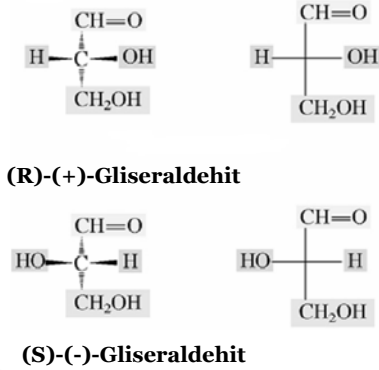


Karbonhidratlar ve Lipidler

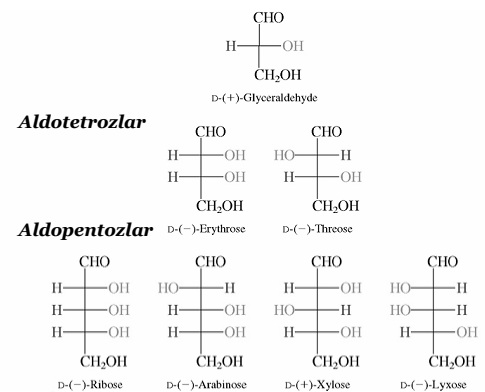
- Karbonhidratların sınıflandırılmasındaki temel, latince de şekerin karşılığı olan saccharumdan gelen sakkarit kelimesidir. Şekerlerin çoğunun adı -oz ekiyle sonlanır.
- Karbonhidratlar genellikle *polihidroksi aldehitler ve ketonlar* veya hidroliz edildiklerinde *polihidroksi aldehitler veya ketonları* veren bileşikler olarak tanımlanırlar.
- Karbonhidratlar karbonil ve hidroksil grupları içerdiklerinden yarı-asetaller veya asetaller olarak bulunurlar.

- Bir monosakkarit, daha küçük karbonhidratlara parçalanmayan basit bir karbonhidrattır.
- Disakkaritlerin hidrolizi aynı veya farklı iki molekül monosakkarit, trisakkaritlerin hidrolizinde ise üç molekül monosakkarit elde edilir.
- Oligosakkarit hidrolizinde 3-10 molekül monosakkarit verir.
- Polisakkaritler 10 dan fazla monosakkaritlere hidrolizlenirler.

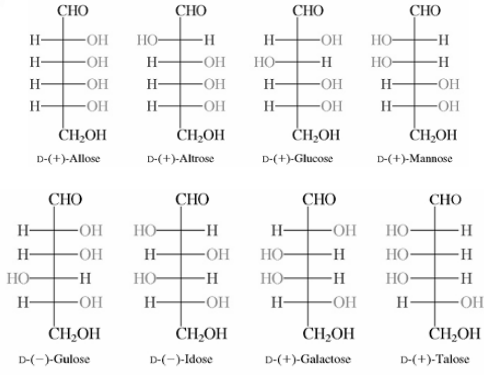
- Maltoz ve sakkaroz disakkarittir.
- Gliseraldehit bir aldotriozdur ve en küçük kiral karbonhidrattır.
- Sübstitüentleri uzaydaki düzenlenmesi D-(+)- ve L-(-)- gliseraldehitinkine benzeyen bileşikler için, sırasıyla D ve L konfigürasyonlarına sahiptir denilir.



Gliseraldehitin enantiyomerlerinin üç boyutlu gösterimleri ve Fischer izdüşümleri

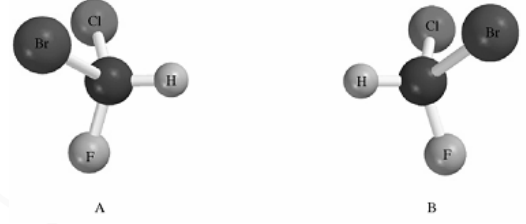


Üç karbonludan beş karbonluya kadar D serisi aldozların konfigürasyonları

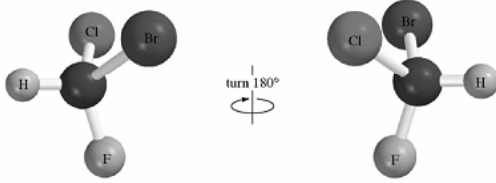
Aldoheksozlar

Altı karbonlu D serisi aldozların konfigürasyonları

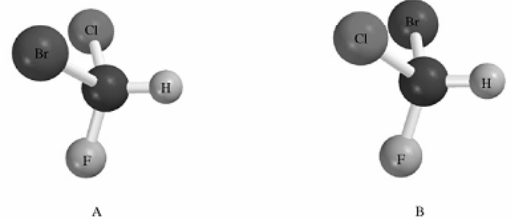
A ve B yapıları bromokloroflorometanın (BrClFCH) ayna görüntüleridir.



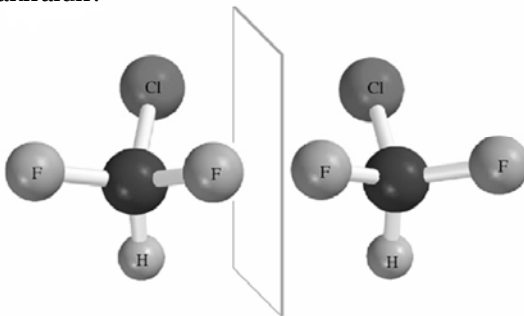
Üst üste çakışabilmeyi denemek için B nin (bromokloroflorometanın) (BrClFCH) 180 derece döndürülmüş konumu



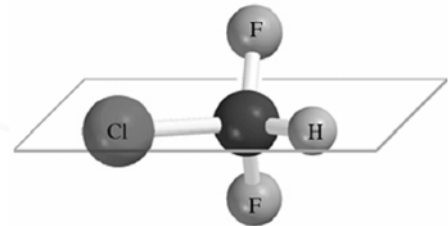
A ve B yi karşılaştırdığımızda ikisi üst üste çakışamaz, dolayısıyla bromokloroflorometan (BrClFCH) *kiral* bir moleküldür. Ayna görüntüsü olan A ve B birbirlerinin enantiyomerleridir.



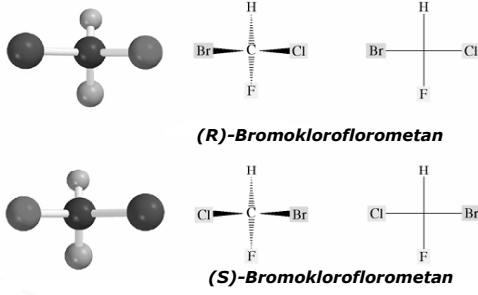
Klorodiflorometanın ayna görüntüsü. Bu ikisi üstüste çakışır bu nedenle molekül akiraldir.



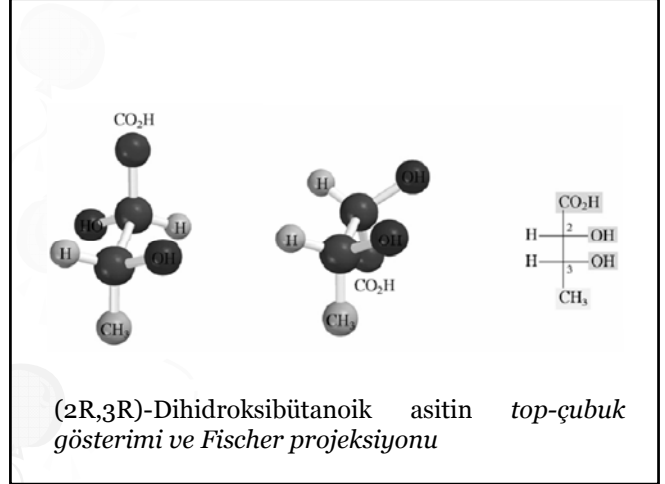
Akiral bir molekül olan klorodiflorometan aşağıda gösterilen bir simetri düzlemine sahiptir. Dolayısıyla böyle bir simetri düzlemine sahip olan moleküller akiral, simetri düzlemi olmayan moleküller ise kiraldir.



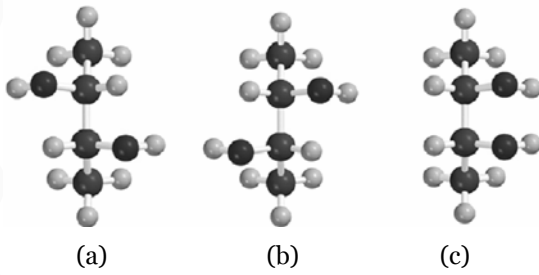
Bromokloroflorometanın üç boyutlu gösterimi ve Fischer projeksiyonu



Üç boyutlu gösterimlerde; “geriye” doğru yönelen iki bağ kesik çizgili kamalarla ve “ileri” doğru yönelen iki bağ ise içi dolu kamalarla belirtilir.



(2R,3R)-2,3-bütandiol (2S,3S)-2,3-bütandiol meso-2,3-bütandiol



Stereoizomerik 2,3-bütandioller: (a) ve (b) stereoizomerler birbirlerinin enantiyomerleridir. (c) stereoizomeri akiral olup mezo-2,3-bütandiol olarak adlandırılır ve (a) ve (b) nin diastereomeridir.

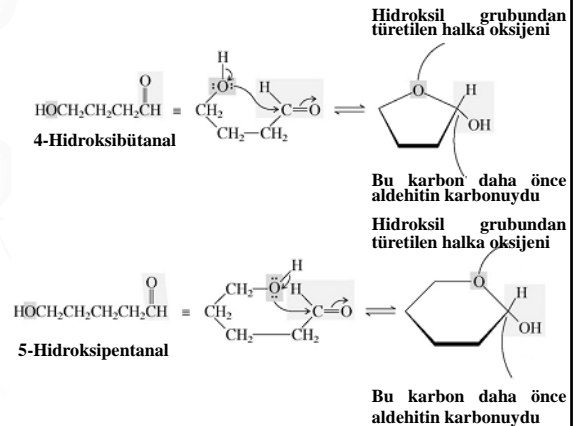
Glikozit Oluşumu

- Glikozun metanoldeki çözeltisi içerisinde az miktarda hidrojen klorür gazı geçirildiğinde anomerik metil asetallerin oluşturduğu bir tepkime meydana gelir.
- Karbonhidrat asetallerine genellikle *glikozitler* denir.

Karbonhidratların Halkalı Şekilleri: Furanoz Şekli

Karbonhidratların beş üyeli halkalı yarı asetalleri furanoz şekilleri olarak altı üyelilere piranoz şekilleri olarak adlandırılır. Oksijen atomu taşıyan halka karbonuna anomerik karbon denir.

Halkalı Yarı Asetal Oluşumu

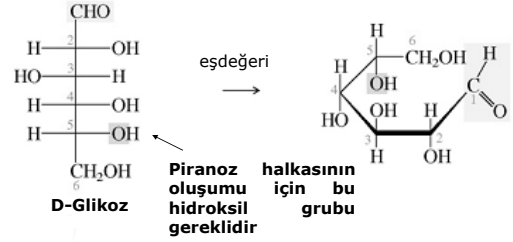


Karbonhidratların Halkalı Şekilleri: Piranoz Şekli

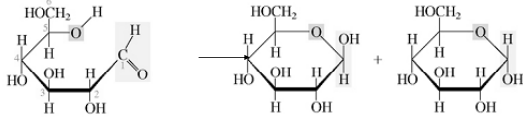
Aldopentozlar ve aldoheksozlar, karbonil grubuna C5 hidroksilinin katılmasıyla altı üyeli halkalı yarı asetaller oluşturabilirler. Piranoz şekli, anomerik karbona bağlı hidroksil grubunun yönlenmesine bağlı olarak α ya da β -konfigurasyonunda olabilir.

D-Glikozun α ve β -Piranoz şekilleri için Haworth formülleri

D-Glikozun karartılmış konformasyonu;
C-5 deki hidroksil grubu halka oluşumu
için uygun yönelmemiştir.



C4-C5 bağı saat
yönünün tersi
yönünde döndürülür.



Piranoz halkası oluşumu
için uygun yönelmiş D-
Glikozun karartılmış
konformasyonu

β -D-Glükopiranoz

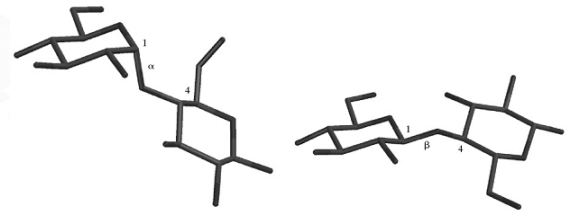
α -D-Glükopiranoz

Haworth formülleri piranoz şekilleri arasındaki konfigürasyonel ilişkileri göstermek için iyi olsa da, karbonhidrat konformasyonları hakkında bize az bilgi verirler. Sandalye konformasyonunda bulunurlar. D-Glikozun β şeklinde, anomerik hidroksil grubu dahil halkadaki bütün süstitüentler *ekvatoryal*dir. α izomerinde ise anomerik hidroksil grubu *aksiyal*, diğer süstitüentler *ekvatoryal*dir.

DİSAKKARİTLER

Disakkaritler, hidrolizlerinde iki monosakkarit molekülü veren karbonhidratlardır. Yapısal olarak disakkaritler, ikinci bir şeker molekülünden türetilen anomerik karbona alkoksi grubunun bağlandığı glikozitlerdir.

Nişastanın hidrolizi ile elde edilen Maltoz ve selülozun hidrolizi ile elde edilen Selobioz izomerik disakkaritlerdir.

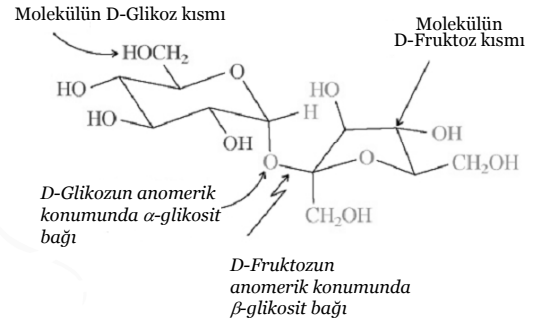


Maltoz

Selobioz

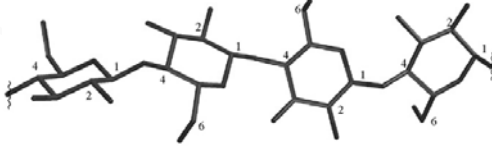
- Laktoz, sütte %2-6 oranında bulunan bir disakkarittir ve süt şekeri olarak bilinir.
- Sukroz, yaygın safra şekeridir. Glikosidik bağla anomerik karbonlarından bağlanmış D-glikoz ve D-fruktoz birimlerinden oluşmuş bir disakkarittir.

Sukrozun Yapısı



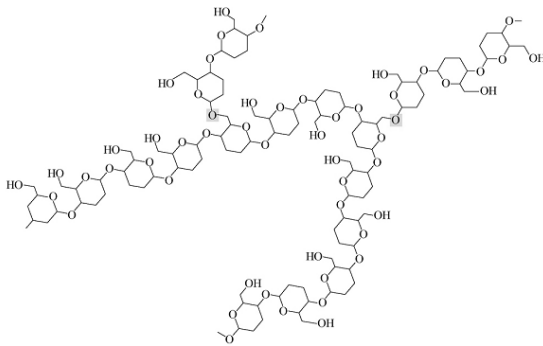
POLİSAKKARİTLER

Selüloz sebzelerin temel yapısal bileşenidir. Ağaçta %30-40, pamukta %90'ın üzerinde selüloz bulunur. Yapısal olarak selüloz, birkaç bin D-glikozun β -(1,4)-glikozidik bağlarla bağlanmasıyla oluşmuş bir polisakkarittir. Selüloz, yiyeceklerimizdeki *lifin* kaynağıdır.



- Hayvanlar için direkt enerji kaynağı, çoğu besinde bulunan nişastadan sağlanır. *Nişasta*, amiloz denen suda çözünen bir kısım ile ikinci bir bileşen olan *aminopektinin* bir karışımıdır.
- Amiloz, α (1,4) glikozidik bağlar ile bağlanmış 100 ila birkaç bin D-glikozdan oluşmuş bir polisakkarittir.

****Amiloz

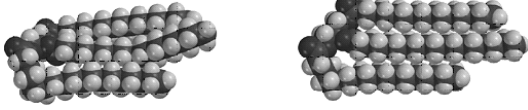
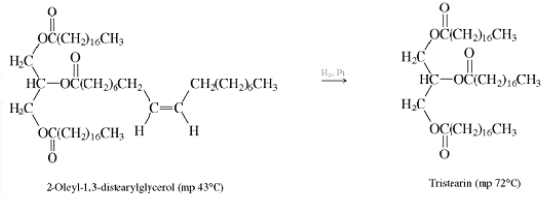


****Amiloz gibi *amilopektinde* α (1,4) bağı D-glikoz birimlerinden oluşmuş bir polisakkarittir.

Yağlar ve Yağ Asitleri

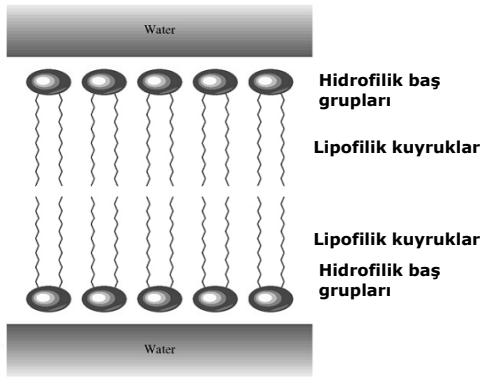
- Yağlar, canlı sistemlerde enerjinin depolanması gibi bazı fonksiyonlara sahip olan bir lipid türüdür.
- Katı ve sıvı yağlar gliserolün triesterleri olup triaçilgliseroller veya trigliseritler olarak adlandırılır.

İki Tipik Triaçilgliserolün yapısı



Fosfolipitler

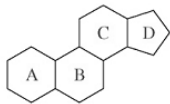
Yapısal olarak triaçilgliserollere benzeyen lipidlerin ikinci bir sınıfı fosfolipitlerdir. Fosfolipitlere bir örnek lesitin olarak adlandırılan *fosfatidilkolindir*. Lesitin, üçüncü hidroksil grubu bir fosfat diesterine dönüşmüş olan bir diaçilgliseroldür.



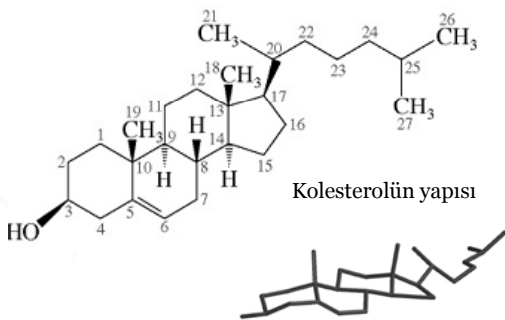
Bir fosfolipit çift tabakasının boyuna kesitinin şematik çizimi

Steroidler, Kolesterol

Canlı sistemlerde çeşitli fonksiyonlara sahip lipid çeşidi steroidlerdir. Kolesterol en çok bulunan steroiddir ve hayvanlardaki diğer tüm steroidlerin habercisidir. Kolesterol ayrıca arter duvarının yapıtaşı olarak bulunur ve arterosklerozis olarak bilinen dolaşım düzensizliğinde kan akışını sınırlandırır.



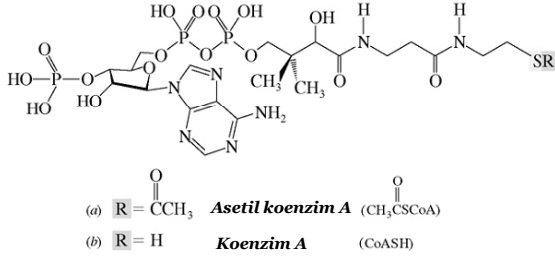
Tetrasiklik yapıda olan steroidlerin yapılarındaki halkalar A, B, C, D olarak gösterilmiştir.



Biyosentez Asetil-Koenzim A

- Canlı sistemlerdeki karmaşık moleküllerin bir çoğu biyosentez ile oluşur. Bir çok lipid *asetattan* türeyen doğal ürünlerdir. Biyosentezde en çok bulunan asetat şekli Asetil koenzim A olarak bilinen bir *tiyoesteridir*.

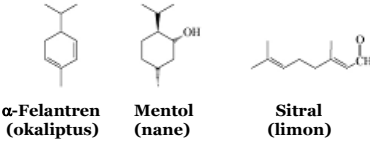
Asetil koenzim A ve koenzim A'nın yapısı



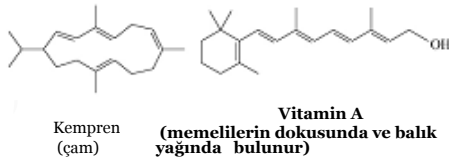
Terpen Biyosentezi

- Yağ özünün uçucu bileşeni *terpenler* olarak bilinir.
- Mum ağacından izole edilen mirken tipik bir terpenidir.
- Terpenleri diğer doğal ürünlerden ayıran yapısal özellik izopiren birimidir.

Monoterpenler



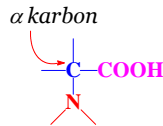
Diterpenler



Amino asitler, Proteinler ve Nükleik asitler

Amino asitlerin Yapısı

- Amino asitler, amino grubu içeren karboksilik asitlerdir. Biyolojik sistemde en yaygın olan amino asitler *α -amino asitlerdir*. Yani, amino grubu, karboksil grubuna komşu α -karbonuna bağlıdır.



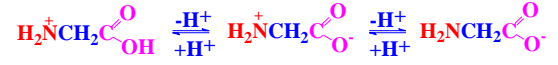
- En basit α -amino asit glisindir.
- Glisin, katı kristal bir bileşiktir. Suda çok çözünür. Polar olmayan organik çözücülerde çözünmez.



Glisin iç-tuz iyonu yapısı (Zwitterion)

Amino asitlerin Asit-Baz Davranışları

- Glisin ve diğer aminoasitler *amfoterik bileşiklerdir*. Amino asitlerin iç-tuz yapısını göz önüne aldığımızda amonyum grubu asidik, karboksilat grubu ise bazik özellik gösterir. Amino asidin iç-tuz yapısının baskın olduğu sulu çözeltinin pH sına amino asidin izoelektrik noktası, PI, denir.

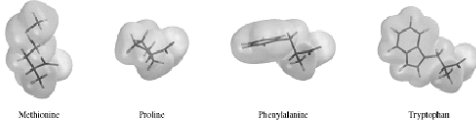


Kuvvetli asidik ortamdaki tür

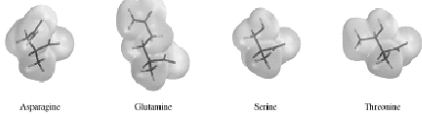
İç tuz iyonu: Nötrale yakın ortamda baskın tür

Kuvvetli bazik ortamdaki tür

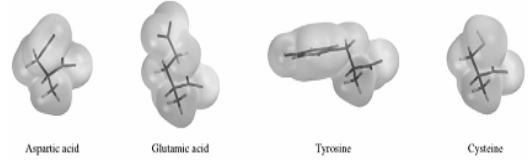
Polar olmayan yan zincirli amino asitler



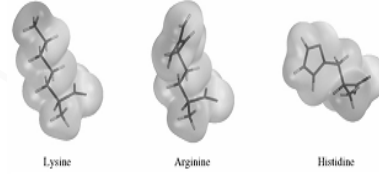
Polar fakat iyonlaşmayan yan zincirli amino asitler



Asidik yan zincirli amino asitler

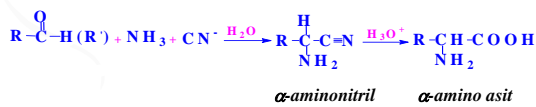


Bazik yan zincirli amino asitler

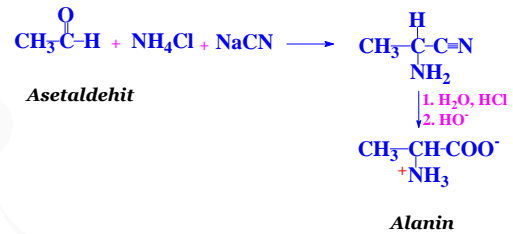


Amino asitlerin Sentezi

Aldehit ve ketonlar, amonyum klorür-sodyum siyanür karışımı ile ısıtıldıklarında amino nitril verirler; amino nitriller asit hidroliz sonucu α -amino asitlere dönüşürler (*Strecker amino asit sentezi*).



2-Amino-propannitril

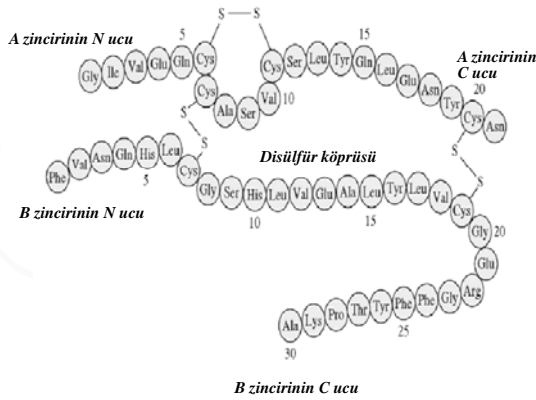


PEPTİTLER

- Amino asit birimleri arasındaki amit bağlarına peptit bağları denir.
- Peptitin amino asit birimlerine amino asit kalıntısı denir.
- İki amino asitin bağlanması bir dipeptit oluşturur.
- Peptidin sonlanmış sol ve sağ uçları sıra ile N ucu (amino ucu) ve C ucu (karboksil ucu) olarak ifade edilir.
- Disülfür köprüleri, polipeptit ve proteinlerde oldukça yaygındır.

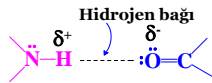


Sığır insülininde amino asit sırası



Peptit ve proteinlerin sekonder yapısı

Peptidin primer yapısı, peptidi oluşturan amino asit sırasını gösterir iken peptidin sekonder yapısı ise, komşu amino asitlerin birbirlerine göre konformasyon ilişkilerini gösterir. Bir amino asitin N-H grupları ile diğer bir amino asitin C=O grupları arasında oluşan *hidrojen bağları*, peptit ve proteinlerin sekonder yapısının oluşumunda önemli rol oynar.



- Proteinlerin bilinen yaygın iki sekonder yapısı vardır. Biri α -sarmal yapı (α -helix), diğeri kıvrımlı β yaprak (β -sheet) yapısıdır.
- Sarmal yapı, aynı zincirin içindeki hidrojen bağları yardımı ile kararlılık kazanır.
- α -sarmal, birçok proteinde bulunur.

Proteinlerin α -sarmal yapısı

- Kas proteini (miyosin) ve yün proteini daha çok α -sarmal yapı gösterir. Yün iplikçikleri gerildiği zaman, hidrojen bağlarının kırılması sonucu, sarmal yapı uzayarak kısmen bozulur. Lifleri geren kuvvet ortadan kalkarsa, hidrojen bağları yeniden oluşur ve tekrar orijinal biçimini alır.

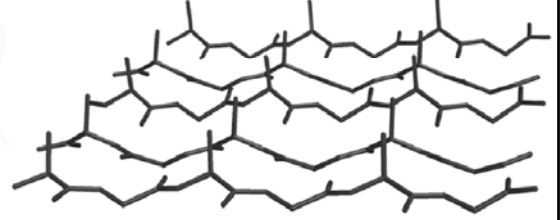


Proteinlerin kıvrımlı β yaprak yapısı

Proteinlerin kıvrımlı β yaprak yapısı, α -sarmal yapıdan tamamen farklıdır.

Bu yapıda hidrojen bağları, bitişik peptit zincirlerinin karbonil grupları ile amit protonları arasında meydana gelir. Her bir zincirdeki R grupları hidrojen bağlı amit gruplarının bulunduğu düzlemin üstünde ve altında yer alırlar ve böylece “kıvrımlı” bir yapı oluştururlar.

Proteinin kıvrımlı β yaprak yapısı

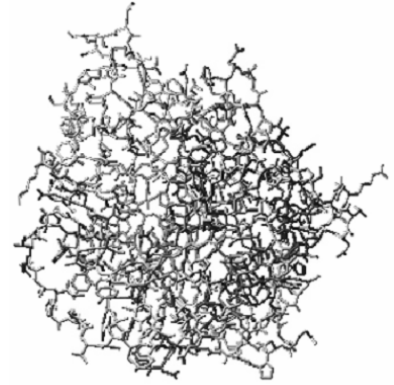


Kıvrımlı-yaprak yapılar, genellikle, yalnızca büyük miktarda küçük R gruplarına sahip proteinlerde karardır.

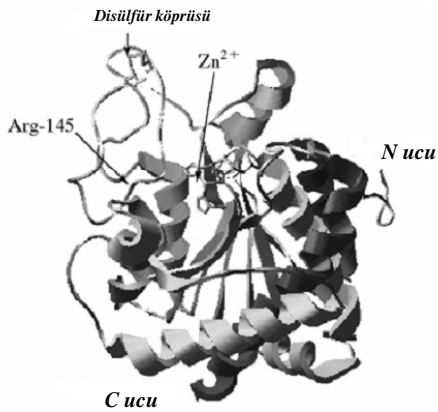
Bu durumda peptit zincirleri birbirine iyice yaklaşır ve iki zincir arasında hidrojen bağlarının oluşmasına yardımcı olur.

Fibroin (fibril) olarak adlandırılan ipek proteinin, hemen hemen tamamı kıvrımlı β yaprak yapısı gösterir.

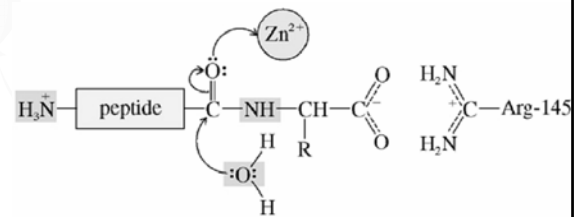
• Karboksipeptitazın “tube” modeli

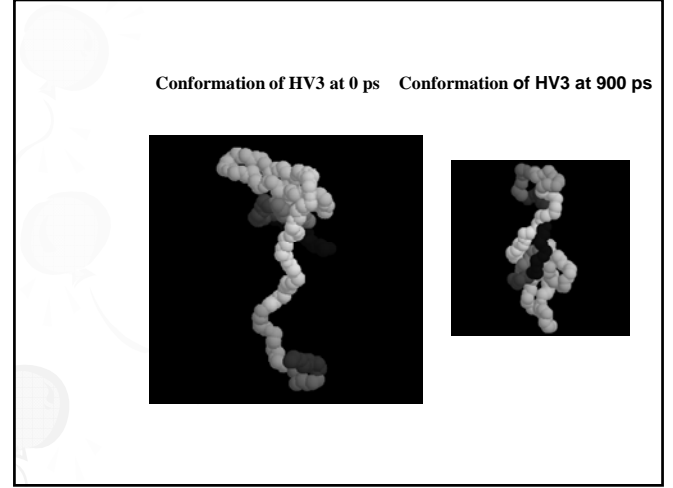
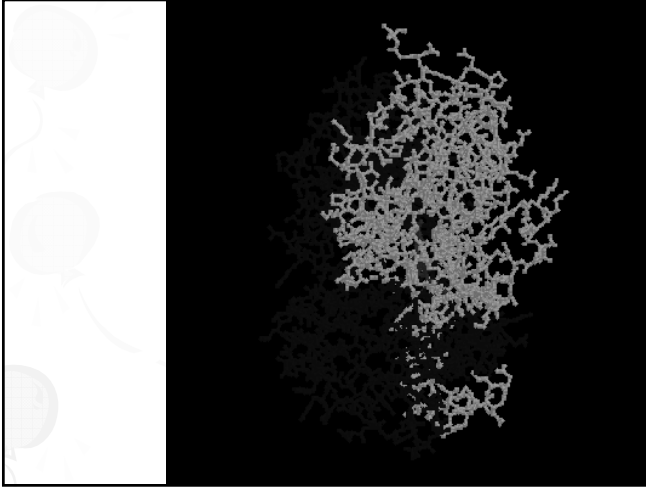
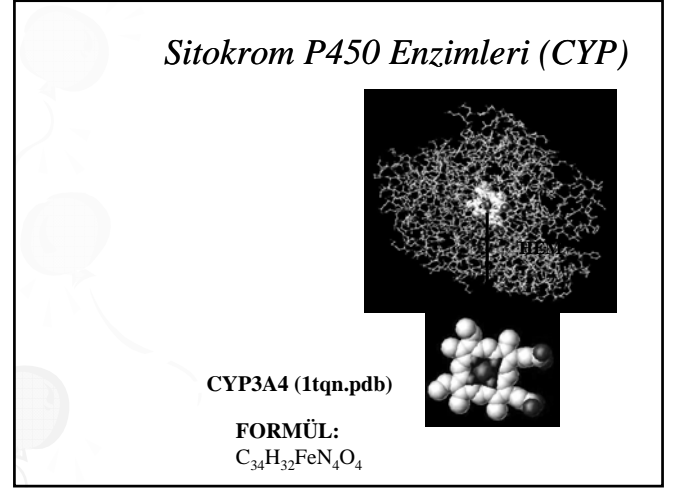
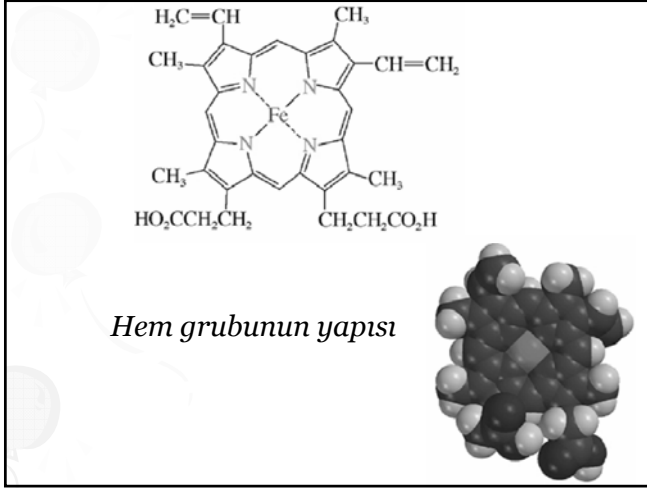


• Karboksipeptitazın “ribbon” modeli



Karboksipeptitazın tarafından katalizlenen “peptit hidrolizi”





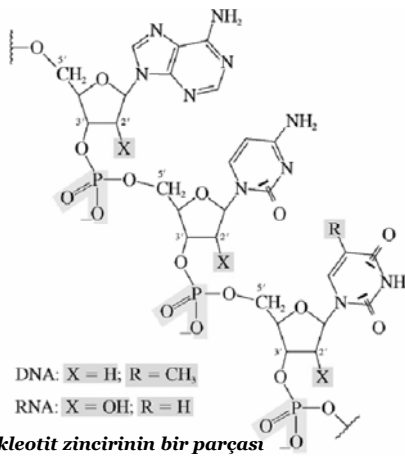
Nükleik Asitler

- Nükleik asitlerin iki önemli çeşidi vardır; ribonükleik asit (RNA) ve deoksiribonükleik asit (DNA). DNA da var olan pirimidinler sitosin ve timindir. RNA da ise sitosin içerirken, timinin yerine urasil vardır.
- Hem RNA hem de DNA temel yapısal birim olarak bir *pentozdan* oluşur. RNA D-riboz, DNA da 2-deoksi-D-ribozdur.

- RNA ve DNA da her bir pentoz, bir primidin veya purin süstitüentinin anomerik karbona bağlandığı bir N-glikozit olarak yer alır. Bu süstitüent, primidin veya purin bazı olarak adlandırılır. Bir purin veya pirimidin bazının riboz veya 2-deoksiriboz ile birleşmiş hali *nükleosit olarak adlandırılır*.
- *Nükleotitler*, nükleositlerin fosforik asit esterleridir. Fosforik asit grubu 5' konumuna bağlanmıştır. AMP olarak da adlandırılan adenosin 5'-monofosfat buna bir örnektir.

- Adenosinin diğer önemli 5' nükleotitleri adenosin difosfat (ADP) ve adenosin trifosfat (ATP)tır.
- Nükleik asitler, bir fosfat esteri biriminin bir nükleotidin 5' oksijenini diğerinin 3' oksijenine bağladığı *polinükleotitlerdir*.

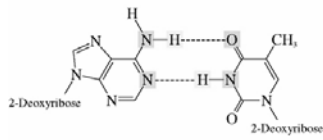
- Tüm nükleik asitler farklı şeker iskeleti ve fosfat birimlerine sahiptir.
- RNA ki şeker ribozdur; DNA iskeleti 2-deoksiriboz içerir.



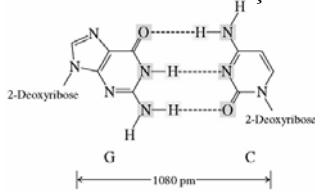
DNA'nın Yapısı ve Kopyalaması.

İkili sarmal (Çift Helix)

Her hidrojen bağlı baz çifti bir purin ve bir pirimidin içerdiği için A.....T ve G.....C yaklaşık olarak aynı boyuttadır. İki zincir, A.....T ve G.....C baz çiftleri arasındaki hidrojen bağları ağı ile birleşir.

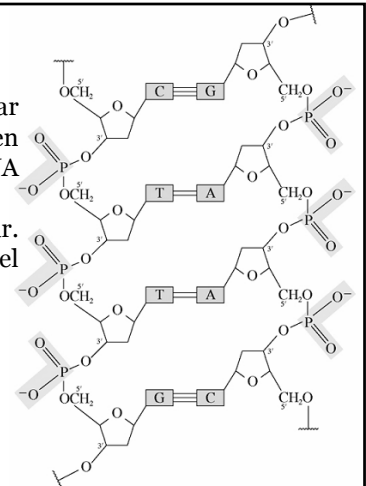


Adenin ve timin arasında baz eşleşmesi zinciri

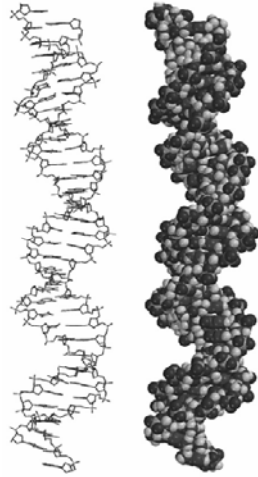


Guaninin ve sitosin arasında baz eşleşmesi zinciri

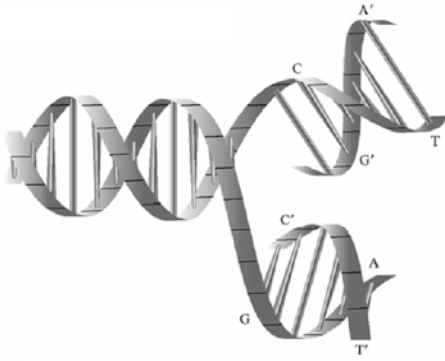
Birbirini tamamlayan bazlar arasında hidrojen bağları iki DNA zincirinin eşleşmesini sağlar. Zincirler paralel değildir.



Bir DNA ikili sarmalının bir kısmının üç boyutlu modeli. Çift sarmalın dışındaki kırmızı atomlar molekülün karbonhidrat-fosfat iskeletini gösterir. İç kısımda spiral bir merdivenin basamaklarına benzer.



- Hücre bölünmesinin bir safhasında DNA ikili sarmalı çözülmeye başlar, iki ayrı zincire ayrılır. Her zincir daha sonra A.....T ve G.....C baz eşleşmelerine göre serbest nükleotitlerle yeni *hidrojen bağları* oluşturabilirler. Böylece her zincir yeni bir DNA zinciri oluşturur. İkili sarmal çözülürken her zincir yeni bir DNA ikili sarmalına dönüşür.



DNA kopyalanması boyunca iki sarmalın açılması ve her orijinal zincirin tamamlayıcı zincirini sentezlemesi

DNA Yönetimli Protein Biyosentezleri

Protein biyosentezi DNA tarafından *haberci RNA* (mRNA), *transfer DNA* (tRNA) ve *ribosomal RNA* (rRNA) diye isimlendirilen çeşitli ribonükleik asitler ile gerçekleştirilir. Ribosomal RNA, bir hücrenin “protein fabrikası” olan ribozomlarda bulunur.

Protein sentezinde iki ana safha vardır; uyarlanması (*transkripsiyon*) ve çevirme (*translasyon*).

Çevirmede mRNA'nın diziliş şifresi çözülmüştür ve ribosomal RNA tarafından amino asitlerin diziliş sırasına göre yapı okunur. Bu genetik şifre, *kodonlar* denilen bitişik üç nükleotit serilerinden oluşur. Bu üçlü nükleotit dizisinin okunmasında mRNA'nın 4 bazı (A, U, C, G) proteinlerde bulunan 20 amino asidi kodlamak için 64 muhtemel kodon oluşturur.

