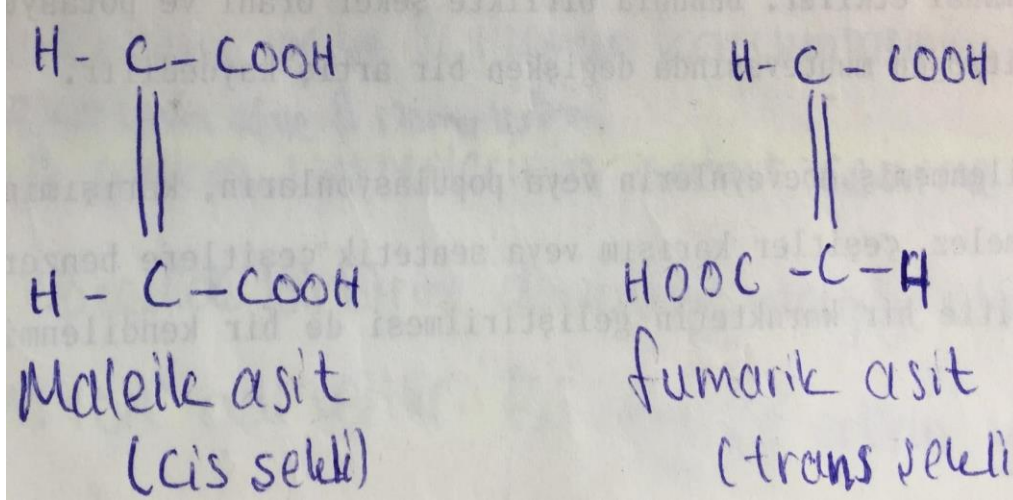


Geometrik İzomeri

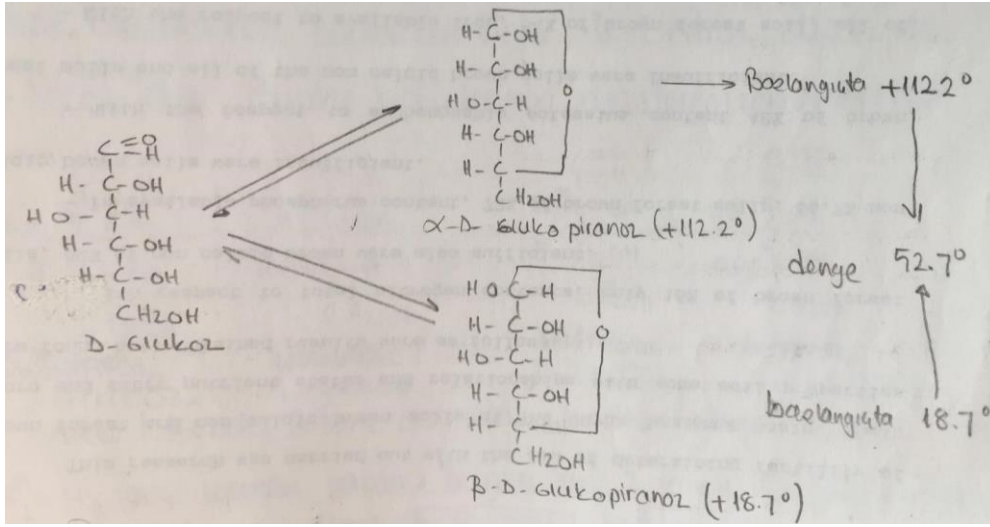
Buna cis-trans izomeri de denir. cis aynı yönde, trans ise karşı yönde demektir. Bu tip izomeri çift bağ içeren bazı bileşiklerde ve bazı halka sistemlerinde görülür. Aşağıdaki örnekte cis-trans izomeri olan 2 bileşik verilmiştir. Çift bağlı C atomlarına bağlı gruplar cis izomeri de aynı yönde, trans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



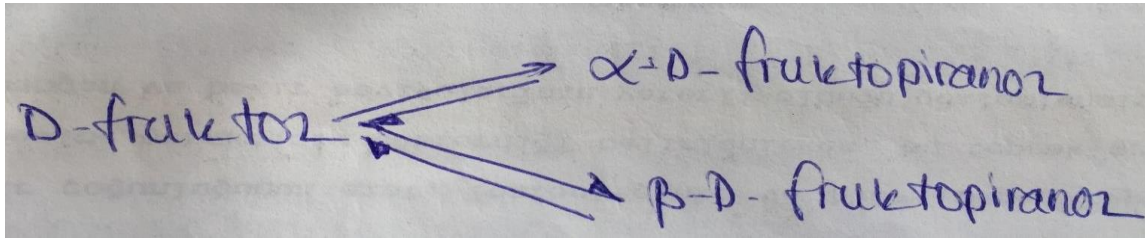
Mutarotasyon

Monosakkaritler yapılarında aktif aldehit ya da keton içeren polihidroksi alkoller olarak tanımlanırsa da, yapılarındaki aldehit veya keton gruplarının tepkime yetenekleri basit aldehit veya ketonlardan ayrılmıdır. Bu durum, monosakkaritlerin gerçek yapılarının ayrılmı olduğunu gösterir. Örneğin D-glukoz ayrılmı 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 DGlukoz 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-Glukozenin çözeltide denge durumu;

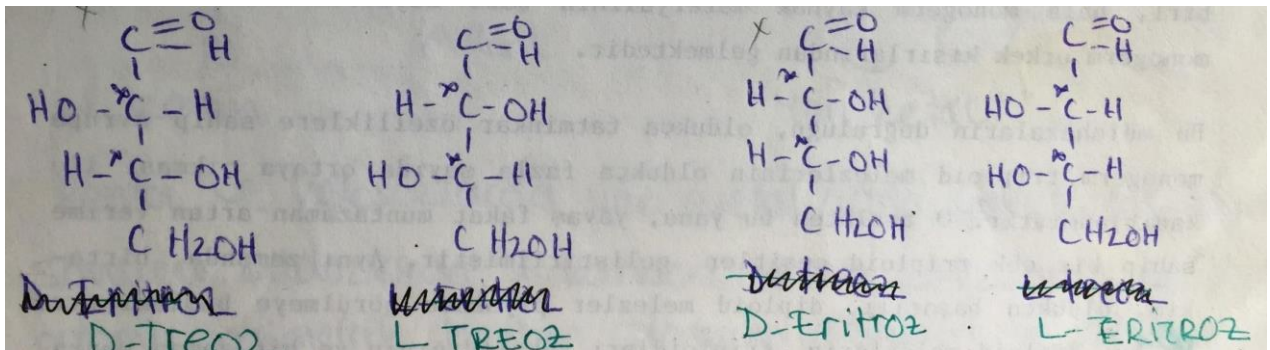


Benzer durum D-fruktoz için de geçerlidir. D-fruktoz çözeltisinin denge durumu;



Diastereoizomeri

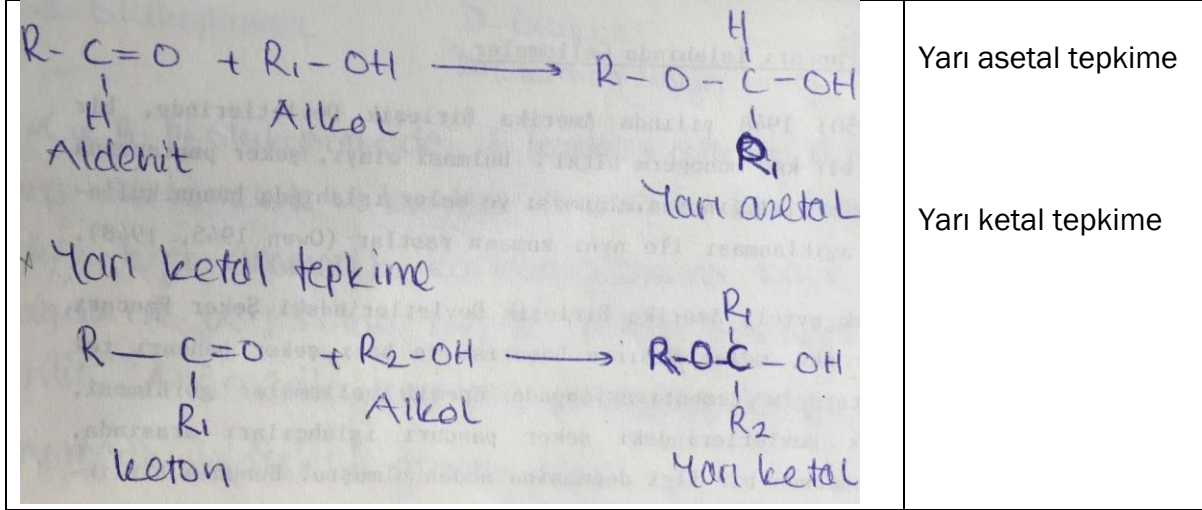
Birden fazla asimetric karbon atomu içeren monosakkaritlerde görülen izomeri şeklidir. Asimetric karbon atomuna bağlı gruplar aynı olmasına karşın, bu grupların asimetric karbon atomuna bağlanma şekilleri farklı olabilmektedir. Böylece yeni izomerler oluşmaktadır. Bu şekilde oluşan izomeriye diastereoizomeri adı verilir. Aldotetrozlar iki tane asimetric karbon atomu içermektedir. Bu nedenle 2 ayrı aldotetroz oluşmaktadır. Bunlardan birisi D-Eritroz, diğeri ise D-Treozdur. 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 TREOZdur. Diğer ikisi ise Eritroz ve Treozun D ve L yapı maddeleridir.

Şekerlerin Halka Yapıları

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' tepkimidir.



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 25 ayrı izomeri olacağı için aldoheksozların toplam $16 \times 2 = 32$ izomeri vardır. Şekerler halka yapıya dönüşünce meydana gelen izomerlere anomer ve bu karbon atomuna da anomerik karbon atomu denir. Örnekte aldo heksoz olan D-Glukozun alfave 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.

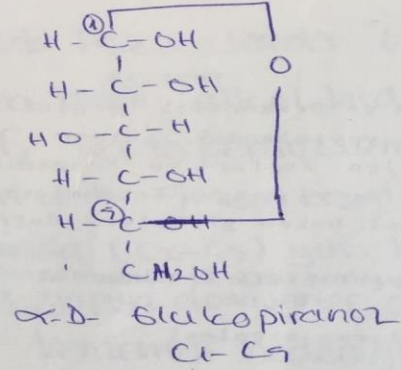
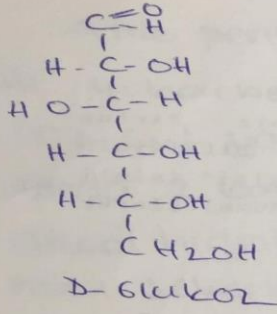
Anomerik karbon atomuna bağlı hidroksil grubuna anomerik hidroksil grubu denir.

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

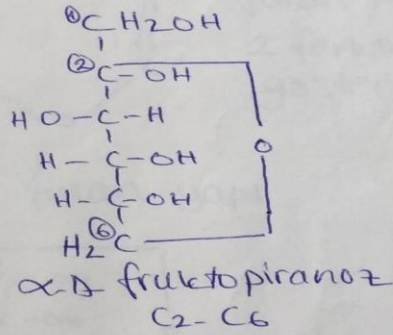
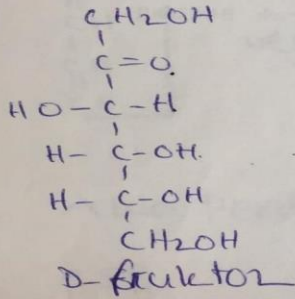
a) Piran yapı (Aldo pentoz, Aldo heksoz, Keto heksoz)

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 tepkime sonucu aldo pentozlar ile aldo 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



Ketoheksozlarda Piran yapı

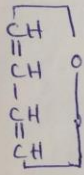


Not: Keto pentozlarda Piran yapı oluşamaz. Çünkü karbon sayısı yeterli değil.

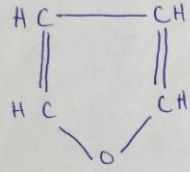
b) Furan yapı (Aldo pentoz, Aldo heksoz, Keto heksoz)

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. (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.

Karbon atomuna bağlı alkol hidroksili arasında (C1-C5) yarı ketal tepkime sonucu şekerler

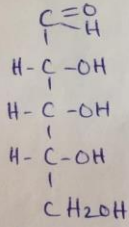


veya

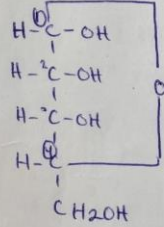


furan halkasının
2 farklı şekilde
gösterimi.

Aldo Pentozlarda furan yapı

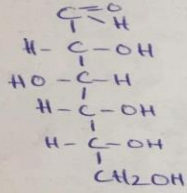


D-Riboz

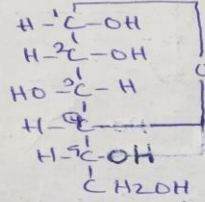


α -D-Ribofuranoz
C1-C4

Aldo heksozlarda furan yapı

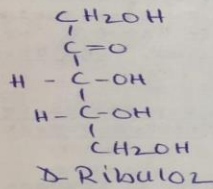


D-Glukoz

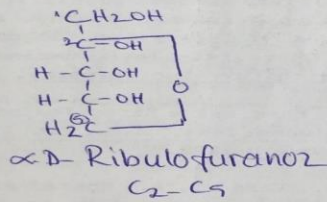


α -D-Glukofuranoz
C1-C4

Keto pentozlarda furan yapı

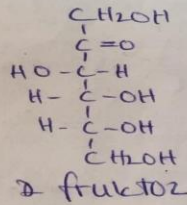


D-Ribuloz

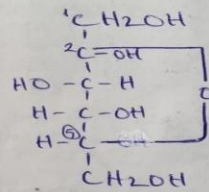


α -D-Ribulofuranoz
C2-C5

Keto heksozlarda furan yapı



D-fruktoz



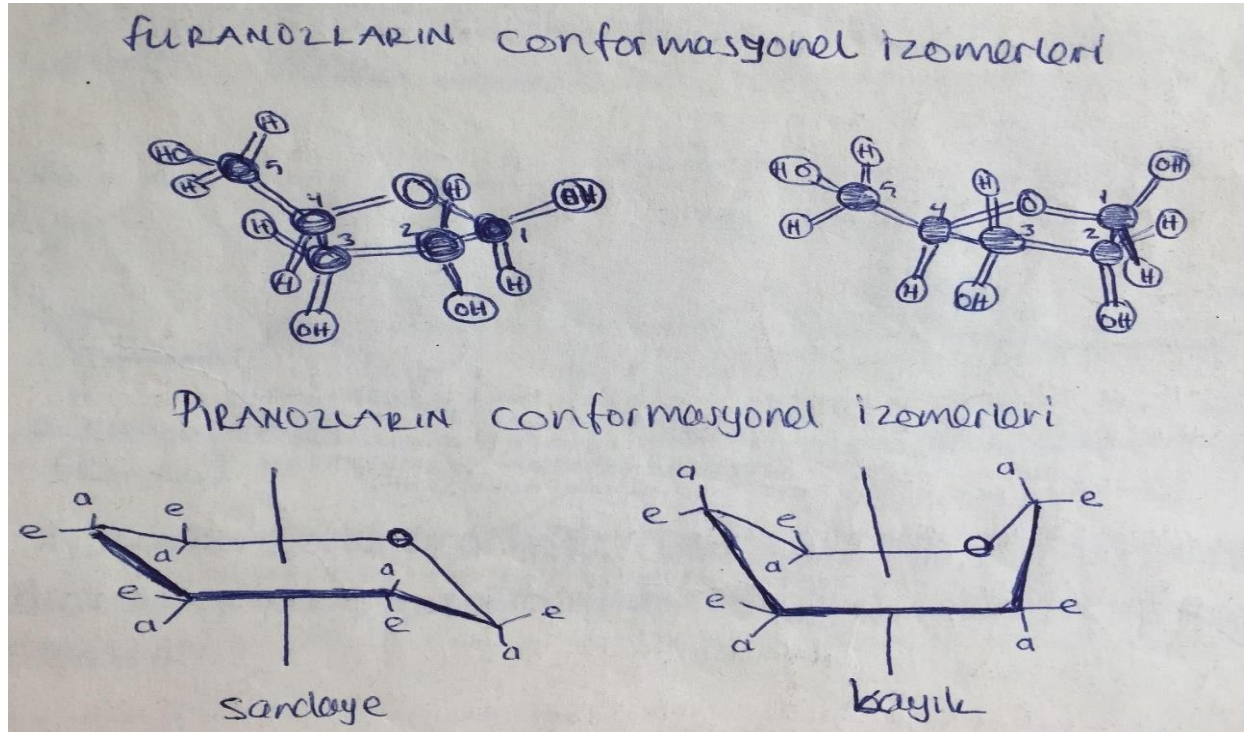
α -D-frukto furanoz
C2-C5

Pentoz ve heksozlarda ^{yukarıda} gösterilen piran ve furan halka se-
killeri "fisher Projeksiyonu" olarak adlandırılmaktadır.

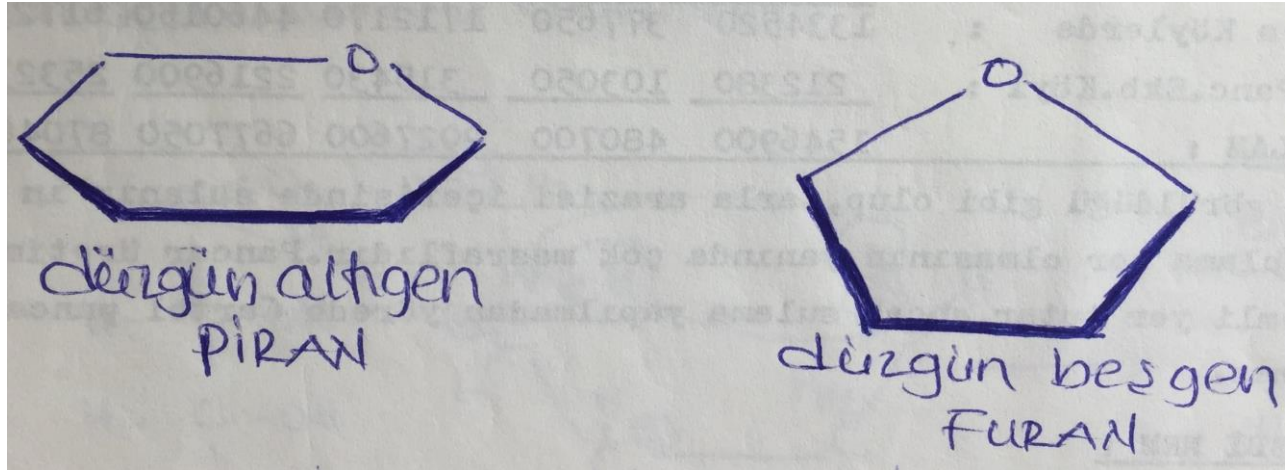
HAWORTH PROJeksiYONU

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.

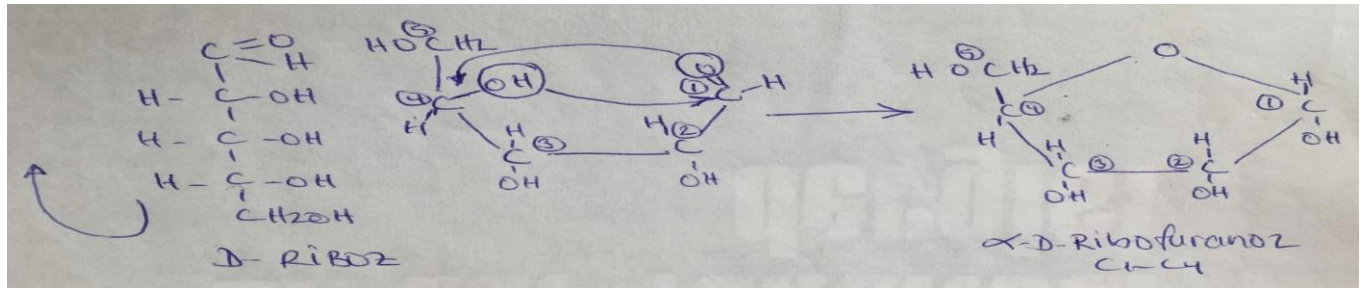


Fisher projeksiyonunda pentoz ve heksozların esas 3 boyutlu yapılarını göstermek mümkün değildir. Furan ve piran halka yapıları düzgün beşgen (Furan) ve düzgün altıgen (piran) şeklinde yazmak ilk kez HAWORTH tarafından ortaya atılmış ve bu şekilde gösterime Haworth projeksiyonu denilmektedir. Haworth 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.

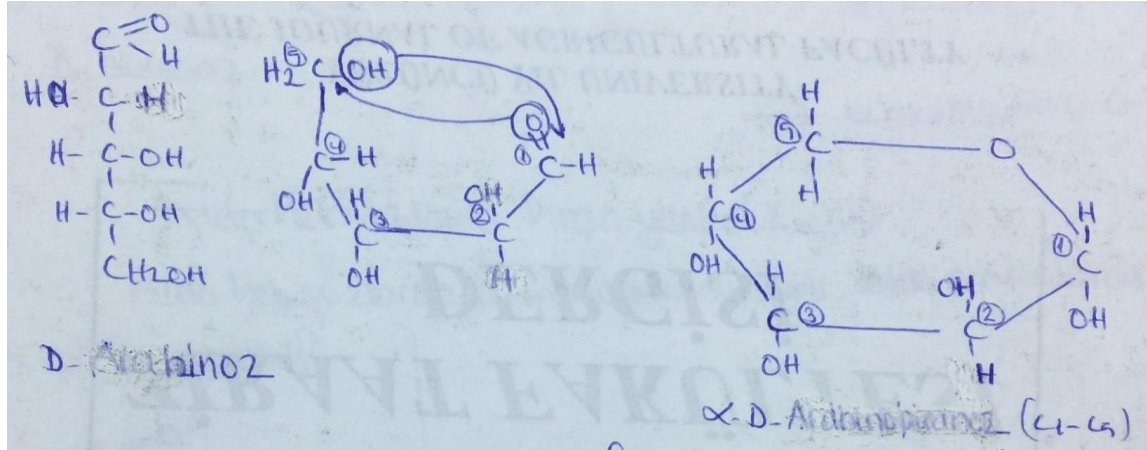
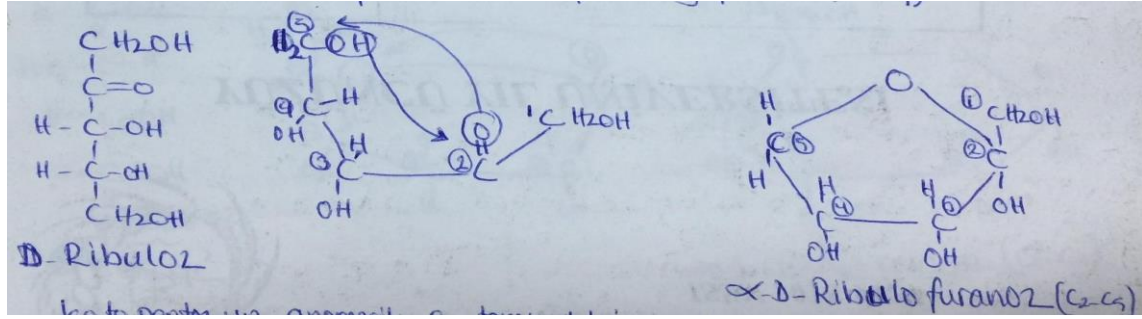


Monosakkaritler bu şekilde halka yapıya dönüştüklerinde anomerik karbon atomundaki anomerik hidroksil grubu altta ise meydana gelen anomer α izomeri yapıdadır. Eğer anomerik hidroksil grubu yukarıda ise meydana gelen anomer β izomeri yapıdadır.

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.

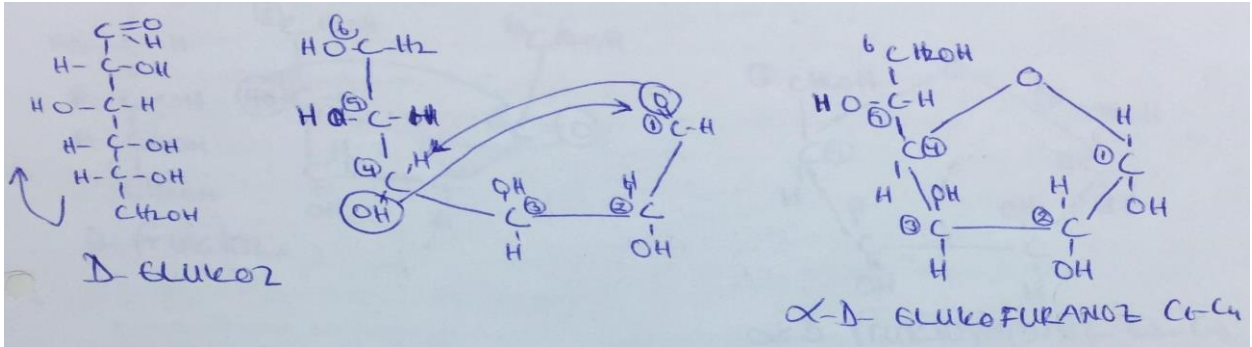


Keto Pentozlarda Furan Yapı(C₂-C₅)

Keto pentozun anomerik C atomundaki anomerik hidroksil grubu alta ise oluşan anomer izomer α , yukarıda ise β dir. Keto pentozların karbon sayısı yeterli olmadığı için, keto pentozlarda piran yapı oluşmaz.

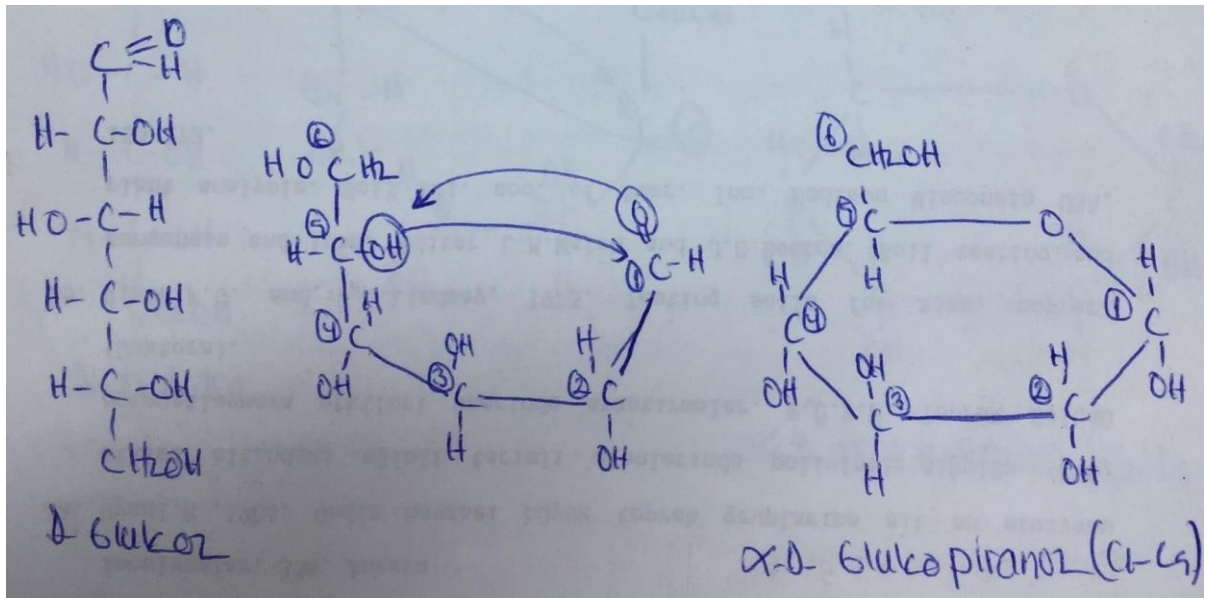
Aldo Heksozlarda Furan yapı (C₁-C₄)

Aldo heksozların furan yapıya dönüşmeleri, aldo pentozlarda olduğu gibidir.

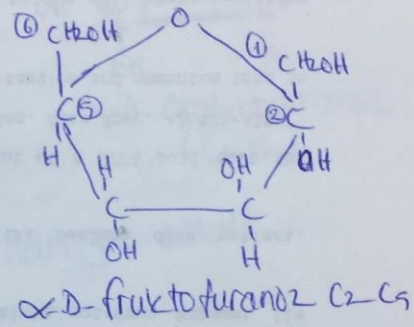
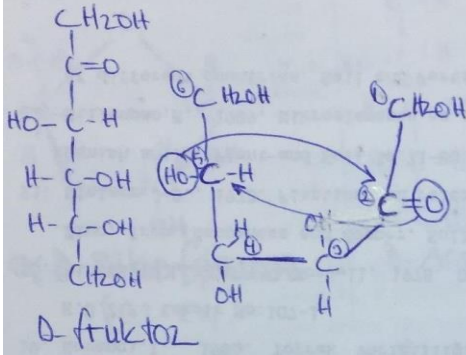


Aldo Heksozlarda Piran Yapı (C₁-C₅)

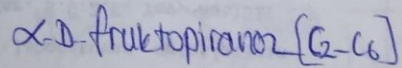
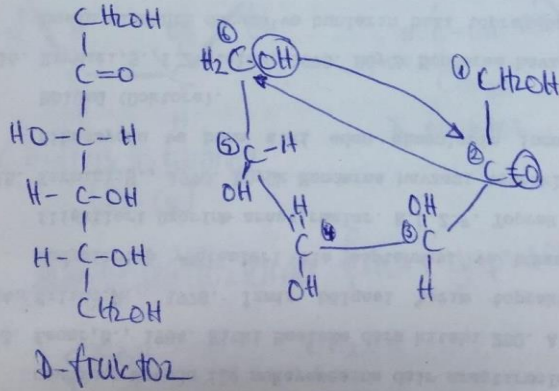
Aldo heksozlarda piran yapının oluşumu, aldo pentozlarda olduğu gibidir.



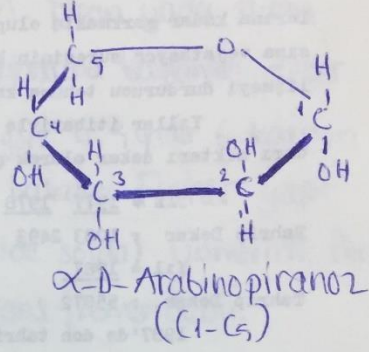
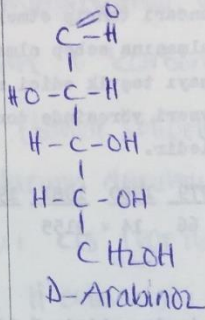
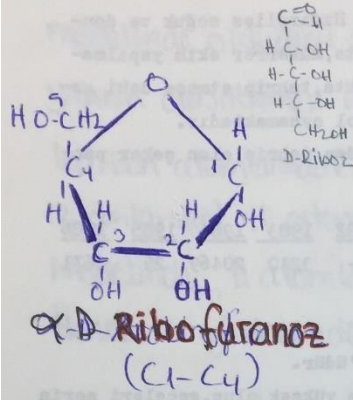
Ketohexozlarda furan yapı (C2-C5)



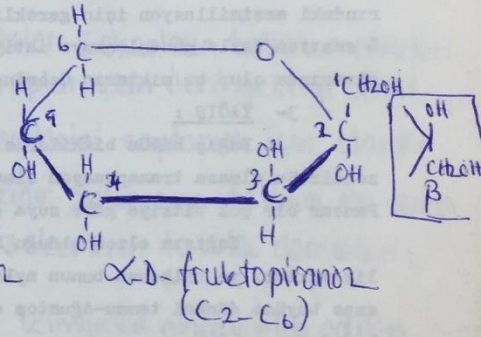
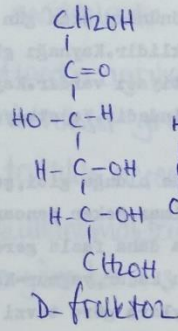
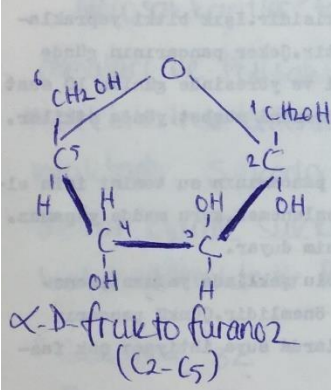
Ketohexozlarda Piran yapı (C2-C6)



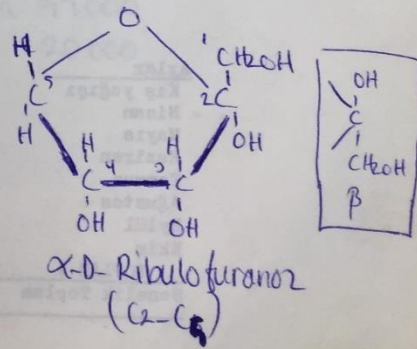
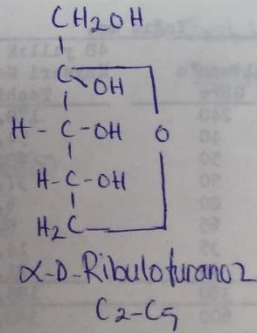
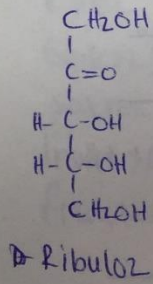
Aldo pentozlarda furan ve piran yapı şekli



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
Invert şeker	130
Fruktoz	174

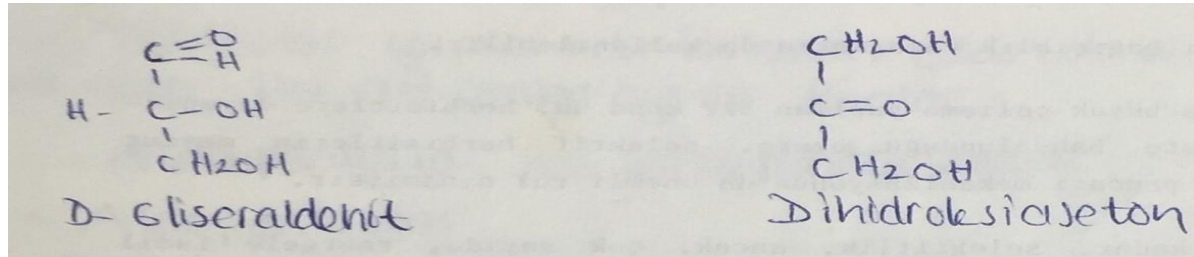
Ayrıca kimyasal olarak elde edilen bazı tatlandırıcıların ise tatlılık dereceleri oldukça yüksektir. Örneğin; sakkarin: 55000 ve Dulsin: 22000

ÖNEMLİ MONOSAKKARİTLER

TRİOZLAR

Aldotrioz Gliserin aldehit Canlılarda yaygın olarak bulunur

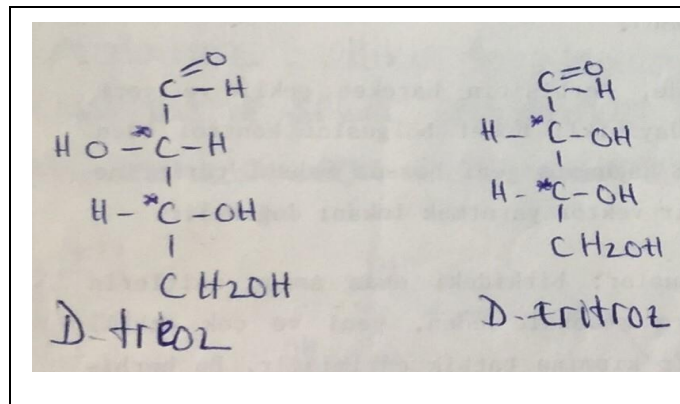
Ketotrioz Dihidroksi aseton



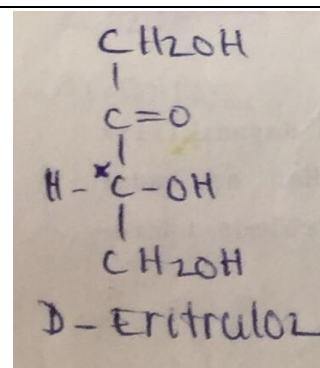
Gliserinaldehit fotosentezde oluşan ilk kararlı üründür. Ayrıca Gliserinaldehit 3 fosfat olarak ve dihidroksi aseton Dihidroksi aseton 1 fosfat olarak Glikolisis aşamasında önemli roller oynar.

TETROZLAR

Aldotetrozlar



Ketotetrozlar



PENTOZLAR

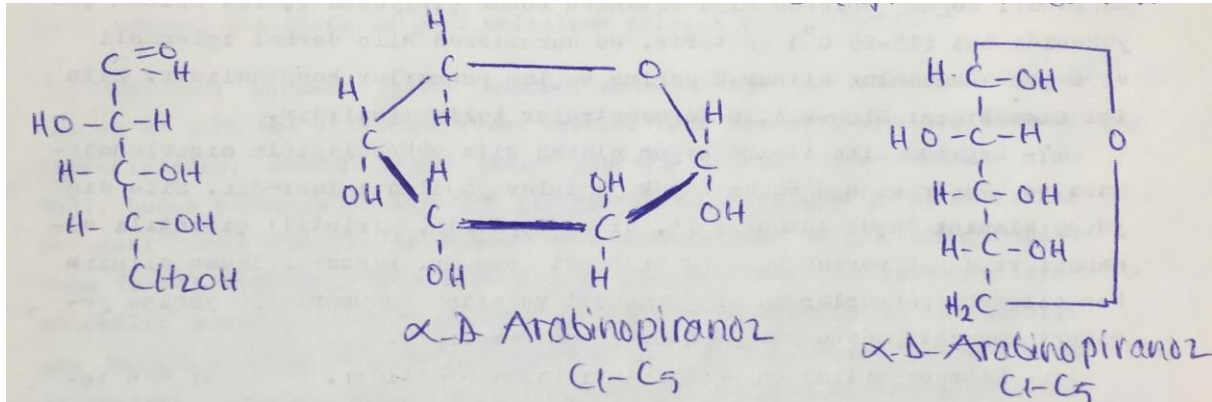
Bitkisel ve hayvansal dokularda oldukça yaygındır. Çoğunlukla oligo ve polisakkaritlere bağlı olarak bulunur. Pentozlar polisakkaritlerin yapılarında pentozlar şeklinde yer alır. Pentozlar yapılarında bulunan aldehit ve keton gruplarına göre iki alt gruba ayrılır. Bunlar; Alde pentozlar ve keto pentozlardır.

1. Aldopentozlar

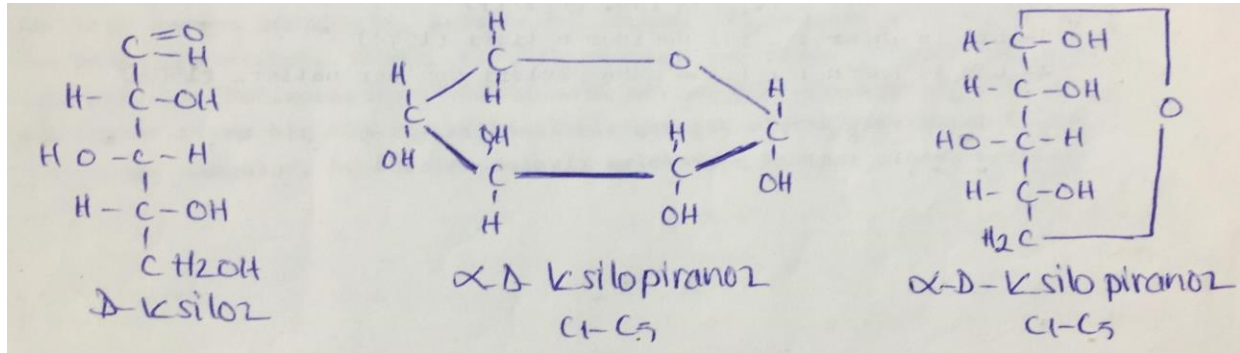
Bitkisel kaynaklı nükleik asitlerin yapısında Glikozit şeklinde bulunur. Serbest halde bulunmazlar. Daha çok piran halkası taşırlar. Pentozlar otla beslenen hayvanların besinlerinin önemli bir bölümünü oluştururlar. Bu grupta D-Arabinoz (piran), D-Riboz (furan), D-Ksiloz (piran) ve D-Liksoz bulunur.

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 zamlarından elde edilirler. Polarize ışığı sağa çevirir. Arabinoz piran yapısıdır.

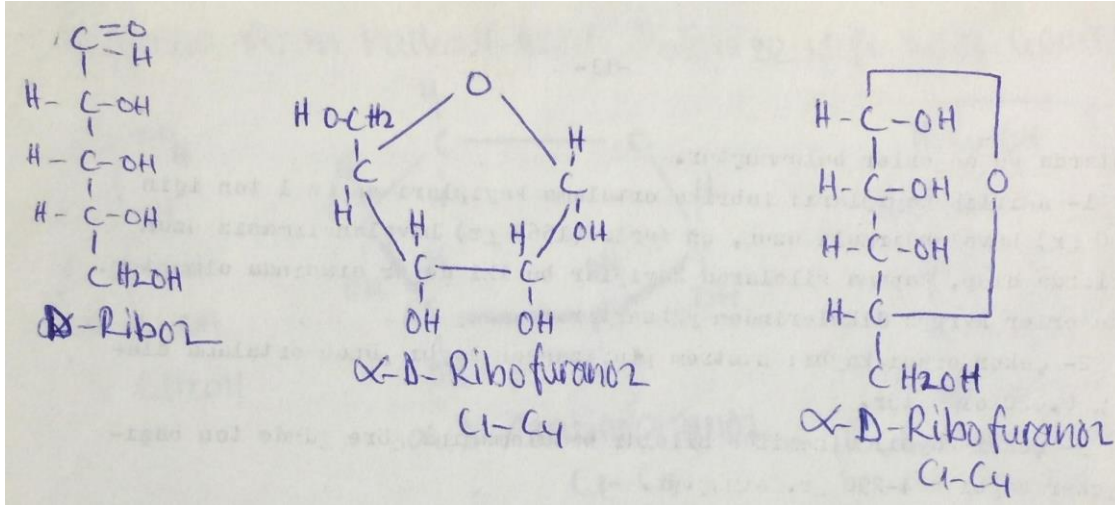
D-Arabinoz bitkisel glikozitlerde ve hücre duvarında bulunur. Piran halkası taşır. Polarize ışığı sola çevirir.



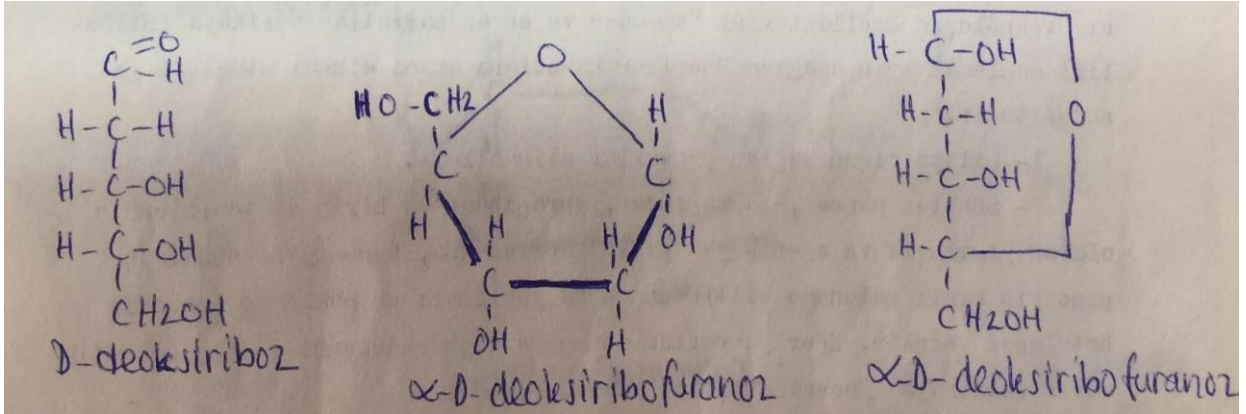
D-Ksiloz: Birçok bitkilerde odun, saman kısmı ile ağaç zamları gibi maddelerde bulunur. Bitkisel polisakkaritlerin yapılarında bağlı olarak bulunur. Çoğunlukla piran halkasıdır. Polarize ışığı sağa çevirir.



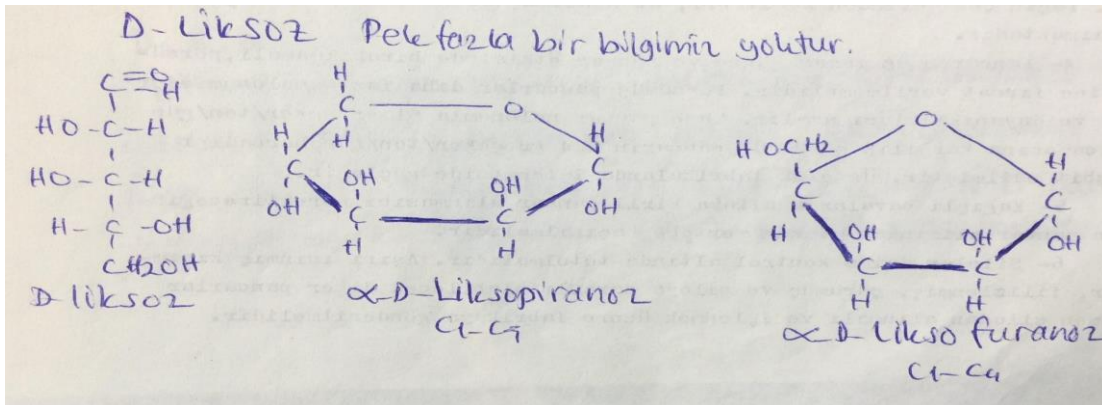
D-Riboz: Bütün canlılarda bulunur. Metabolik tepkimelerde önemli işlevleri vardır. Ribonükleik asidin (RNA) yapısında yer alır. Furan halkası içerir. Polarize ışığı sola çevirir. Nükleik asitlerin ve riboflavinin (B2 vit) bileşiminde bulunur.



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

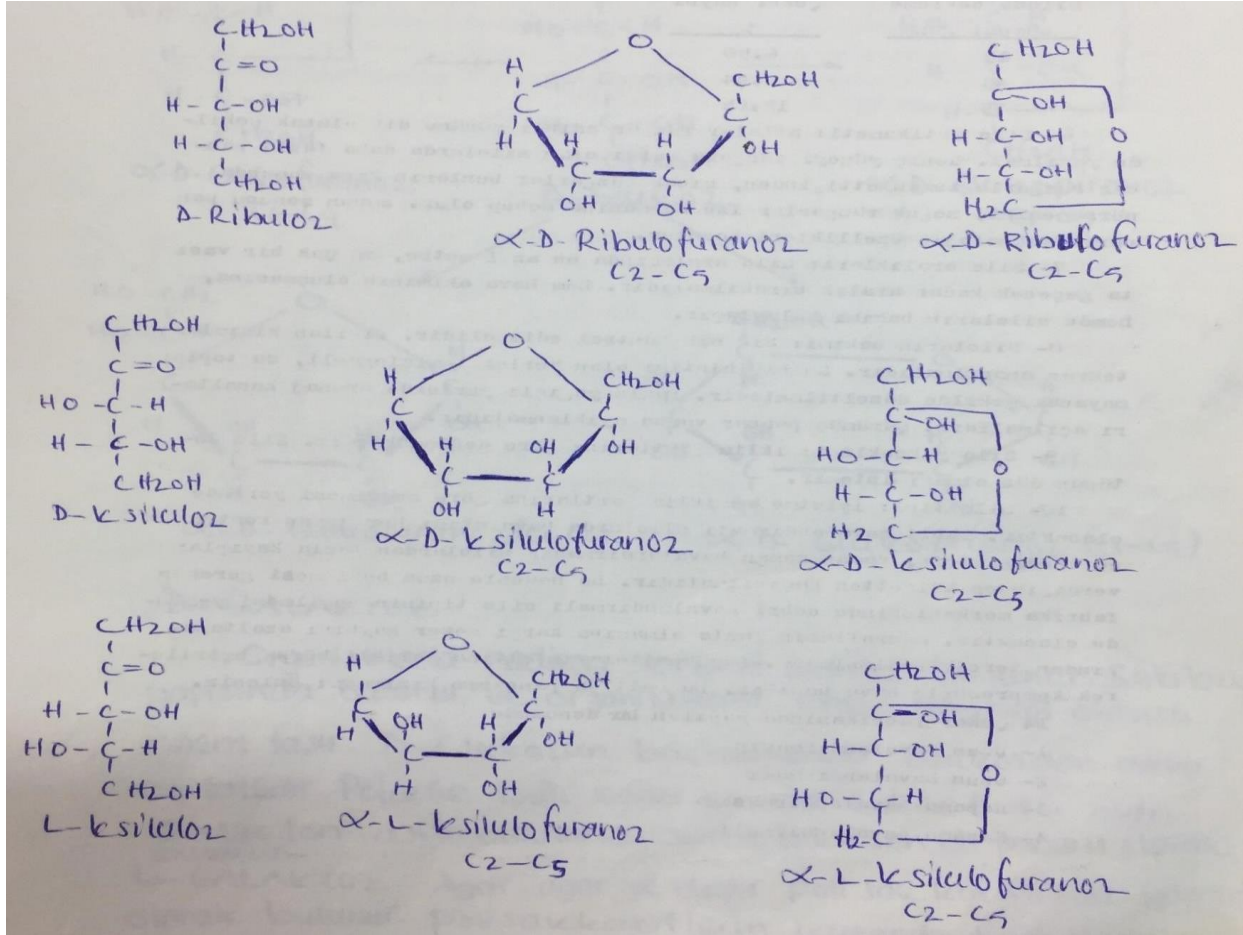


D-Liksoz



2. Ketopentozlar

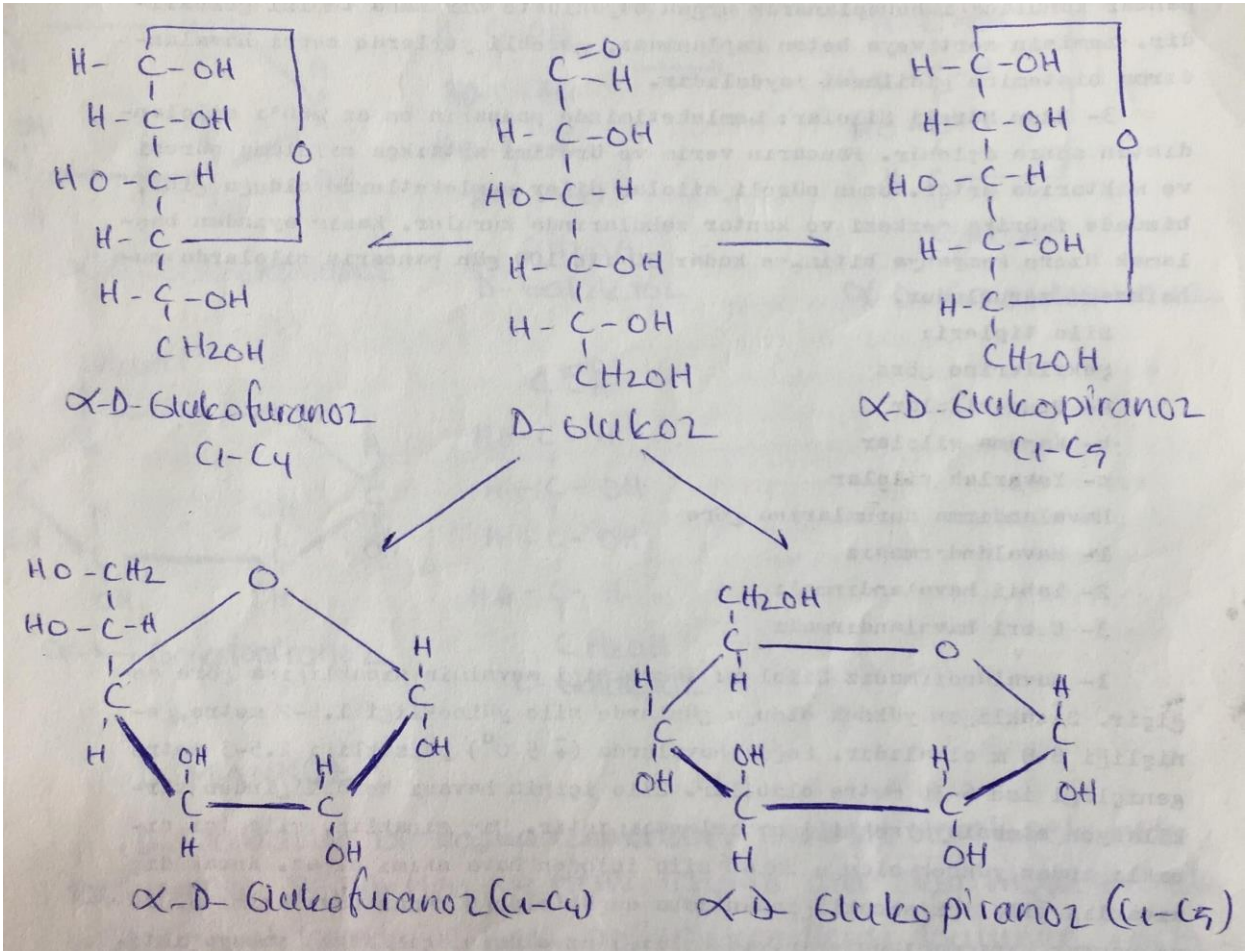
Yeşil bitkilerde, mikroorganizmalarda ve hayvan dokularında bulunur. Bu grupta Ribuloz ve Ksiluloz bulunur. D-Ribuloz özellikle C3 tipi bitkilerde CO₂ tutucusu olarak rol oynar.



Aldo Heksozlar

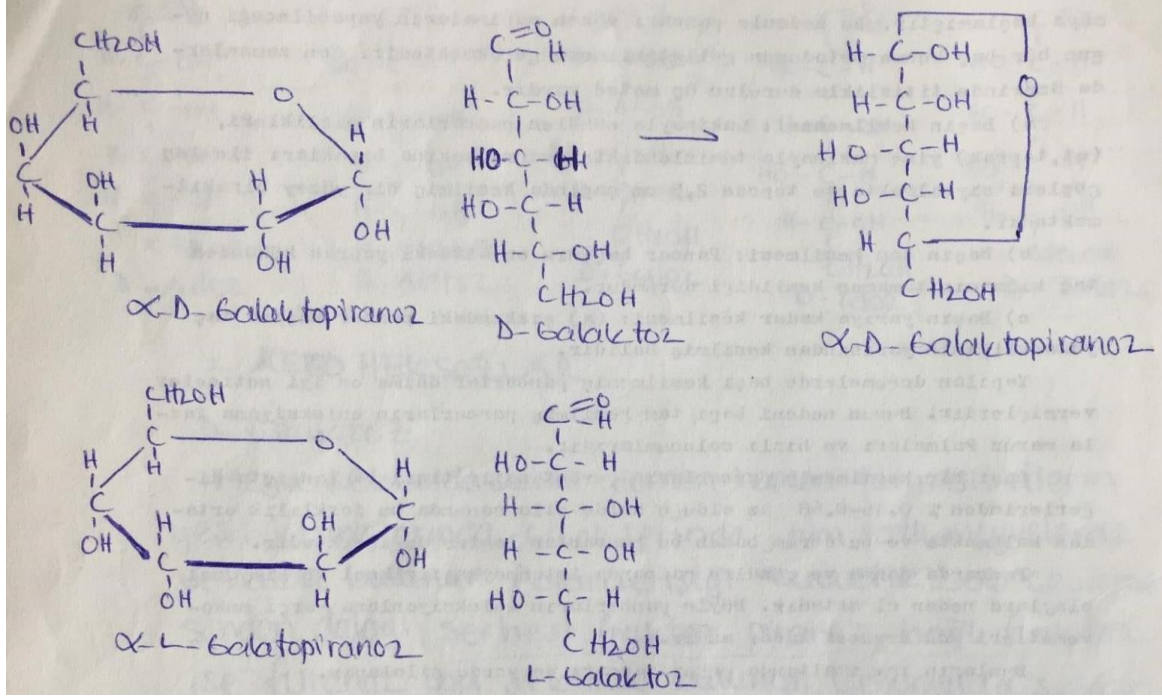
D Glikoz

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

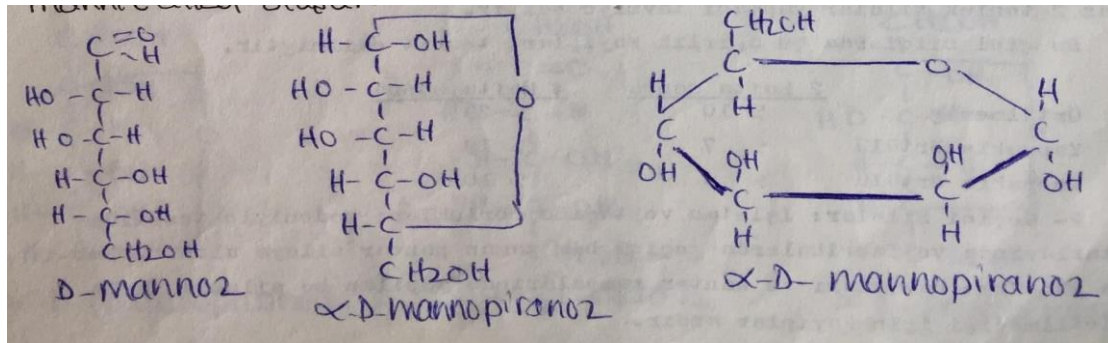


L-Galaktoz: D-Glukozenin bir izomeridir. Glukozdan daha az tatlıdır. Polarizer ışığı sağa çevirir. Şeker türevidir olan Galakton asidi oluşturur. Sütte laktozun bir parçası olarak bulunur. Agar-agar ve diğer polisakkaritlerde yaygın olarak bulunur. Polisakkaritlerin yapısında bağlı olarak bulunur.

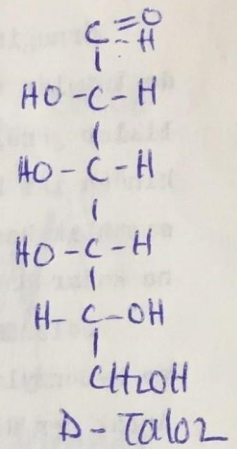
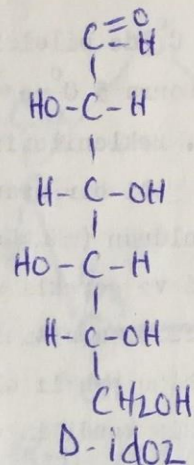
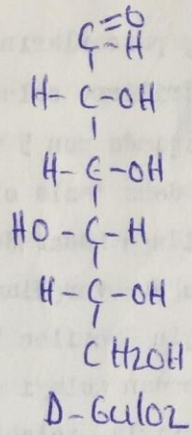
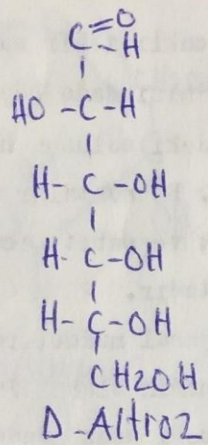
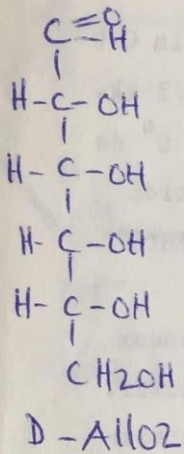
D ve L Galaktozun piran yapı şekilleri



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

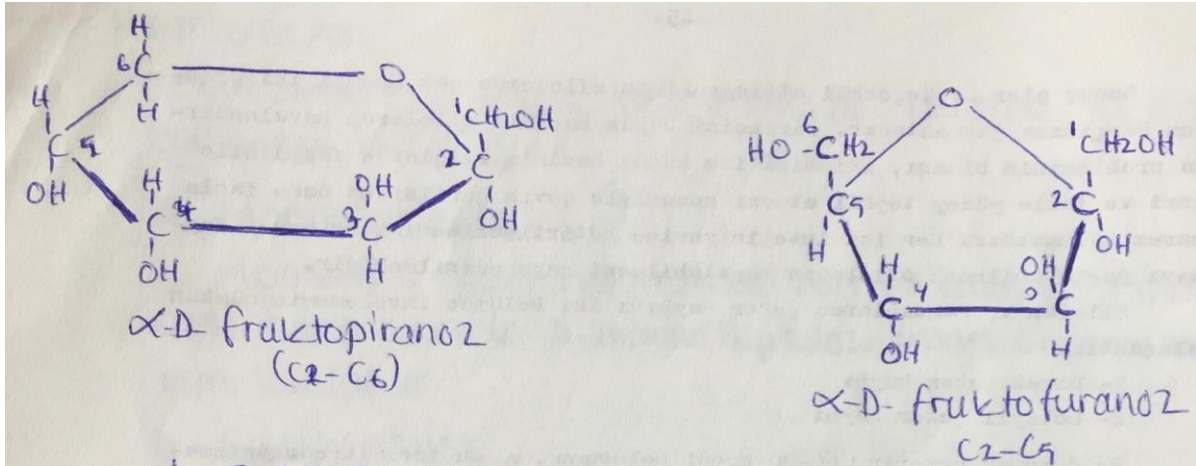
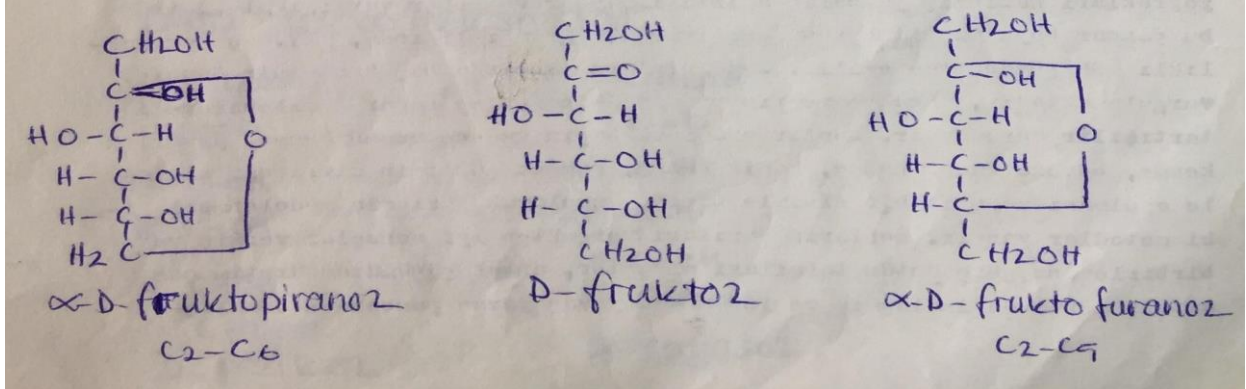


Diger Aldo heksozlar

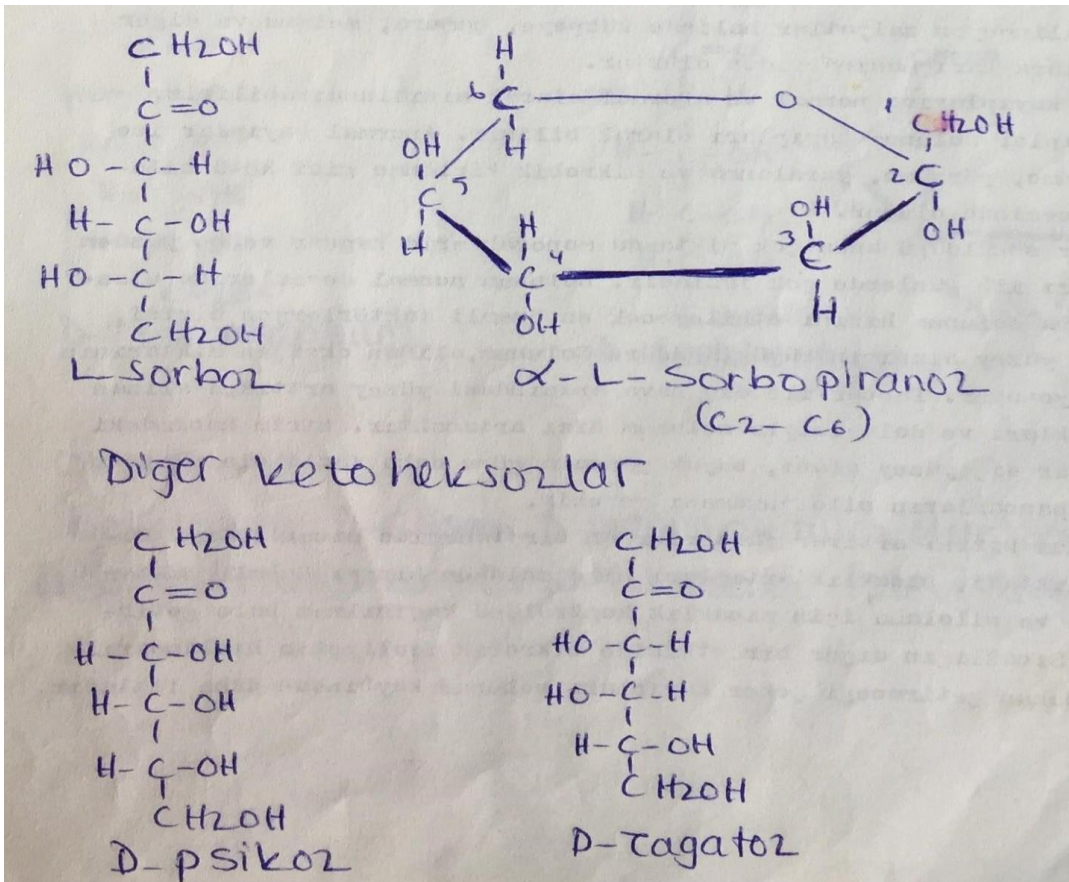


Ketoheksozlar

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.



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

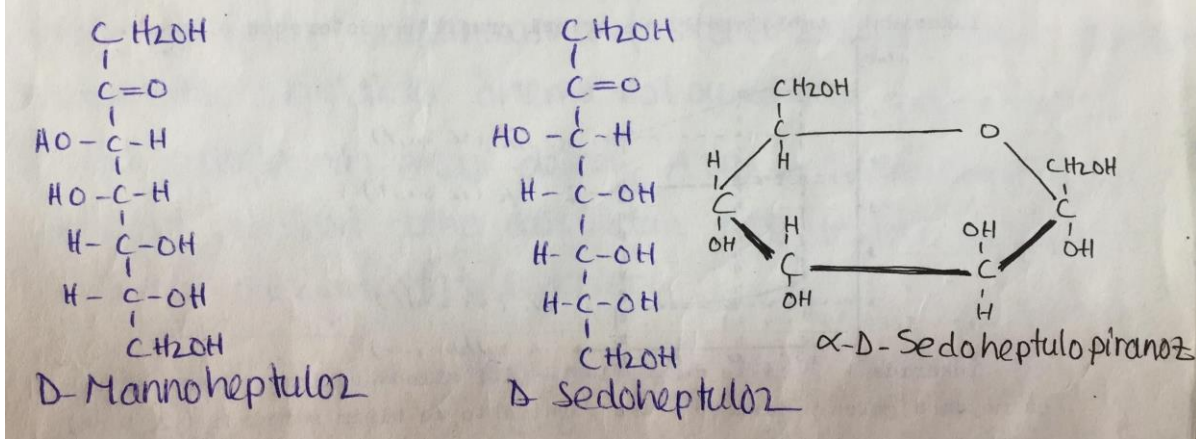


Heptozlar

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

D-Mannoheptuloz: Avakado ağacı meyvesinde bolca bulunur. Polarize ışığı sağa çevirir. Dmannoheptuloz 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.



Oktozklar

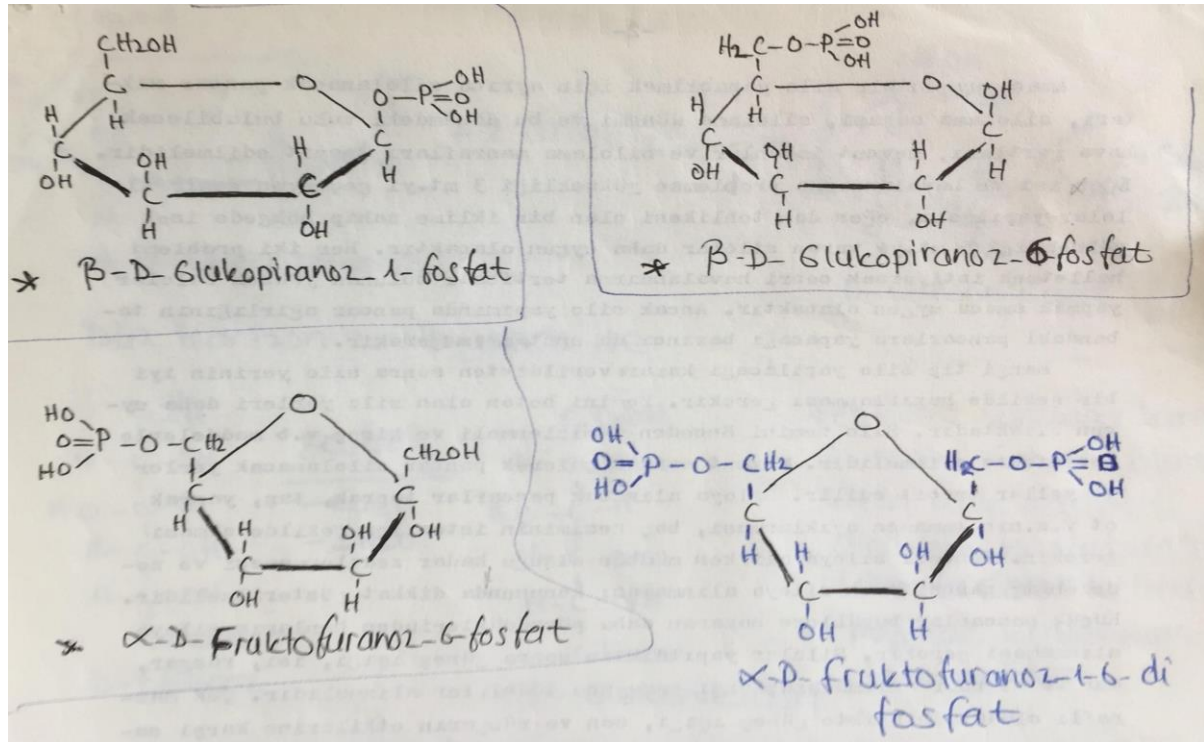
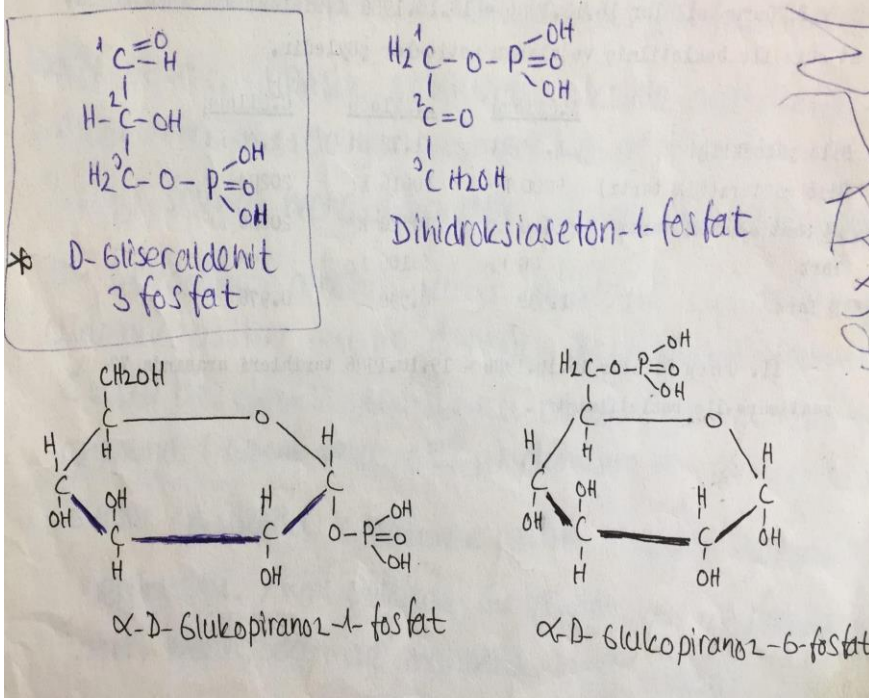
Belirlenen D-Glisero-D-mannooktuloz dur. Avakado ağacında bulunur. Organizmadaki işlevi bilinmemektedir.

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.

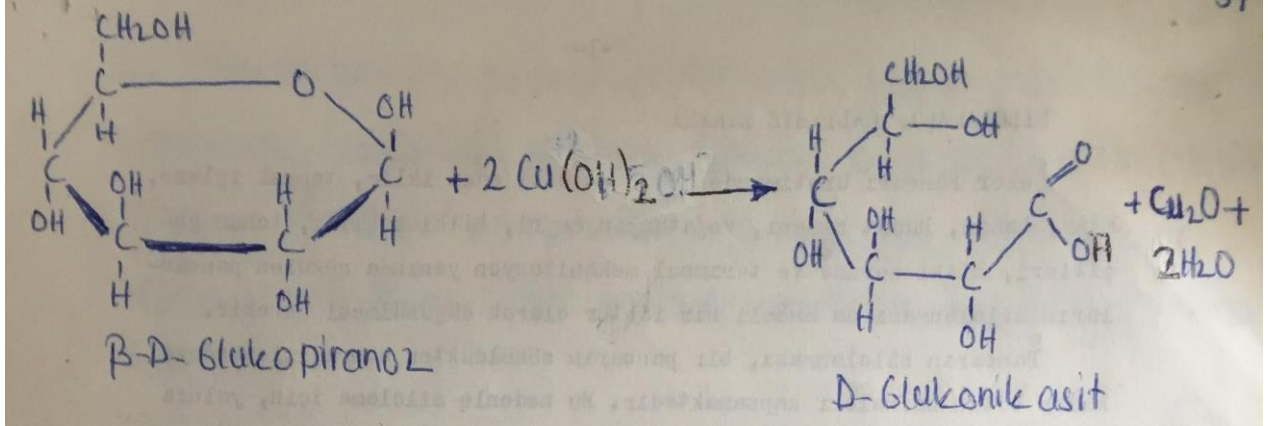


2. Asitler ve Laktonlar

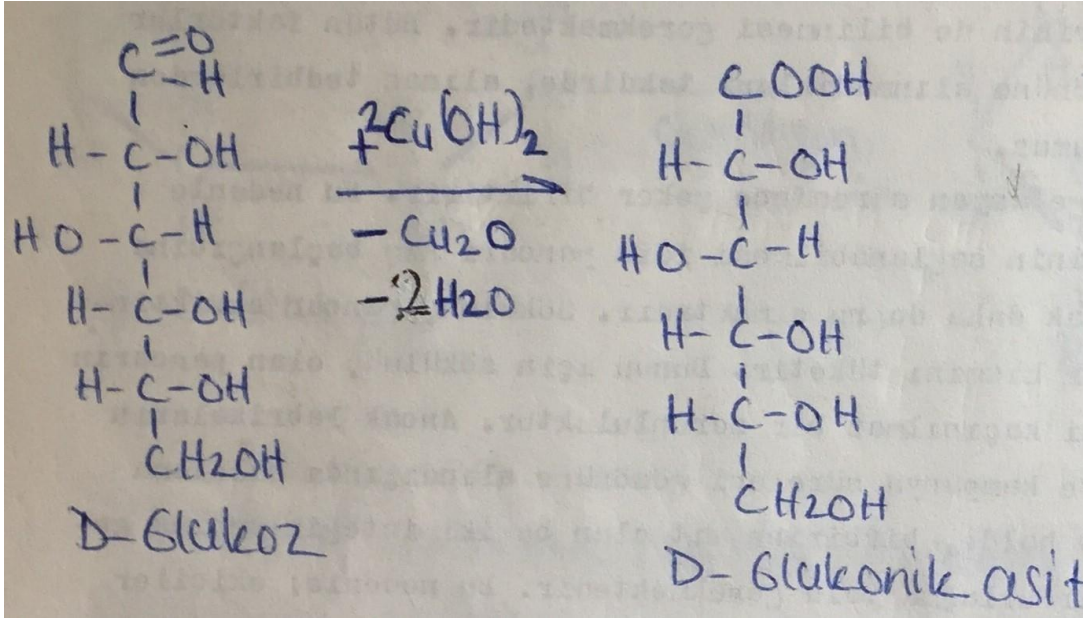
Monosakkaritler kullanılan oksidasyon derecesine bağı olarak değişik şekillerde okside olabilirler.

a) **Aldonik Asit:** Şekerlerin aldehit grubu alkali ile okside olduğunda aldonik asitler oluşur. Örneğin DGlukozun Cu(II) ile oksidasyonu sonucu aldehit grubu karboksil grubuna (COOH) dönüşür ve Glukonik asit oluşur. Aşağıda glukonik asidin oluşum tepkimesi verilmiştir.

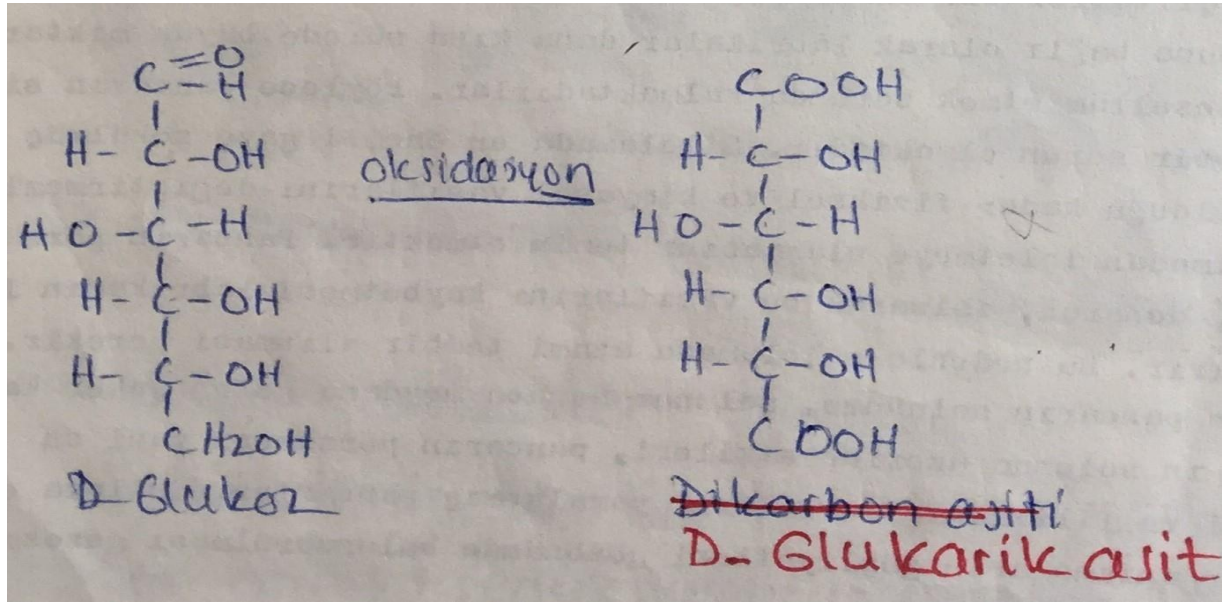
Aynı şekilde galaktazdon Galaktonik asit, mannozdan ise mannonik asit oluşur.



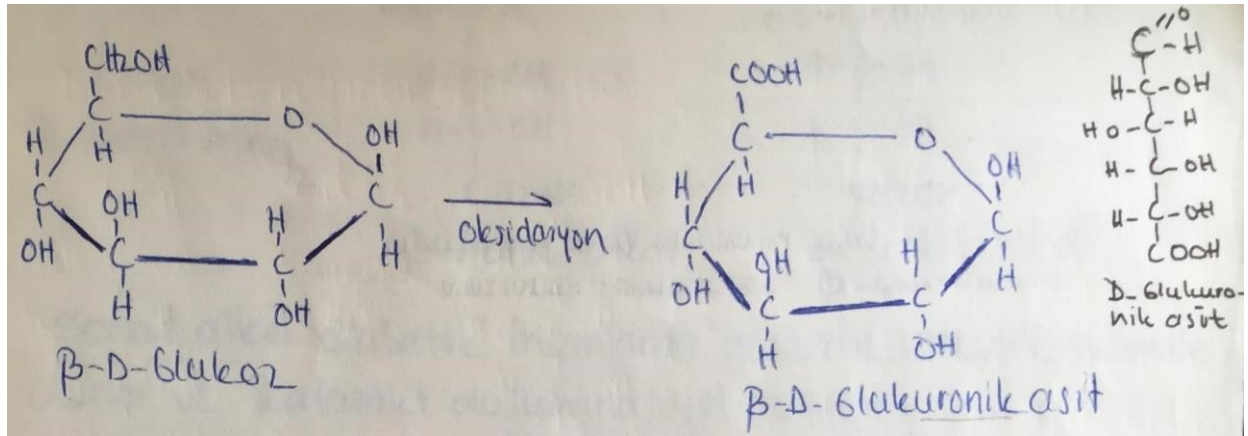
Tepkime sonunda kırmızı renkli Cu_2O çöktürülmesinin elde edilmesi diabetik hastalarda idrarda şeker belirlenmesinde kullanılan bir yoldur.



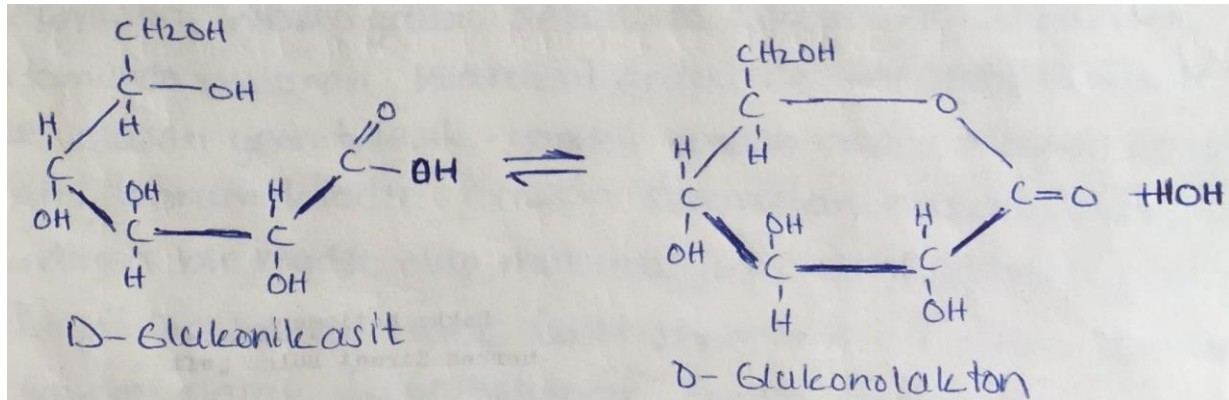
b) **Aldarik Asit:** Monosakkaritler asitle kuvvetli oksidasyona uğrarsa Aldehit grubu ve Primer alkol grubu okside olarak karboksil grubuna dönüşür ve böylece aldarik asitleri oluşur.



c) Uronik asit: 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.

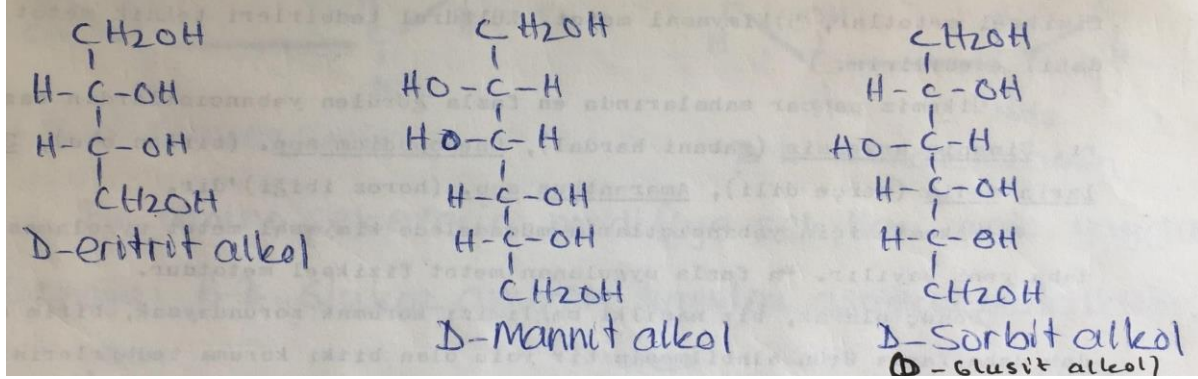


Serbest aldonik asitler örneğin Glukonik asit çözeltide laktonlar ile dengede bulunurlar.



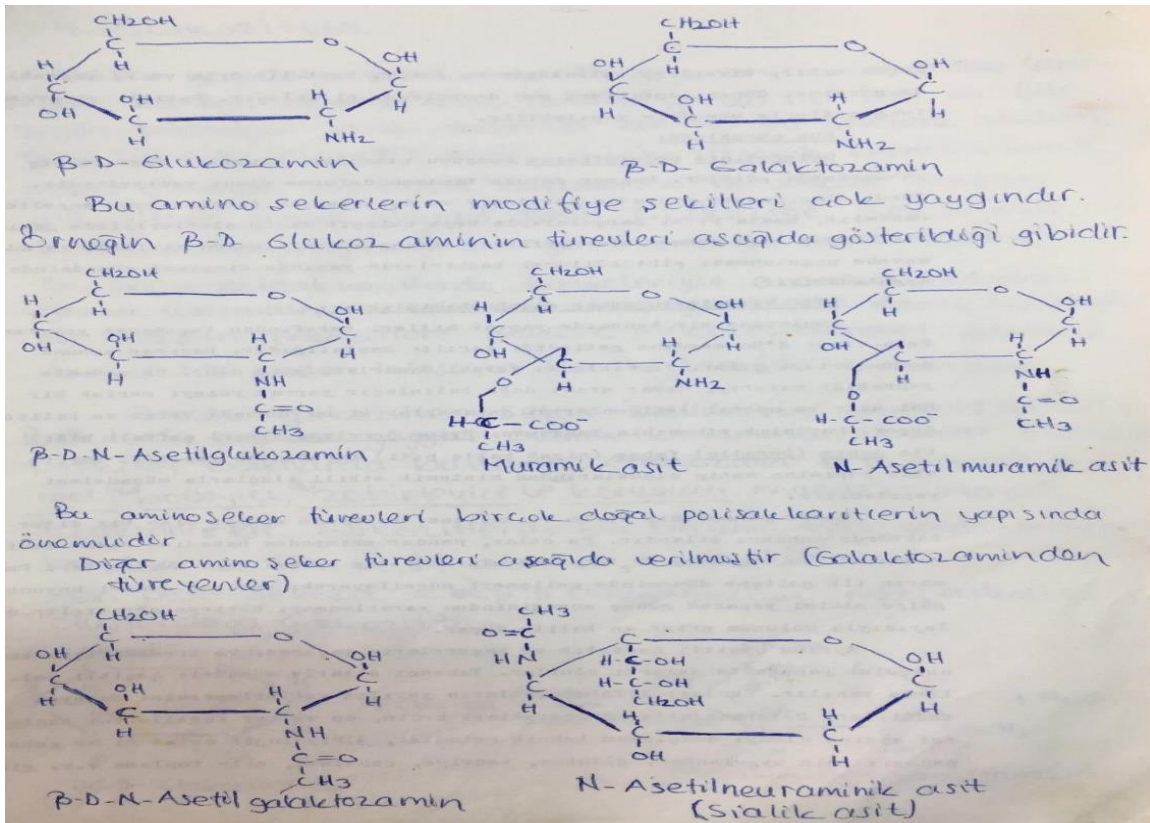
3. Şeker Alkolleri

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 dır. 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 Glukozamindir. Diğer ise kıkırdakta bulunan Galaktozamindir. Glukoz amin ve galaktoz amin bitkilerde çoğunlukla β-DPiranozlar şeklinde bulunmaktadır. Aşağıdaki formülde glukozamin ve galaktozamin in formülleri gösterilmiştir.



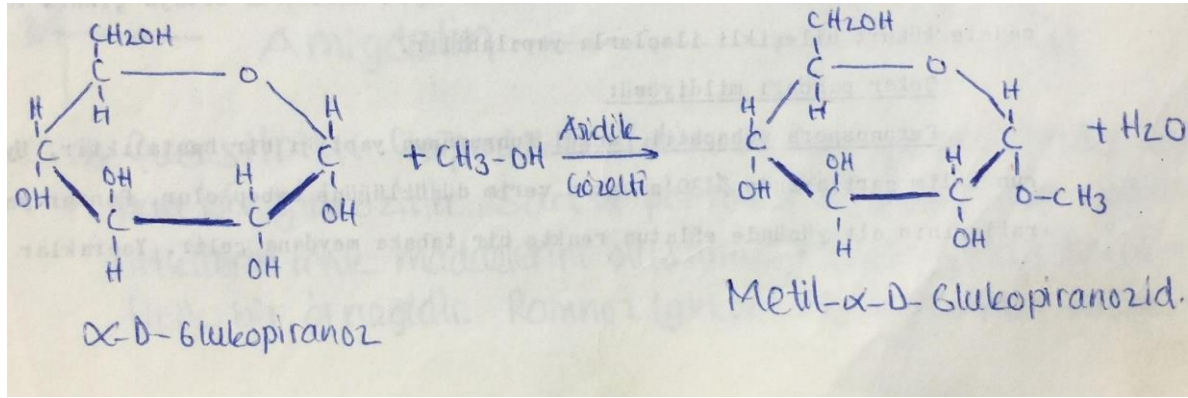
5. Glikozitler

Halka yapıdaki monosakkaritlerin anomerik OH grubu (anomerik karbon atomuna bağlı hidroksil grubu) ile diğer bir bileşiğin hidroksil grubu arasında bir mol su çıkarak oluşan yeni bileşiğe GLİKOZİT denir. Glikozitlerde monosakkarite şeker olmayan bir bileşik bağlanmışsa bu şekilde oluşan glikozitlere gerçek glikozit denir. Glikozitle şeker olan kısma GLİKON, şeker olmayan kısma ise AGLİKON denir.

Di-tri ve polisakkaritlerde birbirleriyle anomerik hidroksil grubu üzerinden su çıkararak bağlanmaktadır. Ancak bu şekilde oluşan glikozitlere gerçek glikozit denmez. Çünkü bu şekilde oluşan bileşiğin 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.

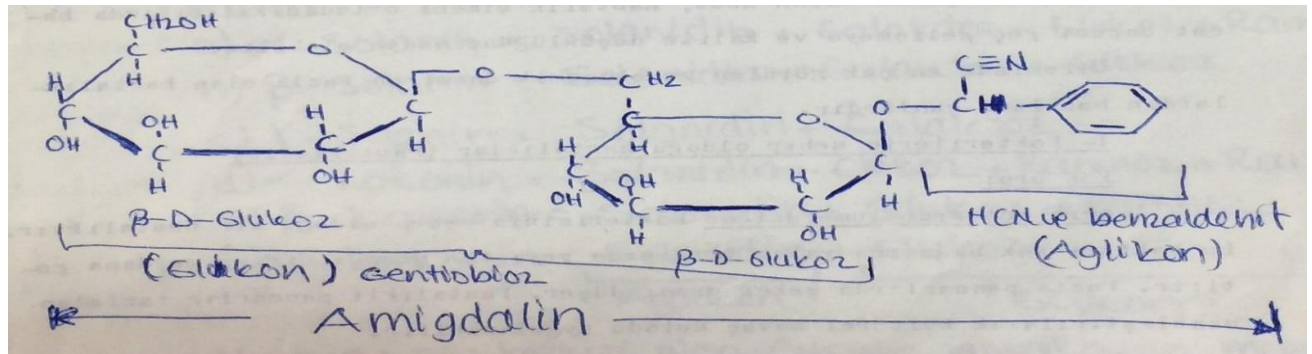
En basit glikozit α ve β D Glukopiranozun metil alkolle oluşturduğu glikozittir.



Bitkilerde bulunan önemli glikozitler;

Glikovanilin: Vanilya meyvelerinde bulunur. Meyvlerin fermentasyonunda Glikosidaz enzimi yardımıyla β -D-Glukoz (Glikon) ve Vanilya (Aglikon) ayrışır.

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 Hidrosiyanik asit (HCN) birleşiminden oluşmuştur. (HCN benzaldehit ile birlikte gentiobioza bağlıdır)



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 (glukon) ile aglikondan oluşmuştur.

Quersetin: Soğan kabuğunun renk maddesidir. Mısır, çay ve şerbetçi otunun çiçek polenlerinde bulunur. Ayrıca tütün yaprağında da bulunur.

Hesperidin: Turunçgillerin meyve kabuklarında oldukça fazladır. Flavon türevi bir aglikon ile bir mol ramnoz ve bir mol glukozdan oluşmuştur.

Sinigrin: Siyah hardal da ve bayır turbu köklerinde bulunur. Yapısında kükürt bulunan bir glikozittir.

Sinalbin: Beyaz hardal da bulunur. Kükürt içeren diğer bir glikozittir.

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

- a) α -Solanin: solanidin+galaktoz+glukoz+ramnoz
- b) β -Solanin: solonidin+galaktoz+glukoz
- c) γ -Solanin: solanidin+galaktoz
- d) α -Kakonin: solanidin+glukoz+ramnoz+ramnoz
- e) β -Kakonin: solanidin+glukoz+ramnoz
- f) γ -Kakonin: solanidin+glukoz

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

Saponin: At kestanesinde ve susamda bolca bulunur.

Absintin: Oldukça acı tadı olan bir glikozittir.

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

2. OLİGOSAKKARİTLER

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. 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 anomerik hidroksil grubu ile diğer monosakkaritin dördüncü karbon atomuna bağlı alkol hidroksili arasından bir mol su çıkar.

Örnek: Laktoz, maltoz ve sellobioz ($1 \rightarrow 4$)

Laktoz: D-Galaktopiranoz ($\beta 1 \rightarrow 4$) D-Glikopiranoz. Ayrıca β -D-galactopyranosyl ($1 \rightarrow 4$) D-glucose

Maltoz: D- Glikopiranoz ($\alpha 1 \rightarrow 4$) D Glikopiranoz. Ayrıca D-Glukopiranozil ($\alpha 1 \rightarrow 4$) D-Glukopiranoz

Sellobioz: D Glikopiranoz ($\beta 1 \rightarrow 4$) D-Glikopiranoz

b) Her iki monosakkaritin anomerik hidroksil grubu arasından bir mol su çıkar.

Örnek: Sukroz ($C_1 \rightarrow C_2$) ve trehaloz ($C_1 \rightarrow C_1$)

Sukroz: D Glikopiranoz ($\alpha 1 \rightarrow \beta 2$) D Fruktofuranoz

Trehaloz: D- Glikopiranoz ($\alpha 1 \rightarrow 1$) D Glikopiranoz

c) Birinci monosakkaritin anomerik hidroksil grubu ile ikinci monosakkaritin altıncı karbon atomuna bağlı alkol hidroksili arasında bir mol su çıkar.

Örnek: Melibioz ve Gentiobioz. ($C_1 \rightarrow C_6$)

Melibioz: D-Galaktopiranoz ($\alpha 1 \rightarrow 6$) D-Glikopiranoz

Gentiobioz: D Glikopiranoz ($\beta 1 \rightarrow 6$) D-Glikopiranoz

Bu şekilde oluşan disakkaritlerden a ve c grubundakiler indirgen, b grubundakiler ise indirgen olmayan özelliktedir. Önemli disakkaritler su alarak hidrolize olurken kendini oluşturan monosakkaritlere ayrılırlar.

Disakkaritlerin hidrolizinden de görülebileceği gibi, bazı disakkaritler;

a) aynı monosakkaritlerden oluşmuşlardır. Örneğin; maltoz, sellobioz, trehaloz ve gentiobiozda olduğu gibi.

b) Bazıları ise farklı monosakkaritlerden oluşmuşlardır. Örneğin; Laktoz, sukroz ve melibiozda olduğu gibi.

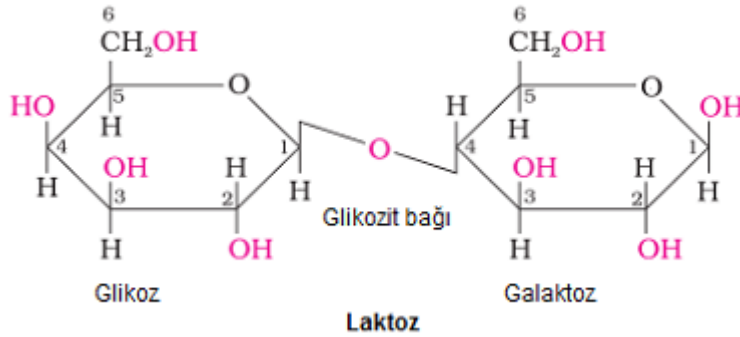
c) Aynı monosakkaritlerden oluşmalarına karşın glikozidik bağlanma farklıdır. Örneğin; laktoz ile melibiozda ve maltoz ile trehalozda olduğu gibi,

d) Aynı monosakkaritlerden oluşmalarına karşın bazılarında izomerler farklıdır. Örneğin maltoz ile sellobiozda 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.

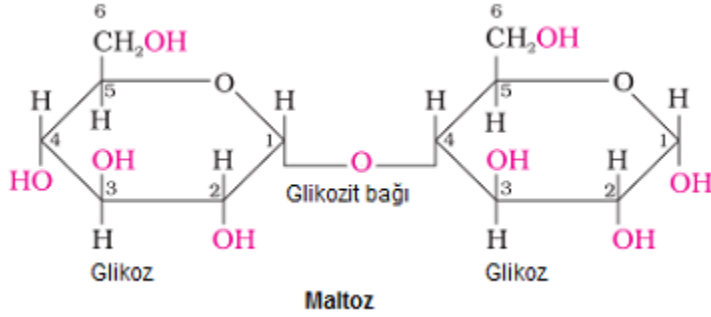
Önemli Disakkaritler

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 sütün 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 kıymış sütteki laktozun enzimlerle alkol fermentasyonuna uğratılarak elde edilir.

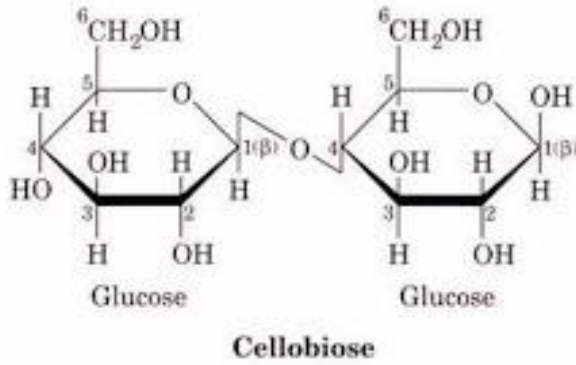


Laktoz, β -D Galaktopiranozun anomerik hidroksil grubu ile β -D Glukopiranozun 4. karbon atomuna bağlı alkol hidroksili arasından bir mol su çıkarak glikozidik bağla bağlanması sonucu oluşur. Laktoz D Galaktopiranoz (β 1 $\rightarrow$ 4) Glukopiranoz olarak isimlendirilir.

Maltoz: Buna malt şekeri de denir. Bitkisel amilaz enziminin nişastayı hidrolize etmesi sonucu oluşabileceği gibi, çimlenmiş arpa ile hububatlardaki nişastanın 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 anomerik hidroksil grubu ile ikinci α -D Glukopiranozun 4. karbon atomuna bağlı alkol hidroksili arasından bir mol su çıkarak glikozit bağla bağlanması sonucu oluşmaktadır. Maltozun açık formülü

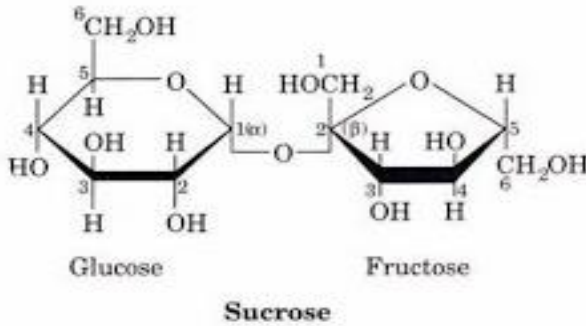


Sellobioz: Doğada serbest olarak bulunmaz. Asitlerin ya da selülaz enziminin selülozu hidrolize etmesiyle oluşur. Polarize ışığı sağa çevirir. Osazon oluşturur. İki mol β -D Glukozun C1-C4 glikozidik bağ ile bağlanması sonucu oluşur. Sellobioz D-Glukopiranozil (β 1 $\rightarrow$ 4) D Glukopiranoz olarak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



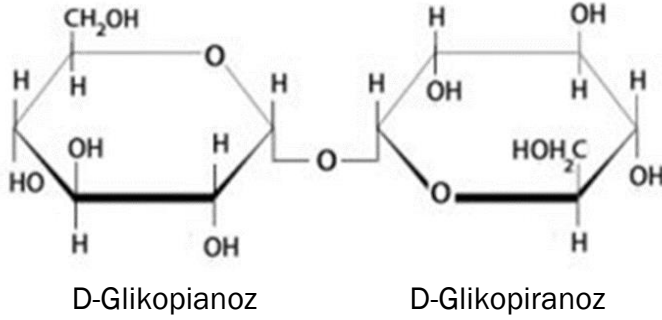
Sukroz: α -D- Glukopiranoz ile β -D-Fruktofuranozun anomerik hidroksil grupları arasından bir mol su çıkarak glikozit bağla bağlanması sonucu oluşur. İndirgen değildir. Osazon oluşturmaz. Şeker pancarı ve şeker kamışı bitkilerinin yaprak, gövde ve tohumlarında bulunur. Polarize ışığı sağa çevirir. Asitlerle 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.

Sukroz, D-Glukopiranoz (α 1 $\rightarrow$ β 2)D-Fruktofuranozdur.



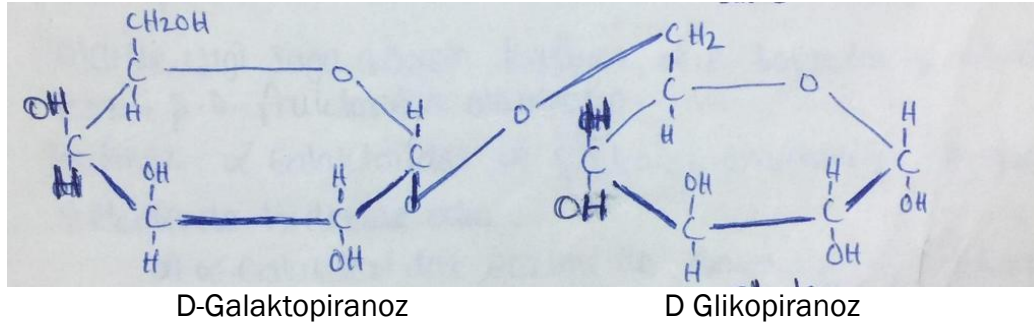
Trehaloz: Buna mantar şekeri de denir. Çacdar mahmuzu, yosunlar ve mantarlarda bol miktarda bulunur. Ekmek mayasında kuru maddenin % 18'ini oluşturur. İndirgen değildir. Polarize ışığı sağa çevirir. İki molekül α -D-Glukopiranozun anomerik hidroksil grubu arasından 1 mol su çıkarak glikozidik bağla bağlanması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

Trehaloz, D-Glukopiranoz (α 1 $\rightarrow$ 1) D-Glukopiranoz.

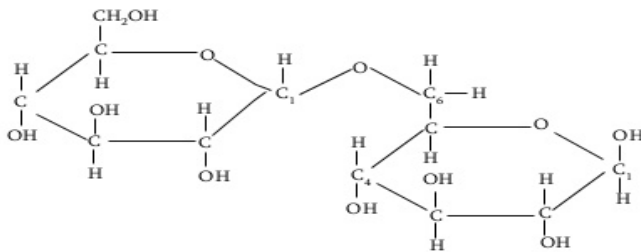


Melibioz: Bir trisakkarit olan rafinozun yapısında ve bazı bitki özsularında bulunur. Serbest olarak kurtboğan (*Aconitum napellus*) bitkisi kökünde oldukça fazla bulunmaktadır. İndirgen özellikte olup, mutaratasyon gösterir. α -D-Galaktopiranozun anomerik hidroksil grubu ile α -D-Glukotozun 6. karbon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

Melibioz, D-Galaktopiranoz (α 1 $\rightarrow$ 6) D-Glikopiranoz



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 çıkarak glikozidik bağla bağlanması sonucu oluşur.

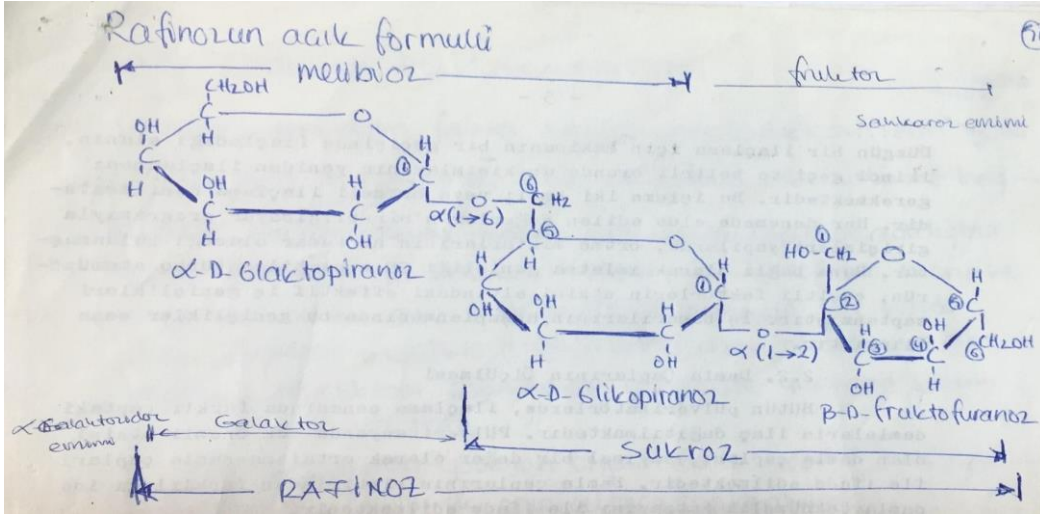


2.2. Trisakkaritler

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 blunur. Yeni hasat edilmiş şeker pancarında % 0,2-1 arasında bulunur. İndergen değildir. Polarize ışığı sağa çevirir.

Rafinoz, D-Galaktopiranoz ($\alpha 1 \rightarrow 6$) D-Glukopiranoz ($\alpha 1 \rightarrow \beta 2$) D-Fruktofuranozdan oluşmuştur.



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

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

2.3. Tetrasakkaritler

4 mol monosakkaritin 3 mol su çıkararak 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: D-Galaktopiranoz ($\alpha 1 \rightarrow 6$) D-Galaktopiranoz ($\alpha 1 \rightarrow 6$) D-Glukopiranoz ($\alpha 1 \rightarrow \beta 2$) D-Fruktofuranoz dan oluşmuştur

2.4. Pentasakkaritler

5 mol monosakkaritin 4mol su çıkararak glikozidik bağlanması sonucu oluşur. En önemli penta sakkarit verbazkozdur.

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

Verbazkoz: D-Galaktopiranoz ($\alpha 1 \rightarrow 6$) D-Galaktopiranoz ($\alpha 1 \rightarrow 6$) D-Galaktopiranoz ($\alpha 1 \rightarrow 6$) D-Glukopiranoz ($\alpha 1 \rightarrow \beta 2$) D-Fruktofuranoz dan oluşmuştur.