

3. Hafta Karbohidratlar: Monosakkaritler ve sınıflandırılmaları, monosakkaritlerin reaksiyonları, glikozid oluşumu, disakkaritler, oligosakkaritler, polisakkaritler, homopolisakkaritler.

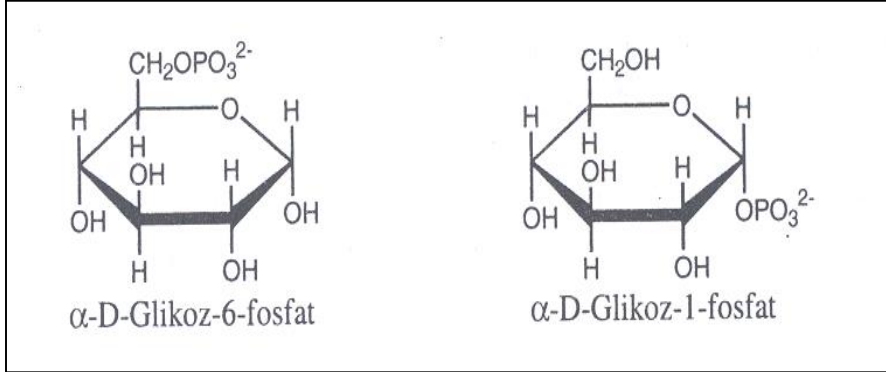
Prof. Dr. Şule PEKYARDIMCI

Monosakkaritlerin Türevleri

Monosakkaritler yapılarında bulunan karbonil ve hidroksil gruplarından dolayı bunların verdiği reaksiyonları verirler.

Ester Oluşumu

Bunların verdiği en önemli esterler fosfat esterleridir. Monosakkaritlere fosfat bağlanmasına fosforilasyon adı verilir. Şeker fosfatları hidrokarbon metabolizmasında çok önemlidir. Trioz ve hegzoz fosfatlara çok fazla rastlanmaktadır. Fosfat esterleri asidik özellik gösterir ve fizyolojik koşullarda fosfat grubu iyonlaşmış halde bulunur.



İndirgen Özellikleri

Serbest karbonil grubu içeren şekerler özellikle bazik ortamda indirgen özellik gösterir. Bakır, gümüş, bizmut gibi iyonları indirgerler. Bu sırada karbonil grubu da yükseltgenir. İndirgen maddeler renkli olduğu zaman renk değişikliği olacağından reaksiyonu izlemek mümkündür. Örneğin mavi renkli Cu²⁺ iyonları bazik ortamda indirgen bir şekerle ısıtılınca kırmızı renkli Cu₂O veya sarı renkli CuOH meydana gelir. Bu tür reaksiyonlar şekerlerin kalitatif ve kantitatif tayinleri için kullanılır. Benedict, Fehling, Trommer, Folin-Wu ve Barfoed testleri bu amaçla kullanılmaktadır. İndirgen madde miktarının hesaplanmasından numunedeki şeker miktarı hesaplanır. Bu yöntemler kan ve idrardaki şeker miktarının belirlenmesinde kullanılır.

Osazon Oluşumu

Serbest aldehit ve keton grubu içeren tüm şekerler aşırı miktardaki fenilhidrazinle ısıtıldıkları zaman osazonlar meydana gelir. Bunlar sarı renkli ve kristal yapıya sahiptirler, şekerlerden daha az çözünür ve şekerlerin tanınması için kullanılırlar. Şeker çözeltisine fenilhidrazinhidroklorür ve sodyumasetat ilave edilerek, kaynar su banyosunda ısıtılarak elde edilir (pH 5).

Asit ve Bazların Etkisi

Monosakkaritler üzerine seyreltik asitlerin önemli bir etkisi yoktur. Bunlar kuvvetli asidik ortamda ısıtıldıkları zaman molekülünden bir su ayrılarak pentozlardanfurfural, hegzozlardan ise hidroksetilfurfural meydana gelir. Bu maddeler orsinol, rezorsinol, antron ve α -naftol gibi fenolik bileşiklerle kondanse olarak renkli bileşikler verirler. Bu renkli maddeler yardımıyla şekerlerin kalitatif ve kantitatif tayinleri yapılabilir.

Şekerlerin Yükseltgenmesi-ŞEKER ASİTLERİ

Monosakkaritlerin yükseltgenmesiyle şeker asitleri meydana gelir. En önemli olan şeker asitleri, aldozların yükseltgenmesiyle meydana gelen bileşiklerdir. Yükseltgenme üç şekilde olabilir. Zayıf yükseltgen maddeler sadece aldehit grubunu yükseltgeyebilir ve sonuçta aldonic asitler meydana gelir.

Bu şekilde glikozdan glikonik asit, galaktozdangalaktonik asit oluşur. İkinci olarak nitrik asit gibi kuvvetli yükseltgen maddeler kullanıldığında hem aldehit grubu hem de primer alkol grubu karboksil grubuna yükseltgenebilir. Böylece aldarik (sakkarik) asitler meydana gelir. Glikozdan glikarik asit, galaktozdangalaktarik asit oluşur. Bunların fazla bir biyolojik önemi yoktur.

Üçüncü şeker asitlerinde ise, sadece primer alkol grubu karboksile yükseltgenir. Biyolojik yönden oldukça önemlidirler. Bu şekilde D-glikoz D-glukuronik aside, D-galaktoz ise D-galakturonik aside çevrilir. Bunlar birçok polisakkaritin bileşenidir. Bu dönüşümler genellikle enzimatik olarak yürümektedir.

İndirgenme Ürünleri-Şeker Alkolleri

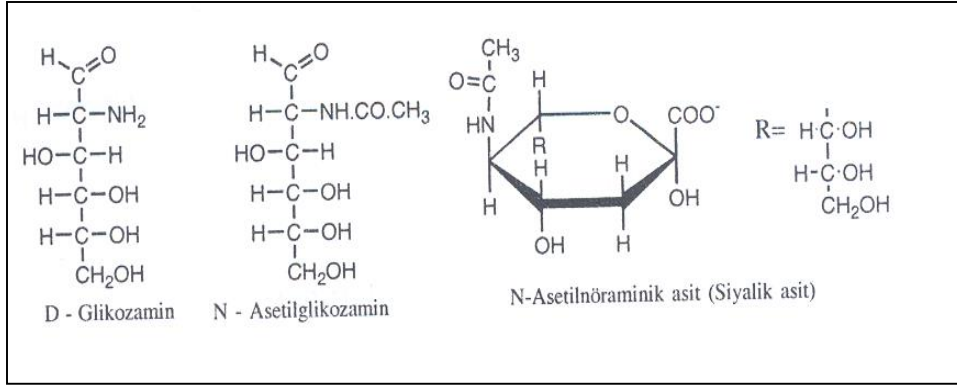
Monosakkaritlerin aldehit ve keton grupları indirgenerek şeker alkolleri meydana getirir. İndirgeme, Na amalgam veya metal katalizörlüğünde basınçlı hidrojen gazı geçirilerek yapılabilir. Glikozdan elde edilen alkole glisitol veya sorbitol, mannozdan elde edilene mannitol, galaktozdan elde edilene ise galaktitol adı verilir. İnsan biyokimyasında hegzozlardan türeyen alkollerin çok önemi yoktur, triozlardan türeyen gliserol lipitlerin temel yapı taşlarından biridir. Şeker alkolleri katı, suda çözünen ve tatlı bileşiklerdir.

Deoksi Şekerler

Şekerlerin karbonil grubu değişmeden alkol gruplarından birisi hidrokarbona indirgenirse bunlara deoksi şekerler denir. Bunlardan bir pentoz olan D-2-Deoksiriboz DNA'nın yapısında bulunur. Ayrıca kan grubu maddelerinde bulunan L-fukoz ve bazı bakteri hücre zarlarında bulunan L-ramnoz da önemli deoksi şekerlerdir.

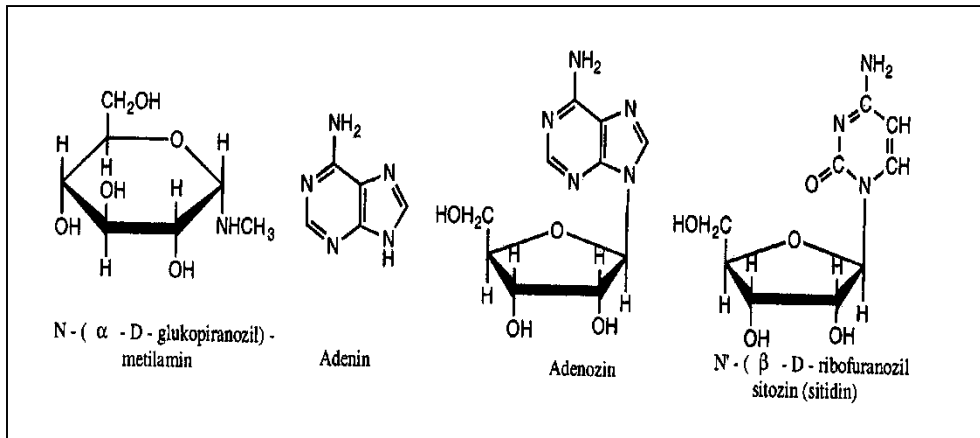
Amino Şekerler

Aldohegzozların genellikle 2. karbonundaki OH yerine amino grubu içeren şekerlere amino şekerler adı verilir. Bu şekilde glikozdan glikozamin, galaktozdangalaktozamin meydana gelir. Amino şekerler ve bunların asetillenmiş türevleri glikoproteinlerin ve asit mukopolisakkaritlerin yapısında bulunur. Diğer bir grup amino şeker de nöraminik asidin asetillenmiş türevi olan sialik asitlerdir. Bu dokuz karbonlu bir uronik asittir ve N-asetilnöraminik asit adını alır. Birçok dokuda ve vücut sıvılarında bulunur.



N-Glikozitler

Aldoz veya ketozlar uygun koşullarda aminlerle reaksiyona girerek N-glikozitleri (N-glikozaminleri) meydana getirirler. Bunlar biyolojik olarak çok önemlidir. Nükleik asitlerin yapısındaki nükleotit birimlerinde N-glikozitler vardır. Bunlarda pürin veya pirimidinbazları ribofuranoz veya deoksiribofuranozdaki karbonla N-β-glikozit bağı oluşturur.



Disakkaritler

İki monosakkaritin glikozit bağı ile bağlanmasıyla disakkaritler oluşur. Glikozit bağının oluşması, 1-4, 1-2, 1-6 şeklinde olabilir. 1-2 bağlanması sakkarozda görülür ve burada her iki anomerik C da bağı katıldığı için indirgen özellik görülmez. Bu tür glikozit bağı oluşumlarında anomerik C'ü serbest olan monosakkarit indirgen özellik gösterir. Glikozit bağını veren asetal hidroksilinin α veya β pozisyonunda olmasına göre α veya β glikozitler meydana gelir. Glikozidik bağ nötral veya bazik çözeltilere dayanıklıdır. Ancak asitlerle ısıtılınca veya enzimler kullanılırsa hidroliz olur. Bu glikozit bağının α veya β glikozit bağı olmasına göre hidrolizi yapan enzimler de α-glikozidaz veya β-glikozidaz adı verilir. Doğal olarak bulunan disakkaritler maltoz, izomaltoz, sellübiyo, laktoz ve sakkaroz dur.

Maltoz α-D-Glikopiranozil-α-(1-4) D-Glikopiranoz veya kısaca Glcα(1-4) Glc olarak yazılabilir. Maltoz, iki glikoz molekülünün α(1-4) glikozit bağı ile bağlanmasıyla oluşmuştur. İndirgen özellik gösterir ve osazon meydana getirir.

Polisakkaritler

Çok sayıda monosakkaritin glikozit bağı ile bir araya gelmesinden oluşmuş polimerlerdir. Büyük bir kısmı beyaz, amorf ve tatlı olmayan maddelerdir. Enzimlerle veya asitlerle hidroliz edildiklerinde yapılarındaki monosakkaritlere parçalanırlar. Aldoz veya ketoz reaksiyonu göstermezler. Aynı monosakkaritlerden oluşan polisakkaritlere homopolisakkarit, farklı monosakkaritlerden oluşan polisakkaritlere ise heteropolisakkaritler denir. Nişasta, glikojen, inülin en önemli homopolisakkaritlerdir. Ayrıca homopolisakkaritler yapılarındaki monosakkaritin adının sonuna *an* eki getirilerek de adlandırılırlar. Örneğin glikoz polimerlerine glikan, mannoz polimerlerine mannan adı verilir.

Polisakkaritler proteinlerden farklı olarak sadece bir veya birkaç çeşit monosakkaritten meydana gelirler. Bu durum yapılarının daha basit olmasını sağlar. Bunlarda üçüncül yapıya pek rastlanmaz. Yapısı daha kompleks olan, belirli sayıda monosakkarit dizilerini içeren polisakkaritler sadece hücre duvarlarında ve bazı glikoproteinlerde bulunurlar. Bu tip polisakkaritler tanıma görevi yaptıklarından monosakkarit dizilişi önemlidir.