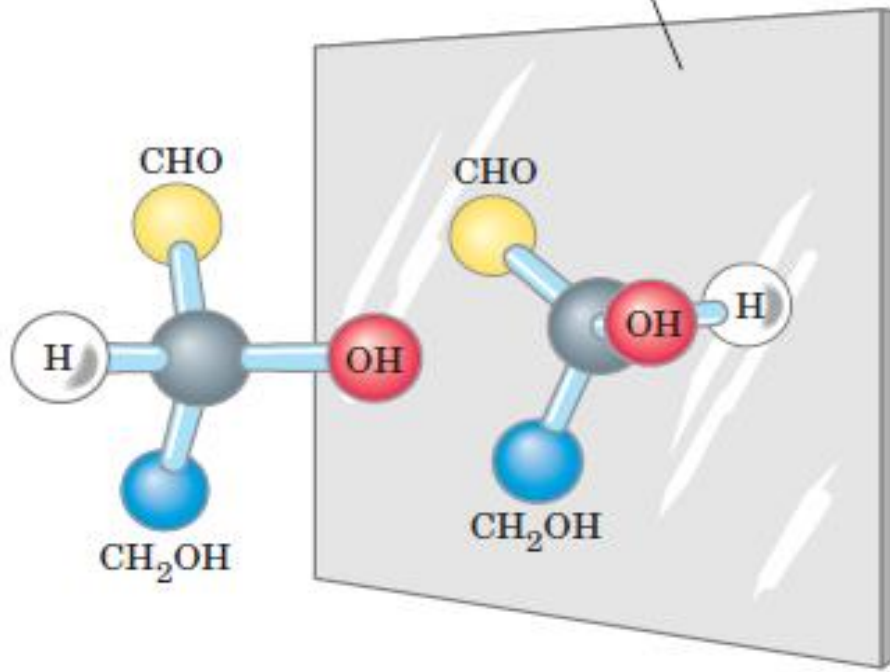


Monosakkaritlerin Moleküler Yapı özellikleri

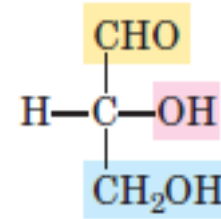
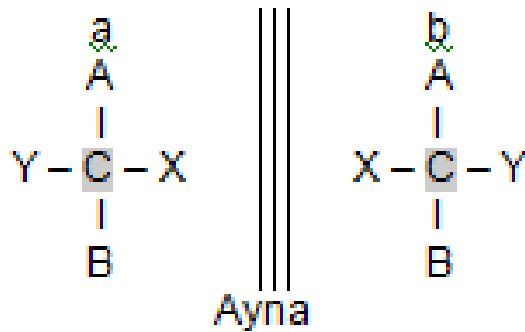
Dihidroksiaseton hariç diğer monosakkaritler bir veya birden fazla karbon atomlarının dört bağında dört ayrı atom yada atom grubu bulundurmaktadır. Bu şekildeki karbon atomuna, yani herhangi bir karbon atomunun dört bağına dört ayrı atom yada atom grupları bağlanmışsa bu karbon atomuna asimetric karbon atomu denir (Şekil 7). Bir bileşikte asimetric karbon atomunun bulunması o bileşiğin yeni izomerlerinin oluşmasına olanak sağlar.

Oluşan yeni izomer ana madde ile aynı molekül yapısına sahip olmasına karşın molekül düzeni ayna görüntüsünde oluşmaktadır. Bu şekilde oluşan izomere stereoizomeri yada enantiomeri denir. Birbirlerine stereoizomer olan maddeler arasındaki ilişkiye de stereoizomerizm denir.

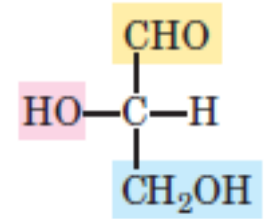
AYNA



Top ve çubuk modeli

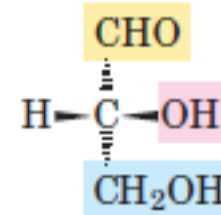


D-Gliseraldehit

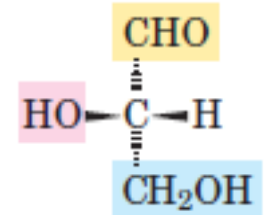


L-Gliseraldehit

Fischer projeksiyon formülü



D-Gliseraldehit

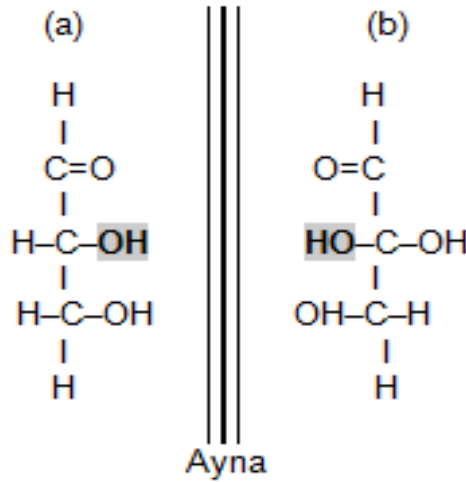


L-Gliseraldehit

Perspektif formülü

Şekil 7. Top ve çubuk modeli, fischer formülü, perspektif formülü, Asimetrik karbon (a) ve bunun ayna görüntüsü (b)

En basit şeker olan gliseraldehitte bir tane asimetric karbon atomu bulunduğu için, gliseraldehitin iki enantiomeri oluşacaktır. Bu enantiomerlerden birisine D (=Dextro, sağ) diğ^{er}ine ise L (=Laevo, sol) formu denir (Şekil 8).



Şekil 8. Glisealdehitin enantomer şekli. Asimetric karbon atomuna ve diğ^{er} karbon atomlarına bağılı gruplar birbirlerinin ayna görüntüsünü oluşturmaktadır. Fisher projeksiyonuna göre asimetric karbon atomuna bağılı OH grubu bize göre sağda ise (burada a ile gösterilen formül) o izomer D yapıda, OH grubu solda ise o izomer (burada b ile gösterilen formül) L yapıdadır.

Asimetrik karbon atomu taşıyan bileşikler polarize ışık (= yalnız bir tek düzlem üzerinde dalgalanan ışık) düzlemini sağa ya da sola çevirme yeteneğine sahip oldukları için bu tip özel enantomerilere optik izomerler adı da verilmekte ve bu bileşikler optikçe aktiftirler. Optikçe aktif her bileşiğin polarize ışık düzlemini karşıt yönde çeviren bir enantomeri vardır.

Strüktür bakımından bu iki bileşik birbirlerinin ayna görüntüsündedir. Eğer enatomerlerden biri polarize ışık düzlemini belli bir derece ile sağa çeviriyorsa, bunun ayna hayali olan bileşikte polarize ışık düzlemini aynı derece ile sola çevirir. Birçok düzlemde titreşim gösteren adi ışık polarimetre prizmasından geçirilecek olursa adi ışık bir tek yönde titreşim gösteren polarize ışığa dönüşecektir. Bu şekilde polarize ışık düzlemini birbirine karşıt yönde çeviren bileşiklere enantimorf denir.

Optikçe aktif maddeden hazırlanan çözelti polarize ışık yoluna konulacak olursa polarize ışık normal düzleminden sağa yada sola sapma gösterir. Sapmanın derece ve yönü polarerimetre yardımı ile ölçülür.

Bir monosakkaritin D yada L yapıda olması polarize ışık düzlemi üzerine etkili değildir. D serisinden olan bir monosakkarit polarize ışık düzlemin sağa veya sola da çevirebilir.

Aynı şekilde L serisinde olan bir monosakkarit polarize ışık düzlemini sağa veya sola çevirebilir. Örneğin D-glukoz çözeltisi polarize ışık düzlemini 52.7° sağa çevirirken, D-fruktoz çözeltisi polarize ışık düzlemini 92.4° sola çevirmektedir. D-glukoz polarize ışık düzlemini sağa çevirdiği için deksrorotatordur (sığa çeviren), D-fruktoz ise polarize ışık düzlemini sola çevirdiği için levorotatordur (sola çeviren).

Monosakkarit ister polarize ışık düzlemini sağa ister sola çevirsin, molekül yapı itibarıyla D-gliseraldehite benziyorsa D serisinden monosakkarit olarak adlandırılır. Diğer bir ifadeyle monosakkaritin polarize ışık düzlemini sağa yada sola çevirmesi ile o monosakkaritin D yada L yapıda olması arasında bir ilişki yoktur.

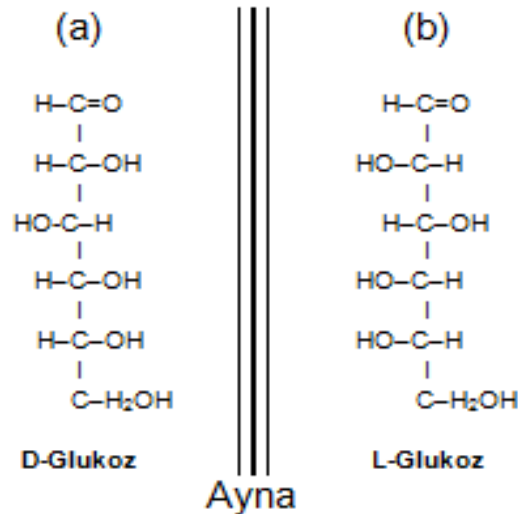
Polarize ışık düzlemini sağa çeviren bileşikler (+) ile, sola çeviren bileşikler ise (-) ile gösterilirler. Dolayısıyla D-Glukoz polarize ışık düzlemini sağa çevirdiği için D-(+)-Glukoz şeklinde, D-fruktoz ise polarize ışık düzlemini sola çevirdiği için D-(-)-fruktoz şeklinde gösterilmektedir. Bir monosakkaritin D yada L yapıda olup olmadığını anlamak için gliseraldehitin enantomerlerine bakarız (Şekil 8). Monosakkaritin molekül düzeni referans monosakkarit olan gliseraldehitin a ile gösterilen enantomerine benziyorsa o monosakkarit D serisinden, b ile gösterilen enantomerine benziyorsa L serisinden olduğuna karar verilir.

Tetrozlarda ya da daha karbon atomu içeren monosakkaritlerde D ve L yapısını anlamak için aldozlarda aldehit grubundan, ketozlarda ise keton grubundan en uzaktaki asimetric karbon atomuna bağlı OH grubunun yerine bakılır. Eğer OH grubu D-gliseraldehiteki gibi asimetric karbon atomuna sağdan bağlanmışsa o monosakkaritin D serisinden, eğer OH grubu L-gliseraldehiteki gibi asimetric karbon atomuna soldan bağlanmışsa o monosakkaritin L serisinden olduğuna karar verilir.

Diğer bir anlama yolu ise, o monosakkaritteki primer alkol grubuna komşu asimetric karbon atomuna bağlı OH grubunun bağlanma yerine bakılır. Eğer OH grubu bize göre sağda ise o monosakkaritin D serisinden, eğer OH grubu bize göre solda ise o monosakkaritin L serisinden olduğu anlaşılır. Bir monosakkaritin D ve L şekli birbirinin tamamen ayna görüntüsüdür. Birbirinin enantomeri olan monosakkaritler aynı kimyasal adla adlandırılırlar.

Fakat enantomerleri birbirinden ayırmak için D yada L harfi ile tanımlanırlar. Örneğin Glukoz. Glukozun iki enentomeri vardır. Bunlardan birisi D-glukoz, diğeri L-glukozdur (Şekil 9). Şekilden de görüleceği gibi, glukozun her iki enantomeri aldehit ve primer alkol grubu hariç diğerkarbon atomlarına bağlı H ve OH grupları birbirlerinin tamamen ayna görüntüsündedir.

Monosakkaritin molekül düzenine bakarak D veya L serisinden olduğuna karar verilirken, polarize ışık düzlemini sağa yada sola çevirmesi yönünde karar vermek imkansızdır. Bunu anlamak ancak polarimetre ile mümkün olmaktadır.



Şekil 9. Glukozun iki enantomeri. Primer alkol grubu ve aldehit grubu hariç, diğer karbon atomlarındaki H ve OH lerin yerleri değişmiş ve ayna hayali oluşmuştur.

Bir bileşikte asimetric karbon atomunun bulunması yeni stereoizomerlerin oluşmasını sağlamaktadır. Bir bileşikte toplam stereoizomer sayısını **Le Bel-van't Hoff** formülüne göre hesaplanır.

Toplam stereoizomer sayısı = 2^n , Burada n = asimetric karbon atomu sayısını göstermektedir.

Monosakkaritlerde asimetric karbon atomunu bulabilmek için:

Aldozlarda: Toplam asimetric karbon atom sayısı = $N-2$

Ketozlarda: Toplam asimetric karbon atom sayısı = $N-3$

ampirik formülü kullanılabilir. Burada N : monosakkaritteki toplam karbon sayısı.

Aldoheksozlarda ne kadar stereoizomer vardır? Sorusunu yanıtlamak istenirse;

Toplam stereoizomer sayısı (TSS) = 2^n

$$n = N - 2 \Rightarrow n = 6 - 2 \Rightarrow n = 4$$

$$\text{TSS} = 2^4 \Rightarrow 16$$

Aldoheksozlarda toplam 16 stereoizomer vardır. Bu 16 stereoizomerlerden 8 tanesi D serisinden (bunlar Şekil 5 de alt sırada gösterilmiştir), 8 tanesi ise L serisindedir. Dolayısıyla aldoheksozlarda 8 çift enantomer bulunmaktadır.

Spesifik Çevirme Derecesi

Monosakkaritler optikçe aktif maddeler oldukları için polarize ışık düzlemini belli bir derecede sağa yada sola çevirmektedirler. Çizelge 4 de gösterilmiştir. Çizelgeden de görüleceği gibi, monosakkaritlerin D yada L serisinden olmaları polarize ışık düzlemini sağa (+) yada sola (-) çevirmeleri üzerine etkili olmamaktadır.

Spesifik çevirme derecesi; mililitresinde 1 g optikçe aktif madde (burada monosakkarit) içeren 1 desimetre uzunluğundaki şeker çözeltisinden sodyum ışığı geçirildiğinde, sodyum ışığında oluşan çevrilmelerin derecesi olarak tanımlanır. Spesifik çevirme işlemi polarimetrede 20 °C sıcaklıkta ve saf sodyum ışığı karşısında yapılır.

Çizelge 4. Bazı karbohidratların 20° de hazırlanan çözeltilerinin spesifik çevirme Dereceleri (SÇD)

| Karbohidratlar | Spesifik çevirme derecesi | | | Karbohidratlar | Spesifik çevirme derecesi | | |
|------------------------|---------------------------|--------------|--------|------------------------|---------------------------|--------------|--------|
| | α form | β form | Denge | | α form | β form | Denge |
| Monosakkaritler | | | | Disakkaritler: | | | |
| D-Glukoz | +112.2 | +18.7 | +52.7 | Laktoz | +85.0 | +35.0 | +52.5 |
| D-Fruktoz | -21 | -133.5 | -92.3 | Sukroz | | | +66.5 |
| D-Galaktoz | +150.7 | +53.0 | +81.5 | Maltoz | +133.0 | +112.5 | +130.0 |
| D-Mannoz | +29.3 | -17 | +14.2 | Sellobioz | | | +35.0 |
| D-Arabinoz | | | -104.5 | Gentiobioz | +31 | -11 | +9.5 |
| L-Arabinoz | +75.5 | +190.5 | +105.0 | Melibioz | | +111.7 | 129.5 |
| D-Ksiloz | | | +19.0 | İnvert şeker | | | -20.6 |
| D-Riboz | | | -19.5 | Polisakkaritler | | | |
| D-Gliseraldehit | | | +14.0 | Dekstrin | | | +195.0 |
| | | | | Nişasta | | | +196.0 |
| | | | | Glikojen | | | +197.0 |

Spesifik çevirme derecesi aşağıdaki formüle göre hesaplanmaktadır.

$$\alpha \times 100$$

$$[\alpha] D 20^\circ = \frac{\alpha \times 100}{L \times C} \quad \text{burada,}$$

$$L \times C$$

$[\alpha]$: Spesifik çevirme derecesi

D : Uygulanan sodyum ışığının dalga boyu, 589 nm

20° : Ölçümün yapıldığı çözeltinin sıcaklık derecesi

α : Çözelti için polarimetrede okunan çevirme derecesi

L : Polarimetre tüpünün uzunluğu, dm

C : Ölçüm için hazırlanan çözeltinin konsantrasyonu, g 100 ml^{-1}

Spesifik çevirme derecesi belirlenecek monosakkariti içeren çözeltinin taze olarak hazırlanması ve çözeltinin çevirme derecesinin kısa süre içerisinde yapılması gerekmektedir. Aksi takdirde çözeltideki monosakkarit mutorotasyona uğrayarak çevirme derecesinde değişiklik oluşmaktadır.

Polarimetre yardımıyla konsantrasyonları belli bir şekeri diğer şekerlerden ayırt etmek mümkün olduğu gibi, çözeltisi hazırlanan bir şekerin konsantrasyonu da belirlenebilir. Bunun için aşağıdaki formülden yararlanılır.

$$C = \frac{\alpha \times 100}{[\alpha] D 20^\circ \times L}$$

Polarimetrelerle monosakkaritlerin miktarlarını belirlemek mümkündür. Örneğin: Konsantrasyonu belirlenecek şeker glukoz olsun. Glukoz çözeltisinin polarimetrede okunan çevirme derecesi 5.28° , ölçümde kullanılan tüpün uzunluğu 2 dm ve glukozun spesifik çevirme derecesi de 52.8° olduğuna göre test edilen glukozun konsantrasyonunu hesaplayınız.

Hesaplama

$$C = \frac{\alpha \times 100}{[\alpha] D 20^\circ \times L} \Rightarrow C = \frac{5.28 \times 100}{52.8 * 2} \Rightarrow C = \frac{528}{105.6} \Rightarrow C = 5$$

Test edilen glukoz çözeltisinin konsantrasyonu % 5 dir.