimi:** Amilopektin polisakkaritindeki $\alpha 1 \rightarrow 6$ bağlarına yakın $\alpha 1 \rightarrow 4$ bağları ile $\alpha 1 \rightarrow 6$ bağlarını parçalar.

Nişasta yukarıda bahsedilen enzimler yardımıyla maltoz ve glukozu parçalanır.

2.2.1.2. Glikojen

Hayvansal dokularda özellikle karaciğer ve kaslarda yaygındır. Bitki hücrelerindeki nişastanın karşılığıdır. Saf ve beyaz bir toz şeklindedir. Polarize ışığı sağa çevirir. Hidrolizi sonunda α -D-Glukoz birimlerine ayrılır. Yapı olarak nişastadaki amilopektine benzer. Amilopektine kıyasla çok daha fazla dallı görünümündedir. Son yıllarda yapılan bazı çalışmalar sonucu, mayada, bazı matarlarda, yosunlarda ve bazı bitkilerde glikojene rastlanıldığı belirlenmiştir. İyot çözeltisi ile kırmızı kahverengi, kırmızı veya menekşe bir renk verir. Molekül ağırlığı 4.000.000 ile bunun birkaç katı olabilir. β amilaz enziminin etkisiyle maltoza parçalanır.



2.2.1.3. Fitoglikojen

Mısır bitkisi diğer bitkilerden farklı olarak glikojen benzeri polisakkarit sentezlemektedir. Bu glikojen fitoglikojen olarak isimlendirilir. Nişasta gibi iki polisakkariti vardır, bunlar amiloz ve amilopektindir. Fitoglikojen amilopektin den daha fazla dallanmış yapıya sahiptir. Dallanma ($\alpha 1 \rightarrow 6$ bağları) fitoglikojende yaklaşık % 10 iken, bu amilopektinin de % 5 civarındadır. Fitoglikojen sentezi için, mısır amilopektin-dallanmış glikoziltransferaz (amylopectin-branching glycotransferase) enzimine sahiptir.

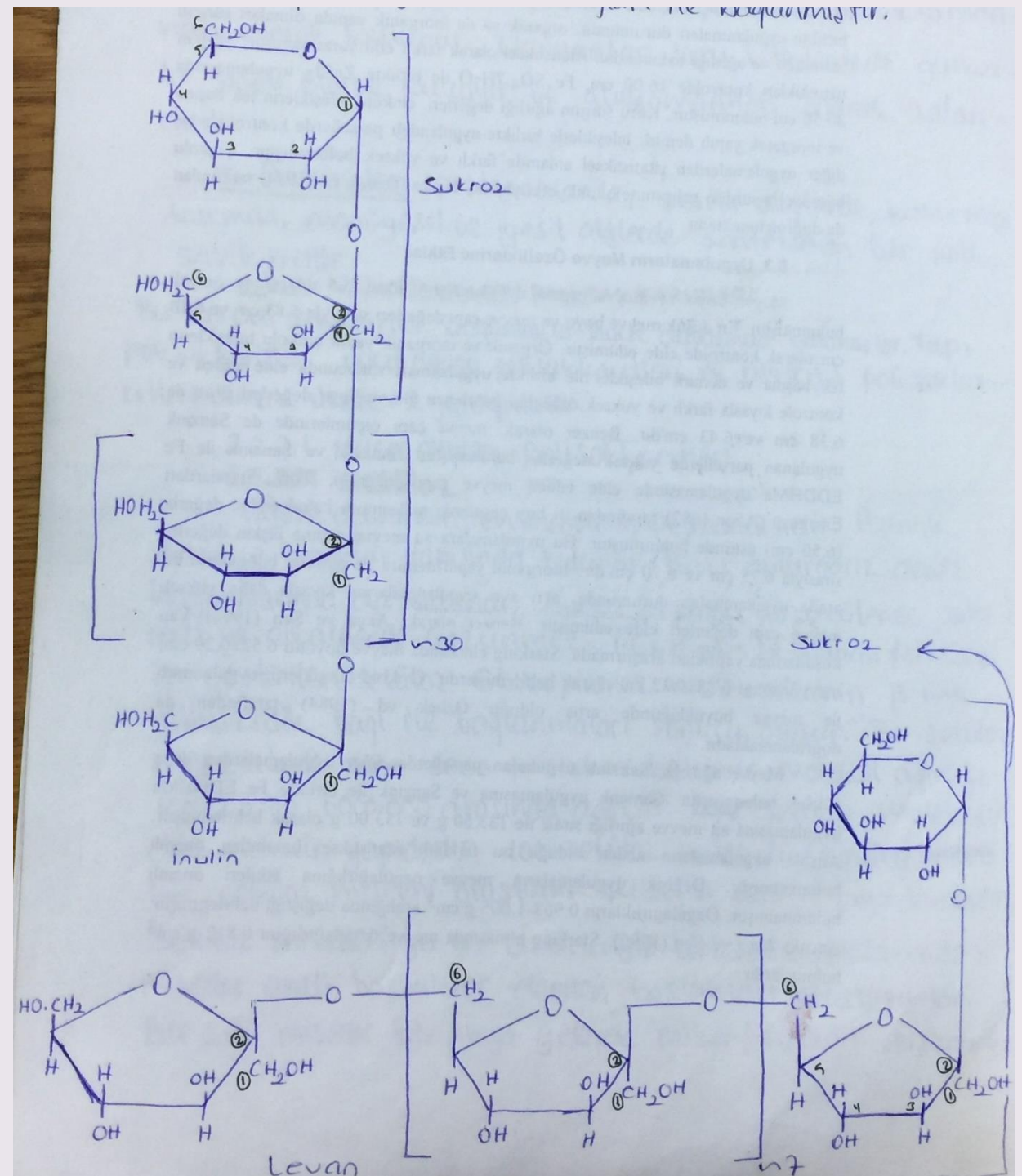
2.2.1.4. Fruktozanlar

Fruktozanlar β -D-Fruktofuranozların polimeridir. Fruktozanların iki ana tipi vardır. Bunlar a-inülin b-levan dır. Bazı bitkilerin yumru ve köklerinde kollodial formda bulunur. Fruktozanlarda fruktozun yanı sıra çok az miktarda glukoz bulunur.

a) İnülin: 30-40 fruktoz birimlerinin birleşmesi sonucu oluşur. İnülinin başlangıcında bir sukroz kökü vardır. Sukrozun β -fruktozuna diğer β -fruktozlar $\beta 1 \rightarrow 2$ glikozidik bağı ile bağlanması sonucu oluşur. Mol ağırlığı 4900-5700 arasında değişir.

b)Levan: Levan tipi polisakkarit çok sayıda monokotiledonlu bitkilerin yapraklarında, köklerinde ve gövdelerinde bulunur. Buğdaygiller bu gruba giren en önemli bitkilerdir. Genellikle levan tipi polisakkaritler inülin tipi polisakkaritlerden daha kısa zincir yapıya sahiptirler.

Fruktozanlardan bir diğeri olan levan, inülinde olduğu gibi başlangıçta bir sukroz molekülü vardır. Bunun β fruktoz molekülüne yaklaşık 3-30 arasında değişen β fruktoz molekülleri $\beta 2 \rightarrow 6$ glikozidik bağları ile bağlanmıştır.



2.2.1.5. Diğer depo polisakkaritleri

- a) **Mannanlar:** Hidrolize edildiğinde çoğunlukla mannoz tipinde monosakkaritleri veren polisakkaritlerdir. Galaktozla birleşerek buğdaygillerin tohum endosperminde galaktomannan olarak bulunur. Mannanlar bazı bitkilerde de glukozla bağlı olarak bulunur ve glukomannan olarak adlandırılır.
- b) **Paramilon:** Protozoalarda, çeşitli alglerde, kahverengi, kırmızı ve mavi-yeşil ve yeşil alglerde sentezlenen bir polisakkarittir.

2.2.2. Yapı (İskelet) Polisakkaritleri

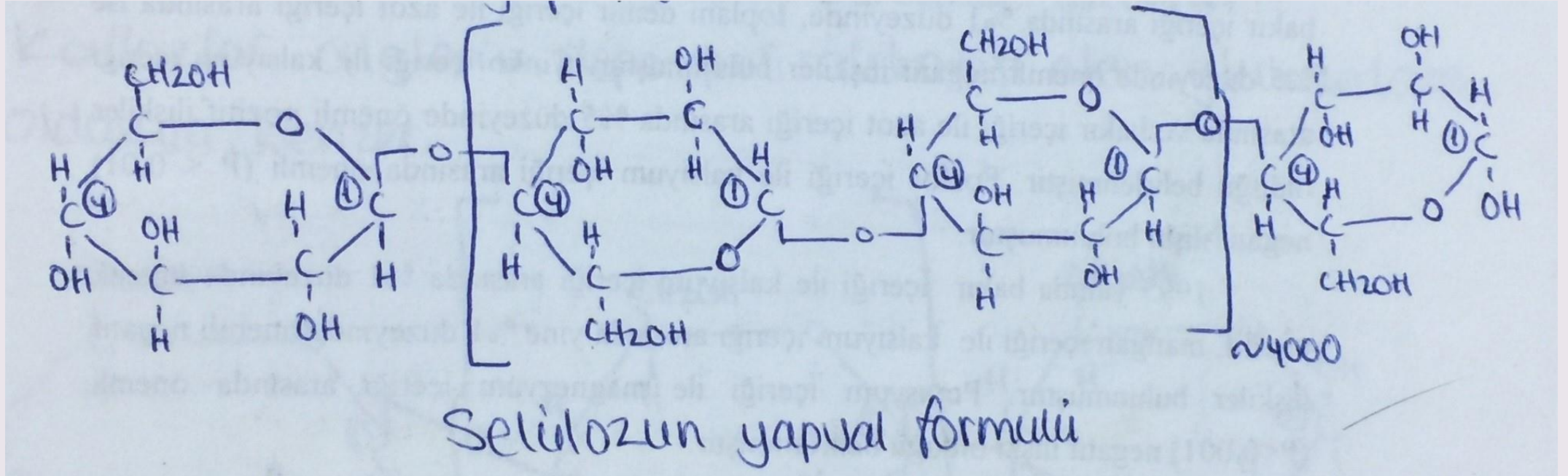
Bu tip polisakkaritler çoğunlukla hücre duvarlarında bulunurlar. Yapı polisakkaritleri, hücre duvarı polisakkaritleri ve matriks polisakkaritleri olmak üzere 2 ye ayrılırlar.

2.2.2.1. Hücre Duvarı Polisakkaritleri

2.2.1.1.1. Selüloz

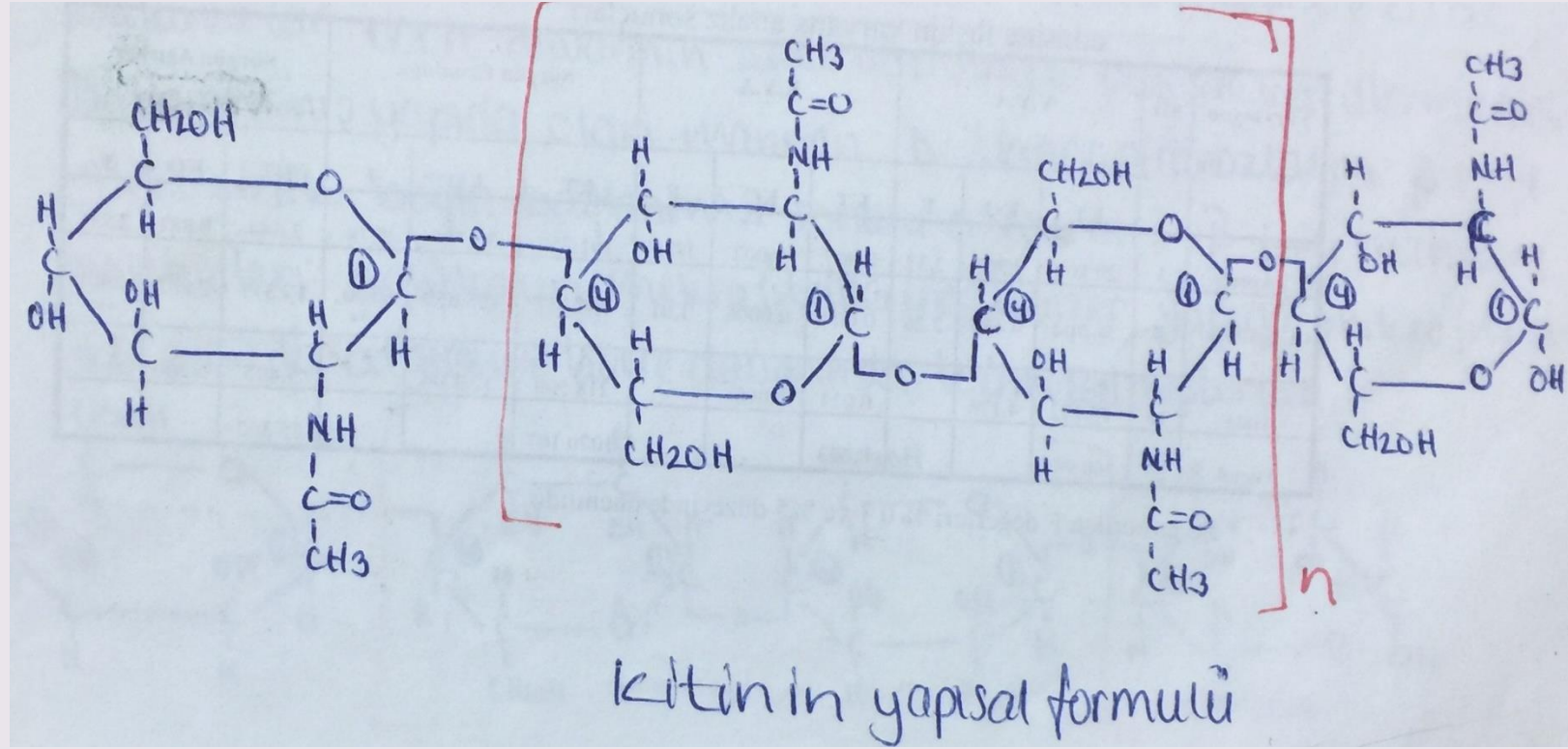
Hücre duvarının en önemli yapı maddesidir. Pamuk, odun ve kağıdın yapısında bulunur. Bazı omurgasız deniz hayvanlarında da bulunur. Suda, organik çözücülerde, sulu asit ve alkalilerde çözünmez. $(C_6H_{10}O_5)_x$ kapalı formülü ile gösterilen selüloz Glukopiranoz moleküllerinin $\beta 1 \rightarrow 4$ glikozidik bağla bağlanmaları sonucu oluşur. Bir selüloz molekülünde 3000-8000 β Glukoz bulunur. Molekül ağırlığı 100.000 ile 1.000.000 arasında değişir. Selüloz molekülü düz zincir yapıdadır. 100 selüloz molekülü (zinciri) bir selüloz miselini oluşturur. Miselin çapı 5 μ m kadardır. Selüloz miselleri yer yer birbirleriyle birleşerek aralarında miseller arası boşluklar denilen boşlukları oluştururlar. Birçok miseller bir araya gelerek mikrofibrilleri oluştururlar.

Mikrofibrillerin çapı 30 µm kadardır. Selüloz, selülaz enzimi yardımıyla parçalanır. Selülaz enzimi selülozdaki glokozun $\beta 1 \rightarrow 4$ glikozidik bağlarını parçalayarak bir disakkarit olan sellobiozun oluşmasını sağlar. Sellobioz selülozun temel yapıtaşıdır.



2.2.1.1.2. Kitin

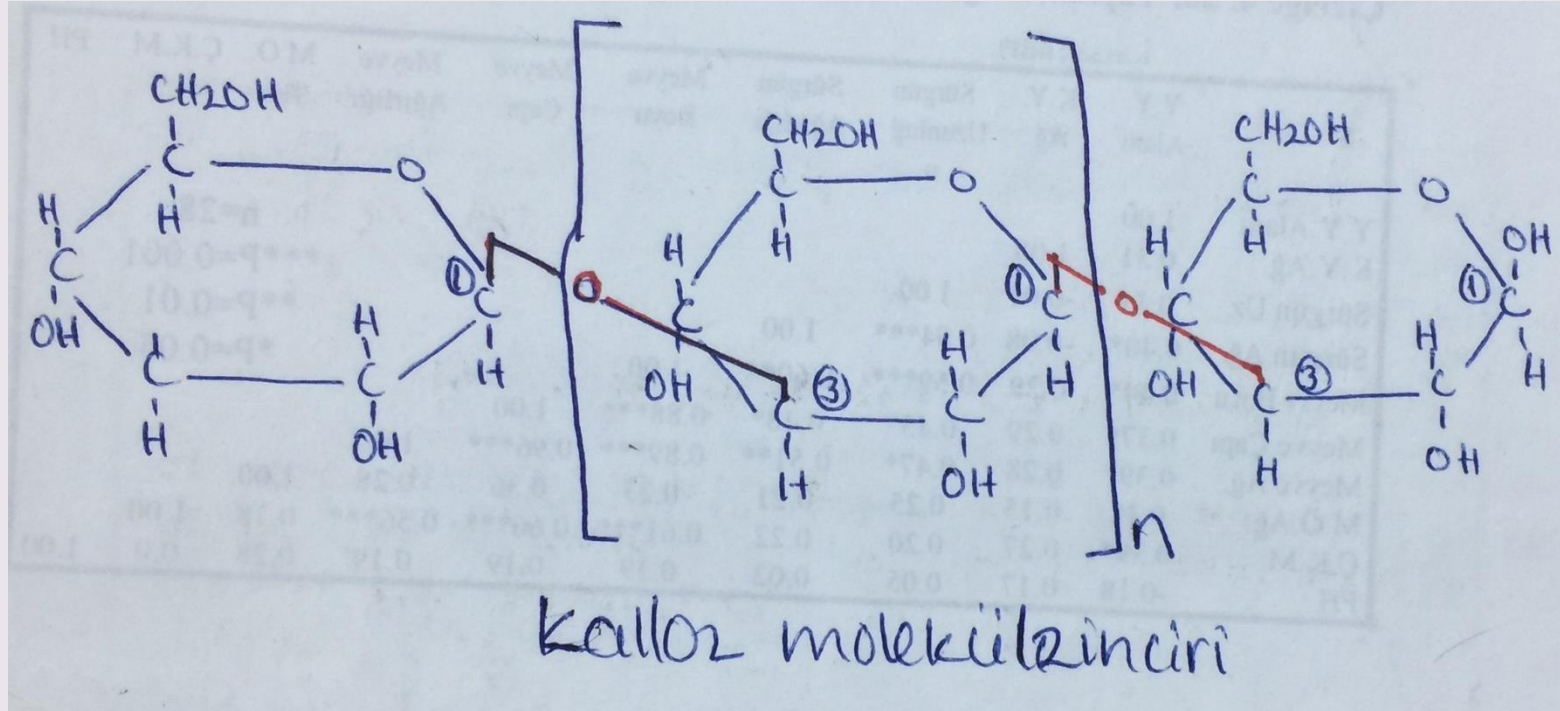
Birçok fungusların hücre duvarlarının mikrofibrillerinin yapısında bulunur. Kitin aynı zamanda omurgasız hayvanların dış iskeletinde de bulunur. Kitin molekülleri uzun ve dallanmış zincir yapıdadır. N-asetil-D-Glikozamşnlerin $\beta 1 \rightarrow 4$ glikozidik bağla bağlanmaları sonucu oluşur.



2.2.1.1.3. Kalloz

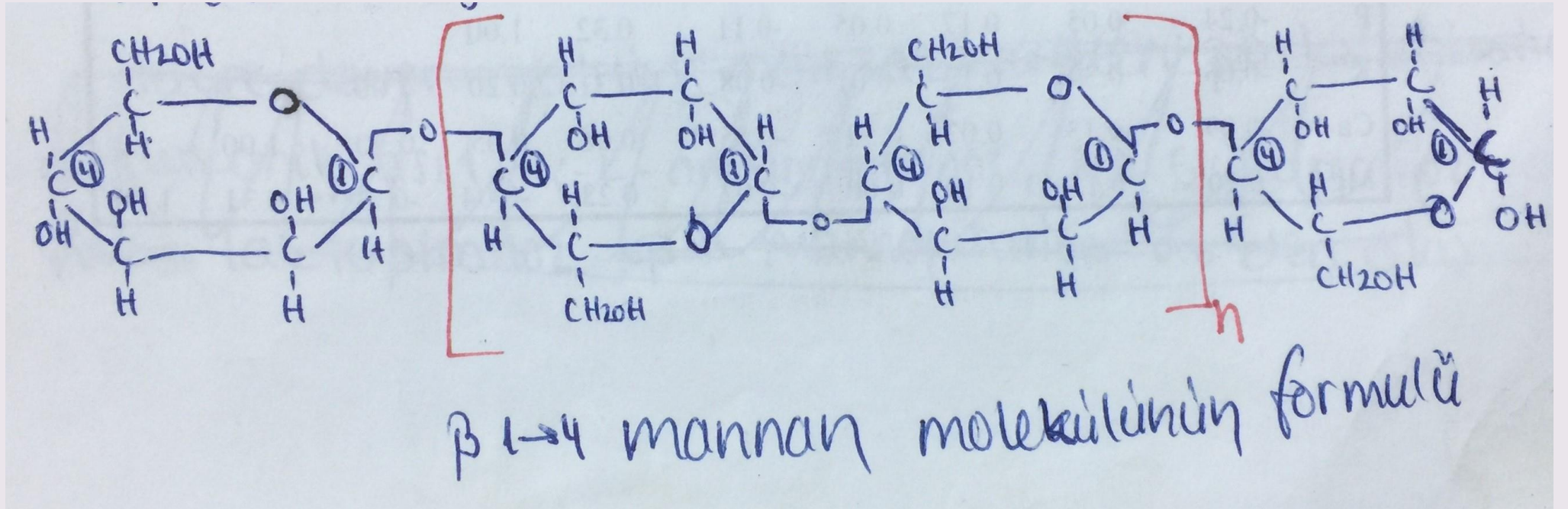
Kalloz molekülü β -D-Glukopiranozların $\beta 1 \rightarrow 3$ glikozidik bağla bağlanmaları sonucu oluşur. Bu polisakkaritler yüksek bitkilerde yaygın olarak bulunurlar. Özellikle floem de kalburlu borularda delikli yüzeylerin yapısında önemlidirler. Zarar görmüş yapıların iyileşme sürecinde üretilirler.

Kallozlar alglerin depo polisakkariti olan glukanolara oldukça benzer.



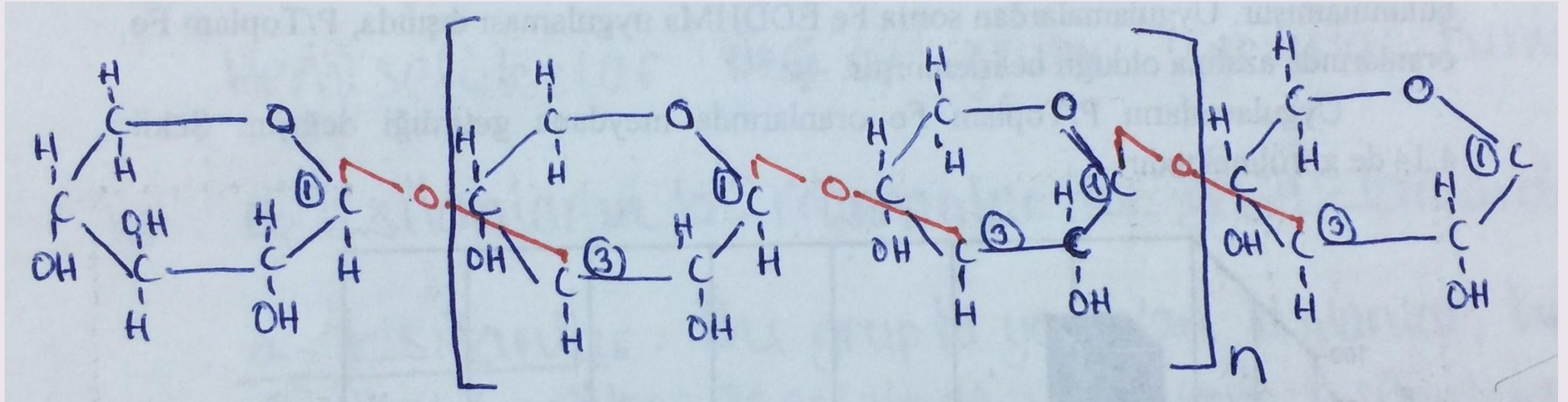
2.2.1.1.4. $\beta 1 \rightarrow 4$ Mannanlar

Bazı yeşil alg türlerinde basit ve uniform şekilde bulunurlar. Hücre duvarının suda çözünmez polisakkaritlerindedir. Dallonmuş yapıda olan mannan D-Mannopiranozların $\beta 1 \rightarrow 4$ glikozidik bağla bağlanması sonucu oluşurlar. $\beta 1 \rightarrow 4$ mannan molekülleri selülozun mikrofibrillerine benzer yapıda mikrofibriller olarak alglerin hücre duvarlarında kümelenmişlerdir.



2.2.1.1.5. $\beta 1 \rightarrow 3$ Ksilan

Hücre duvarında mikrofibrillerin yapısında bulunur. D-Ksiloz moleküllerinin $\beta 1 \rightarrow 3$ glikozidik bağları ile bağlanması sonucu oluşur. Ksilan mikrofibrillerinin iç yapıları selülozun ya da $\beta 1 \rightarrow 4$ mannanların mikrofibrillerinden biraz farklıdır. Ksilan fibrilleri kristal yapıdadır ve heliks görünümündedir.



2.2.2.2. Hücre Duvarı Matriksi Polisakkaritleri

Hücre duvarı matriksi polisakkaritleri 2 alt gruba ayrılırlar. Bunlar, hemiselüloz ve pektinlerdir. Bu gruplandırma onların çözünürlüklerindeki farklılığa göre yapılmıştır. Sıcak su uygulamasının devam ettirilmesiyle hücre duvarından ekstrakte edilen polisakkaritlerin bir grubu pektinlerdir. Diğeri ise oda sıcaklığında 4 M KOH çözeltisiyle ekstrakte edilen polisakkarit grubu olan hemiselülozdur. Her iki grup iki ya da çok sayıda farklı monosakkaritin bağlanmasıyla oluşmuş ve dallanmış yapıdadır. Bu iki grup polisakkaritlerin yapısı farklı bitki grupları için ve farklı duvar yüzeyleri için farklıdır.

2.2.2.2.1. Hemiselüloz

Alkalide çözünen fakat suda çözünmeyen büyük moleküllü polisakkaritler bu grupta toplanmıştır. Hemiselüloz olarak sınıflandırılan polisakkaritlerin biyosentezi hakkında az bilgi vardır. Kepek, saman, odun, tohum ve mısır koçanlarında fazlaca bulunur.

Hemiselülozlar üç gruba ayrılırlar. Bunlar:

- a) Ksilanlar
- b) Mannanlar
- c) Galaktanlar

- a) **Ksilanlar:** Bu grupta yer alan ksilanlar, hücre duvarı polisakkaritleri içerisinde yer alan ksilanlardan yapısal olarak farklıdır. Ksilanlar D-Ksilopiranozun moleküllerinden oluşmuştur. D-Ksilopiranozlar $\beta 1 \rightarrow 4$ glikozidik bağla bağlanmışlardır. Sert ağaçlarda ksilan farklı şekilde yapılanmıştır. Her 10 D-Ksilopiranoz kökünün 7'sinde 3 karbonlu asetil kökü bulunur. Ayrıca bazı ksilozlarda $\alpha 1 \rightarrow 2$ glikozidik bağı ile α -glukoronik asit bağlanmıştır. Bazı ksilanlarda ise α -L-arabinofuranozlar $\alpha-1 \rightarrow 3$ glikozidik bağla ksiloza bağlanmışlardır. Ksilanlar türlere göre farklı monosakkaritlerden oluşmuşlardır. Ksilanlar hidrolize edildiğinde çoğunlukla ksiloz, arabinoz, glukoronik asit, glukoz, galaktoz oluşur.
- b) **Mannanlar:** Yumuşak odunlarda hemiselülozların ana grubunu oluşturur. Hidrolize olduğunda D-mannoz, D-Glukoz ve D-Galaktoz 3:1:1 oranında olduğu görülür. Mannanın yapısı β -D-Mannopiranoza β -D-Glukopiranoz kökü 3:1 oranında $\beta 1 \rightarrow 4$ glikozidik bağı ile bağlanmıştır. Ayrıca β -D-Glukopiranoz $\beta 1 \rightarrow 6$ glikozidik bağı ile mannoz köküne bağlanmıştır. Ayrıca mannozun 2. karbon atomundaki OH grubuna (bazen 3. C atomundaki OH grubuna) bir asetil kökü bağlanmıştır.
- c) **Galaktanlar:** Hemiselülozların alt grubu olan galaktanlar çoğunlukla arabinogalaktanlardan oluşur. Bunlar az miktarda yumuşak ve sert ağaçlarda bulunurlar. β -Galaktopiranozlar $\beta 1 \rightarrow 3$ glikozidik bağı ile D-Galaktopiranoza ya da L-arabinofuronaza bağlanmışlardır. Arabinogalaktanın bazı hidroksil grubu sülfatlanarak bazı alglerde bulunur.

2.2.2.2.2. Pektinler (Poliuronoidler)

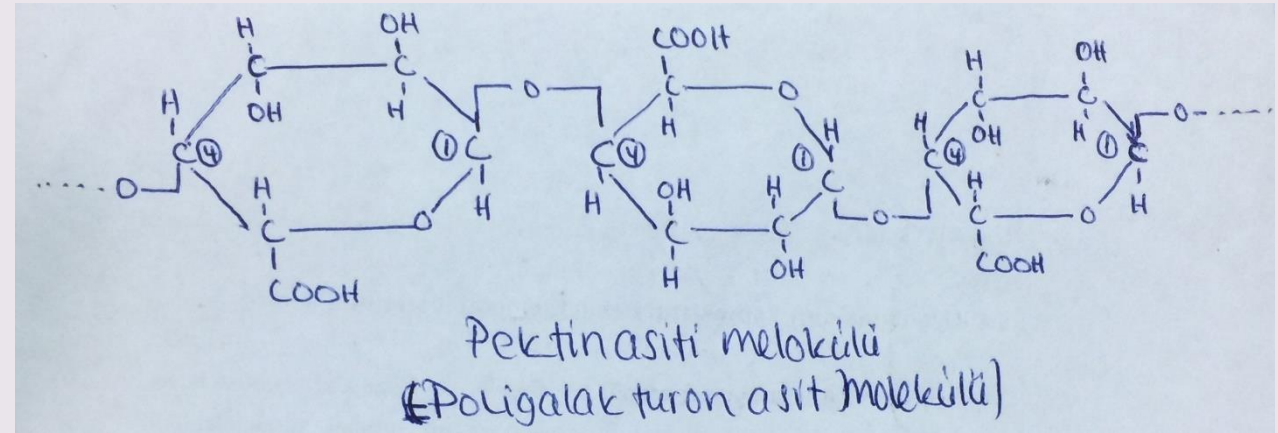
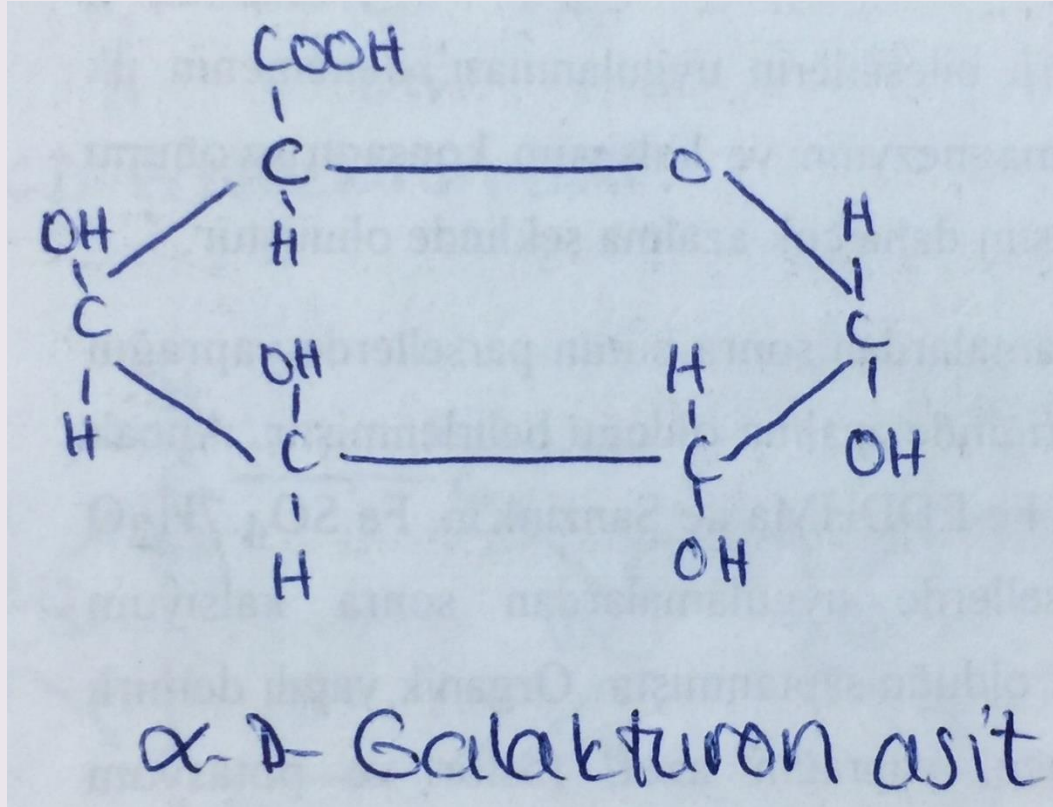
Yüksek bitkilerin genç hücrelerinin primer duvar matriksi selüloza benzemeyen kompleks polisakkaritlerden oluşmuştur. Bunların en önemlisi pektin bileşikleridir. Pektinler bitkilerde yaygın olarak araban ve galaktanlarla beraber bulunmaktadır. Pektin bileşikleri özellikle eki meyvelerin etli kısımlarında, elmada, pancaeda ve havuçta bol miktarda bulunur. Bitki hücre duvarlarında selülozla kombine halde olup bitki hücrelerini birbirine bağlar. Reçellerin kıvamlı olmaları meyvelerde bulunan pektinlerden ileri gelir. Ayrıca sebzeler pişirildiğinde, pektinler sıcak suda çözündüğü için yumuşarlar.

Pektin bileşikleri

1. Pektin asitleri
2. Pektinin
3. Propektin olmak üzere 3 grupta toplanırlar.

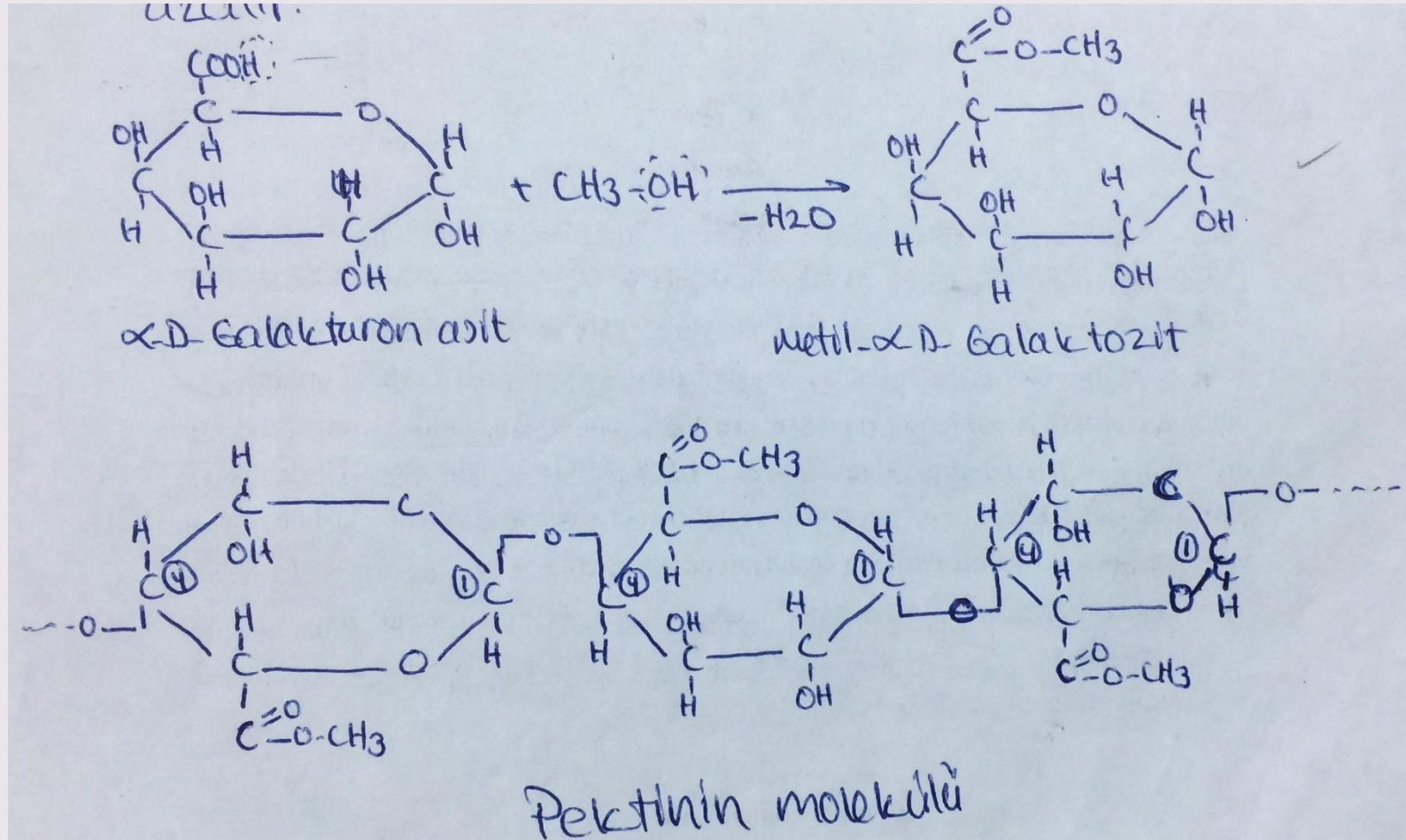
1. Pektin asitleri

Yaklaşık 10-1000 α -Galakturon asidinin $\alpha 1 \rightarrow 4$ glikozidik bağla bağlanması sonucu pektin asidi (poligalakturon asit) oluşur. Dallanmamış düz zincir yapıda olup, kolloidal özelliktedirler. Hücre duvarının orta lamellerinde Ca^{+2} iyonu ile birleşerek Ca-pektin olarak bulunur. Suda çözünür ve Ca^{+2} ile çöktürülebilir.



2. Pektinin

Pektin asitlerinin karboksil gruplarının metil alkolle (CH₃OH) ile esterleşmesi sonucu oluşurlar. Pektinin molekülleri yaklaşık 10-100 adet metillenmiş poligalakturon asidi kökü içerir. Molekül yapı olarak pektin asidine çok benzer. Suda kolayca çözünür. Suda çözünürlük metilleşmeyle artarken, molekülün büyümesiyle azalır.



3. Propektinler

Güç çözünebilen pektin bileşikleri bu grupta toplanır. Yaklaşık 1000 adet metillenmiş galakturon asidi kökünden oluşur. yeşil ve oldunlaşmamış meyvelerde fazlaca bulunur. Propektin esas olarak hücre duvarlarında lokalize olmuştur. propektin ham meyveye katı ve sert bir özellik verir. Meyveler olgunlaşma sürecinde meyvede bulunan protopektinler pektinaz enzimiyle pektinine parçalanır ve böylece meuve yumuşar ve olgunlaşır.