

# KARBONHIDRATLAR



- Karbonhidratlar bitkilerde ve hayvanlarda yaygın olarak bulunurlar ve hem yapısal hem de metabolik roller üstlenirler.
- Glikoz, bitkilerde karbondioksit ve sudan fotosentez yoluyla sentezlenir ve nişasta şeklinde depo edilir veya yapısal olarak kullanılmak üzere selüloz sentezinde kullanılır.
- Hayvanlar bazı karbonhidratları yağ ve proteinden sentezleyebilirler, ancak hayvanlarda bulunan KH'ların büyük kısmı bitkilerden elde edilir.

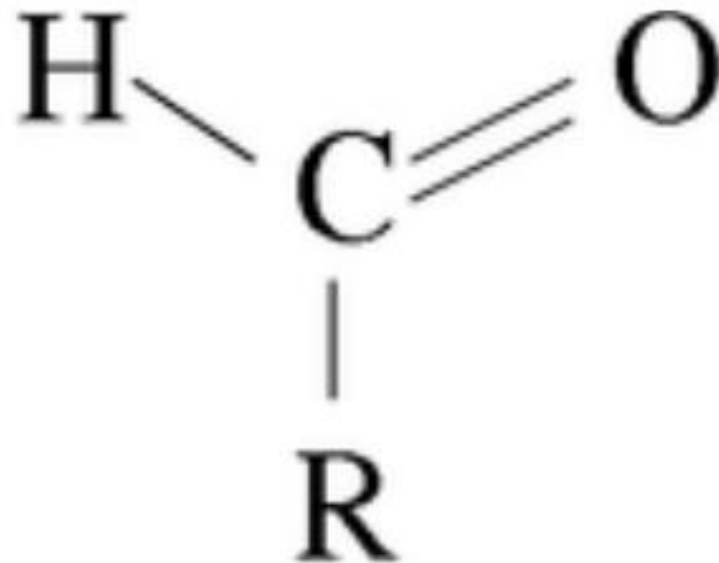
# Biyomedikal Önemi

- Glikoz en önemli KH'dır.
- Diyetle alınan KH'ların büyük kısmı glikoz şeklinde vücuda alınarak kan dolaşımına verilir.
- Vücuttaki diğer bütün KH'lar glikozdan sentezlenebilir.
- Glikoz ruminantlar (geviş getirenler) hariç memeliler için dokuların temel yakıtıdır.

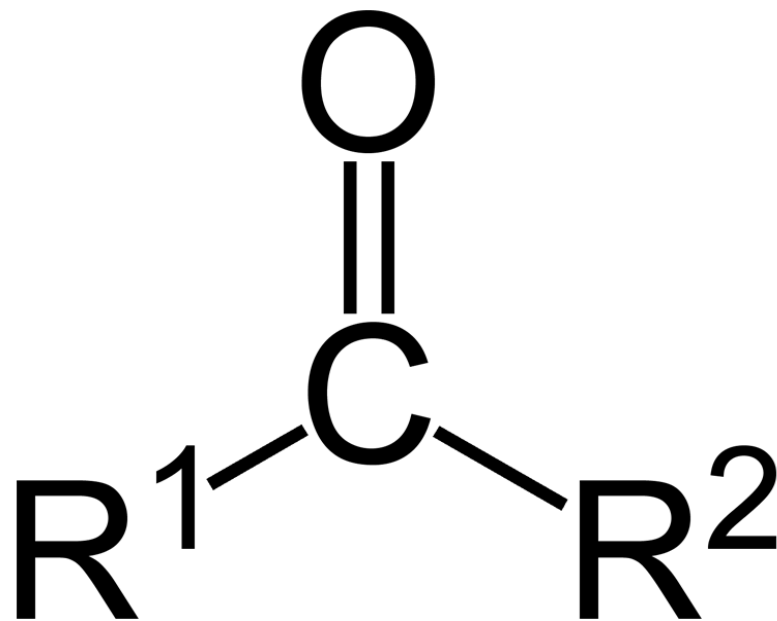
- Vücutta oldukça özel fonksiyonlara sahip diğer KH'lara çevrilir. (Glikojen-depolama, Riboz-nükleik asitler, Galaktoz-sütteki laktoz)
- KH'larla alakalı bazı hastalıklar: Diabetes mellitus, galaktozemi, glikojen depo hastalıkları, laktoz (süt) intoleransı

- **KH'LAR POLİHİDROKSİ ALDEHİDLER VEYA KETONLARDIR.** Hidroliz edildiklerinde böyle bileşikler açığa çıkaran maddeler de KH'dır.
- Çoğu KH'ın ampirik formülünde C:H:O: oranları; 1:2:1 şeklindedir. Örnek olarak; glikozun ampirik formülü  $C_6H_{12}O_6$  veya  $(CH_2O)_6$  veya  $C_6(H_2O)_6$  şeklinde gösterilebilir.
- KH adı, hidrate edilmiş (su ilave edilmiş) karbon'dan gelmektedir.

# ALDEHID



# KETON



- Moleküler büyüklüklerine göre monosakkaridler, disakkaridler, oligosakkaridler ve polisakkaridler şeklinde sınıflandırılabilirler:
- **MONOSAKKARİTLER:** Daha basit bir forma hidrolizlenemeyen KH'lardır. Sahip oldukları karbon atomlarının sayısına göre **triozlar, tetrozlar, pentozlar, heksozlar, heptozlar** şeklinde sınıflandırılabilecekleri gibi, sahip oldukları aldehid ya da keton grubuna göre **aldozlar** veya **ketozlar** olarak da sınıflandırılabilirler



- **DİSAKKARİDLER:** Hidroliz edildikleri zaman birbirinin aynısı ya da birbirinden farklı iki molekül monosakkarid elde edilir. Disakkaridlere örnek olarak sükroz, laktoz ve maltozu verebiliriz.

- **OLİGOSAKKARİDLER:** Hidroliz edildikleri zaman 3-6 monosakkarid ünitesi elde edilir.
- **POLİSAKKARİDLER:** Hidroliz edildikleri zaman 6'dan fazla monosakkarid ünitesi elde edilir. Örnek olarak lineer ya da dallanmış halde bulunabilen nişasta ve dekstrinler gösterilebilir. Hidroliz edildiklerinde elde edilen monosakkaritlere göre heksozan veya pentozan olarak bulunabilirler.

- Glikoz en çok bulunan monosakkariddir.
- Glikozun yapısı 3 farklı şekilde gösterilebilir:
  - Düz zincir şeklinde (aldoheksoz)
  - Basit halka şeklinde (Haworth projeksiyonu)
  - Sandalye şeklinde

- Monosakkaridler değişik izomerizm formları gösterirler.
- Yapısal formül olarak aynı, fakat uzaydaki konfigürasyon açısından farklı olan bileşikler **stereoizomerler** olarak bilinirler.
- Birbirleri üzerine çakışmayan, biri diğerinin tam ayna görüntüsü olan stereoizomerler birbirlerinin **enantiyomeridirler**.
- Yapıda asimetric karbon atomlarının bulunması (dört farklı atom ya da grubun bağlı olduğu karbon atomları-şiral merkez) izomerlerin oluşmasını sağlar.

- Diastereomer: Birbirlerinin ayna görüntüsü olmayan stereoizomerlere denir.



- Bir bileşimin mümkün olan izomerlerinin sayısı sahip olduğu asimetric karbon atomlarının sayısına (n) bağlıdır ve  $2^n$ 'e eşittir. Dolayısıyla 4 asimetric karbon atomuna sahip olan glikozun 16 izomeri vardır.

- Glikozdaki bazı önemli izomerler ve izomerizm tipleri şunlardır:



# D ve L İzomerizm

- Bir izomerin “D” formu olarak ya da onun ayna görüntüsü olan “L” formu olarak belirlenmesi, karbonhidrat ailesinin 3 karbonlu temel bileşiği olan gliseraldehidle uzaysal konfigürasyonunun karşılaştırılmasına göre yapılır.
- Uçtaki primer alkol karbonuna komşu olan karbon atomuna (glikozda 5. karbon) bağlı –H ve –OH gruplarının yerleşimi şekerin D veya L serisine ait olduğunu belirler.



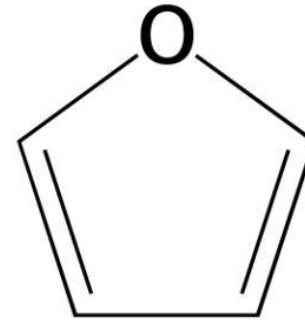
- Uçtakine komşu karbon atomuna bağlı –OH grubu sağda ise bu şeker D serisinin, solda ise L serisinin bir üyesidir.
- Memelilerde oluşan monosakkaridlerin çoğu D konfigürasyonundadır ve bunların metabolizmalarından sorumlu enzimler de bu konfigürasyona özeldirler.

- Asimetrik karbon atomlarının varlığı bileşiğe optik aktivite kazandırır.
- Bir optik izomerin çözeltisinden polarize ışık geçirildiğinde ışık sağa -dekstrorotator (+)- veya sola -levorotator (-)- çevrilecektir.
- Böyle bir bileşik D(-), D(+), L(-), veya L(+) şeklinde gösterilebilir.
- Örneğin; doğal olarak oluşmuş fruktoz D(-) izomeri şeklindedir.

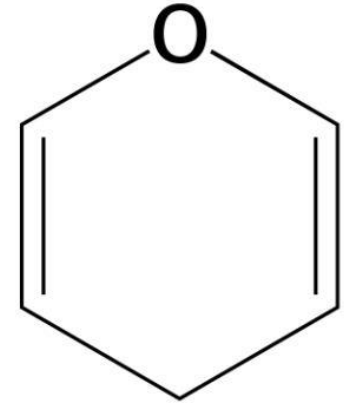
- Eşit miktarda D ve L izomerleri varsa, bu karışımın optik aktivitesi yoktur, çünkü izomerlerin optik aktiviteleri birbirlerini nötrler.
- Böyle karışımlara **rasemik karışım** adı verilir. Sentetik olarak üretilen bileşikler böyledir.

# Piranoz ve Furanoz Halka Yapıları

- Bu terminoloji monosakkaritlerin kararlı halka yapılarının, piran veya furan halka yapılarına benzerliği esasına dayanır.



**Furan**



**Pyran**

- Hem aldoheksozlar hem de ketoheksozlar her iki halka formunda da görülebilirler (glikofuranoz veya glikopiranoz, fruktofuranoz veya fruktopiranoz).
- Glikoz çözeltisinde bulunan glikozun %99'undan fazlası piranoz formunda, geri kalanı ise furanoz formundadır.

# $\alpha$ ve $\beta$ Anomerleri

- Halka yapısındaki bir aldoza **hemiasetal** adı verilir. Hemiasetal bir aldehid ve bir alkol grubunun kombinasyonu ile oluşur.
- Benzer şekilde halka yapısındaki bir ketoza da **hemiketal** adı verilir.

- Kristal şeklindeki glikoz  $\alpha$ -D-glikopiranoz'dur.
- Glikozun çözeltisinde halka yapısı korunur, ancak karbonil veya **anomerik karbon atomu** olarak adlandırılan 1. pozisyonundaki karbondaki izomerizm meydana gelir. Böylece  $\alpha$ -glikopiranoz (%36) ve  $\beta$ -glikopiranoz'dan (%63) oluşan bir karışım meydana gelir. Geri kalan %1 ise glukofuranoz  $\alpha$  ve  $\beta$  anomerlerinden oluşur.

- Çözeltideki glikoz yukarıda verilen yüzdelerdeki dengeye ulaşırken buna bir optik rotasyon da eşlik eder, biz buna **mutarotasyon** adını veriyoruz. Burada hemiasetal halka açılarak, 1. karbona bağlı  $-H$  ve  $-OH$  yerlerini değiştirirler ve hemiasetal halka yeniden oluşur.



- Glikozun çözültideki optik rotasyonu dekstrorotator'dur (polarize ışığı sağa çevirir), dolayısıyla glikoz çözültisine alternatif olarak dekstroz adı da verilir. Klinikte kullanılan glikoz çözültileri (serum) bu şekilde isimlendirilir.

# Epimerler

- Glikozun 2.,3. ve 4. karbonlarından **yalnızca birine bağlı** –H ve –OH gruplarının konfigürasyonlarındaki değişikliklerle oluşan izomerlere epimerler de denir. Biyolojik olarak glikozun en önemli epimerleri mannoz ve galaktoz'dur. Bunlar sırasıyla 2. ve 4. karbonlardaki epimerizasyonla oluşurlar.

# Aldoz-Ketoz İzomerizmi

- Fruktoz glikozla aynı moleküler formüle sahip olmasına rağmen, yapısal formülü farklıdır. Fruktozun 2. pozisyonunda bir keton grubu bulunur, buna karşılık glikozun 1. pozisyonunda bir aldehit grubu vardır.

# Basit monosakkaridler redükleyici özelliğe sahiptirler:

- $\text{Fe}^{+3}$  veya  $\text{Cu}^{+2}$  iyonları gibi zayıf oksitleyici ajanlar monosakkaritleri oksitleyebilir. Karbonil karbonu, karboksilik aside oksitlenir.
- Ferric veya kuprik iyonu redükleme kabiliyetine sahip şekerlere redükleyici şekerler adı verilir.

# Çoğu monosakkaridin fizyolojik olarak önemli görevleri vardır.

- Glikozun glikoliz yoluyla metabolik yıkılımı esnasında triozlar oluşur (gliseraldehid, dihidroksiaseton)
- Glikozun pentoz fosfat yolu aracılığıyla yıkılması esnasında triozlar, tetrozlar, pentozlar ve 7 karbonlu bir şeker olan sedoheptüloz oluşur.
- Pentoz şekerler nükleotidler, nükleik asitler ve pek çok koenzimin önemli bileşenleridir.

- Önemli heksozlar: glikoz, galaktoz, fruktoz, mannoz.
- Ayrıca glikozun karboksilik asit türevleri de önemlidir. (glukuronat, iduronat, gulonat)

- Glikozidlerdeki aglikon kısım metanol, gliserol, sterol, fenol vs gibi yapılar olabilir.
- Glikozidler, kardiyak glikozidler gibi çeşitli ilaçların yapısında da bulunur.

- Deoksi şekerlerde bir oksijenin eksikliği söz konusudur. (deoksiriboz)



# Polisakkaridler

- **Glikanlar** olarak da adlandırılırlar.
- Birbirlerinden; tekrarlayan monosakkarid ünitelerinin cinsi, zincir uzunlukları, birimlerini bağlayan bağların tipi ve dallanma dereceleri açısından farklılıklar gösterirler.
- **Homopolisakkaridler** yalnızca tek bir tip monomer bulundurlar.
- **Heteropolisakkaridler** 2 ya da daha çok tipte monomer bulundurlar.

- Nişasta
- Glikojen
- Sellüloz
- Kitin
- Glikozaminoglikanlar: hyaluronik asid, kondroitin sülfat, dermatan sülfat, keratan sülfat, heparin
- Glikoproteinler

# Glikozaminoglikanlar

- Ekstrasellüler matriksin yaygın bileşenleridir.
- Başka yapısal rolleri de vardır.
- Tekrarlayan disakkarid ünitelerinden oluşan bir lineer polimerler ailesidir.
- Hayvanlarda ve bakterilerde bulunurlar ama bitkilerde bulunmazlar.

- İki monosakkarid ünitesinden biri daima N-asetilglukozamin veya N-asetil galaktozamin'dir.
- Diğeri çoğunlukla bir üronik asittir; genellikle D-glukuronik asit veya L-iduronik asit.
- Bazı glikozaminoglikanlar ester şeklinde bağlanmış sülfat grupları bulundurlar.

➤ Glikozaminoglikanlar başlığı altında şunları sayabiliriz:

- Hyalüronik asit
- Kondroitin sülfat
- Dermatan sülfat
- Keratan sülfat
- Heparan sülfat
- Heparin

- Diğer glikozaminoglikanlar hyalüronik asitten 3 yönden farklıdırlar:
- 1- Genellikle çok daha kısa polimerlerdir.
- 2- Proteinlere kovalent olarak bağlanmışlardır.
- 3- Monomerik ünitelerinden en az biri hyalüronik asitten farklıdır.

# Proteoglikanlar

- Hücre yüzeyi veya ekstrasellüler matriksin makromolekülleridirler.
- Bir ya da daha fazla sülfatlanmış glikozaminoglikan zinciri bir membran proteini veya salgılanmış proteine kovalent olarak bağlanmıştır.
- Bütün ekstrasellüler matrikslerin temel komponentleridirler.

# Glikoproteinler

- Bir ya da birkaç tane oligosakkarit bir proteine kovalent olarak bağlanmıştır.
- Genelde plazma membranının dış yüzeyinde bulunurlar.
- Oligosakkarit kısımları çok heterojendir.