



Bu Dosya
<https://ziraatweb.com>'dan
İndirilmiştir.

Eğer bu dosya size aitse ve kaldırılmasını istiyorsanız lütfen ziraatweb.com adresinde bulunan "İletişim" kısmından bize bildirin. Bize bildirilmeyen dosyalar konusunda sorumluluk kabul etmiyoruz.

Mail Adresimiz: iletisim@ziraatweb.com

İnstagram Adresimiz: [@ziraatweb](https://www.instagram.com/ziraatweb) Forum Adresimiz: [ZiraatWeb Forum](https://www.ziraatweb.com/forum)



Milletimiz çiftçidir. Milletin çiftçilikteki çalışma imkanlarını, asri ve iktisadi tedbirlerle en yüksek seviyeye çıkarmalıyız.

Mustafa Kemal ATATÜRK

KARBONHİDRATLAR

3.1. Karbonhidratların Tanımı

3.2. Karbonhidratların Sınıflandırılması

3.3. Monosakkaritler ve Monosakkarit Türevleri

3.3.1. Monosakkaritler

3.3.1.1. Monosakkaritlerin isimlendirilmesi

3.3.2. Monosakkaritlerin oluşumu

3.3.3. Monosakkaritlerin Moleküler Yapı özellikleri

3.3.3.1. Stereoizomerizm

3.3.3.2. Spesifik Çevirme Derecesi

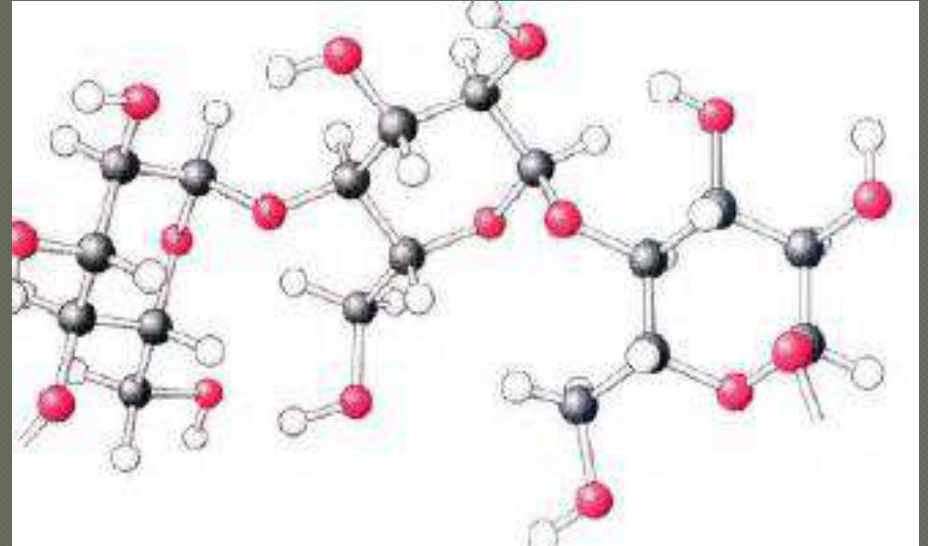
KARBOHİDRATLAR

Karbonhidratlar, canlılarda bulunan organik moleküllerin nükleik asitler ve proteinlerden sonra üçüncü büyük grubunu oluşturmaktadır. Canlıların tamamında Karbonhidratlara rastlamak mümkündür. Organizmada Karbonhidratlar monosakkaritler (monomerler) halinde buldukları gibi, iki ve daha fazla monomer bir araya gelerek polisakkaritleri (polimerler), ya da pek çok organik veya inorganik bileşiklerle bağlanarak kompleks yapıları oluştururlar.

Örneğin, monosakkaritler birbirlerine bağlanarak laktoz, sukroz gibi disakkaritleri ya da nişasta glikojen gibi polisakkaritleri oluştururlar. Ayrıca monosakkaritler purin (adenin, guanin), pirimidin (timin, sitozin ve urasil) ve fosfatlarla bağlanarak nükleik asitleri (DNA, RNA), proteinlere bağlanarak glikoproteinleri, lipitlere bağlanarak glikolipitleri ve diğer bileşiklere bağlanarak glikozitler, şeker asitleri ve fosfat esterleri gibi Karbonhidrat türevlerini oluştururlar.

Karbonhidratlar canlılarda enerji kaynağı (nişasta, glikojen, vb.) ve yapı maddesi (selüloz, pektin, vb.) olarak kullanılırlar. Canlıların yaşamsal olayları için gereksinim duydukları enerjinin kaynağını karbonhidratlar oluşturmaktadır. Bitkilerde fotosentez sonucu sentezlenen nişasta depo edilerek enerji kaynağı olarak iş görmekte, ayrıca parçalanarak ara ürünleri (daha küçük moleküllü polisakaritleri) ve son ürün olarak ta glikozu oluşturur.

Oluşan glikozun yıkımı sonucu (glikolisis olayı) pek çok ürünler oluşmaktadır. Örneğin, glikozun yıkımı sonucu oluşan ara ürünlerden sentezlenen bileşikler arasında purin, pirimidin, kolesterol türevleri, yağ asitleri, askorbik asit, laktik asit gibi bileşikler sentezlenmektedir.



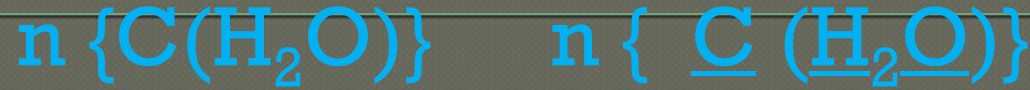
Karbohidratların Tanımı

Karbonhidratlar, potansiyel olarak aktif aldehit ya da keton grubu taşıyan polihidroksi alkoller olarak tanımlanmaları yanında, polihidroksi aldehit ya da ketonlar olarak ta tanımlanmaktadır.



Karbonhidratlar, karbon (C), hidrojen (H) ve oksijen (O) atomlarından meydana gelmiş olup, $C_nH_{2n}O_n$ kapalı formülü ile gösterilmektedir. Kapalı formül n parantezine alındığında, formülde birbirinden bağımsız görünen iki kısım oluşmaktadır. Bunlar karbon ve su (latince Hydrat) dur. Bu bileşiklere Karbonhidrat denilmelerinin nedeni, bileşğin formülde de gösterildiği gibi karbon ve sudan meydana gelmiş olmasıdır.

Karbonhidratta kapalı formülün n parantezine alınmasıyla oluşan yapı



Karbon su (Hydrat)

Bazı yazarlar tarafından Karbonhidrat terimi yazımında, karbonun sonundaki n harfi kaynaştırılarak karbonhidrat şeklinde yazılmakta ve her iki kullanım doğru kabul edilmektedir. Karbonhidrat yazım şekli özellikle İngilizce yazımda kullanılmaktadır.

Karbonhidratlar genel olarak her ne kadar $C_nH_{2n}O_n$ kapalı formülü ile gösterilse de, her Karbonhidrat bu formüle uyum göstermezler. Örneğin, bir disakkarit olan sukroz (glikoz+fruktoz) $C_{12}H_{22}O_{11}$ kapalı formülü ile gösterilmekte olup formülde görüldüğü gibi karbon, hidrojen ve oksijen oranları $n, 2n, n$ şeklinde değildir. Diğer yandan, bu formüle uyum gösteren her bileşik Karbonhidrat değildir. Örneğin, laktik asitte olduğu gibi. Laktik asit $C_3H_6O_3$ kapalı formülü ile gösterilmesine rağmen, Karbonhidrat yerine bir organik asittir.

Tüm bu olumsuzluklara karşın, Karbonhidratlar genel olarak $C_nH_{2n}O_n$ kapalı formülü ile gösterilmekte ve hidrojenin (H) oksijene (O) oranı 2/1 kabul edilmektedir. Örneğin, glikozun kapalı formülü $C_6H_{12}O_6$ ve hidrojenin oksijene oranı 2/1 dir.

Karbonhidratların Sınıflandırılması

Karbonhidratlar farklı şekillerde sınıflandırılmaktadır. Özet olarak

sınıflandırma:

Karbon sayısına göre

a) Triozlar, tetrozlar, pentozlar, heksozlar, heptozlar ve oktozlar

b) Monomer sayısına göre

Monosakkaritler, oligosakkaritler, polisakkaritler

c) Aldehit ya da keton grubu taşımalarına göre

Aldozlar, ketozlar

En çok kullanılan sınıflama şekli:

1. Monosakkaritler ve monosakkarit türevleri
2. Oligosakkaritler
3. Polisakkaritler

Monosakkaritler ve türevleri	Oligosakkaritler	Polisakkaritler
<p>a) Monosakkaritler</p> <ul style="list-style-type: none"> -Triozlar -Tetrozlar -Pentozlar -Heksozlar -Heptozlar -Oktozlar <p>b) Monosakkarit türevleri</p> <ul style="list-style-type: none"> -Fosfat esterleri -Asit ve Laktonlar -Şeker alkoller -Amino şekerleri -Glikozitler 	<ul style="list-style-type: none"> - Disakkaritler - Trisakkaritler - Tetrasakkaritler - Pentasakkaritler 	<p>a) Depo Polisakkaritleri</p> <ul style="list-style-type: none"> - Nişasta <ul style="list-style-type: none"> * Amiloz * Amilopektin - Glikojen - Fitoglikojen - Fruktozanlar <ul style="list-style-type: none"> * İnülin * Levan - Diğer depo polisakkaritleri <ul style="list-style-type: none"> * Mannanlar * Paramilon <p>b) Yapı Polisakkaritleri</p> <p>b₁) Hücre duvarı polisakkaritleri</p> <ul style="list-style-type: none"> - Selüloz - Kitin - Kalloz - β 1→4 Mannan - β 1→3 Ksilan

		<p>b₂) Hücre duvar matriksi polisakkaritleri</p> <ul style="list-style-type: none">- Hemiselüloz<ul style="list-style-type: none">* Ksilan* Mannan* Galaktan- Pektin bileşikleri<ul style="list-style-type: none">* Pektin asitleri* Protopektin <p>b₃) Omurgalı hayvanlarda yapı polisakkaritleri</p> <ul style="list-style-type: none">- Glikozaminoglikanlar- Glikolipitler- Glikoproteinler <p>b₄) Bakteri hücre duvarı polisakkaritleri</p>
--	--	--

Mono ve oligosakkaritler şeker ve şeker benzeri, monosakkarit türevlerinin bir bölümü ve polisakkaritler ise şeker benzeri olmayan Karbonhidratlardır. Bu anlamda mono ve oligosakkaritler tatlı maddelerdir.

Polisakkaritler hidrolitik olarak parçalandıklarında daha küçük moleküllü polisakkaritlere, oligosakkaritlere dönüşür. Parçalanma devam ederse polisakkaritler kendilerini oluşturan monosakkaritlere değin ayrışır.

Karbonhidratlar esas olarak alkollerden oluştukları için formül yapılarında aldehit (aldozlar için) ve keton (ketozlar için) grubu dışında alkol grupları da bulunmaktadır (Çizelge 2).

Çizelge 2. Karbohidratlarda bulunan önemli gruplar:

Grubun adı	Formülü	Grubun adı	Formülü
Aldehit grubu	$\begin{array}{c} \text{R} - \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Primer alkol grubu (PAG)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$
Keton grubu	$\begin{array}{c} \text{R} - \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{R}_1 \end{array}$		
Glikozidik bağ (oligo ve polisakkaritler ile glikozitlerde bulunur)	$\begin{array}{c} \quad \\ \text{R} - \text{C} - \text{O} - \text{C} - \text{R}_1 \\ \quad \end{array}$	Sekonder alkol grubu (SAG)	$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \\ \text{R} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$

Monosakkaritler ve Monosakkarit Türevleri

Monosakkaritler

Monosakkaritler renksiz, tatlı, katı, kristal yapıda, suda kolayca çözünebilen fakat polar olmayan çözeltilerde çözünmeyen özelliklere sahiptirler. Küçük molekül ağırlığında olan monosakkaritler Karbonhidratların ilk basit grubunu oluştururlar ve bu gruba giren şekerler $(CH_2O)_n$ formülü ile gösterilirler. Formüldeki n harfi monosakkaritteki karbon atom sayısını göstermekte olup bu değer 3 ile 9 arasında değişmektedir. Bugünkü bilgilere göre organizmada 9 karbonlu şeker belirlenememiştir.

Monosakkarit kelime olarak mono = Yunanca bir, sakkarit = Yunanca şeker anlamındadır. Bu nedenle monosakkarite şekerde denmektedir. Monosakkaritler tek bir zincir yada halka (furan veya piran) yapıda oldukları için bunlara monomerik şekerlerde denir. Ayrıca, monosakkaritler mineral asitlerle reaksiyona girdiklerinde birbirlerine benzemeyen parçalara ayrılırlar.

Monosakkaritlerin isimlendirilmesi

Monosakkaritler isimlendirilirken, monosakkariti oluşturan alkolün karbon sayısı sonuna oz takısı getirilir. Ayrıca, isimlendirmede monosakkaritin sahip olduğu karbonil grupları (aldehit ve keton grubu) dikkate alınır. Örneğin monosakkarit 5 C'lu alkol olan ksilitolden oluşmuş ve aldehit grubu taşıyor olsun. İsimlendirmede, önce aldehit grubu taşıdığı için aldo kelimesi söylenir.

Daha sonra monosakkarit 5 karbon atomundan oluştuğu için 5 rakamının latince adı penta olduğundan isimlendirme kuralına göre pentoz kelimesi söylenir. Buna göre ksilitolden oluşan bu monosakkarit aldope. Ketozlarda ise isimlendirmede; karbon atom sayısı ile oz takısı arasına ul takısı getirilir. Örneğin pentuloz, heksuloz gibi. En basit monosakkarit 3 karbonlu alkol olan gliserolden oluşan triozlardır. Monosakkarit 4, 5 veya 6 karbonlu alkollerden oluşmuşlarsa isimlendirme aşağıdaki gibi yapılmaktadır.

Çizelge 3. Monosakkaritlerin isimlendirilmesi

Monosakkariti oluşturan alkolün karbon atom sayısı	Monosakkaritin genel adı	Aldehit yada keton grubu dahil isimlendirilmesi	
		Aldehit grubu taşıyanlar	Keton grubu taşıyanlar
3	Trioz	Aldotrioz	Ketotrioz
4	Tetroz	Aldotetroz	Ketotetroz
5	Pentoz	Aldopentoz	Ketopentoz
6	Heksoz	Aldoheksoz	Ketoheksoz

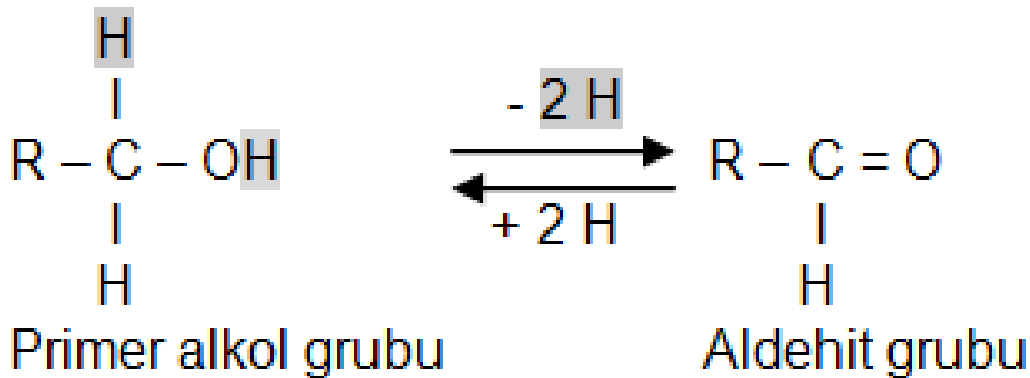
Yedi ve sekiz karbonlu şekerler ise tam olarak belirlenememiştir. Belirlenen 7 karbonlu şeker ketoz formunda olan D-sedoheptuloz, sekiz karbonlu şeker ise yapısı ve fizyolojik rolü hakkında tam olarak bilgiye sahip olunmayan D-gliserol-D-manno-oktulozdur.

Monosakkaritlerin oluşumu

Monosakkaritler çok değerlikli alkollerden türemişlerdir. O nedenle bir değerli alkol olan metil alkolden ($\text{CH}_3 - \text{OH}$) ve iki değerlikli etil alkolden ($\text{C}_2\text{H}_5 - \text{OH}$) monosakkaritlerin dolayısıyla Karbonhidratların oluşması düşünülemez. Bir alkolden monosakkaritin oluşabilmesi için o alkolün en az 3 değerlikli yani 3 karbon atomlu olması gerekir. Buna göre ilk monosakkarit 3 değerlikli alkol olan gliserolden oluşan gliser aldehit yada dihidroksi asetondur.

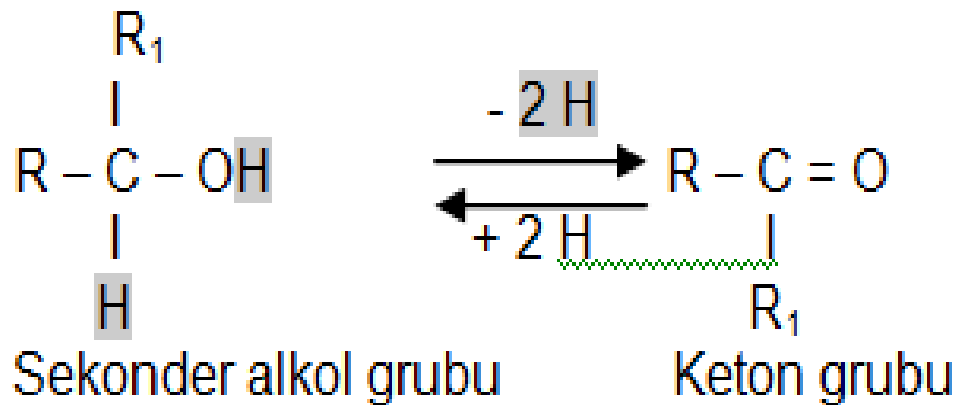
Monosakkariteri oluşturan alkollerden 2 ayrı monosakkarit oluşmaktadır.

a) Monosakkariti oluşturan alkolün primer alkol grubu dehidrojenleşirse (=yapıdan hidrojenin uzaklaşması) primer alkol grubu aldehit grubuna yükseltgenir ve böylece aldozlar oluşur.



Şekil 1. Primer alkol grubundan aldehit grubunun oluşması

b) Monosakkariti oluşturan alkolün sekonder alkol grubu dehidrojenleşirse sekonder alkol grubu keton grubuna yükseltgenir ve böylece ketozlar oluşur.



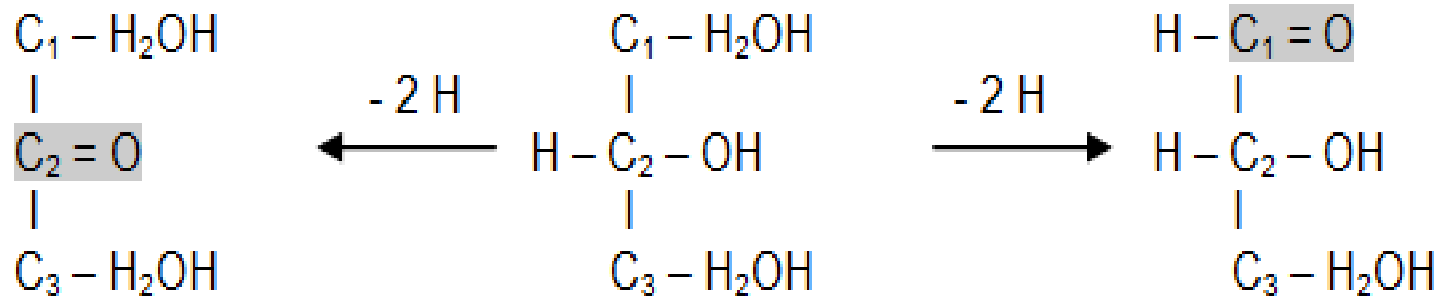
Şekil 2. Sekonder alkol grubundan keton grubunun oluşması

Alkollerden şeker oluşum tepkimesi çift yönlü tepkime olduğu için, şekerler bazı koşullarda yapılarına hidrojen alarak kendilerini oluşturan alkollere dönüşürler. Alkollerden monosakkarit oluştuşurken aldozlarda birinci, ketozlarda ise ikinci karbon atomu çift bağla bağlı oksijen atomuna sahip olur. Bu şekilde çift bağla bağlı oksijen atomuna sahip karbon atomuna karbonil grup ($-C=O$) denmektedir.

Bu tanıma göre monosakkaritlerde bulunan aldehit ve keton grupları monosakkaritin karbonil gruplarıdır. Monosakkaritlerin aldoz ve ketoz formları birbirlerinin tautomer izomerleridir.

Monosakkaritlerin ilk sınıfını oluşturan triozlar 3 değerlikli alkol olan gliserolden oluşmuşlardır. Gliserolden aldotrioz ve ketotrioz oluşumları Şekil 3 de formülüne edilerek gösterilmiştir.

Şekilde görüldüğü gibi gliserolden hem aldotrioz (gliseraldehit) hem de ketotrioz (dihidroksiaseton) oluşabilmektedir. Gliseraldehit ve dihidroksiasetonun atomik kompozisyonları birbirinin aynısı değildir. Bu iki yapı birbirlerinin tautomerleri olup enadiol adı verilen ve stabil olmayan kimyasal yapı üzerinden birbirlerine dönüşürler (Şekil 4). Aldoz ve ketoz monosakkaritlerin enadiol üzerinden birbirlerine dönüşümü belli bir yere kadar oluşur ve enadiol oluşumu katalize edilmekçe bu reaksiyon çok yavaş cereyan eder.

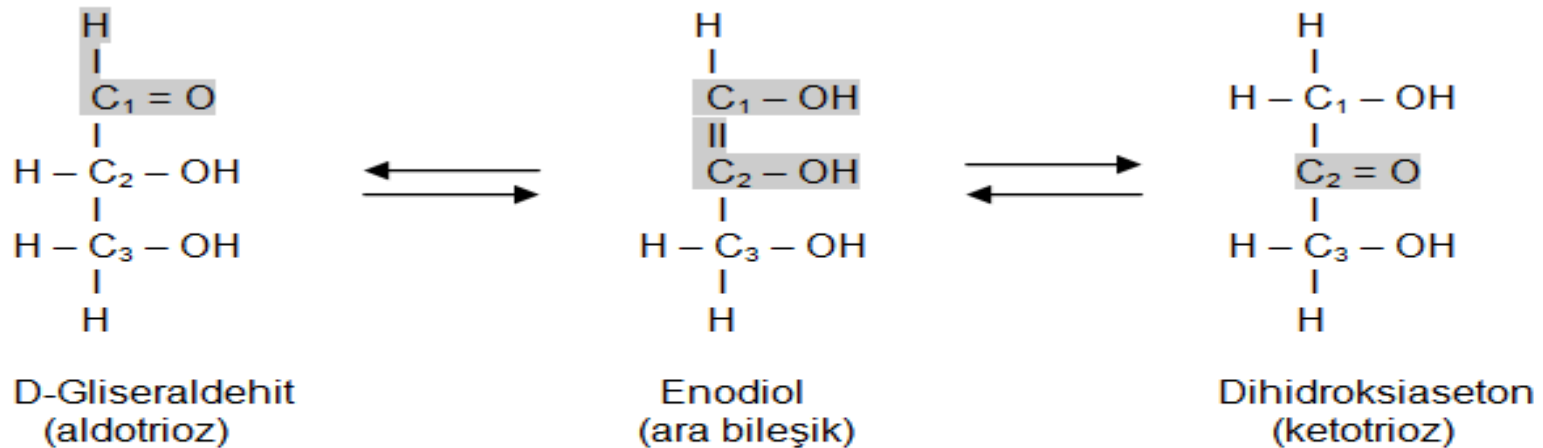


Dihidroksiaseton (ketotrioz)

Gliserol

D-Gliseraldehit (aldotrioz)

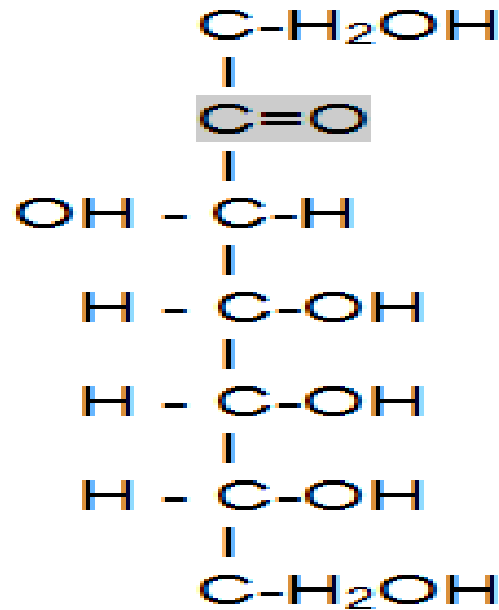
Şekil 3. Üç değerlikli alkol olan gliserolden triozların oluşumu. Karbonil grupları koyu renkle gösterilmiştir. **Karbon** atomlarının numaralandırılması aldozlarda aldehit grubu ile, ketozlarda ise keton grubuna komşu karbon atomuyla başlar ve bu karbon atomları ilk numarayı alır.



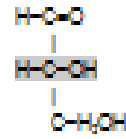
□

Şekil 4. Enodiol ara bileşik üzerinden aldoz-ketoz dönüşümü. Ara bileşik stabil olmadığı için izole edilememektedir.

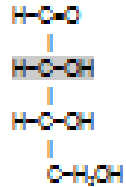
Üç karbonludan altı karbonluya kadar olan D-aldoz ve D-ketoz grubu monosakkaritlerin açık zincir formülleri şekil 5 ve şekil 6 da gösterilmiştir. D-Sedoheptülozun açık zincir yapı formülü aşağıdaki gibidir.



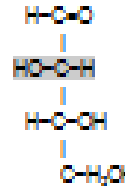
D-Sedoheptülüz

T
r
i
o
z

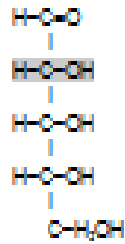
D-Gliseraldehid

T
e
t
r
o
z

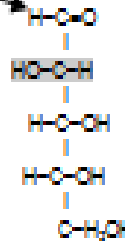
D-Eritroz



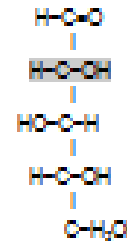
D-Treoz

P
e
n
t
o
z

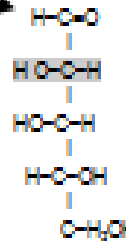
D-Riboz



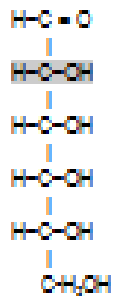
D-Arabinoz



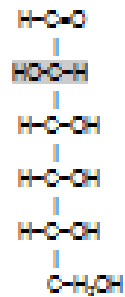
D-Ksiloz



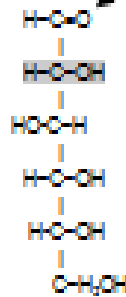
D-Liksoz

H
e
k
s
o
z

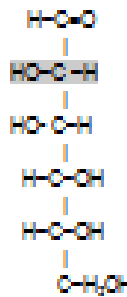
D-Alloz



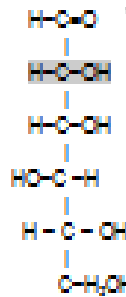
D-Altroz



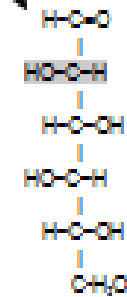
D-Glukoz



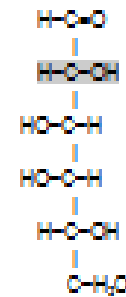
D-Mannoz



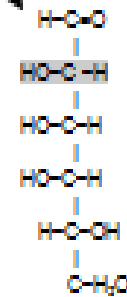
D-Guloz



D-Idoz



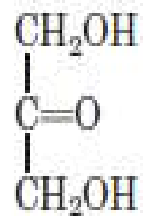
D-Galaktoz



D-Taloz

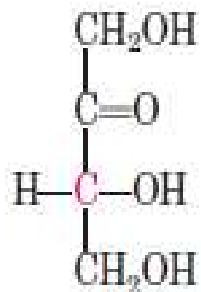
Şekil 5. Üç karbonludan altı karbonluya kadar olan D-aldoz grubu monosakkaritlerin açık zincir yapıları. Her bir monosakkaritin altında bir çift ok ile gösterilen iki monosakkaritler birbirlerinin diastereoizomerleridir. Her bir seride bulunan monosakkaritin karbonil grubunun hemen altına bir karbon grubu (koyu renkli) eklenerek monosakkaritte karbon sayısı artmaktadır. Eklenen her bir karbon atomunun (koyu renkli) iki farklı şekilde yazılabilmesiyle birbirlerinin diastereoizomerleri oluşmaktadır.

Trioz



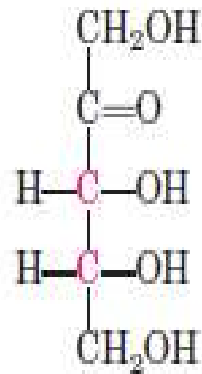
Dihidroksiaseton

Tetroz

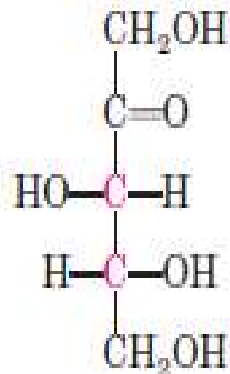


D-Erituloz

Pentoz

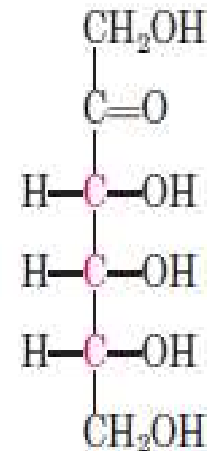


D-Ribuloz

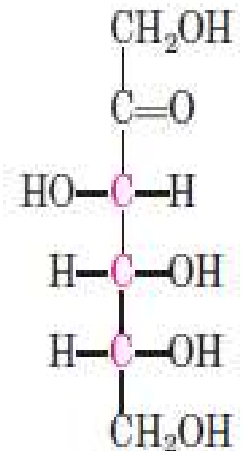


D-Ksiluloz

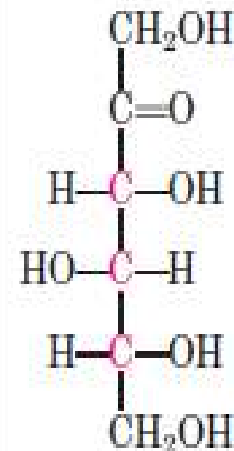
Heksoz



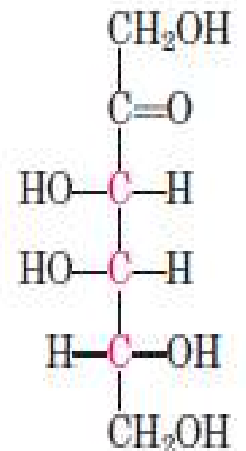
D-Psikoz



D-Fruktoz

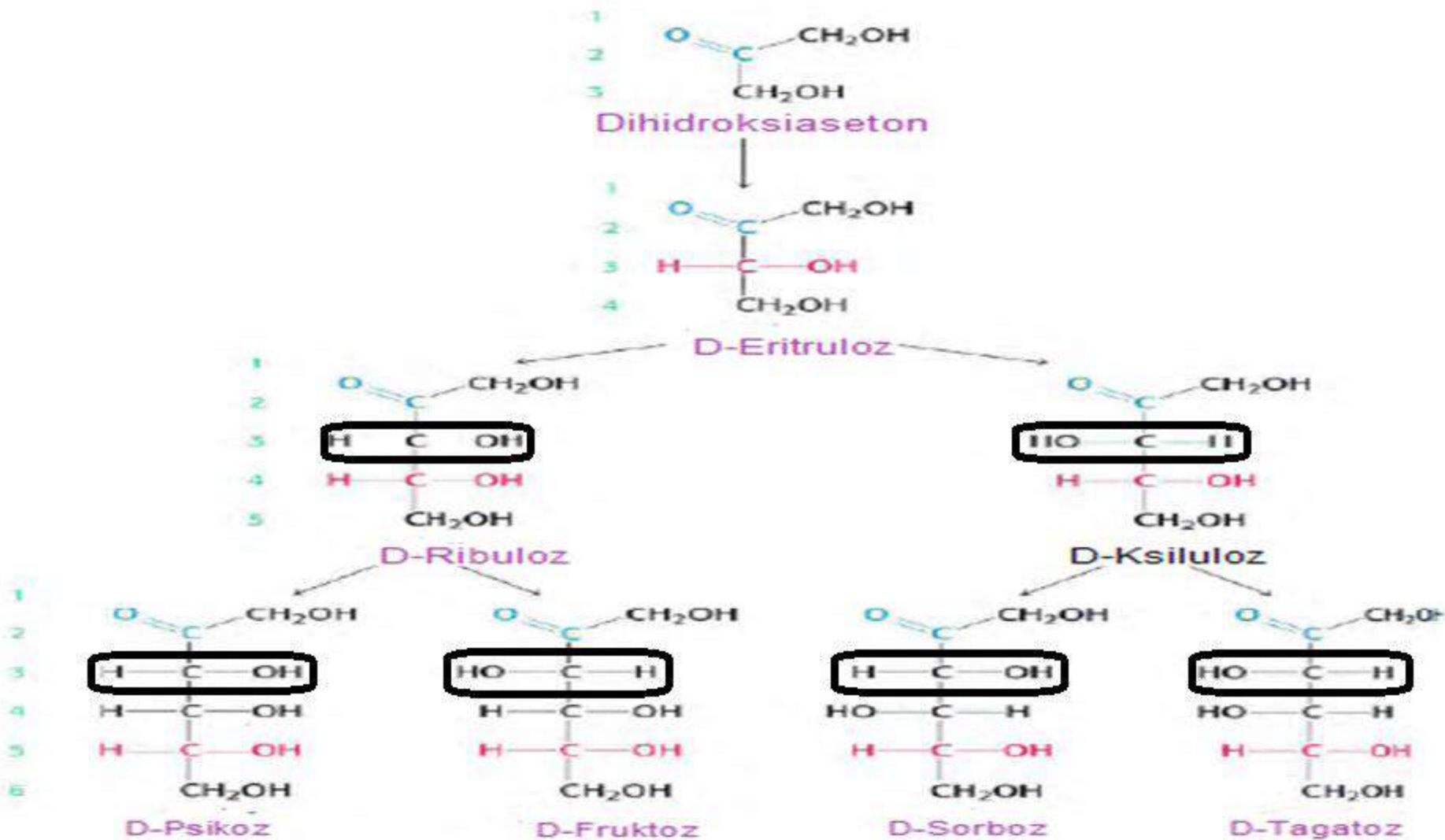


D-Sorboz



D-Tagatoz

KEToz



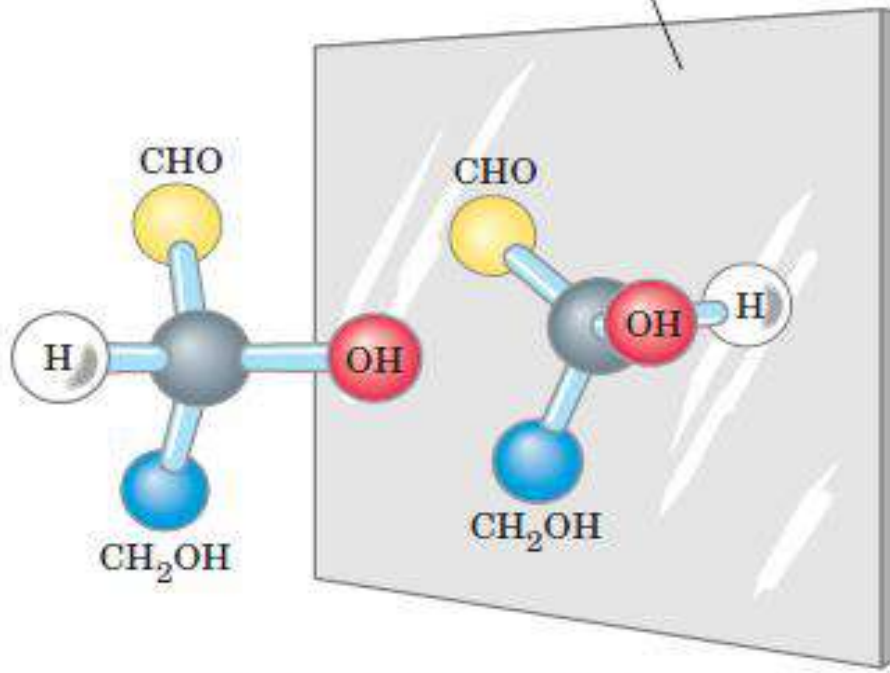
Şekil 6. Üç karbondan altı karbonluya kadar olan D-aldoz grubu monosakkaritlerin açık zicir yapıları. Her bir monosakkaritin altında bir çift ok ile gösterilen iki monosakkaritler birbirlerinin diastereoizomerleridir. Her bir seride bulunan monosakkaritin karbonil grubunun hemen altına bir karbon grubu (koyu renkli) eklenerek monosakkaritte karbon sayısı artmaktadır. Eklenen her bir karbon atomunun (koyu renkli) iki farklı şekilde yazılabilmesiyle birbirlerinin diastereoizomerleri oluşmaktadır.

Monosakkaritlerin Moleküler Yapı özellikleri

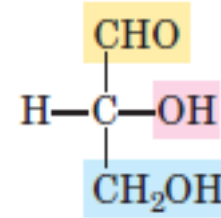
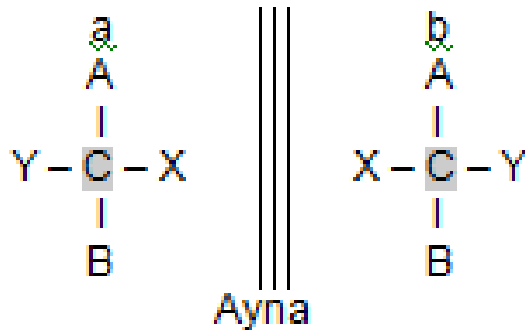
Dihidroksiaseton hariç diğer monosakkaritler bir veya birden fazla karbon atomlarının dört bağında dört ayrı atom yada atom grubu bulundurmaktadır. Bu şekildeki karbon atomuna, yani herhangi bir karbon atomunun dört bağına dört ayrı atom yada atom grupları bağlanmışsa bu karbon atomuna asimetric karbon 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 izomerlere stereoizomeri yada enantiomeri denir. Birbirlerine stereoizomer olan maddeler arasındaki ilişkiye de stereoizomerizm denir.

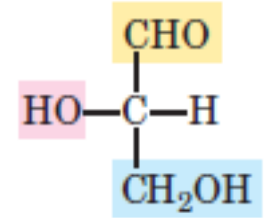
AYNA



Top ve çubuk modeli

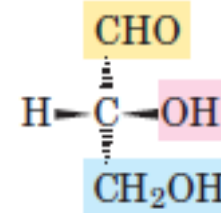


D-Gliseraldehit

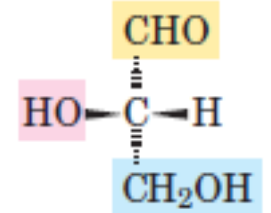


L-Gliseraldehit

Fischer projeksiyon formülü



D-Gliseraldehit

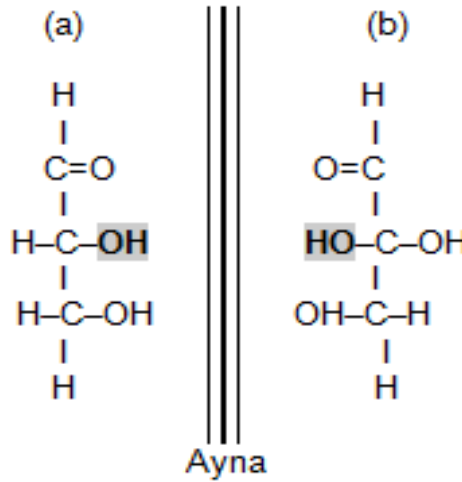


L-Gliseraldehit

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) diğerine ise L (=Laevo, sol) formu denir (Şekil 8).



Şekil 8. Glisealdehitin enantomer şekli. Asimetric karbon atomuna ve diğer karbon atomlarına bağlı gruplar birbirlerinin ayna görüntüsünü oluşturmaktadır. Fisher projeksiyonuna göre asimetric karbon atomuna bağlı 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.

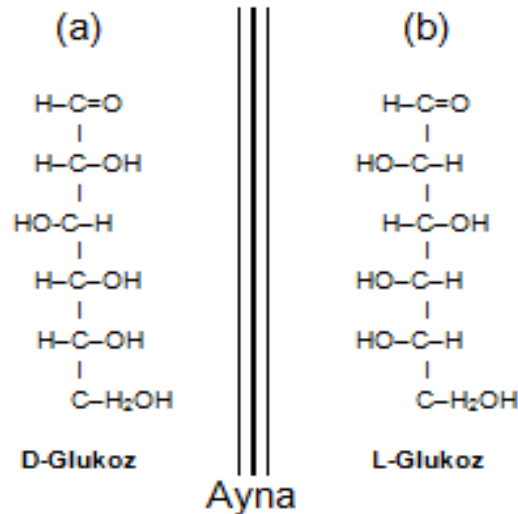
Polarize ışık düzlemini sağa çeviren bileşikler (+) ile, sola çeviren bileşikler ise (-) ile gösterilirler. Dolayısıyla D-Glukoz polarize ışık düzlemini sağa çevirdiği için D-(+)-Glukoz şeklinde, D-fruktoz ise polarize ışık düzlemini sola çevirdiği için D-(-)-fruktoz şeklinde gösterilmektedir. Bir monosakkaritin 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 enantomerleri 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.

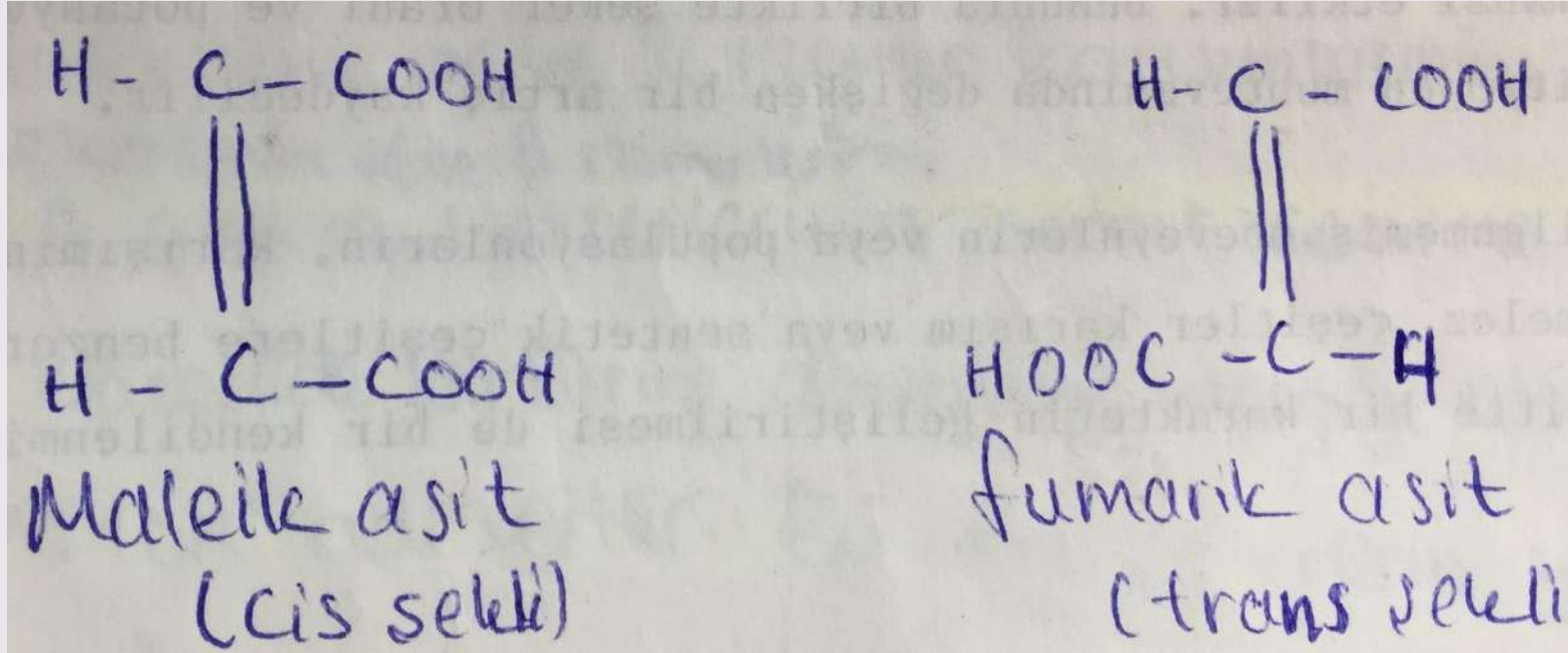
Hesaplama

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

Test edilen glukoz çözeltisinin konsantrasyonu % 5 dir.

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.

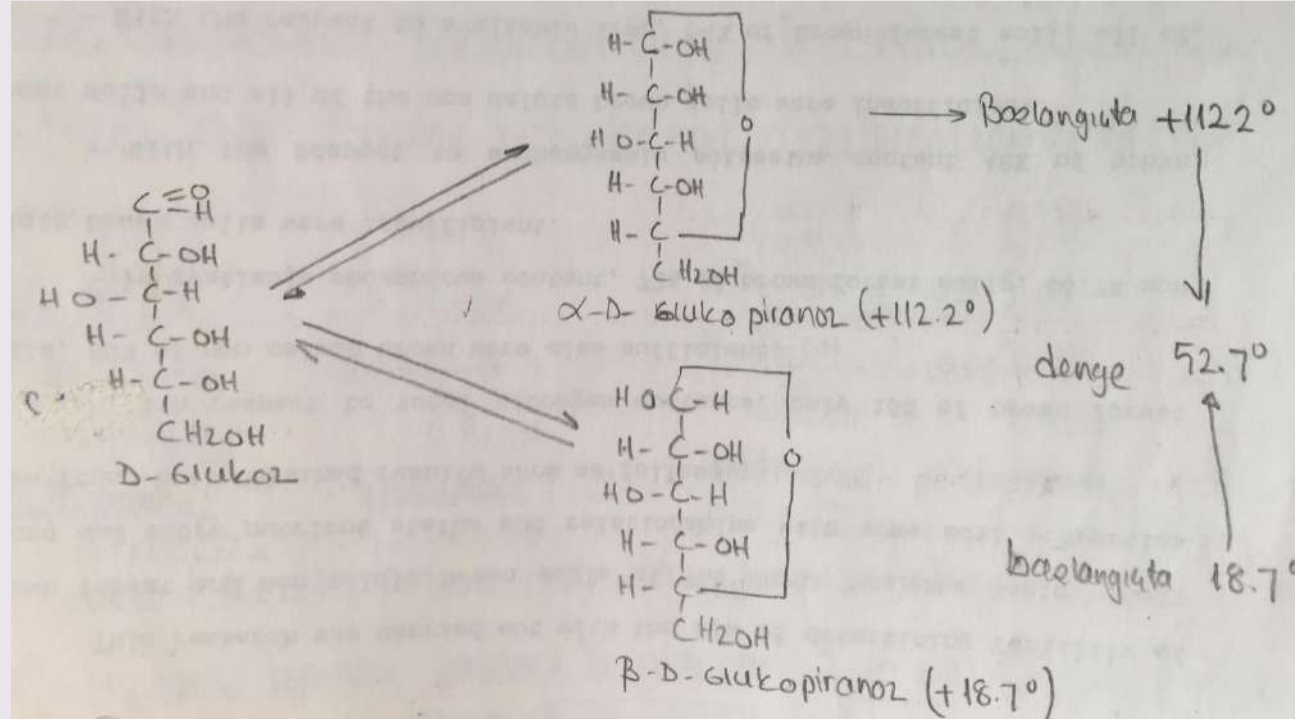


Mutarotasyon

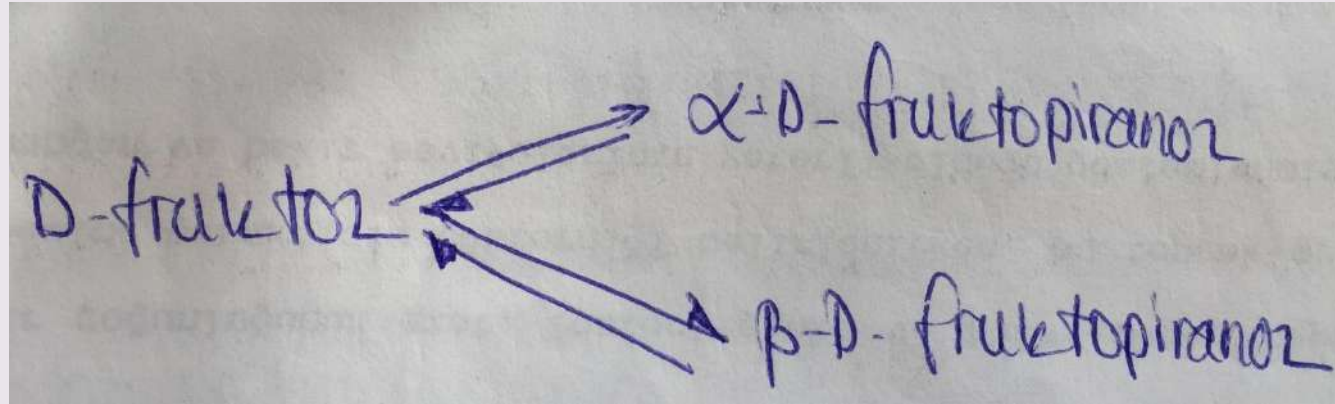
Monosakkaritler yapılarında aktif aldehit ya da keton içeren polihidroksi alkoller olarak tanımlanırsa da, yapılarındaki aldehit veya keton gruplarının tepkime yetenekleri basit aldehit veya ketonlardan ayrımlıdır. Bu durum, monosakkaritlerin gerçek yapılarının ayrımlı olduğunu gösterir. Örneğin D-glukoz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

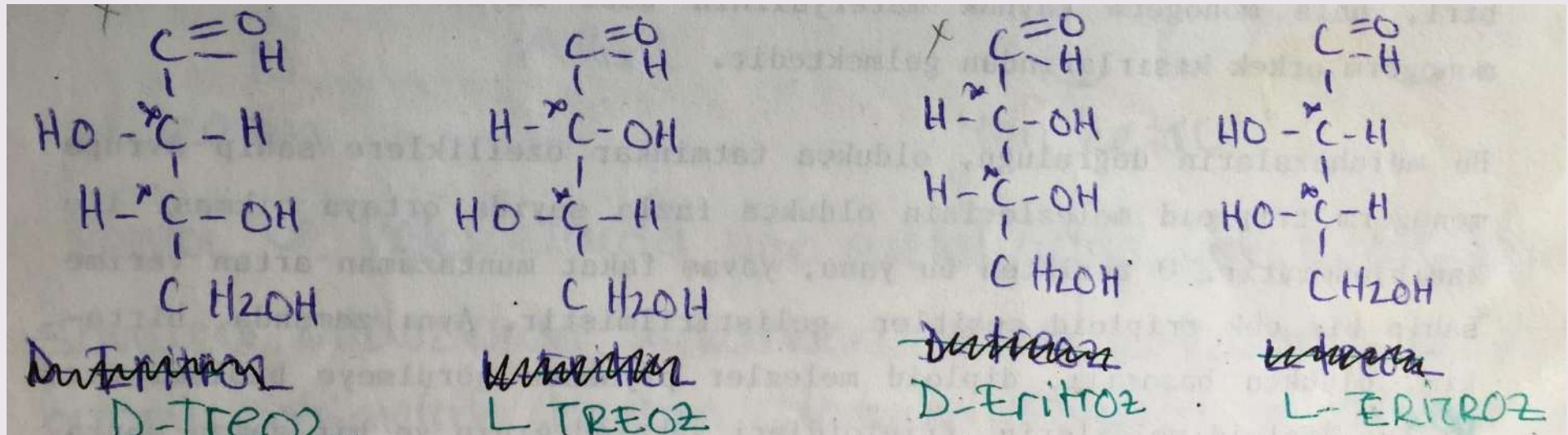


Benzer durum D-fruktoz için de geçerlidir. D-fruktoz çözeltisinin denge durumu;



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. Aldoterozlar iki tane asimetric karbon atomu içermektedir. Bu nedenle 2 ayrı aldotetroz oluşmaktadır. Bunlardan birisi D-Eritroz, diğeri ise D-Treoz dur. Bunlar birbirlerinin diastereoizomerleridir.

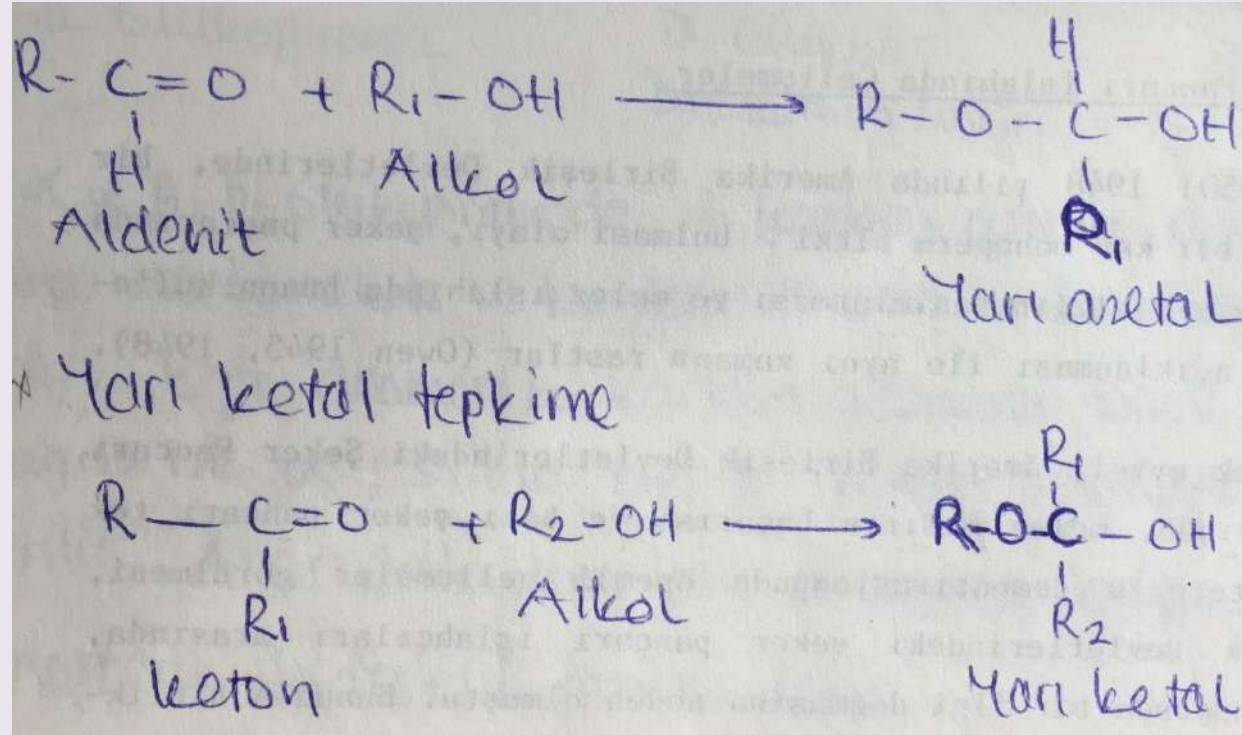


Aldo tetrozda 2 tane asimetric karbon atomu olduğu için $2^n=4$ tane izomeri vardır. Bunlardan 2 tanesi birbirlerinin diastereoizomeri olan ERİTROZ ve TREOZ dur. Diğeri ikisi ise Eritroz ve Treozun D ve L yapı maddeleridir.

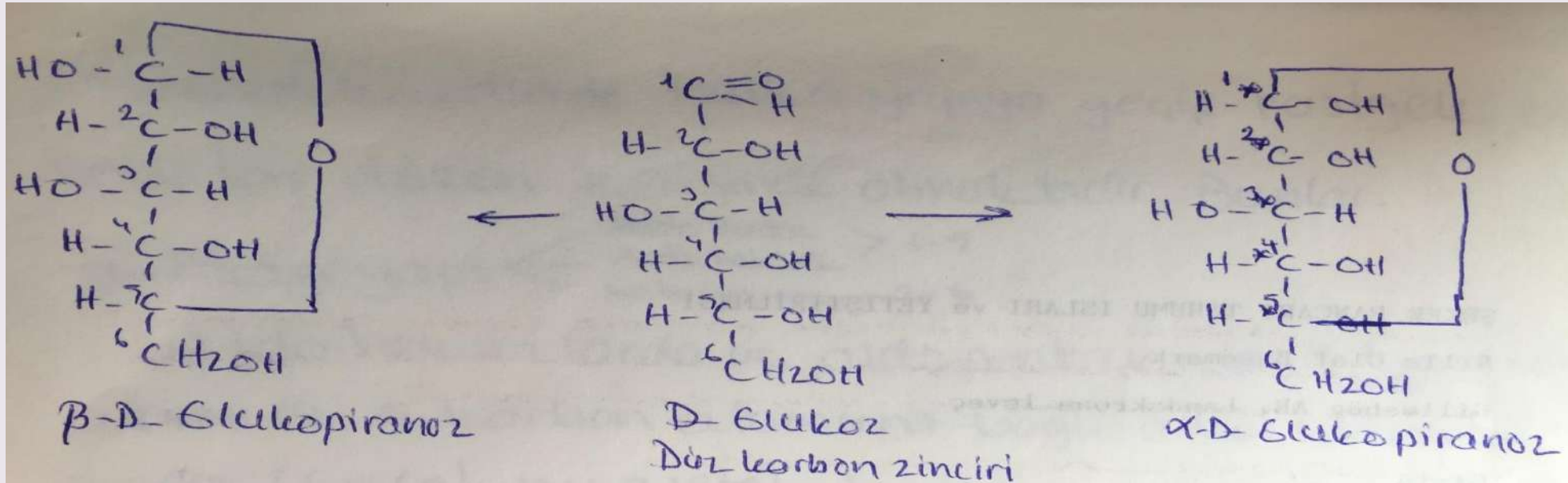
Diastereoizomeri

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' tepkimedir.

Yarı asetal tepkime;



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 aldoheksozlarda 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 izomere anomer ve bu karbon atomuna da **anomerik karbon atomu** denir. Örnekte aldoheksoz olan D-Glukozun alfa ve beta izomerleri gösterilmiştir.

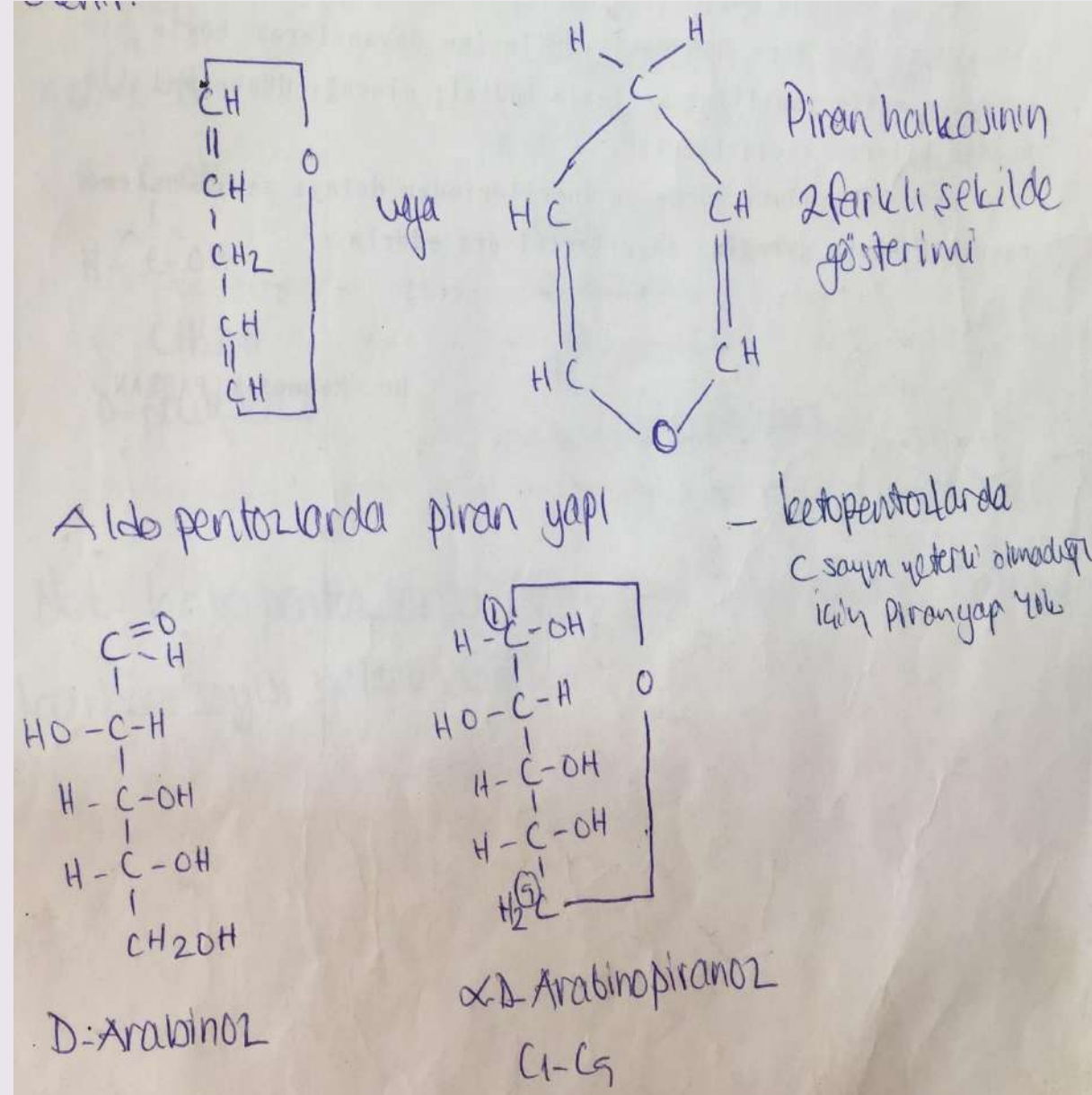


α ve β D- Glukopiranozda 1. karbon atomu asimetric karbon atomuna dönüşmekte ve bunlara anomerik karbon atomu denmektedir. Eğer anomerik karbon atomuna bağlı OH grubu bize göre sağda ise α , solda ise β izomeri şeklinde olduğuna karar verilir. Anomerik karbon atomuna bağlı hidroksil grubuna anomerik hidroksil grubu denir.

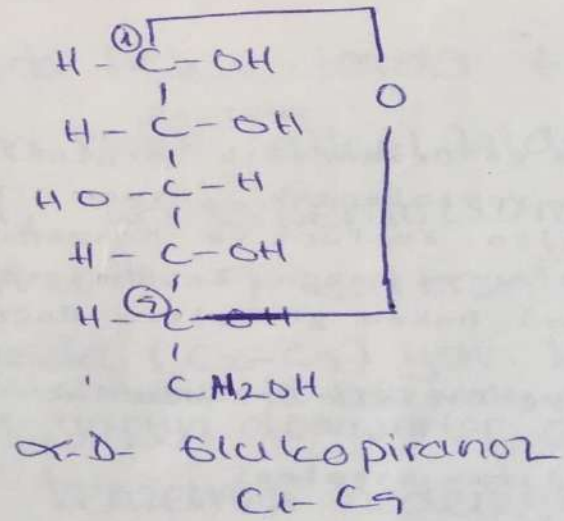
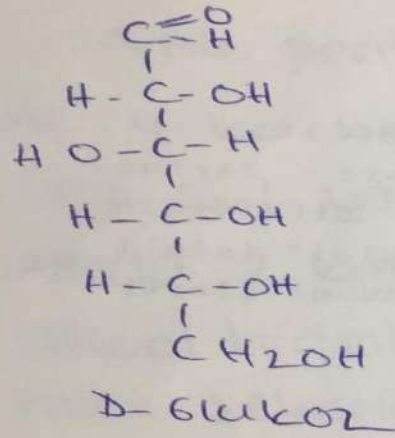
Monosakkaritlerde halka yapıya geçiş rastgele olmayıp, belli bir düzen içerisinde olmaktadır.

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

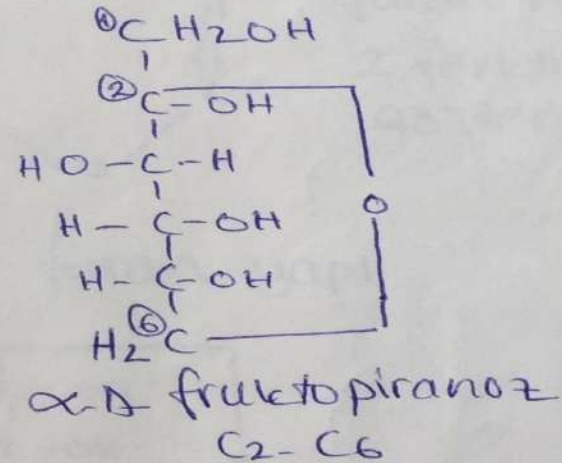
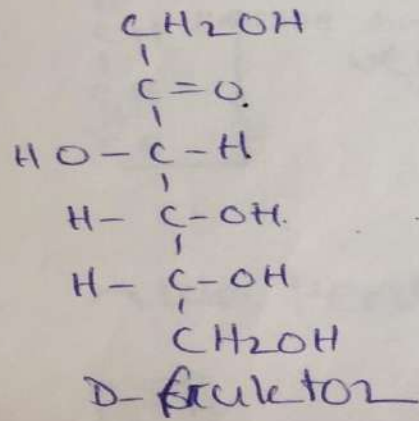
Aldo heksozlarda ve aldo pentozlarda 1. karbon atomu ile 5. karbon atomuna bağlı alkol hidroksili arasında (C1-C5) yarı asetal, keto heksozlarda ise 2. karbon atomu ile 6. karbon atomuna bağlı alkol hidroksili arasında (C2-C6) yarı ketal yepkime sonucu aldo pentozlar ile aldo ve keto heksozlar halka yapıya dönüşürler. Oluşan bu halka yapı piran halkasına benzemesi nedeniyle oluşan bu tip şekerlere **PIRANOZ** lar denir.



Aldo heksozlarda Piran yapı



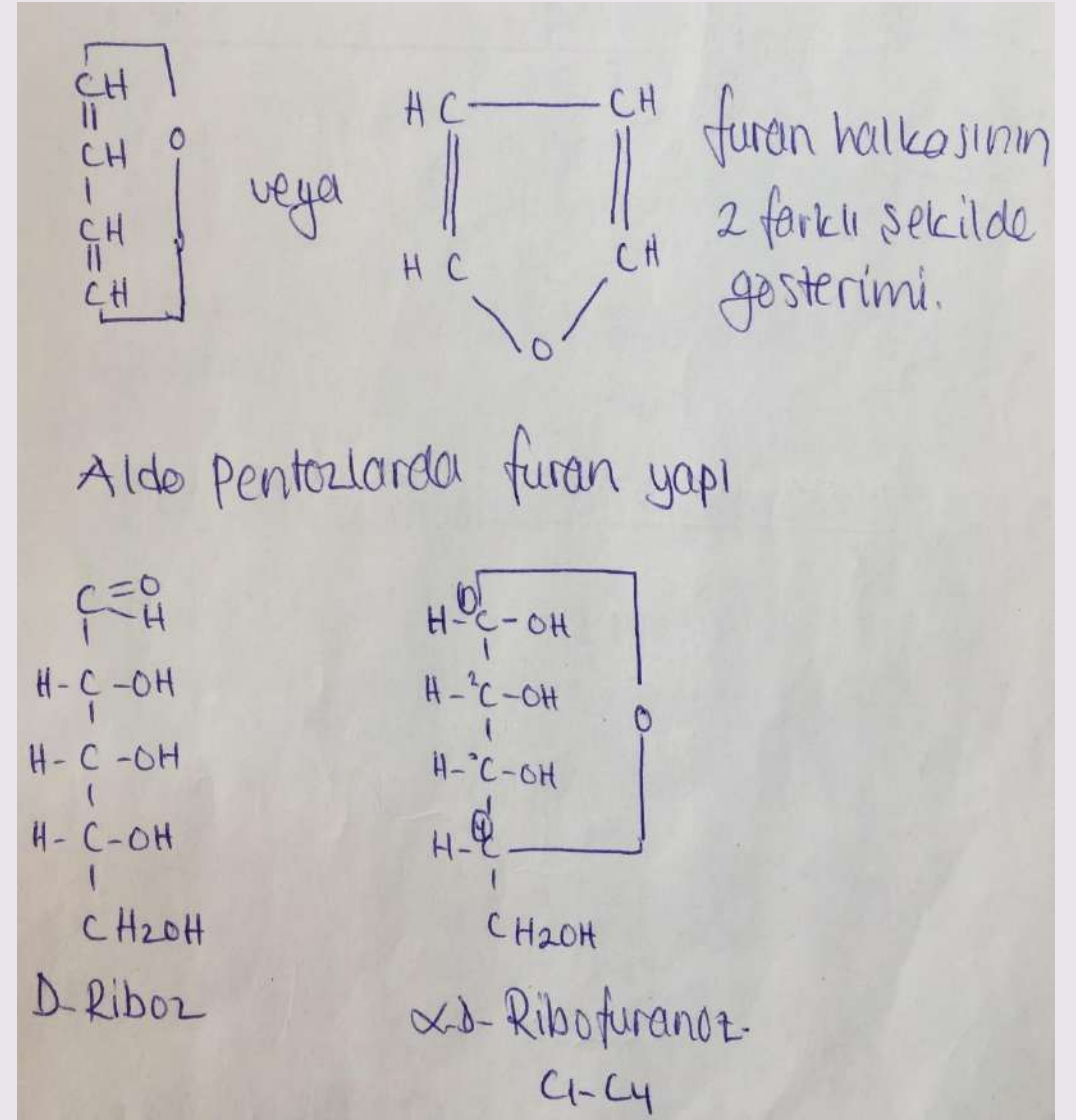
Keto heksozlarda Piran yapı



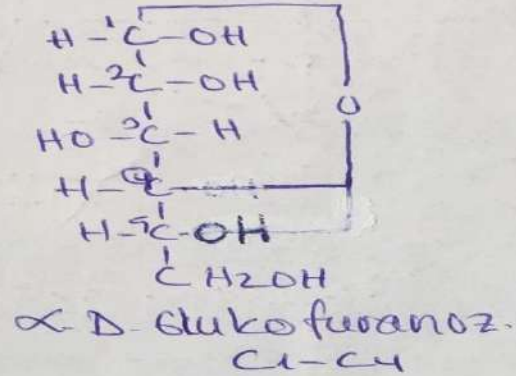
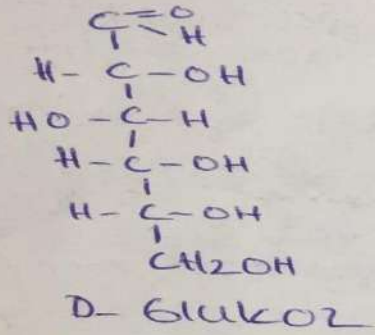
Not: Keto pentozlarda Piran yapı oluşamaz. Çünkü carbon sayısı yeterli değil.

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

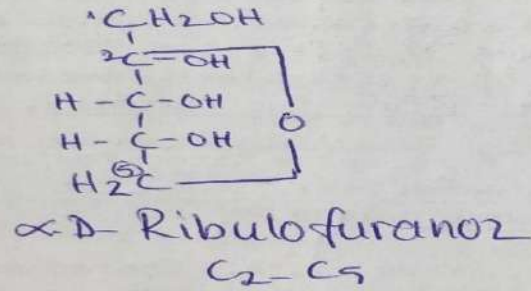
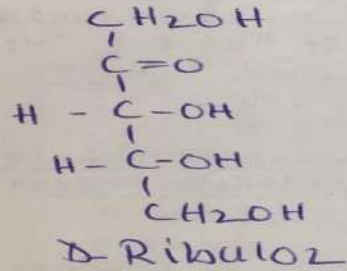
Aldo pentoz ve aldo heksozlarda 1. karbon atomu ile 4. karbon atomuna bağlı alkol hidroksili arasında (C1-C4) yarı asetal, ketopentozlarda ve ketoheksozlarda 2. karbon atomu ile 5. karbon atomuna bağlı alkol hidroksili arasında (C1-C5) yarı ketal tepkime sonucu şekerler (aldo pentoz ve heksozlar ile keto pentoz ve heksozlar) halka yapıya dönüşürler. Oluşan bu halka yapı furan halkasına benzemesi nedeniyle oluşan bu tip şekerlere **FURANOZ** ' lar denir.



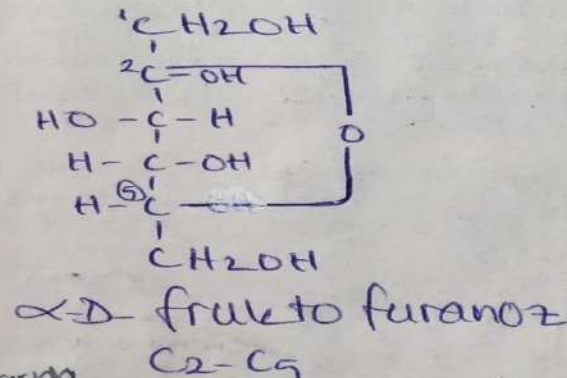
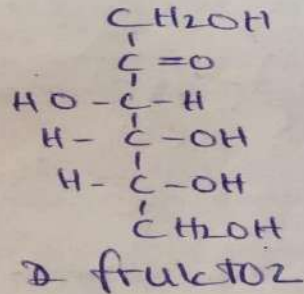
Aldo heksozlarda furan yapı



Keto pentozlarda furan yapı



Keto heksozlarda furan yapı

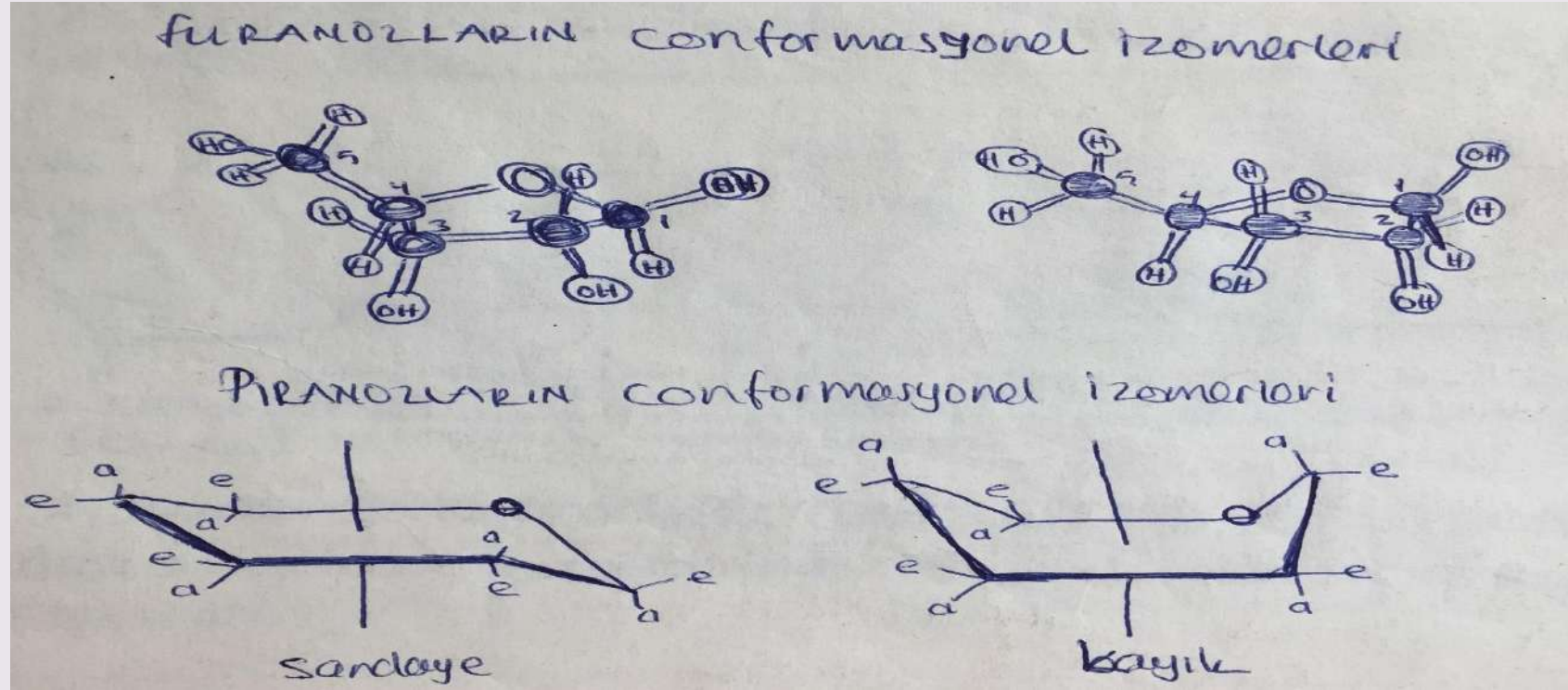


Pentoz ve heksozlarda ^{yukarıda} gösterilen piran ve furan halka şekilleri "fisher Projeksiyonu" olarak adlandırılmaktadır.

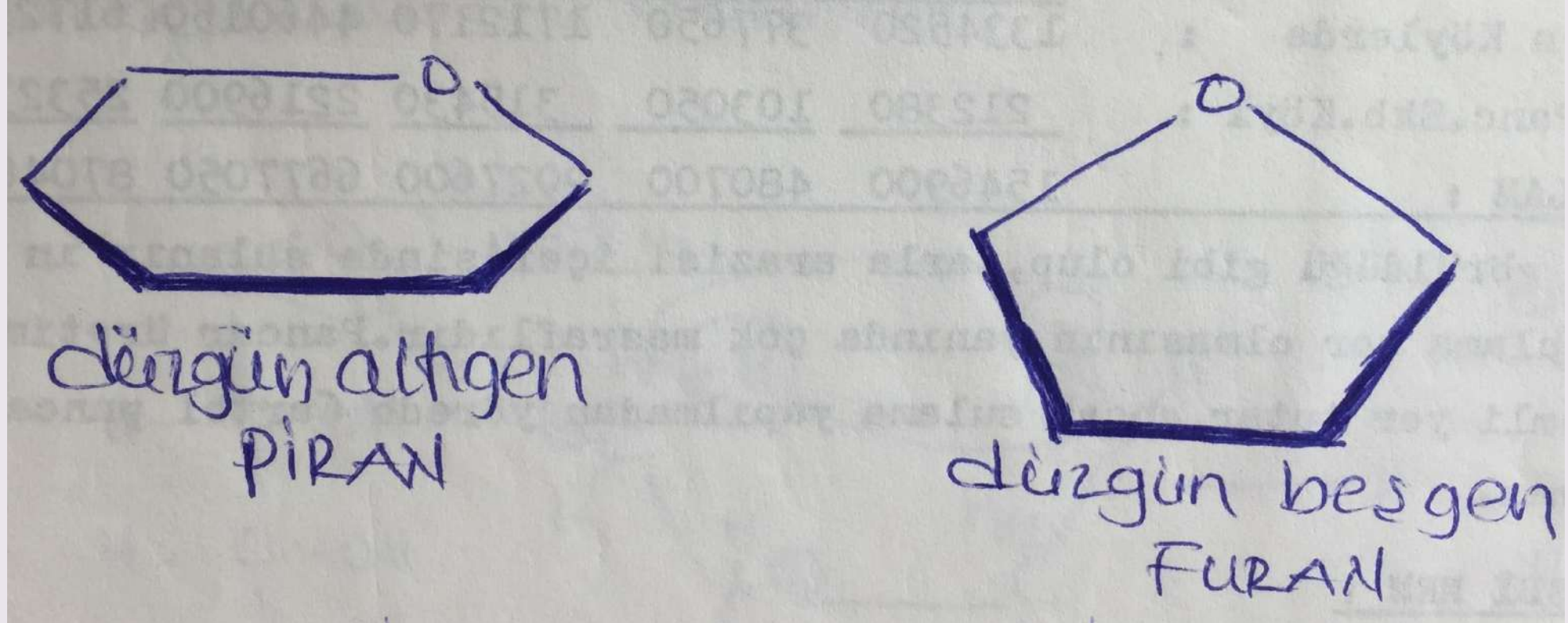
HAWORTH PROJeksiYONU

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 bileşğin 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.

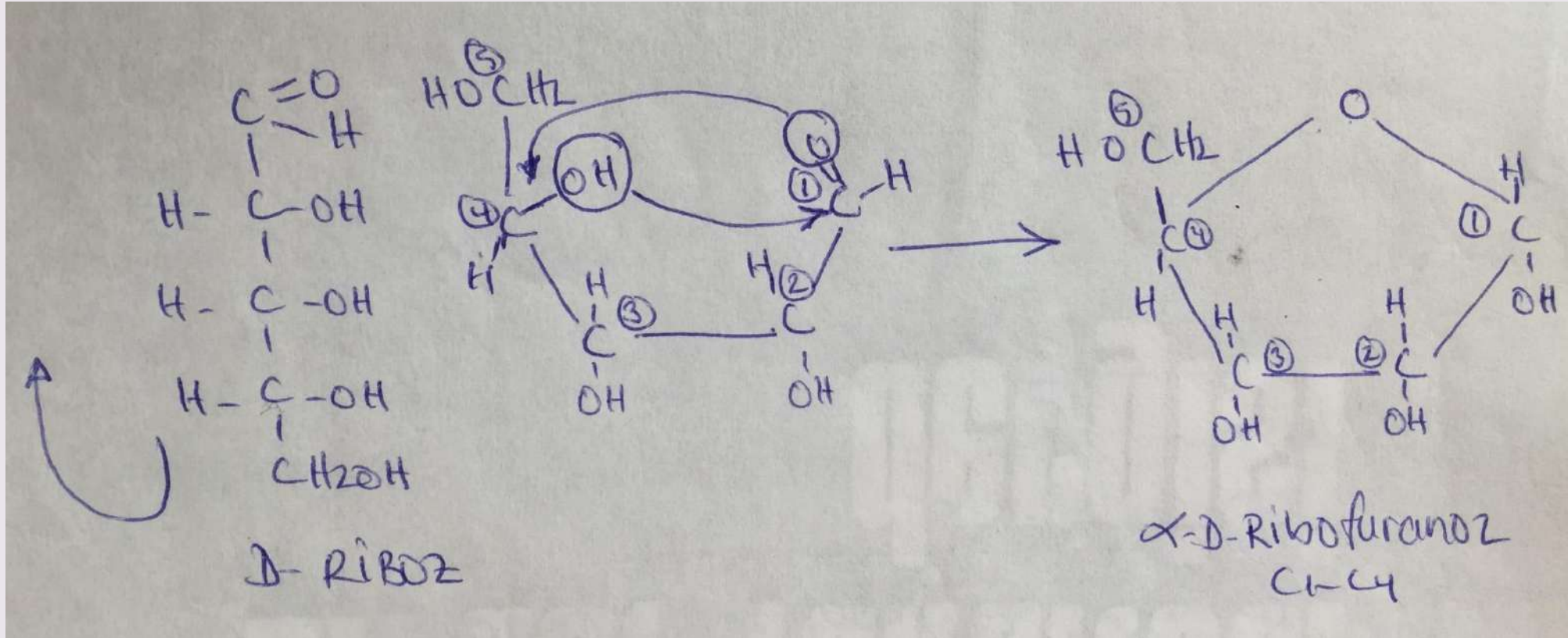


Fisher projeksiyonunda pentoz ve heksozların esas 3 boyutlu yapılarını göstermek mümkün değildir. Furan ve piran halka yapıları düzgün beşgen (Furan) ve düzgün altıgen (piran) şeklinde yazmak ilk kez HAWORTH tarafından ortaya atılmış ve bu şekilde gösterime Haworth projeksiyonu denilmektedir. Haworth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

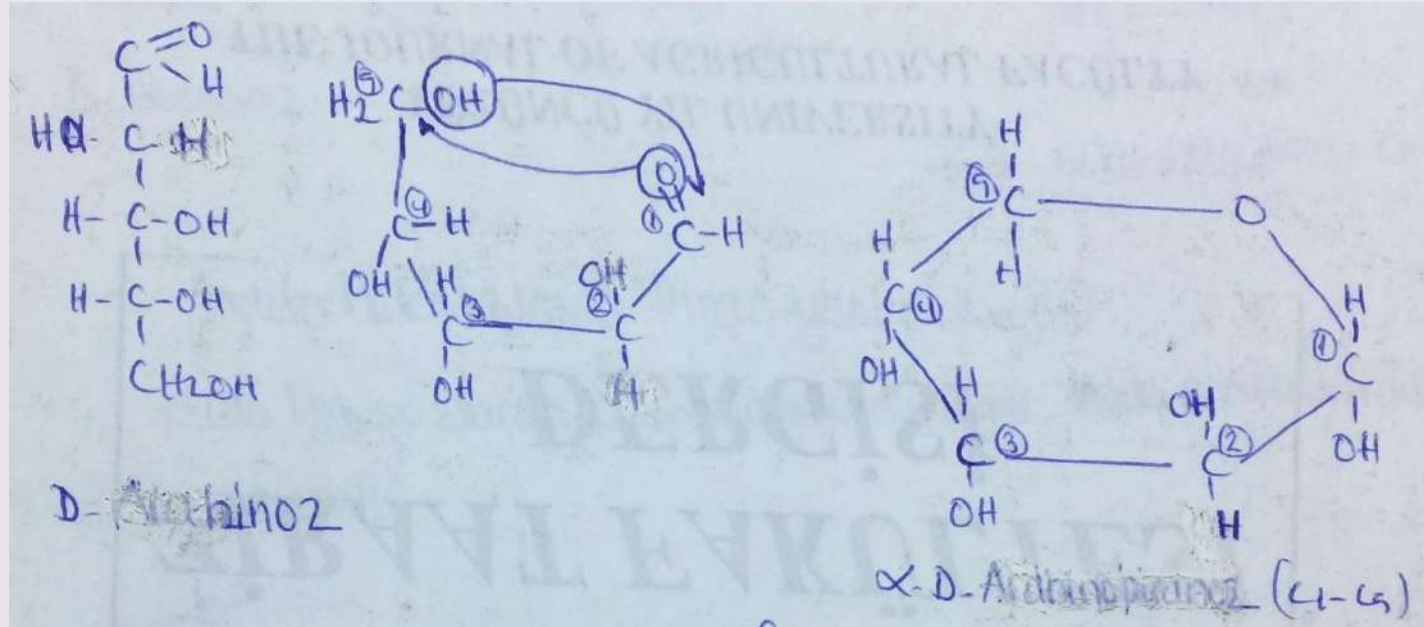
Aldo pentozlar furan yapıya dönerlerken düz zincir yapı sola doğru içeriye kıvrılır. Birinci karbon atomunda bulunan C ve O atomu arasındaki çift bağ kırılır ve 4 karbon atomu ile 1 oksijen köprüsü oluşturur. 4. karbon atomundaki hidroksil grubu 1. karbon atomuna taşınır. Zincirin solunda kalan hidrojen 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)

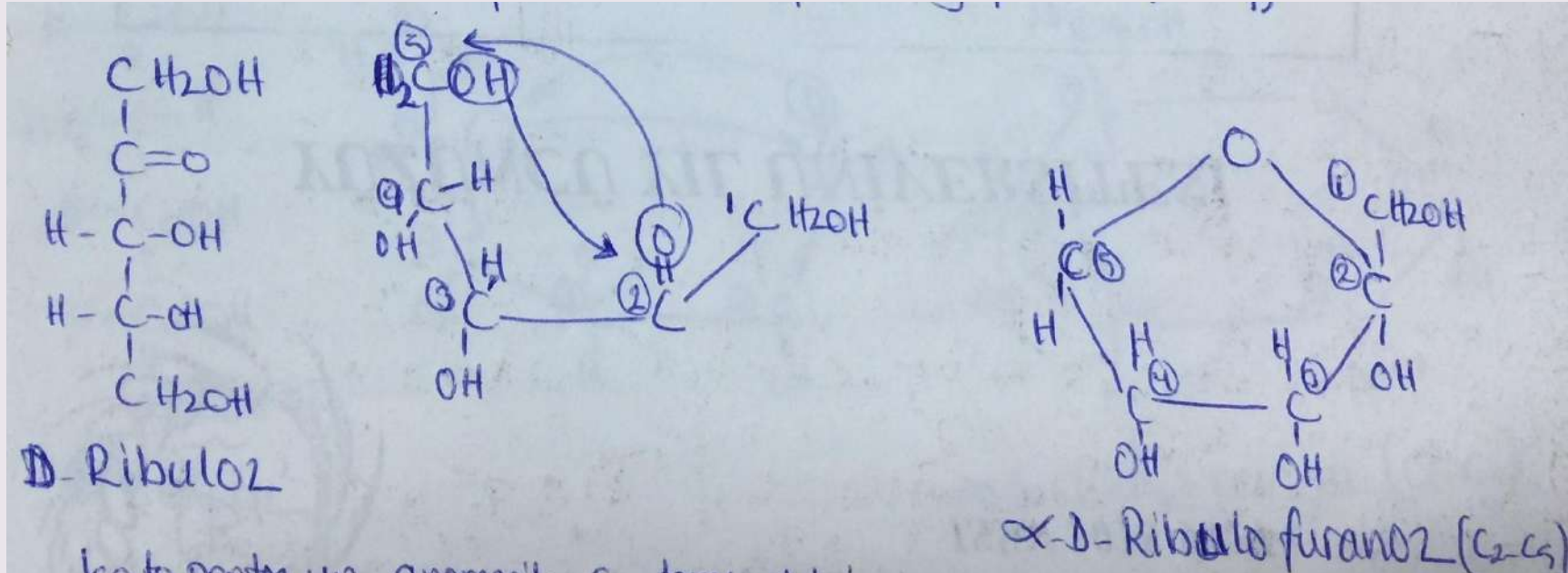
Aldo pentozlar piran yapıya dönerlerken, furan yapıda olduğu gibi, düz zincir sola doğru kıvrılır ve birinci karbon atomu ile 5. karbon atomu arasında oksijen köprüsü kurulur. Beşinci karbon atomundaki OH grubu 1. karbon atomuna taşınır.



Keto Pentozlarda Furan Yapı (C₂-C₅)

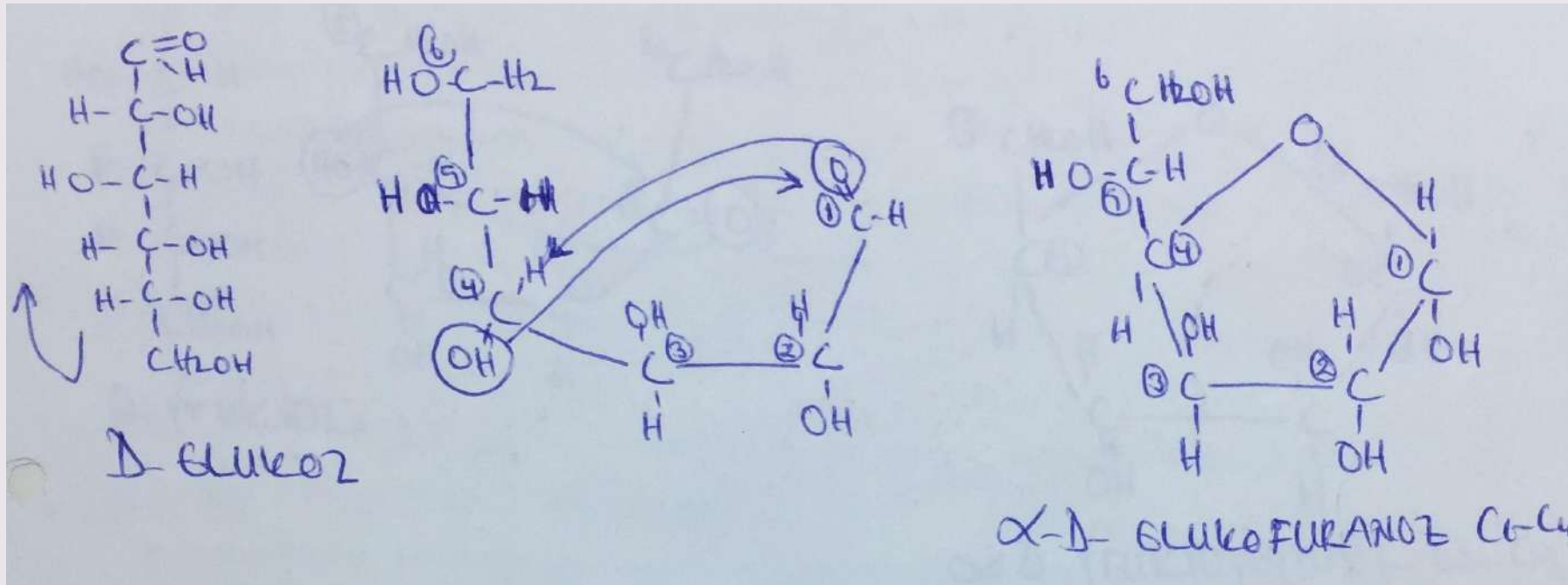
Keto pentozun anomerik C atomundaki anomerik hidroksil grubu altta ise oluşan anomer izomer α , yukarıda ise β dir.

Keto pentozların karbon sayısı yeterli olmadığı için, keto pentozlarda piran yapı oluşmaz.



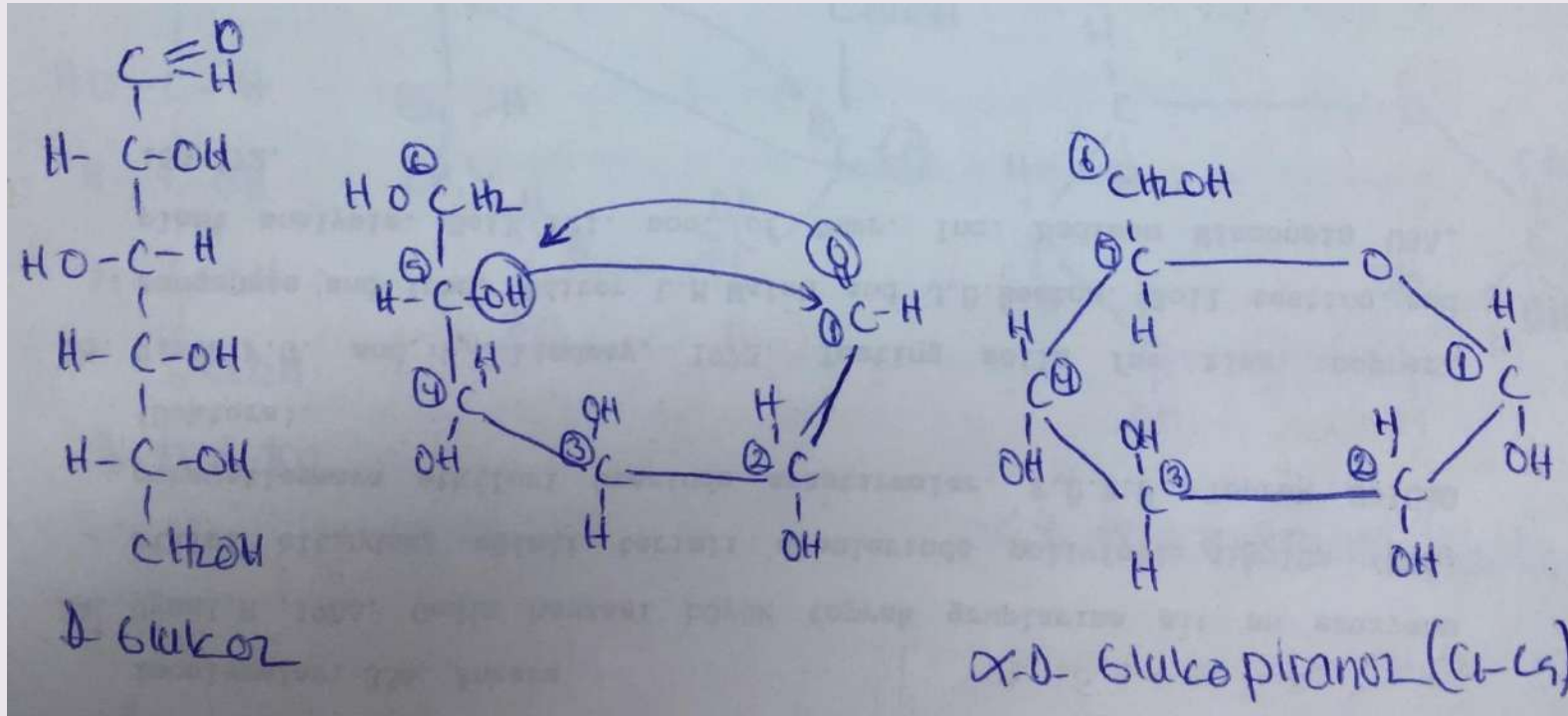
Aldo Heksozlarda Furan Yapı (C₁-C₄)

Aldo heksozların furan yapıya dönüşmeleri, aldo pentozlarda olduğu gibidir.

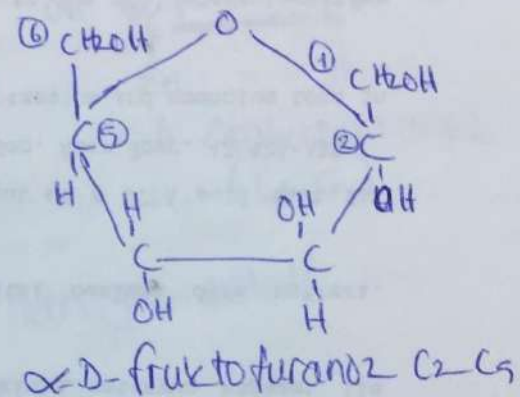
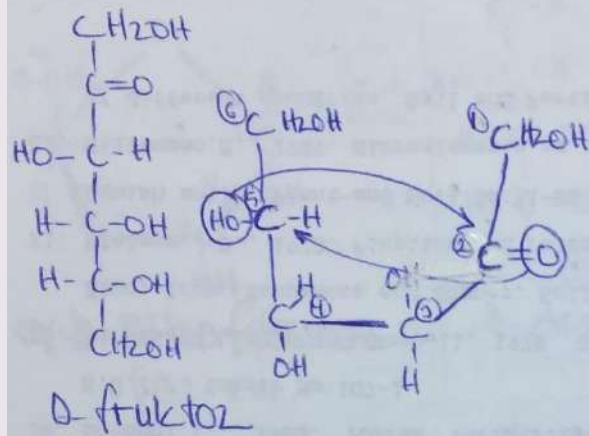


Aldo Heksozlarda Piran Yapı (C₁-C₅)

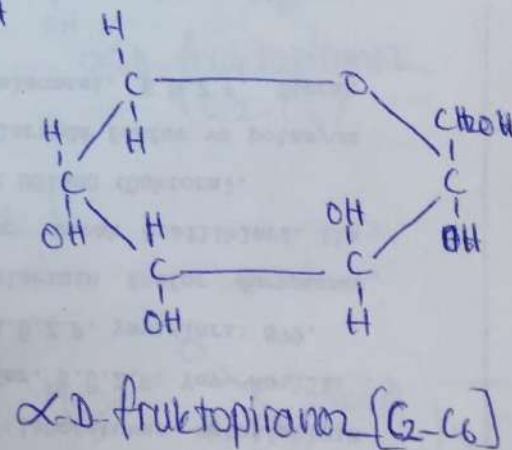
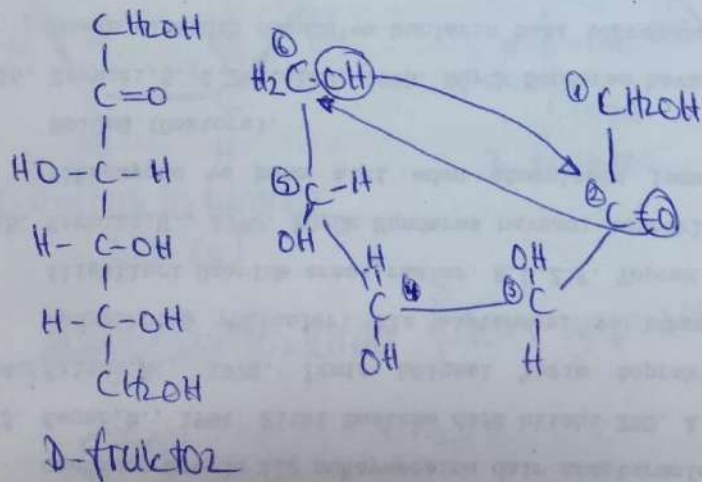
Aldo heksozlarda piran yapının oluşumu, aldo pentozlarda olduğu gibidir.



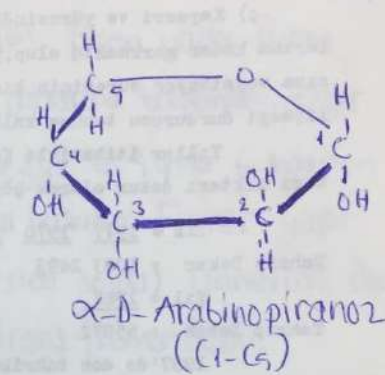
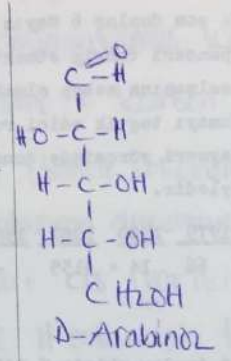
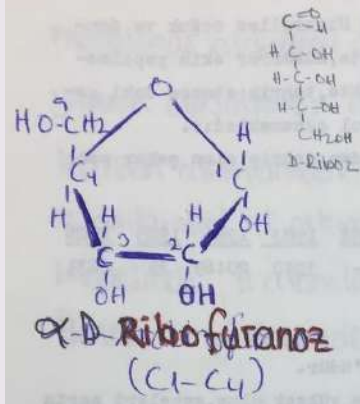
Ketohexozlarda furan yapı (C2-C5)



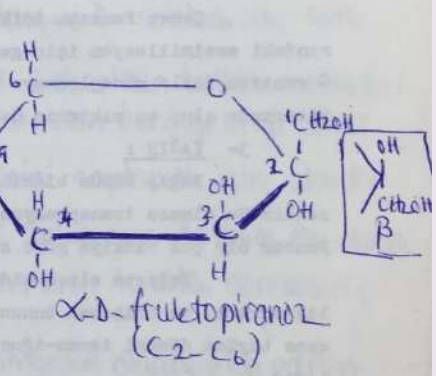
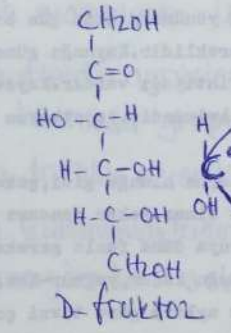
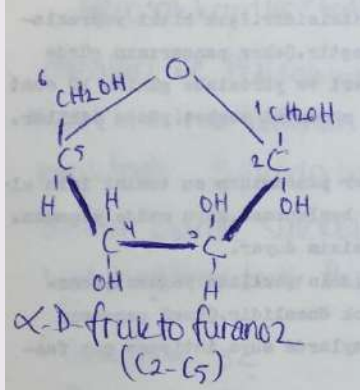
Ketohexozlarda Piran yapı (C2-C6)



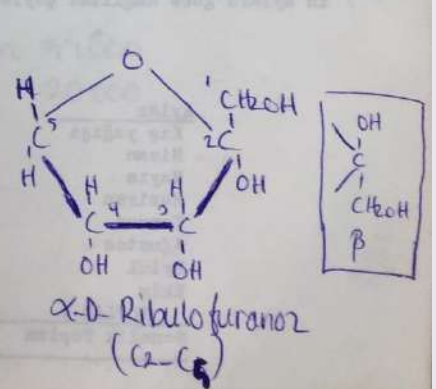
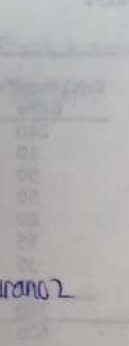
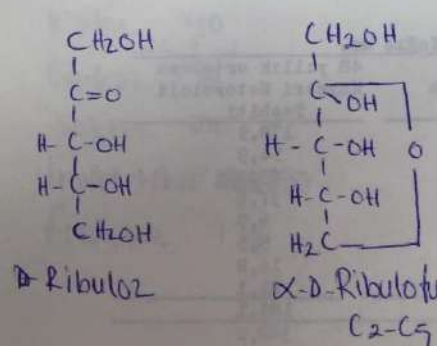
Aldo pentozlarda furan ve piran yapı şekli



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
İnvert şeker	130
Fruktoz	174

Ayrıca kimyasal olarak elde edilen bazı tatlandırıcıların ise tatlılık dereceleri oldukça yüksektir. Örneğin;

Sakkarin	55000
Dulsin	20000

ÖNEMLİ MONOSAKKARİTLER

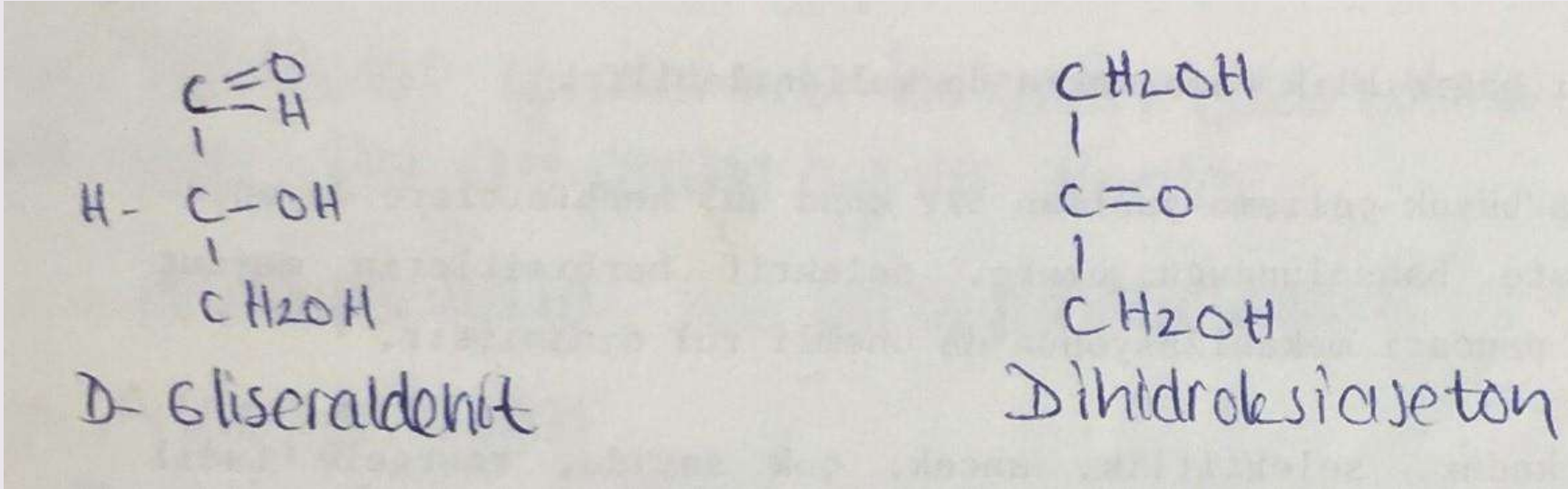
TRİOZLAR

Aldotrioz Gliserin aldehit

Ketotrioz Dihidroksi aseton



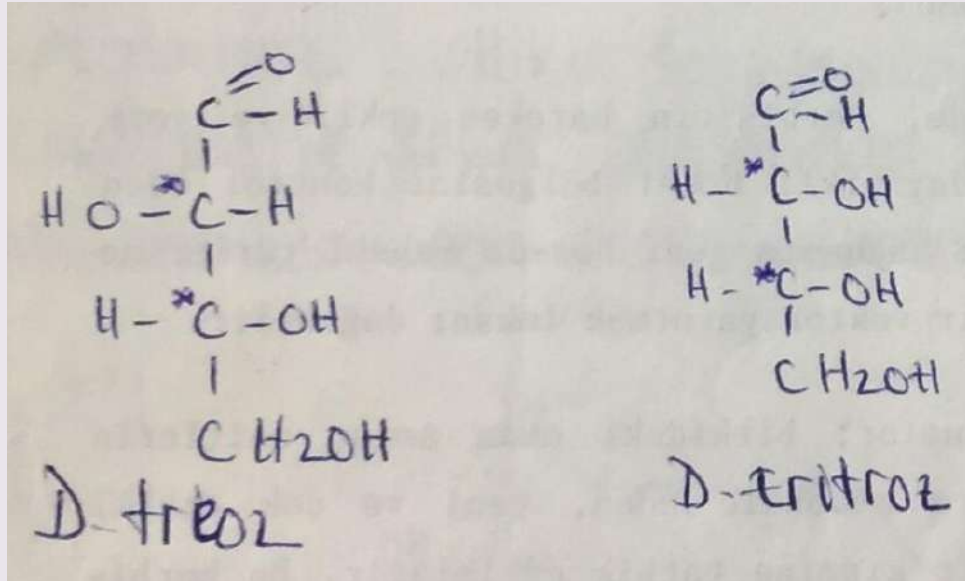
Canlılarda yaygın olarak bulunur



Gliserinaldehit fotosentezde oluşan ilk kararlı üründür. Ayrıca Gliserinaldehit 3 fosfat olarak ve dihidroksiaseton Dihidroksiaseton 1 fosfat olarak Glikolisis aşamasında önemli roller oynar.

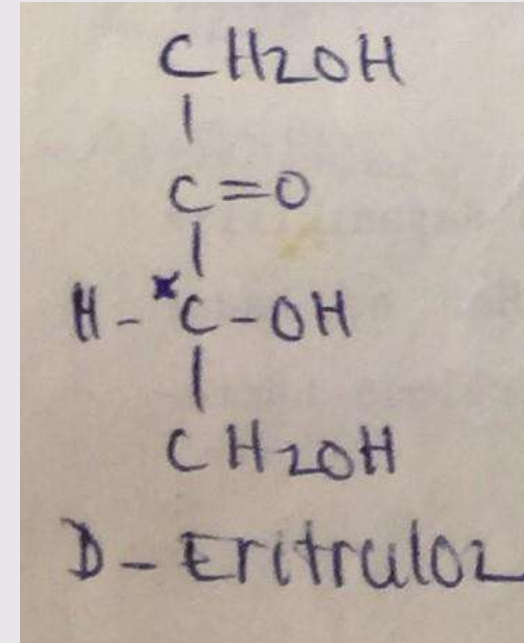
TETROZLAR

Aldotetrozlar



D-eritroz canlılarda yaygın olarak bulunur. D-eritroz-y fosfat olarak karbonhidrat metabolizmasında önemli rol oynar.

Ketotetrozlar



* Asimetrik karbon atomu

PENTOZLAR

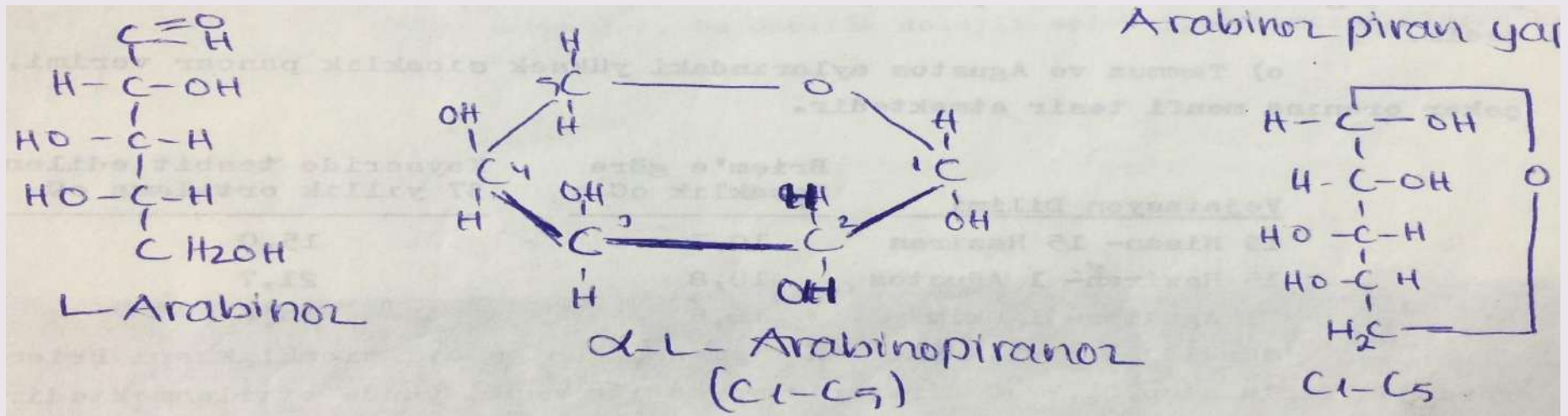
Bitkisel ve hayvansal dokularda oldukça yaygındır. Çoğunlukla oligo ve polisakkaritlere bağlı olarak bulunur. Pentozlar polisakkaritlerin yapılarında pentozlar şeklinde yer alır. Pentozlar yapılarında bulunan aldehit ve keton gruplarına göre iki alt gruba ayrılır. Bunlar;

Alde pentozlar ve keto pentozlardır.

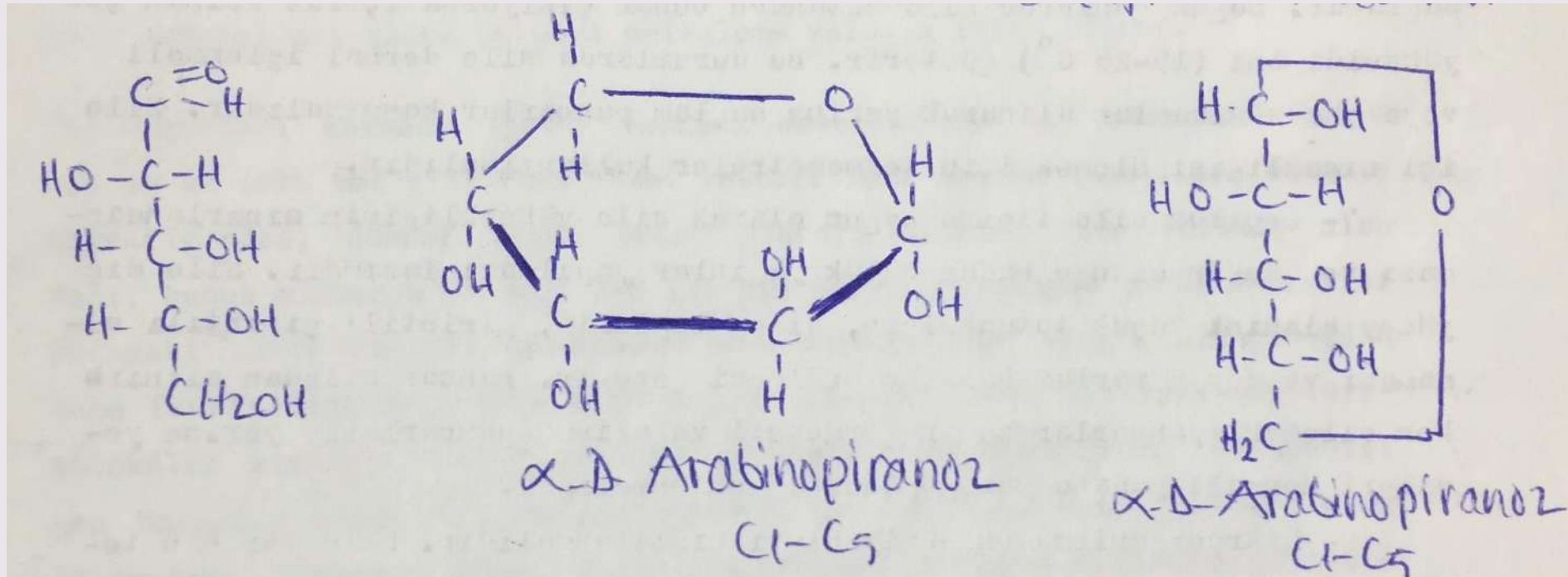
1. Aldopentozlar

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.

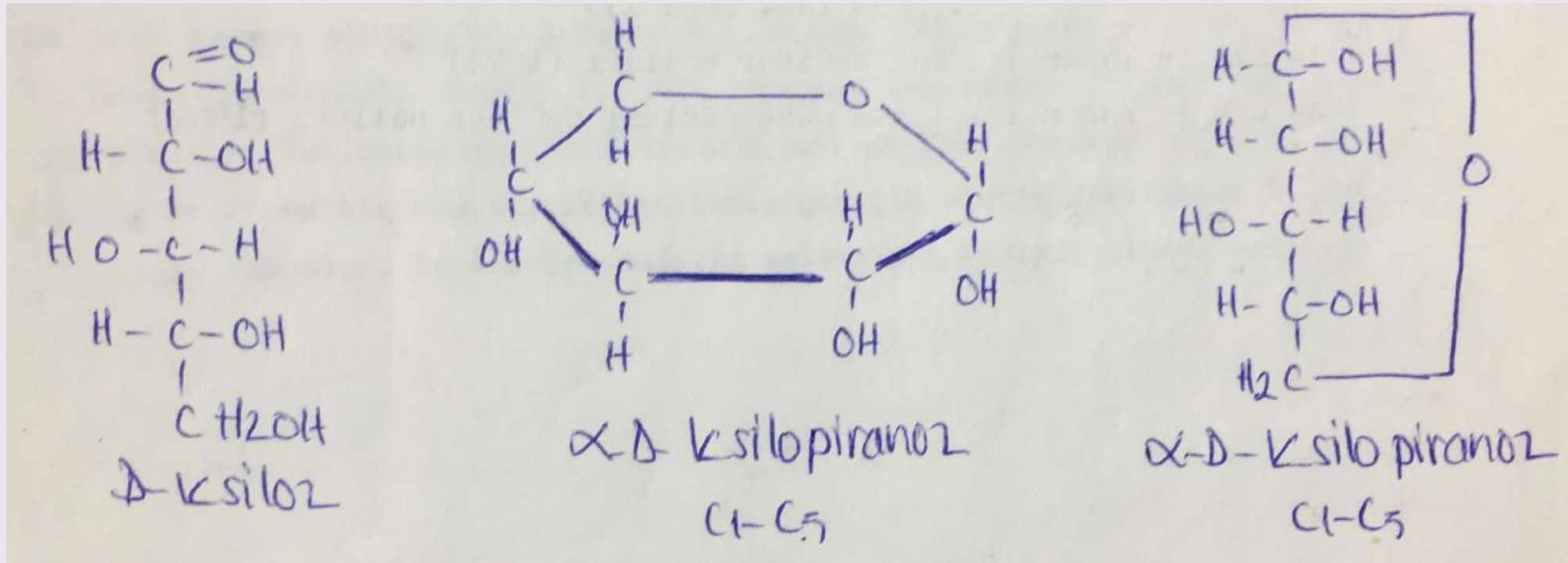
Arabinoz: Bitkilerde D ve L yapılarının ikisi de önemlidir. L-Arabinoz özellikle baklagiller başta olmak üzere birçok bitkilerde ve şeker pancarında bolca bulunur. Doğal olarak ağaç zamklarından elde edilirler. Polarize ışığı sağa çevirir. Arabinoz piran yapıdadır.



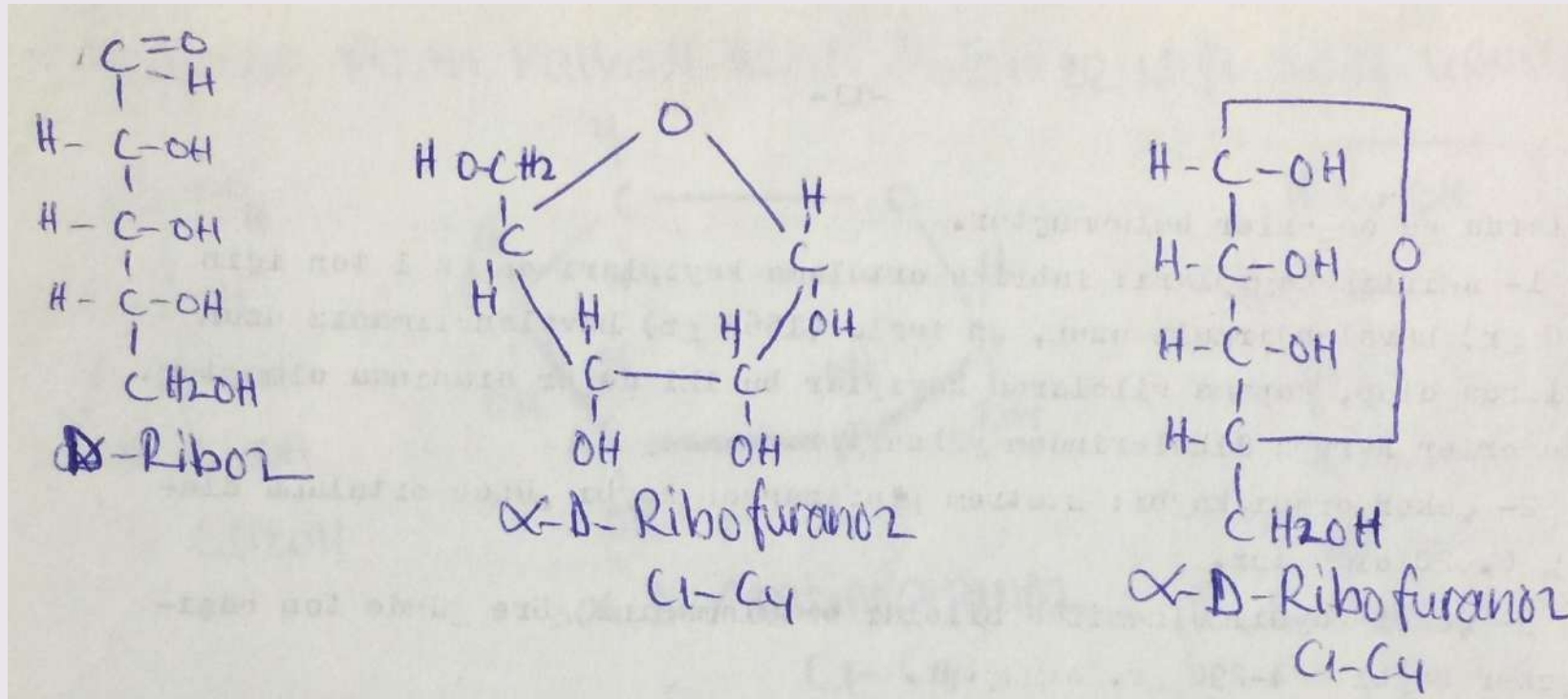
D-Arabinoz bitkisel glikozitlerde ve hücre duvarında bulunur. Piran halkası taşır. Polarize ışığı sola çevirir.



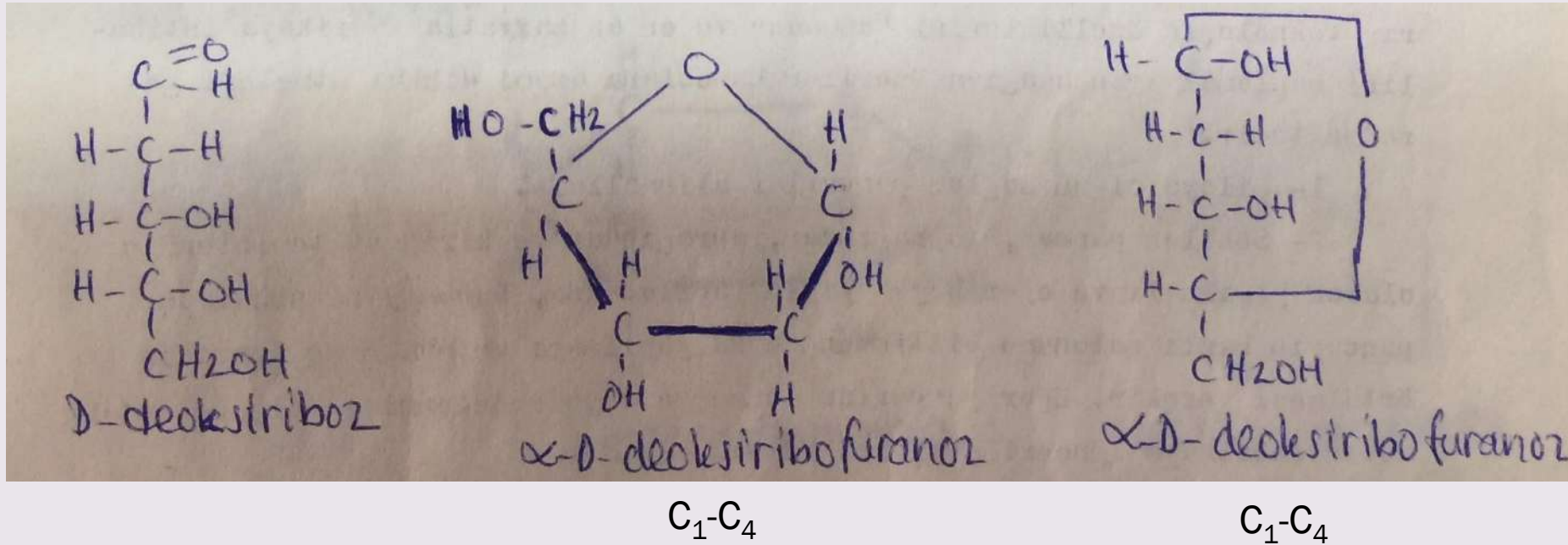
D-Ksiloz: Birçok bitkilerde odun, saman kısmı ile ağaç zamkı gibi maddelerde bulunur. Bitkisel polisakkaritlerin yapılarında bağlı olarak bulunur. Çoğunlukla piran halkasındadır. Polarize ışığı sağa çevirir.



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.

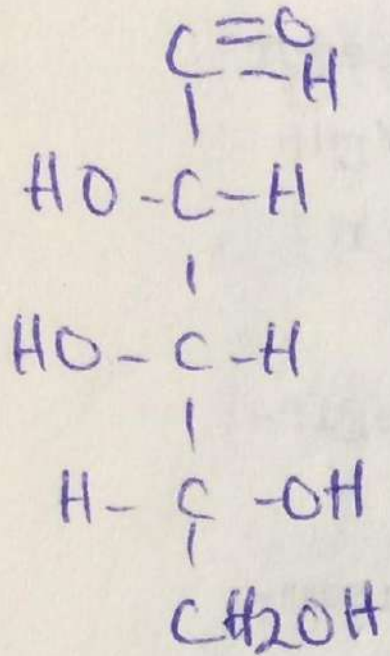


D-Deoksiriboz: D-ribozun bir türevi olarak hücre çekirdeğinin nükleik asitlerinde bulunur. Kalıtımda önemli işlevi vardır. DNA'nın yapısında yer alır. D-ribozun 2. karbon atomunda bulunan hidroksil grubunun indirgenmesiyle oluşur. Furan halkası içerir. Redükleyici özelliği fazladır.

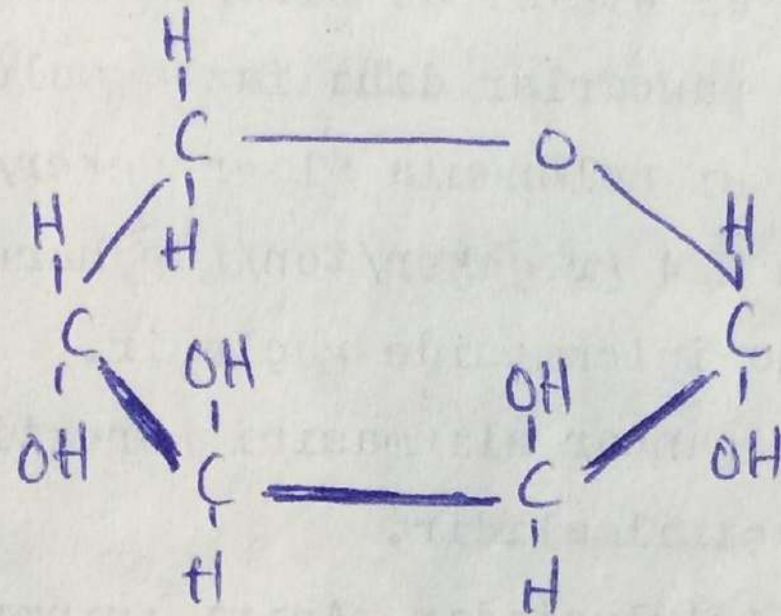


D-Liksoz

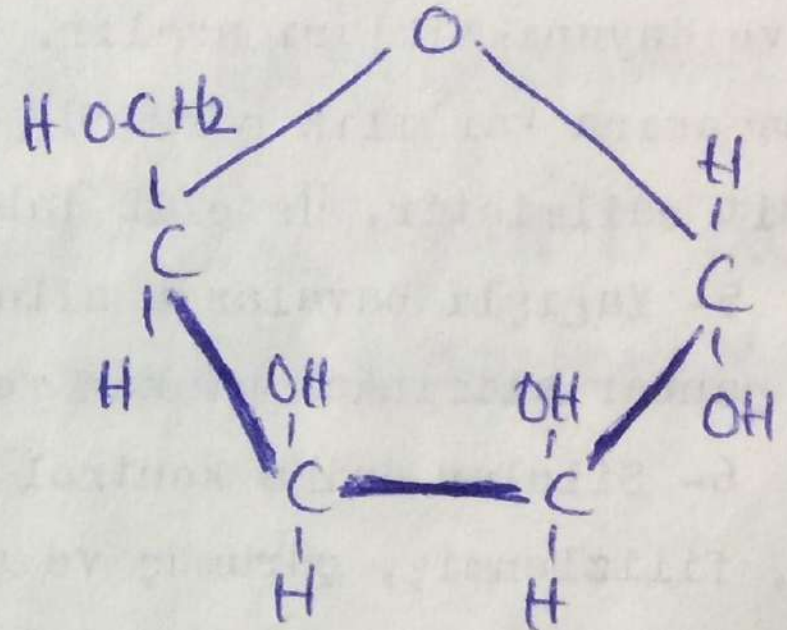
D-Liksoz Pek fazla bir bilgimiz yoktur.



D liksoz



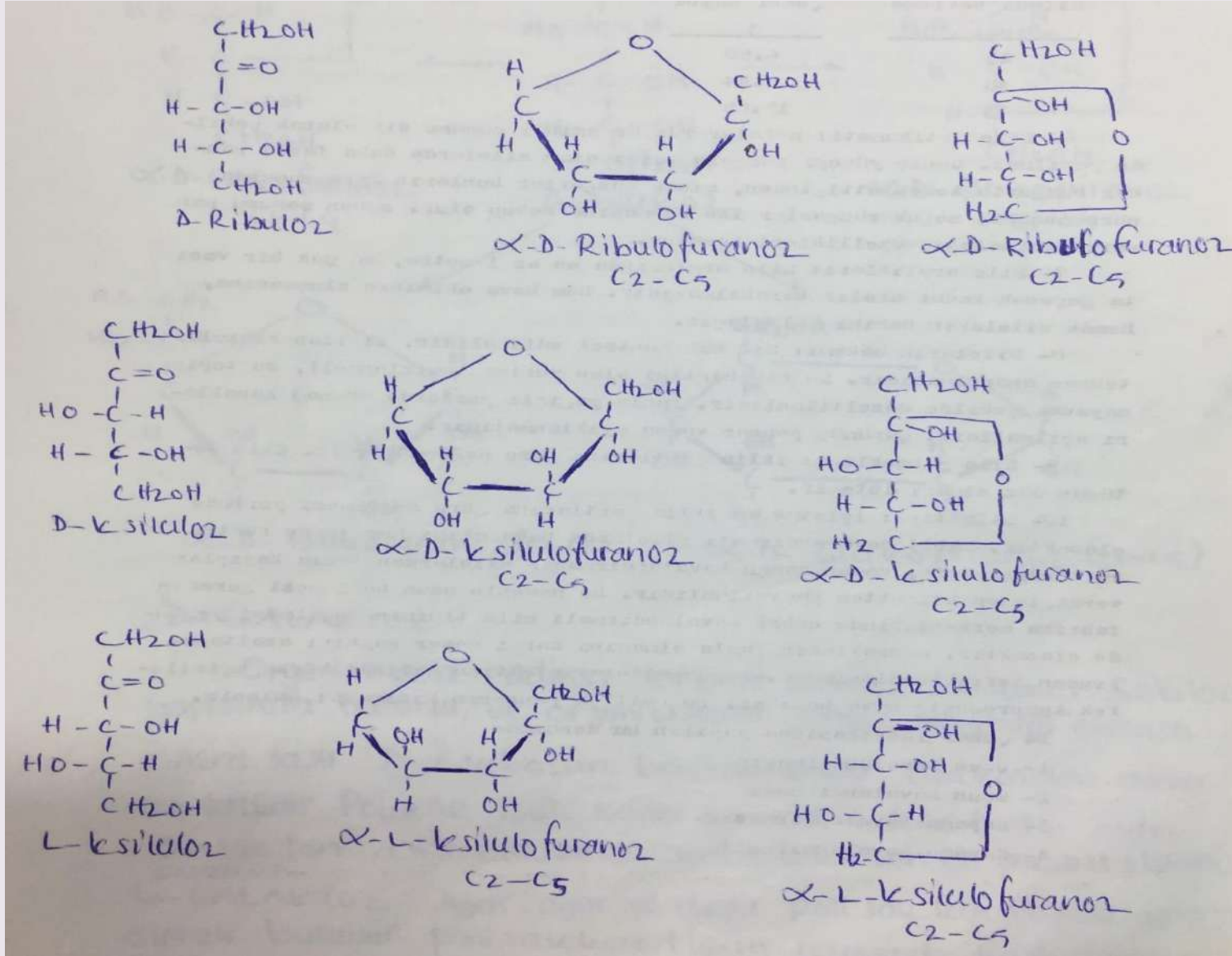
α -D-Liksopiranoz
C1-C5

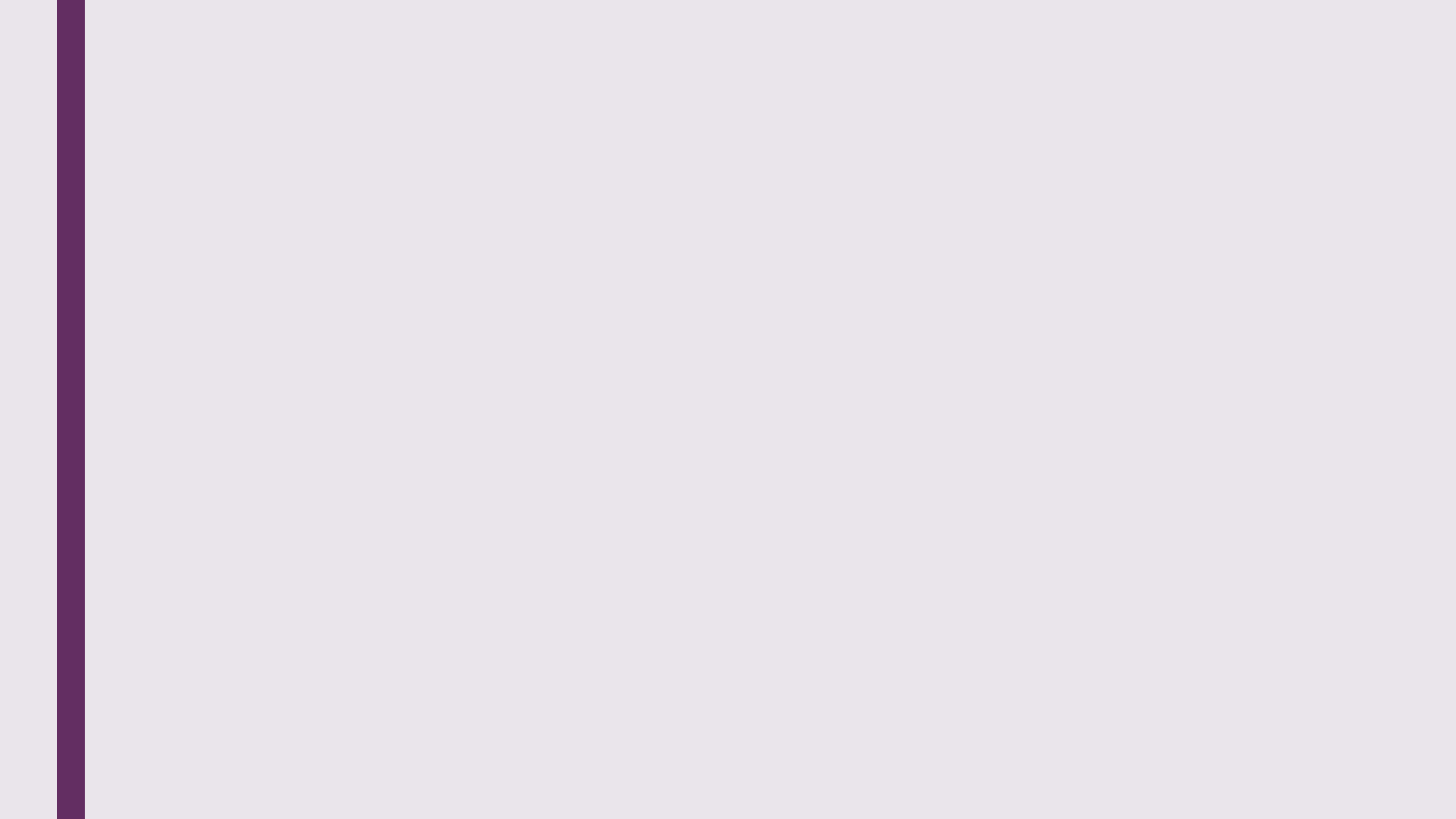


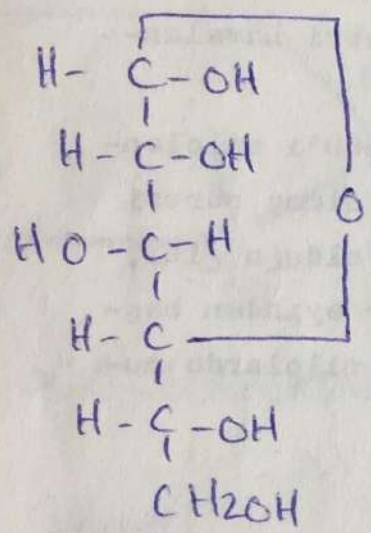
α -D-Likso furanoz
C1-C4

2. Ketopentozlar

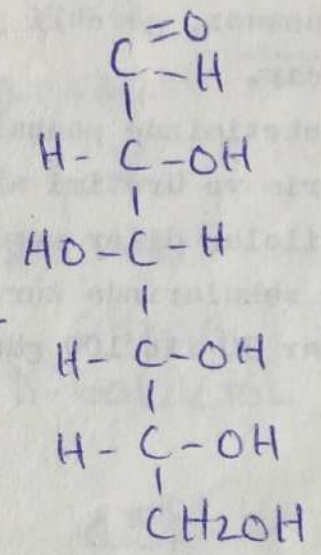
Yeşil bitkilerde, mikroorganizmalarda ve hayvan dokularında bulunur. Bu grupta Ribuloz ve Ksiluloz bulunur. D-Ribuloz özellikle C3 tipi bitkilerde CO₂ tutucusu olarak rol oynar.



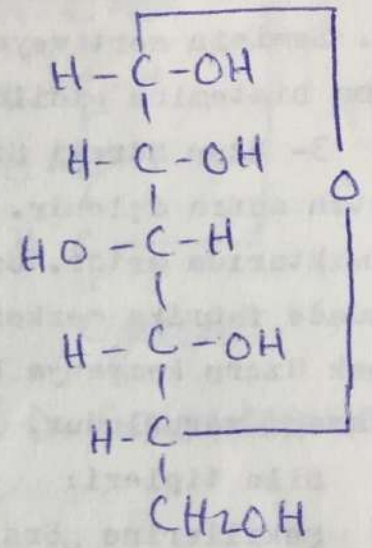




α -D-Glukoferanoz
C1-C4

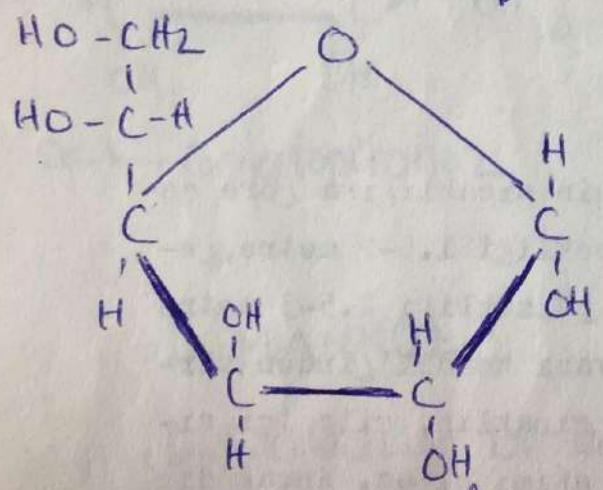


D-glukoz

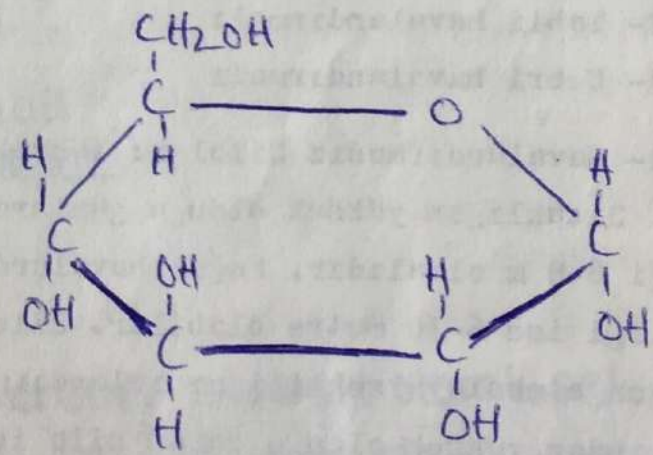


α -D-Glukopiranoz
C1-C5

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



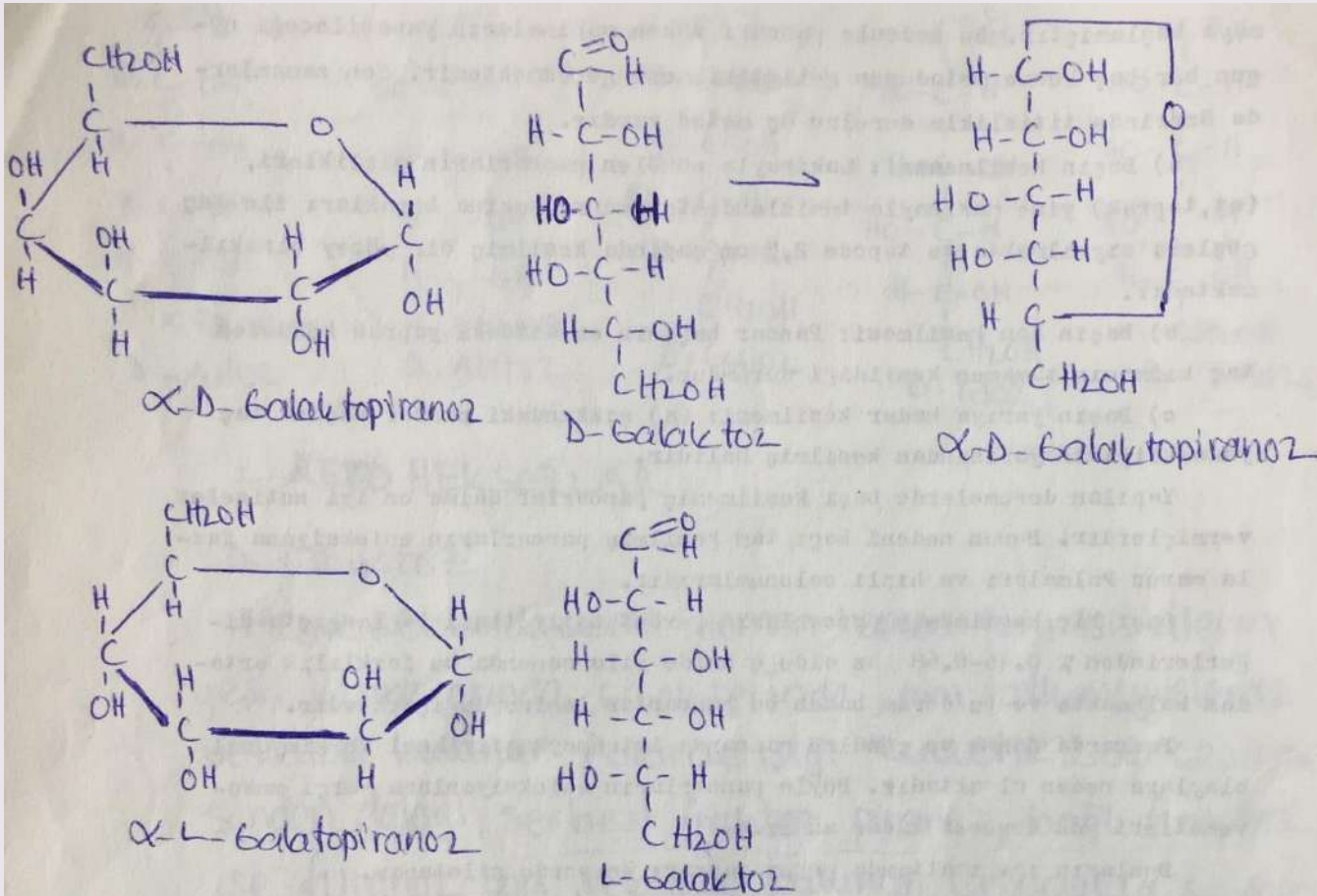
α -D-Glukoferanoz (C1-C4)



α -D-Glukopiranoz (C1-C5)

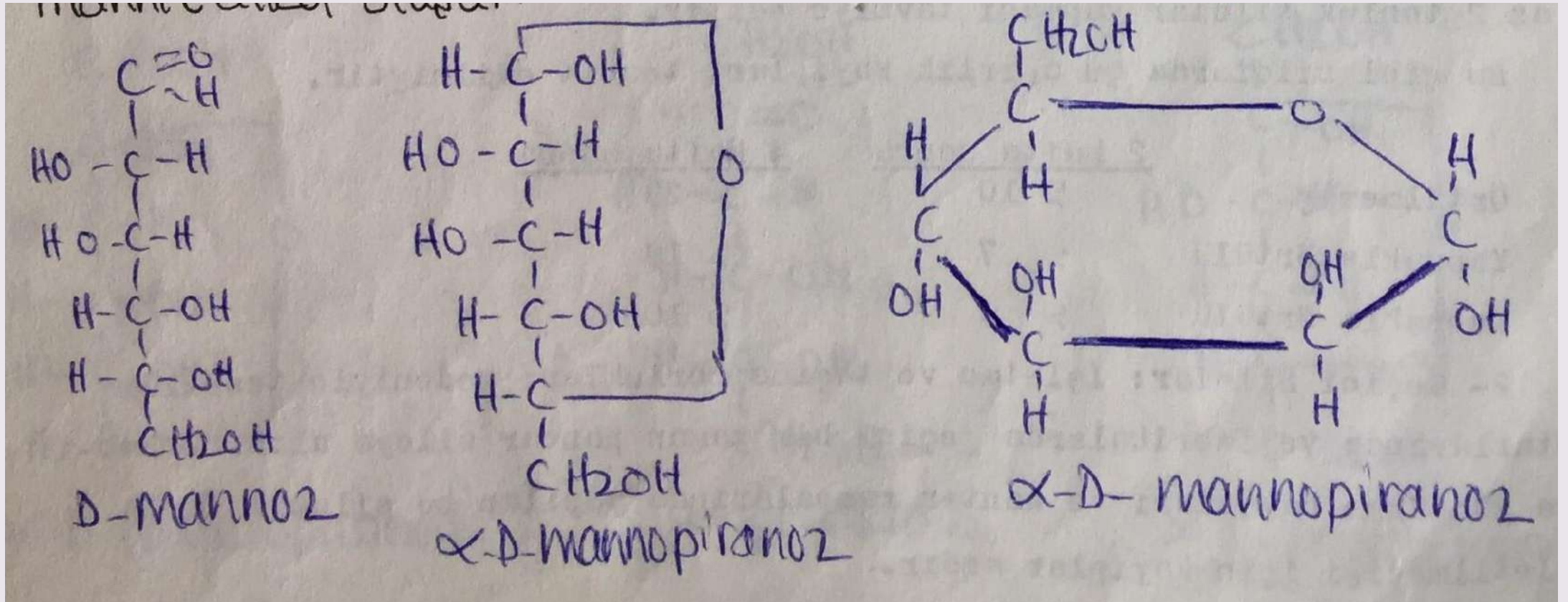
D-Deoksiriboz: Organizmada nadiren serbest şekilde bulunur. Selülozun yapısında bulunur ve organizmada enerji kaynağı olarak önem taşır. D-Glukozun bir izomeridir. Glukozdan daha az tatlıdır. Polarize ışığı sağa çevirir. Şeker türevi olan Galakton asidi oluşturur. Sütte laktozun bir parçası olarak bulunur.

L-Galaktoz: Agar-agar ve diğer polisakkaritlerde yaygın olarak bulunur. Polisakkaritlerin yapısında bağlı olarak bulunur.

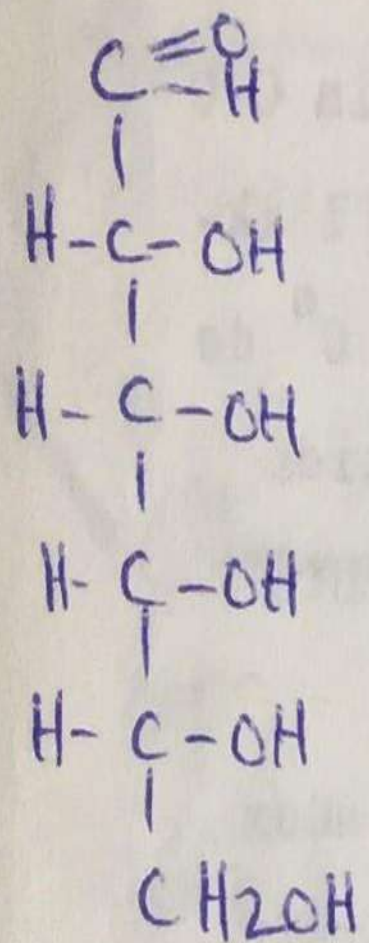


D ve L Galaktozun piran yapı şekilleri

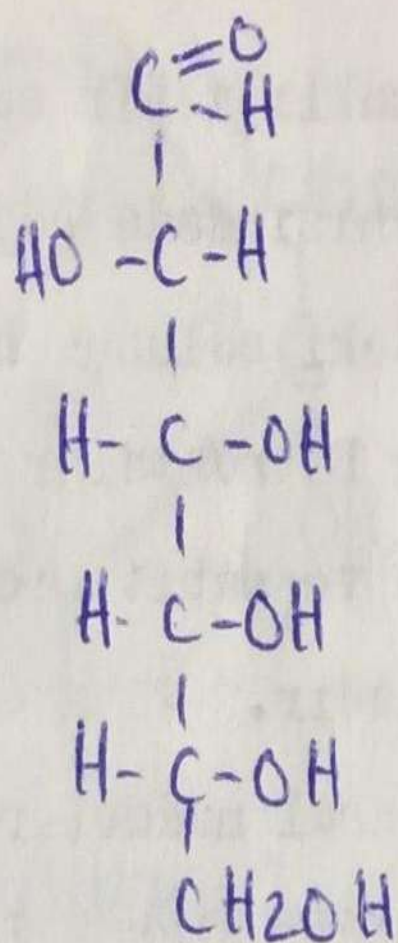
D-Mannoz: D-Glukozun bir başka izomeridir. Serbest olarak pek fazla bulunmaz. Böğürtlen ve frenk üzümü gibi dağ meyvelerinde, bitki zamklarında ve bazı polisakkaritlerde bulunur. Mutaratasyon gösterir. Polarize ışığı sağa çevirir. İndirgendiğinde mannit alkol oluşur.



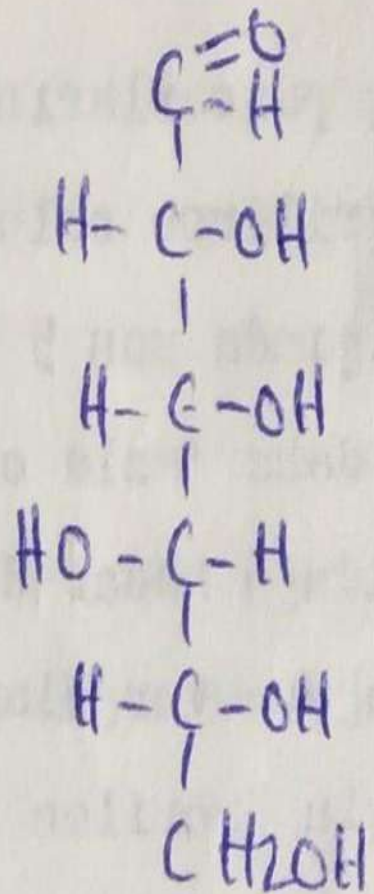
Diger Aldo heksozlar



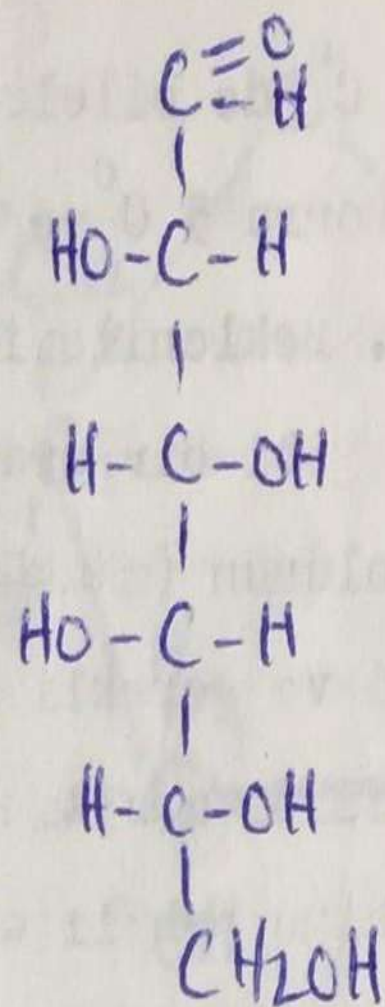
D-Alloz



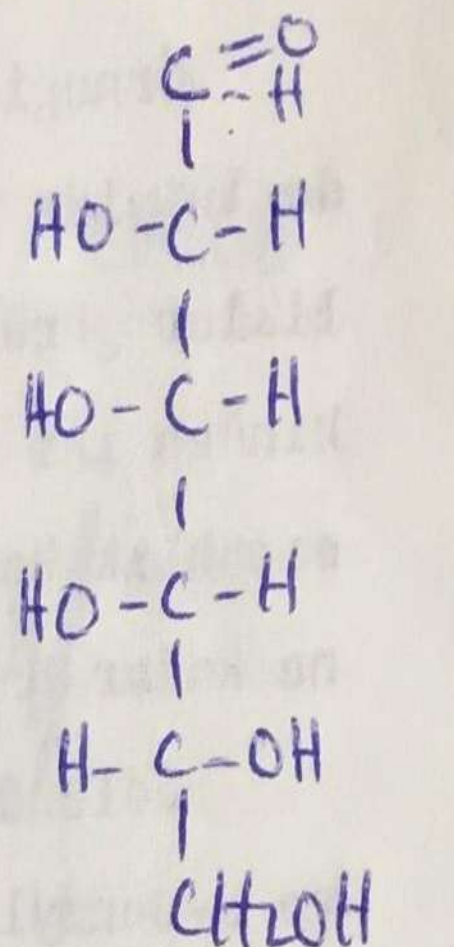
D-Altroz



D-Guloz



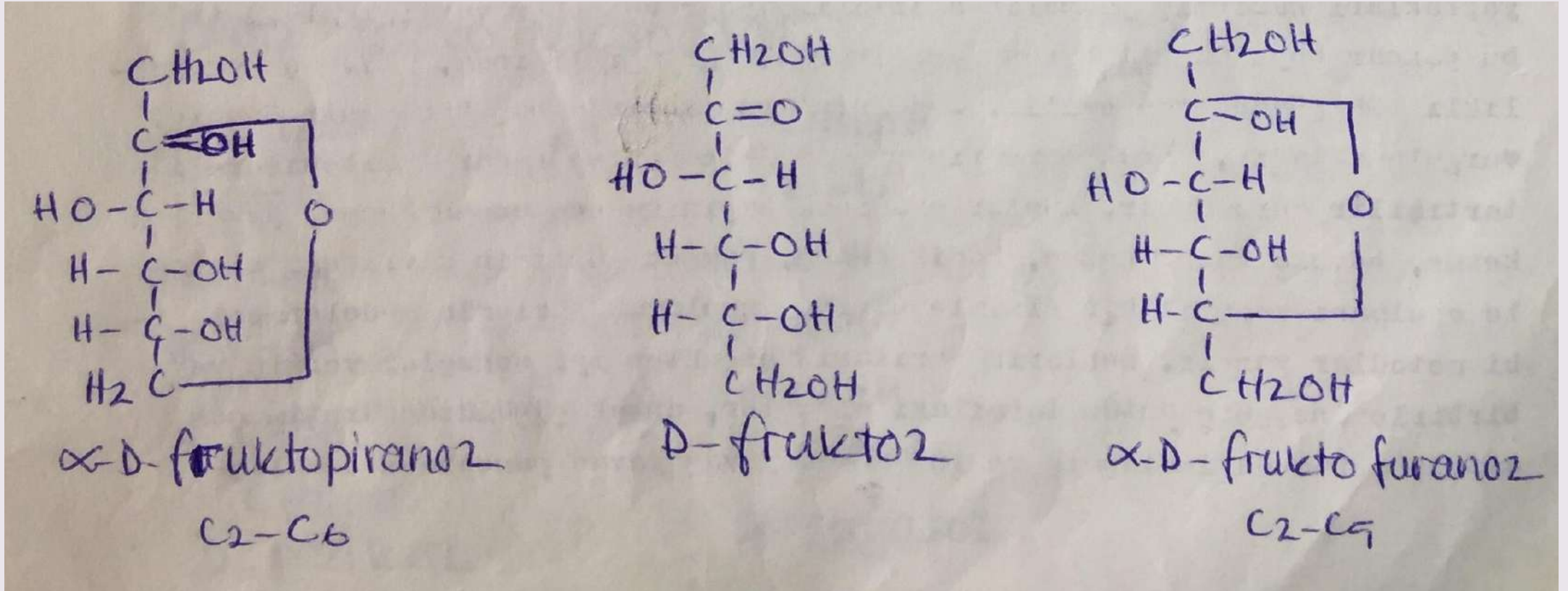
D-idoz

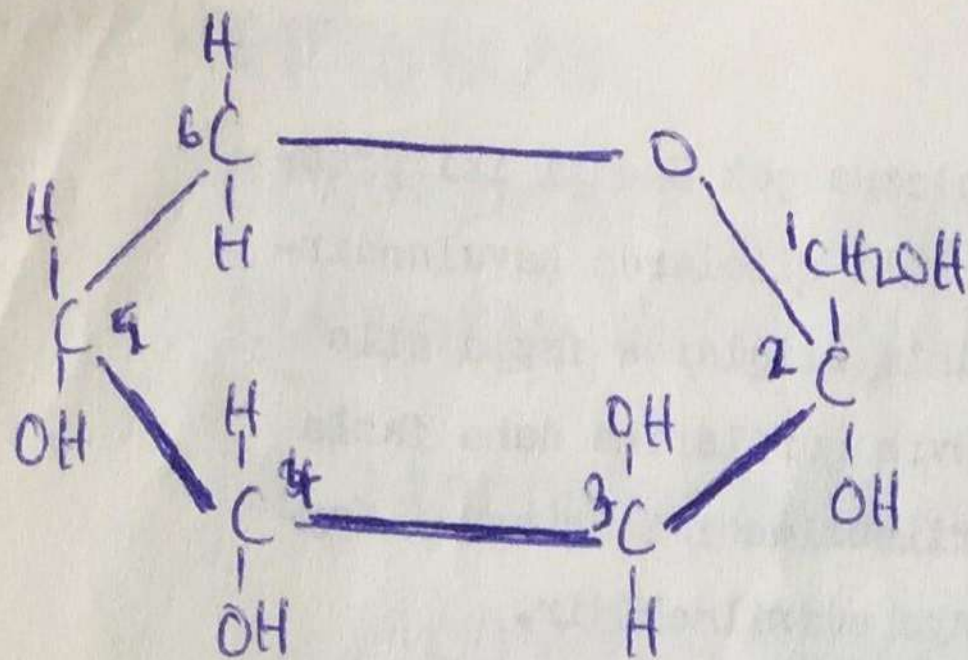


D-Taloz

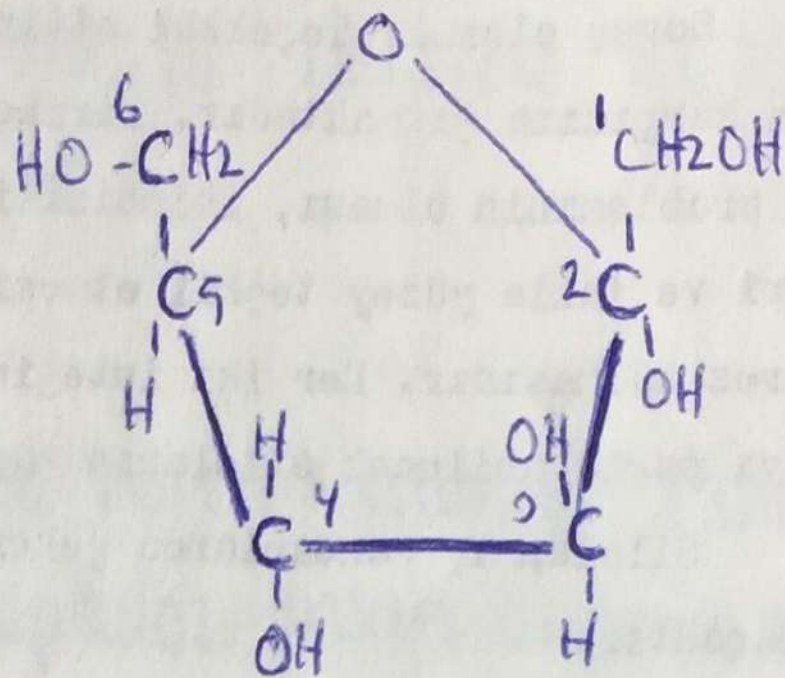
3. Ketoheksozlar

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.



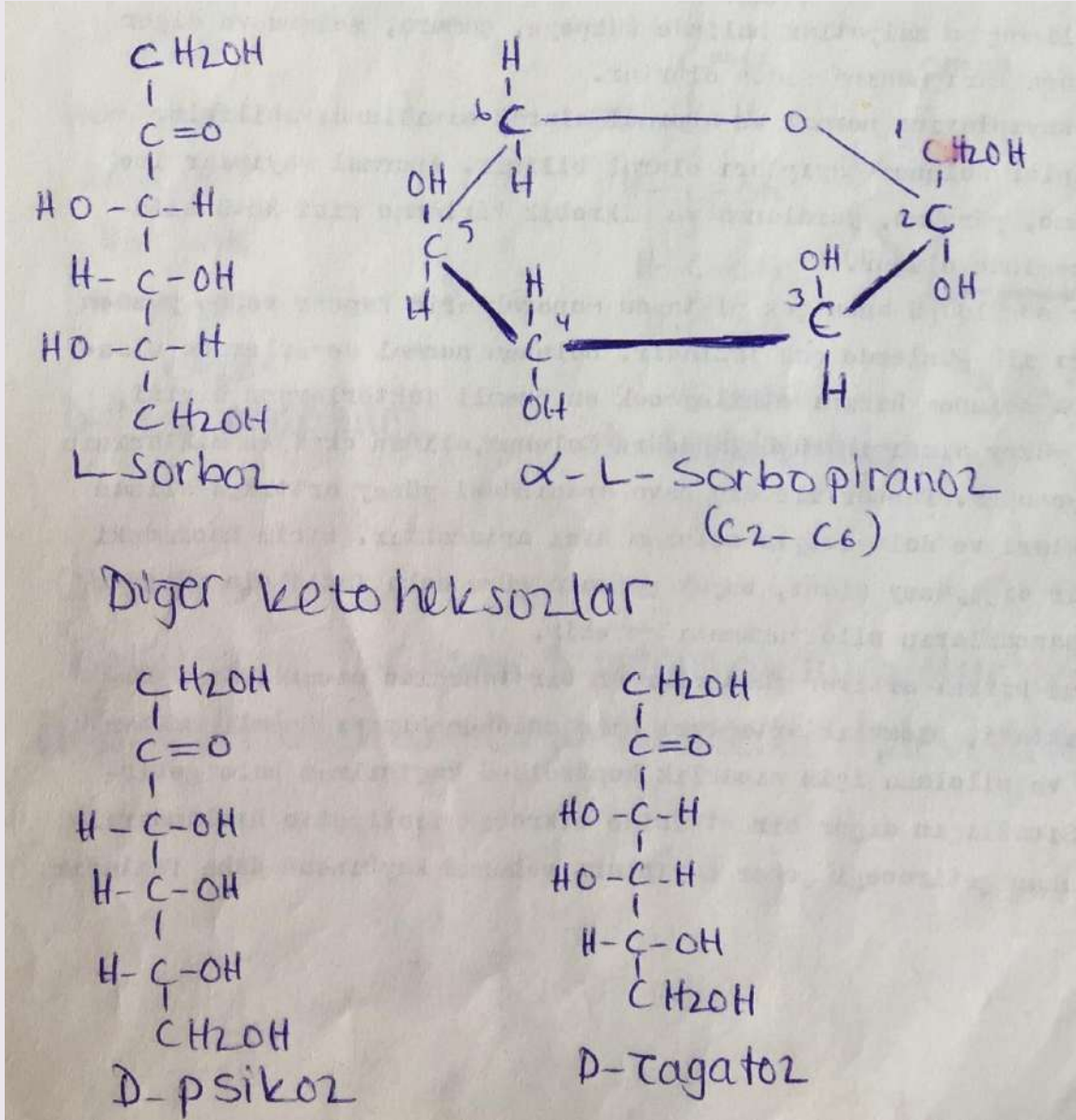


α -D-fruktopiranoz
(C2-C6)



α -D-fruktofuranoz
C2-C5

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

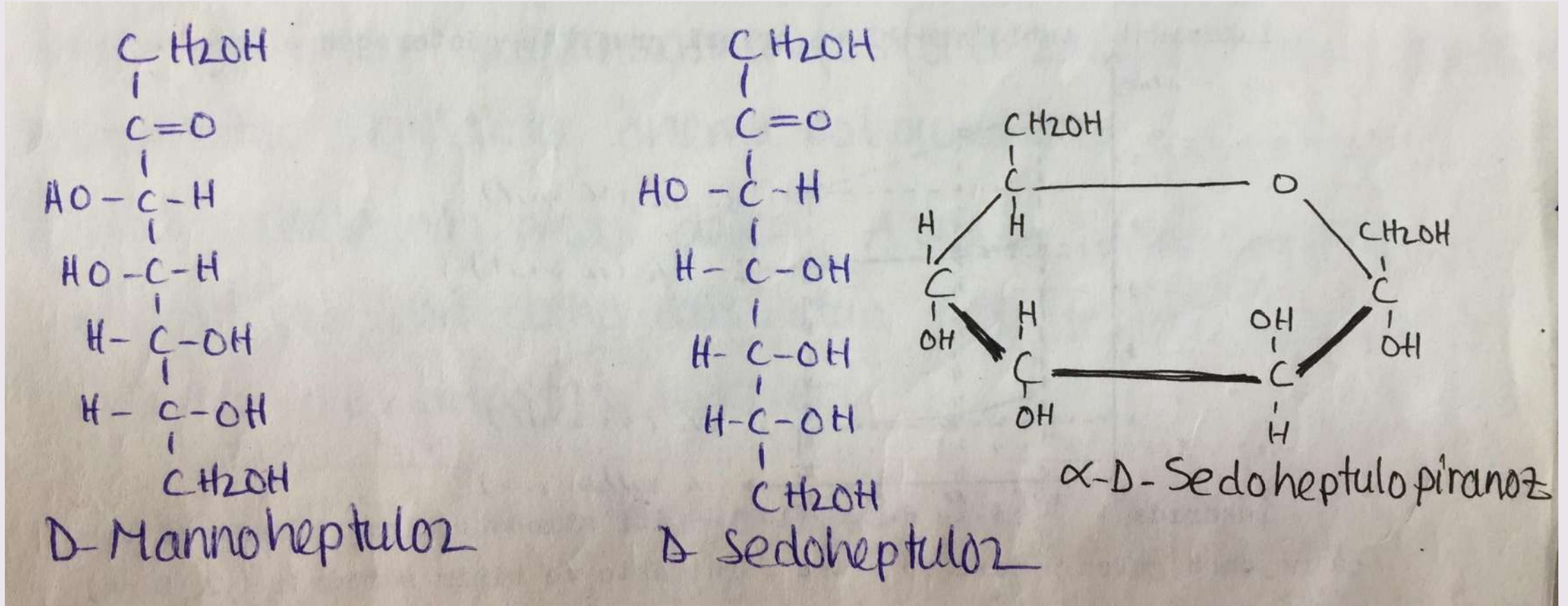


4. Heptozlar

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

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



4. Oktozklar

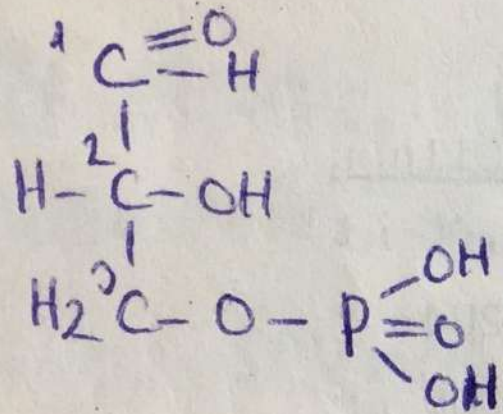
Belirlenen D-Glisero-D-mannooktuloz dur. Avakado ağacında bulunur. Organizmadaki işlevi bilinmemektedir.

MONOSAKKARİT TÜREVLERİ

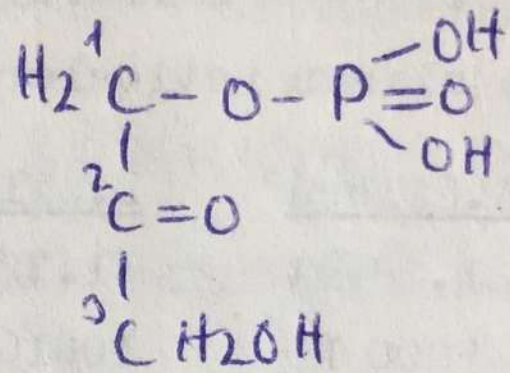
Monosakkaritler çok sayıda hidroksil grup taşırlar. Bu hidroksil gruptan biri ya da birkaçına başka gruplar bağlanmış olabilir ya da bu hidroksil grupları diğer fonksiyonel gruplarla yer değiştirebilir. Böylece yeni maddeler oluşur. Bu şekilde oluşan bileşiklere şeker türevleri denir. Bunlar önemli biyolojik roller oynar. Bunlar;

1. Fosfat Esterleri

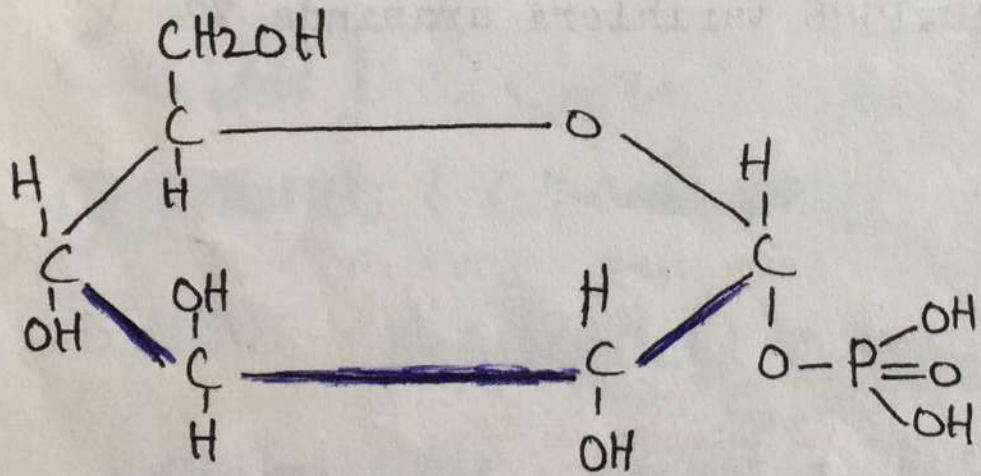
Şekerlerin AMP, ATP gibi fosfatla bağlanmaları ile monosakkaritlerin fosfat esterleri oluşur. Monosakkaritlerin fosfatla bağlanmasına fosforilizasyon denir. Birçok metabolik olaylarda önemli rol oynarlar. Şekerlerin fosfat esterlerinin enerji değeri, ATP nin hidroliziyle oluşan serbest enerjiden daha küçüktür. ATP fosfat vericisidir. Önemli şekerfosfat esterleri bir sonraki slaytta yer almaktadır.



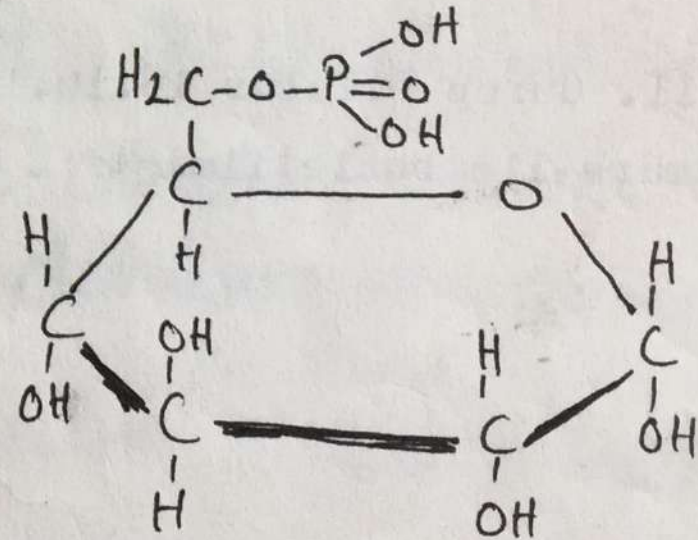
* D-Gliseraldehyd
3 fosfat



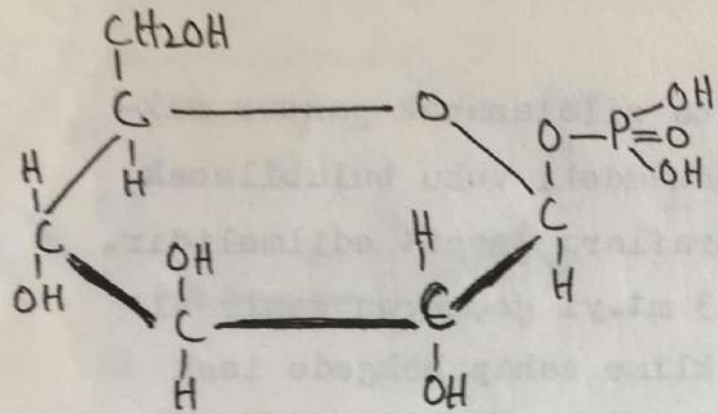
Dihidroksiaseeton-1-fosfat



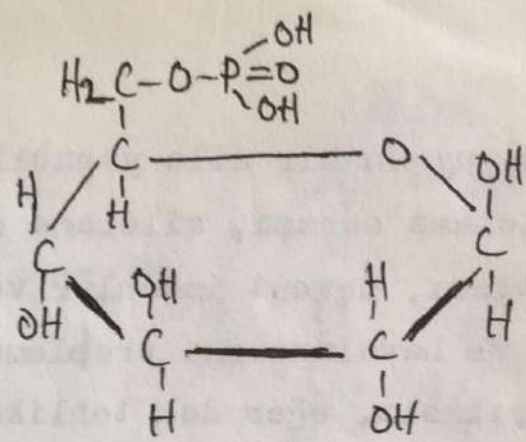
α -D-Glukopiranoz-1-fosfat



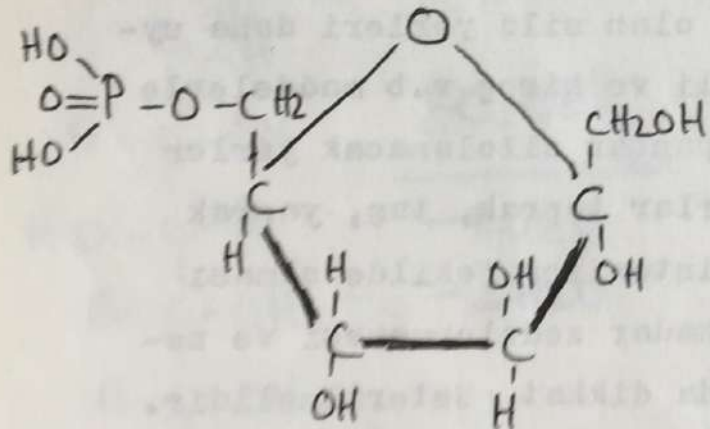
α -D-Glukopiranoz-6-fosfat



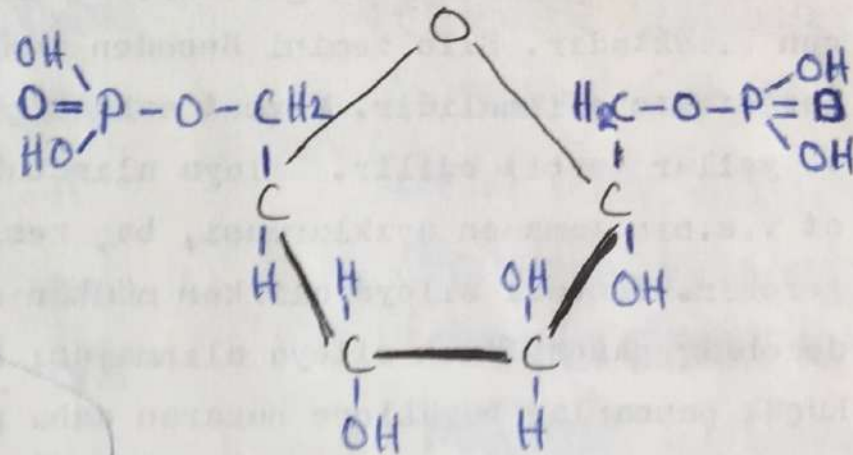
* β -D-Glukopiranoz-1-fosfat



* β -D-Glukopiranoz-6-fosfat



* α -D-Fruktofuranos-6-fosfat



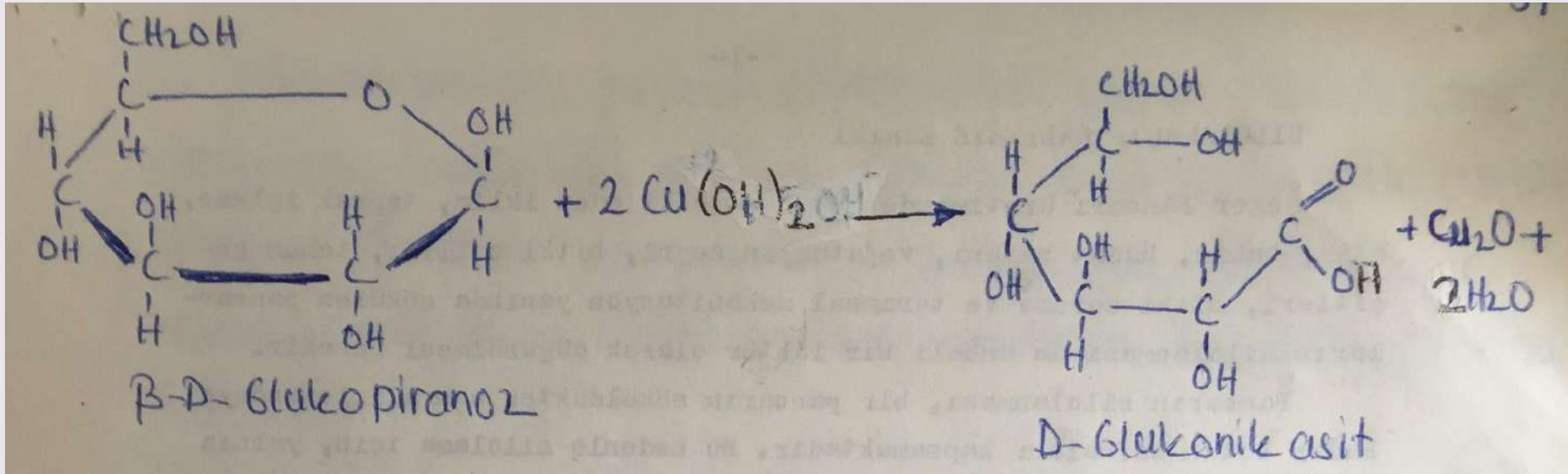
α -D-fruktofuranos-1-6-di
fosfat

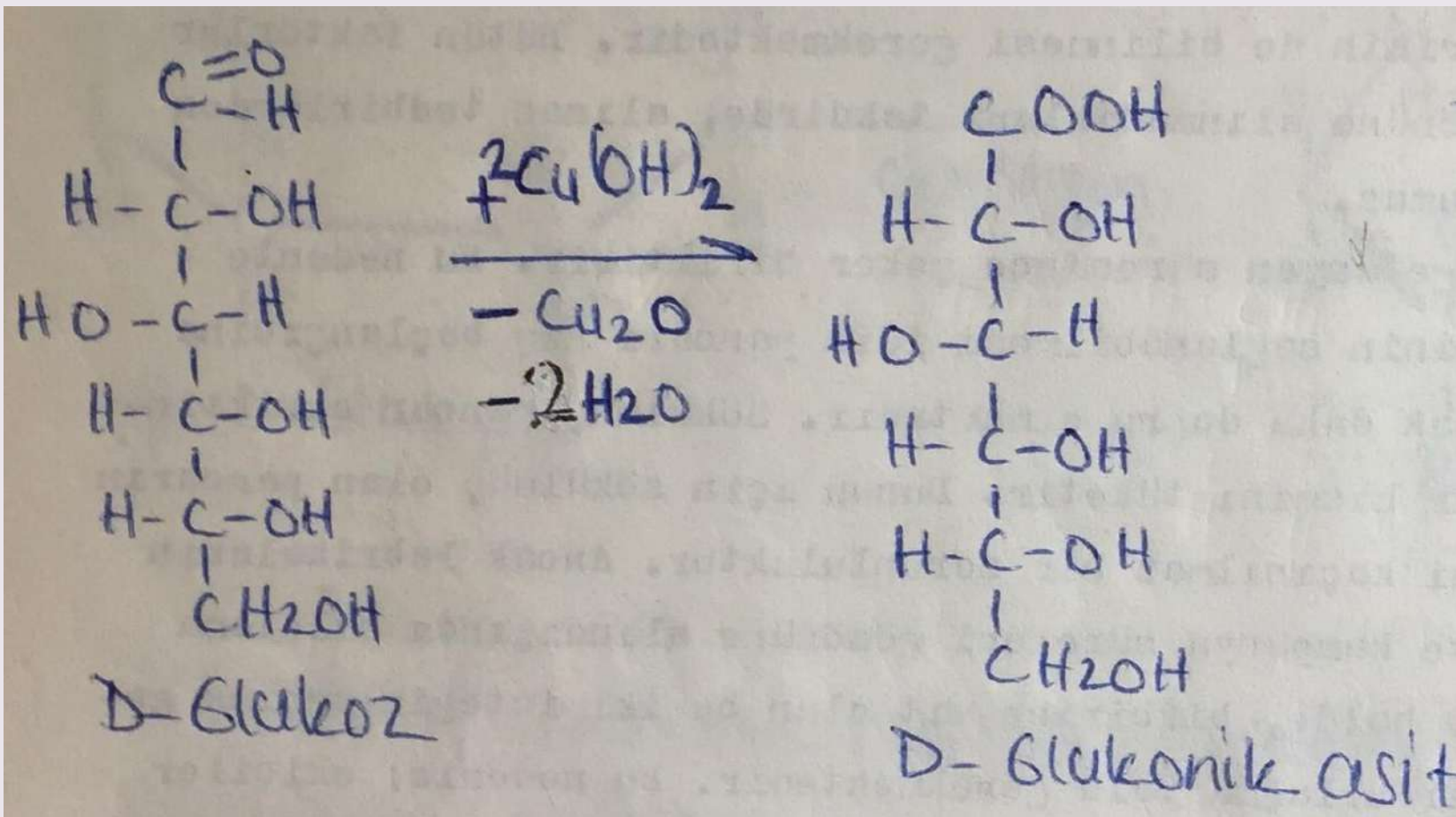
2. Asitler ve Laktonlar

Monosakkaritler kullanılan oksidasyon derecesine bağlı olarak değişik şekillerde okside olabşilirler. Şekerlerin oksidasyon ürünleri ise asitlerdir.

3 ayrı şekilde monosakkaritler okside olabilirler. Bunlar;

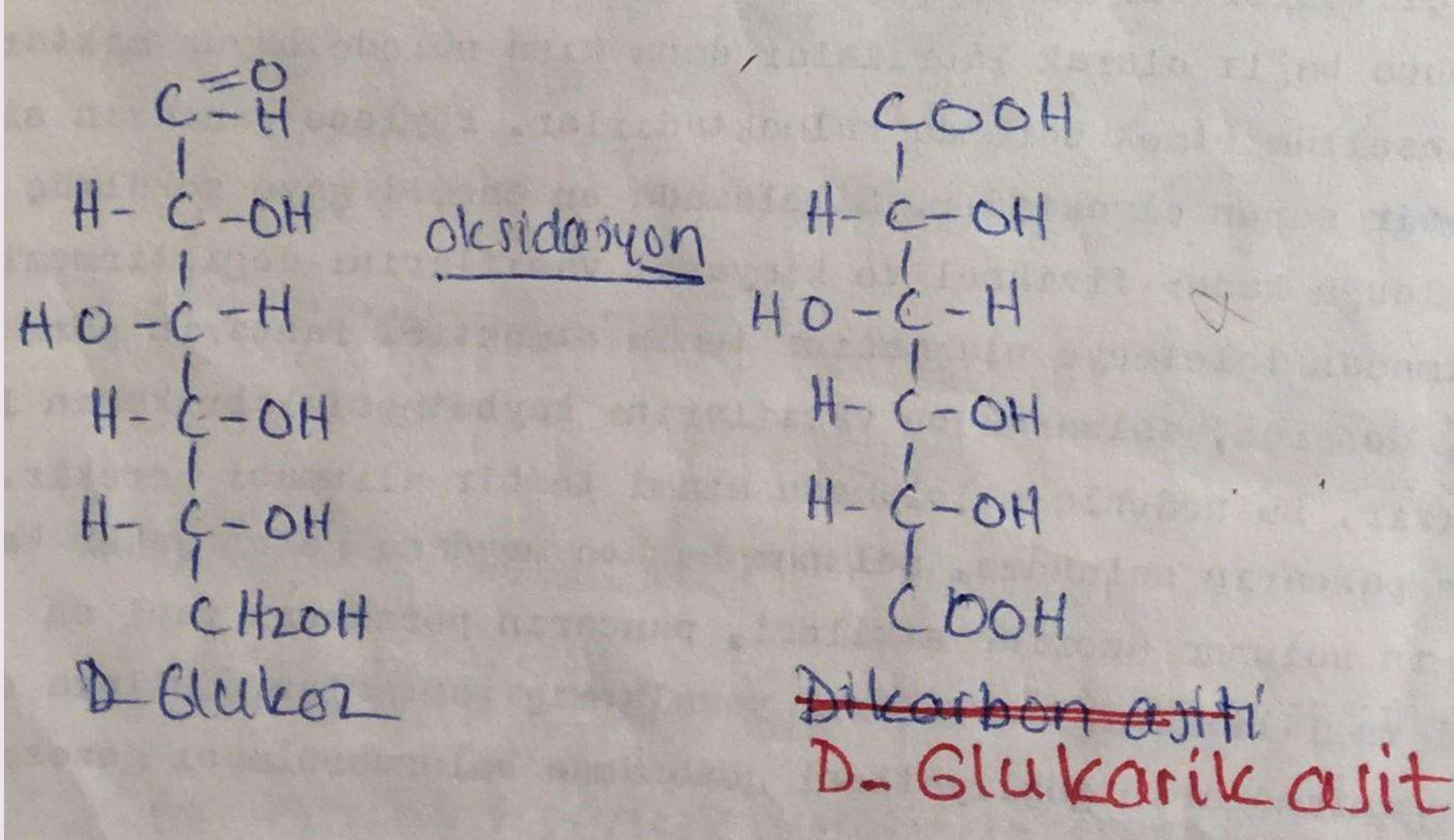
a) Şekerlerin aldehit grubu alkali ile okside olduğunda aldonik asitler oluşur. Örneğin D-Glukozun Cu(II) ile oksidasyonu sonucu aldehit grubu karboksil grubuna (COOH) dönüşür ve Glukonik asit oluşur. Aşağıda glukonik asidin oluşum tepkimesi verilmiştir. Aynı şekilde galaktazdon Galaktonik asit, mannozdan ise mannonik asit oluşur.



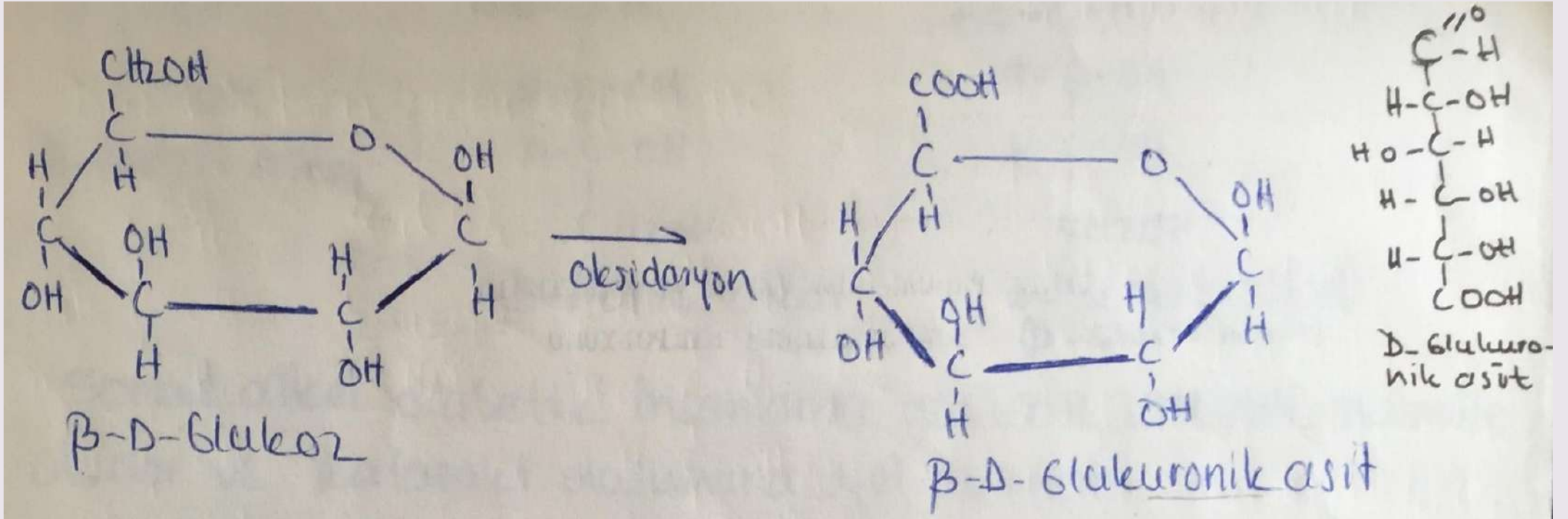


Tepkime sonunda kırmızı renkli Cu_2O çökeltisinin elde edilmesi diabetik hastalarda idrarda şeker belirlenmesinde kullanılan bir yoldur.

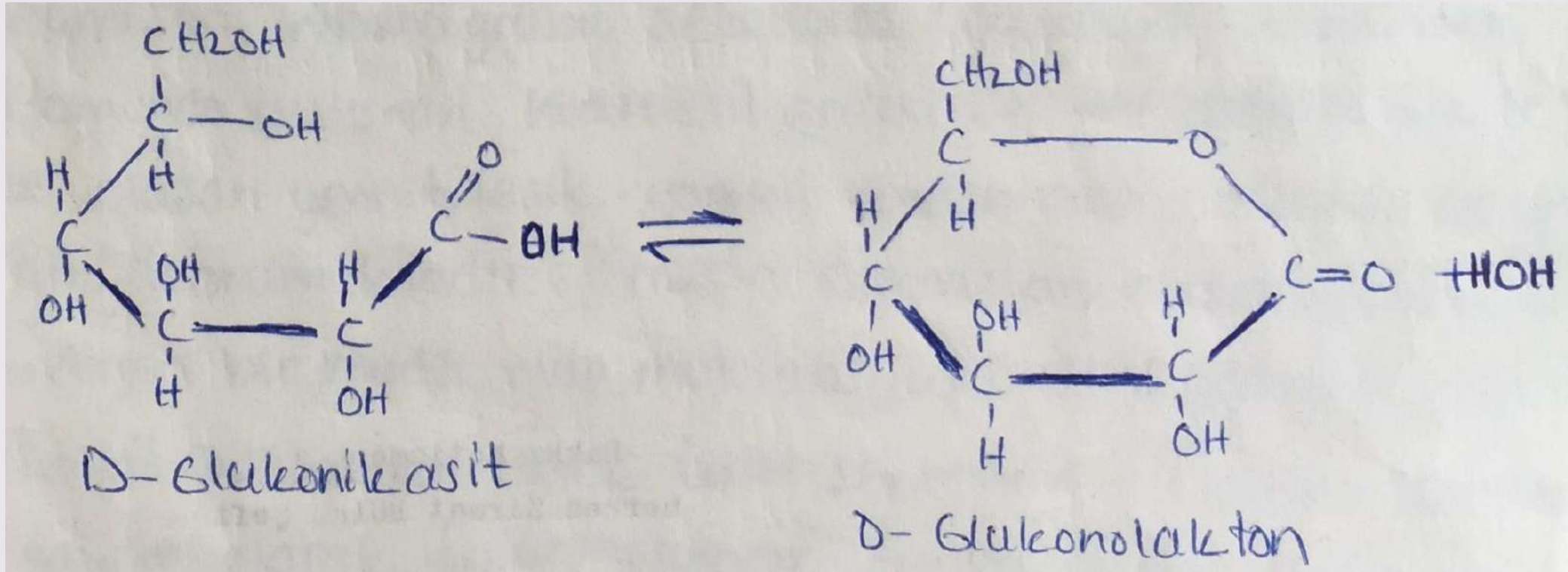
b) Monosakkaritler asitle kuvvetli oksidasyona uğrarsa Aldehit grubu ve Primer alkol grubu okside olarak karboksil grubuna dönüşür ve böylece **ALDARİK** asitleri oluşur.



b) 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.

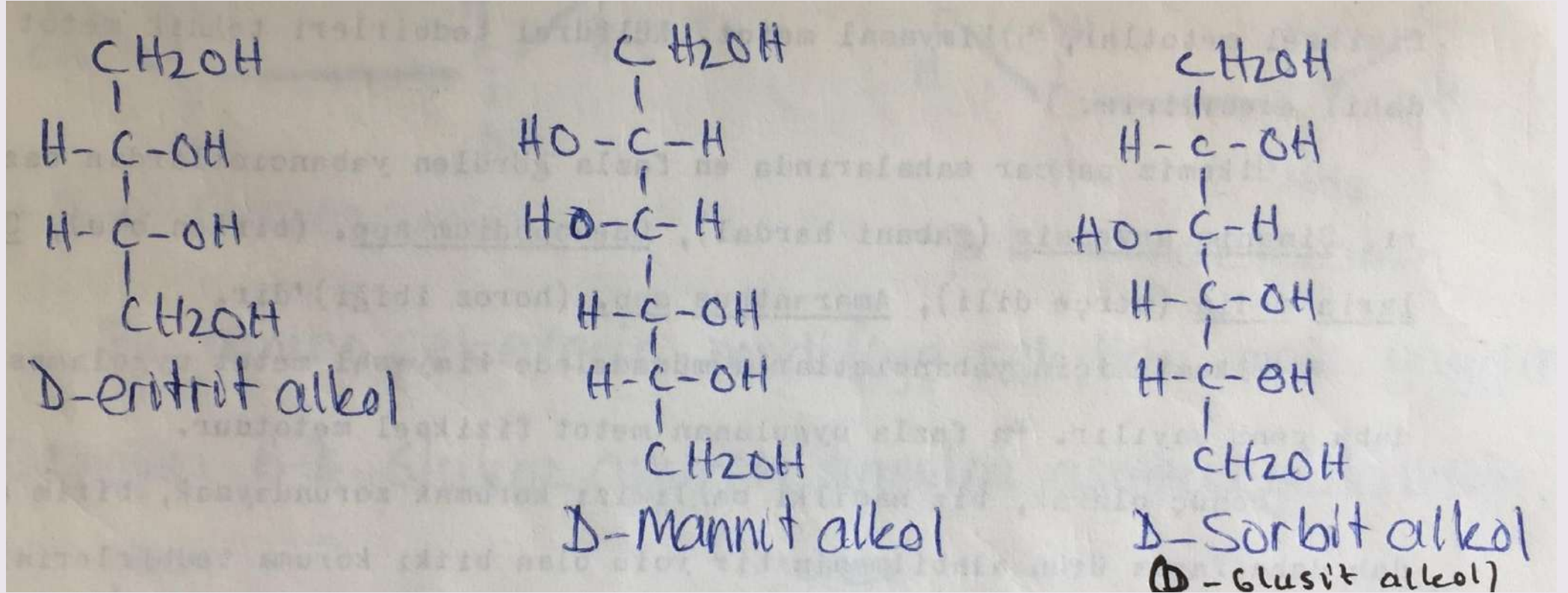


Serbest aldonik asitler örneğin Glukonik asit çözeltide laktonlar ile dengede bulunurlar.



3. Şeker Alkolleri

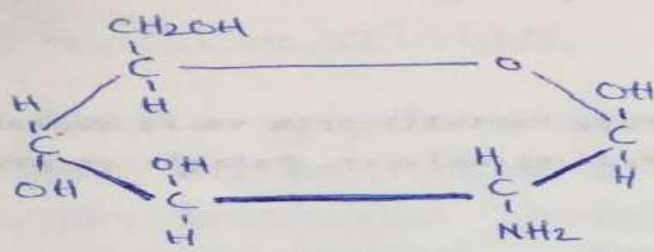
Şekerlerin karboksil grupları (serbest aldehit yada keton grubu) redüksiyona uğrayarak şeker alkolleri olarak adlandırılan polihidroksi bileşikleri oluşturur. Önemli şeker alkolleri D-Eritrit alkol, D-Mannit alkol ve D-Sorbit alkol dür.



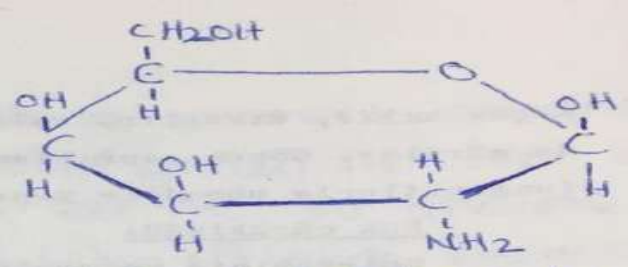
Sorbit alkol diabetik insanlarda gözlerin lensinde akümüle olurlar ve katarakt oluşumuna yol açarlar.

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 **Glukozamin** dir. Diğeri ise **kıkırdakta** bulunan **Galaktozamin** dir. Glukoz amin ve galaktoz amin bitkilerde çoğunlukla β-D-Piranozlar şeklinde bulunmaktadır. Aşağıdaki formülde glukozamin ve galaktozamin in formülleri gösterilmiştir.



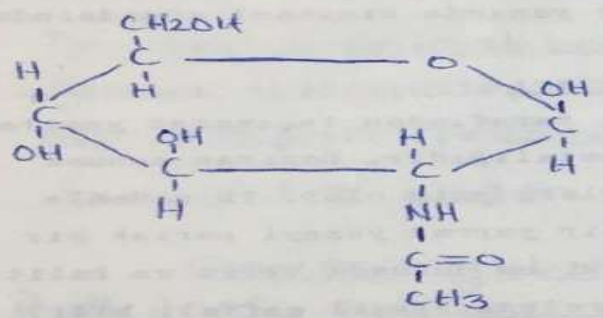
β-D-Glukozamin



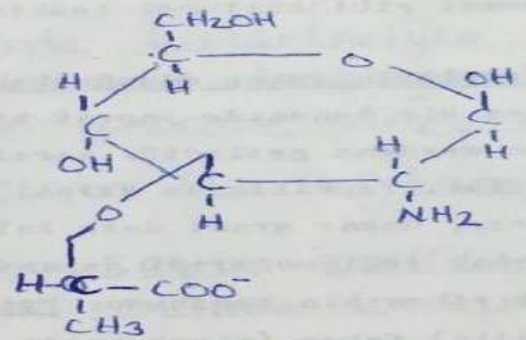
β-D-Galaktozamin

Bu amino sekerlerin modifiye sekelleri cok yaygindir.

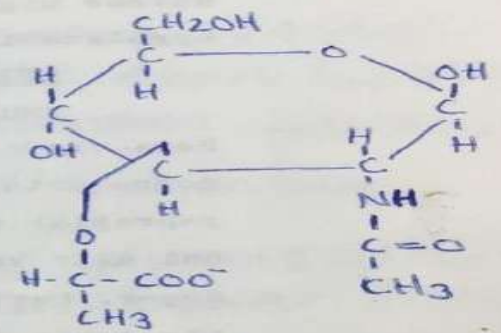
Örneğin β-D-Glukozaminin türevleri aşağıda gösterildiği gibidir.



β-D-N-Asetilglukozamin



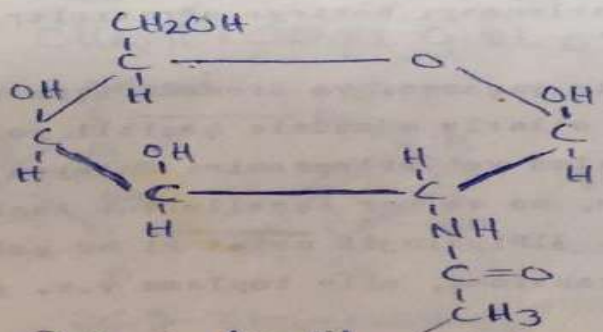
Muramik asit



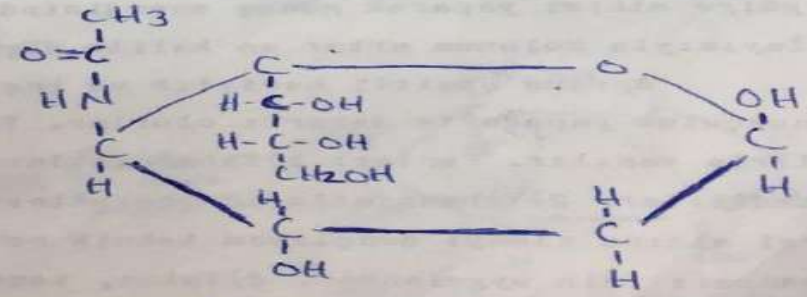
N-Asetil muramik asit

Bu amino seker türevleri birçok doğal polisakaritlerin yapısında önemlidir.

Diğer amino seker türevleri aşağıda verilmiştir (Galaktozamininden türeyenler)



β-D-N-Asetil galaktozamin



N-Asetilneuraminik asit (Sialik asit)

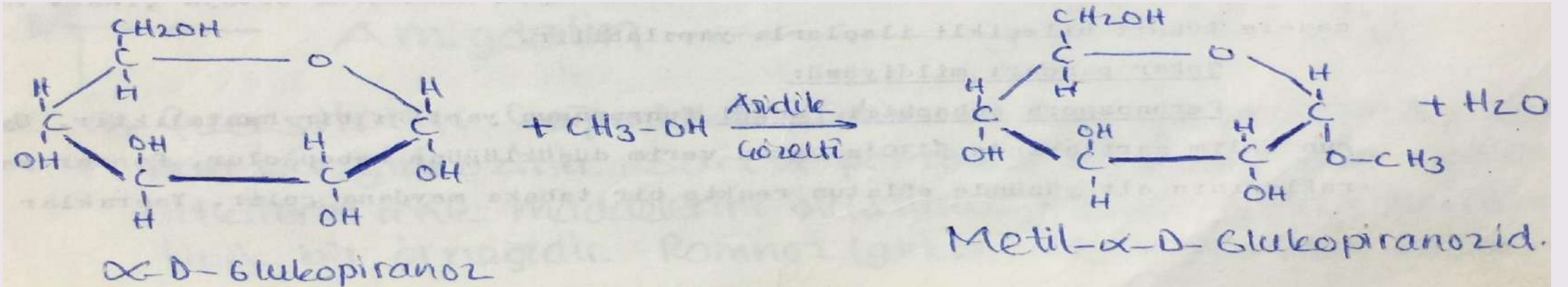
5. Glikozitler

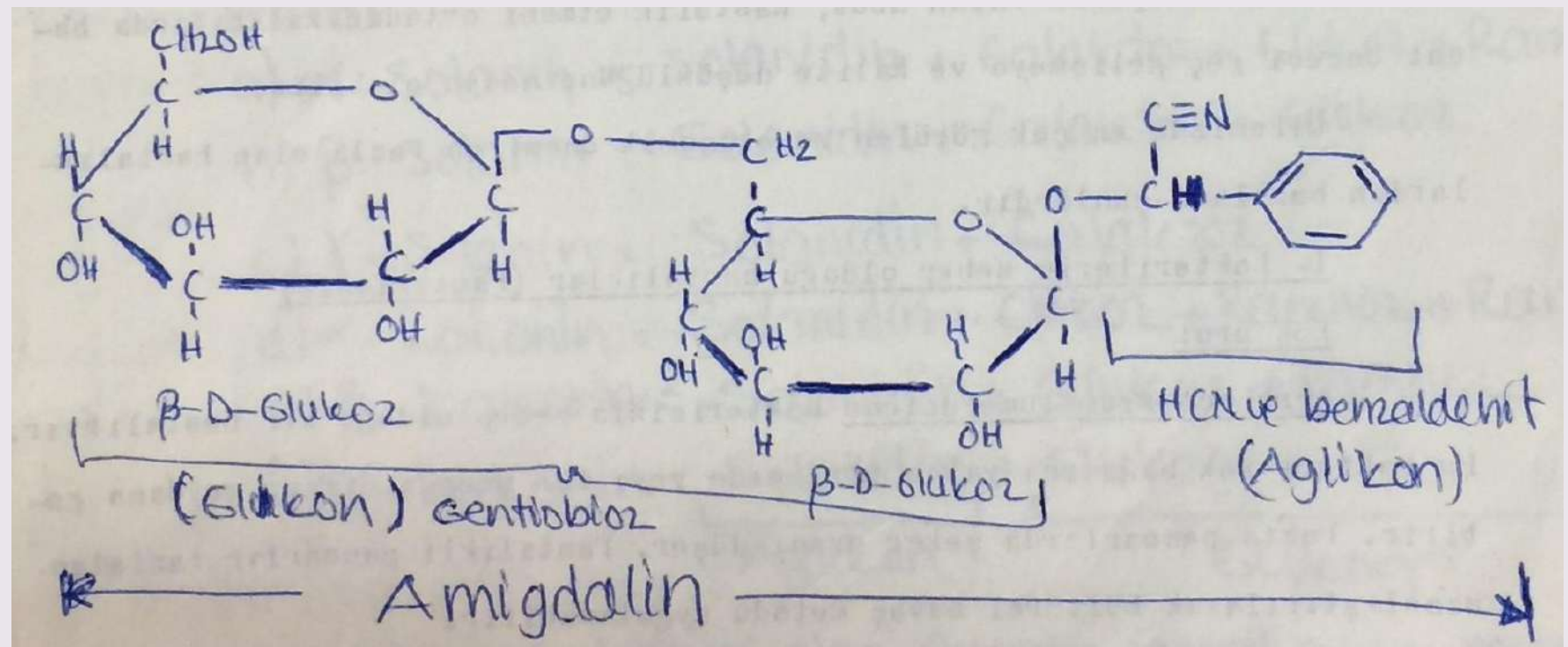
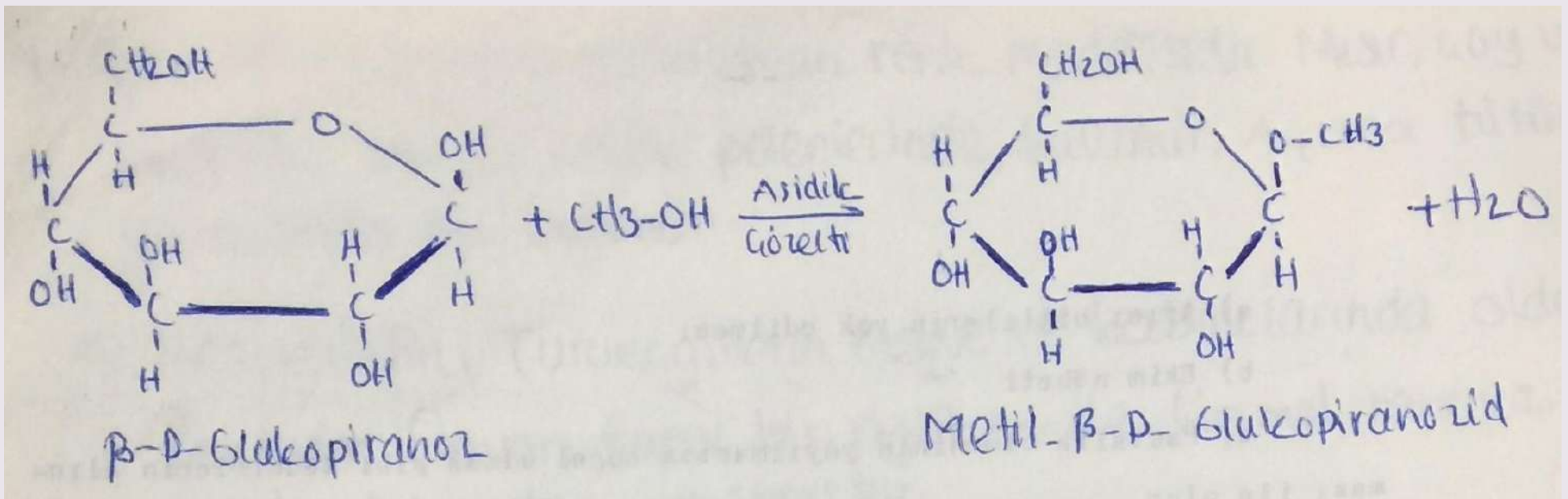
Halka yapıdaki monosakkaritlerin anomerek OH grubu (anomerek karbon atomuna bağlı hidroksil grubu) ile diğer bir bileşigin hidroksil grubu arasında bir mol su çıkararak oluşan yeni bileşiğe GLIKOZİT denir. Glikozitlerde monosakkarite şeker olmayan bir bileşik bağlanmışsa bu şekilde oluşan glikozitlere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

Di-tri ve polisakkaritlerde birbirleriyle anomerek 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;

1. **Glikovanilin:** Vanilya meyvelerinde bulunur. Meyvelerin fermentasyonunda Glikosidaz enzimi yardımıyla β -D-Glukoz (Glikon) ve Vanilya (Aglikon) ayrıştır.
2. **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 Hidrosiyamik asit (HCN) birleşiminden oluşmuştur. (HCN benzaldehitle birlikte gentiobioza bağlıdır)
3. **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 (glikon) ile aglikondan oluşmuştur.
4. **Quersetin:** Soğan kabuğunun renk maddesidir. Mısır, çay ve şerbetçi otunun çiçek polenlerinde bulunur. Ayrıca tütün yaprağında da bulunur.
5. **Hesperidin:** Turunçgillerin meyve kabuklarında oldukça fazladır. Flavon türevi bir aglikon ile bir mol ramnoz ve bir mol glukozdan oluşmuştur.
6. **Sinigrin:** Siyah hardal da ve bayır turbu köklerinde bulunur. Yapısında kükürt bulunan bir glikozittir.

7. **Siralbin:** Beyaz hardal da bulunur. Kükürt içeren diğer bir glikozittir.

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

a) α -Solanin: solanidin+galaktoz+glikoz+ramnoz

b) β -Solanin: solonidin+galaktoz+glikoz

c) γ -Solanin: solanidin+galaktoz

d) α -Kakonin: solanidin+glukoz+ramnoz+ramnoz

e) β -Kakonin: solanidin+glukoz+ramnoz

f) γ -Kakonin: solanidin+glukoz

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

10. **Saponin:** At kestanesinde ve susamda bolca bulunur.

11. **Absintin:** Oldukça acı tadı olan bir glikozittir.

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

2. POLİSAKKARİTLER

2.1. Oligosakkaritler

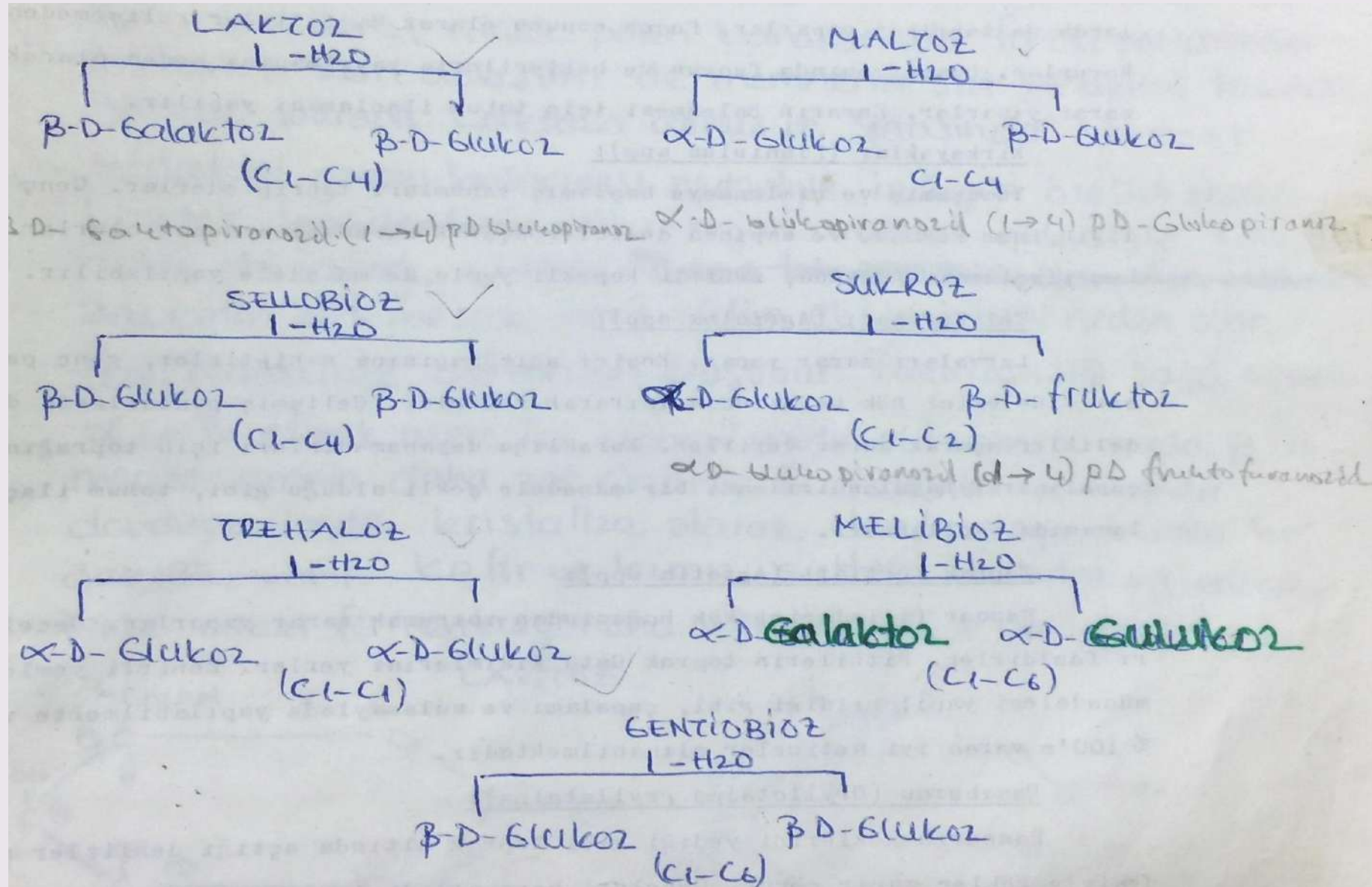
Yapısında 2-8 arasında monosakkarit içeren karbonhidratlara Birinci kademedede polisakkaritler veya oligosakkaritler denir. Oligo sözcüğü latince az anlamına gelmektedir. Oligosakkaritler oluşurken, oligosakkariti oluşturan monosakkarit sayısının bir eksiği kadar su molekülü çıkar. Örneğin aynı veya değişik iki monosakkarit glikozidik bağla bağlanarak disakkariti oluştururken yapıdan bir mol su çıkar. Organizmada önemli olan oligosakkaritler di, tri, tetra ve penta sakkaritlerdir.

2.1.1. 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 anomeric hidroksil grubu ile diğer monosakkaritin dördüncü karbon atomuna bağlı alkol hidroksili arasından bir mol su çıkar. (Örnek: Laktoz, maltoz ve sellobioz (C_1-C_4 bağı))
- b) Her iki monosakkaritin anomeric hidroksil grubu arasından bir mol su çıkar. (Örnek: Sakkaroz ve trehaloz (C_1-C_2, C_1-C_1))
- c) Birinci monosakkaritin anomeric hidroksil grubu ile ikinci monosakkaritin altıncı karbon atomuna bağlı alkol hidroksili arasında bir mol su çıkar. Örnek: Melibioz ve Gentiobioz. (C_1-C_6)

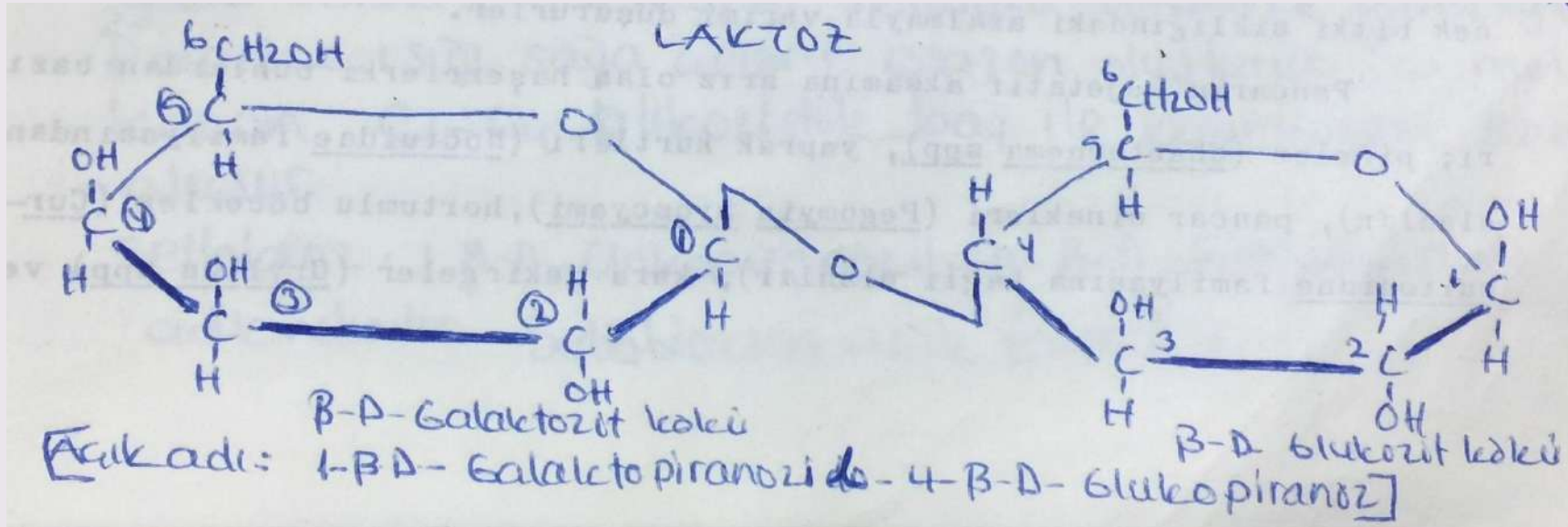
Bu şekilde oluşan disakkaritlerden a ve c grubundakiler indirgen, b grubundakiler ise indirgen olmayan özelliktedir. Önemli disakkaritler aşağıdaki şekillerde hidrolize olurlar.



Disakkaritlerin hidrolizinden de görülebileceği gibi, bazı disakkaritler aynı monosakkaritlerden oluşmuşlardır. Maltoz, sellobioz, trehaloz ve gentiobiozda olduğu gibi. Bazıları ise farklı monosakkaritlerden oluşmuşlardır. Laktoz, sukroz ve melibozda 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.

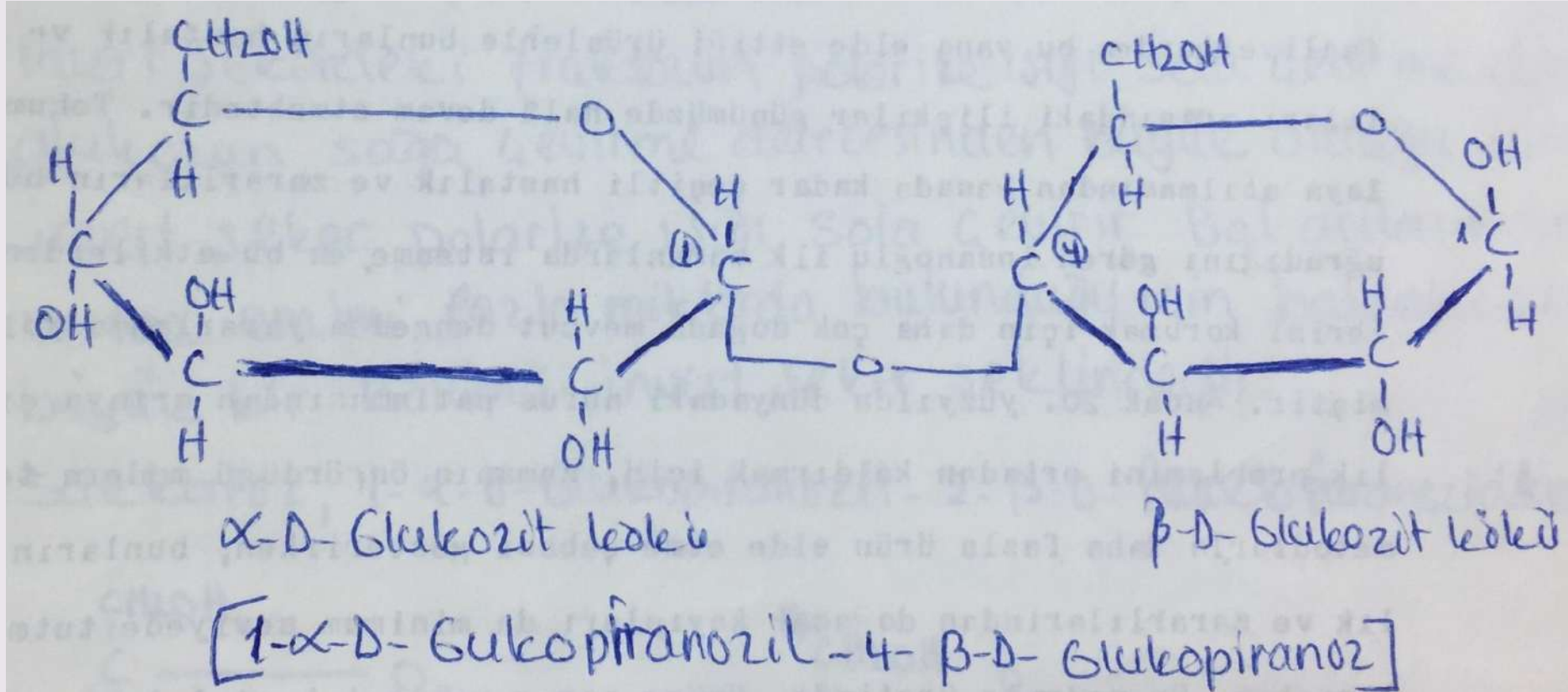
Önemli Disakkaritler

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 süütün 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 kıymız sütteki laktozun enzimlerle alkol fermentasyonuna uğratarak elde edilir.

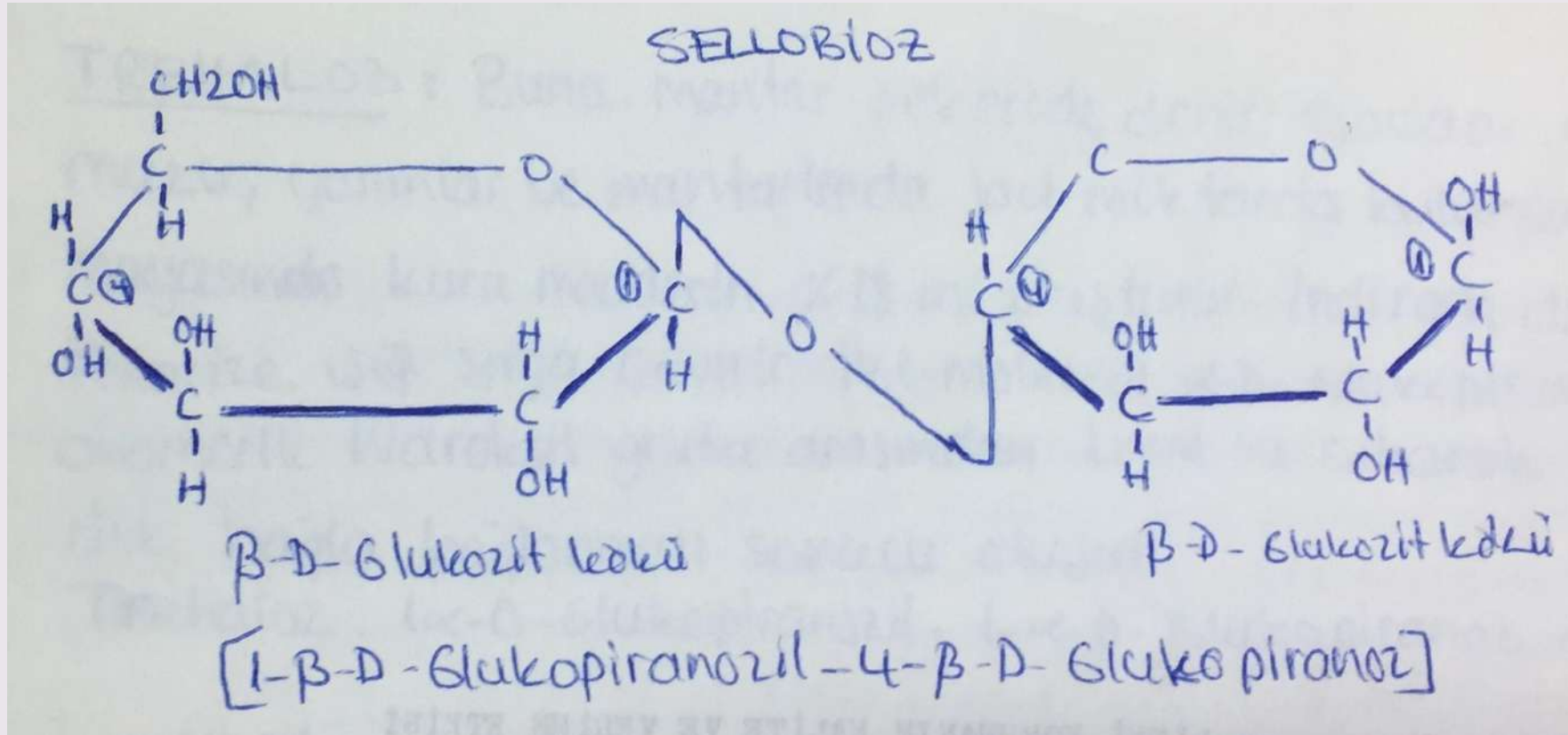


Laktoz, β -D Galaktopiranozun anomeric hidroksil grubu ile β -D Glukopiranozun 4. karbon atomuna bağlı alkol hidroksili arasından bir mol su çıkararak glikozidik bağla bağlanması sonucu oluşur. Laktoz β -D Galaktopiranozil (1 \rightarrow 4) β -D Glukopiranoz olarak isimlendirilir.

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

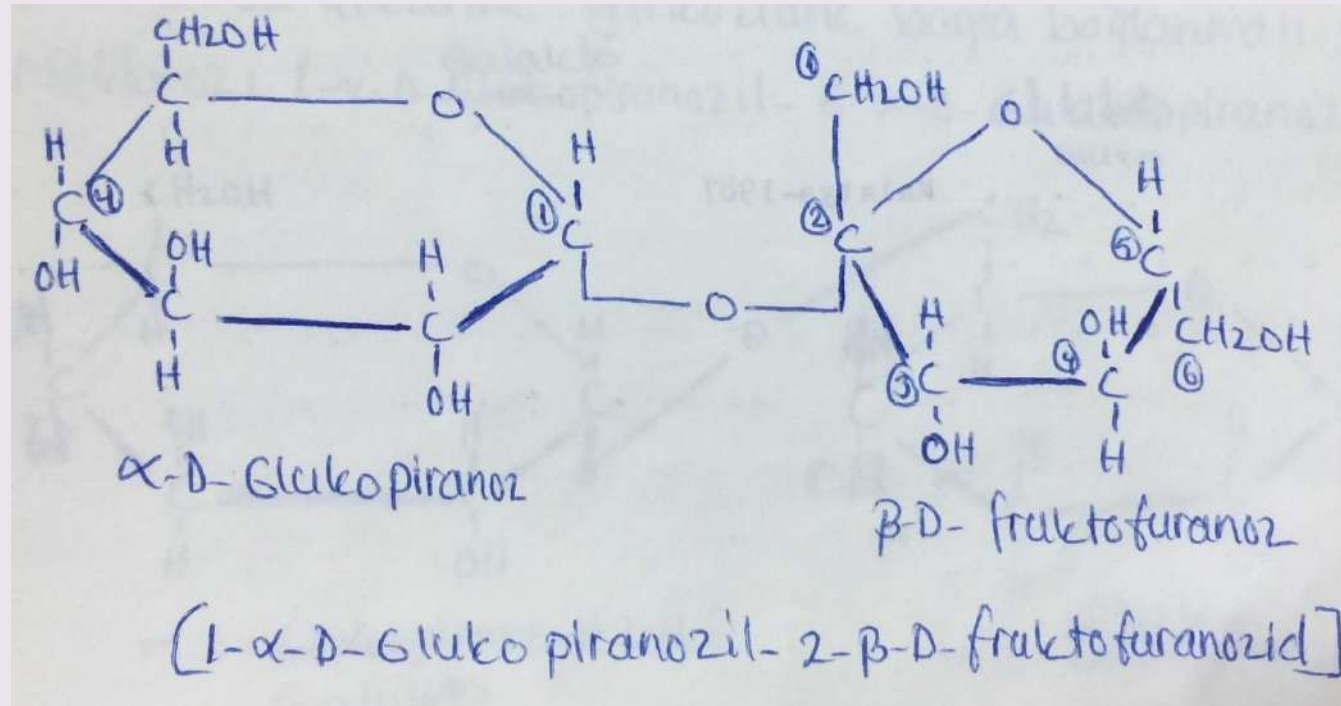


Sellobioz: Doğada serbest olarak bulunmaz. Asitlerin ya da selülaz enziminin selülozu hidrolize etmesiyle oluşur. Polarize ışığı sağa çevirir. Osazon oluşturur. İki mol β -D Glukozun C1-C4 glikozidik bağ ile bağlanması sonucu oluşur. Sellobioz 1- β -D Glukopiranozil-4- β -D Glukopiranoz olarak da adlandırılır.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



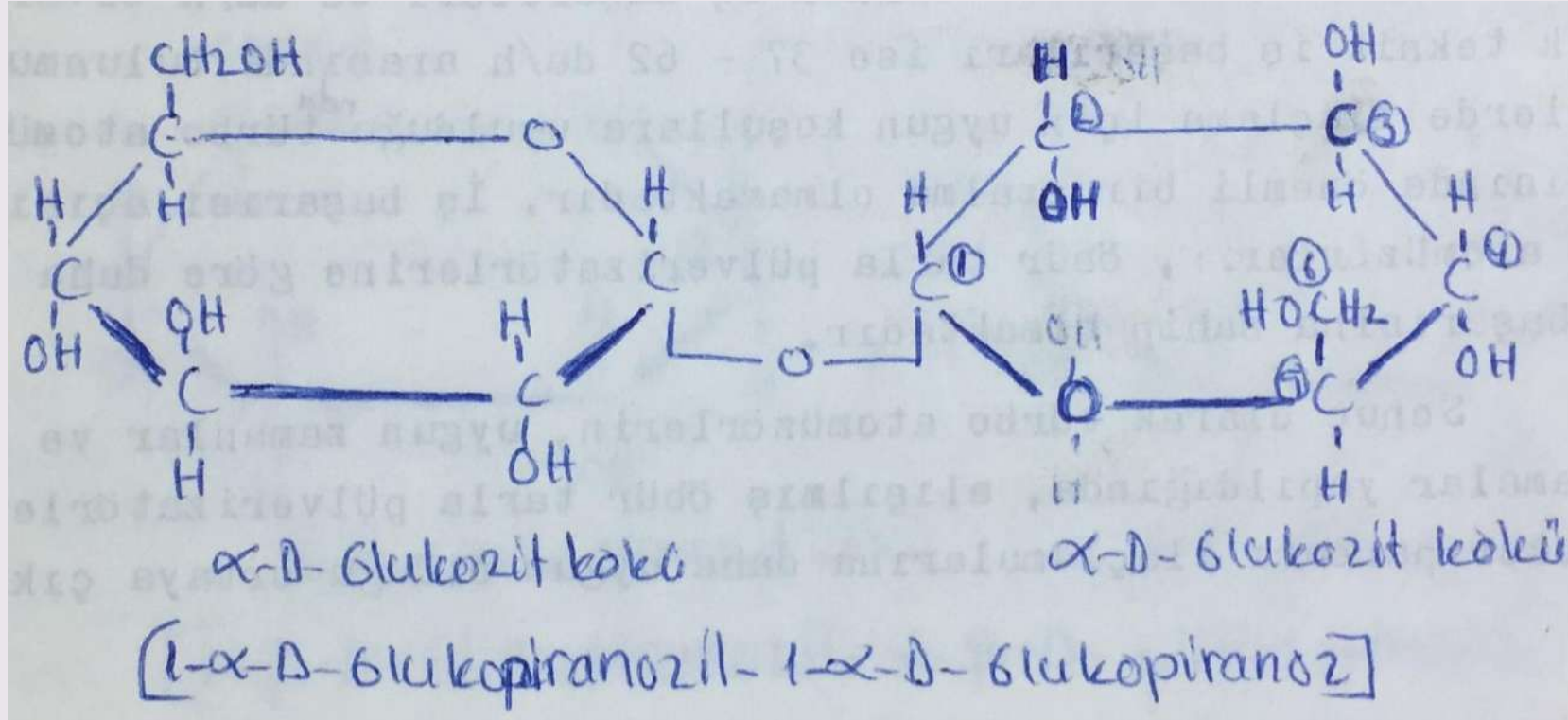
Sukroz: α -D- Glukopiranoz ile β -D-Fruktofuranozun anomerik hidroksil grupları arasından bir mol su çıkararak glikozit bağla bağlanması sonucu oluşur. İndirgen değildir. Osazon oluşturmaz. Şeker pancarı ve şeker kamışı bitkilerinin yaprak, gövde ve tohumlarında bulunur. Polarize ışığı sağa çevirir.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

Sakkaroz, 1- α -D-Glukopiranozil-2- β -D-Fruktofuranozidtir.



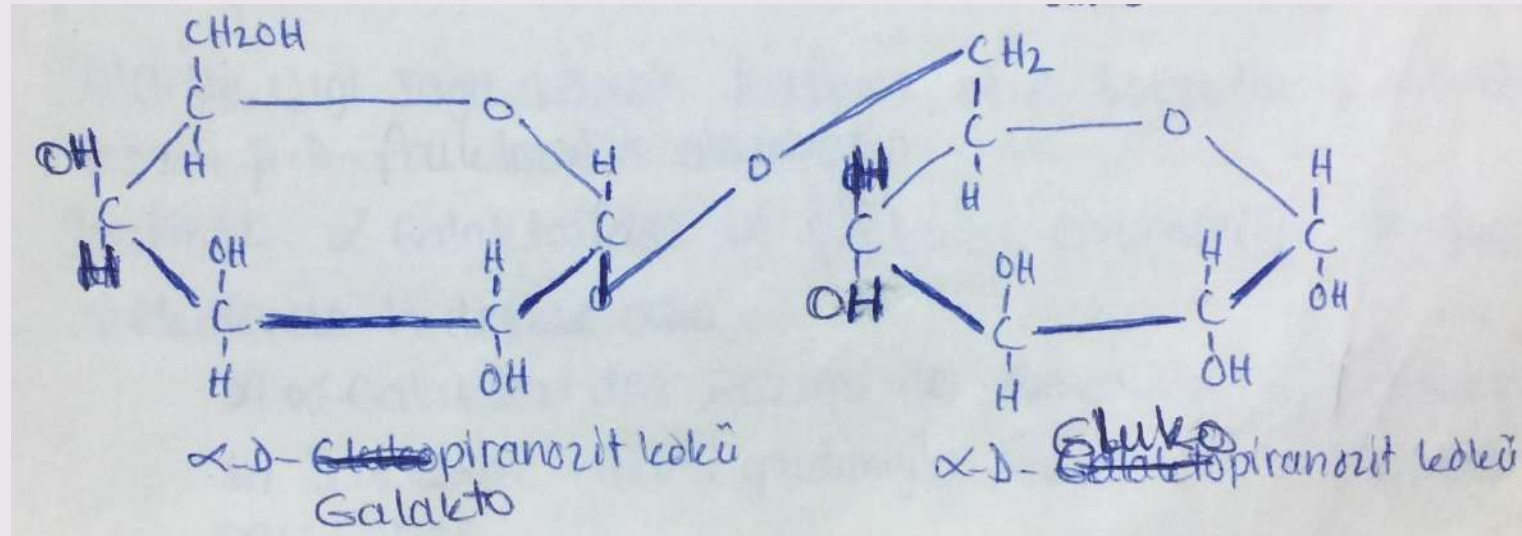
Trehaloz: Buna mantar şekeri de denir. Çacdar mahmuzu, yosunlar ve mantarlarda bol miktarda bulunur. Ekmek mayasında kuru maddenin % 18'ini oluşturur. İndirgen değildir. Polarize ışığı sağa çevirir. İki molekül α -D-Glukopiranozun anomeric hidroksil grubu arasından 1 mol su çıkarak glikozidik bağla bağlanması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

Trehaloz, 1- α -D-Glukopiranoz'dur.

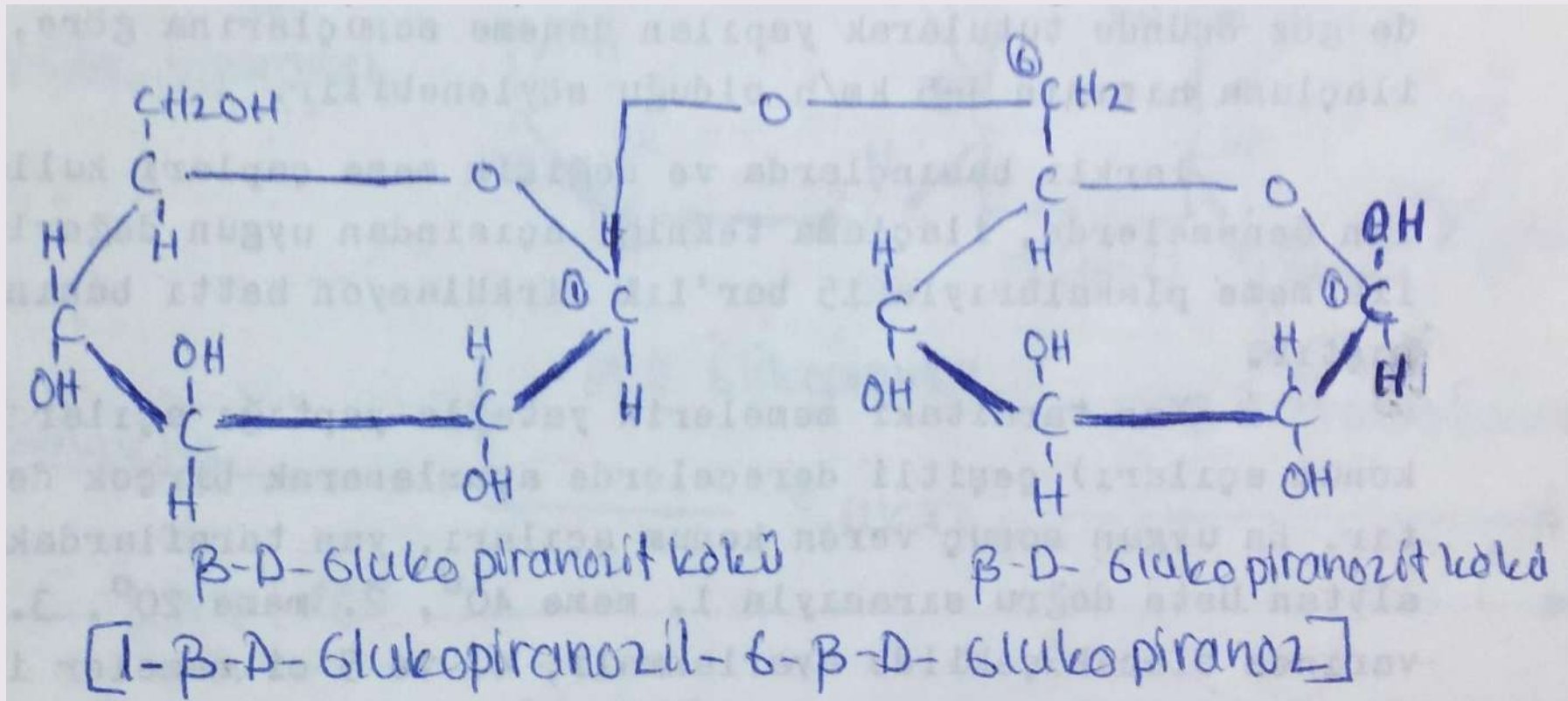


Melibioz: Bir trisakkarit olan rafinozun yapısında ve bazı bitki özsuvarında bulunur. Serbest olarak kurtboğan (*Aconitum napellus*) bitkisi kökünde oldukça fazla bulunmaktadır. İndirgen özellikte olup, mutaratasyon gösterir. α -D-Galaktopiranozun anomeric hidroksil grubu ile α -D-Glukotozun 6. karbon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

Melibioz, 1- α -D-Galaktopiranozil-6- α -D-Galaktopiranoz dur.



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 çıkararak glikozidik bağla bağlanması sonucu oluşur.



2.1.2. Trisakkaritler

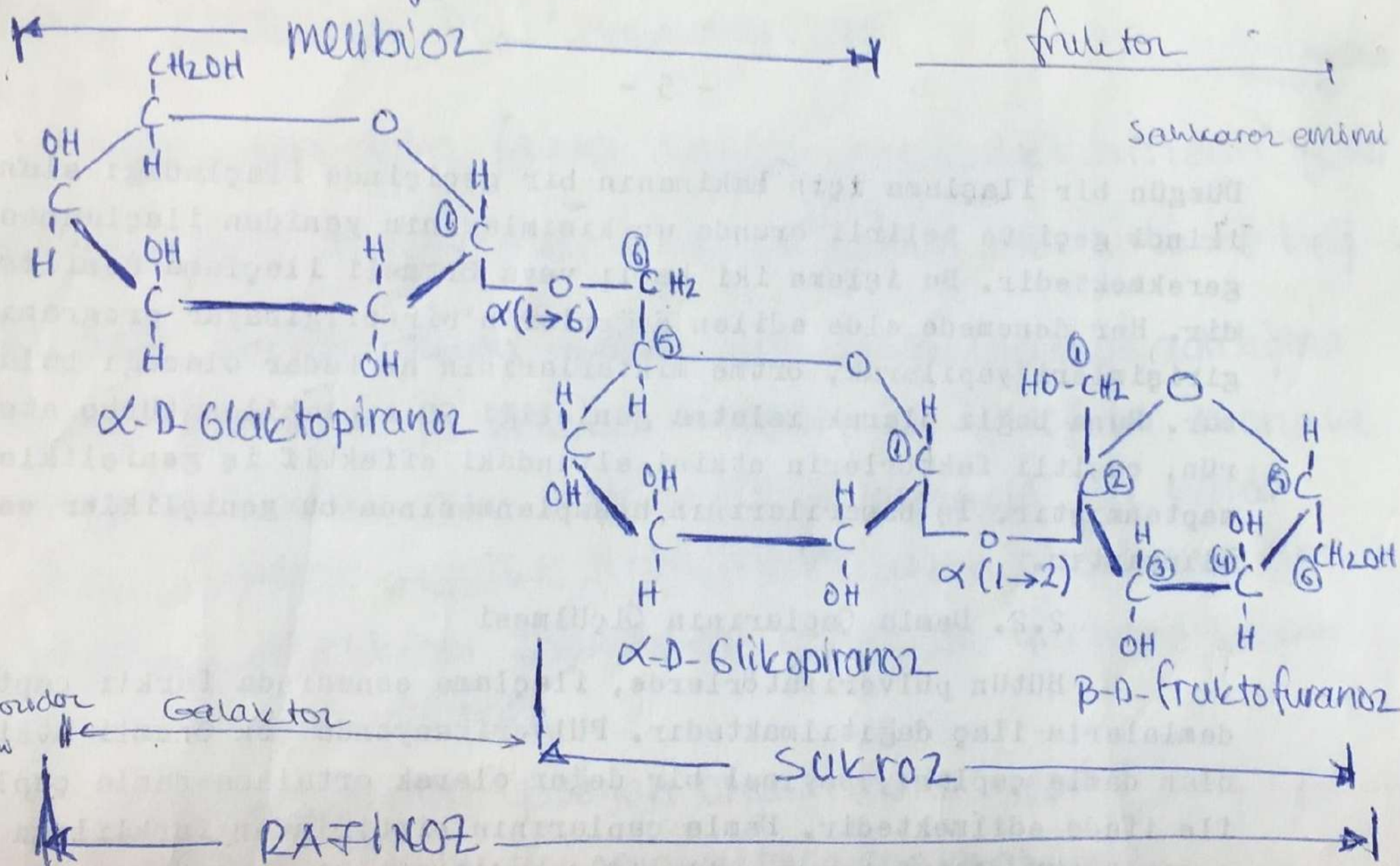
3 mol monosakkaritin 2 mol su çıkararak glikozidik bağla bağlanması sonucu oluşur. Bu grubun en önemli trisakkariti rafinozdur.

Rafinoz: Kapalı formülü $C_{18}H_{32}O_{16}$ dir. Birçok bitkilerde, özellikle pamuk bitkisinin tohumlarında ve okalüptüs ağacının salgısında bulunur. Yeni hasat edilmiş şeker pancarında % 0,2-1 arasında bulunur. İndergen değildir. Polarize ışığı sağa çevirir. Rafinoz, α -D-Galaktoz+ α -D-Glukoz+ β -D-Fruktozdan oluşmuştur.

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

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

Rafinozun acik formülü



2.1.3. Tetrasakkaritler

4 mol monosakkaritin 3 mol su çıkarak 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->Galaktoz (α 1->6)Galaktoz (α 1->6) Glukoz (α 1-> β 2) Fruktoz

2.1.4. Pentasakkaritler

Bu grubun en önemli oligo sakkariti VERBAZKOZ dur.

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

Verbazkoz \rightarrow Galaktoz ($\alpha 1 \rightarrow 6$) Galaktoz ($\alpha 1-6$) Galaktoz ($\alpha 1-6$) Glukoz ($\alpha 1 \rightarrow \beta 2$) Fruktoz

2.2. Gerçek Polisakkaritler

Sekizden daha fazla sayıda monosakkaritlerin ya da monosakkarit türevlerinin glikozidik bağla birbirine bağlanarak oluşturdukları çok fazla molekül ağırlığına sahip maddelere polisakkarit denir. Bu bileşikler, mono ve oligo sakkaritler gibi tatlı maddeler olmayıp saf halde iken indirgen özellikte değildirler ve osazon oluşturmazlar. Molekül ağırlıkları çoğunlukla 10.000 ile 4.000.000 birim arasında değişmektedir.

Polisakkaritler yaşayan organizmada çeşitli fonksiyonlara sahiptir. Bunlar iki grup altında toplanabilir:

- a) Depo polisakkaritleri (nişasta, glikojen v.b.)
- b) Yapı (iskelet) polisakkaritleri (selüloz, pektin v.b.)

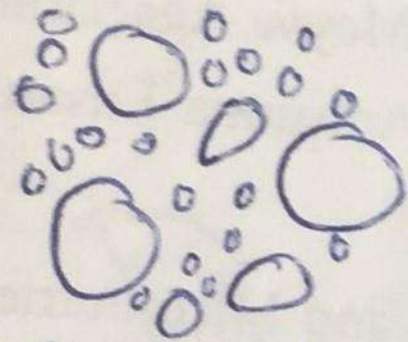
Polisakkaritler genellikle suda çözünmezler. Asit, baz ve enzimlerin yardımıyla hidrolize edilebilirler. Polisakkaritler hidrolize edildiğinde aynı monosakkaritlere parçalanabiliyorsa ya da polisakkarit aynı tip monosakkaritlerin glikozidik bağla bağlanmasıyla oluşuyorsa bu tip polisakkaritlere **Homopolisakkarit** denir. Örneğin selüloz β -D-Glukoz moleküllerinden oluşmuştur. Diğer taraftan, polisakkaritler hidrolize edildiğinde farklı monosakkaritlere ayrılıyorsa ya da farklı monosakkaritlerin glikozidik bağla bağlanması sonucu oluşuyorsa bu tip polisakkaritlere **Heteropolisakkaritler** denir. Örneğin insülin β -D-Fruktoz ve α -D-Glukoz dan oluşmuştur.

2.2.1. Depo Polisakkaritleri

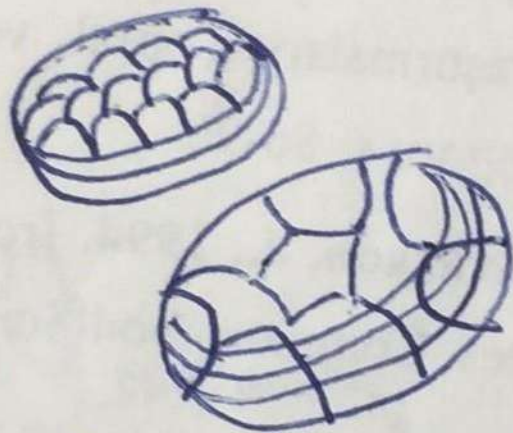
2.2.1.1. Nişasta

Karbonhidratların bitkilerde depo edilmiş şeklidir. Bitkilerin hemen hemen bir ögesinde özellikle kök, yumru, meyve ve tohumlarında fazla miktarda bulunur. Nişasta D-Glukoz birimlerinden oluşmuştur. Nişasta $(C_6H_{12}O_5)_n$ kapalı formülü ile gösterilir. Beyaz tatsız toz görünümündedir. Molekül ağırlığı 50.000 ile 1.000.000 birim arasında değişmektedir.

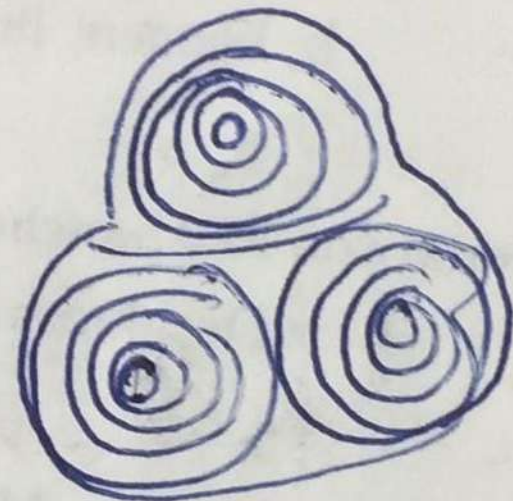
Nişasta, bitki hücrelerinde nişasta tanecikleri şeklinde bulunur ve çeşitli bitkilerin nişasta şekilleri birbirinden ayrılmıştır. Bu özellikleri nedeniyle nişasta çeşitlerinin ayrılabilmesi mümkün olmaktadır. Değişik bitkilerden elde edilen nişasta tanelerinin şekil ve büyüklükleri birbirlerinden farklıdır. Değişik bitkilerden elde edilen nişasta tanelerinin şekilleri bir sonraki slaytta gösterilmiştir.



1. Būgday



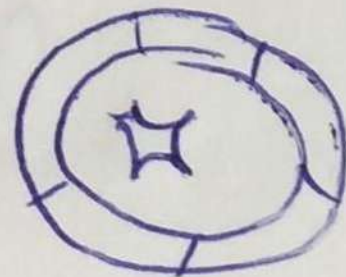
2. Yulay



3. patateS



4. fasulye

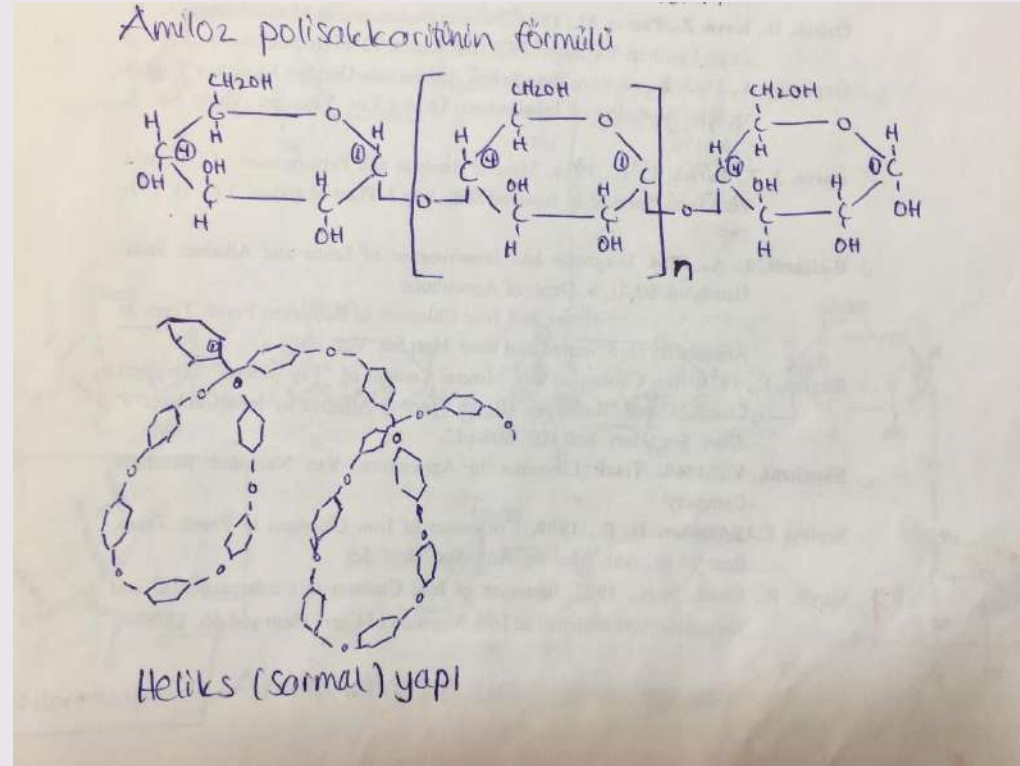


5. MISIR

Bir nişasta tanesinde iki ayrı polisakkarit bulunur. Bunlar Amiloz ve Amilopektin dir.

Amiloz: α -D-Glukoz moleküllerinin birbirleriyle ($\alpha \rightarrow 1 \rightarrow 4$) glikozidik bağı ile düz bir zincir şeklinde bağlanmasıyla oluşur. Amiloz düz bir zincir yapıda olmasına karşın sarmal (heliks) biçimde bükülmüş ve dallanmış zincir yapıdadır. Amiloz polisakkariti 200-1000 arasında α -D-Glukozdan oluşmuştur. Molekül ağırlığı 10.000-100.000 arasındadır.

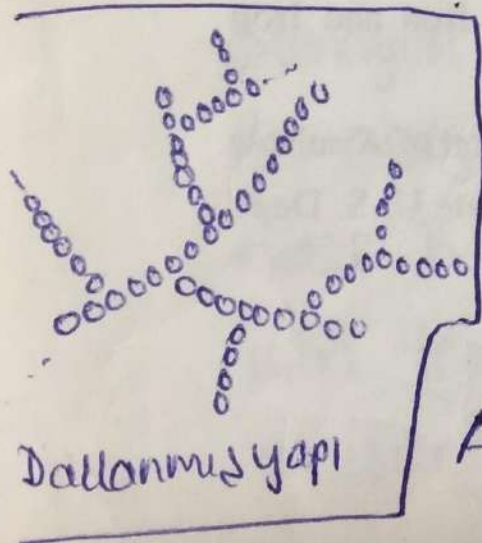
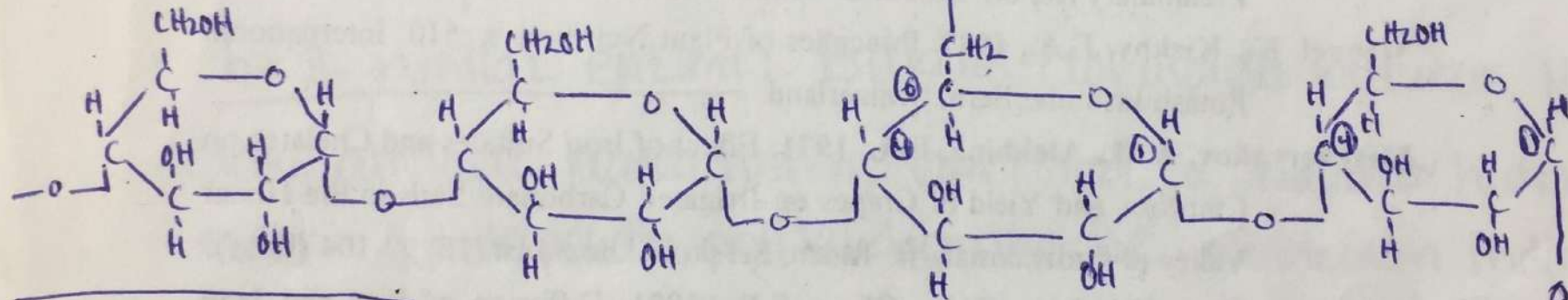
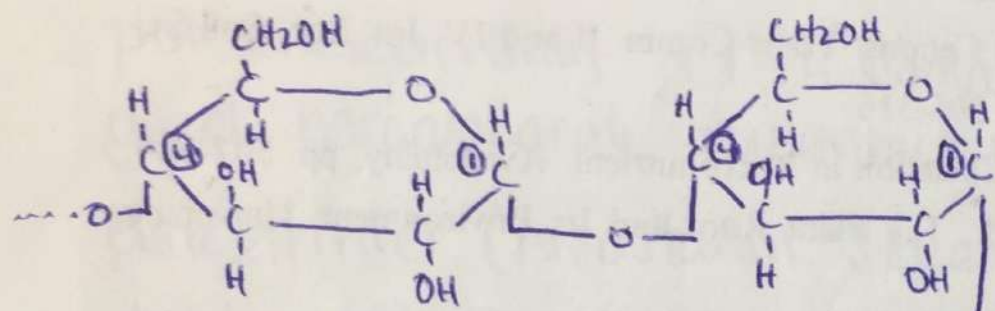
Amiloz soğuk suda erimezken, sıcak suda (70-80 °C) erir. İyot çözeltisi ile mavi renk verir.



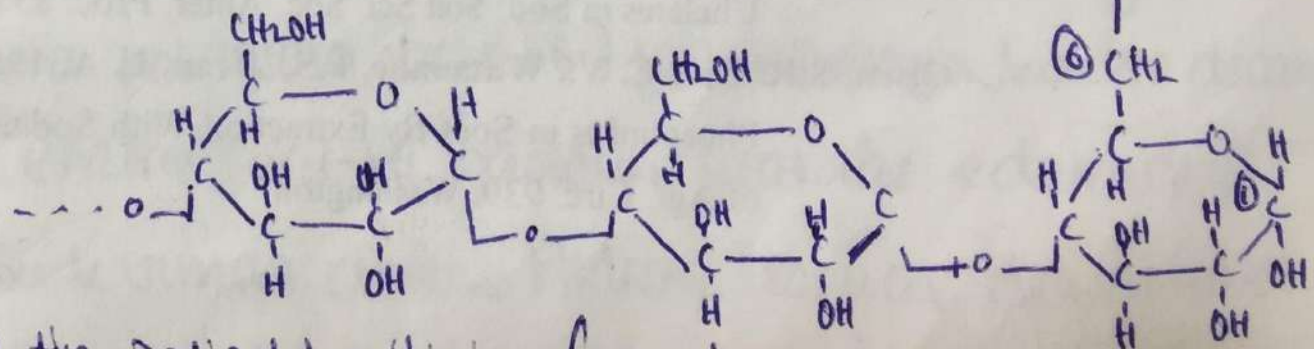
Amilopektin: Nişasta tanesinde bulunan ve dallanmış bir görünümde olan diğer bir polisakkarittir. Nişasta tanesinde % 70-90 arasında bulunur. Amilozun tersine amilopektin nişasta tanesinin dış kısmında bulunur (amiloz polisakkariti nişasta tanesinin iç kısmında bulunur). Amilopektin 2000-22000 glukoz biriminden oluşmuştur. Molekül ağırlığı 50.000-1.000.000 arasında değişir.

Molekül yapısında $\alpha \rightarrow 1 \rightarrow 4$ glukozit bağları bulunmakla beraber her 24 ya da 30uncu glukozun serbest olan 6. karbon atomuna $\alpha 1 \rightarrow 6$ glikozidik bağla bağlanmış ve glukozdan oluşmuş yan zincirler bulunur.

Amilopektin amilozun tersine sıcak suda erimez. İyot çözeltisi ile menekşe-kırmızı renk verir.



Dallanmış yapı



Amitopeletin polisakaritinin formülü

Nişastanın enzim aracılığıyla hidrolizi

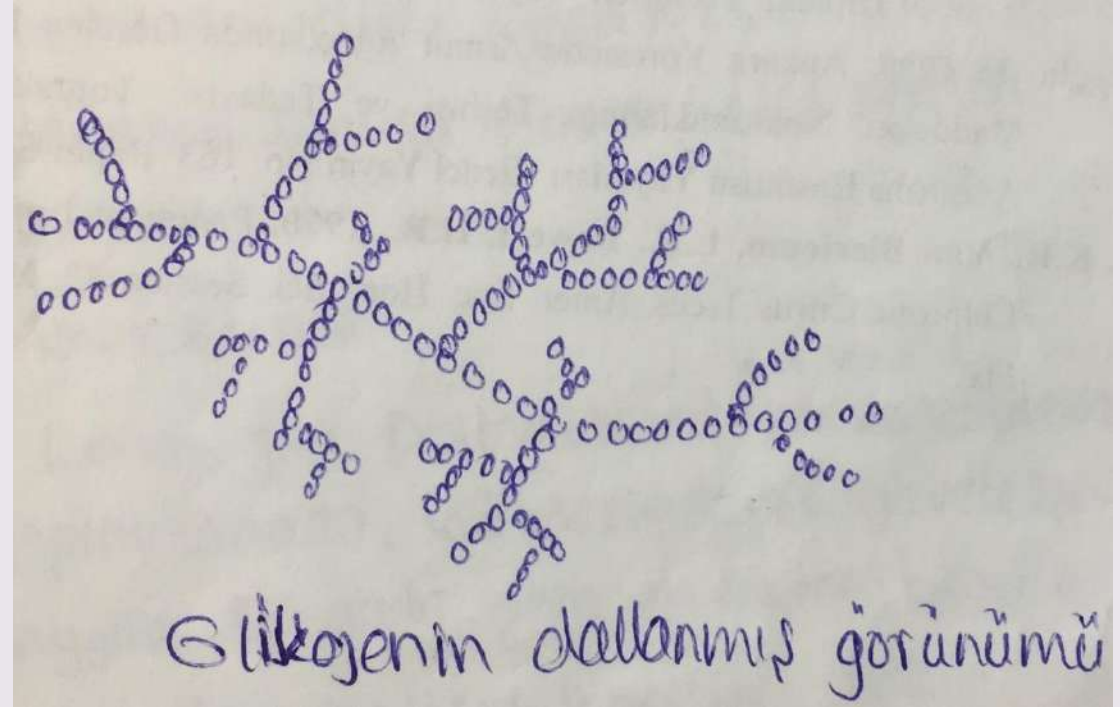
Nişasta molekülünde bulunan amiloz ve amilopektin polisakkaritini bölen ve hidrolize eden 3 ayrı enzim vardır. Bunlar:

- a) **α -Amilaz enzimi:** Tükürükte, pankreasta ve bitki tohumlarında bulunur. Nişastalı gıdaların sindirilmesinde ilaç olarak da haricen kullanılır. Bu enzimler bitkisel kaynaklardan ya da mikroorganizmalardan izole edilirler. α -Amilaz enzimi, nişastanın düz amiloz zincirinin $\alpha 1 \rightarrow 4$ bağlarına etki ederek onun gelişigüzel parçalanmasına ve glukoz ile α -Maltoz karışımının olmasına neden olur. α -Amilaz enzimi ayrıca amilopektin polisakkaritinin $\alpha 1 \rightarrow 4$ bağlarına da etki ederek onun gelişigüzel parçalanarak dallanmış ve dallanmamış daha küçük dekstrinler (nişastanın şekere hidrolizinde ara ürün olarak oluşan, çözünebilir karbonhidrat) ile oligosakkaritlerin oluşmasına neden olur. Dallanmanın başladığı $\alpha 1 \rightarrow 6$ bağlarına etki etmez.
- b) **β -Amilaz enzimi:** Bitkisel dokularda bulunur. Nişastadaki amilozu hemen hemen tam olarak α -Maltoz a hidrolize eder. Amilopektin polisakkaritini ise molekülün indirgen olmayan uçlarından başlayarak α -Maltoz birimlerine ayırır. Bu olay dallanma noktasına ($\alpha \rightarrow 1 \rightarrow 6$) yaklaşıncaya kadar devam eder. β -amilaz enzimi $\alpha 1 \rightarrow 6$ bağlarını hidrolize edemediği için tepkime bu kısımda durur. Hidroliz sonucu dekstrinler oluşur.
- c) **α -1-6 Glikozidaz enzimi:** Amilopektin polisakkaritindeki $\alpha 1 \rightarrow 6$ bağlarına yakın $\alpha 1 \rightarrow 4$ bağları ile $\alpha 1 \rightarrow 6$ bağlarını parçalar.

Nişasta yukarıda bahsedilen enzimler yardımıyla maltoz ve glukozu parçalanır.

2.2.1.2. Glikojen

Hayvansal dokularda özellikle karaciğer ve kaslarda yaygındır. Bitki hücrelerindeki nişastanın karşılığıdır. Saf ve beyaz bir toz şeklindedir. Polarize ışığı sağa çevirir. Hidrolizi sonunda α -D-Glukoz birimlerine ayrılır. Yapı olarak nişastadaki amilopektine benzer. Amilopektine kıyasla çok daha fazla dallı görünümündedir. Son yıllarda yapılan bazı çalışmalar sonucu, mayada, bazı matarlarda, yosunlarda ve bazı bitkilerde glikojene rastlanıldığı belirlenmiştir. İyot çözeltisi ile kırmızı kahverengi, kırmızı veya menekşe bir renk verir. Molekül ağırlığı 4.000.000 ile bunun birkaç katı olabilir. β amilaz enziminin etkisiyle maltoza parçalanır.



2.2.1.3. Fitoglikojen

Mısır bitkisi diğer bitkilerden farklı olarak glikojen benzeri polisakkarit sentezlemektedir. Bu glikojen fitoglikojen olarak isimlendirilir. Nişasta gibi iki polisakkariti vardır, bunlar amiloz ve amilopektindir. Fitoglikojen amilopektin den daha fazla dallanmış yapıya sahiptir. Dallanma ($\alpha 1 \rightarrow 6$ bağları) fitoglikojende yaklaşık % 10 iken, bu amilopektinin de % 5 civarındadır. Fitoglikojen sentezi için, mısır amilopektin-dallanmış glikoziltransferaz (amylopectin-branching glycotransferase) enzimine sahiptir.

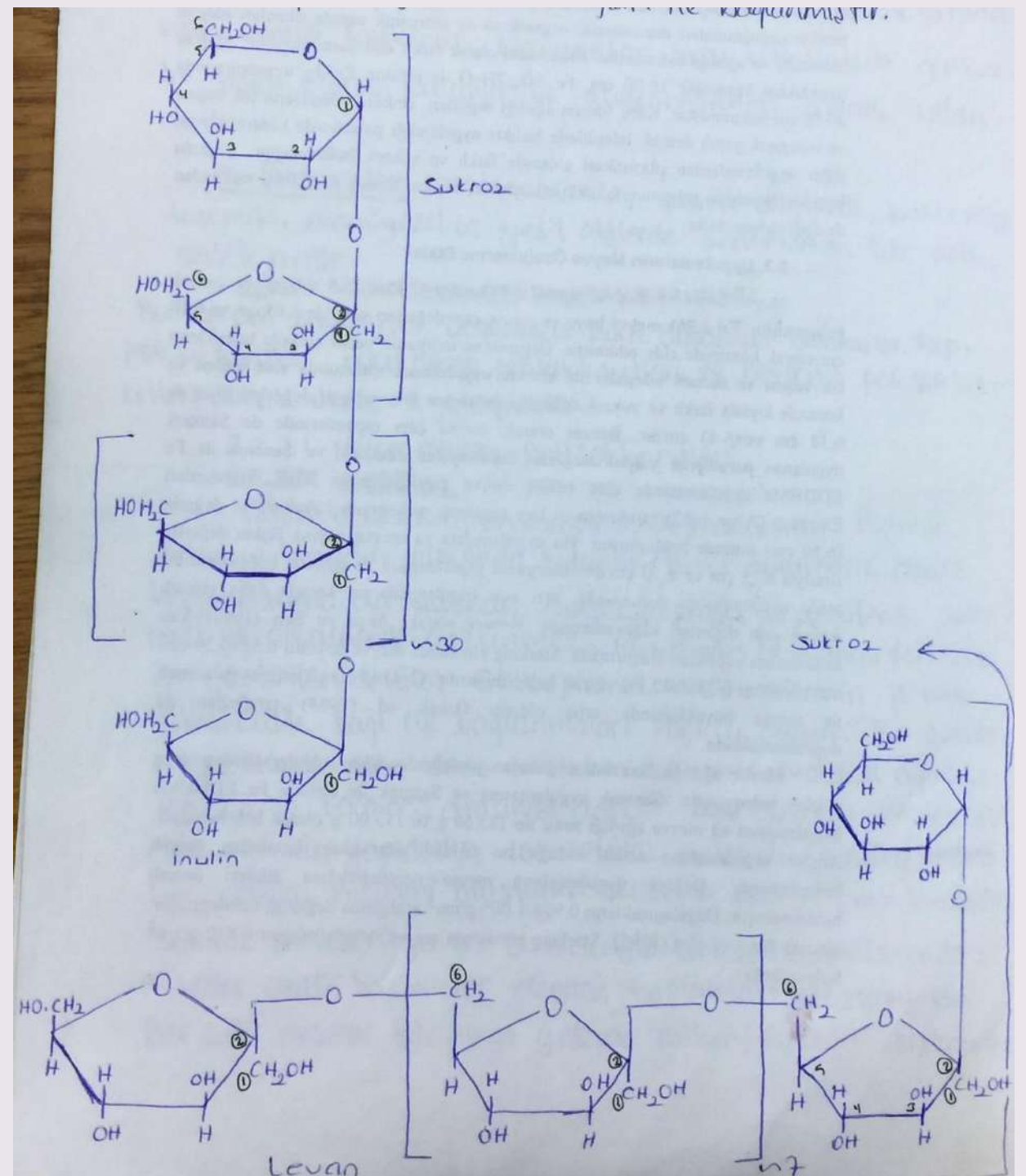
2.2.1.4. Fruktozanlar

Fruktozanlar β -D-Fruktofuranozların polimeridir. Fruktozanların iki ana tipi vardır. Bunlar a-inülin b-levan dır. Bazı bitkilerin yumru ve köklerinde kollodial formda bulunur. Fruktozanlarda fruktozun yanı sıra çok az miktarda glukoz bulunur.

a) İnülin: 30-40 fruktoz birimlerinin birleşmesi sonucu oluşur. İnülinin başlangıcında bir sukroz kökü vardır. Sukrozun β -fruktozuna diğer β -fruktozlar $\beta 1 \rightarrow 2$ glikozidik bağı ile bağlanması sonucu oluşur. Mol ağırlığı 4900-5700 arasında değişir.

b)Levan: Levan tipi polisakkarit çok sayıda monokotiledonlu bitkilerin yapraklarında, köklerinde ve gövdelerinde bulunur. Buğdaygiller bu gruba giren en önemli bitkilerdir. Genellikle levan tipi polisakkaritler inülin tipi polisakkaritlerden daha kısa zincir yapıya sahiptirler.

Fruktozanlardan bir diğeri olan levan, inülinde olduğu gibi başlangıçta bir sukroz molekülü vardır. Bunun β fruktoz molekülüne yaklaşık 3-30 arasında değişen β fruktoz molekülleri $\beta 2 \rightarrow 6$ glikozidik bağları ile bağlanmıştır.



2.2.1.5. Diğer depo polisakkaritleri

- a) **Mannanlar:** Hidrolize edildiğinde çoğunlukla mannoz tipinde monosakkaritleri veren polisakkaritlerdir. Galaktozla birleşerek buğdaygillerin tohum endosperminde galaktomannan olarak bulunur. Mannanlar bazı bitkilerde de glukozla bağlı olarak bulunur ve glukomannan olarak adlandırılır.
- b) **Paramilon:** Protozoalarda, çeşitli alglerde, kahverengi, kırmızı ve mavi-yeşil ve yeşil alglerde sentezlenen bir polisakkarittir.

2.2.2. Yapı (İskelet) Polisakkaritleri

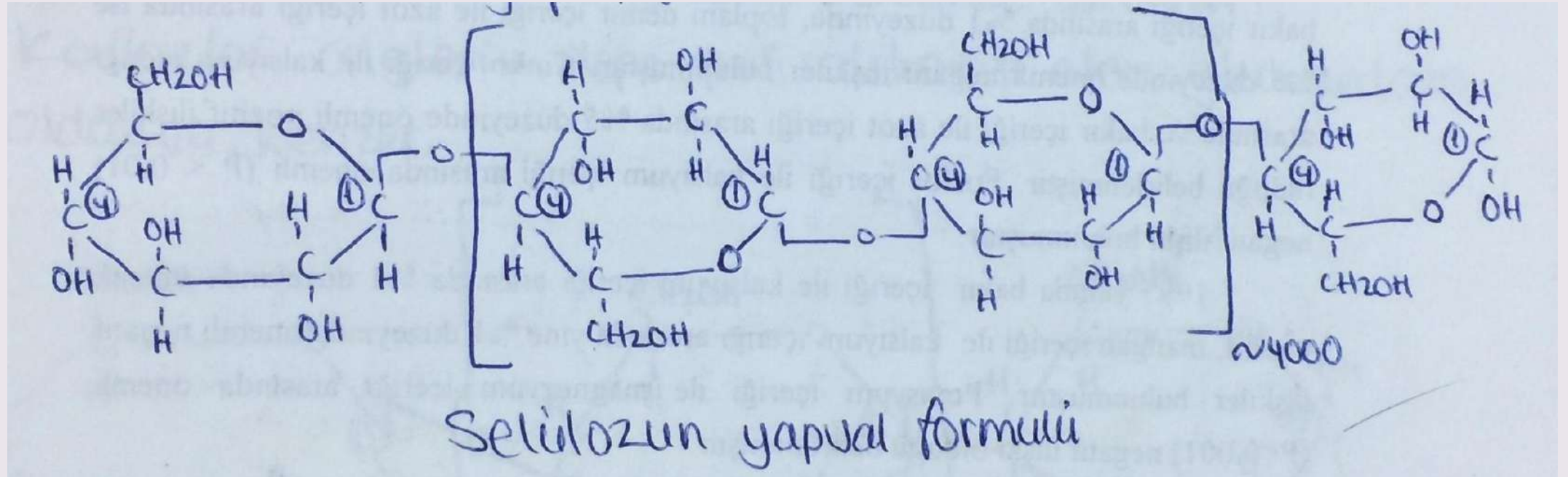
Bu tip polisakkaritler çoğunlukla hücre duvarlarında bulunurlar. Yapı polisakkaritleri, hücre duvarı polisakkaritleri ve matriks polisakkaritleri olmak üzere 2 ye ayrılırlar.

2.2.2.1. Hücre Duvarı Polisakkaritleri

2.2.1.1.1. Selüloz

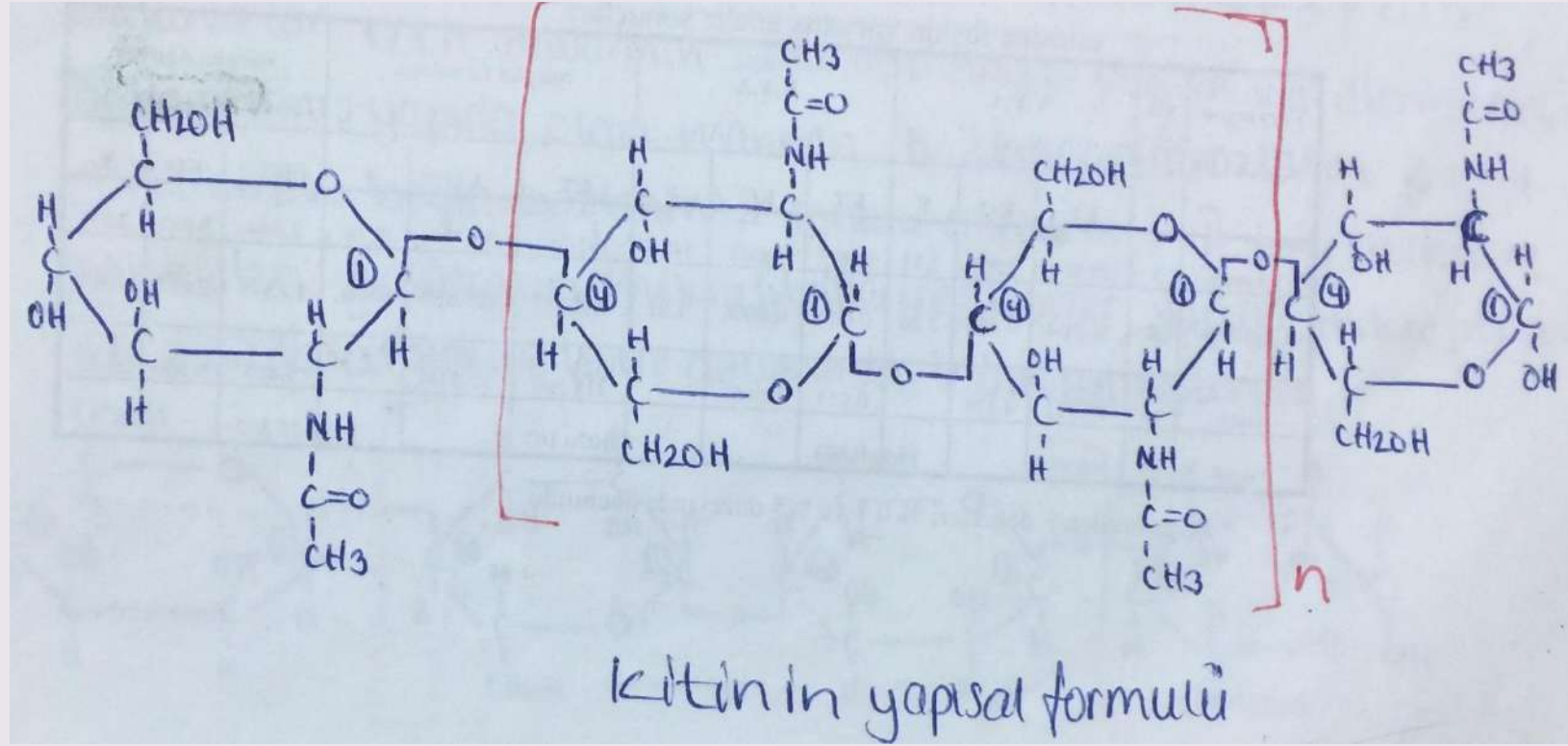
Hücre duvarının en önemli yapı maddesidir. Pamuk, odun ve kağıdın yapısında bulunur. Bazı omurgasız deniz hayvanlarında da bulunur. Suda, organik çözücülerde, sulu asit ve alkalilerde çözünmez. $(C_6H_{10}O_5)_x$ kapalı formülü ile gösterilen selüloz Glukopiranoz moleküllerinin $\beta 1 \rightarrow 4$ glikozidik bağla bağlanmaları sonucu oluşur. Bir selüloz molekülünde 3000-8000 β Glukoz bulunur. Molekül ağırlığı 100.000 ile 1.000.000 arasında değişir. Selüloz molekülü düz zincir yapıdadır. 100 selüloz molekülü (zinciri) bir selüloz miselini oluşturur. Miselin çapı 5 μ m kadardır. Selüloz miselleri yer yer birbirleriyle birleşerek aralarında miseller arası boşluklar denilen boşlukları oluştururlar. Birçok miseller bir araya gelerek mikrofibrilleri oluştururlar.

Mikrofibrillerin çapı 30 µm kadardır. Selüloz, selülaz enzimi yardımıyla parçalanır. Selülaz enzimi selülozdaki glokozun $\beta 1 \rightarrow 4$ glikozidik bağlarını parçalayarak bir disakkarit olan sellobiozun oluşmasını sağlar. Sellobioz selülozun temel yapıtaşıdır.



2.2.1.1.2. Kitin

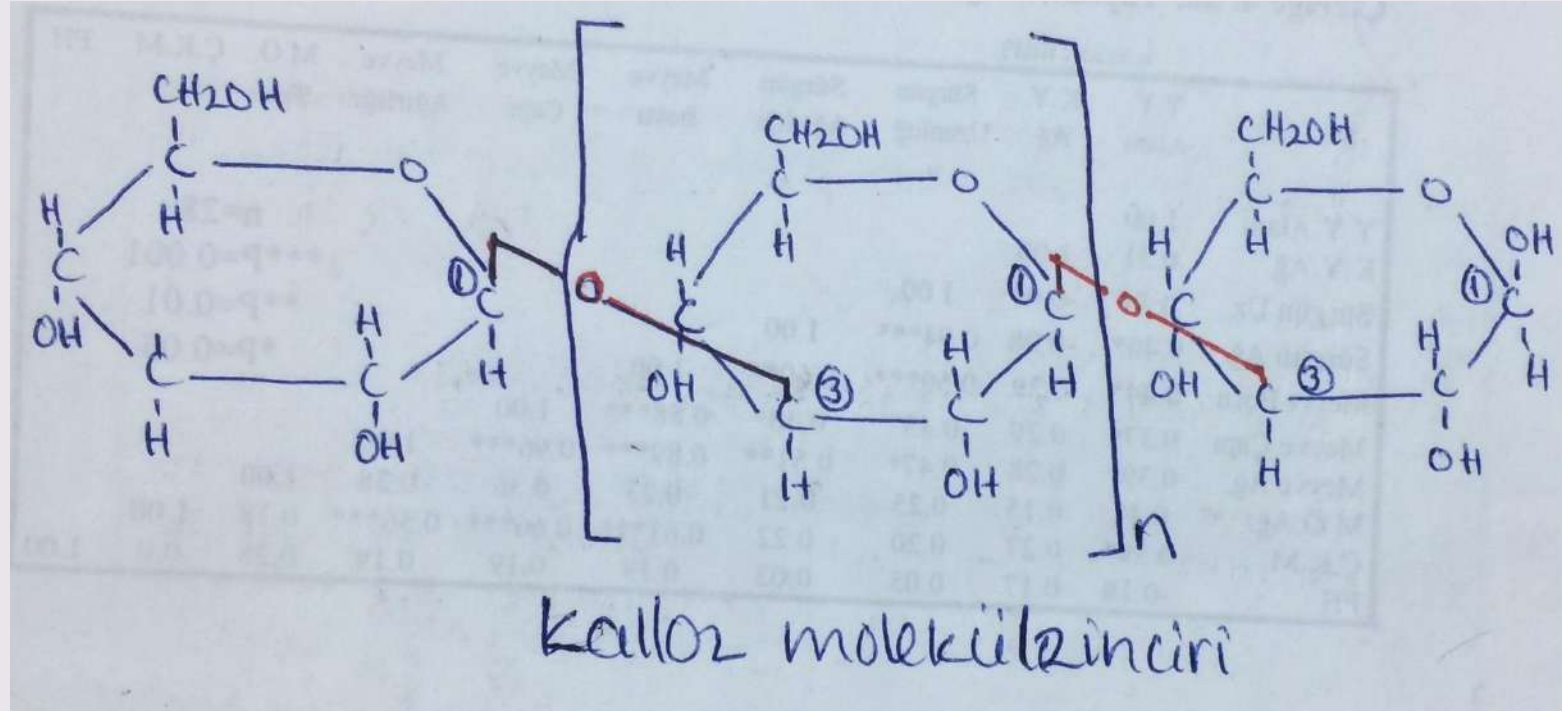
Birçok fungusların hücre duvarlarının mikrofibrillerinin yapısında bulunur. Kitin aynı zamanda omurgasız hayvanların dış iskeletinde de bulunur. Kitin molekülleri uzun ve dallanmış zincir yapıdadır. N-asetil-D-Glikozamşnlerin $\beta 1 \rightarrow 4$ glikozidik bağla bağlanmaları sonucu oluşur.



2.2.1.1.3. Kalloz

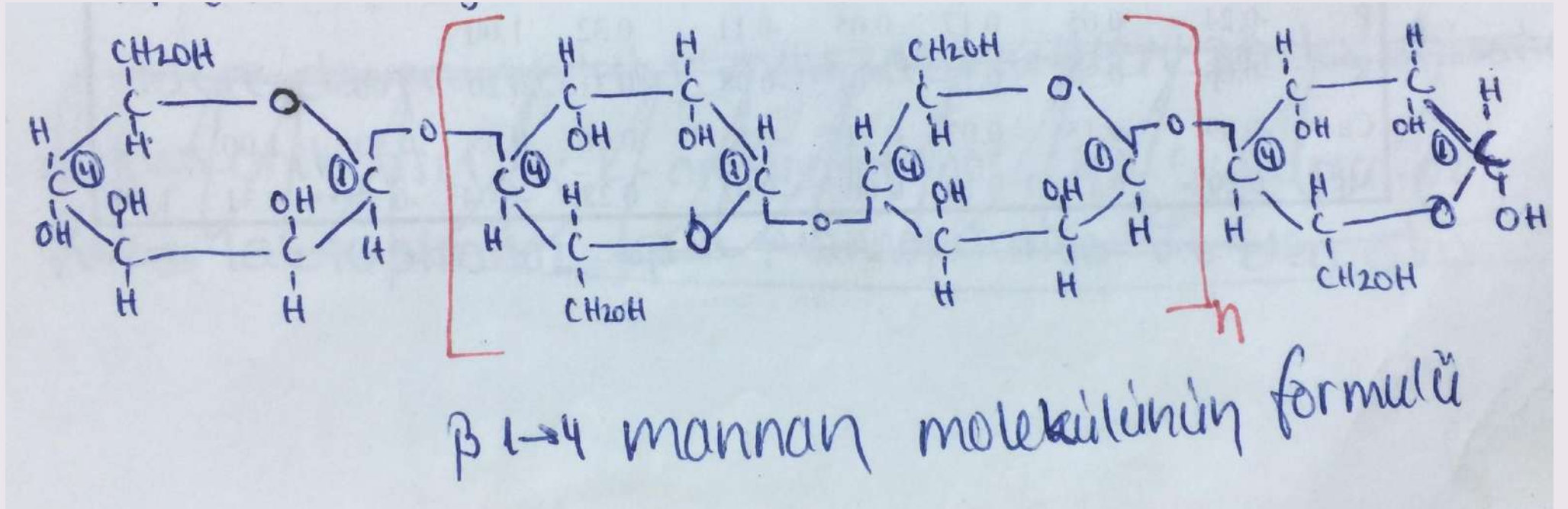
Kalloz molekülü β -D-Glukopiranozların $\beta 1 \rightarrow 3$ glikozidik bağla bağlanmaları sonucu oluşur. Bu polisakkaritler yüksek bitkilerde yaygın olarak bulunurlar. Özellikle floem de kalburlu borularda delikli yüzeylerin yapısında önemlidirler. Zarar görmüş yapıların iyileşme sürecinde üretilirler.

Kallozlar alglerin depo polisakkariti olan glukanolara oldukça benzer.



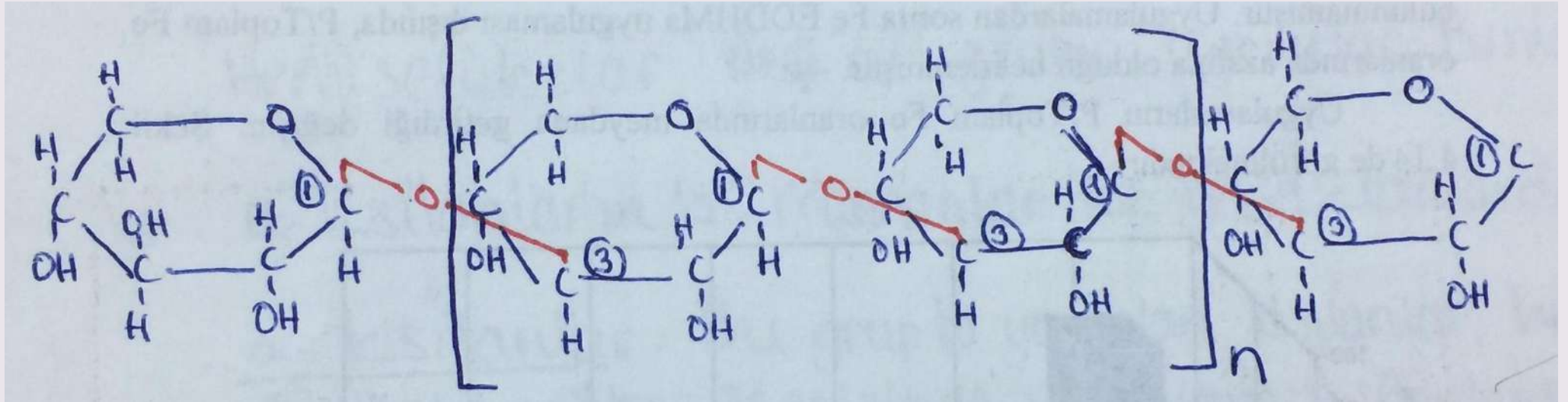
2.2.1.1.4. $\beta 1 \rightarrow 4$ Mannanlar

Bazı yeşil alg türlerinde basit ve uniform şekilde bulunurlar. Hücre duvarının suda çözünmez polisakkaritlerindedir. Dallonmuş yapıda olan mannan D-Mannopiranozların $\beta 1 \rightarrow 4$ glikozidik bağla bağlanması sonucu oluşurlar. $\beta 1 \rightarrow 4$ mannan molekülleri selülozun mikrofibrillerine benzer yapıda mikrofibriller olarak alglerin hücre duvarlarında kümelenmişlerdir.



2.2.1.1.5. $\beta 1 \rightarrow 3$ Ksilan

Hücre duvarında mikrofibrillerin yapısında bulunur. D-Ksiloz moleküllerinin $\beta 1 \rightarrow 3$ glikozidik bağları ile bağlanması sonucu oluşur. Ksilan mikrofibrillerinin iç yapıları selülozun ya da $\beta 1 \rightarrow 4$ mannanların mikrofibrillerinden biraz farklıdır. Ksilan fibrilleri kristal yapıdadır ve heliks görünümündedir.



2.2.2.2. Hücre Duvarı Matriksi Polisakkaritleri

Hücre duvarı matriksi polisakkaritleri 2 alt gruba ayrılırlar. Bunlar, hemiselüloz ve pektinlerdir. Bu gruplandırma onların çözünürlüklerindeki farklılığa göre yapılmıştır. Sıcak su uygulamasının devam ettirilmesiyle hücre duvarından ekstrakte edilen polisakkaritlerin bir grubu pektinlerdir. Diğeri ise oda sıcaklığında 4 M KOH çözeltisiyle ekstrakte edilen polisakkarit grubu olan hemiselülozdur. Her iki grup iki ya da çok sayıda farklı monosakkaritin bağlanmasıyla oluşmuş ve dallanmış yapıdadır. Bu iki grup polisakkaritlerin yapısı farklı bitki grupları için ve farklı duvar yüzeyleri için farklıdır.

2.2.2.2.1. Hemiselüloz

Alkalide çözünen fakat suda çözünmeyen büyük moleküllü polisakkaritler bu grupta toplanmıştır. Hemiselüloz olarak sınıflandırılan polisakkaritlerin biyosentezi hakkında az bilgi vardır. Kepek, saman, odun, tohum ve mısır koçanlarında fazlaca bulunur.

Hemiselülozlar üç gruba ayrılırlar. Bunlar:

- a) Ksilanlar
- b) Mannanlar
- c) Galaktanlar

- a) **Ksilanlar:** Bu grupta yer alan ksilanlar, hücre duvarı polisakkaritleri içerisinde yer alan ksilanlardan yapısal olarak farklıdır. Ksilanlar D-Ksilopiranozun molekülünden oluşmuştur. D-Ksilopiranozlar $\beta 1 \rightarrow 4$ glikozidik bağla bağlanmışlardır. Sert ağaçlarda ksilan farklı şekilde yapılanmıştır. Her 10 D-Ksilopiranoz kökünün 7'sinde 3 karbonlu asetil kökü bulunur. Ayrıca bazı ksilozlarda $\alpha 1 \rightarrow 2$ glikozidik bağı ile α -glukoronik asit bağlanmıştır. Bazı ksilanlarda ise α -L-arabinofuranozlar $\alpha-1 \rightarrow 3$ glikozidik bağla ksiloza bağlanmışlardır. Ksilanlar türlere göre farklı monosakkaritlerden oluşmuşlardır. Ksilanlar hidrolize edildiğinde çoğunlukla ksiloz, arabinoz, glukoronik asit, glukoz, galaktoz oluşur.
- b) **Mannanlar:** Yumuşak odunlarda hemiselülozların ana grubunu oluşturur. Hidrolize olduğunda D-mannoz, D-Glukoz ve D-Galaktoz 3:1:1 oranında olduğu görülür. Mannanın yapısı β -D-Mannopiranoza β -D-Glukopiranoz kökü 3:1 oranında $\beta 1 \rightarrow 4$ glikozidik bağı ile bağlanmıştır. Ayrıca β -D-Glukopiranoz $\beta 1 \rightarrow 6$ glikozidik bağı ile mannoz köküne bağlanmıştır. Ayrıca mannozun 2. karbon atomundaki OH grubuna (bazen 3. C atomundaki OH grubuna) bir asetil kökü bağlanmıştır.
- c) **Galaktanlar:** Hemiselülozların alt grubu olan galaktanlar çoğunlukla arabinogalaktanlardan oluşur. Bunlar az miktarda yumuşak ve sert ağaçlarda bulunurlar. β -Galaktopiranozlar $\beta 1 \rightarrow 3$ glikozidik bağı ile D-Galaktopiranoza ya da L-arabinofuronaza bağlanmışlardır. Arabinogalaktanın bazı hidroksil grubu sülfatlanarak bazı alglerde bulunur.

2.2.2.2.2. Pektinler (Poliuronoidler)

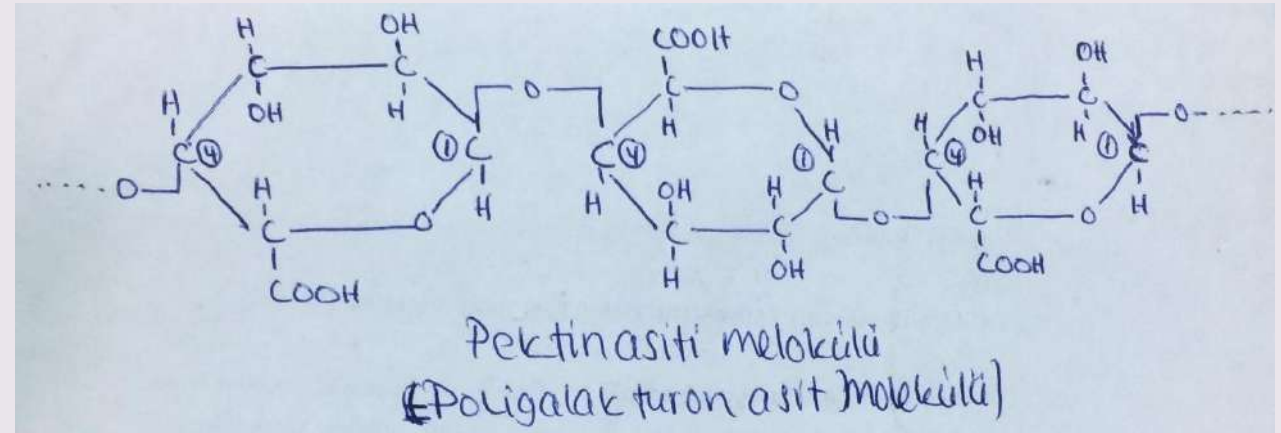
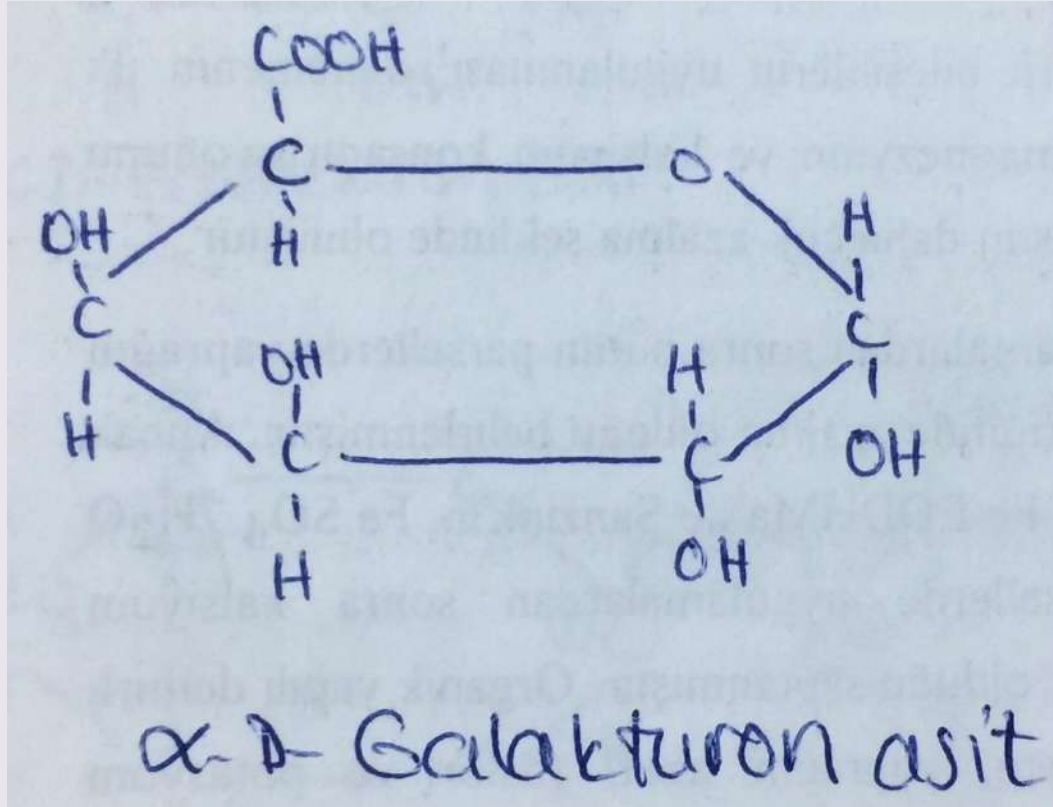
Yüksek bitkilerin genç hücrelerinin primer duvar matriksi selüloza benzemeyen kompleks polisakkaritlerden oluşmuştur. Bunların en önemlisi pektin bileşikleridir. Pektinler bitkilerde yaygın olarak araban ve galaktanlarla beraber bulunmaktadır. Pektin bileşikleri özellikle eki meyvelerin etli kısımlarında, elmada, pancaeda ve havuçta bol miktarda bulunur. Bitki hücre duvarlarında selülozla kombine halde olup bitki hücrelerini birbirine bağlar. Reçellerin kıvamlı olmaları meyvelerde bulunan pektinlerden ileri gelir. Ayrıca sebzeler pişirildiğinde, pektinler sıcak suda çözündüğü için yumuşarlar.

Pektin bileşikleri

1. Pektin asitleri
2. Pektinin
3. Propektin olmak üzere 3 grupta toplanırlar.

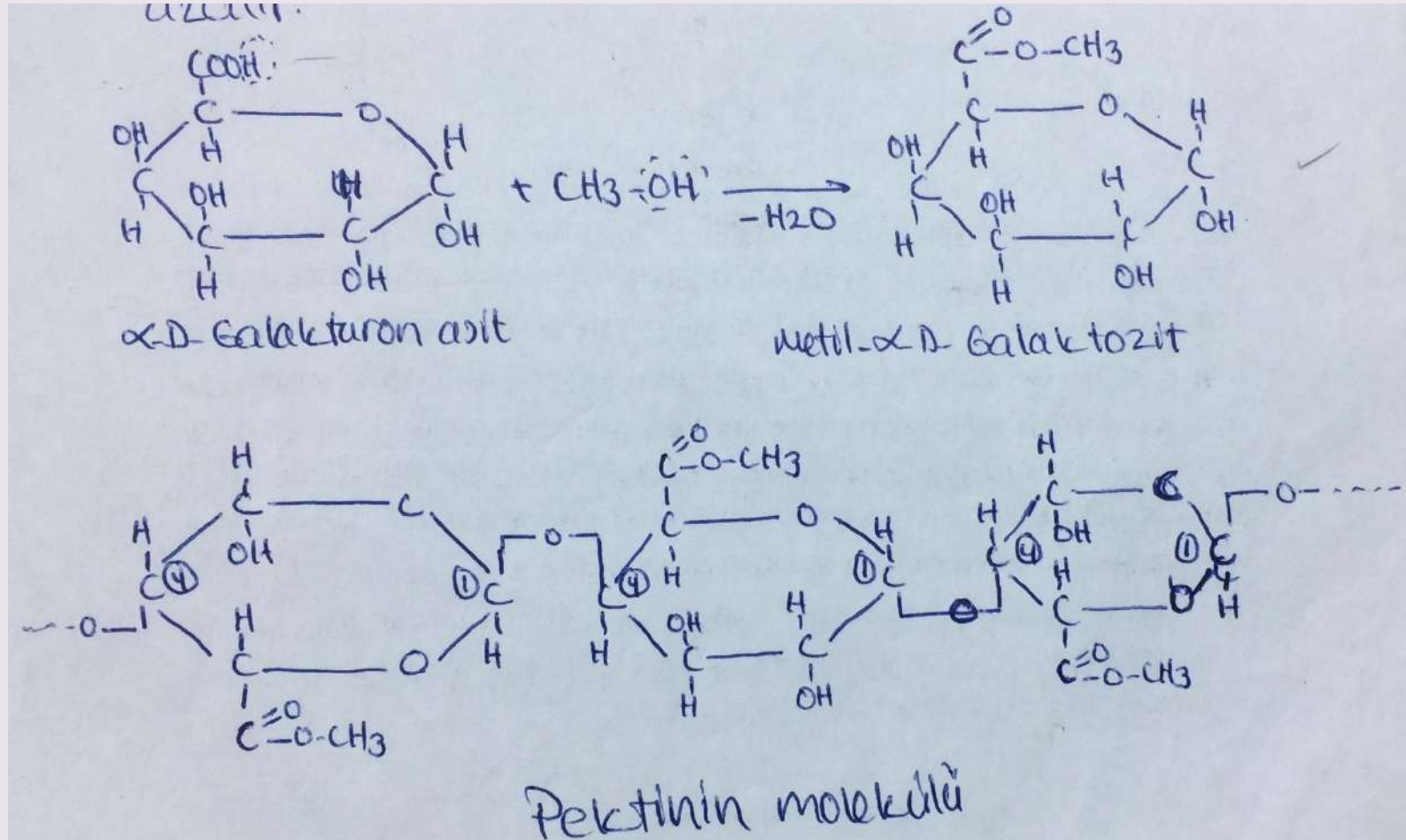
1. Pektin asitleri

Yaklaşık 10-1000 α -Galakturon asidinin $\alpha 1 \rightarrow 4$ glikozidik bağla bağlanması sonucu pektin asidi (poligalakturon asit) oluşur. Dallanmamış düz zincir yapıda olup, kolloidal özelliktedirler. Hücre duvarının orta lamellerinde Ca^{+2} iyonu ile birleşerek Ca-pektin olarak bulunur. Suda çözünür ve Ca^{+2} ile çöktürülebilir.



2. Pektinin

Pektin asitlerinin karboksil gruplarının metil alkolle (CH₃OH) ile esterleşmesi sonucu oluşurlar. Pektinin molekülleri yaklaşık 10-100 adet metillenmiş poligalakturon asidi kökü içerir. Molekül yapı olarak pektin asidine çok benzer. Suda kolayca çözünür. Suda çözünürlük metilleşmeyle artarken, molekülün büyümesiyle azalır.



3. Propektinler

Güç çözünebilen pektin bileşikleri bu grupta toplanır. Yaklaşık 1000 adet metillenmiş galakturon asidi kökünden oluşur. yeşil ve oldunlaşmamış meyvelerde fazlaca bulunur. Propektin esas olarak hücre duvarlarında lokalize olmuştur. propektin ham meyveye katı ve sert bir özellik verir. Meyveler olgunlaşma sürecinde meyvede bulunan protopektinler pektinaz enzimiyle pektinine parçalanır ve böylece meuve yumuşar ve olgunlaşır.

ENZİMLER

- Giriş
- Enzimler ve katalizörler
- Enzimlerin isimlendirilmesi
- Enzimlerin etki mekanizması
- Enzimlerin yapısı
- Enzimler ve prostetik gruplar
- Enzimlerin sınıflandırılması
- Önemli koenzim ve prostetik gruplar
- Enzimlerin bitkide buldukları yerler ve dağılımları
- Aktivatorler, İnhibitörler ve enzim inhibisyonu
- Allosterik enzimler
- Enzim sistemleri

Yaşayan organizmaların en önemli karakteristiği, hücrelerde cereyan eden kimyasal tepkimelerin olağanüstü bir düzen içerisinde sürmesi ve bunların kontrol edilmesidir. Herhangi bir hücrede belli bir zamanda pek çok tepkime cereyan etmekte ve bir karışıklık görülmemektedir. Söz konusu tepkimelerin yönü ve hızı hücrede sürekli kontrol altındadır. Tepkimeler hiçbir duraklama göstermeksizin birbirlerini izler.

Her tepkime yeni bir tepkimeye başlangıçtır. Hücrede cereyan eden tepkimelerin düzenli bir şekilde sürmesi hücrede bulunan ve enzim adı verilen bileşiklerin yardımıyla olup. Enzimlerden yoksun hücrelerde hemen hemen hiçbir kimyasal tepkime cereyan etmez. Enzimler hangi tepkimelerin hangi sıra içerisinde, nasıl ve ne şekilde cereyan edeceklerini sürekli kontrol altında bulundurlar.

Örneğin bitki köklerinde klorofil bulunmaz. Bu olgunun temel nedeni kökte klorofil sentezi için gerekli olan enzimin bulunmamasıdır. Bunun gibi morfolojik yönden büyük farklılık gösteren bitkiler aleminde ki bitkiler arasında enzimlerin çeşidi, miktarı ve aktivitesi yönünden büyük farklılık vardır.

Günümüzde enzimler için tüm araştırmacılar tarafından kabul görmüş bir tanıma sahip değiliz. Haldane isimli araştırıcı enzimi “Yaşayan organizmalarda oluşan çözünebilir, koloidal organik katalizör” olarak tanımlamış ve bu tanım oldukça fazla ilgi toplamıştır. Enzimlerin tanımlanmalarından çok onların fiziksel ve kimyasal özellikleri, sınıflandırılmaları, aktiviteleri vb hususlar üzerinde bilgi edinilmesi çok daha önemlidir ve bu şekilde enzimler daha iyi anlaşılabilir.

2.1. Enzimler ve katalizörler

Katalizörler “ Yapılarında bir değişme veya parçalanma göstermeksizin kimyasal tepkimelerin hızı üzerine teki yapan” bileşiklerdir. Kimyasal tepkimelerin hızını olumlu yönde etkileyen katalizörler yanında olumsuz yönde etkileyen katalizörler de vardır. Katalizörler yalnızca belirli ve tek bir kimyasal tepkime üzerine etki yaparlar ve tepkimenin sonunda tepkimenin başlangıcındaki miktarlar kadar ortamda bulunurlar.

Enzimler tamamen değilse bile büyük ölçüde katalizörlerin özelliklerini gösterirler. Enzimlerin “yaşayan hücrelerde oluşan organik katalizörler” şeklindeki tanımını yaygın bir şekilde kabul görmüştür. Olağanüstü az miktarları kimyasal tepkimelerin hızını olağan üstü bir düzeyde arttırmaktadır. Her enzim belli ve özellikle kimyasal tepkimeler üzerine etkilidir.

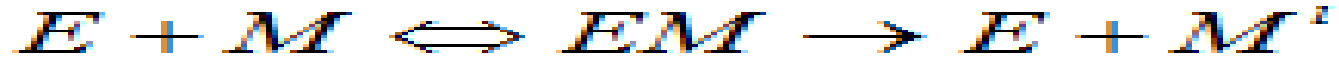
Enzimlerle katalizörler arasındaki başlıca ayrım şu şekilde özetlenebilir:

a) Tepkime anında enzim moleküllerinin bir bölümü etkin olmayan bir duruma geçer veya parçalanır. Katalizörler tepkimenin sonunda tepkimenin sonunda tepkimenin başındaki miktarlar kadar ortamda kalır.

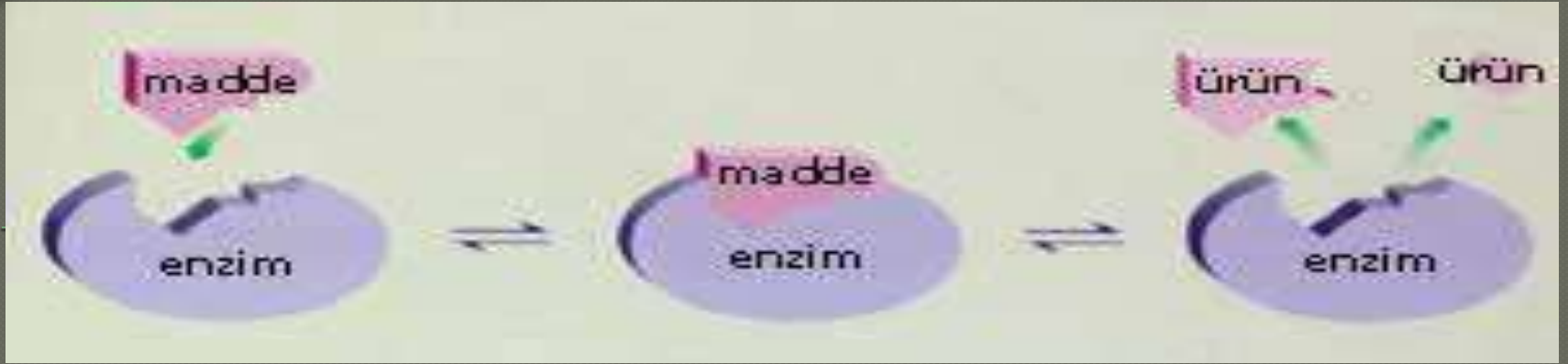
b) Tepkimenin hızı her zaman ortamda bulunan enzim miktarı ile ilgili değildir. Katalizörlerde ise miktar ile tepkimenin hızı yakından ilgilidir.

2.2. Enzimlerin isimlendirilmesi

Enzimler etki yaptıkları maddelerin (substratların) sonlarına (aş) eki getirilmek suretiyle isimlendirilirler. Örneğin selülozu parçalayan enzime selülas, lipoidleri parçalayan enzimlere lipas enzimi denmektedir. Kimi hallerde enzimlere verilen isimler enzimlerin yaptıkları işi gösterir. Örneğin bir maddeden ötekine hidrojen atomlarının taşınmasına yardım eden enzimlere de dehidrogenas enzimleri denir.



Enzimlere üzerinde etkin yörelerin bulunduğu kabul edilmektedir. Madde parçalanmadan önce madde kendi büyüklüğüne uyan enzimin etkin yöresine girerek yerleşmekte ve bir ara bileşiği oluşturmaktadır (Şekil 2.1). Daha sonra şekilde de gösterildiği gibi madde parçalanmaktadır.



Şekil 2.1. Enzim ile madde arasındaki tepkimenin şematik görünümü.

Enzim ile madenin yukarda açıklandığı şekilde birleşmesi önleyicilerin enzim üzerindeki etkileriyle dolaylı olarak da kanıtlanmıştır.

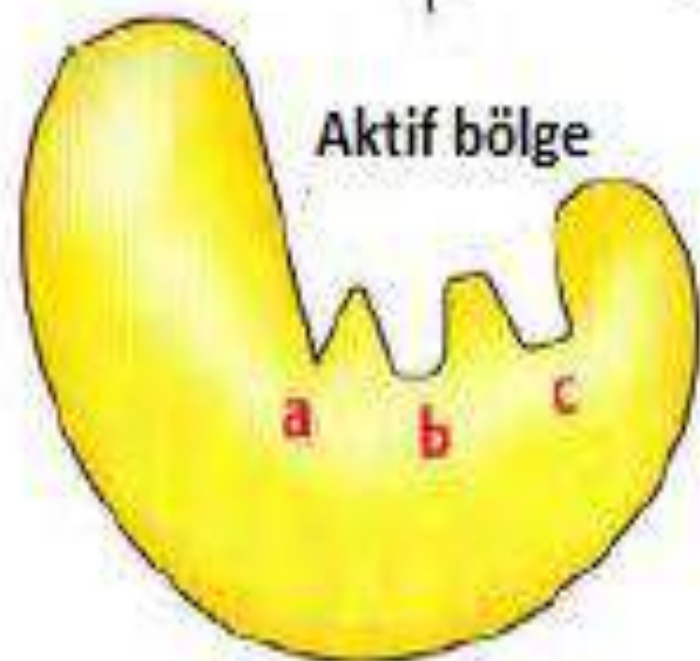


Substrat

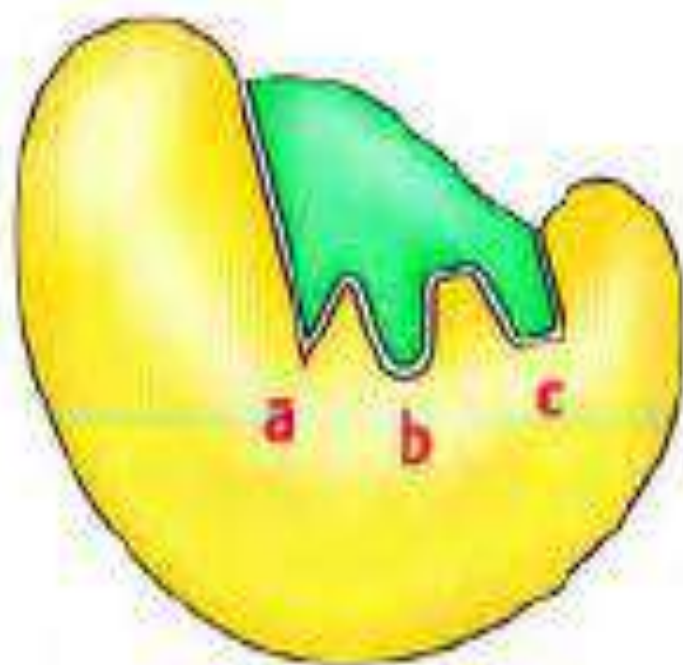
+



Aktiv bölge



Enzim



ES Komplex

A- ANAHTAR KİLİT MODELİ

Substrat

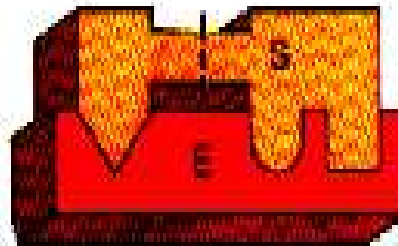


Active site



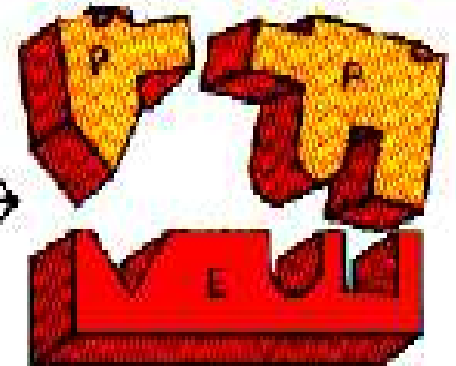
Enzyme
 $E + S$

Enzim substrat
kompleksi



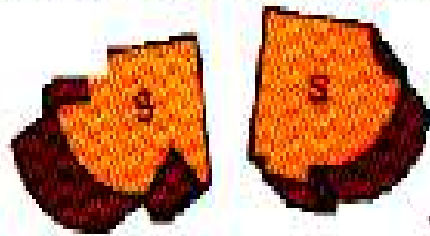
$E - S$

Ürünler



$E + P$

B- İNDUKLENMİŞ UYUM MODELİ



Active site

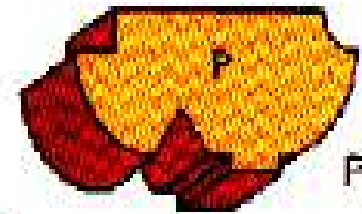


Aktif merkez esnek

Enzim substrat
kompleksi



Değişmiş aktif merkez



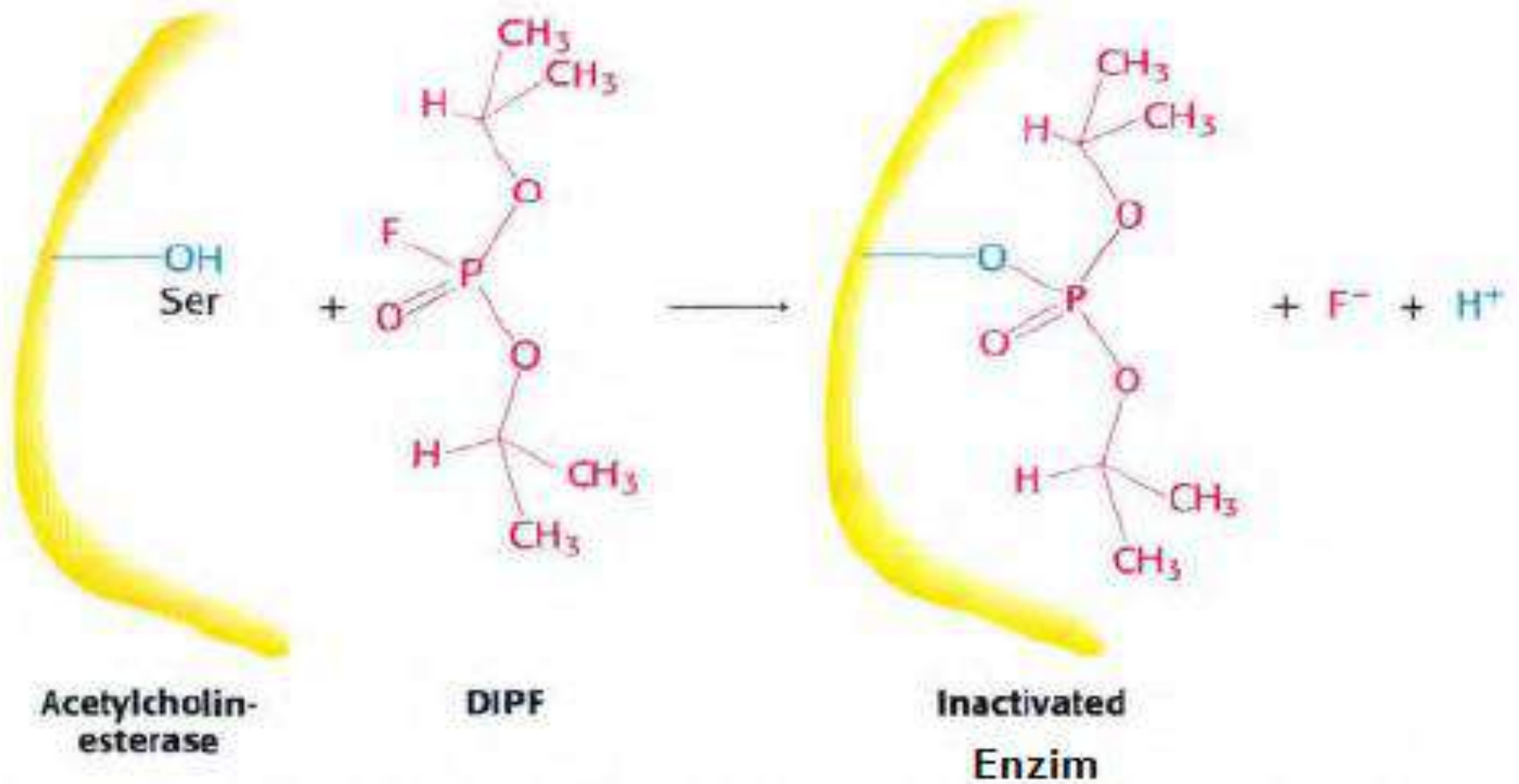
Product

Aktif merkez esnek

● Enzimin etkinlik göstereceği maddeye özdeş yapı gösteren önleyiciler, enzimin etkin yöresine madde gibi girerek yukarda açıklandığı gibi bir ara bileşığı oluşturmaktadır. Ancak böyle geriye dönüşü olmayan tepkime sonucu enzim etkinliğini yitirmekte ve aşağıda formüle edildiği gibi tepkimenin son ürünleri oluşmamaktadır.



Örneğin suksunik dehidrogenas enziminin katalizör olarak görev yapması sonucu suksunik asit fumarik aside dönüşmektedir. Malonik asit de kimyasal yapı bakımından suksunik aside büyük benzerlik gösteren bir önleyicidir. Malonik asidin ortamda bulunması halinde (Şekil 2.2) suksunik dehidrogenas enziminin etkin yöresine suksunik asit yerine önleyici malonik asit girmekte, enzim etkinliği durmakta ve tepkime ürünleri oluşmamaktadır. Ancak ortamda suksunik asidin çok fazla bulunması halinde malonik asidin önleyici etkisi büyük ölçüde giderilmektedir.



Şekil 2.2 diisopropylphosphofluoridate (DIPF) önleyici (inhibitör) etkisinin görünümü

2.5. Enzimlerin Yapısı

1926 yılında Sumner isimli araştırmacının üreas enzimini sentetik olarak elde temsinden sonra enzimlerin yapıları daha açıklıkla anlaşılabilmiştir. Bugün genellikle kabul edildiği gibi enzimlerin tümü asal olarak proteindir. Bu arada kimi enzimler protein moleküllerine bağlı protein olmayan maddelere de sahiptir. Bu durumda yapıları yönünden enzimler iki grup altında toplanabilir. Bunlar;

a) Yapıları basit protein olan enzimler,

b) Protein molekülüne bağlı protein olmayan maddeleri de kapsayan enzimlerdir.

Yapıları bakımından basit protein olan enzimler üreaz, amilas ve papain gibi hidrolitik Hidrolazlar enzimlerdir.

Yükseltgenme ve indirgenme enzimleri ikinci gruba girer.

İkinci gruba giren enzimlerde protein özelliğinde olan ve yalnızca amino asitlerden oluşan taşıyıcı kısma apoenzim, buna bağlı ve fakat protein özelliğinde olmayan yani amino asitlerini kapsamayan kısma prostetik grup adı verilir. Protein özelliğinde olan taşıyıcı kısma, apoenzime, bağlı olan prostetik gruba kimi enzimlerde mineral maddeler oluşturmaktadır. Yapılan araştırmalar prostetik grubu oluşturan mineral maddelerin enzimden ayrılmasıyla enzimin aktivitesini yitirdiğini ortaya koymuştur.

Böyle enzimlerde prostatik grubu oluşturan mineral maddelere aktivatör adı verilmektedir. Bakır, demir, mangan, çinko, kalsiyum, potasyum ve kobalt aktivatör olarak görev yapar. Anılan elementlerin, enzimi maddeler bağına inanılmıştır (Calvin 1954, Klotz 1954).

Kimi enzimlerde apoenzime bağlı prostatik grubu organik özellikteki maddeler oluşturmuştur. Organik özellikteki prostatik gruba kofaktör veya koenzim adı verilmiştir. Genel olarak kofaktör veya koenzim maddeye verilen veya maddeden alınan atom gruplarının taşıyıcısı olarak görev yaparlar. Protein özelliğindeki aponezim uzaklaştırılması halinde enzim aktivitesini büyük ölçüde yitirir.

Koenzimler proteinlere çok gevşek bir şekilde bağlanırlar. Bu şekilde değişik proteinlere koenzimlerin bağlanmaları sonucunda çeşitli enzimler oluşur. Burada işaret edilmesi gerekli önemli bir nokta da kimi organik özellikteki prostatik grupların yani koenzimlerin vitamin olmalarıdır. Koenzimleri oluşturan vitaminler bitkilerde sentezlenmelerine karşın memeli hayvanlarda sentezlenmemektedir.

Enzimlerin sınıflandırılmasına benzer şekilde koenzimler ve prostatik gruplar da kendi tepkime tiplerin göre sınıflandırılırlar. Yükseltgenme - indirgenme tepkimeleri ile transfer tepkimelerine ve son olarak liyas ve ligas tepkimelerine katılan koenzimler ve prostatik gruplar bilinmektedir. Apo enzimlerin çok çeşitli ve fazla sayıda olmalarına karşın koenzimler ve prostatik grupların sayısı azdır.

Bir başka deyişle koenzimler ve prostetik gruplar çok sayıda çeşitli APO ENZİMLERLE birleşmişler ve tepkimeleri bu şekilde sürdürmüşlerdir.

d. Koenzimler ve prostetik gruplar

Enzimlerin çoğu bir protein kısım (= apoenzim) ile protein tabiatında olmayan bir komponentten (prostetik grup veya koenzim) oluşurlar.

Yalnız hidrolazlar gibi basit yapılı enzimler sadece proteinden oluşurlar.

Bunlarda reaktif kısım, protein tabiatında olmayan prostetik grup yerine substratla reaksiyona giren çeşitli amino asitlerinin fonksiyonel grupları tarafından oluşturulurlar. Sadece proteinden oluşmayan enzimlerde prostetik grup veya koenzim reaktif kısmı oluşturur.

Prostetik grup veya koenzim tek başına reaksiyonu katalize demezler. Ancak protein komponenti ile sıkı bağlanmayla substratı aktive etme yeteneğindedirler. Substrat için spesifite burada protein komponenti tarafından belirlenir. Aynı prostetik grup veya aynı koenzim, bağlandıkları proteine göre çok çeşitli substratlarla reaksiyona girebilirler.

Bu şekilde sitokromoksidaz enzim kompleksinde Fe içeren bir prostetik grup olan hem (Häm) moleküler oksijeni indirgeyebilir; aynı prostetik grup “katalaz” enzim kompleksinde H_2O_2 'in redüksiyonunu katalize eder. Prostetik grup koenzime göre proteine daha sıkı bağlanmıştır. Fakat her iki enzim komponenti arasındaki esaslı fark, koenzimin enzimatik reaksiyonlar sırasında bir aponzimden diğerine göç etmesidir;

bunun enzimatik etkinliği de buradan kaynaklanır. Buna karşılık prostetik grup reaksiyon esnasında enzim proteini üzerindeki yerini değiştirmez.

2.3. Enzimlerin Sınıflandırılması

- Enzimlerin sayısını tahmin etmek bile güçtür. Yer yüzünde 10^6 (1 milyon) kadar bitki ve hayvan türünün bulunduğu kabul edilmektedir. Her bir türde 1000 kadar protein bulunduğu varsayılırsa yeryüzünde toplam 10^9 (1 milyar) dolayında protein var demektir.

Proteinlerin çoğunluğu ise enzimleri oluşturmaktadır. Delbrück'e (1963) göre bir bitki hücresinde 1000 kadar değişik enzim bulunmaktadır. Sayıları bu kadar fazla olan enzimler üzerinde doğru bilgi sahibi olabilmek için bunların sistematik şekilde sınıflandırılmalarına gereksinme vardır. Uluslar arası Biyokimya Birliği 1961 yılında enzimlerin sınıflandırılması için çoğunlukla kabul görmüş bulunan bir düzenleme önermiştir.

Buna göre enzimler temelde 6 sınıf altında toplanmaktadır. Bu sınıflara bağlı gruplar ve alt gruplar bulunmaktadır. Alt gruplarda ise tek tek enzimler yer almaktadır.

Enzimlerin sınıflandırılmasında ana sınıfın karakteristiğini enzim tarafından katalize edilen kimyasal tepkime oluşturmaktadır. Örneğin oksidoredüktas, hidrolas, transferas, izomeras, vb gib ana sınıfların karakteristiğini enzimin etkilediği maddenin (substratın) yapısı oluşturur.

Grup ve alt gruplar ise tepkimelerin oluşması için gereksinme duyulan özel kimyasal maddelere göre saptanır. Örneğin aşağıdaki formülde görüldüğü gibi enzimatik olarak etil alkol asetaldehide yükseltgenir. NAD (Nikotinamid Adenin Dinükleotid) daha sonra açıklanacağı (Bkz.s 56) gibi bir koenzimdir.



Etilalkol

Yükseltgendi

İndirgendi

Formülde gösterilen enzimatik tepkime NAD hidrojen alırken etil alkol hidrojen yitirir. Bir başka deyişle anılan tepkime yükseltgenme-indirgenme söz konusudur. Etil alkol hidrojen yitirip yükseltgenirken, NAD hidrojeni alarak indirgenir. Şu halde tepkime rol oynayan enzim bir yükseltgenme-indirgenme enzimidir ve bu enzimin ana sınıfı "Oksidoredüktasdır".

Tepkimedede enzimin etki yaptığı madde ya da etkilenen maddenin kimyasal grubu bir alkol grubudur. Bu grup “H verici” olarak görev yapar. O nedenle enzimin grubunu hidrojen verici “alkol” oluşturur. Hidrojen alıcı olarak görev yaptığı için enzimin alt grubunu da NAD oluşturur.

Bir enzimi tam olarak karakterize edebilmek için önce etki yapılan madde söylenir.

Daha sonra alıcı durumundaki molekülün adı ve son olarak da tepkimenin tipi söylenir. Örneğin glutamin asidinden bir amino grubunu pirüvik aside aktaran enzim”Glutamin asidi-pirüvik asit-aminotranferas” şeklinde adlandırılır. Hidrolaslar-da önce madde adı söylenir ve buna “hidrolas” sözcüğü eklenir. Örneğin ”Sakaroz-hidrolas” (Sakkaras) enzimi şeklinde ifade edilir.

Uluslar arası Biyokimya Birliği tarafından önerilen ve genel kabul gören enzimlerin sınıflandırılması Çizelge 2-1 de sunulmuştur. Çizelgeden anlaşılacağı gibi enzimler 6 ana sınıfa ayrılmış ve bunların grup ve alt gruplarından bazı önemlileri gösterilmiştir.

Ana Sınıf	Grup	Alt Grup
Oksidoredüktas	Alkol	NAD
a) Dehidrogenazlar b) Oksidazlar c) Oksijenazlar	Aldehit Amino bileşiği	Sitokrom O ₂
Transferas	Fosforil bileşiği	Alkol (şeker) Amino bileşiği Karboksil bileşiği
	Alkil bileşiği Glikozil bileşiği	
Hidrolaz	Ester bağı ----- Glikozit bağı Peptid bağı	Karboksilester Fosfoester
Liyaz	C-C bağı ----- C-O bağı C-N bağı	Karboksil grubu Aldehid grubu
İzomeraz	Intramoleküler Oksidoredüksiyon ----- Intramoleküller grup aktrılması	Aldoz→Ketoz Enol bileşiği→Keton bileşiği

Oksidoredüktas ana sınıfına; etki yapılan maddeden hidrojen, oksijen veya elektronların alınmasını ya da verilmesini sağlayan tüm enzimler girer. Bu enzimler hücre metabolizmasında temel işlevleri yaparlar. Enzimatik faaliyet sonucu maddeden hidrojenin ayrılmasına “dehidrosyan” denir. Bu işi yapan enzimlere “dehidraslar” ya da “dehidrogenazlar” denir. Dehidrogenazlar Aerobve anaerob dehidrogenazlar olmak üzere 2 alt gruba ayrılır.

Burada örnek olarak katalas ve peroksidaz enzimleri ele alınabilir. Peroksidaz enzimi herhangi bir maddeden hidrojeni hidrojen peroksit (H_2O_2) ya da başka bir peroksit bileşimine aktarabilir.

Şekil...

Buna karşılık bir hidrojen peroksit (H_2O_2) molekülü, katalas enzimi için etki yapılan bir madde ve aynı zamanda hidrojen alıcı bir madde olarak görev yapar. Katalas ise anılan tepkimeye özgü bir enzimdir. Bu açıklamalardan da görüldüğü gibi gerek Peroksidaz ve gerekse Katalas enzimleri bitkisel metabolizmada hidrojen peroksidi (H_2O_2) suya parçalamaktadır.

Şekil

Anaerob dehidrogenas enzimleri ise etki yaptıkları maddedeki H atomlarını bir keonizme ya da prostatik gruba aktarırlar. Buna örnek olarak elma asidinin oksalasetik aside dehidrasyonu (yükseltgenmesi) gösterilebilir. Formülden görüldüğü gibi koenzim NAD^+ elma asidinden 2 hidrojen alarak oksalasetik asidin oluşmasını sağlar.

● Şekil...

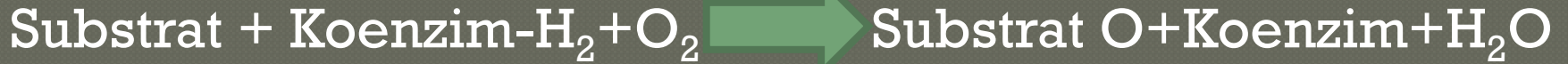
Oksidaslar da aynen maerob dehidraslar gibi H atomlarını oksijen molekülüne aktarırlar.Oksijenler, oksidasların tek hidrojen tutucusudur. Oksidaslar çoğu kez bir enzim zincirinin sonunda bulunurlar ve burada terminal yükseltgenme denen olayı, yani solunum metabolizmasından gelen hidrojenin oksijene bağlanarak suyun oluşmasını sağlar. Bitkilerde yaygın şekilde bulunan polifenoloksidalar, askorbik asit-oksidas ve sitokromoksidas oksidaslara geren enzimlerdir. Alınan bu enzimler ağır metal içerirler.

Oksigenaslar, oksijeni hidrojene değil başka bir maddeye bağlayan enzimlerdir.

Çoğunlukla tepkime içerisinde indirgenmiş bir koenzim de yer alır.

Anılan enzimler sayesinde oksijen molekulunden (O_2) bir atom o maddeye bağlanır ve diğer atom O ise koenzimin hidrojeni ile tepkimeye gererek suyu oluşturur (Hayaishi 1962).

Şekil

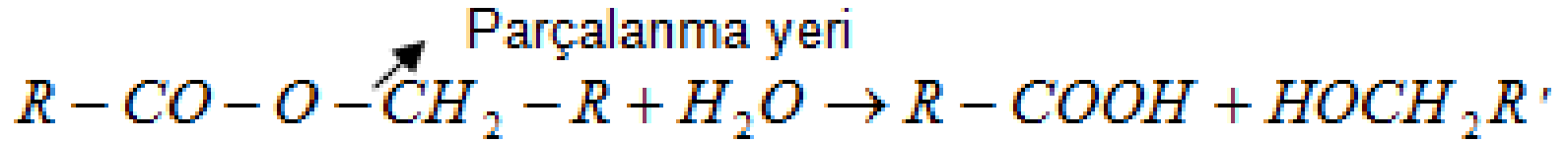


Enzimler içerisinde ikinci ana sınıfı oluşturan transferas enzimleri (fosforil, amino, acil, alkil, glikozil vb) atom gruplarını bir molekülden diğerine aktarırlar. Örneğin bir koenzim alan ATP'nin (Adenozin trifosfat'ın) bir fosforil grubu, aşağıda görüldüğü gibi, glikoza aktarılmaktadır.

Söz konusu fosforil grubu, P, glikozun bir alkolik hidroksil grubu ile tepkimeye girer. Bu tepkimenin oluşması ATP-glikofosfo-transferas adı verilen enzim sayesinde oluşur. ATP deki fosforil grubunun şekere aktarılması çok sık görülen bir olgudur. Bu işlevi yapan enzimeler genelde “kinas” olarak isimlendirilir. Bu nedenle yukarıda verilen örnekte enzim “glikokinas” olarak da adlandırılır.

● Şekil

Enzimlerin bir başka ana sınıfını oluşturan hidrolaslar; ester bağlarını, glikozid bağlarını ve peptid bağlarını hidrolitik olarak parçalarlar. Serbest kalan her iki bağlantı yerine su molekülünün H ve OH radikalleri bağlanır. Hidrolaslar sayesinde nişasta ve selülozun uzun zincirleri parçalanır. Aynı şekilde yumurta akı maddelerinin peptid bağları ve lipidlerin ester bağları hidrolaslar ile hidrolitik parçalanmağa uğrarlar. Aşağıdaki formülde bir karbonksilesterin hidrolitik parçalanması gösterilmiştir. Bu tepkimede rol oynayan enzim



bir karboksilester-hidrolastır,

Hidrolaslara; esteraslar, lipaslar, peptidaslar, glikozidaslar, ribonükleaslar ve amilaslar dahildir.

Liyaslar, kimyasal baları parçalayan enzimlerdir. Aşağıdaki formülde gösterildiği gibi maddedeki C-C bağı koparılır ve karboksil grubu parçalanır. Tepkime de dekarboksilas enzimi görev yapar. O nedenle cereyan eden bu tepkimeye dekarboksilasyon adı verilir.

C-O liyaslara; suyu maddeden ayıran enzimler (hidrotaslar) girer. Aşağıdaki formülde gösterildiği şekilde elma asidinden (malat) bir molekül su çıkarıldığı zaman fumarik asit (fumarat) oluşmaktadır. Tepkimeye görev yapan enzime fumaras enzimi denir. Maddeye ve oluşan tepkimeye göre isimlendirilmesi durumunda söz konusu enzim malat – hidro - liyas şeklinde isimlendirilebilir.

Enolas enzimi; suyu parçalamak suretiyle bir enol formunun oluşmasını sağlayan bir hidro-liyaseenzimidir. Aşağıdaki formülden de görüldüğü gibi 2-fosfogliserat'ta bir molekül su enolas enzimi
şekil

Enzimlerin bir başka an sınıfı olan izomeraslar; madde molekülü içerisinde atomların yerlerini değiştirmek suretiyle etki yaparlar. Bu yer değişimi bir yükseltgenme-indirgenme tepkimesini de içerebilir. Fruktozun bir glikoza dönüşmesi buna iyi bir örnek oluşturur. Aşağıdaki formülde de gösterildiği gibi bir molekülün izomerizasyonu, bir molekül grup değişimi şeklinde de oluşabilir.

● şekil

Enzimlerin bir başka ve sonuncu ana sınıfını oluşturan Ligaslar; iki molekül arasındaki bağlantıyı sağlarlar. Bu bağlantı için enerjiye gereksinim duyulur. Örneğin bu enerji, bir koenzim olan ATP'nin parçalanmasından elde edilir. ATP parçalandığı zaman çıkan enerjiden yararlanarak iki molekül birleşmesi gerçekleştirilir. Bu özelliği nedeniyle ligaslara sentetaslar da denir. Gerçekleştirilen bağlantının çeşidine göre (Bkz. Çizelge 2-1) ligaslar değişik gruplara ayrılır.

● Şekil

Formülde NH_3 'ın bir amino asidine bağlanması ve bir asitamidin oluşması gösterilmiştir. Bu şekilde ilşlev yapan enzimlerden birisi de glutaminsentetas enzimidir. Anılan enzim NH_3 ile glutamin asidini birleştirerek glutaminin oluşmasını sağlar. NH_3 ile glutamin asidini birleştirerek glutaminin oluşmasını sağlarlar.

Karboksilaslar da ligaslara dahildir.
Karboksilaslar CO_2 in asimlasyonunda
görev yapan ribulozdifosfatkarboksilas
ve fosfoenolpiruvatkarboksilas
karboksilaslara dahil enzimlerdir.

Yukarıda verilen bilgilerden de
anlaşılacağı gibi enzimlerin
isimlendirilmesi yöntemi açık olmakla
beraber sonuçta alışılmamış biçimde
uzun isimler karşımıza çıkmaktadır.

Geçmişte yaygın şekilde kullanılmış bulunan ve hatta günümüzde de kullanılan enzim adları hatalıdır. Örneğin bitki fizyolojisi alanında çok kullanılan fosfatas, fosforilas, katalas ve enolas ile hayvan fizyolojisi alanında tanınmış enzimi anorganik fosfatı parçalayan bir hidrolastır. Bu enzimde ana sınıf; hidrolas, grup; ester ve alt grup ise fosfomonoesterdir. Fosforilas enzimi, inorganik fosfatı bir glikoz zinciri üzerine naklederek glikoz fosfatı parçalar. Aslında bu enzimin, 1,4-glikanortofosfat-glikoziltransferas şeklinde adlandırılması gerekir.

Özet olarak enzimlerin sınıflandırılması ve adlandırılması, enzim molekülünün yapısına göre değil, enzimin oluşturduğu kimyasal tepkimenin çeşidine göre yapılır. Enzimlerin yapı olarak farklılık göstermesi değil oluşan tepkime önem taşır.

Önemli enzim ve prostatik gruplar

1. Oksidoredüktazlar

Oksidoredüktazların en önemli koenzimleri

- a) Nikotinamid-adenin –Dinükleotidler (NAD)
- b) Nikotinamid-Adenin-Dinükleotid-fosfat (NADP)

Prostatik grupları

a) Flavinnükleotidler

- flavinmononükleotid (FMN)
- flavin-adenin dinükleotidler (FAD)

b) Sitokromlar

2. Transferazlar

Koenzimleri:

- a) Adenozin-tri-fosfatlar (ATP)**
- b) Üridin-tri-fosfatlar (UTP)**
- c) Stidin-tri-fosfatlar (CTP)**
- d) Koenzim A (CoA-SH)**
- e) Tetrahidrofolikasidi**

Prostatik grupları

a)Biyotin

b)Pridoksal fosfat

3. Liyazlar

Prostatik grup

Tiamin-piro fosfat

Tiaminpirofosfatın enzimatik etkinliği,
bir aldehiti ekleyebilme
yeteneğinden kaynaklanır.

Bu şekilde bağlanmış aldehide “aktifleştirilmiş aldehid” denir ve aldehid, tiazol halkasına bağlanır. Tiaminpirosfosfatın katıldığı en önemlitepkime dizisi oksidatif dekarboksilasyon’dur.

2.6. Enzimlerin bitkide buldukları yerler ve dağılışıları

- Yaşayan hücrelerde metabolik olaylar sonucu oluşan enzimlerin kökenleri hakkında bilgiler yeterli düzeyde değildir. Yapılan çalışmalar (Beadle 1946 ve Horowitz 1947) enzimlerin birleşmelerinin hücrelerde bulunan kromozomlardaki genel tarafından kontrol edildiğini kesin bir şekilde göstermiştir. Pek çok enzimlerin, hücrelerde sitoplazmik parçacıkları ile ilişkili olduğu, kloroplastlarda enzim konsantrasyonunun yüksek bulunduğu saptanmıştır. Hücre çekirdeğinde enzimlerin durumu üzerindeki bilgiler yeterli değildir. Ancak hücre çekirdeğinde deoksiribonükleas enziminin bulunduğu saptanmıştır. Bu enzim deoksiriboz nükleik asidin (DNA) parçalanması anında katalizör görevi yapmaktadır.



Enzimler yaşayan hücre içerisinde düzenli (üniform) bir şekilde dağılmamışlardır. Kimi enzimler, örneğin solunum ile ilgili olanlar, yalnız yaşayan hücrelerde bulunur. Başka kimi enzimler bitkinin belli organ ve dokularında dağılmış olarak bulunabilir. Pancar yapraklarında sakkaras, maltas ve amilas enzimleri; pancar sapında sakkras, emülas, inülas ve emülsin enzimleri; kökte ise amilas, inülas ve emülsin enzimlerinin bulundukları saptanmıştır. Enzimlerin miktarı bakımından imlenen bir tohum, bitkinin öteki organlarına oranla en varsıldır. Bu yüzden enzimler üzerindeki araştırmalarda çoğunlukla imlenen tohumlar kullanılır.

Bakteri ve mantar hücreleri de enzimlerce varsıldır. Bu yüzden ki bakteri ve mantarlar sahip oldukları enzimlerle üzerinde buldukları maddeleri hidrolize ederek parçalarlar. Gereği halinde bakteri ve mantarların hücreleri içerisinde bulunan enzimler hücre zarından dışarıya çıkarak maddelerin parçalanmasını sağlar. Bakteri ve mantarların hücreleri sürekli olarak hidrolize yapabilen enzimleri oluştururlar.

Aktivitörler, İnhibitörler ve enzim inhibasyonu

Enzimler biyokimyasal görevlerin gereği olarak hücre içindeki fizikokimyasal koşullara göre devamlı olarak faaliyetlerini değiştirirler. Bu olay ya enzim aktivasyonu veya enzim inhibasyonu halinde gözlenir. Özel bir grup enzim ise metabolik yolların regülasyonu bakımından oldukça önemli rol oynayarak çok karışık bir kinetik davranış gösterirler ve allosterik enzim olarak adlandırılırlar.



Aktivitörler

Genellikle enzim aktivatörleri küçük iyonlar veya büyük olmayan moleküllerdir. Aktivatörler enzimatik reaksiyona yani kataliz olayına her zaman katılmazlar. Aktivatörleri 2 grupta toplamak mümkündür.

- a) Sadece substratla birleşerek aktivatör rolü oynayan bileşikler
- b) Serbest enzimlerle birleşerek aktivatör rolü oynayan bileşiklerdir.

Sadece enzimlerle birleşen akitvatörler

Zn, Co, Mg, Mn gibi metal iyonlarıdır.

Örneğin: Karbonik anhidraz enziminin akitvatörü Zn^{+2} dur.

Substratla birleşerek görev yapan akitvatörler ise ATP, CTP, GTP, TTP, UTP dır.

İnhibitörler

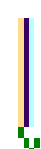
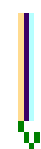
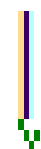
Enzimlerin aktif yörelerine girerek enzimin etkinliğini sınırlayan maddelere inhibitörler denir. İnhibitör maddelerin enzimin etkinlikleri farklı şekilde sınırlarlar.

1-) Kompetitif inhibitörler

Bu tip inhibitörler substratın enzime bağlandığı bölgeye bağlanarak enzimi inaktive ederler. Bu tip inhibisyona kompetitif inhibisyon denir.

Kompetitif inhibisyona suksinik dehidrogenaz enzimi örnek olarak gösterilirse:

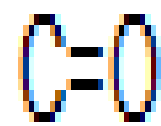
Suksinik dehidrogenaz enziminin normal olarak substratı suksinik asittir. Malonik asit ve oksaloasetik asit ise moleküler yapı olarak suksinik asite benzerlik göstermektedir. Malonik asit veya oksaloasetik asit suksinik asit yerine enzimle birleştğinde enzim inaktif hale geçmektedir.



Suksinik asit

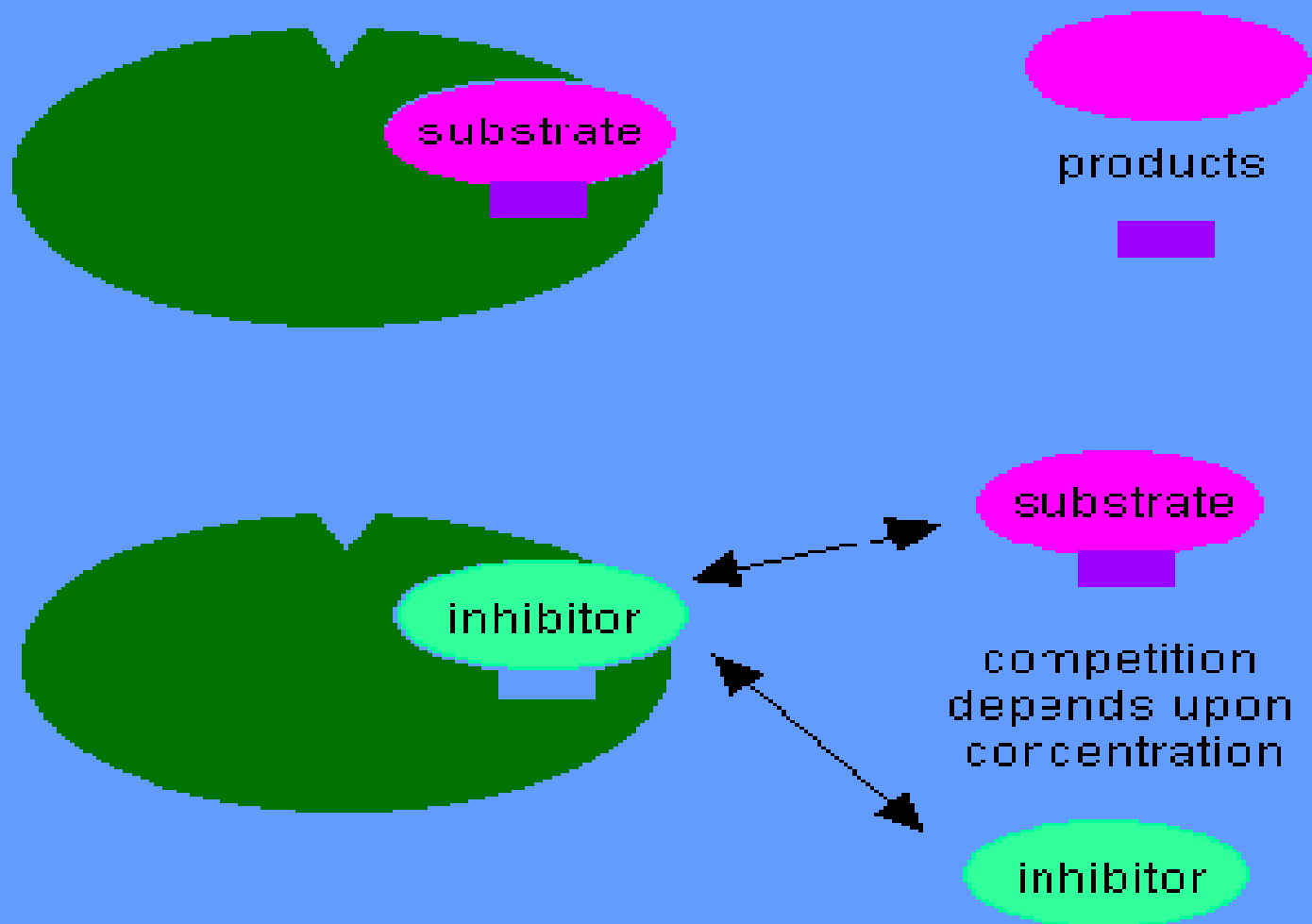


Malonikasit



Kompetitif inhibisyon

Competitive Inhibitor

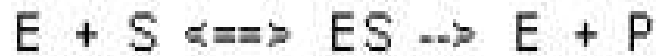


Nonkompetetif İnhibitörler

İnhibitor maddeler enzime aktif yöre üzerinden değil de aktif yöre üzerinden değilde aktif yörenin dışında bir noktadan enzime bağlanıyorsa bu tip inhibitörlere nonkompetetif inhibisyon denir. Bu tip inhibitörler genellikle enzimin üç boyutlu yapısında değişikliğe neden olarak inhibisyona sebep olurlar. Örneğin amino asit olan L-isoleusin L-tieonin dehidrataz enziminin nonkompetetif inhibitörüdür.

Non-Kompetitif inhibisyon

NONCOMPETITIVE

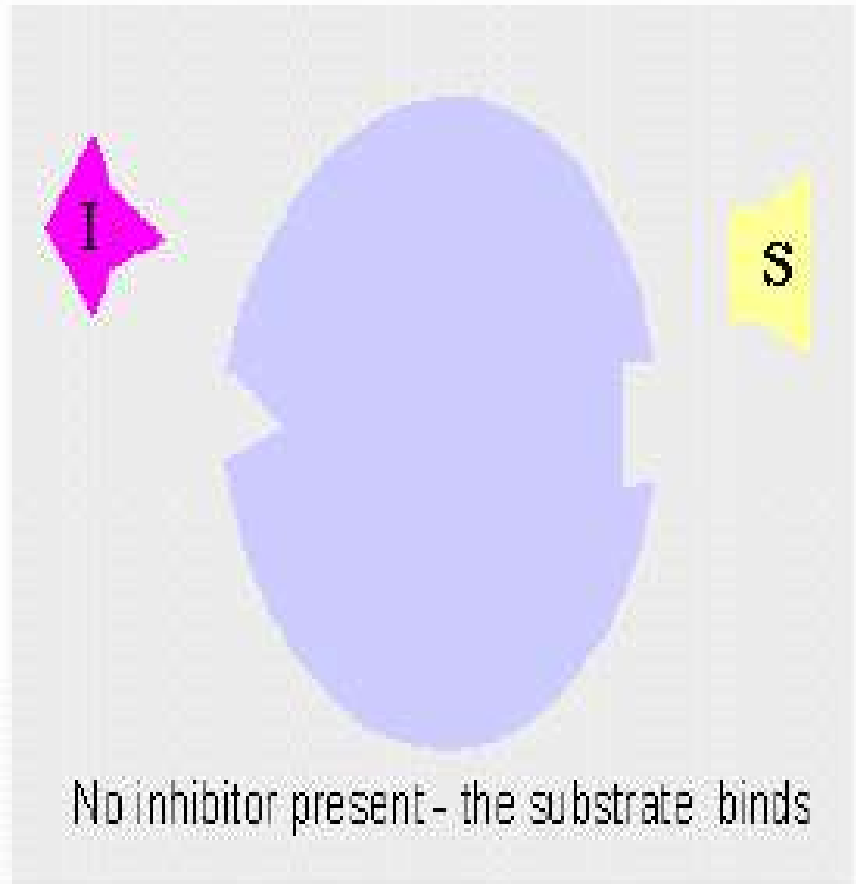
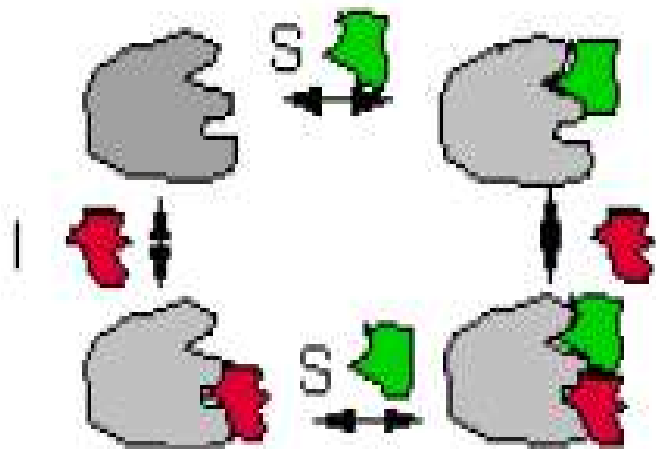


+
I

+
I

K_{is}

K_{ii}

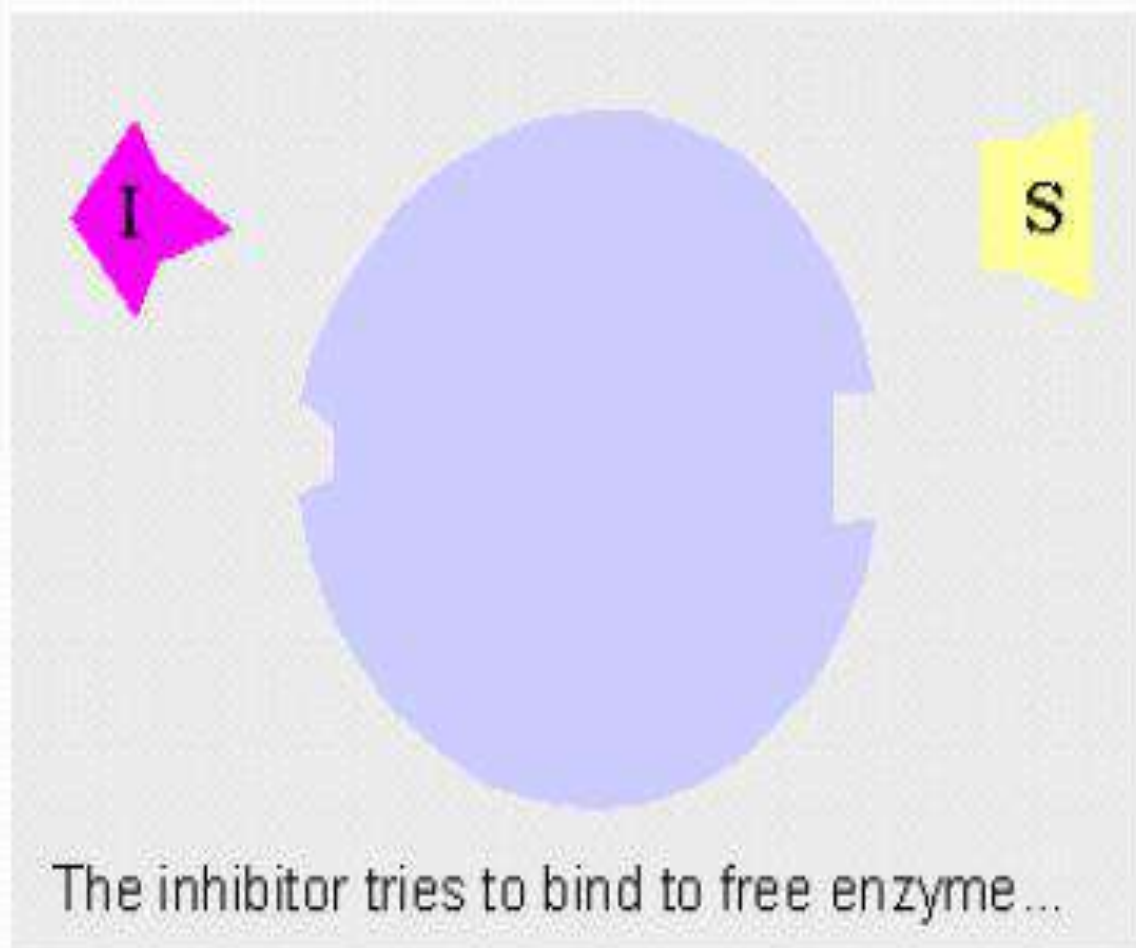
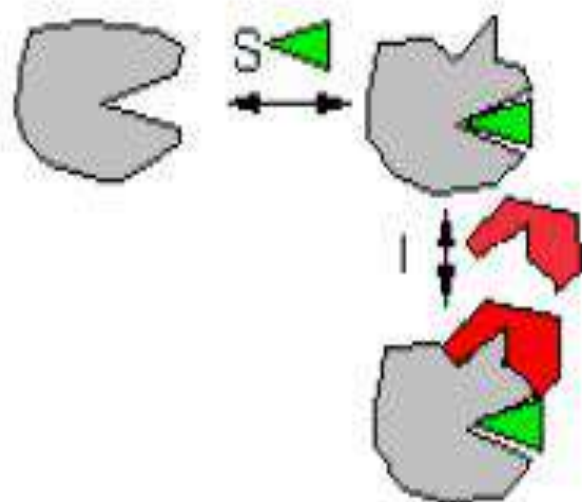
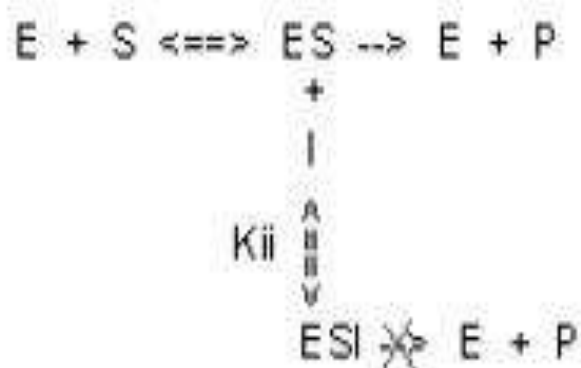


Unkompetetif İnhibitörler

İnhibitör enzime değil de enzim-substrat kompleksine bağlanarak enzimi inaktifte ediyorsa bu tip inhibitörlere unkompetetif inhibitörler meydana gelen inhibisyona ise unkompetetif inhibisyon denir.

Un-kompetitif inhibisyon

UNCOMPETITIVE



Allosterik Enzimler

Üzerlerinde yer aldıkları metabolik yolun düzenli çalışmasını sağlayan ve o metabolik yolla ilgili son ürün veya başka bir molekül tarafından aktiviteleri kontrol edilen enzimlere allosterik enzimler adı verilir.

Allosterik enzimler dimer, trimer, tetramer, heksamer veya polimer yapıdadır. Bu tip enzimlerde birden fazla subünite bulunmaktadır. Allosterik yunanca diğer bölge anlamına gelmektedir. Allosterik enzimlerde

- a. katalitik bölge
- b. Regülatör bölge olmak üzere 2 bölge bulunmaktadır

Allosterik enzimlerde enzim aktivitelerini değiştiren bileşiklere modülatör adı verilmektedir. Modülatöre, stümilasyon (teşvik edici) etkisi gösterdiği ve enzimi aktive ettiği zaman pozitif modülatör veya allosterik aktivatör, modülatöre enzimi inhibe ettiği zaman ise negatif modülatör veya allosterik inhibitör adı verilmektedir.

Ortamdaki metabolik yolun son ürünü hücre ihtiyacından fazla olacak olursa, bu ürün (yani son ürün) o metabolik yolun ilk enzimini inhibe etmektedir. Bu tip inhibisyona feed back inhibisyon (geri bildirimli inhibisyon) adı verilmektedir. Feedback inhibisyonda reaksiyonu başlatan ilk enzim inhibe edildiği için ara metabolitler de üretilmeyecek dolayısıyla reaksiyon zincirinde görev alan diğer enzimlerin faaliyetleri de yavaşlayacaktır.

Bu olay hücrenin bir maddeye karşı ihtiyacını karşılamak ve hücre ekonomisi bakımından oldukça önemlidir. Böylelikle bir madde hücrede yeterinden fazla sentez edildiği zaman bu maddenin sentezi hemen durdurulmakta ve hücrenin boş yere çalışması engellenmektedir.

Allosterik regülasyon hücrede en hızlı kontrol mekanizmalarından birisidir.

Örnek izoleksin beş enzimatik kademedен sonra treoninden sentezlenen bir aminoasittir. Hücrede yeterince izoleksin sentezlenmişse ve hücrenin artık izoleksine ihtiyacı yoksa, Allosterik inhibisyonla bu reaksiyon sonlandırılmaktadır. Bu olay

Threonin $\xrightarrow{E_1}$ B $\xrightarrow{E_2}$ C $\xrightarrow{E_3}$ D $\xrightarrow{E_4}$ E $\xrightarrow{E_5}$

İzoleksin şeklinde gösterilir.

Burada hücre için yeterince izoleksin sentezlenmişse ve hücrenin artık izolesine ihtiyacı yoksa treoninden ozeleksinin sentezlenmesine gerek yoktur ve threoninden sonraki reaksiyonların durdurulması gerekir.

Bu olay Feedback inhibisyonuna çok güzel bir örnektir. İzoleksin tarafından bu metabolik yolun ilk enzimi olan threonin dehidratazın inhibe edilmesidir. Burada threoninden izoleksinin sentezlenmesinde, son ürün izoleksinsindir. Reaksiyonda ilk enzim ise threonin dehidratazdır. Threonin dehidrataz allosterik enzim theonin izoleksine sentezlenmesinin inhibisyonu ise feedback inhibisyonudur.

Allosterik enzimlerde enzim tek bir madde tarafından aktive yada inhibe ediliyorsa bu tip allosterik enzimlere monovalent allosterik enzim denir. Eğer Allosterik enzim birden fazla madde tarafından aktive veya inhibe ediliyorsa tip allosterik enzime Polivalent allosterik enzim denir.

Allosterik enzimlerin bir diğer işlevi de hücrede regülasyonu sağlamaktır. Regülasyonu sağlayan Allosterik enzimler 3 grupta toplanır. Bunlar.

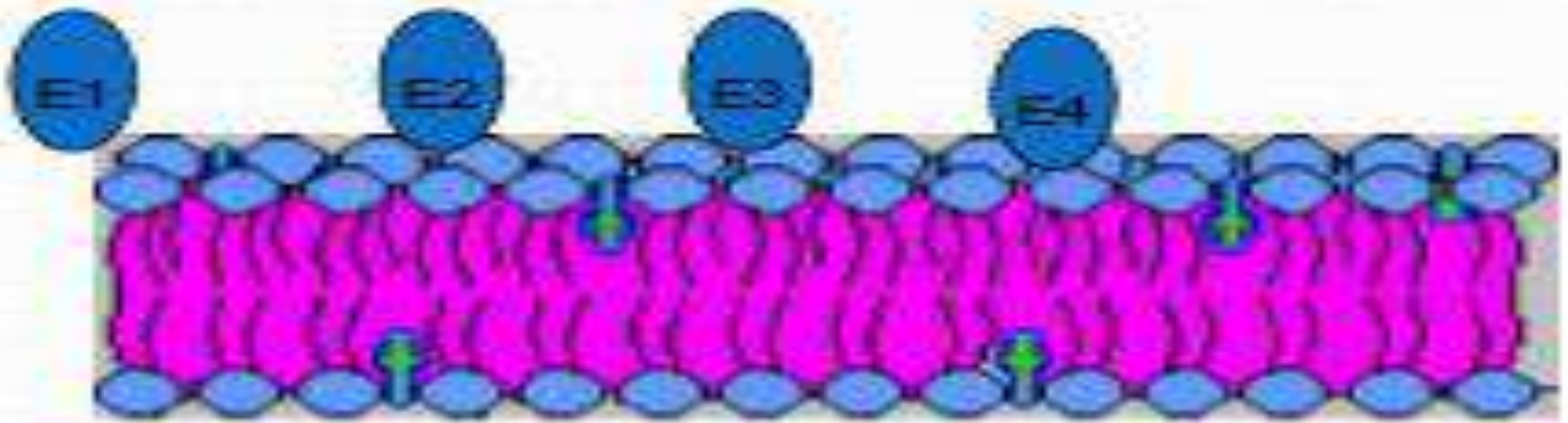
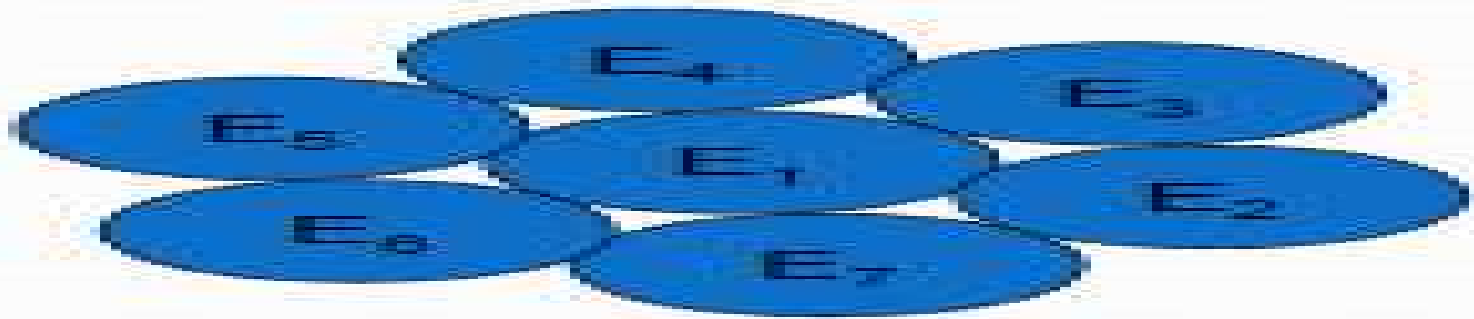
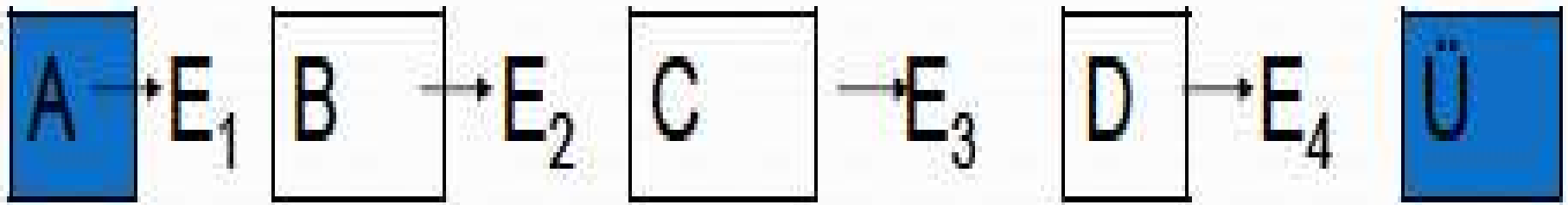
a-)Homotropik enzimler: Bu tip enzimlerde substrat molekülü yalnız substrat değil aynı zamanda enzimi aktive eden bir madde olarak da rol oynamaktadır. Bu tip enzimlerde birinci substratın enzim yüzeyine bağlanması, ikinci substratın enzim yüzeyine bağlanmasını kolaylaştırdığı için enzim aktif olmaktadır.

b-)Heterotropik enzimler: Bu tip enzimlerde substratın bağlanma yerinden farklı olarak bir de modifikatörün bağlanma yeri vardır. Bu modifikatör enzimi ya aktive eder yada inhibe eder.

c-) Bazı düzenleyici enzimler ise hem homotropik özellik hem de heterotropik özelliğın ikisini birden gösterirler. Eğer ortamda, yalnız substrat var ise enzim aktif olarak homotropik özellik gösterir. Şayet modifikatör var ise enzim ya aktif yada inhibe olarak heterotropik özellik gösterir.

Enzim sistemleri

A-Multienzimler: Metabolizmada bazı enzim sistemleri birbirinden bağımsız olmayıp belirli bir düzen dahilinde bir araya gelerek kompleks yapı oluşturmaktadır ve farklı enzim aktiviteleri göstermektedir. Bu şekilde belirli enzimlerin belirli bir düzen halinde bir araya gelerek kompleks yapı oluşturup aktivite göstermelerine multi enzim kompleksleri denir.



Eşersiya Coli den izole edilen piruvik dehidrogenaz enzimi sistemi multi enzime en güzel örneklerden biridir. Bu multi enzim kompleksinde 3 farklı enzim molekülü bir araya gelmiştir. Bunlar;

- a. 24 alt ünite (subünite) ile sisteme katılan Piruvat dekarboksilaz enzimi
- b. Yine 24 subünite ile sisteme katılan dihidrolipoil dehidrogenaz enzimi
- c. 8 subünite ile sisteme katılan Lipoilredüktaz trans asetilaz enzimidir.

B- İzoenzimler: Protein yapıları farklı fakat katalize ettikleri kimyasal reaksiyon aynı olan enzimlere izoenzimler denir. Kontrol mekanizmasında önemli rol oynayan olaylardan birisi de aynı kimyasal reaksiyonu katalize eden fakat enzim protein yapısı farklı olan izoenzimlerin hücrede bulunmasıdır. İzoenzimlere en iyi örneklerden birisi Laktik dehidrogenaz enzimidir.

AMİNO ASİTLER

1.1. Amino asitlerin yapıları

1.2. Amino asitlerin yazılmaları

1.3. Amino asitlerin streokimyası

1.3.1. Asimetrik α karbon atomu ve optik özelliği

1.3.2. Spesifik çevirme derecesi (spesifik rotasyon)

1.3.3. Amino asitlerin elektro-kimyasal özellikleri (Asit-baz özelliği)

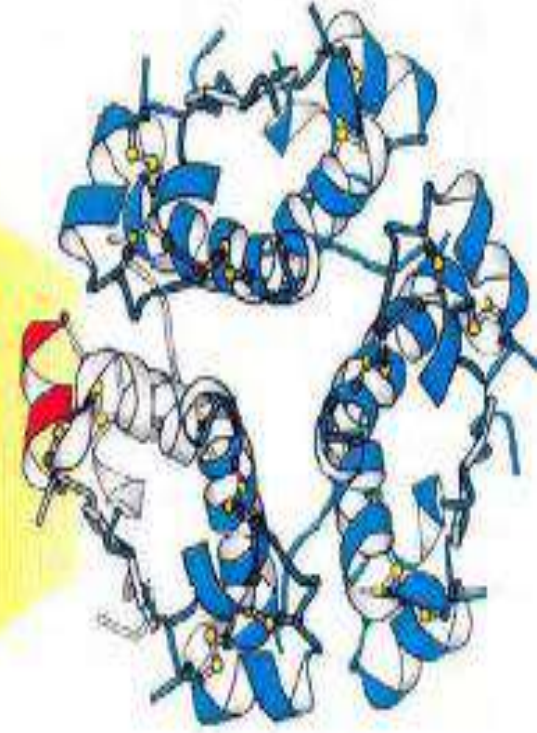
1.3.4. Kimyasal özellikleri

1.3.5. Amino asitlerin renk tepkimeleri

1.4. Amino asitlerin sınıflandırılması



Ty
Asn
Gln
Leu
Gln
Leu
Tyr
Leu

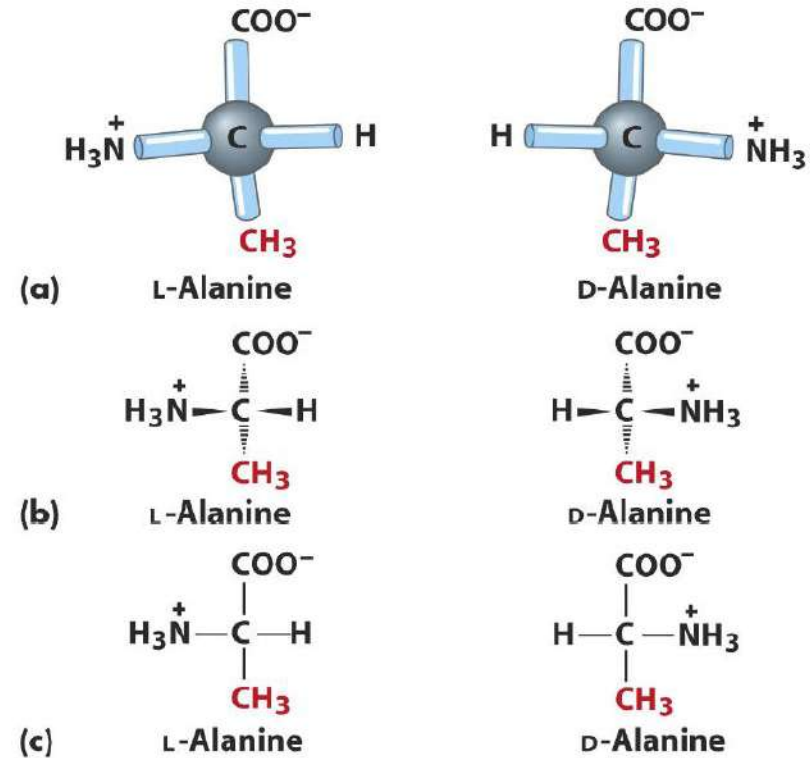
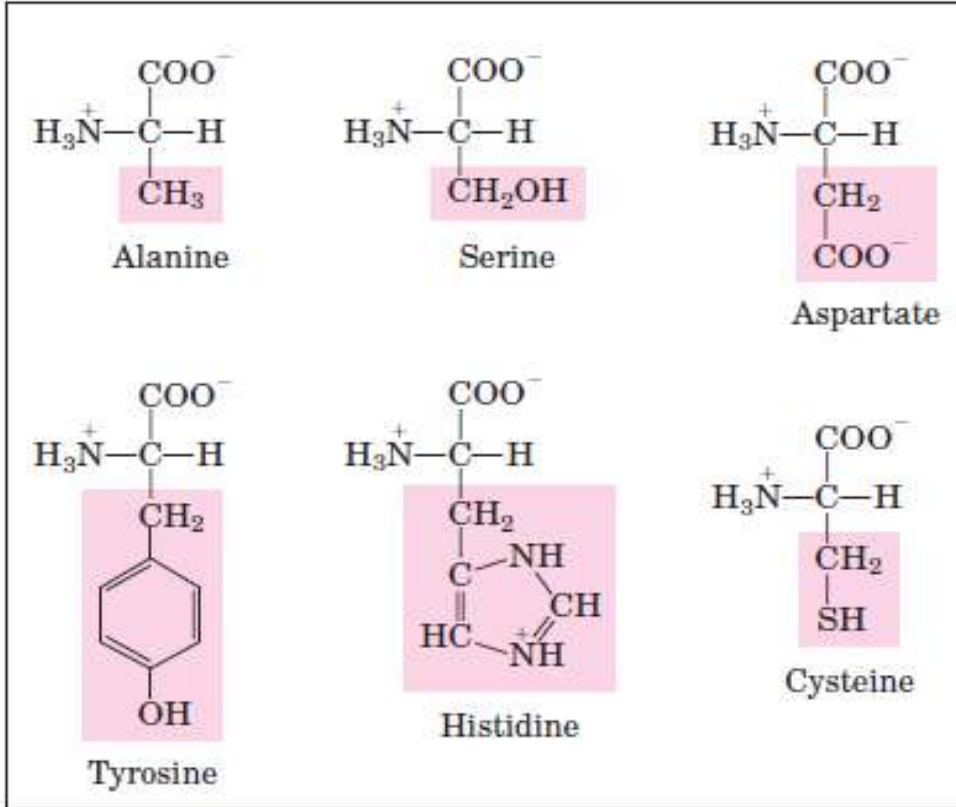
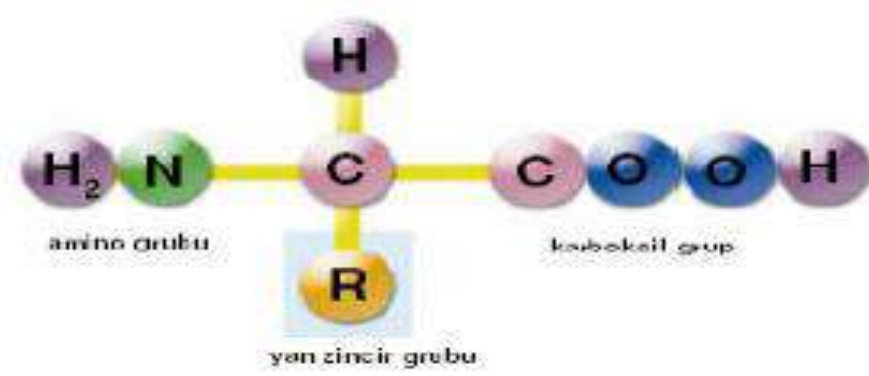
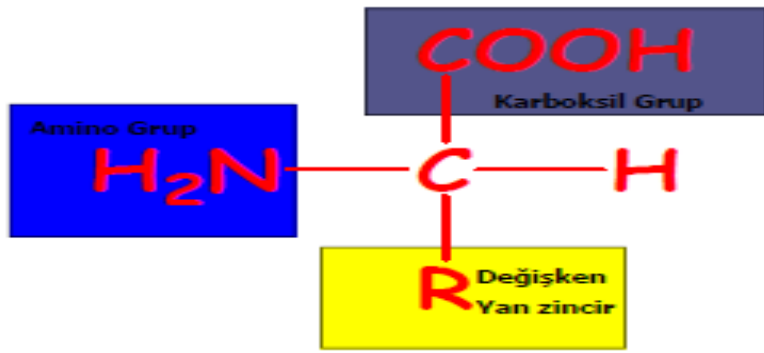


Amino asitler proteinlerin temel yapısal üniteleridir. Amino asitlerin polipeptit yapısında belirli bir düzen içerisinde bulunması proteinlerin üç boyutlu yapısını belirlemektedir. Protein yapısında bulunan amino asitlerin hepsi ortak bir yapıya sahip olup yani karbon atomuna bağlı karboksil (COOH) ve amino (NH₂) grubu taşırlar. Amino ve karboksil grubu taşıyan karbon atomunun diğer bağına ise “R” grubu yada “ Yan zincir” adı verilen grup bağlanmıştır.

Amino asitler yalnız R grubu veya yan zincir adı verilen kısımları sayesinde değişik yapılara, farklı elektrik yüküne ve suda değişik oranlarda çözünürlüğe sahiptir. Amino asitlerde R grubu yada yan zincir değiştirilerek çok sayıda amino asit oluşabileceği düşünülse de, gerçekte doğal olarak bulunan amino asitlerin o denli fazla olmadığı anlaşılmıştır. Günümüzde proteinin yapısında yer alan amino asitlerin tamamı belirlenmiş olup bunların kayısının 20 olduğu kabul edilmiştir.

Amino asitlerin yapıları

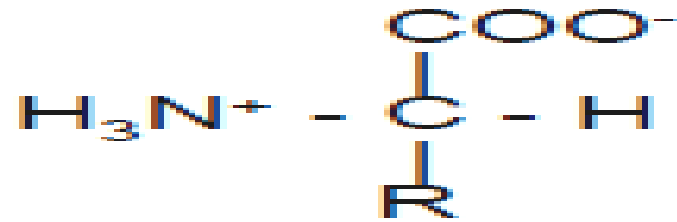
Amino asitler gerçekte 3 boyutlu yapıya sahiptirler. Formüller gösterimde onların üç boyutlu (perspektiv) formülü yerine projeksiyon (2 boyutlu) formülü gösterilmekte ve bu gösterim şekli yaygın olarak kullanılmaktadır.



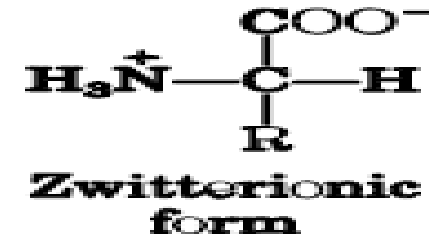
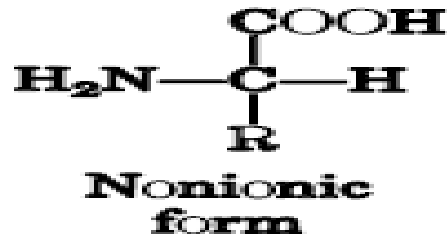
Şekil 1. Amino asitlerin top ve çubuk, perspektif ve projeksiyon formülleri

Amino asitlerin karboksil grubuna yakın yada bu grubu taşıyan karbon atomuna α karbon atomu veya α karbonu denir. A karbonu takip eden diğer karbon atomlarına sırasıyla β ∞ δ , Karbon atomu denir.

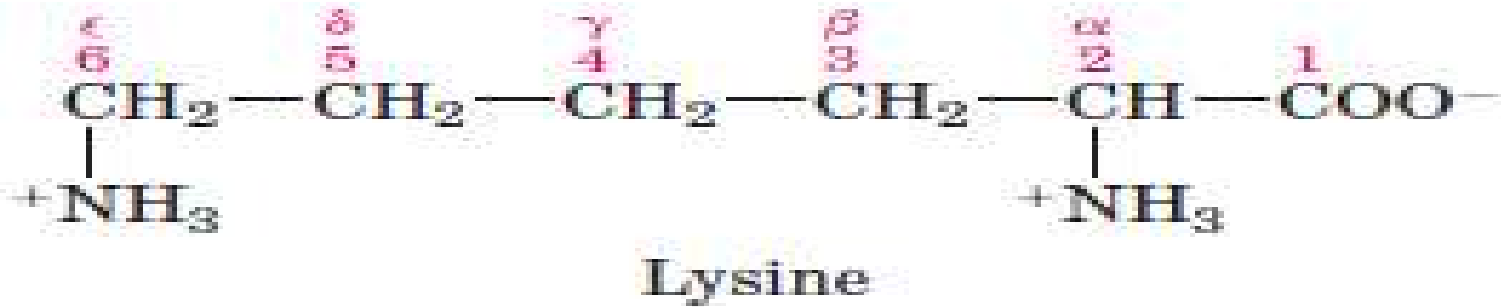
Amino asitler genel olarak,



Bu formül amino asidin iyonlaşmamış halini yani nötr amino asit olduğunu göstermektedir. Ancak amino asitler nötral pH da ki çözeltilerde iyonsuz ve yüksük şekillerinden ziyade iyonlaşmış (polar) şekilde bulunurlar. Bu nedenle son yıllarda amino asitler “dipolar iyon” yada “**zwitterion**” şeklinde gösterilmektedir.



Her iki gösterim şeklinde de α karbonu aynı olup COOH grubuna bağlı olan atomdur. Buna bağlı R ise içerdiği karbon atomu sayısına göre sırasıyla β , γ , δ , ϵ ile gösterilmektedir.



hart ile gösterimi

Karboksil grubuna en yakın;

1. C atomuna α -C

2. C atomuna β -C

3. C atomuna γ -C

4. C atomuna δ -C

5. C atomuna ε -C denilmektedir

Amino asitlerin yazılmaları

Hdoüeirir lahızıroa led amar 20 amino aside standart temel yada normal amino asit denilmektedir. Standart amino asitler uluslararası kısaltmalar kullanılarak yazılmakta ve bu yazım şekli proteinlerin yapılarındaki amino asitleri göstermede büyük kolaylık sağlamaktadır. Amino asitler 3 harf ile ve bir harf ile kısaltılarak gösterilmektedir. Örneğin alanin amino asidi 3 harf ile kısaltıldığında Ala, tek harf ile kısaltıldığında asidin ve Çizelge 2 de temel amino asittin 3 harf ve tek harf ile kısaltılarak yazılış biçimleri gösterilmiştir.

Aminoasit	3-Harf	1-Harf	Yan zincir polaritesi	Yan zincir asidite veya bazisite	Hidropati endeksi ^[1]
alanin	ala	A	apolar	nötür	1.8
arjinin	arg	R	polar	kuvvetli bazik	-4.5
asparajin	asn	N	polar	nötür	-3.5
aspartik asit	asp	D	polar	asidik	-3.5
sistein	cys	C	polar	nötür	2.5
glütamik asit	glu	E	polar	asidik	-3.5
glütamin	gln	Q	polar	nötür	-3.5
glisin	gly	G	apolar	nötür	-.4
histidin	his	H	polar	hafif bazik	-3.2
izolösin	ile	I	apolar	nötür	4.5
lösin	leu	L	apolar	nötür	3.8
lizin	lys	K	polar	bazik	-3.9
metiyonin	met	M	apolar	nötür	1.9
fenilalanin	phe	F	apolar	nötür	2.8
prolin	pro	P	apolar	nötür	
serin	ser	S	polar	nötür	-.8
treonin	thr	T	polar	nötür	-.7
triptofan	trp	W	apolar	nötür	-.9
tirozin	tyr	Y	polar	nötür	-1.3
valin	val	V	apolar	nötür	4.2

Çizelge 2. Amino asitlerin kısaltılarak üç harfle ve tek harfle gösterilmesi

Amino asitlerin streokimyası

Asimetrik α karbon atomu ve optik özelliği

Amino asitlerde α Karbonuna amino grubu bağlı olduğu için bütün amino asitlere α - amino asit adı verilmektedir. Glisin amino asidi hariç diğer tüm amino asitlerde α karbon atomu asimetrik özellik taşımaktadır.

Asimetrik özellik taşıyan α karbona karboksil, amino ve R grubu ile bir Hidrojen atomu bağlanmıştır. Bu nedenle amino asitte α karbonun 4 bağına 4 ayrı atom yada atom grubu bağlandığı için α karbon atomu asimetrik karbon atomu özelliği taşımaktadır.

Daha öncede anlatıldığı gibi (Bakınız mono sakkaritlerin bazı özellikleri) asimetric karbon atomu taşıyan bileşimin 2 izomeri olmaktadır. Bunlardan birisi D diğeri ise L izomeridir. Diğeri bi ifadeyle bunlara D ve L Enantiomeri denir.

Amino asitlerin D yada L enantiomeride olduğunu anlamak için Gliser aldenitin yapısal modeline bakılır.Eğer amino asitin molekül düzeni D-Gliser aldehite benziyorsa D-aminoasit, L-Gliser aldehite benziyorsa L-amino asit denir.amino asitte D ve L özellik α karbona bağlı amino grubunun yerine göre belirlenir.



Şekil 2. Gliseraldenit ile alaninin D ve L enantiomerleri

Proteinde bulunan bütün amino asitler L formundadır. Proteine bağlı amino asitlerin neden L formunda olduğu tam olarak açıklığa kavuşturulmuş değildir.

Ayrıca L amino asitlerin D-amino asitlere oranla biyolojik fonksiyonlardaki üstünlüğü tam olarak anlaşılmamıştır. Gerçekte doğada D-amino asitleri de bulunmakta ve bunlar biyokimyasal olaylarda önemli roller oynamaktadırlar. Çizelge 2 de proteinde bulunmayan, ancak biyolojik öneme sahip amino asitler formülleri ile gösterilmiştir.

Amino asitler asimetric karbon atomuna sahip olmaları nedeniyle optikçede aktif maddelerdir. Bu nedenle amino asitler polarimetrede bir düzleme titreşen polarize ışığı sağa yada sola çevirirler. Eğer amino asit polarize ışığı sağa çeviriyorsa (+) ile sola çeviriyorsa (-) ile gösterilirler. Aynı amino asidin D enantiomeri polarize ışığı hangi derece ile sağa yada sola çeviriyorsa, L enantiomeri de o derece ile sağa yada sola çevrilmektedir.



Amino asit	Spesifik çevirme derecesi (25 °C de 589 nm dalga boyu Na ışığında)
L- Alanin	(+) 1.8
L- Arjinin	(+)12.5
Lizolosin	(12)12.4
L-Fenilalanin	(-)34.5
L-Glutamik asit	(+)12.0
L-Histidin	(-)38.5
L-Lösin	(+)13.5
L-Serin	(-)7.5
L-Prolin	(-)86.2
L-Threonin	(-)28.5



Spesifik çevirme derecesi (spesifik rotasyon)

Optik özellik gösteren bir amino asidin iki enantiomerinden eşit miktarda alınarak hazırlanan sulu çözeltisinin polarize ışık üzerinde bir etkisinin olmadığı görülür. Çünkü karışımda bulunan moleküllerin yarısı D diğer yarısı ise L enantiomeri de dir. Bu nedenle D enantiomerin Pdarine ışıkta gösterdiği sağa yada sola sapma, aynı derece ile L enantiomerde de görüleceği için polarize ışıkta bir sapma olmaz. Amino asitler proteinin yarısında sadece L enantiomerde bulunacağı için polarize ışığı sağa yada sola çevirirler.

Bir stereoizomer maddenin optik aktivitesi spesifik çevirme derecesi (SÇD) yada spesifik rotasyon (SR) olarak ifade edilmektedir. Spesifik çevirme derecesi, mililitresinde 1 gram optikçe aktif madde içeren bir desimetre uzunluğundaki çözeltiden (burada amino asit çözeltisi) sodyum ışığı geçirildiğinde bu ışıkta oluşan çevrilmenin polarimetrede okunan derecesidir. Ölçüm 24 °C de yapılmalıdır. Buna göre

$$C = \frac{\alpha \times 100}{[\alpha] D 24^\circ \times L}$$

Burada:

Polarimetre de belirlenen bu çevirme derecesi, optikçe aktif olan bu maddeden hazırlanan çözeltinin konsantrasyonu ile ve o çözeltinin tüp içersindeki kalınlığı ile doğru orantılıdır. Ayrıca çevirme derecesi ortam sıcaklığı ile de ilişkilidir.

Bazı maddelerin çevirme derecesi sıcaklık ile artarken, bazılarında azalmaktadır. Optikçe aktif maddenin erittiği eritkenin özelliği de çevirme derecesi üzerine etki yapmaktadır. Spesifik çevirme derecesi belirlenecek maddeyi içeren çözeltiyi taze olarak hazırlamak gerekir.Çünkü çözelti bekledikçe optikçe aktif madde mutarotasyon gösterebilir.

Çizelge 4 de görüldüğü gibi protein bağlı amino asitlerin hepsi L enantiomerde olmalarına karşın polarize ışığı bir bölümü sağa diğer bölümü ise sola çevirmektedir. Buradan da bileşiğin enantiomer özelliği ile spesifik rotasyon yönü arasında bir ilişkinin olmadığı anlamak mümkündür.

Çizelge 4. Proteine bağlı bazı amino asitlerin spesifik çevirme dereceleri

Amino asit	Spesifik çevirme derecesi (25 °C de 589 nm dalga boyu Na ışığında)
L- Alanin	(+) 1.8
L-Arginin	(+)12.5
Lizolosin	(12)12.4
L-Fenilalanin	(-)34.5
L-Glutamik asit	(+)12.0
L-Histidin	(-)38.5
L-Lösin	(+)13.5
L-Serin	(-)7.5
L-Prolin	(-)86.2
L-Threonin	(-)28.5

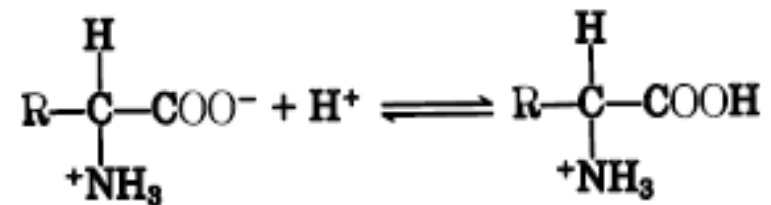
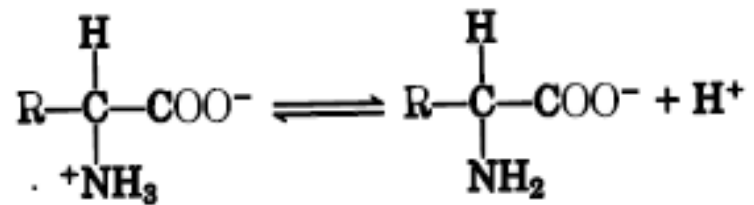
Amino asitlerin elektro-kimyasal özellikleri (Asit-baz özelliği)

Amino asit molekülleri hem asit hemde baz grupları içermesi nedeniyle amfoter özellik gösterirler. Yapılan çalışmalar amino asitlerin katı yada sulu çözelti şekillerinde “dipolar” özellik taşıdığını bir diğer deyişle molekül içerisinde (+) ve (-) yüklü elektriksel grupların var olduğunu göstermiştir. Deneysel sonuçlara dayanılarak yapılan hesaplar, Glisinin sulu çözeltisinde 100.000 dipolar iyon karşılık 1 elektrikse yüksüz glisin molekülünün bulunabildiğin göstermiştir. Bu duruma göre glisinin formülünü



göstermekte daha uygun olacaktır. Bu formülden de anlaşılacağı gibi, amino asit molekülünde asit COOH grubundan baz amino (NH₂) grubuna bir proton göçü olmakta ve molekül içerisinde karboksilat ile amonyum iyonları oluşmaktadır. Amino asitlerin bu şekline ikiz-iyon yada çift-iyon (zwitterion) adı verilmektedir. İkiz-iyon şeklindeki molekülün toplam net yükü "0" sıfır olduğu için tüm molekül elektrikçe nötr dür.

Bu nedenle ikiz iyon şeklindeki amino asit molekülü elektriksel alanda (+) ve (-) elektrotla doğru gitmezler. İkiz-iyon durumundaki amino asit molekülü elektriksel alanda (+) ve (-) elektrotla doğru gitmezler. İkiz –iyon durumundaki amino asit molekülü örneğin glisin, asidik çözeltiden proton olarak katyon, bazik çözeltide de çözeltiliye proton vererek anyon şekline geçer.

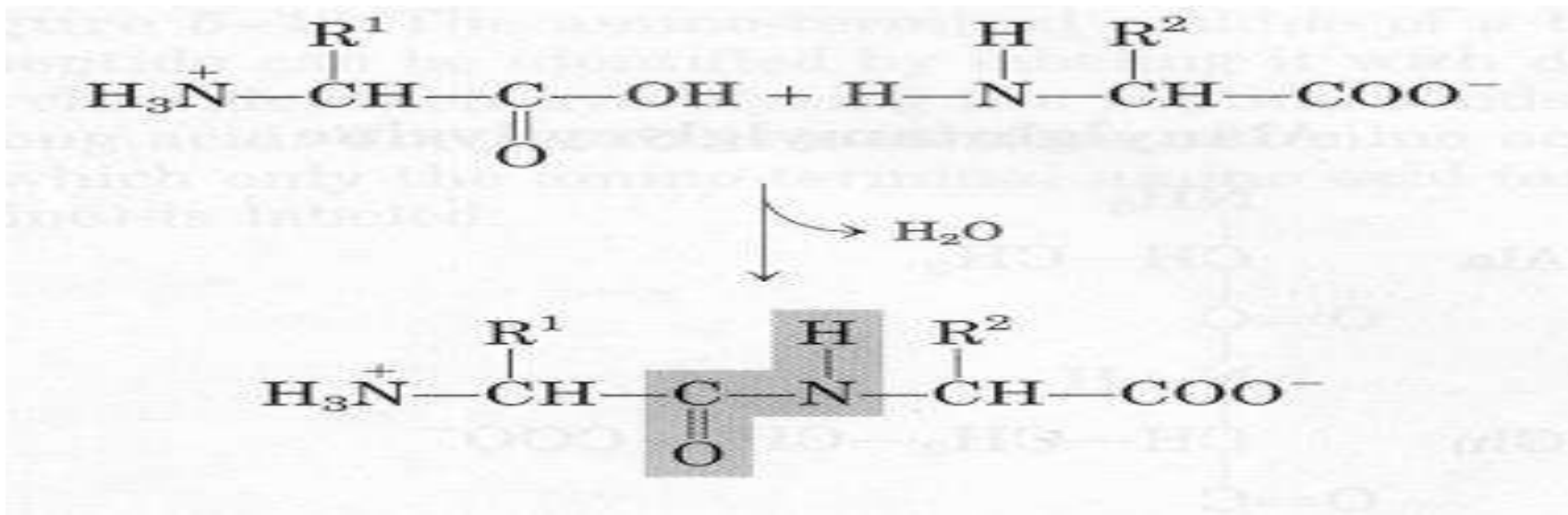


Kuvvetli asit ortamda amino grubu bir H^+ bağlar ve amino asit katyon olarak bulunur. Hafif asidikten nötrale kadar olan ortamda karboksil grubundan bir H^+ dissosiyeye olarak ayrılır ve molekül ikiz-iyon olarak bulunur. Bu anda amino asit hem negatif ve hem de pozitif yüke sahiptir.alkali ortamda H^+ amino grubundan dissosiyeye olarak ayrılır ve amino asiti anyon olarak bulunur.

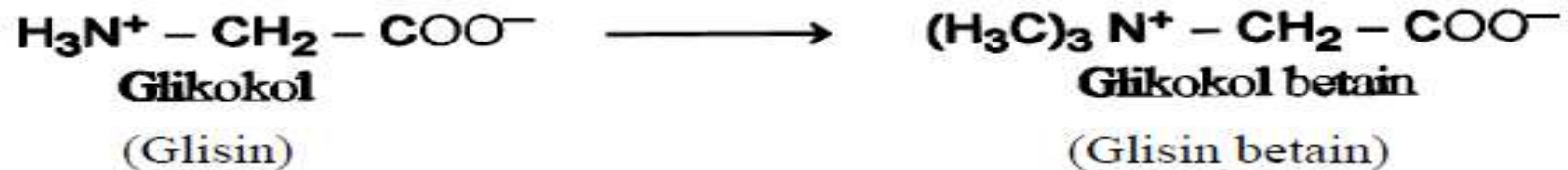
Genel olarak sol ve sağ taraftaki dengeler

Kimyasal özellikleri

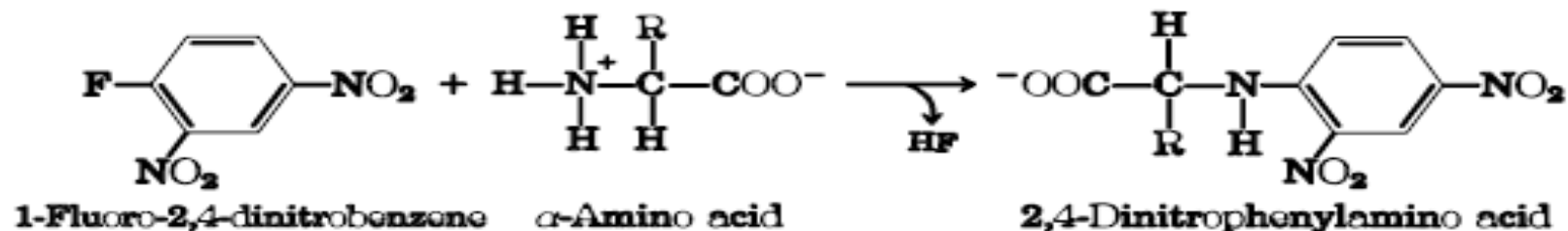
a) **Asitamid (peptit) oluşumu:** Bir amino asidin $-NH^2$ grubu ile bir başka amino asidin $-COOH$ grubu arasından su çıkışıyla iki amino asit arasında peptit bağı oluşur ve böylece peptitler meydana gelir:



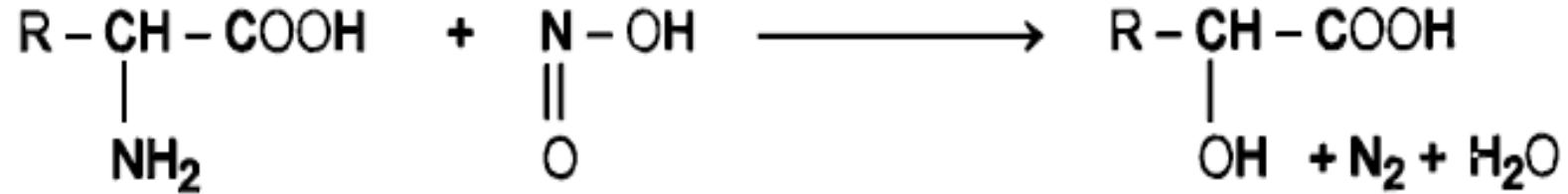
b)Metillenme: Amino asitler zwitterion durumunda iken, $-NH^3+$ grubundaki 3 hidrojenin yerine $-CH^3$ grupları geçerek betainler oluşur:



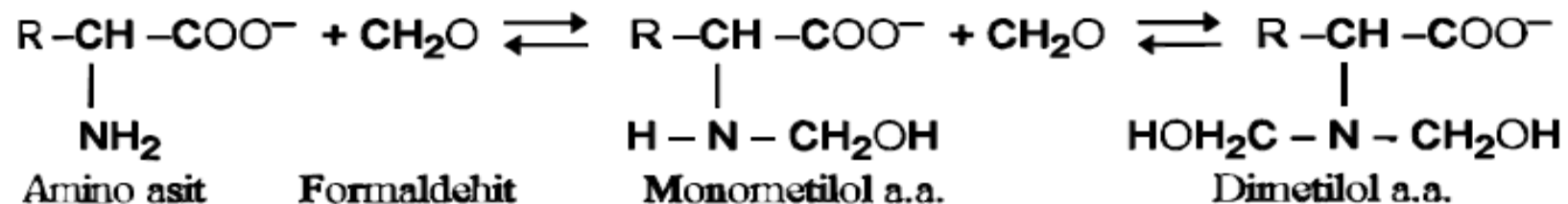
Uyandırıcı tepkimesi. Amino asitlerin amino grupları, 1-fluoro-2,4-dinitrobenzen ile açık sarı bir bileşik olan 2,4-dinitrofenilamino asit oluşturur:



d)Van Slyke reaksiyonu: Amino asitler, nitroz asitle reaksiyona girerek azot gazı açığa çıkmasına neden olurlar:



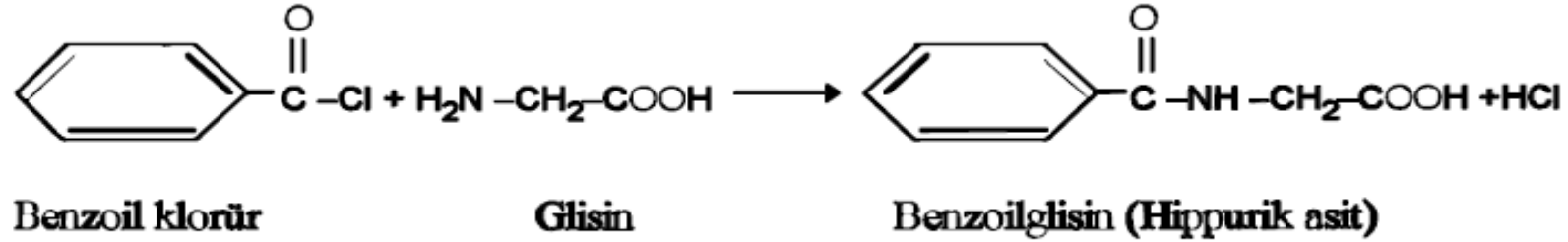
e)Sörensen titrasyonu: Amino asitler, nötral veya hafif alkalik çözeltilerde formaldehit ile reaksiyona girerek mono- veya dimetilol türevleri meydana getirirler:



Bundan sonra karboksil grubu standart alkali ile titre edilebilir; böylece bir amino asit çözeltisinde bulunan karboksil grubu miktarı tayin edilir; karboksil grubu tayininden yararlanılarak da bir çözeltide bulunan amino asit miktarı sap tanabilir.

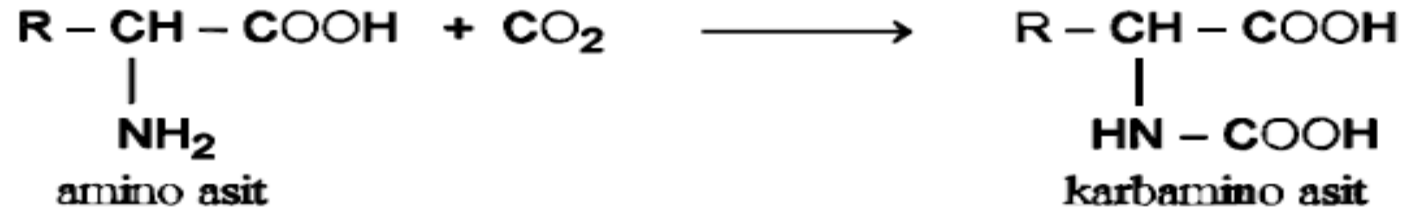
f) Schiff bazı oluşturma: Amino asitlerin aldehitlerle reaksiyonu sonucunda Schiff bazı ($-N=CH-$) oluşabilir. tanabilir.

g) Aromatik asitlere bağlanma:



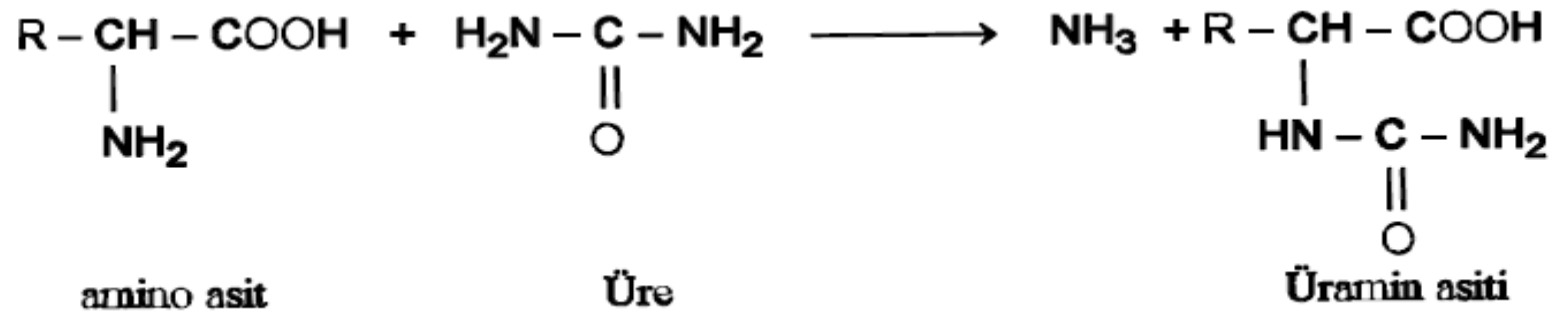
Böylece zararlı maddelerin organizmadan atılması sağlanır. Hippurik asit, ot yiyen hayvanlarda üreden sonra idrarla atılan en önemli azotlu maddedir; benzol türevleri organizmada benzoik aside dönüşebildiklerinden ve bitkiler benzol türevleri yönünden zengin olduklarından bitkisel besinlerle beslenmede, hippurik asit atılımı yüksek düzeyde olur.

h) Amino asitlerin amino gruplarına karbondioksit bağlanarak karbonamino asitler meydana gelir:

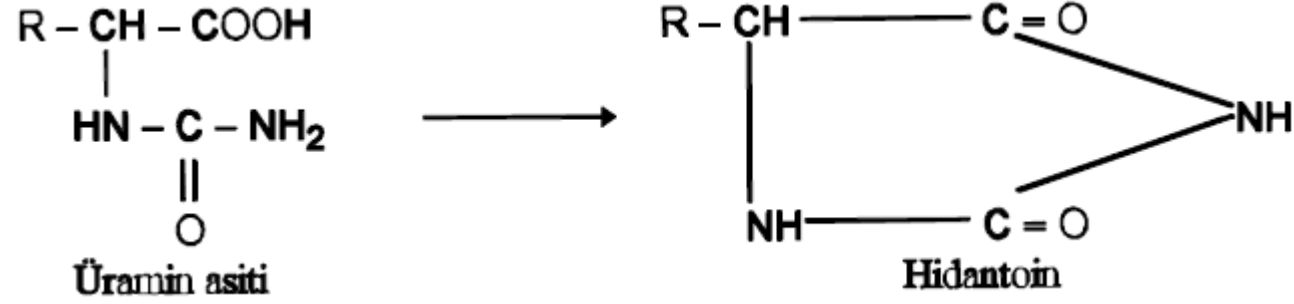


Hemoglobinin karbondioksit ile karbonamino asit oluşturması, karbondioksitin dokulardan akciğere taşınmasında önemlidir.

ı) Amino asitlerin amino gruplarına bir üre molekülü eklenirse üramin asitleri meydana gelir, bu arada bir amonyak molekülü ayrılır:



arasından bir molekül su ayrılmasıyla da hidantoinler oluşur:



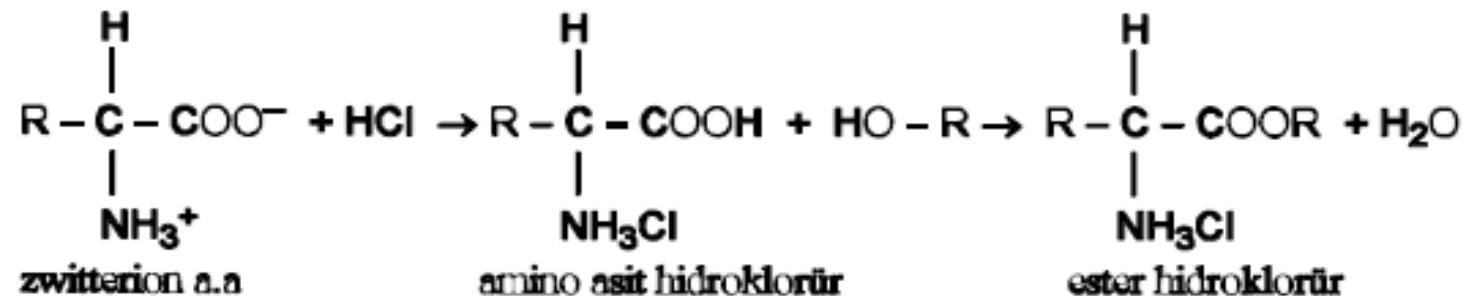
i) Deaminasyon ile α -keto asitlerin oluşması.

Amino asitlerin karboksil grupları ile verdikleri tepkimeler

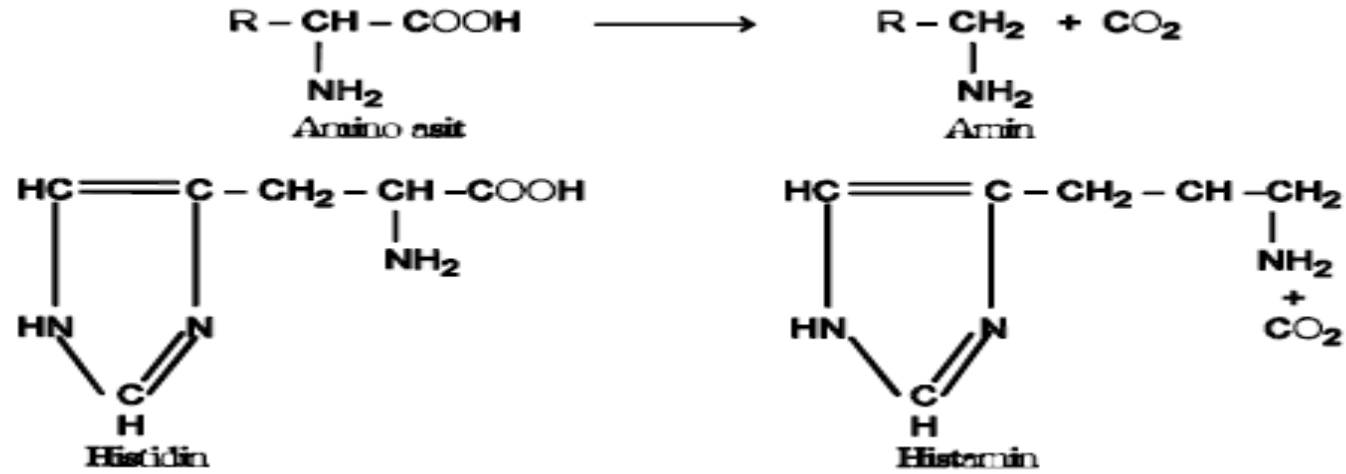
- 1) **Tuz oluşturma:** Amino asidin karboksil grubundaki hidroksil hidrojeninin yerine Na^+ gibi iyonların geçmesi sonucudur.
- 2) **Amid oluşturma:** Amino asidin karboksil grubundaki hidroksilin yerine amino grubunun geçmesi sonucudur.

3) **Asitamid (peptit) oluşturma:** Bir amino asidin $-\text{COOH}$ grubu ile bir başka amino asidin $-\text{NH}^2$ grubu arasından su çıkışıyla iki amino asit arasında peptit bağı oluşur ve böylece peptitler meydana gelir.

4) **Ester oluşturma:** Amino asitlerin alkol ile susuz hidroklorik asit eşliğinde reaksiyona girmelerinin sonucudur:



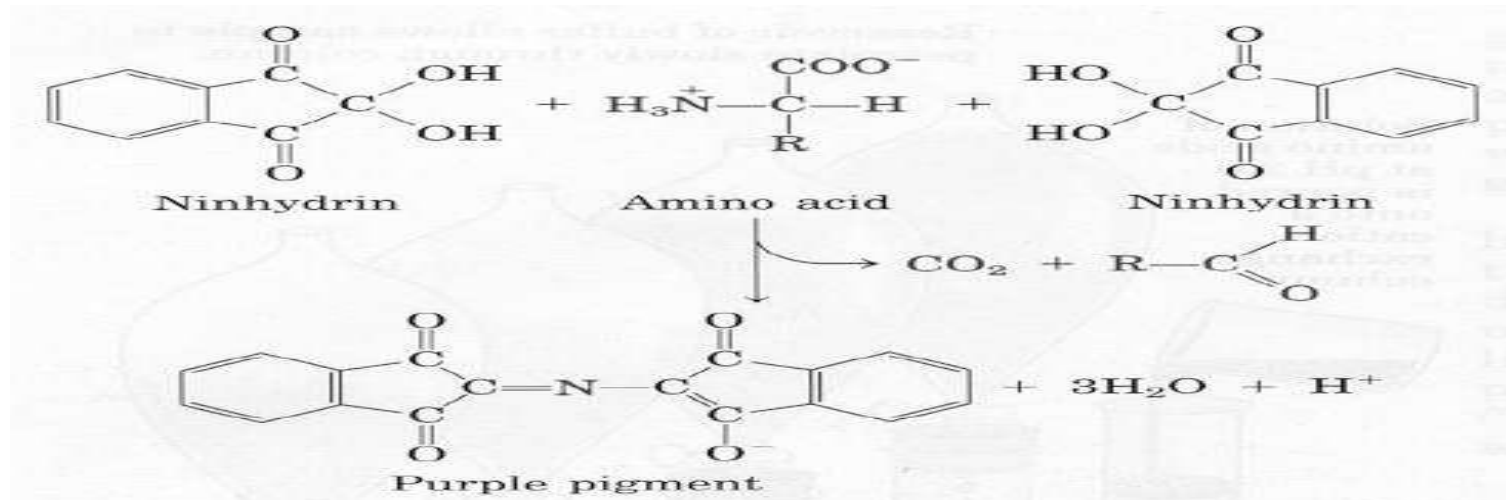
5) Dekarboksilasyon: Amino asidin karboksil grubundan karbondioksit çıkmasıyla biyojen aminler oluşur:



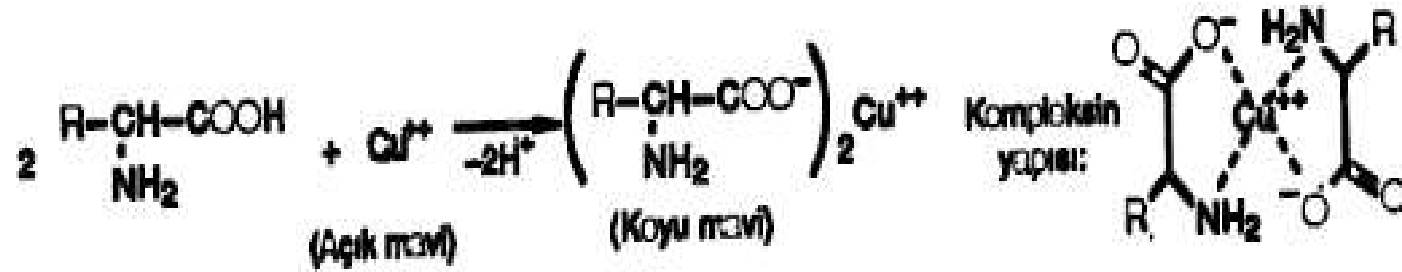
Amino asitlerin dekarboksilasyonunda histidinden histamin, lizinden kadaverin, ornitinden putressin, tirozinden tiramin, triptofandan triptamin oluşumu önemlidir.

Amino asitlerin amino ve karboksil gruplarının birlikte verdikleri tepkimeler

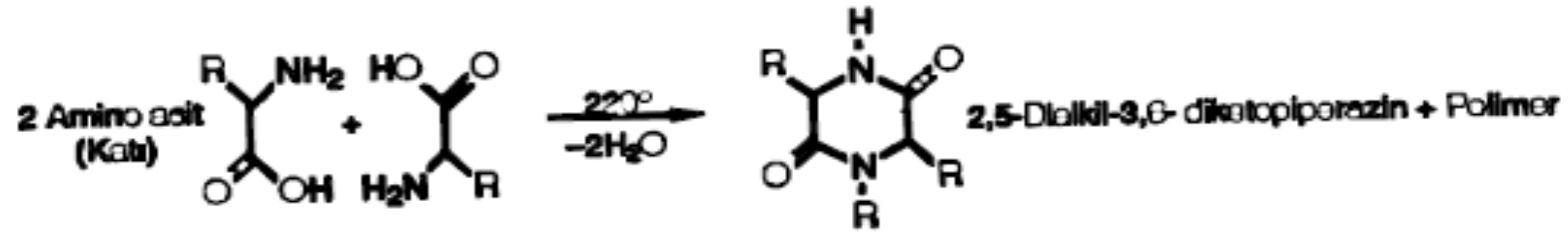
1) Ninhidrin tepkimesi: Ninhidrin çözeltisi ile kaynatılan bir α -amino asit, **mavi-menekşe renkli bir kompleks verir:**



2) Amino asitler, Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} gibi ağır metal katyonlarıyla kompleks tuzlar oluştururlar:



3) Amino asitler katı halde $\sim 200^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısıtıldıklarında diketopiperazin türevleri ve polimerler meydana gelir:



Amino asitlerin renk tepkimeleri

Amino asitler ve yapılarında amino asit bulunan proteinler belirli kimyasal maddeler ile renkli tepkime verirler. Bu tepkimelerden yararlanılarak amino asitlerin belirlenebilir.

Çizelge 6. Bazı amino asitlerin renk tepkimeleri

Amino Asit	Tepkimenin adı	İndikatör çözelti	Renk
1. Arginin	Sakaguchi	α - Na ftol ve sodyumhipo klorit	Kırmızı
2. sistein	Nitropurissiat	Seyreltik NH_4OH içerisinde Na-nitropurissiat	Kırmız
3. Histidin Tirozin	Pauly	Alkali çözeltide diazotlandırılmış sulfanilik asit	Kırmızı
4. Triptofan	Hopkins-Cole	36N H_2SO_4 içerisinde glikosilikasit	Mor (kırmızı)
5. Tirozin (Triptofan)	Millon	HNO_2 - HgNO_3 karışımında ısıtma	Kırmızı

Amino asitlerin sınıflandırılması

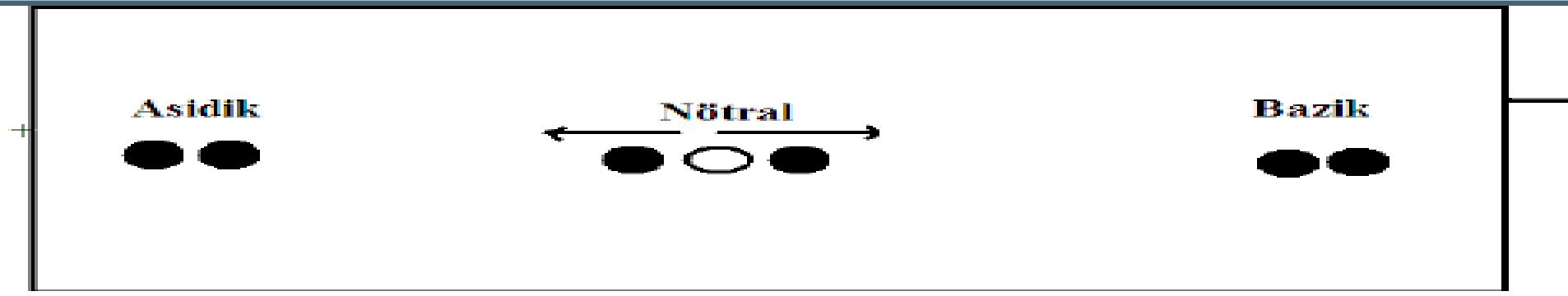
Biyolojik açıdan önemli olan amino asitler farklı R grupları taşımaktadır. R grupları kimyasal olarak çok değişken olduğu ve bu değişkenliğin fonksiyonel gruplar ile arttığı anlaşılmıştır. Ayrıca daha önceki bölümlerde anlatıldığı gibi R grupları kısmen iyonize olmuş durumdadır. Amino asitler yan zincirin yanı sıra R grubunun yapı ve özelliğine göre farklı şekillerde sınıflandırılmaktadır.

1; Yüklerine göre sınıflandırma;

Amino asitler karışımı pH 5.5 ta net elektrik yükleri sıfır (0) olan amino asitler bulunmaktadır. Bu grupta bulunan amino asitler genellikle monoamino ve monokarboksilik amino asitler olup pH 5.5. de hareket etmezler. Bu amino asitlere **nötr amino asitler** denir.

- a) Düz zincirli amino asitler: Glisin, alanin, valin, leusin, izoleusin, prozin
 - b) Hidroksilli amino asitler: Serin, treonin
 - c) Aromatik amino asitler: fenilalanin, trozin, triptofan
 - d) Sülfür grubu taşıyan amino asitler: Sistein, sistin, metnionin
2. ikinci grup amino asitler katoda yani eksi(-) yüklü elektroda doğru hareket etmektedirler. Bu grup amino asitlerde birden fazla azot ihtiva eden grup bulunmakta ve net elektrik yükleri de pozitifdir. Bu grup amino asitlere bazik amino asitler adı verilmektedir. Durumu Şekil Deki gibi şemakti olarak göstermek mümkündür. Bu grupta yer alan amino asitler Lizin, arginin, histidin amino asitlerdir.

3) Üçüncü grup amino asitler anoda yani(+) yüklü elektroda doğru hareket etmektedirler. Bu grup amino asitler ise birden fazla **karboksil grubu** ihtiva eden amino asitlerdir ve **asidik amino asitler** olarak adlandırılmaktadır. Amino asitlerin bu şekilde sınıflandırılmaları en çok tercih edilen sınıflama şekli olup hatırlanılması ve öğrenilmesi en kolay olanıdır. Bu sınıflamaya göre **Aspartik** asit, **glutamik** asit, **asparagin** ve **glutamin** asit amidleri.



Mathews ve Holde (1990) tarafından ise amino asitler

- Alifatik yan zincir taşıyan amino asitler
- Hidroksil veya sülfür grubu taşıyan yan zincirli amino asitler
- Aromatik amino asitler
- Bazik amino asitler
- Asidik amino asitler ve onların amidleri şeklinde sınıflandırılmıştır.
Buna göre

Alifatik (düz zincir) yan zincire (R grubuna) sahip amino asitler

Bu grupta glisin, alanin, valin, meusin ve isoleusin amino asitleri yer almaktadır (Şekil ..1). bu beş amino asitin R grupları düz zincir (alifatik) yapıda olup glisinden isoleusine doğru gidildikçe amino asitlerin yan zinciri oluşturan gruplar artmakta ve ayrıca hidrofob özellikte artmaktadır. Örneğin isoleusin glisine oranla sudan hidrokarbon çözücüye transferi daha çok tercih eder. Isoleusin'in suda çözünürlüğü glisine oranla çok çok azdır.

Çok fazla hidrofob olan amino asitler protein molekülünün içerisinde sudan korunacak bir yer tercih ederler. Prolin amino asidini herhangi bir kategoriye koymak güçtür. Diğer amino asitler ile bazı özellikleri paylaşmaktadır. Prolin amino asidi sıklık (halkasal) R grubu taşımaya rağmen onun yan zinciri aslında alifatik karakterdedir.

Hidroksil veya sülfür içeren R grubuna sahip amino asitler

Bu grupta serin, treonin (hidroksil grubu içerenler), sistein ve methionin (sülfür grubu içerenler) amino asitleri yer almaktadır.

Methionin hidrotob bir amino asit olmasına rağmen sülfür grubundan dolayı bu grupta yer almıştır. Geriye kalan serin, sistein ve treonin amino asitleri zayıfça iyonize olan yan zincirlere sahip olmasından dolayı, diğer alifatik yan zincirli amino asitlere oranla daha hidrofoliktir.

Sistin amino asidi 20 amino asit içerisinde yer almaz.Çünkü sistin 2 molsistein amino asidinin yan zincirlerinin oksidasyonu sonucu oluşmuştur. Proteinlerde sistein yan zincirleri arasında bu gibi disülfid bağları oluşabilir ve onlar önemli bir yapısal roller oynarlar.

Aromatik amino asitler

Fenil alanin, trisin ve triptofan amino asitleri aromatik yan zincir taşıyan amino asitlerdir. Fenil alanin ve triptofan valin, leusin, isoleusin ile birlikte önemli hidrofobik asitlerdendir. Bu iki amino asit polar olmayan yan zincirlere sahiptirler. Trosin hidrofolik karaktere sahiptir. Onun yan zinciri yüksek pH da iyonize olabilir.

Oromatik amino asitler ışık spektrumunda ultraviöle bölgeye yakın bölgede kuvvetli ışık absorpsiyonu gösterirler. Bu absorpsiyon özelliği proteinlerin analitik olarak belirlenmesinde sıkça kullanılır.

Bazik amino asitler

Histidin, lizin ve arginin R gruplarında bazik grup taşıyan amino asitlerdir. Histidinin titrasyon kurvesi incelendiğinde pH 6 civarında yan zincirdeki imdazol halkası proton kaybeder. Histidin protein ile birleştiğinde içerisinde dahil olduğunda pK_a yaklaşık 7 ye yükselir. Histidinin R grubu bu pH da proton değiştirebildiği için, histidin proton transferine karışan enzimatik olaylarda (katalizlerde) rol oynar. Histidinin pozitif yüke sahip olma özelliği imidazol grubundan ileri gelmektedir.

Lisin ve arginin çok bazik amino asitlerdir. Onların yan zincirlerinin pKa değerleri lisin için 10.0, arginin için ise 12.5 dir. Lisin ve arginin yan zincirleri fizyolojik koşullar altında pozitif olarak yüklenir. Arginin guanidinium grubu, lisin ise alifatik zincirdeki epsilonamino (ϵ -NH₂) grubu ile pozitif yüke sahip olmaktadır.

Bazik amino asitler kuvvetli polardır ve genellikle protein yüzeyinin dış yüzeyinde bulunur. Burada su ile çevrelemek hidrate olabilir

Asidik Amino Asitler ve onların amitleri

Aspartik asit ve glutamik asit pH 7 de negatif yük taşıyan amino asitlerdir. Bu amino asitler 2 karboksil grubuna sahiptirler.

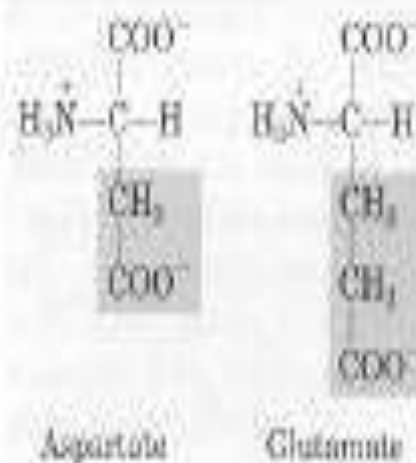
Aspartik ve glutamik asidin amonyak ile birleşmesi sonucu asit amidleri olan asparagin ve glutamin oluşur. Aspartik ve glutamik asitin negatif yan zincirine karşıt olarak glutamin ve asparagin yüksüz yan zincirlere sahiptir. Glutamin ve asparağın polardır. Bazik ve asidik amino asitler gibi hidrofoliktir ve protein molekülünün yüzeyinde olma eğilimindedirler.

Lehninger (1984) proteinin yapısında yer alan 20 amino asidi R grubunun özelliklerine göre sınıflamıştır. R grubunun çözelti pH sı 7.0 civarındayken gösterdiği eğilime göre amino asitleri 4 ana grupta toplanmıştır. Bunlar

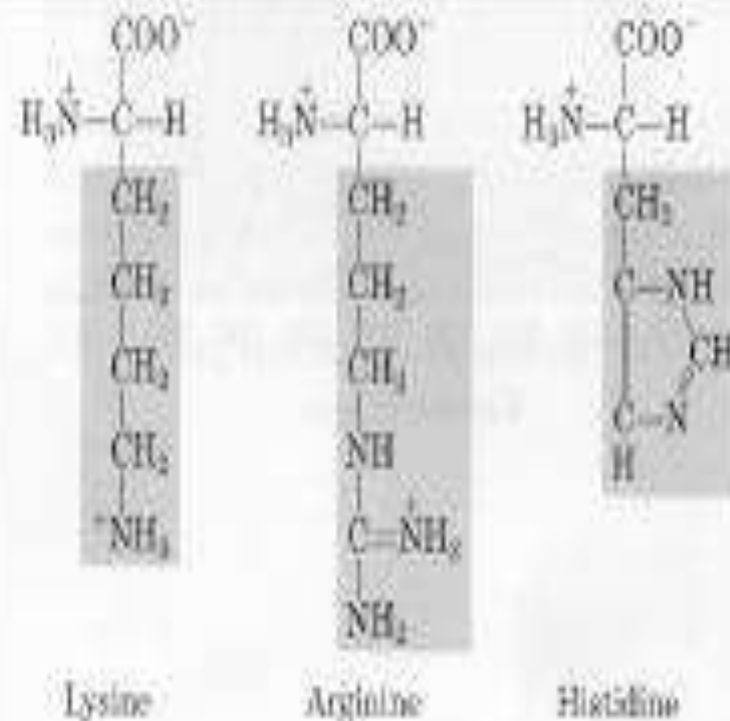
- 1- Polar olmayan (non polar, hidrofolik) R grubu taşıyan amino asitler
- 2- Polar (iyonlaşan) olan fakat yük taşımayan R grubuna sahip amino asitler
- 3- Negatif yük taşıyan R grubuna sahip amino asitler
- 4- Pozitif yük taşıyan R grubuna sahip amino asitler

Amino asit sınıfı	Sınıfın üyesi amino asitler
Nonpolar, alifatik R gruplu amino asitler	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$ <p>Glycine</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Alanine</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Valine</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Leucine</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Isoleucine</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{N} \quad \text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \end{array}$ <p>Proline</p> </div> </div>
Genellikle nonpolar, aromatik R gruplu amino asitler	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>Phenylalanine</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OH} \end{array}$ <p>Tyrosine</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}=\text{CH} \\ \quad \\ \text{NH} \quad \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$ <p>Tryptophan</p> </div> </div>
Polar, fakat yüksüz R gruplu amino asitler	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ <p>Serine</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Threonine</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{SH} \end{array}$ <p>Cysteine</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Methionine</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{N} \end{array}$ <p>Asparagine</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{N} \end{array}$ <p>Glutamine</p> </div> </div>

Negatif yüklü R gruplu amino asitler



Pozitif yüklü R gruplu amino asitler



Polar olmayan (non polar hidrofatik) R grubu taşıyan amino asitler

Bu sınıf da 8 adet amino asit vardır. Bu sınıftaki amino asitlerin R grupları hidrokarbon yapısında olduğu için, bunlar hidrofobiktir. Bu gruptaki 8 amino asitin 5 tanesi alifatik R grubu içerirler. Bunlar alanin, Valin, Leusin, İsoleusin

ve prolindir. İki tanesi aromatik halka içerirler. Bunlar Fenil alanin ve Triptofendir. Geriye kalan bir tanesi ise sülfür içerir. Bu da methionin amino asididir. Prolin amino asitinde ∞ -amino grubu serbest değildir. Sıklık (halka) yapıdaki R grubunun bir alt grubu şeklinde bağlanmıştır (Şekil 1). Prolinde α -amino grubu serbest olmayıp halka yapısına girmesine rağmen yine de prolin ve hidroksi prolin bir α -aminoasit olarak kabul edilmektedir.

Bu gruptaki 8 amino asit suda en az çözünen amino asitler olarak bilinmektedir. Bu sınıfın en az hidrofobik olan amino asidi Alanindir.

Polar (iyonlaşan) olan fakat yük taşımayan R grubuna sahip amino asitler

Bu amino asitlerin R grupları nonpolar amino asitlere göre çokça çözünürler ve bunlar hidrofiliktirler. Çünkü onlar su ile hidrojen bağı yapabilen foksiyonel gruplara sahiptirler. Bu gruba giren amino asitler.

- Glisin
- Serin
- Treonin
- Sistein
- Trosin
- Asparagin
- Glutamin dir

Serin, treonin ve trosinin polar özellikleri polarlıkları hidroksil gruplarından ileri gelmektedir. Asparagin ve glutaminin polar özellikleri içerdikleri amid gruplarından, sistein ise sülfidril veya thiol grubundan ileri gelmektedir.

Glisinin R grubu bir H atomu içerdi için α karbosit ve α - amino gruplarının polarlığı üzerine çok küçük bir etki göstermektedir.

Asparagin ve glutamin proteinin blok yapısında amino asit olarak bulunan aspartik asit ve glutamik asidin amidleridir. Asparagin ve glutamin asit yada bazda kolayca hidrolize olur.

Sistein ve trosin H^+ disosiye olma eğilime sahip H iyonu içeren R grubu taşırlar. Fakat, sisteinin thiol grubu ve trosinin fenolikhidroksil grubu sadece pH 7 de az iyonize olur. Diğer pH da çok iyonize olur.

Sistein proteinde iki formda bulunur. Ya sistein tek başına yada iki sistein molekülünün thiol gruplarının oksidasyonu sonucu disülfik köprüsüyle kovalent bağla bağlanmasıyla oluşan sistin şeklinde bulunur.

Sistin bazı proteinlerin yapısında, inüsilin hormonunda, ve immunoglobulinlerde özel bir rol oynar.

Negatif yük taşıyan R grubuna sahip amino asitler

R grubu pH 7 de net bir negatif yüke sahip iki amino asidi vardır. Bunlar aspartik asit ve glutamik asittir. Bunlar ikinci bir karboksil grubu taşırlar. Bu amino asitler asparagin ve glutaminin ana bileşikleridir. Aspartik asidin ve glutamik asidin ikinci karboksil grubunun amonyak ile birleşmesi sonucu oluşurlar.

Negatif yüklü yan zincir taşıyan amino asitler

Aspartat (Asp, D), β -pozisyonunda ikinci bir karboksil grubu içeren amino asittir.

Glutamat (Glu, E), γ - pozisyonunda ikinci bir karboksil grubu içeren amino asittir.

Aspartat ve glutamat, asidik amino asitler olarak da bilinirler; ikinci karboksil gruplarıyla pH 7'de net negatif yüklü R gruplarına sahip amino asitlerdir. Aspartat ve glutamat, asparajin ve glutaminin ana bileşikleridirler.

Pozitif yüklü yan zincir taşıyan amino asitler

Asparajin (Asn, N), Aspartatın amididir.

Glutamin (Gln, Q), Glutamatın amididir.

Serin, treonin, sistein, metiyonin, asparajin ve glutaminin R grupları, su ile hidrojen bağları oluşturan fonksiyonel gruplar içerdiğinden suda nonpolar amino asitlerden daha fazla çözünürler. Serin ve treonindeki hidroksil grupları, asparajin ve glutamindeki amid grupları, bu amino asitlerin birbirleriyle, su ile veya proteine bağlı diğer polar bileşiklerle hidrojen bağı oluşturmalarını sağlar; hidrofilik (suyu seven) olan bu amino asitler, sulu çözeltilerde, globüler proteinlerin su ile etkileşim gösterebildikleri yüzeylerinde bulunurlar.

Sistein ve metiyonin de polardirlar, her biri kükürt atomu içerir; ancak yer aldıkları amino asit grubu içinde diğer amino asitlere göre daha hidrofobik (suyu sevmeyen)'dirler.

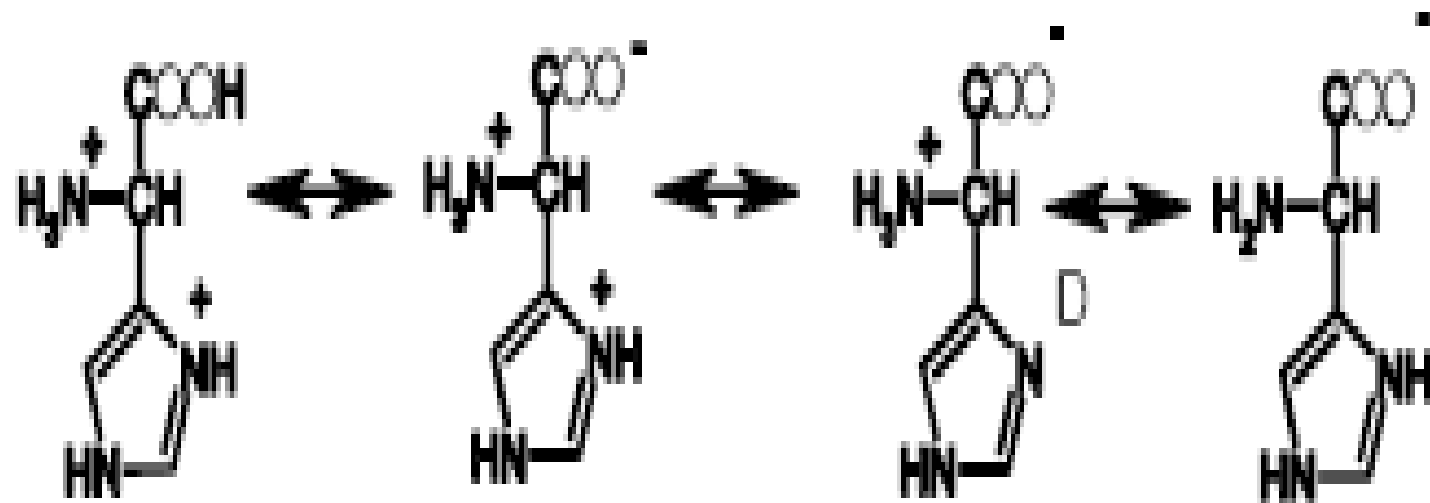
Pozitif yük taşıyan R grubuna sahip amino asitler

Lizin (Lys, K), alifatik zincirde ϵ -pozisyonunda ikinci bir amino grubu içeren amino asittir.

Arjinin (Arg, R), pozitif olarak yüklü guanidino grubu içeren amino asittir.

Histidin (His, H), imidazol grubu içeren amino asittir.

Lizin, arjinin ve histidin yan zincirleri, içerdikleri azot atomlarında protonlanarak pozitif yükü yüklenir; bu amino asitler, bazik amino asitler olarak da bilinirler. Histidindeki imidazol grubunun yükü, pH değerlerindeki küçük değişiklikler veya lokal çevre ile değişebilir:



pH 1.8 in alcohol

pH 1.8-6.0 around

pH 6.0-9.3 around

pH 9.3 around

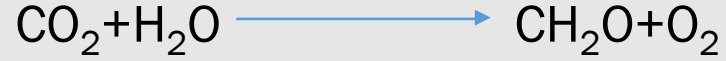
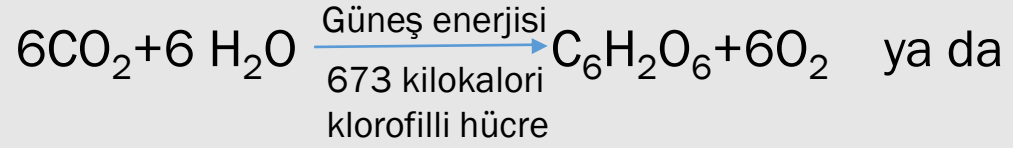


FOTOSENTEZ



- Diğer canlılar gibi bitkiler de yaşamlarını sürdürebilmeleri için enerjiye gereksinim duyarlar. Gereksinme duyulan bu enerji bitkilerin kendi organlarında yaptıkları ya da dışarıdan aldıkları organik yaparlar ve fiziksel güneş enerjisini kimyasal gıda enerjisine dönüştürür. maddelerde depo edilmiş kimyasal gıda enerjisinden sağlanır. Organik maddelerde depo edilmiş kimyasal enerjinin asal kaynağı güneştir. Yeryüzüne güneşten oldukça fazla miktarda enerji gelir. Örneğin 1 yılda yeryüzüne enerji miktarının 5.5×10^{23} kilokalori olduğu tahmin edilmektedir. Buna göre yılda 1 cm^2 'ye 100000 kilokalori enerji gelmekte bunun 1/3'ü buharlaşma enerjisi olarak yitmekte ve geriye kalan 67000 kilokalori fotosentezde kullanılır.
- Yeşil bitkiler güneş enerjisi sayesinde havanın CO_2 'sini indirgeyerek organik maddeler yaparlar ve fiziksel güneş enerjisini kimyasal gıda enerjisine dönüştürürler.

- Canlıların dış ortamdan aldıkları inorganik maddelerden gelişmeleri için zorunlu olan organik maddeleri yapmalarına **özümleme (asimilasyon)** denir. Bu işi kendileri yapan ve başka bir canlıdan organik madde gereksinmesi olmayan canlılara **ototrof** ya da kendibeslek canlılar denir. Buna karşın inorganik maddelerden yararlanamayan ve yaşamları için gerekli olan tüm organik besin maddelerini dışarıdan almak zorunda olan canlılara **hetetrof** ardıbeslek canlılar denir. Buna göre canlılar aleminde birkaç istisna hariç bitkiler ototrof, hayvanlar ve insanlar heterotrofturlar.
- Ototrof canlılar belli bir enerjiden yararlanarak havadan aldıkları CO₂'yi indirgeyerek kendileri için gerekli olan organik maddeleri yaparlar. Çok önemli olan **karbondioksit özümlemesi** adı verilir. Bu olay için gereksinim duyulan enerji güneşten sağlanıyorsa bu olaya **fotosentez** denir. Buna karşın miktarları çok az olmakla beraber yeşil renk maddeleri içeren bir grup canlılar karbondioksiti özümleyebilmeleri için gerek duydukları enerjiyi sudan sağlarlar. Bu olaya da **kemosentez** denir.
- Klorofille sahip hücreler fotosentez sonucu ışık enerjisi karşısında CO₂ ile suyu özümleyerek oksijeni bağımsız hale geçirmek suretiyle bazı karbonhidratları oluşturmaktadırlar.



formülüyle gösterilmektedir. Eski görüşe göre bu eşitlik fotosentez olarak tanımlanmaktadır. Bu formülde son ürün olarak bir heksoz gösterilmektedir. Oluşan ilk kararlı ürün C3 ve C4 tipi bitkilerde 3 ya da 4 karbonlu organik bileşikler oluşmaktadır.

- Özet olarak ışık enerjisinin kimyasal enerjiye dönüştürülmesi olayına fotosentez denmektedir. Diğer bir deyişle ışık reaksiyonuyla CO₂ asimilasyonunu birbirlerinden ayırmak gerekmektedir.

Fotosende Görev Yapan Pigmentler

- Fotosentezin oluşabilmesi için pigmentlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bunlara fotosentetik pigmentler de denilir. Fotosentetik pigmentler ise kimyasal enerjiye dönüştüren asal organlardır.

1. Klorofil Pigmentleri

Fotosentez olayında görev yapan en aktif pigmentler bitkilerin yeşil pigmentleri olan klorofillerdir. Klorofiller bitkilerin yapraklarındaki mezofil hücrelerinde en fazla bulunur. Bu nedenle fotosentez en fazla yaprakta oluşur. Bununla beraber bitkilerin gövdelerinde, çiçeklerin çanak yapraklarında da klorofil vardır ve bu yerlerde az da olsa fotosentez cereyan eder.

Bugünkü bilgilere göre en az 8 değişik klorofil bulunmaktadır. Bunlar;

Klorofil-a, klorofil-b, klorofil-c, klorofil-d, klorofil-e, bakterioklorofil -a, bakterioklorofil-b ve klorobiyum klorofildir.

Klorofil-a: Yaygın olarak yüksek bitkilerin fotosentez yapan ögelerinde yer alır. Bol miktarda bulunur. Yeşil ve pembe renkli yosunlarda bulunmazlar

Klorofil-b: Klorofil-a ile birlikte bazı yosunlarda bulunurlar. Bütün yüksek bitkiler klorofil-b kapsar. Mavi-yeşil, kahverengi ve kırmızı alglerde bulunmazlar.

Diğer klorofiller yani klo-c,d,e klorofil-a ile birlikte yalnızca alglerde bulunurlar. Bakterioklorofil a ve b ile klorobium klorofil fotosentetik bitkilerde bulunan pigmentlerdir.

Kapalı formülü $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$ olan klorofil-a molekülü tenis raketine benzemektedir. Baş bölümü Porfirin'den sap bölümü ise fitol halkasından oluşmuştur. Porfirinin merkezinde Mg atomu bulunur ve Mg klorofil molekülü tek metalik elementtir.

Fotosentezde aktif rol oynayan klorofil a ve b'nin ışık absorpsiyonları birbirine yakın olmakla beraber maksimum ışık absorpsiyonları ışık spektrumunda mor bölgede ve kırmızı bölgede farklıdır. Mavi-mor bölgede ışık absorpsiyonları klorofil-a 410 mμ, klorofil-b 430 mμ, kırmızı yörede ise sırasıyla 642 ve 660 mμ dur. Fotosentezde önemli rol oynayan bu 2 pigmentin absorpsiyon yöreleri fotosentez için en etkin ışık dalga boylarını göstermesi yönünden önemlidir.

Klorofillerin tümü fotosentezde asal olarak özdeş şekilde görev yaparlar. Bunlar;

1. Klorofiller belli dalga boylarındaki ışık enerjisini absorbe ederek bu enerjiyi ya fotosentezde kullanılan dalga boyu başka olan bir enerjiye dönüştürürler ya da fotosentez için gerekli bileşiklere doğrudan aktarırlar.
2. Fotosentezin değişik aşamalarında bir katalizör gibi görev yaparlar.

Klorofillerin ışık absorpsiyon özellikleri katalitik özelliklerine göre daha belirgindir. Çünkü görünebilir ışık ne su ne de CO₂ tarafından absorbe edilir.

Fotosentez sürerken bitkilerin klorofil kapsamlarında bir değişiklik olmamaktadır. Fotosentezin başlangıcında bitki yapraklarındaki klorofil a ve b oranı ne ise fotosentez sonunda da değişmeden aynı miktarda kalmaktadır.

2. Karotinoid Pigmentler

Bitki ve hayvanlarda yaygın şekilde bulunan kırmızı, sarı, kahverengi ya da portakal renginde lipid bileşiklerdir. Karotinoidler kırmızı ve yeşil alglerde, fotodentetik bakterilerde ve mantarlarda değişik miktarlarda bulunurlar.

Karotinoidler fotosentez için 2 bakımdan önemlidir;

- Işık ve oksijen karşısında klorofillerin parçalanmasını önlerler
- Fotosentetik sistem içerisinde belli dalga boylarında ışık enerjisini absorbe edip, klorofile aktarmak suretiyle fotosentez olayına katkıda bulunurlar.

3. Fikobilinler

Mavi-yeşil ve kırmızı alglerde bulunurlar. Fikoeritrin ve fikosiyonin olmak üzere 2 gruba ayrılır. Fikobilinler fotosentezde kullanılmak üzere ışık enerjisini absorbe ederek klorofil-a ya aktarırlar. Fikobilinler 495 ve 615 nm arasında en yüksek düzeyde ışık absorbe ederler. Karotinoidlere benzer şekilde fikobilinlerde absorbe ettikleri ışık enerjisini klorofil-a ya aktarmak suretiyle fotosenteze dolaylı olarak katkıda bulunurlar. Benzer şekilde klorofil-b-c ve d de fikobilinler ve karotinoidler gibi absorbe ettikleri ışık enerjisini klorofil-a ya aktardıkları kabul edilmiştir.

KLOROPLASTLAR

Fotosentez olayı başından sonuna dek kloroplastlarda cereyan eder. Kloroplastlar stoplazmik parçacıklar olup olağan üstü karmaşık yapı gösterirler. Kloroplastlar özellikle fotosentetik dokularda bulunurlar ve yeşil renklidirler. Yapradıın mezofil hücrelerinde çok bulunmaları yanı sıra bitkinin yeşil olan diğer organlarında da az da olsa bulunurlar.

Kloroplastlar yapı olarak farklı şekillerde bulunurlar. Yüksek bitkilerde genellikle disk şeklinde bulunurlar. 5 mikron boyunda 2 mikron genişliğinde ve 1-2 mikron kalınlığında olup % 30 lipid % 50 protein ve % 5-10 pigment içerirler.

Kloroplastlarda fotosentezin cereyanını sağlayan iki önemli yapı vardır. Bunlar **GRANUM** ve **STROMA** 'dır.

Granum: Kloroplastın içerisinde bulunan lamellerin çeşitli yerlerinde bulunan özel yerlerdir. Çoğunlukla olgun bir kloroplastta 40-60 granum bulunur. Aynı şekilde her bir fotosentetik yaprak hücresinde 20-100 kloroplast bulunur. Klorofillerin ve karotinoidlerin yalnızca granum membranları içerisinde bulunduğu sanılmaktadır. Bunun yanı sıra elektron mikroskopla yapılan çalışmalarda granum dışında da klorofillerin bulunabileceği belirlenmiştir.

Kloroplastın diğer önemli bir bölümü de **stroma** dır. Burası karbondioksinin fiksasyonunda ve bunun sakkaroz, nişasta, yağ ve proteinler gibi organik bileşiklere dönüştürülmesinde görev yapan enzimlerden oluşmuşlardır. Stromada enzimlerin yanı sıra RİBOZOM ve DNA da bulunur.

Fotosentezde Görev Yapan Başlıca Bileşikler

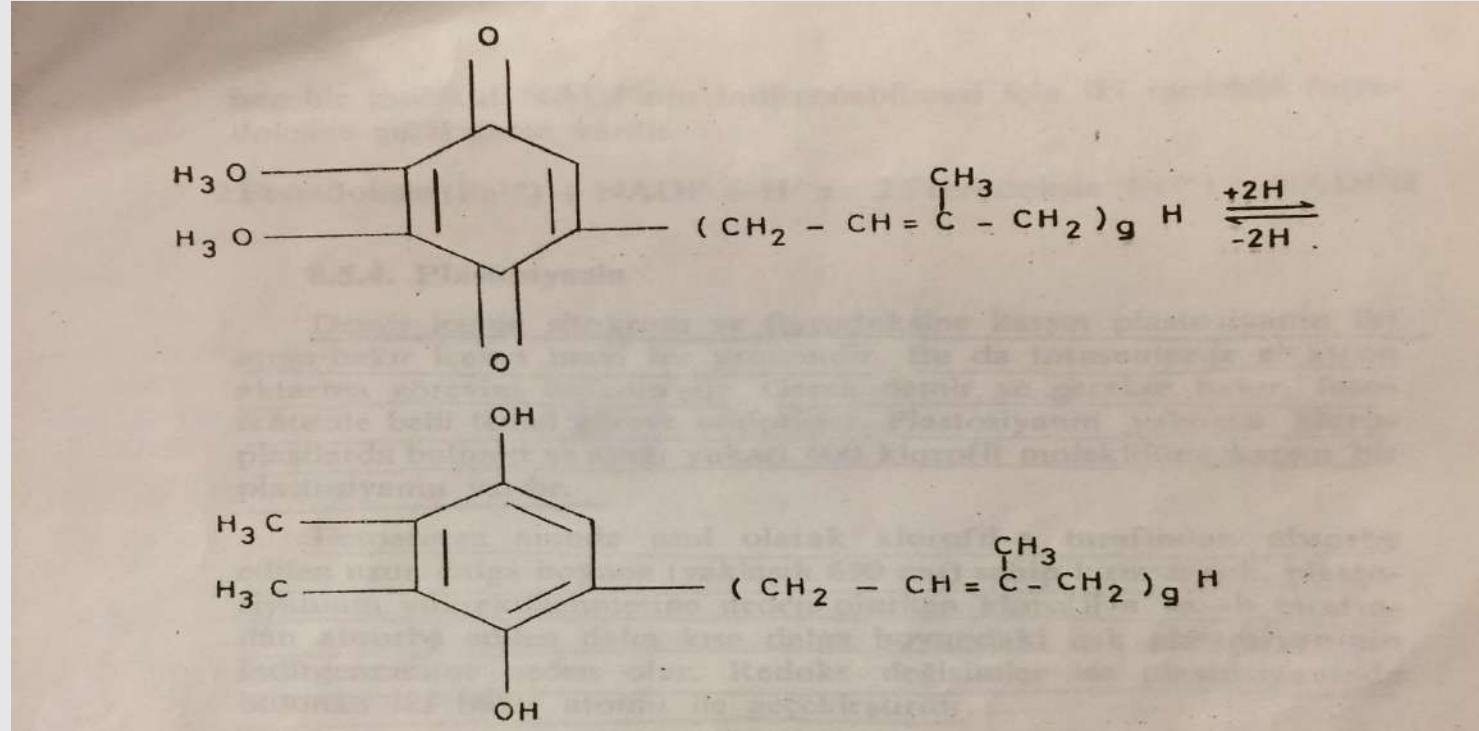
- a) Sitrokromlar
- b) Plastokinonlar
- c) Ferrodoksinler
- d) Plastosiyoninler

a) Sitokromlar

Bu bileşiklerin bir bölümü sitokrom pigmentlerini içerir. Her ne kadar kloroplastlar içerisinde sitokrom-c bulunmazsa da buna özdeş olan sitokrom-f bulunur. Sitokromlar ferri demirin ferro demire karşılıklı dönüşümü ile yükseltgenip indirgenirler.

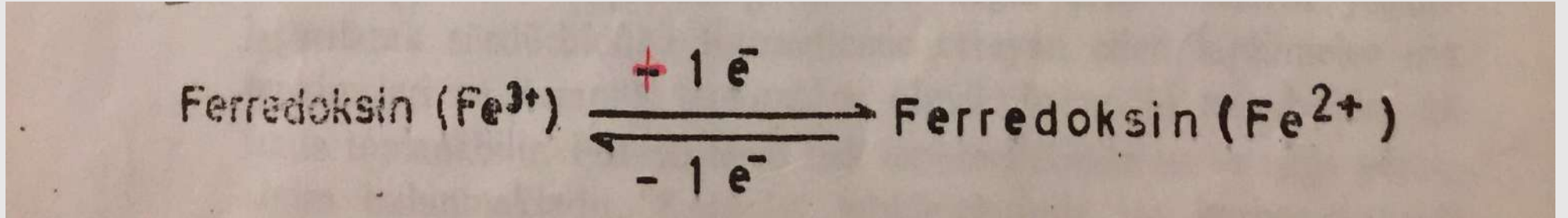
b) Plastokinonlar

Plastokinon adı verilen bileşikler de fotosentez anında redoks değişimleri yaparlar. Sitokromların tersine kloroplast içerisinde plastokinonların hiç biri proteine bağlı değildir. Özdeş yapıyı gösteren çeşitli plastokinonlar vardır. Örneğin ispanak bitkisindeki kloroplastlarda en az 4 plastokinon bulunmaktadır. Kesin olmamakla beraber kloroplastlarda plastokinonlar klorofilin 10'da 1 oranında bulunmaktadır. Bunların % ne kadarının fotosentezde etkin rol oynadığı ise bilinmemektedir.



c) Ferrodoksin

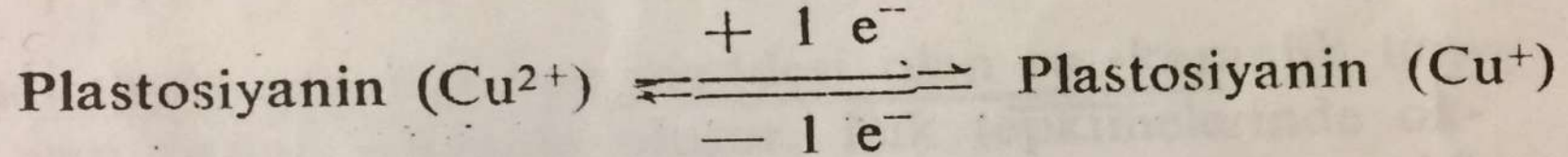
Ferrodoksin fotosentez için asal olan bir başka demir içeren proteindir. İçerdikleri iki demir atomu ile yükseltgenip indirgenirler. İndirgemedede gereksinme duyulan elektronlar ile sürekli olarak sudan sağlanır. İçerdikleri elektoronları NADP'ye aktarıp NADPH'yı oluşturarak yükseltgenirler.



d) Plastosiyanin

Demir içeren sitokrom ve ferrodoksine karşın plastosiyanin iki atom bakır içeren mavi bir proteindir. Bu da fotosentezde elektron aktarma görevini üstlenmiştir. Gerek demir ve gerekse bakır, fotosentezde belli temel göreve sahiptirler. Plastosiyanin yalnızca kloroplastlarda bulunur ve aşağı yukarı 600 klorofil molekülüne karşın bir plastosiyanin vardır.

Fotosentez anında asal olarak klorofil-a tarafından absorbe edilen uzun dalga boyuna (yaklaşık 690 nm) sahip kırmızı ışık, plastosiyanin yükseltgenmesine neden olurken klorofil-a ve b tarafından absorbe edilen daha kısa dalga boyundaki ışık plastosiyaninin indirgenmesine neden olur. Redoks değişimleri ise plastosiyaninde bulunan iki bakır atomu ile gerçekleştirilir.



Fotosentezde Cereyan Eden Asal Tepkimeler

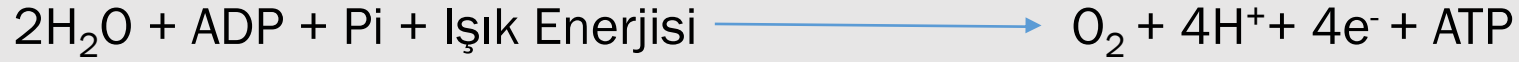
Fotosentezde cereyan eden tepkimeler ışık tepkimeleri ve karanlık tepkimeleri olmak üzere iki ana bölüm altında toplanabilir. Fotosentezin ışık tepkimelerinde su ve ışığa gereksinim bulunmaktadır. Karanlık tepkimelerinde ise karbondioksite gereksinim vardır. Karanlık tepkimelerinde ışığın olması ya da olmaması önemli değildir. Bir başka deyişle karanlık tepkimeleri ışık bulunan ortamlarda da oluşabilir.

Işık tepkimelerinde su molekülleri ışık enerjisi ile parçalanır, bir başka deyişle **fotolize** olur. Tepkime sonunda hidrojen iyonları (H^+), elektronlar (e^-) ve oksijen açığa çıkar. Hidrojen iyonları ve elektronlar izleyen fotosentetik tepkimelerde elektron taşıyıcılarına ya da elektron taşıyıcı moleküllerine aktarılarak kullanılır. Elektron taşıyıcıları H^+ iyonlarını ve elektronları aldıkları zaman kimyasal olarak indirgenmiş, verdikleri zaman da yükseltgenmiş olurlar.

Yukarda açıklandığı şekilde hidrojen iyonlarının ve elektronların oluşumuna ek olarak tepkimelerde enerji kaynağı şeklinde görev yapan ATP (adenozin trifosfat)'da oluşur. Bunun için P_i (inorganik fosfor) ADP (adenozin difosfat) ile birleşir. Bu birleşmeye **fosforilasyon** ve tepkimenin ışık karşısında oluşması halinde de **fotofosforilasyon** adı verilir.

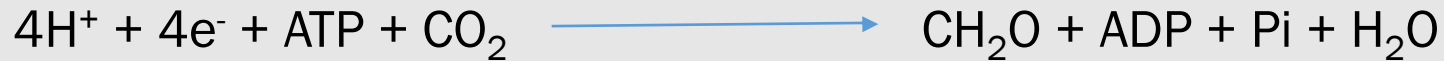
Işık tepkimelerinde, aşağıda formüle edildiği gibi, ışık karşısında su, ADP ve Pi tepkimeye girmekte, tepkime ürünü olarak elektronlar ,H⁺ iyonları ve ATP oluşturmaktadır. Yan ürün olarak oksijen oluşmaktadır.

Işık tepkimeleri



Karanlık tepkimeleri de aşağıda formüle edildiği gibi ışık tepkime ürünleri (4H⁺ + 4e⁻ + ATP) kullanılarak karbondioksitin fiksasyonu ya da kimyasal indirgenmesi ile şeker (CH₂O) oluşmaktadır.

Karanlık tepkimeleri



Işık tepkimelerinde ana tepkime maddesi olan su, karanlık tepkimelerinin bir yan ürünü şeklinde oluşur. Fotosentez anında cereyan eden tepkimeleri gösteren formüllerin en başında ve en sonunda H₂O yer alır.

Işık Tepkimeleri ve Elektron Aktarımı

Bitkilerde kloroplastlar tarafından absorbe edilen ışık enerjisi fotosentez sonucu gıda enerjisine yani kimyasal enerjiye dönüşmektedir. Fotosentezde cereyan eden temel yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleri kloroplastın farklı yerlerinde oluşmaktadır. Örneğin ışım tepkimeleri kloroplastın GRANUM, karanlık tepkimeleri ise STROMA adı verilen bölümlerinde gerçekleşir. Klorofil molekülleri ise granumların tilakoid tabakaları arasında yer alır.

Fotosentezde temel işlem pigmentler aracılığıyla ışığın absorbe edilmesi, elektron aktarımının sağlanması ve absorbe edilen ışığın kimyasal enerjiye dönüştürülmesidir. Bu işlemler sonucu kimyasal enerji ATP ve NADPH şeklinde ortaya çıkar.

Yüksek bitkilerde ışık absorpsiyonunda ve enerji değişiminde fotosistem I ve fotosistem II olmak üzere 2 fotosistem görevlidir. Granumların tilakoid tabakaları arasında yer alan her iki fotosistem de pigment moleküllerinin dizilişleri huniye benzetilir.

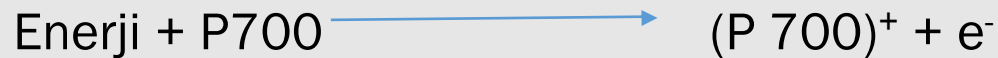
Bakınız Sekil

Her iki fotosistemde yaklaşık 400 klorofil molekülleri ile karotin ve karotinoidler gibi pigmentler bulunur. Tüm bu pigmentlerin görevi ışığı absorbe etmek ve ışık enerjisini pigment moleküllerinden birinden diğerine aktararak her iki fotosistemde bulunan özel klorofil-a moleküllerine aktarmaktır.

Fotosistem-I

Fotosistem-I de özel klorofil-a molekülü pigment 700 (P 700) olarak tanımlanmakta olup, en yüksek ışık absorpsiyonu 700 nm da gerçekleşir. Özel klorofil-a molekülünün diğer klorofil moleküllerinden farklı daha uzun dalga boyundaki ışıkları absorbe edebilmesidir.

Fotosistem-I de karotin, karotinoid, klorofil-b ve normal klorofil-a molekülleri tarafından absorbe edilen ışık enerjisi molekülden moleküle aktarılarak en sonunda P 700 molekülüne (klorofil-a) ulaştırılır. Bir elektron vericisi olarak görev yapan P700 molekülü elektron vererek yükseltgenir. Bu işlem elektron aktarımında temel işlemdir.



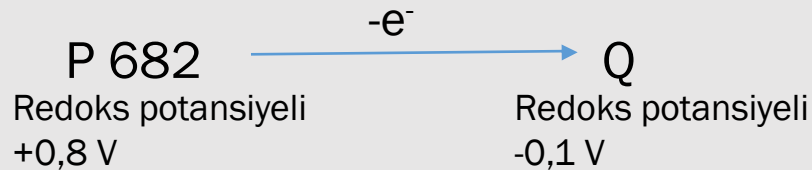
Fotosistem-I de elektronun alıcısı bağı ferrodoksindir. P 700'ün redoks potansiyeli + 0,46 volt iken, elektron alıcısı olarak görev yapan bağı ferrodoksinin redoks potansiyeli - 0,44 volttur.



P700 den çıkan e- bağı ferrodoksine ulaşır. Bu yukarı doğru taşınmadır. Gerek duyulan enerji fotosistem-I pigmentleri tarafından absorbe edilen ışık enerjisinden sağlanır.

Fotosistem-II

Fotosistem-II de elektron vericisi, ışık absorpsiyonunu maksimum 682 dalga boyunda gerçekleştiren ve P682 olarak tanımlanan özel klorofil-a molekülüdür. P682 tarafından verilen elektron Q ile gösterilen madde tarafından alınır. Fotosistem-II de birincil elektron alıcısı olan bu madde bazı bilim adamlarına göre bir plastokinon dur. Birincil enerji aktarımı;



Şeklinde bir yukarı doğru taşınmadır. Bunun için gerekli enerji sudan sağlanır ve bu enerji ile H₂O parçalanarak gerekli e⁻ açığa çıkar.

Yüksek bitkilerde cereyan eden bu 2 tip fotosistem birlikte görev yaparlar ve elektronların sudan başlayarak NADP⁺ ye değin aktarılmasını gerçekleştirirler. Diğer bir değışle ışık tepkimelerinde su elektron veren, NADP⁺ ise elektron alan maddelerdir.

Fotosistemlerde Elektron Akışı

Fotosistem-II de elektron vericisi olan su



Şeklinde parçalanır ve açığa çıkan elektronlar P 682 ye oradan da daha önce açıklandığı gibi Q bileşğine aktarılır. Q bileşğine gelen elektronlar aşağı doğru taşınma ile önce sitokrom-b ye oradan da plastokinona aktarılır. Ayrıca plastokinona fotosistem-I deki bağlı ferrodoksinde de elektronlar aktarılmaktadır. Plastokinonlardaki elektronlar sitokrom-f ye oradan da plastosiyanine aktarılır. Plastosiyan kendine gelen elektronları daha önce açıklandığı şekilde yükseltgenmiş durumda bulunan P 700 e aktarılır.

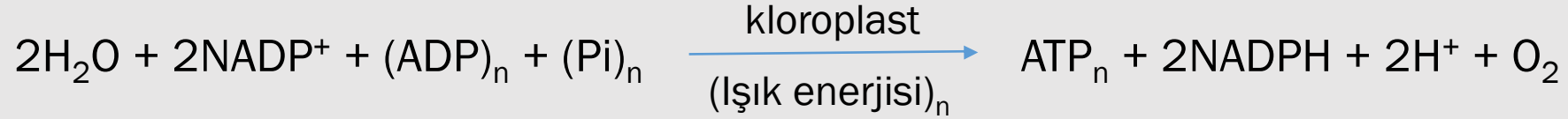
Fotosistem-I de P 700 e gelen elektronlar yukarı doğru taşınma ile önce bağlı ferrodoksine gelirler. Bağlı ferrodoksine gelen elektronlar buradan çözünebilir ferrodoksine aktarılırlar. Ferrodoksin elektronları NADP⁺ ya aktararak NADP⁺ yı



taşınımı sona erer.

Işık tepkimeleri sonunda açığa çıkan enerji ATP ve NADPH şeklinde depo edilirler.

Fotosentezde cereyan eden ışık tepkimeleri özet olarak;



gösterilebilir.

Fotosistem-II de P 682 den çıkan elektronun NADP+ aktarılması aşamasında ADP nin fotolize edilerek ATP nin sentezlenmesine ***Döngüsel Olmayan Fosforilizasyon*** denir. Buna karşın fotosistem-I de P 700 den çıkan ve bağlı ferrodoksin tarafından alınan elektronların bir bölümü NADP+ yerine fotosistem-II deki Pilastokinona aktarılır. Pilastokinon bağlı ferrodoksinin elektron alıcısı görevini yapar. Böylelikle döngüsel bir elektron akımı oluşur. Bu tür elektron akımının neden olduğu fosforilizasyona ise ***Döngüsel Fosforilasyon*** denir.

Karanlık Tepkimeleri (CO₂ Özümlemesi)

Karanlık tepkime aşamasında ışık tepkimesi sonucu NADPH ve ATP şeklinde depo edilen enerji kullanılarak CO₂ karbohidratlara ve çeşitli organik bileşiklere dönüştürülür.

Fotosentezin karanlık tepkimelerinde CO₂ özümlemesi 3 grup altında açıklanmaktadır.

- 1) C3 bitkilerinde CO₂ özümlemesi (Calvin-Benson Mekanizması)
- 2) C4 bitkilerinde CO₂ özümlemesi (Hatch-Slack Mekanizması)
- 3) KAM bitkilerinde CO₂ özümlemesi (Kranzvein Asit Metabolizması)

1. C3 Bitliklerinde CO₂ Özümlemesi (Calvin-Benson Mekanizması)

Karbondiyoksit özümlemesinde ilk şeker oranı olarak 3 karbonlu şekerleri oluşturan bitkilere C3 bitkileri denir. Bu tip CO₂ özümlemesi, Calvin Benson şeklinde adlandırılan bir seri tepkimeler sonunda oluşmaktadır.

Özümlemede CO₂ ilk önce 5 karbonlu bir bileşik olan Ribüloz 1-5 difosfat tarafından alınmaktadır. RiDP, Riboloz 1-5 difosfat karboksilaz enzimi aracılığıyla birer molekül CO₂ ve H₂O alarak 3 karbonlu 2 molekül 3-fosfo gliserik aside dönüşür.

Daha sonra 2 molekül 3 fosfogliserik asit oluşur. Bu arada ATP ADP ye dönüşür. Aktif haldeki 1,3 difosfogliserik asit molekülü 1H⁺ iyonu ile ışık tepkimelerinde oluşmuş 2 molekül NADPH dan iki elektron alarak indirgenir. Bu tepkime sırasında maddeden 1 fosfat ayrılarak 2 molekül 3-fosfo gliseraldehit (3PGAL) oluşur.

Buraya kadar oluşan tepkimeler (yani CO₂ in RiDP ile bağlanarak 3PGAL ye indirgenmesi olayı) şu şekilde özetlenebilir:

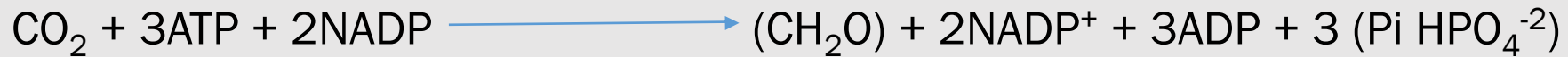


C3 CO₂ özümlemelerinde ilk oluşan kararlı ürün 3 Fosfogliseraldehittir ve Calvin -Benson döngüsünde anahtar görevi görür. Bu, bir seri karışık tepkimeleri başlatarak Ribuloz-5-fosfatın oluşmasını sağlar. Ri-5-P ise Ribuloz-5-fosfat kinaz enzimi ve ATP aracılığıyla döngünün başlangıç maddesi olan Ri-1-5-difosfata dönüşür.

Anahtar bileşik olan 3-PGAL in fazlası kloroplastlardan dışarı atılır ve glikoz, sakkaroz, fruktozanlar ve hücre duvarı karbonhidratları gibi çeşitli heksozların oluşması sağlanır. Ya da 3 PGAL plastidler içerisinde nişasta sentezini oluşturur veya çeşitli metabolik işlevlerde kullanılır. Bu tip karmaşık karbonhidrat bileşiklerinin sentezinde kullanılmak üzere fazladan 1 mol 3 PGAL oluşabilmesi için Calvin-Benson döngüsünün 3 kez tamamlanması gerekir.

Döngü 3 kez tamamlandığında 6 molekül 3 PGAL (18 karbon) oluşur. Bunun 5 tanesi 3 molekül Ri-1-5-disfosfatı oluşturur. Geriye kalan 1 molekül 3 PGAL ise daha önce açıklanan çeşitli heksozların oluşmasında kullanılan 3 PGAL dır.

Calvin-Benson döngüsünün tamamlanması için gerekli maddeler ile oluşan tepkime ürünleri



şeklinde özetlenebilir.

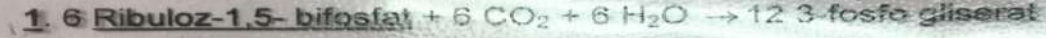
C₃ BITKİLERİNDE CO₂ ÖZÜMLEMESİ (CALVIN DÖĞÜSÜ)

C₃ Bitkilerinde CO₂ özümlemlip Cukozon oluşabilmesi birbirini takip eden tepkimeler zinciri ile olmaktadır.

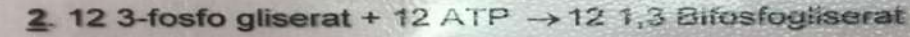
Tepkimenin başlaması için CO₂ nin Ribuloz-1,5- bifosfat tarafından tutulması gerekir. C₃ Bitkilerinde CO₂ tutucusu Ribuloz-1,5- bifosfat'tır.

Tepkimeler zinciri:

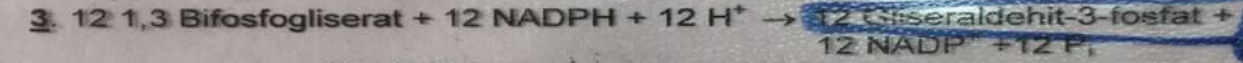
Ribuloz-1,5-bifosfat karboksilaz



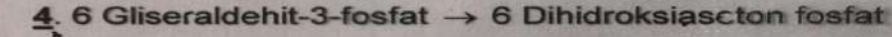
Fosfogliserat kinaz



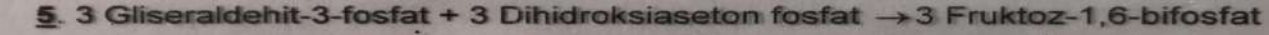
Gliseraldehit-3-fosfat dehidrogenaz



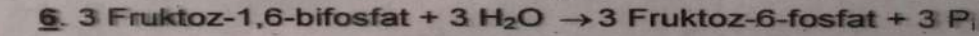
Trioz fosfat izomeraz



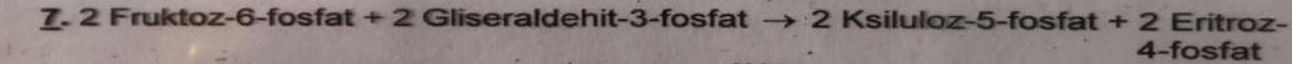
Aldolaz



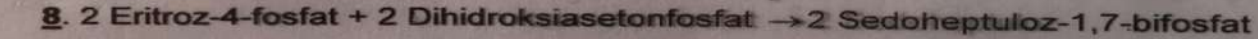
Fruktoz-1,6-bifosfataz



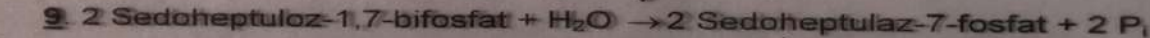
Transketolaz



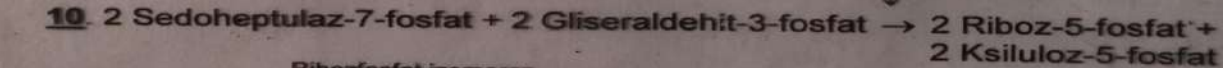
Aldolaz



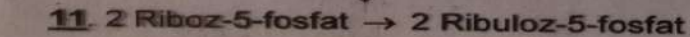
Sedoheptulaz-1,7-bifosfataz



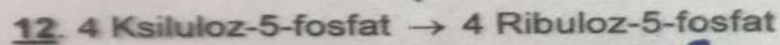
Transketolaz



Ribozfosfat izomeraz



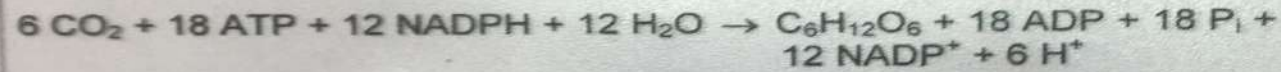
Fosfopentoz epimeraz



Fosforibuloz kinaz

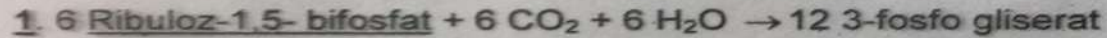


Toplam:



Reaksiyon sonucu oluşan Ribuloz-1,5-bifosfat tekrar su ve CO₂ ile reaksiyona girerek Calvin döngüsünü devam ettirmektedir.

Ribuloz-1,5-bifosfat karboksilaz



Calvin döngüsünde 6 karbonlu şeker olan Glukozon oluşabilmesi için Calvin döngüsünün 6 kez tekrarlanması gerekmektedir. Çünkü her bir döngü sonunda sisteme ancak 1 mol C dahil edilmektedir.

Döngü 6 kez tamamlandığında 12 mol Gliseraldehit-3-fosfat (36 C atomu) oluşmaktadır. Bunun 2 molü 1 mol glukozu oluşturmada kullanılmaktadır.

→ 2 mol Gliseraldehit-3-fosfat = 6 C ⇒ 1 mol Glukoz (6 C)

→ Geriye kalan 10 mol Gliseraldehit-3-fosfat (=30 C atomu) döngünün 6 kez tamamlanması için gerekli olan 6 mol Ribuloz-1,5-bifosfatın oluşumunda kullanılmaktadır.

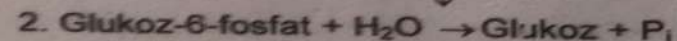
Calvin döngüsünde Glukozun sentezlenmesi:

Calvin döngüsünün 6. basamağında oluşan fruktoz-6-fosfattan glukoz sentezlenmektedir. Reaksiyon zinciri:

Fosfoglukoizomeraz



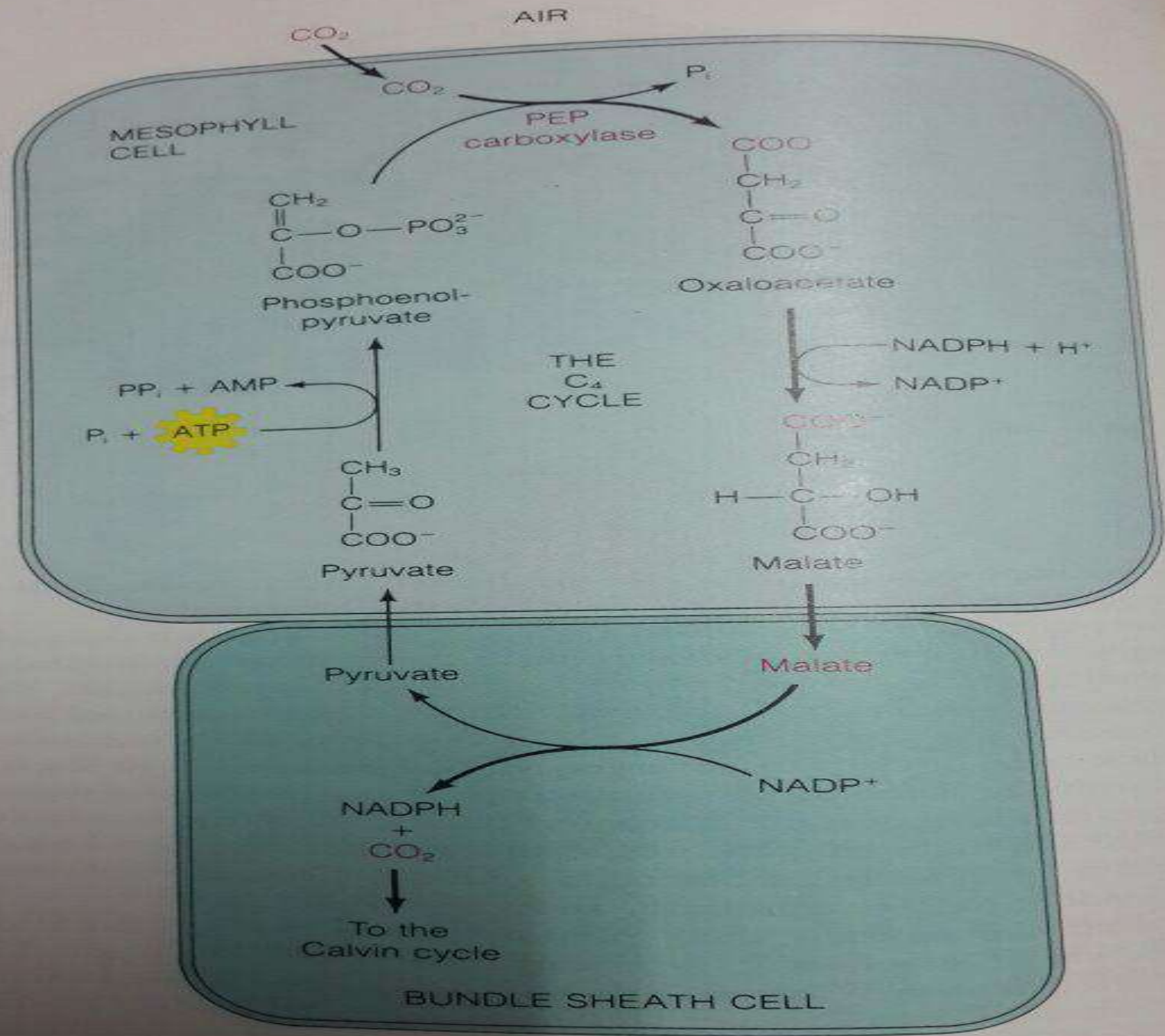
Glukoz-6-fosfataz



2. C4 Bitkilerde CO₂ Özümlemesi (Hatch-Slack Mekanizması)

CO₂ özümlemesinde ilk ürün olarak 4 karbonlu bileşiklerin oluştuğu CO₂ özümlemesi C3 tipi CO₂ özümlemesinden farklıdır ve bu tip CO₂ özümlemesi yapan bitkilere C4 bitkileri denir.

Farklı bitkiler üzerinde fotosentezle ilgili araştırmalar yapan araştırmacılar özellikle bazı sıcak iklim bitkilerinde (mısır, sorgum gibi) Calvin-Benson döngüsüne ek olarak daha farklı mekanizma ile ve daha fazla miktarda fotosentezin oluştuğunu saptamışlardır. C4 bitkilerinden mısır, sorgum, şeker kamışı ve tropik çayır bitkilerinde CO₂, Ribuloz 1-5 difosfat tarafından değil de fosfoenolpiruvat (PEP) tarafından fikse edildiği saptanmıştır. Bu bitkilerde karbondioksit özümlemesi yani karboksilasyon ve CO₂ in açığa çıkarılması yani dekarboksilasyon yaprağın değişik hücrelerinde oluşmaktadır. Karboksilasyon yaprakların mezofil hücrelerinde oluşurken, dekarboksilasyon destek doku hücrelerinde gerçekleşmektedir. Destek doku hücreleri floem ve ksilem iletim dokularının çevresinde yoğunlaşırken, mezofil hücreleri de iki tabaka halinde destek doku hücrelerinin çevresinde destek doku hücrelerinin çevresinde yer almaktadır.



C4 bitkilerinde CO₂ özümleme mekanizması özet olarak;

- 1) Pirüvik asit ATP ve Pi ile fosforilize olarak fosfoenolpirüvik asit oluşur. Bunun tuzu fosfoenolpirüvattır (PEP). Bu tepkime için ATP ve fosfoenolpirüvikasit karboksilaz enzimine ihtiyaç vardır.
- 2) PEP, CO₂ ve H₂O ile tepkimeye girerek Pi açığa çıkar ve oksal asetik asit (OAA) oluşur.
- 3) OAA özel malat dehidrogenas enzimi yardımıyla NADPH tarafından malik aside indirgenebilir. Ya da
- 4) OAA aspartat aminotrasfenaz enzimi yardımıyla transaminasyona uğrarak aspartik asit oluşur. Bu durumda absorbe edilen CO₂ amino asit metabolizmasında kullanılır.
- 5) 3 basamakta açıklandığı şekilde oluşan malik asit enzimi yardımıyla NADPH tarafından dekarboksilize edilerek CO₂ ve pirüvik asit oluşur. Açığa çıkan CO₂ Ri 1-5 difsöfat tarafından absorbe edilerek Calvin-Benson döngüsüne göre özümelenir.

CO₂ ile birlikte oluşan pirüvik asit 1. basamakta açıklandığı şekilde tepkimeye girer ve döngü sürer.

Optimum koşullar altında C4 bitkilerinde fotosentez oranı diğer bitkilere göre yaklaşık 2 kat daha fazladır. PEP karboksilaz enzimi RIDP-karboksilaz enzimine göre daha düşük CO₂ konsantrasyonlarını değerlendirebilir. Bu durum C4 bitkileri için önemli bir avantajdır.

C4 bitkileri su noksanlığına karşı daha dayanıklıdır.

C4 bitkilerinde PEP-karboksilaz enzimi düşük sıcaklığa karşı duyarlıdır. Bu nedenle C4 döngüsü sıcak iklim yöresi bitkilerinde oluşur.

3. KAM Bitkilerinde CO₂ Özümlemesi (Krassulasean Asit Mekanizması)

Krassulasean asit mekanizması ile CO₂ özümlemesi yapan bitkiler KAM bitkileri olarak adlandırılmıştır. Bu bitkiler tipik olarak arid (kurak) yöre bitkileridir. Bu bitkilerin bazıları çölde, su kapsamı düşük sığ topraklarda ve tuz stresi gösteren koşullarda yetişirler. KAM bitkilerini Crassulaceae, Cactaceae ve Euphorbiaceae familyalarına giren bitkiler oluşturur.

KAM bitkilerinde stomlar gece açıldığı için buhar halinde su yitmesi absorbe edilen CO₂ e oranla çok azdır. Stomaları gündüz tamamen kapandığı için su kaybı en az düzeye iner.

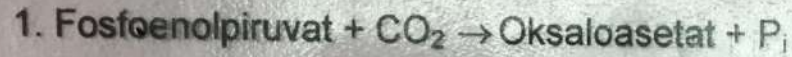
KAM bitkilerinde malik asidin dekarboksilasyonu (CO₂ in açığa çıkarılması) sonucu CO₂ özümленerek fotosentez sürdürülür.

Yapılan araştırmalara göre kazanılan her 1 gram CO₂ için KAM bitkilerinde 50-100 g buhar halinde su yitmesine karşın C4 bitkilerinde 500 g, C3 bitkilerinde ise 1000 g su buhar halinde yiter.

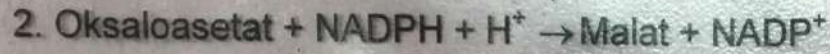
KAM Bit kilerinde CO₂ fiksasyonu yolu

Tepkimeler:

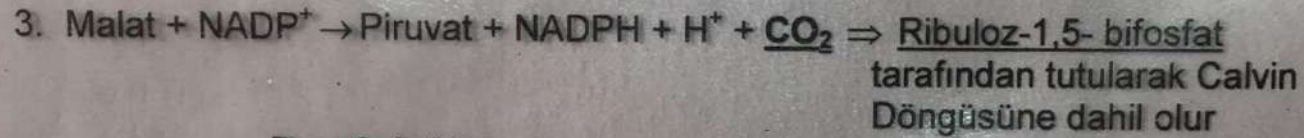
Fosfoenolpiruvat karboksilaz



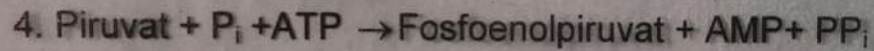
Malat dehidrogenaz



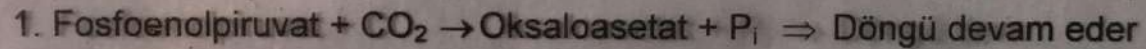
Malat dehidrogenaz



Piruvatfosfodikinaz



Fosfoenolpiruvat karboksilaz



Krassulasean asit metabolizmasına göre KAM bitkilerinde CO₂ özümlemesi yolu:

Gece açılan stomalardan giren CO₂ sitoplazma içerisinde bulunan PEP karboksilaz enzimi yardımıyla PEP tarafından tutulur ve oksalasetik asit (OAA) oluşur. CO₂ in tutucusu olan PEP ise geceleri nişastanın glikolitik olarak parçalanması sonucu oluşmaktadır. Bu tip bitkilerde geceleri nişasta miktarlarının önemli oranda değişmesi bunun önemli bir kanıtıdır.

Oksalasetik asit malatdehidrogenaz enzimi aracılığıyla malik aside dönüşür. Malik asit ise gece boyunca hücre vakuolleri içerisinde birikir.

Gündüz stomalar kapanır ve malik asit NADH malik enzimi aracılığıyla dekarboksilasyona uğrar ve CO₂ oluşur.

Burada 2 görüş vardır;

- 1) Malik asidin dekarboksilasyonu sonucu açığa çıkan CO₂ Calvin-Benson döngüsüne girerek karbonhidratların sentezi gerçekleşmektedir.
- 2) Malik asit oksalasetik aside dönüşmekte ve OAA in dekarboksilasyonu sonucu CO₂ oluşmakta ve oluşan CO₂ Calvin-Benson döngüsüne girerek karbonhidratların sentezi gerçekleşmektedir.

KAM bitkileri çeşitli yönlerden C4 bitkilerinden farklılık gösterir. Örneğin KAM bitkilerinde malik asit CO_2 in biriktirdiği bir madde olarak görev yapmasına karşın, C4 bitkilerinde malik asit CO_2 vericisi olarak görev yapan aktif bir ara maddedir.

KAM bitkilerinin özellikleri özet olarak;

- 1) KAM bitkilerinde stomalar gece açılır
- 2) Transpirasyon gece oluşur
- 3) CO_2 alımı gece olur
- 4) Asit içeriği gece yükselir
- 5) Nişasta miktarı geceleyin azalır
- 6) Asit miktarı gündüz azalır
- 7) Nişasta miktarı gündüz artar
- 8) Gündüz stomalar kapandığı için gaz halinde su yitmesi yok deneyecek düzeye iner

The image features two large, thick black L-shaped brackets. One is positioned on the left side, with its vertical bar extending downwards and its horizontal bar extending to the right. The other is on the right side, with its vertical bar extending upwards and its horizontal bar extending to the left. These brackets frame the central text.

ORGANİK ASİTLER

Bitkilerin yapısında bulunan organik asitlerin çoğu ya serbest ya da tuzları veya esterleri şeklinde bulunur. Organik asitlere, yapılarında karboksil (COOH) grubu bulunması nedeniyle karboksilli asitler de denir. Karboksilli (organik asitler) asitler çoğunlukla inorganik asitlerden daha zayıftırlar. Asitlik derecesi zincirin uzamasıyla azalmaktadır.

Organik asitler yapılarında buluna karboksil grubu sayısına göre sınıflandırılırlar. Buna göre organik asitler monokarboksilli, dikarboksilli ve trikarboksilli asitler olmak üzere 3 ana gruba ayrılırlar.

3.1. MONOKARBOKSİLLİ ASİTLER

Bu gruba giren asitlerin büyük bir bölümü yağları oluşturmaları nedeniyle bunlara yağ asitleri de denir. Doymuşluklarına göre iki ana alt gruba ayrılırlar.

Genellikle yağ asitleri bazı ortak özelliklere sahiptirler. Bunlar;

- a) Dallanmış yapıdadırlar
- b) Moleküldeki karbon atomu sayısı daima çifttir. Ancak tek sayıda karbon atomu taşıyan yağ asitlerine de rastlanılmıştır.
- c) Doymuş ve doymamış olarak bulunabilirler. Doymamış olanlar doymuş hale getirilebilir. Doymamış yağ asitleri bir ya da daha fazla sayıda çift bağ içerirler.

3.1.1. Doymuş Monokarboksilli Asitler

3.1.1.1. Asetik asit $\text{CH}_3\text{-COOH} \rightarrow \text{C}_2$

Buna sirke asiti de denir. Birçok meyve ve bitki sularında bulunur. Asetik asit fermantasyonunda sirke asidi bakterilerinin madde değişim ürünü olarak oluşur. Buğday ve mısırdaki tüm organik asitleri % 85'ini oluşturur. Elma da serbet ya da esterleri şeklinde bulunur. Erime noktası +16,5 °C kaynama noktası 118 °C 'dir.

3.1.1.2. Propiyonik asit $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH} \rightarrow \text{C}_3$

Genellikle hayvanların rumenlerinde karbonhidrat fermentasyonu aşamasında oluşur. Ayrıca bitkilerde de bu asite rastlanılmıştır.

3.1.1.3. Bütirik asit $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH} \rightarrow \text{C}_4$

Tereyağı asiti de denir. Bazı bitkilerde düşük miktarlarda serbest ya da esterleri şeklinde bulunur. Serbest yağ asitinin keskin ve hoş olmayan bir kokusu vardır. Parfüm yapımında ve aroma maddesi olarak kullanılır. Örneğin metil esteri elma aromasına, etil esteri ise ananas aromasına sahiptir.

3.1.1.4. Diğer doymuş yağ asitleri

Kapronik asit		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH} \rightarrow \text{C}_6$
Kaprilik asit	C_8	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
Kaprik asit	C_{10}	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$
Laurik asit	C_{12}	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
Miristik asit	C_{14}	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
Palmitik asit	C_{16}	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Stearik asit	C_{18}	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Arakidik asit	C_{20}	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$
Behenik asit	C_{22}	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$
Lignoserik asit	C_{24}	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$
Serotik asit	C_{26}	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COOH}$
Montanik asit	C_{28}	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{26}\text{COOH}$

Yağ asitlerinin dışında bitkilerde bulunan önemli monokarboksilli asitler de vardır. Bunlar;

Formik asit H-COOH

Karıncalarda bulunması nedeniyle formik aside karınca asiti de denir. Serbest olarak karıncalarda bazı tırtıl çeşitlerinde bulunur. Isırgan otu yapraklarında bağlı olarak (esterleri şeklinde) bulunur. +9 °C de erir ve 101 °C de kaynar.

Laktik asit

Buna süt asiti de denir. Glikozis aşamasında anaerob koşullarda ara ürün olarak oluşur ve sütte laktik asit fermentasyonunda önmelidir.

Pirüvik asit

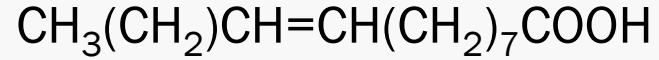
En basit keton asitidir. Yüksek bitkilerde karbonhidratların parçalanmasında alkol ve süt asidi fermentasyonunda ara ürün olarak önemli işlevi vardır. Soğan, bezelye ve arpa filizlerinde bolca bulunur.

3.1.2. Doymamış Monokarboksilli Asitler

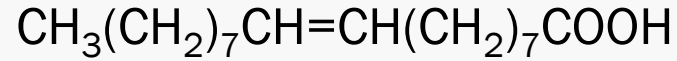
Doymuş yağ asitlerine karşın daha kuvvetlidirler. Yapılarında bulunan çift bağ sayısına göre alt gruplara ayrılırlar.

3.1.2.1. Yapısında bir çift bağ bulunanlar

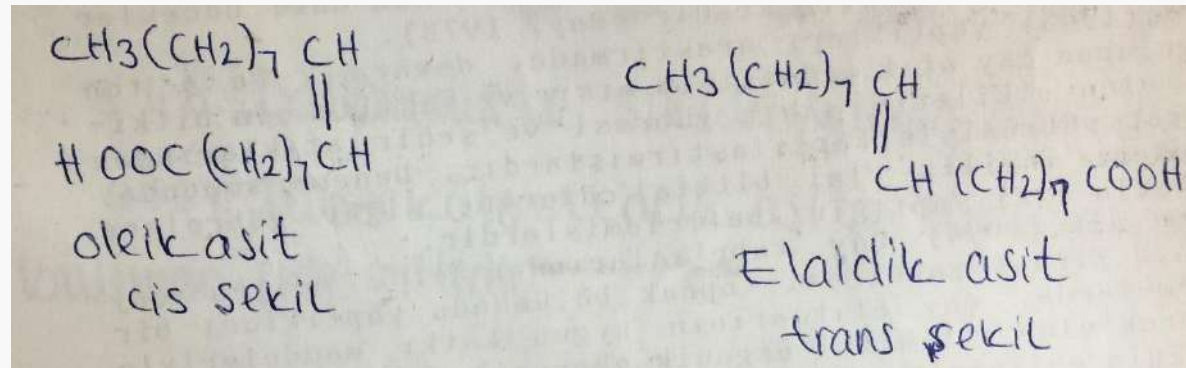
3.1.2.1.1. Palmitoleik asit (C₁₆)



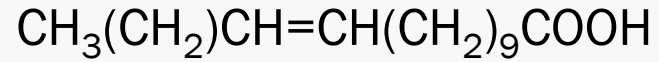
3.1.2.1.2. Oleik asit (C₁₈)



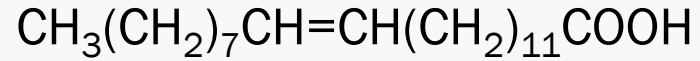
Doymamış monokarboksilli en önemlisidir. Tüm bitkisel ve hayvansal yağlarda gliserin esteri şeklinde bulunur. Saf halde renksiz ve kokusuzdur. Yapıdaki çift bağ zincirinin ortasındadır. Oleik asit nitrik asitle muamele edilirse trans şekli olan Elaidik asit meydana gelir.



3.1.2.1.3. Vaksenik asit (C₁₈)

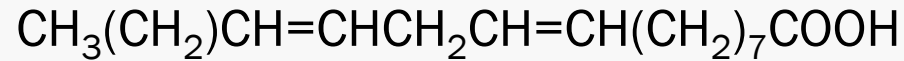


3.1.2.1.4. Erusik asit (C₂₂)



3.1.2.2. Yapısında iki çift bağ bulunanlar

3.1.2.2.1. Linoleik asit (C₁₈)



Yapıdaki çift bağ 6-7 ve 9-10 karbon atomları arasındadır.

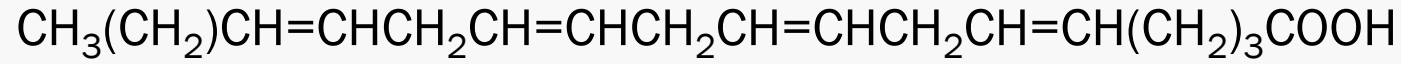
3.1.2.3. Yapısında üç çift bağ bulunanlar

3.1.2.3.1. Linolenik asit (C₁₈)



3.1.2.4. Yapısında dört çift bağ bulunanlar

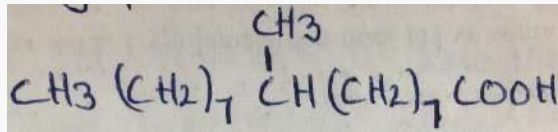
3.1.2.4.1. Arakidonik asit (C₂₀)



3.1.3. Dallanmış ve Sıklık Yapıda Olan Yağ Asitleri

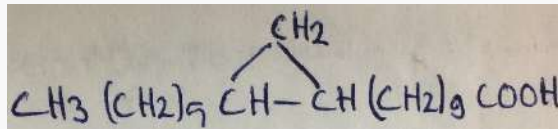
3.1.3.1. Tuberkülostearik asit

Tüberkuloz basilinde bulunan yağ asitidir.



3.1.3.2. Laktobasilik asit

Laktobasilluslarda bulunan yağ asitidir.



3.2. DİKARBOKSİLLİ ASİTLER

Doymuşluklarına göre gruplandırılırlar.

3.2.1. Doymuş Dikarboksilli Asitler

Yapılarında iki tane karboksil grubu bulunan asitlerdir. Tümü renksizdir. Monokarboksilli asitlere göre daha kuvvetli olup, suda daha kolay erirler. Bu grupta yer alanlar;

3.2.1.1. Oksalik asit

En basit dikarbon asitidir. Birçok bitkilerde serbest olarak bulunduğu gibi tuzları şeklinde de bulunur. Oksalik asidin Ca ile oluşturdukları Ca-oksalat tuzu ne suda ne de asetik asitte çözünür. Bu nedenle Ca-oksalat böbreklerde birikerek böbrek taşının öncül maddesini oluşturur.

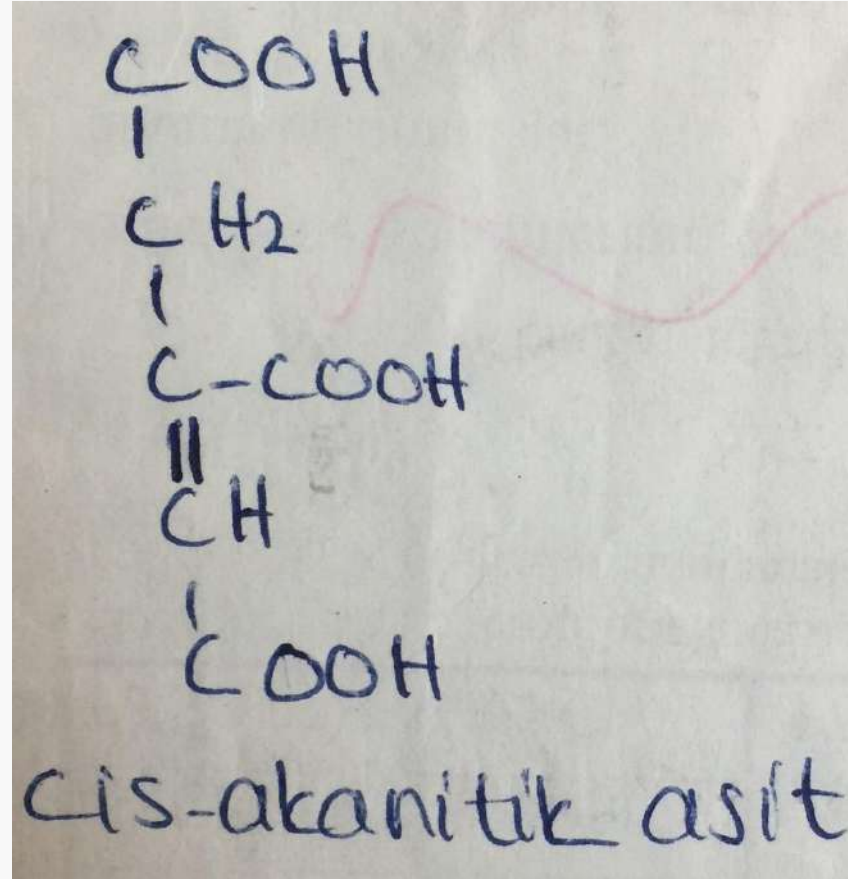
3.2.1.2. Malonik asit

Fasulye, yonca ve bazı sebze yaprakları ile buğday, arpa ve yulaf filizlerinde bulunur. Sulu çözeltide yaprak şeklinde kristalize olur.

3.3.2. Doymamış Trikarboksilli Asitler

3.3.2.1. *cis*-Akonitik asit

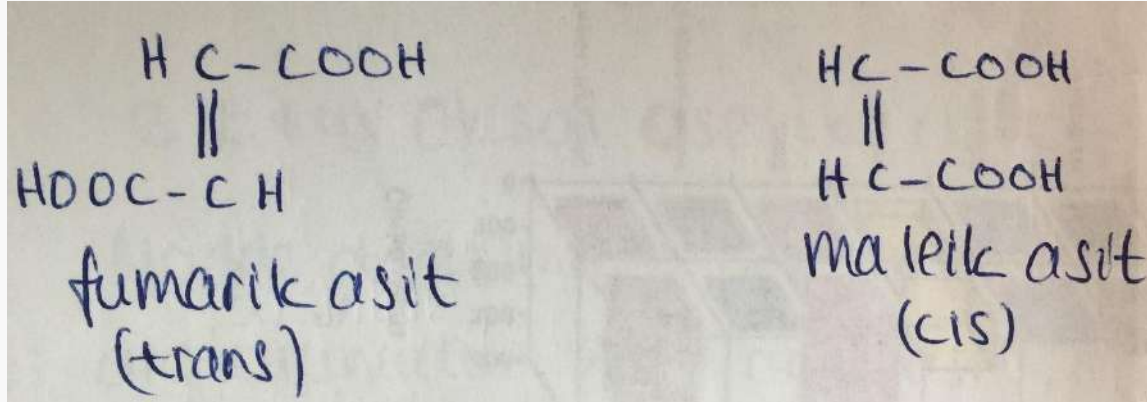
Yüksek bitkilerde bulunur. Karbonhidratların parçalanmasında ara ürün olarak oluşur.



3.2.2. Doymamış Dikarboksilli Asitler

3.2.2.1. Fumarik asit

Bazı yüksek bitkilerde ve bazı mantar türlerinde bulunur. Fumarik asitin cis şekli ise maleik asittir.

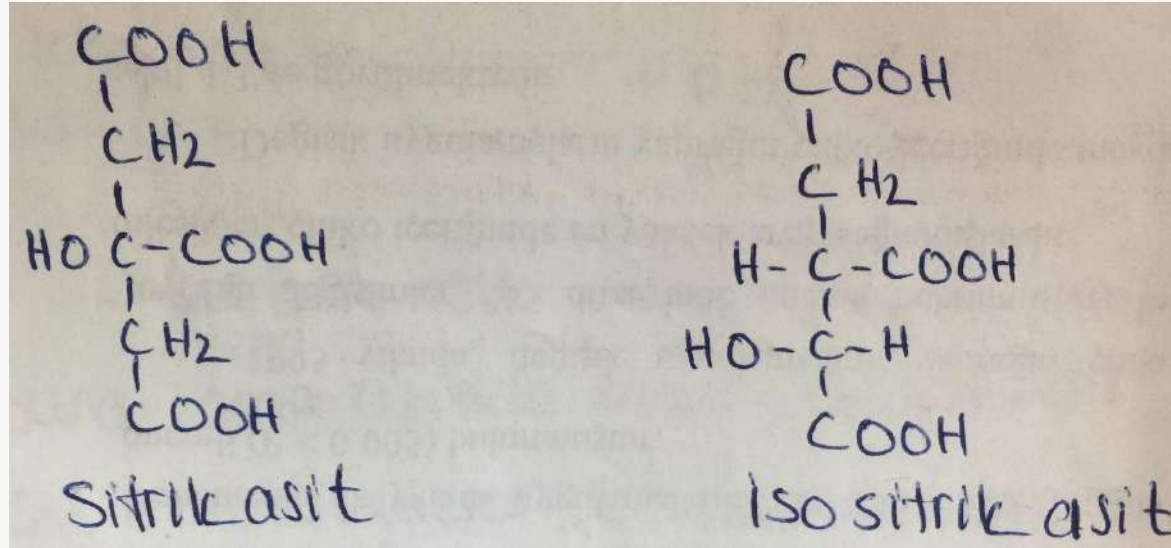


3.3. TRİKARBOKSİLLİ ASİTLER

3.3.1. Doymuş Trikarboksilli Asitler

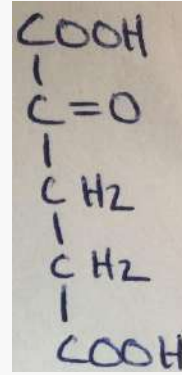
3.3.1.1. Sitrik Asit

Limon asiti de denir. Bitkilerde oldukça yaygın olarak bulunurç Frenk üzümünde ve çilekte sitrik asit malik asitten daha fazla bulunur. Limonda kuru ağırlığın % 9 unu oluşturur. Gıda endüstrisinde oldukça yaygın olarak kullanılır. Organizmada sitrik ve isositrik asit yaygın olarak bulunur.



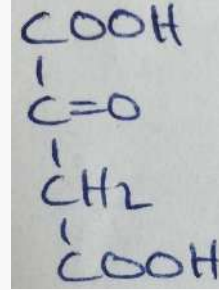
3.2.1.3. α -Ketoglutarik asit

Madde değişiminde ara ürün olarak önemlidir. Alanin, Glutamin, Glutamik asidin oluşumunda katkıda bulunur. Bir çok bitkilerde serbest ve türevleri olarak bulunur.



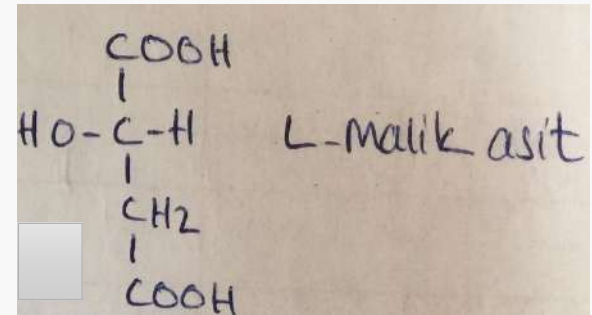
3.2.1.4. Oksal asetik asit

Madde değişiminin çok önemli ara ürünüdür. Asparaginasit, asparagin ve alanin amino asitlerinin biyosentezinde önemli rolü vardır. Birçok bitkilerde bulunur.

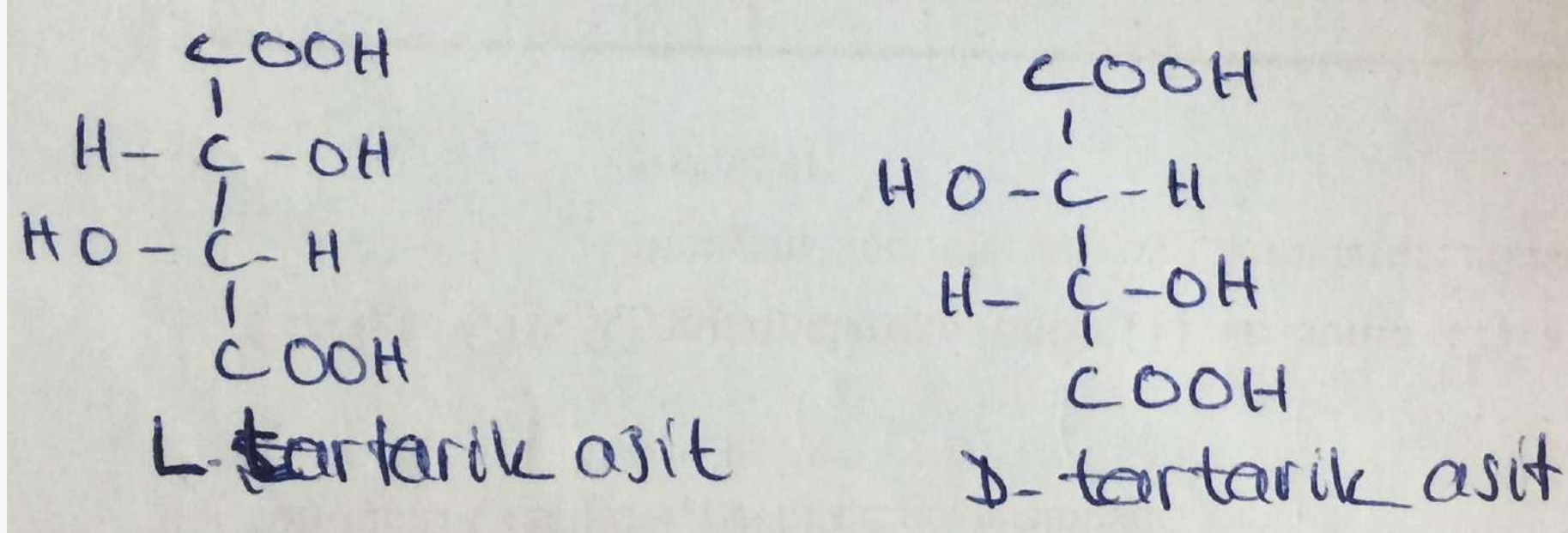


3.2.1.5. Malik asit

Elma asiti de denir. Vişne, şeftali, kayısı ve kıvılcık meyvelerinin yegane asitidir. Narenciyelerde bulunmaz.



3.2.1.6. Tartarik asit



Buna şarap asiti de denir. Çoğunlukla bitkilerde D-tartarik asit olarak bulunur. Üzüm meyvelerinde malik asitle birlikte önemli miktarlarda bulunur.

VİTAMİNLER:

Hücrelerin normal metabolizması için gerekli organik maddelerdir.

Vitaminler :

Metabolizmadaki olaylarda görev alan enzimlerin önemli bir kısmını meydana getirir.Bu nedenle de

- Sağlıklı büyüme ve gelişme için
- Metabolizmadaki olayların düzenli yürüyebilmesi için son derece önemli maddelerdir.

- **Vitaminler vücut içinde yapılmaz.**
- **Daima dışardan hazır olarak besin maddeleriyle birlikte alınırlar.**

Vitaminlerin bazıları vücutta depo edilebilir. Örneğin özellikle yağda eriyenler, A, D ve en çok da E vitamini)

bazıları ise vücutta hemen hemen hiç depo edilmez Örneğin C vitamini.

Vitaminler yağda ve suda eriyen vitaminler olmak üzere ikiye ayrılır.

- **Yağda eriyen vitaminler: (A, D, E ve K)**

- **Suda eriyen vitaminler: (B kompleksi, C, H ve P vitaminleri)**

Yağda eriyen vitaminler

1.A vitamininin en önemli görevi görme pigmentlerinin yapısına katılmasıdır.

A vitamini eksikliğinde gece körlüğü, göz küresinde görme bozuklukları görülür.

A vitamini balık yağı, tereyağı, yumurta sarısı, süt, peynir ve havuçta bulunur.

2. D vitamini gereksiniminden az alındığında vücuttaki Ca-P dengesi bozulacağından kemiklerde ve dişlerde yumuşama meydana gelir. Raşitizm bunun en görülür belirtisidir ve özellikle çocuklarda görülür.

D vitamini en çok balık yağı olmak üzere karaciğer,yumurta ve peynirde bulunur.

3.E vitamini döllenenin ve plasentanın oluşmasında, testislerin ve yumurtalıkların gelişmesinde önemli rol oynar, kısırlığı önler.

E vitamini yeşil sebze, et,karaciğer ve en çok bitkisel yağlarda bulunur.

4. K vitamini kanın pıhtılaşmasında rol oynar karaciğerde oluşmasını sağlar.

K vitamini eksikliğinde kan pıhtılaşmasında gecikme veya hiç pıhtılaşmama görülür.

K vitamini yeşil bitkiler, bitkisel yağlar, karaciğer ve yumurtada bulunur.

Suda eriyen vitaminler

1. Büyük bir kısmını B kompleksleri meydana getirir (B1, B2, B5, B6, B12).

Sinir ve kasların normal gelişme ve çalışmasını, al ve akyuvarların oluşunu sağlar. Kansızlığı önler.

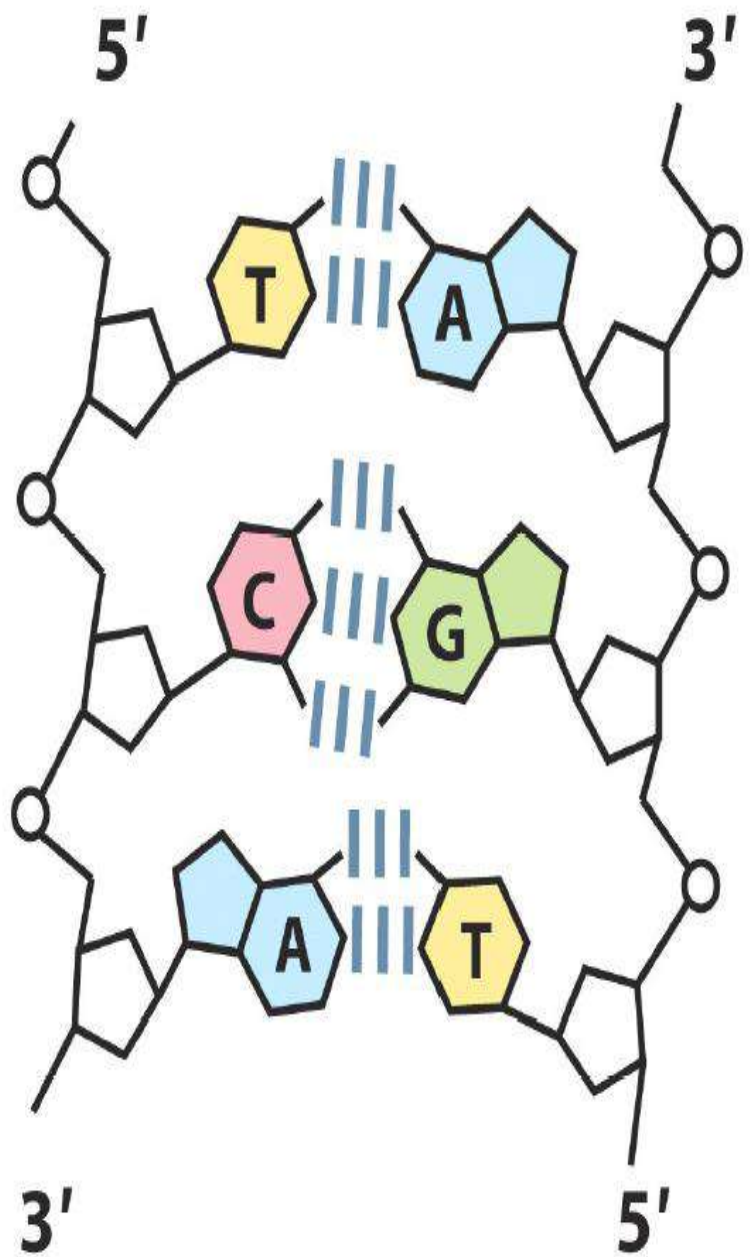
Tahılların kabuklarında, mayalarda (bira mayası) taze sebze ve meyvede, taze et, süt, yumurta ve karaciğerde bulunur.

2.C vitamini bağ dokusunun oluşması için gereklidir.Yetersizliğinde kılcal kan damarları zayıflar,diş etlerinde çekilme,iltihaplanma şeklinde görülen skorbüt hastalığı kendini gösterir. C vitamini Vücudu enfeksiyonlara karşı korur.Yeşil sebze ve meyvelerde bulunur.

➤ **Vitaminler vücutu hastalıklardan koruyan,direnci artıran,taze meyve,sebze ve diğer besinlerde bulunan maddelerdir.Bitkisel besinler en iyi vitamin kaynağıdır.**

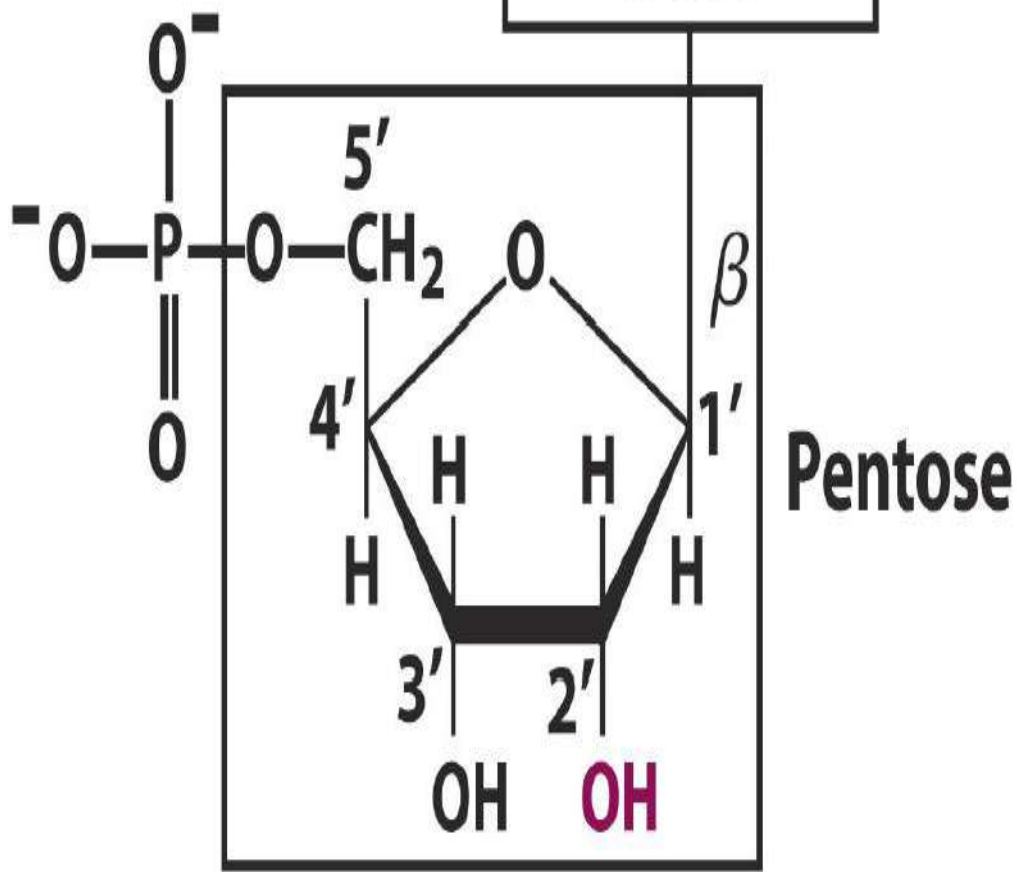
➤ **Vitaminler ısı, ışık. oksijen etkisiyle bozulabilir. Bu nedenle sebze ve meyveler taze tüketilmelidir.**

NÜKLEOTİDLER VE NÜKLEİK ASİTLER

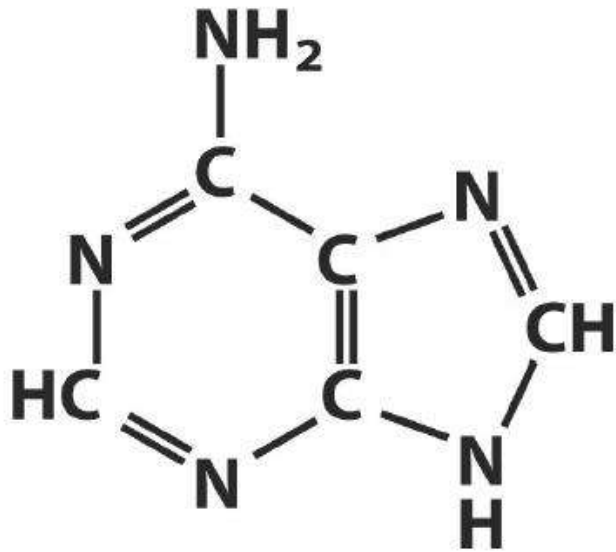


Phosphate

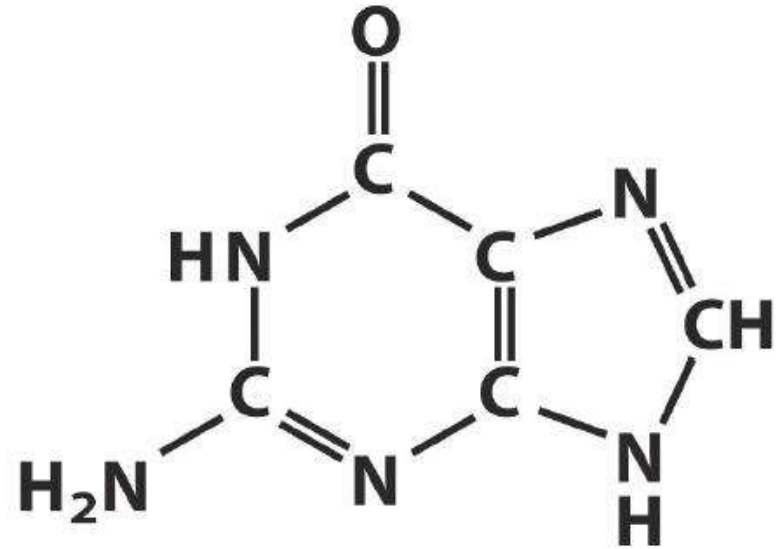
Purine or
pyrimidine
base



Pürin Bazlar



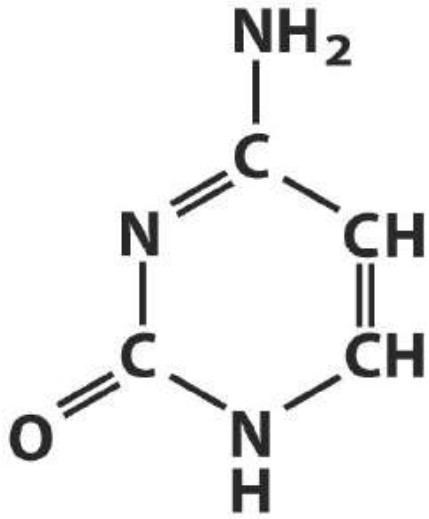
Adenine



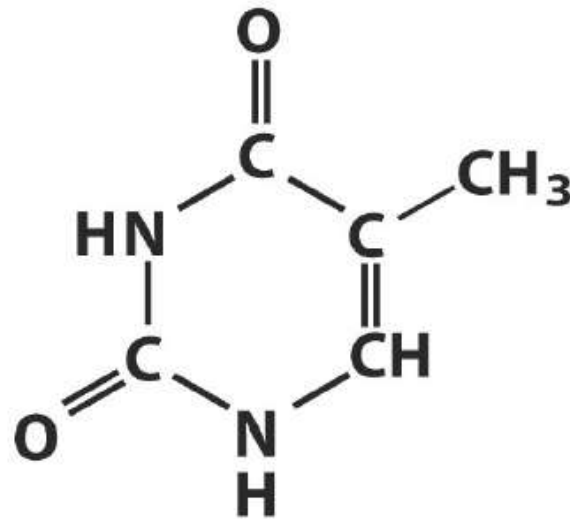
Guanine

Purines

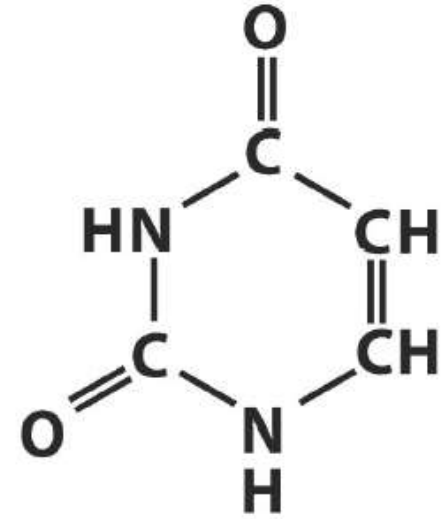
Pirimidin Bazlar



Cytosine



**Thymine
(DNA)**



**Uracil
(RNA)**

Pyrimidines

NÜKLEİK ASİTLER VE DNA YAPISI

- **I. Deoksiribonükleotidlerin biyosentezi:**
- Nükleotid biyosentezinin başlangıç ürünleri ribonükleotidlerdir. Fakat DNA yapımı için, hücrenin deoksiribonükleotidlere sahip olması gerekir. **Bunlar ribonükleotidlerden 2'-OH grubunun bir hidrojenle yer değiştirilmesi ile oluşurlar.** Bu bir indirgenme olayı olup ribonükleotid reduktaz enzimi ile katalize edilir. Bu reaksiyon sıradışı bir reaksiyondur. Çünkü burada piridin nükleotidlerin doğrudan indirgeyici güçleri kullanılmaz fakat tioredoksinin indirgeyici gücü ve serbest radikal mekanizması ile reaksiyon gerçekleşir. Tioredoksin bir dithio/disülfid redüksiyon/oksidasyon döngüsü geçirir ve tioredoksin reduktaz enzimi ile disülfid durumundan dithiol durumuna indirgenir. Burada indirgeyici ajan olarak NADPH kullanılır.

NÜKLEİK ASİTLER VE DNA YAPISI

- DNA deoksiüridin nükleotidlerinden meydana gelen timin içerir. Timidilat dUMP den oluşabilir. Deoksiüridin 5 monofosfat iki yolla oluşur: dCMP'nin deaminasyonu ve UMP'nin dUMP'ye indirgenmesi. Timidilat primidin halkasının C-5 pozisyonunda 5.10-CH₂-THF nin kullanılmasıyla dUMP'nin metilasyonu sonucu üretilir. Bu reaksiyon timidilat sentez enzimi ile katalize edilmektedir. THF hücrede düşük konsantrasyonda olduğu için DNA sentezi sırasında bunun dihidrofolat redüktaz enzimi ile sentezlenmesi gerekir.

NÜKLEİK ASİTLER VE DNA YAPISI

- II. Nükleik asit yapısı
- Bitkilerde DNA çekirdek, mitokondri ve kloroplastlarda bulunur.
- Kloroplast genomundaki DNA miktarı yaklaşık 160000 baz çiftidir ve mitokondri genomunda 16000-2500000 baz çifti DNA içermektedir.
- DNA nükleik asitlerden meydana gelmektedir.

NÜKLEİK ASİTLER VE DNA YAPISI

- Nükleik asitler bireysel nükleotidlerin birbirlerine 3'-5' fosfodiester bağları ile bağlanması sonucu oluşan polinükleotid zincirleridir. Nükleik asit ana zinciri zincir boyunca değişen fosfat ve şeker gruplarından oluşur. Fosfodiester bağının düzeni ve zinciri oluşturan bu bileşenler polinükleotid zincirine yön vermektedir. Bir uçta serbest 5'fosfat diğerinde ise esterleşmemiş 3'-OH bulunur. Standart durumda yapı 5'-fosfattan 3'-OH'ye doğru yazılır.

NÜKLEİK ASİTLER VE DNA YAPISI

- Her fosfodiester bağlantısında 2'-hidroksil grubunun yokluğu fizyolojik koşullarda DNA'yı RNA'dan yaklaşık 1000000 kat daha stabil hale getirir. Benzer şekilde DNA fosfodiester bağları hidrolitik parçalanmaya proteinlerin peptit bağlarından 100 kat daha dayanıklıdır. Bu dayanıklılık DNA'yı ideal bir bilgi depolama molekülü yapmaktadır.
- DNA çift heliks yapısına sahiptir. Bu yapının ortaya çıkarılmasında A ile T ve G ile C oranlarının herhangi bir organizma için 1'e eşit olması önemli rol oynamıştır. Fakat A:T ve G:C miktarları organizmalar arasında değişiklik gösterir. Bunları göz önüne alan Watson ve Crick adenin timinle ve guanin sitozinle birbirlerine zıt yönde yakınlarsa hidrojen bağı ile bağlanabileceğini ortaya koymuşlardır. Daha sonra **Rosalind Franklin X-ray Diffraction ile DNA'nın çift helix** yapısına sahip olduğunu ve her sarmalin birbirlerine antiparalel olduğunu ortaya koymuştur.

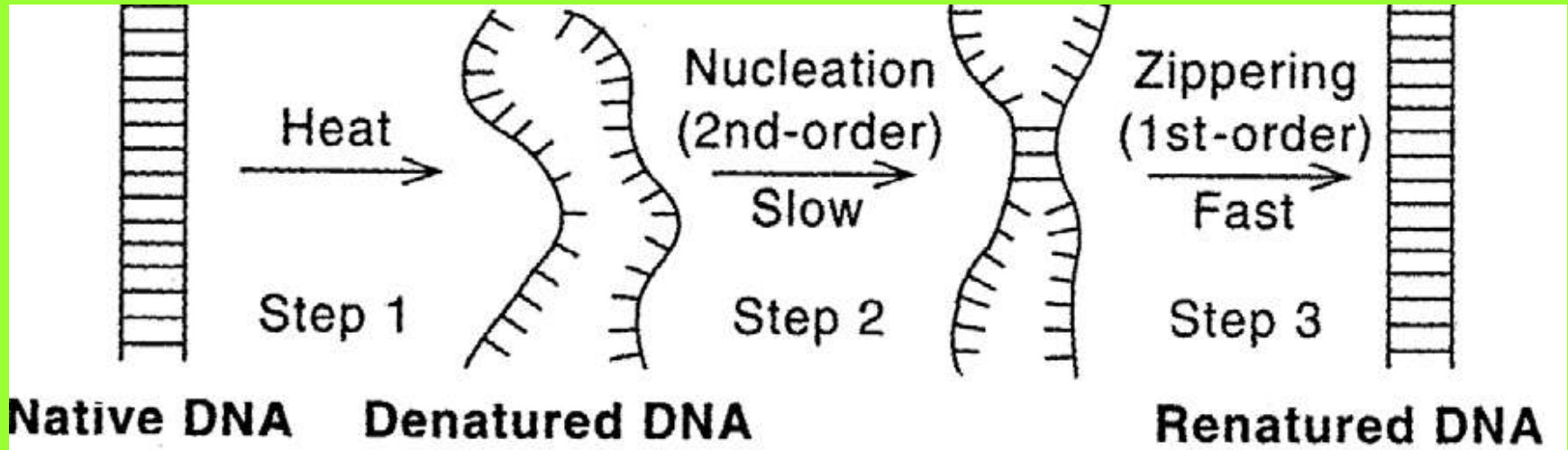
NÜKLEİK ASİTLER VE DNA YAPISI

- Heliks bir döngüsünü her 3.4 nm de ve 10 bazda tamamlar.
- DNA iki ana konformasyonel formda bulunur, **B ve Z**. Z formu daha sıkı bir heliks yapısına sahiptir ve heliksin bir döngüsü için 12 baz gereklidir. Fakat, Z formunu almak için değişen G ve C veya T ve G veya A ve C nükleotidleri gereklidir. Z formunun biyolojik önemi henüz belli değildir.
- DNA ısıtıldığı zaman çift heliks yapısı zayıflar ve iki sarmal birbirinden ayrılır. Bu olaya denaturasyon denilir. DNA denature olduğunda UV absorbansı artar.

NÜKLEİK ASİTLER VE DNA YAPISI

- DNA soğutulduğunda tekrar iki sarmal birbirlerine yapışır. Buna renaturasyon denilir. Böyle DNA da UV absorbansıda azalır. Soğutma hızlı olursa bazı yerlerde eşleşmeyen birleşmeler olur. Isıtma sırasında absorbans artışının orta noktasındaki sıcaklık T_m olarak adlandırılır.
- T_m DNA'nın baz bileşimine bağlıdır. G:C çiftleri A:T çiftlerinden sıcaklığa karşı daha dayanıklıdırlar. Bu yüzden G:C içeriği artarsa T_m değeri de artar.

NÜKLEİK ASİTLER VE DNA YAPISI



DNA kloroplast, mitokondri veya bakterilerde olduğu gibi kapalı yuvarlak formda ise supercoil adını alır. Supercoil ya sağ el yada sol el şeklinde olabilir. Topoizomeraz denilen enzimler bu supercoil derecesini değiştirebilirler.

NÜKLEİK ASİTLER VE DNA YAPISI

- III. DNA Paketlemesi
- Bakterilerde DNA dairesel bir şekilde bir arada tutulmuştur.
- Supercoil yapınınin looplari DNA-RNA-protein merkezinden çıkar ve DNA'yı organize bir halde ve kompakt bir yapı şeklinde kalmasını sağlar.

NÜKLEİK ASİTLER VE DNA YAPISI

- Ökaryotlar daha fazla DNA'yı oldukça iyi belirlenmiş bir çekirdek içerisinde bulundururlar. DNA doğrusal bir şekilde olsaydı hücrenin genişliğini defalarca aşardı. Bu büyüklükteki DNA'nın hücre içerisine sığdırılması için kompakt hale getirilmesi gerekir. DNA'nın kısımları kromozom olarak bilinen ünitelere ayrılmıştır ve kromatin adı verilen oldukça kompakt forma dönüştürülmüştür.
- Kromatin DNA'sı histon adı verilen proteinlerle kompleks halde bulunurlar. Kromatin DNA'sı yine nükleozom adı verilen yapısal üniteler şeklinde de organize olmuştur. Nükleozom bir çok histon proteini ve DNA'dan oluşur.

GENOMLAR

- IV. Genom projeleri
- 1995 yılında ilk defa bir organizmanın (**Haemophilus influenzae**) tüm genomu sekanslanmıştır. *H. influenzae* küçük gram negatif bir bakteridir ve insanların üst solunum yolunda yaşar. Dairesel kromozomu 1,830,137 baz çifti içerir. Bu kromozom üzerinde 1,743 gen belirlendi ve bunların % 58 ine bir fonksiyon tayin edildi.

GENOMLAR

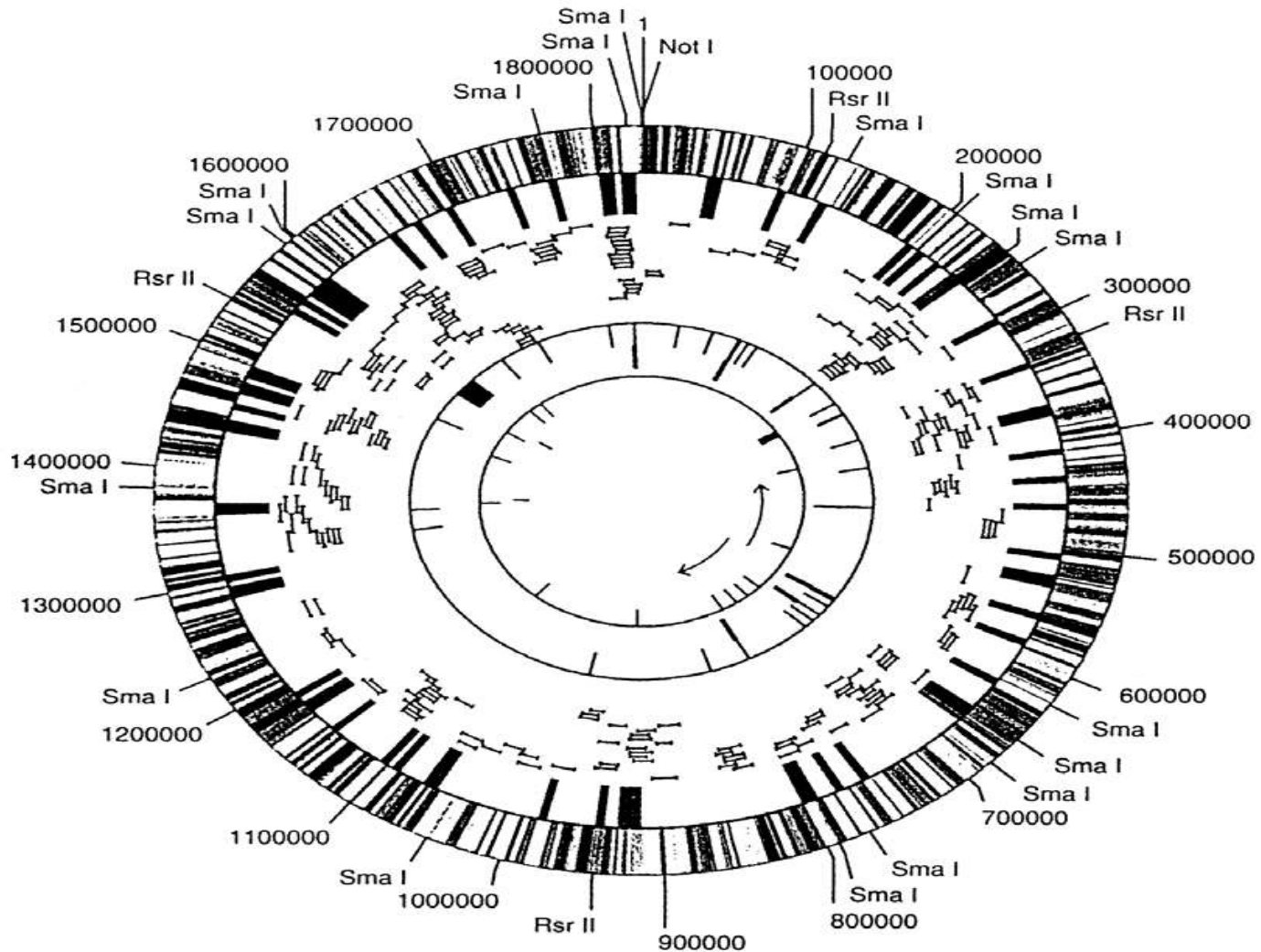
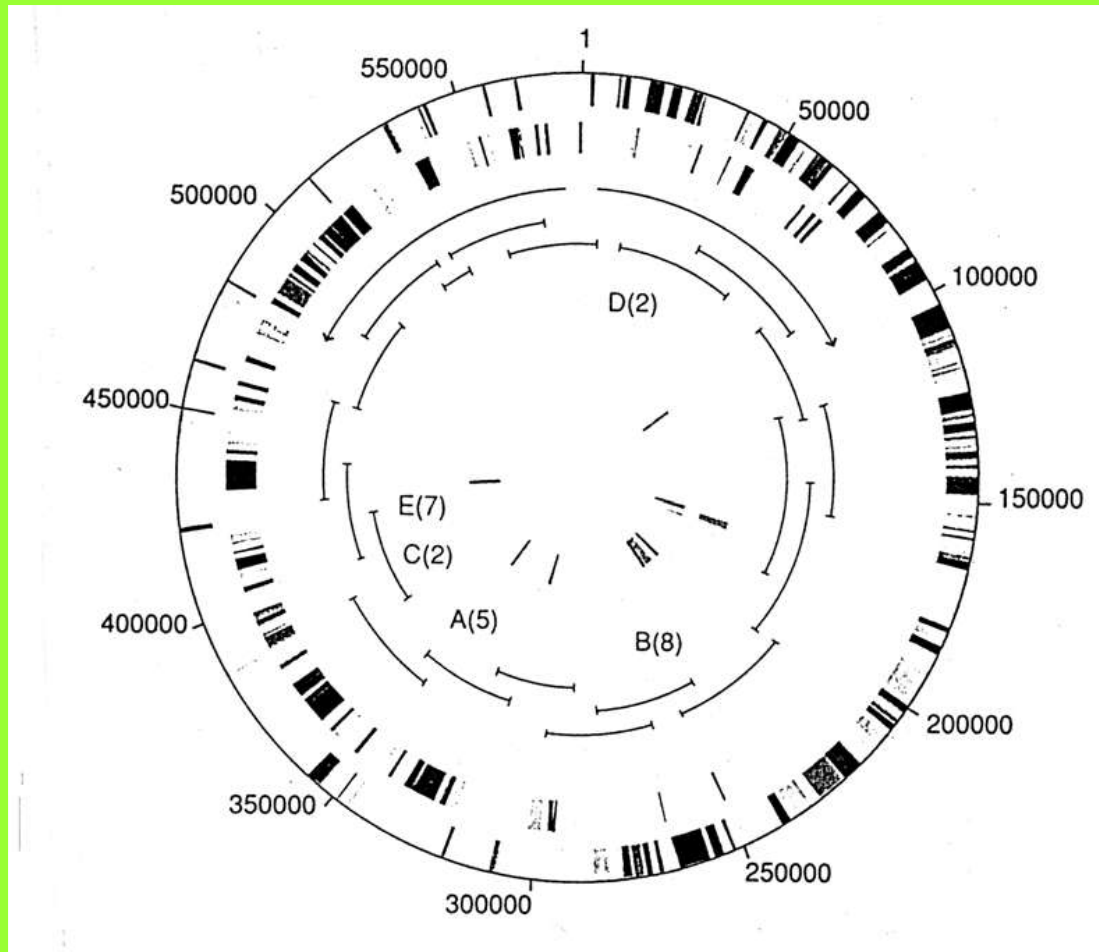


Fig. 1. A circular representation of the *H. influenzae* Rd chromosome illustrating the location of each predicted coding region containing a database match as well as selected global features of the genome.

GENOMLAR

- 1995'te ikinci bir organizma, **Mycoplasma genitalium** genomu sekanslandı. Bu bakteri en küçük genoma sahiptir. Sadece 580,070 baz çifti içerir. Parazitik bir organizma olduğu için metabolizma ile ilgili bir çok geni içermemektedir. Sadece 482 gen ihtiva etmektedir.
- 1996 yılında Methanococcus jannaschii nin genomu sekanslanmıştır. Bu canlı bakterilerle ökaryotlar arasında yer alan bir organizmadır. Genomu 1.66 megabaz çiftidir. Yaklaşık 1738 protein kodlayan gene sahiptir. Bu genom sekans bilgileri organizmalar arasındaki evrimsel ilişkileri ortaya koyma açısından önemlidir.

GENOMLAR



GENOMLAR

- 1996 yılında ilk ökaryotik genom (*Saccharomyces cerevisiae*) sekanslandı. Bira mayası 16 kromozoma ve 13 megabaz çiftine sahiptir.
- Yaklaşık 5900 protein-kodlayan gen, 140 ribozomal RNA genleri, 40 nüklear RNA genleri ve 275 tRNA genleri içermektedir.
- Daha sonra *Escherichia coli* genomu sekanslandı.

Table 2. Summary of gene content in *H. influenzae* and *M. genitalium* sorted by functional category. The number of genes in each functional category is listed for *H. influenzae* and *M. genitalium*. The number in parentheses indicates the percent of the putatively identified genes devoted to each functional category. For the category of unassigned genes, the percent of the genome indicated in parentheses represents the percent of the total number of putative coding regions.

Biological role	<i>H. influenzae</i>	<i>M. genitalium</i>
Amino acid biosynthesis	68 (6.8)	1 (0.3)
Biosynthesis of cofactors	54 (5.4)	5 (1.6)
Cell envelope	84 (8.3)	17 (5.3)
Cellular processes	53 (5.3)	21 (6.6)
Cell division	16	4
Cell killing	5	2
Chaperones	6	7
Detoxification	3	1
Protein secretion	15	6
Transformation	8	1
Central intermediary metabolism	30 (3)	6 (1.9)
Energy metabolism	112 (10.4)	31 (9.7)
Aerobic	4	3
Amino acids and amines	4	0
Anaerobic	24	0
ATP-proton force interconversion	9	8
Electron transport	9	0
Entner-Doudoroff	9	0
Fermentation	8	0
Gluconeogenesis	2	0
Glycolysis	10	10
Pentose phosphate pathway	3	2
Pyruvate dehydrogenase	4	4
Sugars	15	4
TCA cycle	11	0
Fatty acid and phospholipid metabolism	25 (2.5)	6 (1.9)
Purines, pyrimidines, nucleosides, and nucleotides	53 (5.3)	19 (6.0)
2'-Deoxyribonucleotide metabolism	8	3
Nucleotide and nucleoside interconversions	3	1
Purine ribonucleotide biosynthesis	18	3
Pyrimidine ribonucleotide biosynthesis	5	0
Salvage of nucleosides and nucleotides	13	10
Sugar-nucleotide biosynthesis and conversions	6	2
Regulatory functions	64 (6.3)	7 (2.2)
Replication	87 (8.6)	32 (10.0)
Degradation of DNA	8	1
DNA replication, restriction, modification, recombination, and repair	76	31
Transcription	27 (2.7)	12 (3.8)
Degradation of RNA	10	2
RNA synthesis and modification, DNA transcription	17	10
Translation	141 (14)	101 (31.8)
Transport and binding proteins	123 (12.2)	34 (10.7)
Amino acids and peptides	38	10
Anions	8	3
Carbohydrates	30	12
Cations	24	1
Other transporters	22	8
Other categories	93 (9.2)	27 (8.2)
Unassigned role	736 (43)	152 (32)
No database match	389	96
Match hypothetical proteins	347	56

GENOMLAR

- İnsan genom sekansı 2006 yılında tamamlandı. Bitkilerden ise Arabidopsis thaliana, pirinç ilk sekanslanan türlerdir. Bitkiler için çok sayıda EST de bulunmaktadır.
- **EST** tek bir mRNA'nın bir DNA kopyası olup bir genden oluşur ve aktif olarak ekspres olmaktadır. DNA kopyasının küçük bir kısmı sekanslanır ve bilgi gen bankasına konulur.

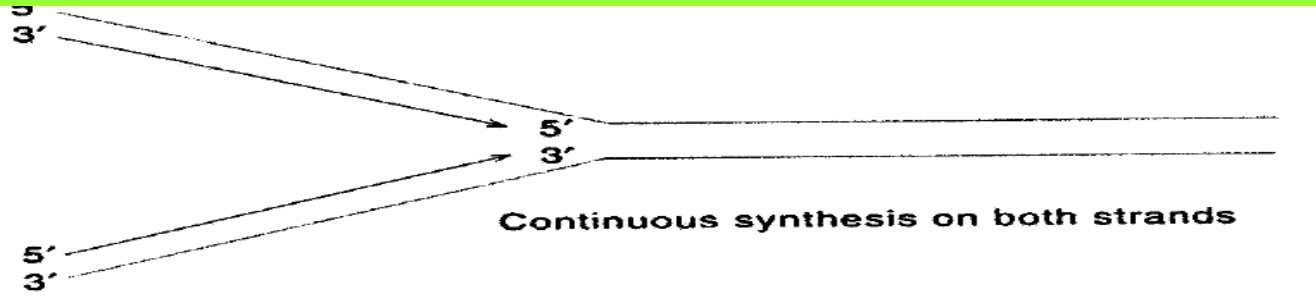
DNA REPLİKASYONU VE ONARIMI

- I. REPLİKASYON
- The Watson-Crick'in çift heliks modeli DNA replikasyonunun mekanizmasını ışık tutmuştur. İki sarmal ayrılacak ve herbiri yeni sarmalların sentezlenmesi için kalıp olarak kullanılacaklardır. Böylece heliksin iki kopyası oluşacaktır. Herbiri hücre bölünmesiyle oluşacak bir yavru hücre için olacaktır. Her kopya yeni ve kalıp sarmalin karışımı veya iki kalıp bir yerde ve iki yeni oluşan sarmallarda bir yerde olabilir. **Meselson and Stahl** DNA'nın yarı konzervatif replikasyonu için deneysel kanıt ileri sürmüşlerdir. Bunlar DNA duplikasyonu sırasında bakterilere ^{15}N vererek DNA'nın ne kadar yoğun olduğuna bakmışlardır. Normalde DNA ^{14}N içerir. Sonuçta DNA'nın ^{14}N -DNA ve ^{15}N -DNA arasında bir yoğunluğa sahip olduğunu gözlemişlerdir.
- Bir çok duplikasyon döngüsünden sonra, orta yoğunluktaki DNA varlığını korumuştur. Bu durum Duplikasyon şeklinin yarı konzervatif olduğunu ispatlamıştır.

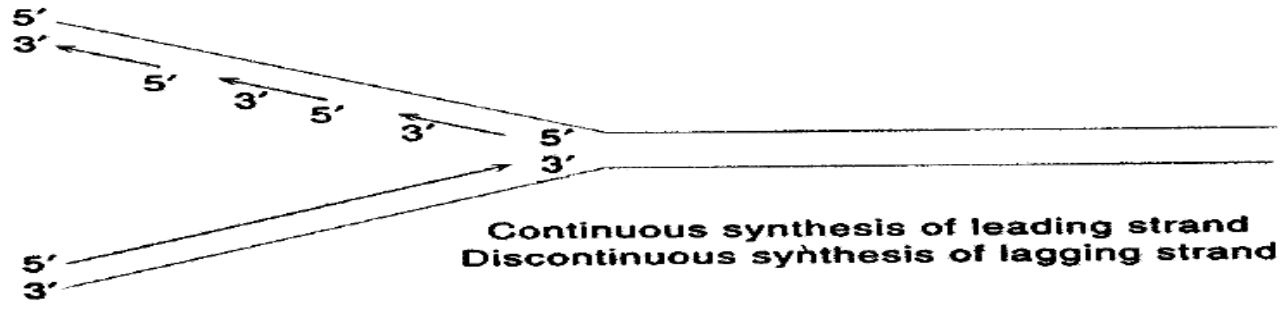
DNA REPLİKASYONU VE ONARIMI

- Bakteride replikasyon en az 30 gene ait ürünlere ihtiyaç duymaktadır. Replikasyon kromozom üzerinde spesifik bir noktada başlar ve daire etrafında iki yönlü olarak devam eder.
- Replikasyonun başladığı kromozom yeri replikasyon orijini olarak bilinir. Bir sarmal üzerinde replikasyon bir yönde ilerlerken diğer sarmal üzerinde de diğer yönde ilerler. Fakat sonraki çalışmalar bir sarmal üzerinde DNA replikasyonunun devamlı olmadığını göstermiştir.

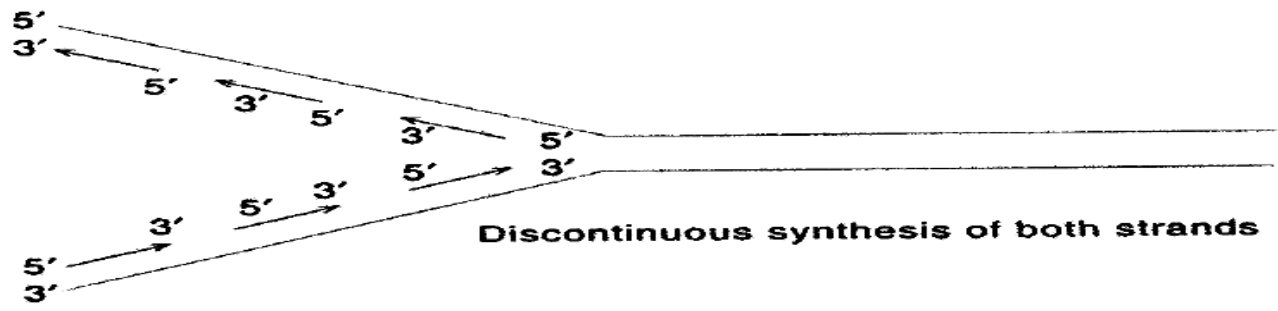
DNA REPLİKASYONU VE ONARIMI



(a)

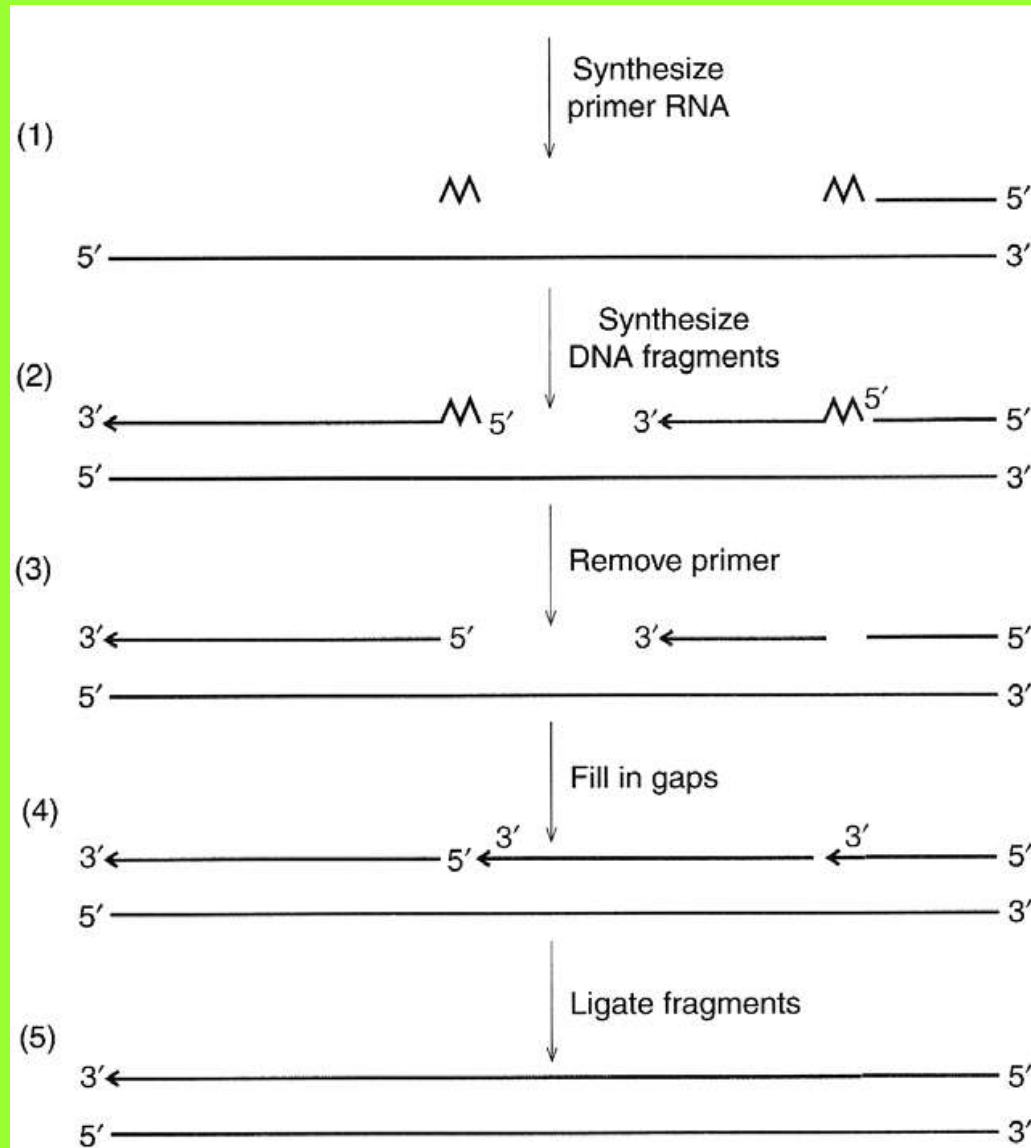


(b)



(c)

DNA REPLİKASYONU VE ONARIMI



DNA REPLİKASYONU VE ONARIMI

- DNA replikasyonunun ilk aşamalarında kısa parçalar oluşur ve zaman geçtikçe bu parçalar daha büyük parçalara dönüştürülür. Bu parçalara Okazaki parçaları adı verilir. Yeni sentezlenen DNA sarmalının 5'-ucunda kısa bir RNA molekülü bulunur. Bu molekül polimerizasyon işlemi için primer olarak rol alır. Replikasyon için birçok protein ve enzim gereklidir. İlk izole edilen enzime **Poll** denilmiştir. Bu enzim kalıba bağlı bir şekilde sarmalin 3'-OH ucunda DNA'yı polimerize eder, fakat aynı zamanda 3' ucunda mononükleotidleri uzaklaştırabilir. Poll eşleşmemiş DNA-RNA hibritlerini veya eşleşmemiş bazları 5'→3' oryantasyonunda uzaklaştırılmasını da katalize eder. Poll'in rolünün RNA primerlerinin uzaklaştırılması olduğu düşünülmektedir.
- Fosfodiester bağlarını parçalayan enzimlere nükleazlar adı verilir. Poll kesildiğinde bir kısmı 5'→3' nükleaz aktivitesine ve diğer kısmında polimeraz ve 3'→5' depolimeraz aktivitelerine sahiptir.

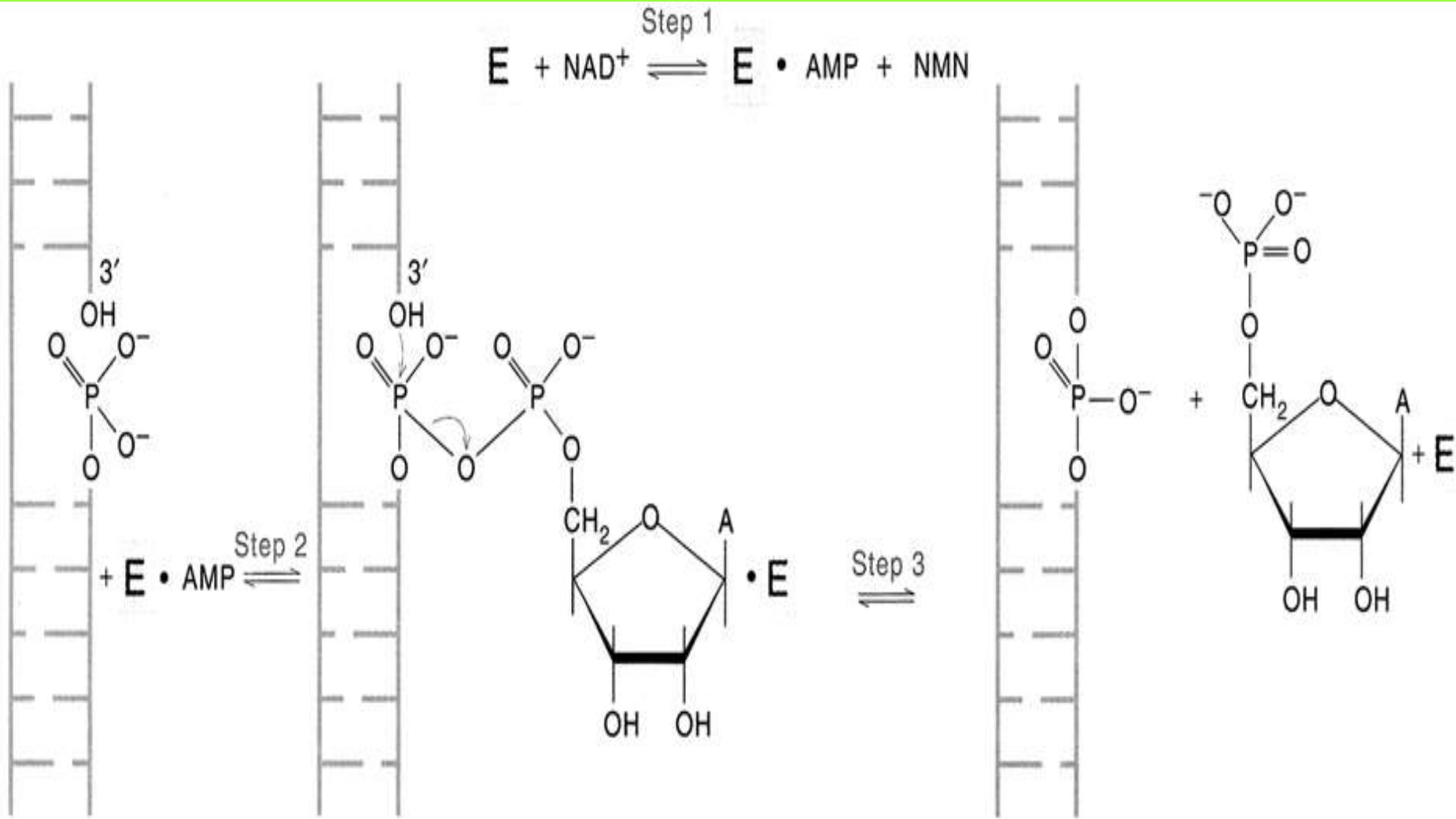
DNA REPLİKASYONU VE ONARIMI

- En büyük parçaya Klenow parçası adı verilir. 3'-OH üzerinde bir proton uzaklaştırılır ve böylece bir nükleofilik $-O^-$ oluşturulur. Tamamlayıcı baz kalıp sarmalı ile uygun pozisyona geldiğinde, $-O^-$ gelen deoksiribonükleotidin alfa fosfatına bir nükleofilik saldırı yapmak için uygun pozisyon alır ve böylece bir pirofosfatı uzaklaştırarak fosfodiester bağı oluşturur.
- RNA primerlerinin polimerizasyonu başlattığı yerde oluşan sarmaldeki boşluklar Poll tarafından sonraki 3' parçacığa kadar doldurulur. Bu sarmalde bir nick (boşluk) bırakır. Nick, DNA ligaz enzimi ile kapatılır. Bu enzim bir AMP bağlar ve buda DNA sarmalının 5' fosfatı ile fosfodiester bağı oluşturur. Sonra 3'-OH 5' fosfat ile bir kovalent bağ yapar ve AMP uzaklaştırılır.

DNA REPLİKASYONU VE ONARIMI

- Replikasyon için diğ er bazı enzim ve proteinlerde gereklidir. **Topoizomeraz** aktivitesi DNA'nın supercoiling durumunu rahatlatmak için gereklidir. Bu rahatlatma replikasyon olayının ilerleyebilmesi için gereklidir. Kalıp sarmalin açılması için **helikaz** enzimi heliksleri tekli sarmallere ayırır. Buda **single strand binding protein (SSB)** nin bağlanmasıyla takip edilir. SSB replikasyon çatalının açılmasında işlev gördüğü düşünölmektedir. Bu görevide tek sarmallı DNA'yı nükleazlardan koruma yoluyla veya sarmallerin açılıp kapanmasına yardım etmek süretiyle gerçekleştirir. **Primaz** Poll tarafından yeni sarmalin sentezlenmesi için gerekli olan RNA primerini sentezler.
- Replikasyon **oriC** adı verilen replikasyon orijininde başlatılır. Bunun için replikasyonun başlamasına yol açan sıralı bir protein birleşmesi vardır. Ökaryotlarda replikasyon bakterilerdeki gibi olup yukarıda adı geçen bütün enzimler rol alır. Fakat ökaryotlarda birden fazla replikasyon orijini mevcuttur. Bunlarda replikasyon birkaç yerde birden başlaması gerekir.

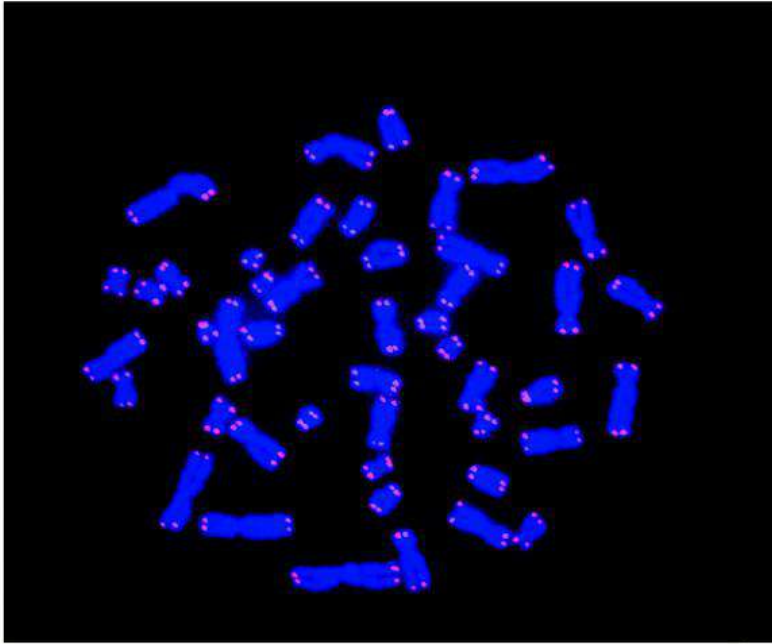
DNA REPLİKASYONU VE ONARIMI



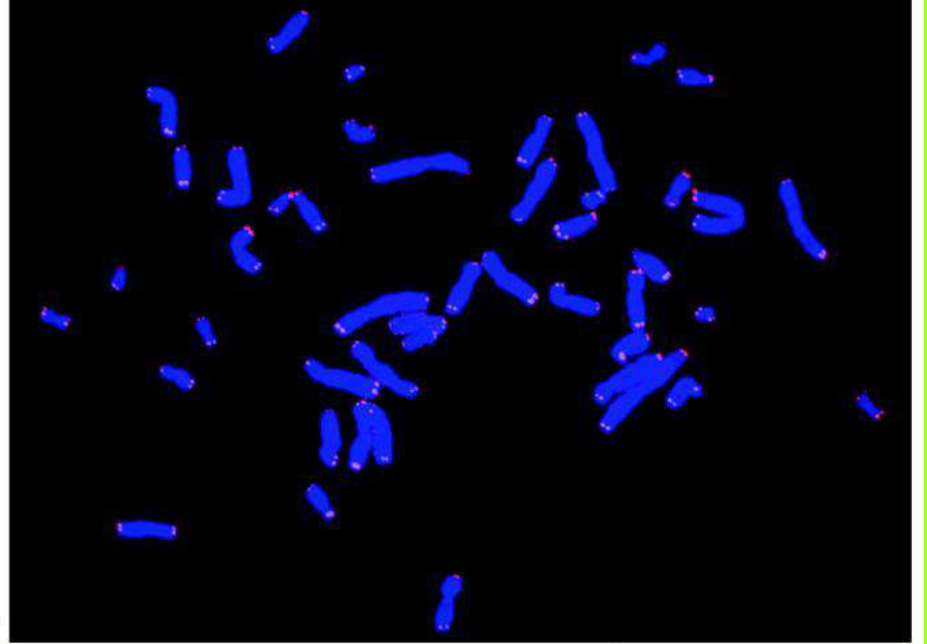
DNA REPLİKASYONU VE ONARIMI

- Ökaryotlarda DNA doğrusaldır. Bakteriyel kromozomun replikasyonunda, RNA primerlerinin uzaklaştırılması ve boşluğun doldurulması zamanı geldiğinde, her zaman boşluğa doldurulması için bir parça 5' DNA vardır. Ökaryotlarda ancak bir kromozomun sonuna gelindiğinde bu durumla karşılaşılır. Eğer bir RNA primer 5'ucunun sonunda bulunursa o zaman kesme doldurma işlemi gerçekleşmez. Bu yüzden her seferinde kromozom replikasyon geçirdiğinde uç kısmı eksik olacak ve giderek kılalacaktır. Bunun çözümünde **telomeraz** enzimidir. Kromozomun ucunda özel bir yapı ve sekansa sahip telomer denilen kısım vardır. Bir çok kısa tekrarlı sekanslardan (1000 or more TTAGGG hexamer tekrarlar) oluşmuştur. Telomeraz DNA'nın 3'ucuna bağlanan bir RNA bileşenine sahiptir ve enzim özel bir geriye transkriptaz gibi davranır ve RNA'yı kalıp olarak kullanmak süretiyle DNA sarmalini sentezler.

DNA REPLİKASYONU VE ONARIMI



PD 16



PD 61

Şekil. Telomerler doğrusal kromozomların sonlarındaki tekrarlı DNA sekanslarıdır. Normal hücrelerin çoğunda telomer kısalması her hücre bölümünden sonra olmaktadır. Telomerler kısaldığında hücrelerde bölünme durur ve büyüme gerçekleşmez. Telomeraz enzimi bu kısılmanın önüne geçer.

DNA REPLİKASYONU VE ONARIMI

- DNA sarmalini sentezlemenin bir diğer yolu RNA'yı kalıp olarak kullanmaktır. Bunu yapan enzime geriye transkriptaz veya RNA'ya bağlı DNA polimeraz denilir.
- RNA virüsleri olarak bilinen bazı virüslerde RNA molekülünün içerdiği koddan üretilen bir DNA ara molekülünün karıştığı bir hayat döngüsüne sahiptirler. RNA (+ sarmalı DNA (- sarmalı) sentezi için kalıp olarak rol almaktadır. Bu enzim geriye transkriptaz enzimidir. İlaveten enzim DNA + sarmalini viral – DNA sarmalinden de sentezler ve aynı anda RNA-DNA heterodupleksindeki orijinal viral RNA yı parçalar.

DNA REPLİKASYONU VE ONARIMI

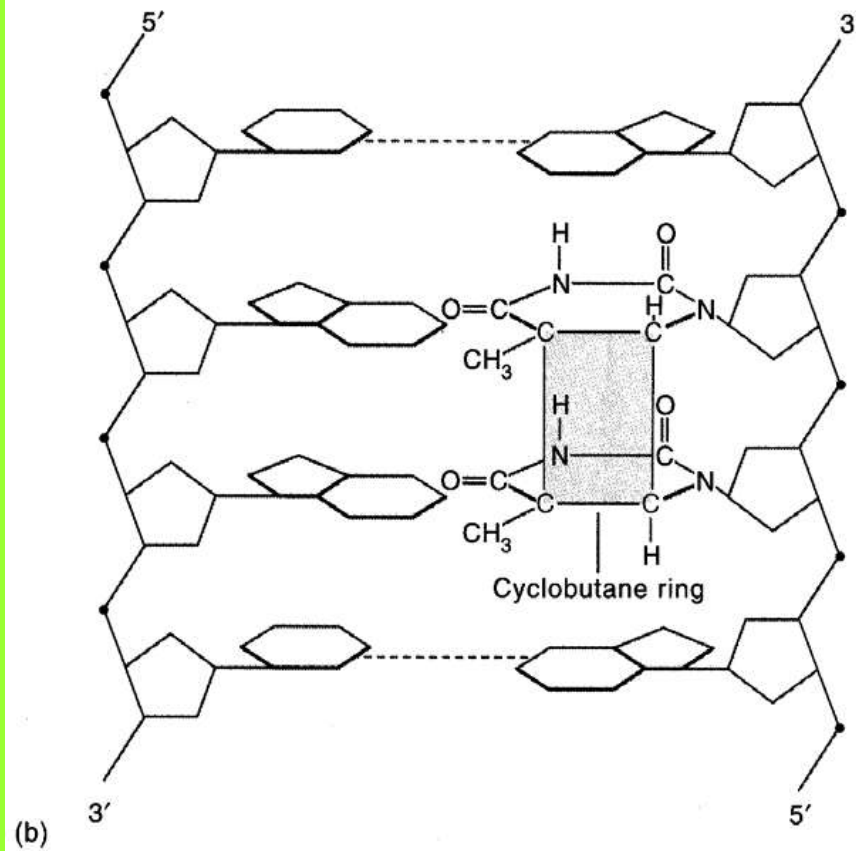
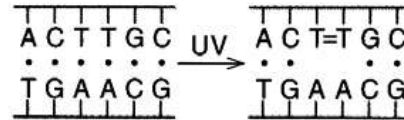
- **II. DNA Onarımı**
- DNA'ya hasar **SOS cevabı** denilen bir tepki uyarır. Bu tepki onarım mekanizmasını aşağıdaki gibi düzenler. DNA'ya hasar DNA parçalarının oluşmasına sebep olur. Bu parçalar recA denilen bir proteine bağlanır ve buda bir proteazı aktive eder. Bu proteaz DNA bağlanmasını düzenleyen bir proteini (lexA) parçalar. Bu protein normalde onarım genlerinin ekspresyonunu engeller. LexA parçalandığında DNA'dan ayrılır ve onarım genlerinin transkripsiyonu başlar ve proteine dönüşürler. Onarım genlerinin bir kısmı UV radyasyonu sonucu oluşan DNA hasarını onaracak enzimleri kodlamaktadır.
- DNA UV dalga boyundaki ışığı güçlü bir şekilde emer. DNA'nın aynı sarmalı üzerinde iki timin bazı yanyana bulunduğu zaman, UV ışık absorpsiyonu timin dimerlerinin oluşmasına sebep olur. Bu durum DNA yapısını, bilgi kodlamasını ve replikasyon fonksiyonlarını bozar.

DNA REPLİKASYONU VE ONARIMI

- Dimer, bu dimere bağlanan ve fosfodiester bağı parçalamadan görünür ışığı kullanarak dimeri parçalayan bir enzimle onarılabilir. Fakat diğer bir onarım mekanizması görünür ışığa ihtiyaç duymaz. Hasarlı bölge enzimatik olarak anormal bazları tanıyan ve deoksiriboz-fosfat kuyruğundan onları ayıran enzimlerle uzaklaştırılır. Bu bir apürinik veya apirimidinik bölge oluşturur. Hasarlı bölgeden 5'-3' yönünden birkaç baz ötede sarmalde kesikler yapılır, sonra bir helikaz ve Poll ve belki SSB kesilen oligomer bazları serbest bırakır, sonrada Poll kesilen bölgeyi yeniden sentezler ve açıklık ligaz enzimi ile yeniden bağlanarak onarım tamamlanır.

DNA REPLIKASYONU VE ONARIMI

Structure of a thymine dimer formed in DNA by exposure to short-wavelength ultraviolet light.

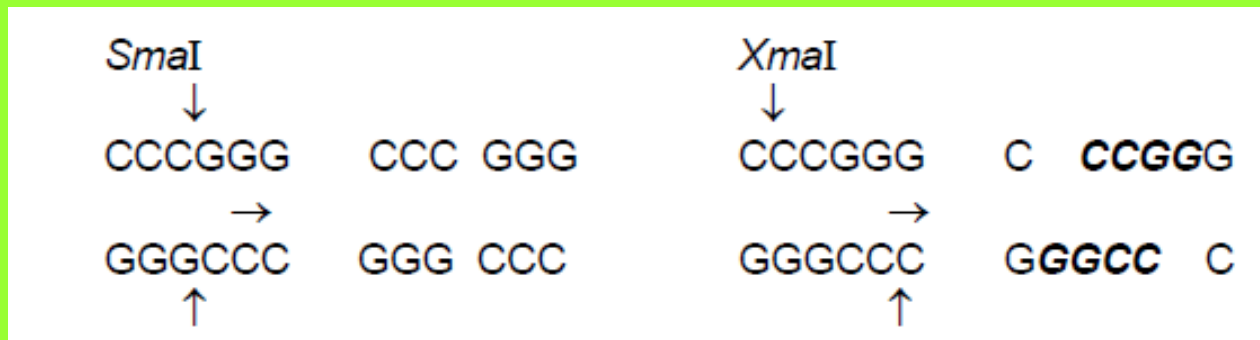


PCR, PLAZMIDLER, KESİM ENZİMLERİ

- DNA çok küçük miktarlarda izole edilebilir, küçük parçalara bölünebilir, klonlanabilir, çoğaltılabilir, sekanslanabilir, bir organizmadan diğerine transfer edilebilir, mutasyona uğratılabilir, birlikte kesilebilir, istenilen şekilde manipüle edilebilir. Genler ekspres, over ekspres edilebilir veya ekspresyonu azaltılabilir; bir başka organizmaya aktarılabilir, yok edilebilir veya organizmadan silinebilir.
- Modern moleküler biyoloji dört önemli faktörle yapılır: 1, kesim enzimleri; 2, plazmidler; 3, DNA sekanslama; ve 4, polimeraz zincir reaksiyonu veya PCR. Aslında çok sayıda metot vardır fakat yukarıdakiler en önemlileridir.

PCR, PLAZMIDLER, KESİM ENZİMLERİ

- Kesim enzimi DNA'nın iki sarmalini içsel sekans spesifik bölgelerde, her sarmaldeki fosfodiester bağlarını koparmak suretiyle kesen bir enzimdir. Bunlara endo nükleaz denilir. DNA sarmalleri iki şekilde kesilir. İki sarmal tam olarak aynı pozisyonda kesilir ve böylece iki keskin uç elde edilir veya kesimler yapışkan uç oluşturacak şekilde yapılır. Yapışkan uç oluşturan kesim enzimleri DNA klonlanmasında kullanılmaktadır. Bir çok kesim enzimi palindromik bölgelerde keser. Palindrome hem ileri hemde geriye okunduğunda aynı olan sekanslara denilir. Aşağıdaki sekanslar buna örnek verilebilir.
- Günümüzde 200 den fazla kesim enzimi ortaya çıkarılmış ve jherbirinin kestiği bölgeler farklılık göstermektedir.



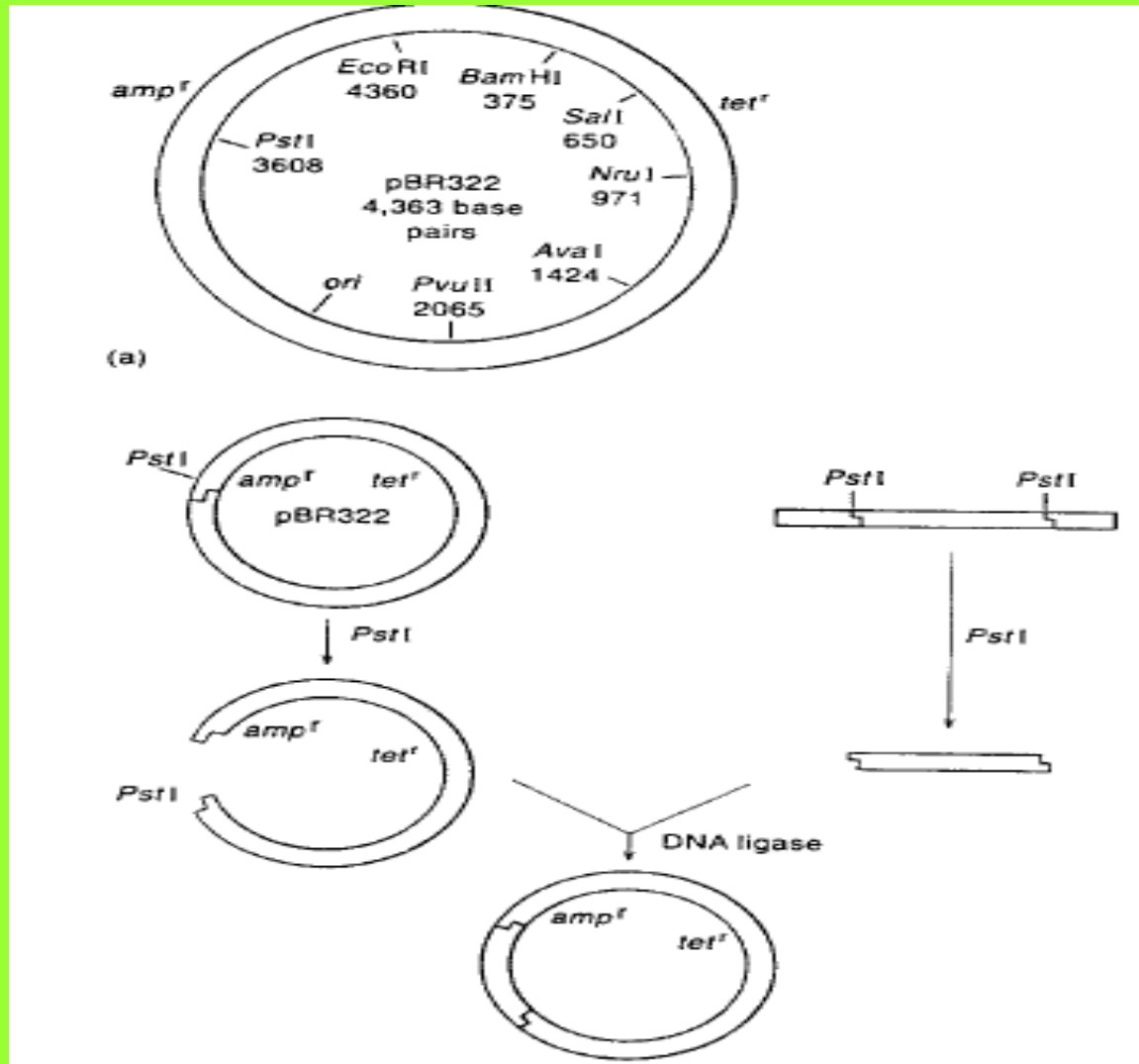
PCR, PLAZMIDLER, KESİM ENZİMLERİ

- Birkaç kesim enzimi kullanılarak bir DNA örneğinin haritası çıkarılabilir. DNA'nın farklı enzimlerle kesilmesi ve parçaların agaroz jelde ayrılması parçaların DNA zincirindeki düzenini belirlemek için bir metot olur. Böyle bir haritaya kesim (restriksiyon) haritası denir.

PCR, PLAZMİDLER, KESİM ENZİMLERİ

- **Plazmidler ekstra kromozomal DNA'lar** olup, genellikle kovalent olarak bağlı kapalı dairelerdir. Hücre içerisinde bulduklarında replike olma yeteneğine sahiptirler. 2000 bp den 20000 bp çiftine kadar değişik büyüklüklere sahiptirler. Bakteri içerisinde oldukları zaman bakterinin bir parçası gibi bölünüp çoğalırlar. Bir hücre bir kopyaya veya birkaç kopyaya sahip olabilir.
- Bazen de çok sayıda plazmid kopyasına sahiptir. Plazmidler herhangi bir plazmid kopyasına sahip olmayan bakteri hücrelerine transfer olabilirler. Bundan dolayı plazmidler gen klonlanması için önemli vektörlerdir.
- Bir kesim enzimi ile plazmid kesilip açılabilir ve yeni bir DNA parçası yerleştirilebilir. Rekombinant plazmid sonra bir bakteri hücrelerine transfer edilerek plazmid ve yerleştirilen DNA'nın çok sayıda kopyası elde edilebilir. Bu gen klonlanmasının temelidir.

PCR, PLAZMIDLER, KESİM ENZİMLERİ



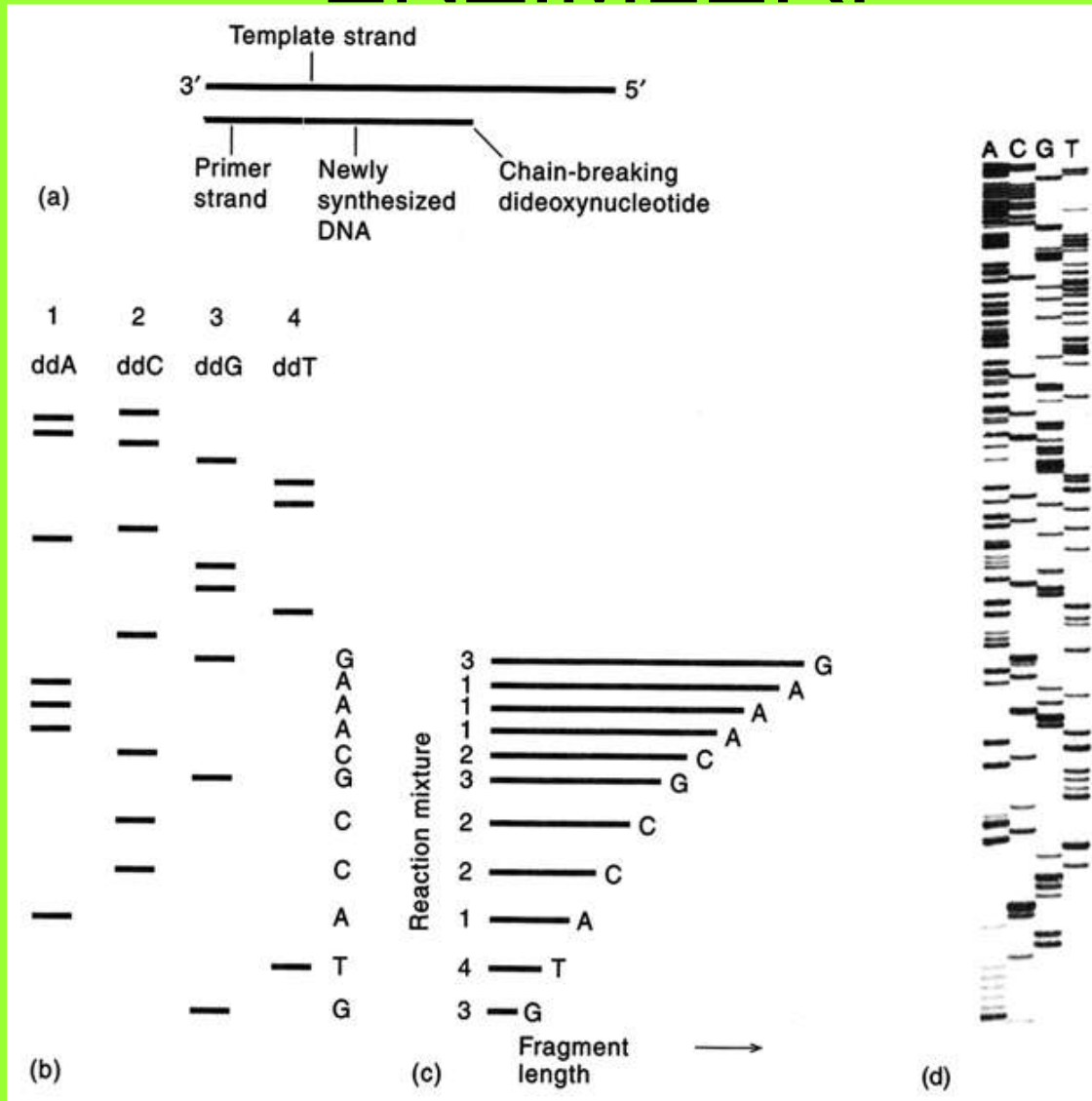
PCR, PLAZMIDLER, KESİM ENZİMLERİ

- DNA sekansı DNA sekanslama olarak bilinen metot ile kolayca belirlenebilir.
- DNA'nın bir sarmalini yapmak için 4 tip deoksiribonükleotide (**dATP**, **dGTP**, **dCTP**, ve **dTTP**) polimeraz enzimine ve bir kalıp sarmaline ihtiyaç vardır. Şimdi reaksiyon karışımına beşinci bir nükleotid ilave edildiğini ve bu nükleotidin diğerlerinden biraz farklı olduğunu yani OH yerine sadece H içerdiğini varsayalım.

PCR, PLAZMIDLER, KESİM ENZİMLERİ

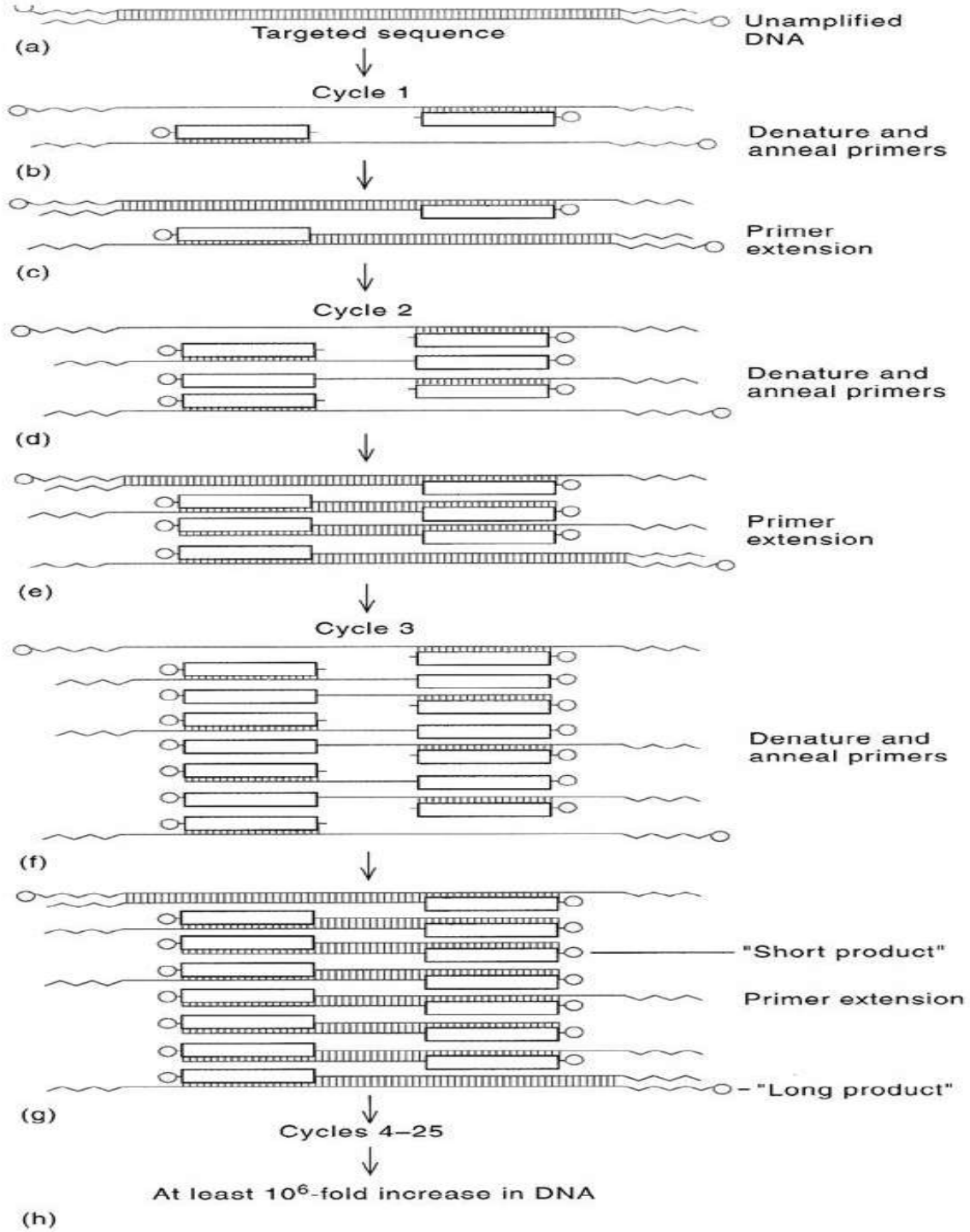
- DNA polimeraz bu nükleotidi büyüyen DNA sarmaline eklediği zaman bir sonraki nükleotidi eklemek için bir OH grubu olamayacağı için zincir uzaması duracaktır. Bu polimeraz reaksiyonu 4 farklı tüp içerisinde ve herbir tüpün farklı bir nükleotid içerirse ve deoksinin dideoksiribonükleotid oranı doğru olarak belirlenirse, uzayan sarmalin bir kısmında her nereye dideoksiribonükleotid eklenirse zincir uzaması duracaktır. Hassas bir metot ve zincirleri büyüklüklerine göre ayırt edecek bir yol ile, zincir uzunluğundan DNA sekansı okunabilir. Deoksiribonükleotidlere floresans boyaları eklenirse, dört reaksiyon aynı tüp içinde yapılabilir ve otomatik DNA sequenatör cihazı ile okunabilir. Tam sekansın belirlenmesi için elde edilen parçaların birbirleri ile çakışması gerekir. Böylece 1.6 megabazlık DNA için 5000 veya üzeri parça olabilir.

PCR, PLAZMIDLER, KESİM ENZİMLERİ



PCR, PLAZMİDLER, KESİM ENZİMLERİ

- PCR ile küçük bir DNA parçası kısa bir süre içerisinde çok büyük miktarlara kadar çoğaltılabilir. Teknik 1983 yılında geliştirildi. İşlem Thermophylic bir bakteriden izole edilen bir DNA polimeraz ile yapılır. Bu polimeraz ısıya oldukça dayanıklıdır. Isıtma iki DNA sarmalini eritir, hedef DNA da kısa bir DNA parçasına spesifik olarak bağlanan primerler yeni sarmallerin polimerizasyonunu başlatırlar, ve bu döngü bir çok kez tekrarlanır. Bu aynı DNA parçasının milyonlarca kopyasını meydana getirir. Bir DNA parçasının çok sayıda kopyasının olması, onun kolayca klonlanmasını, sekanslanmasını, modifiye edilmesini veya onunla herhangi bir işlmin yapılmasını kolaylaştırır.



TRANSKRİPSİYON VE TRANSLASYON

- DNA kalıtsallık bilgisini taşıırken RNA da bu bilginin proteine dönüşmesini sağlayan moleküldür.
- Hücreler üç çeşit RNA içerirler. 100 bazdan daha az kısa polinükleotidler, **tRNA** veya **transfer RNA**; farklı büyüklükte ve oldukça fazla daha büyük polimerler, **rRNA** veya **ribozomal RNA**; ve küçükten (>100 baz) büyüğe (>20,000 baz) kadar tüm boyutlarda olan ve heterodisperse formlar, **mRNA** veya **mesajcı RNA**.

TRANSKRİPSİYON VE TRANSLASYON

PARAMETER	DNA SYNTHESIS	RNA SYNTHESIS
Template	DNA; non-selective; both strands serve as template	DNA; selective to specific sequences (genes, other), only one strand at a time
Direction of Synthesis	5' → 3'	5' → 3'
Timing	only at specific stages of the cell cycle	cell-cycle independent; and cell-cycle dependent
Mechanism	DNA dependent DNA polymerase; initiation (10-60 nt RNA primer), elongation, termination (unknown)	DNA-dependent RNA polymerase; initiation (no primer), elongation, termination (recognition sequences for polymerase)

DNA tüm RNA sentezleri için kalıp olarak görev yapar. Mesajcı RNA da, RNA aşağıdaki gibi (-) sarmalının tamamlayıcısıdır:

5' CGCTATAGCGTTT 3' DNA kalıp olmayan sarmal (+)

3' GCGATATCGCAA 5' DNA kalıp sarmal (-)

↓ **transkripsiyon**

5' CGCUAUAGCGUUU 3' RNA transkript

TRANSKRİPSİYON VE TRANSLASYON

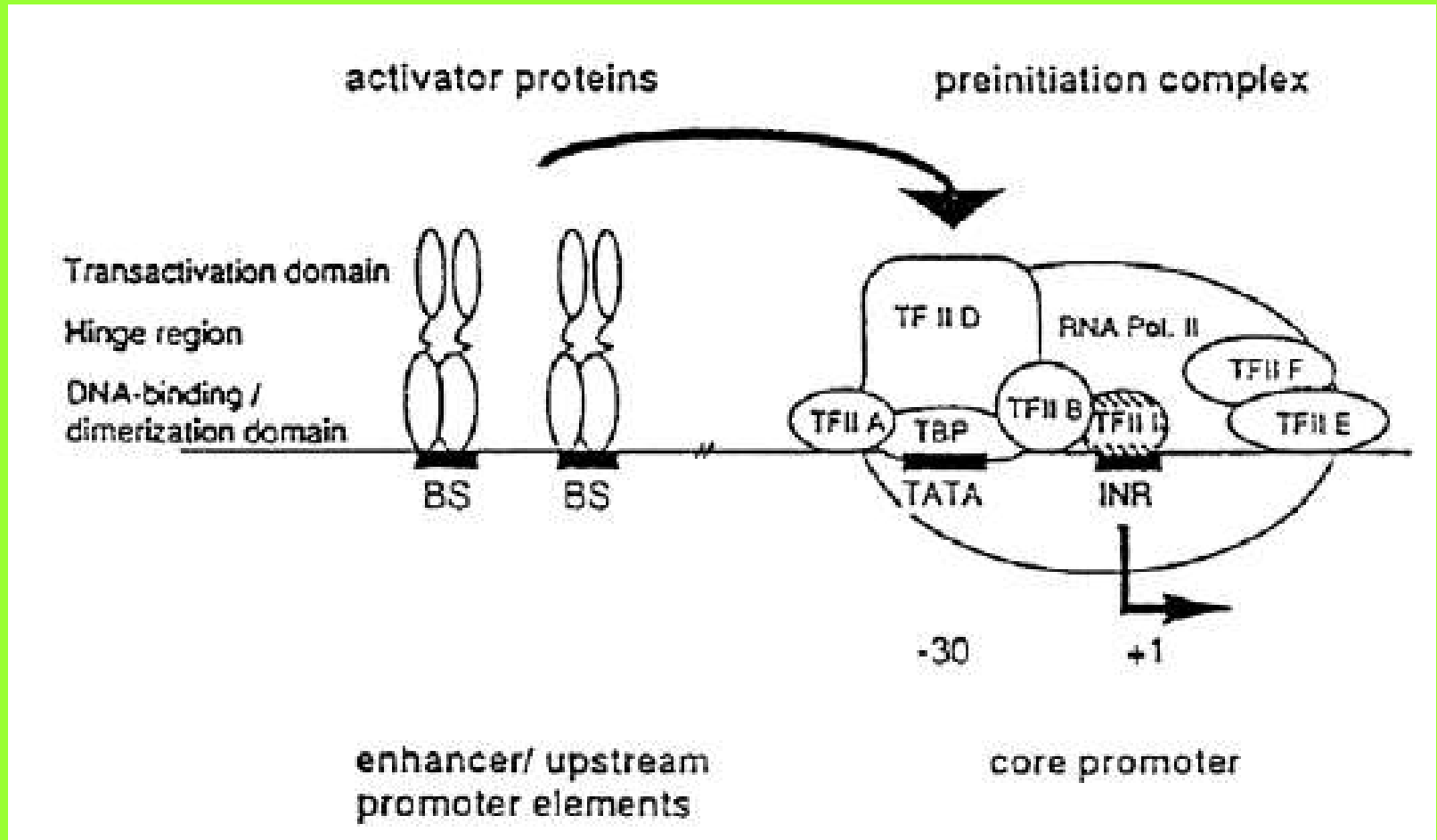
- **Messenger RNA (mRNA)** proteinlerdeki amino asit sekanslarının bilgilerini kodlamaktadır.
- **Transfer RNA (tRNA)** amino asitleri ribozomlara taşıyan ve protein sentezi için mRNA kalıbını okuyan bir adaptör molekülü olarak görev yapar.
- **Ribozomal RNA (rRNA)** bir protein grubu ile beraber ribozomal komplekslerdeki ribozomal altünitelerini oluşturur. Ribozomal RNA ribozomlarda bulunur. mRNA genel olarak doğrusal bir moleküldür. Fakat, tRNA'lar gövde ve üzerinde çıkıntılı yapılar ile yaprak şekilleri oluştururlar. Koli bakterisi için toplam RNA'nın % 90'ı rRNA, % 7'si tRNA ve % 3'ü mRNA dır.

TRANSKRİPSİYON VE TRANSLASYON

- Prokaryot ve ökaryotlarda RNA transkripsiyonu yanda verilen benzerlik ve farklılıklara sahiptir.
- Ökaryotlarda transkripsiyon çok daha komplekstir. RNA polimeraz II hem bazal hemde uyarılmış transkripsiyonel faktörlere ihtiyaç duymaktadır.

PARAMETER	PROKARYOTES	EUKARYOTES
DNA-dependent RNA Polymerases	One polymerase for the transcription of all three classes of RNA	RNA polymerase I for pre-rRNA RNA polymerase II for pre-mRNA RNA polymerase III for 5S rRNA and tRNA
Template DNA	Very accessible to RNA polymerase; transcription can occur at many sites simultaneously	Only a small fraction of DNA is accessible to polymerase due to chromatin structure; DNA modifications
Initiation	Consensus sequences at promoter usually -35 to -10 from start of transcription	TATA box, CAAT box recognized by polymerase II
Elongation	5' → 3'	5' → 3'
Termination	Signals for polymerase; rho protein; run of adenines that form a hairpin loop	Termination signal not understood;
Post-transcriptional processing	None for mRNA	Yes, for rRNA and mRNAs

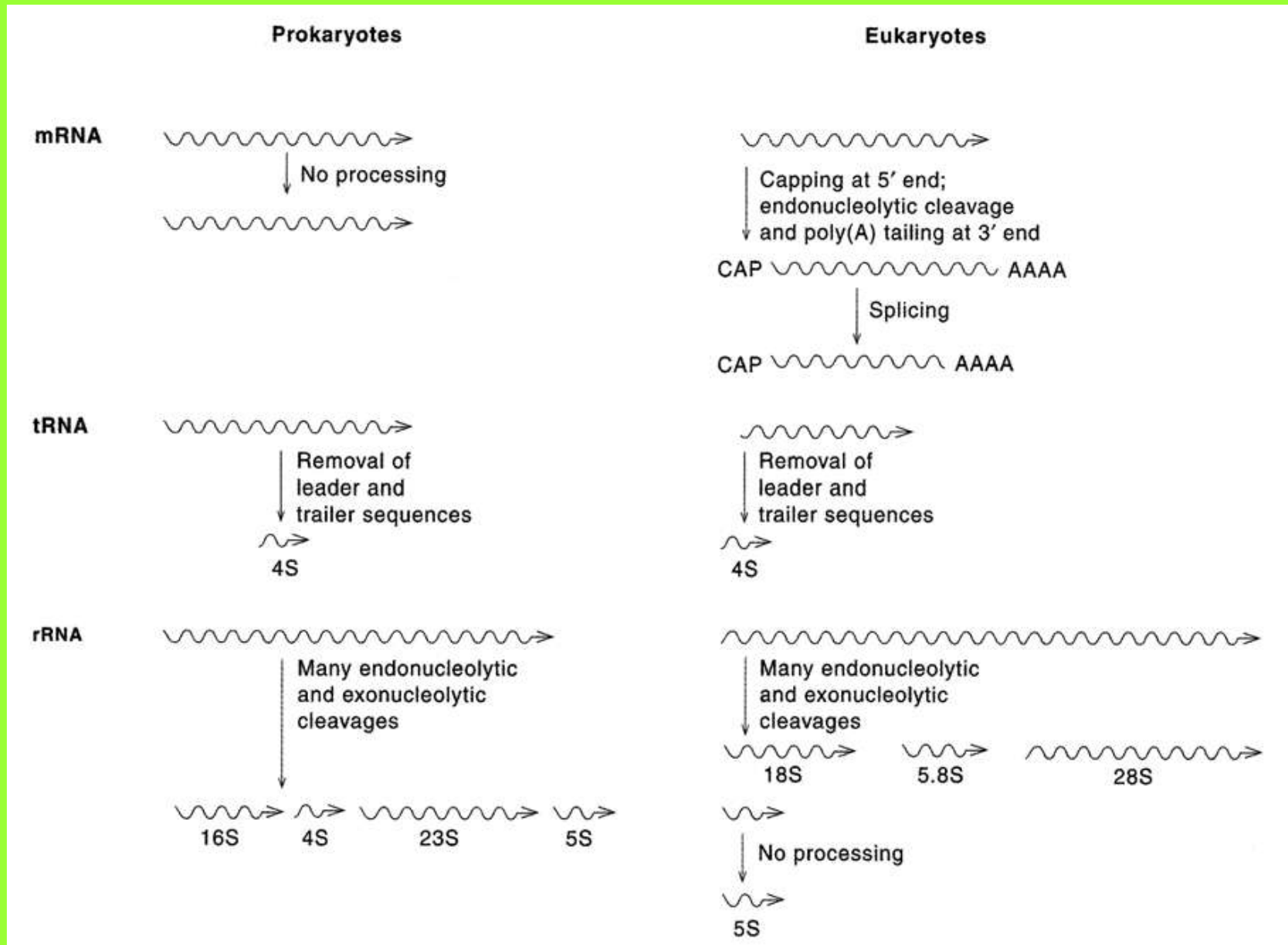
TRANSKRİPSİYON VE TRANSLASYON



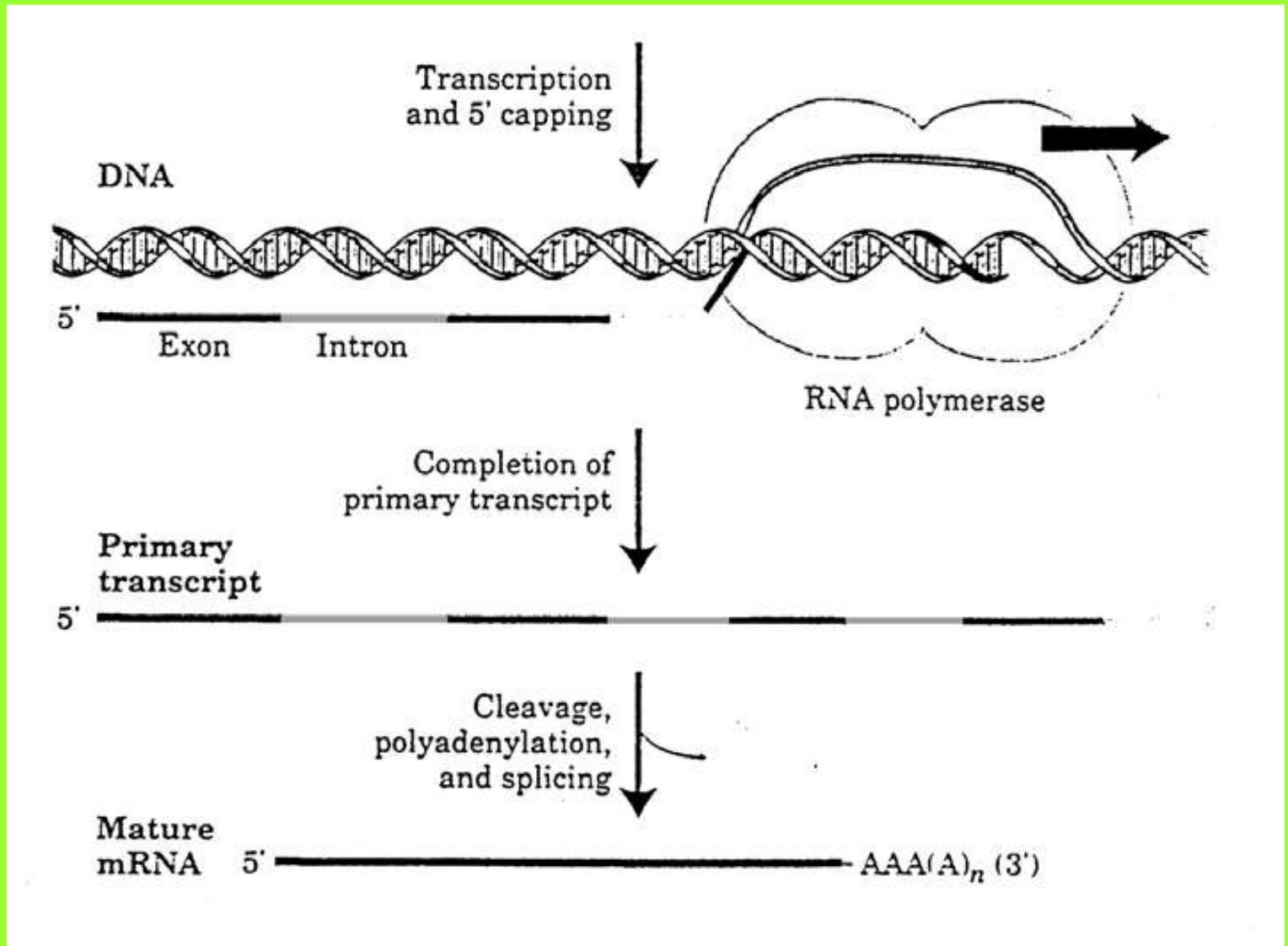
TRANSKRİPSİYON VE TRANSLASYON

- Ön mRNA yapıldıktan sonra işlenir. 5' ucuna cap sekansı eklenir; intronlar kesilip uzaklaştırılabilir (splicing) ve 3' ucuna adeninler ilave edilebilir (poliadenilasyon). Cap ilavesinde bir 7-metilquanozine 5' uca 5', 5' trifosfat bağlantısı yoluyla eklenir. Bu modifikasyon transkripsiyonla aynı anda yapılır. Cap'ın mRNA'nın ribozoma bağlanarak translasyonu başlatmak için gereklidir. Aynı zamanda mRNA'nın parçalanmasını önlemektedir. mRNA'nın ucuna 25-250 bazlık bir poli (A) kuyruğu eklenir. Bir endonükleaz ve poli A polimeraz AAUAA sinyaline bağlanır. Transkript bu sinyalin 3' ucundan 11 ve 30 baz ötesini keser ve poliA eklenir.
- Kodlama sekansları içerisinde intron olarak bilinen kodlamayan bölgeler vardır. Kodlama bölgelerinde ekzon denilir. mRNA'nın protein sentezinde normal olarak fonksiyon göstermesi için intronların uzaklaştırılması ve ekzonların birleştirilmesi gerekir buna splicing denilir. Intronlar proteinlerin domeyn yerlerinde bulunur. Fonksiyonel protein domeynlerinin yer değiştirilmesinde ve yenilerinin ortaya çıkmasında rol alırlar. Ayrıca gen ekspresyonunun regulasyonunda da rolleri vardır.

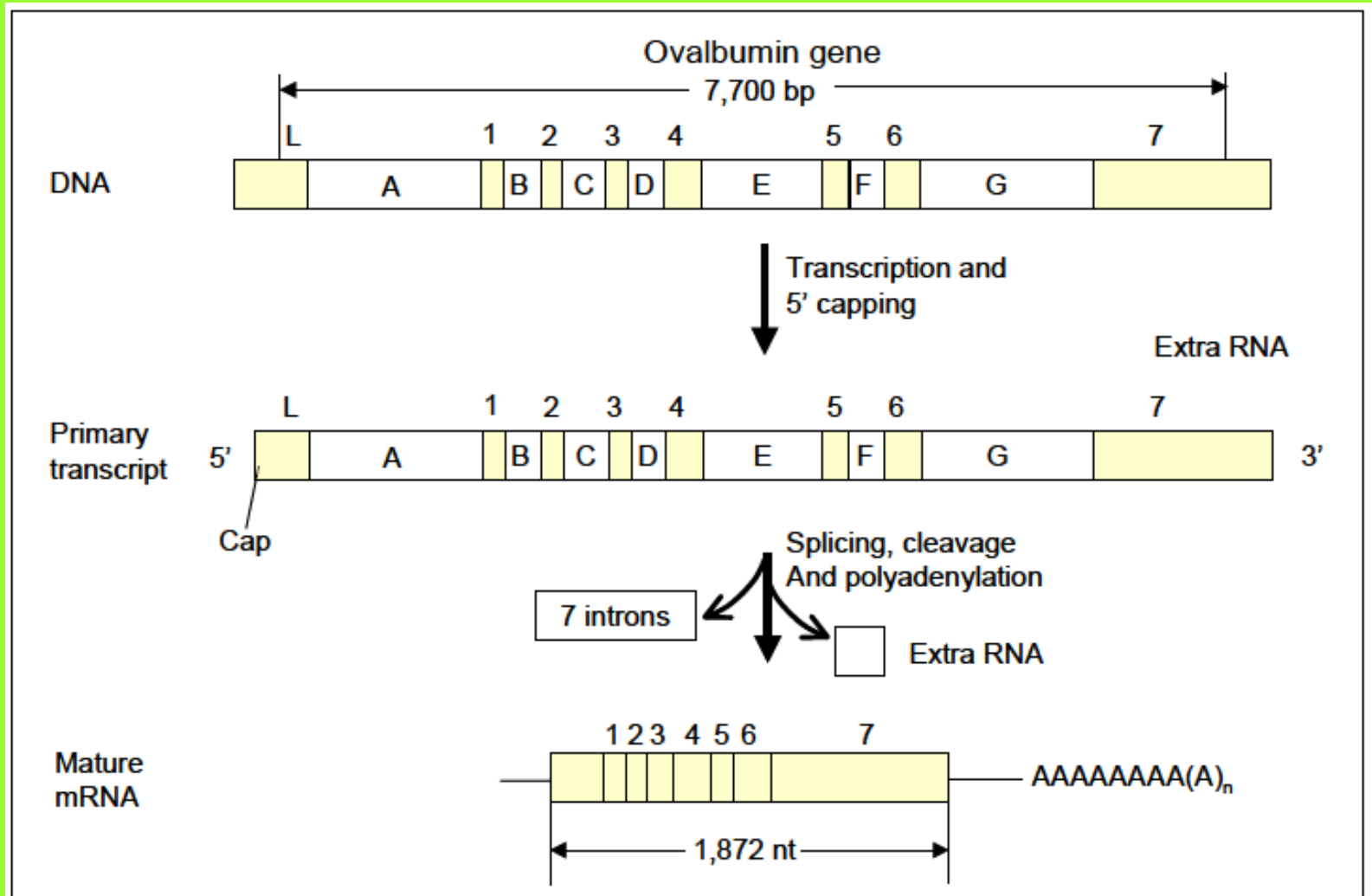
TRANSKRİPSİYON VE TRANSLASYON



TRANSKRİPSİYON VE TRANSLASYON



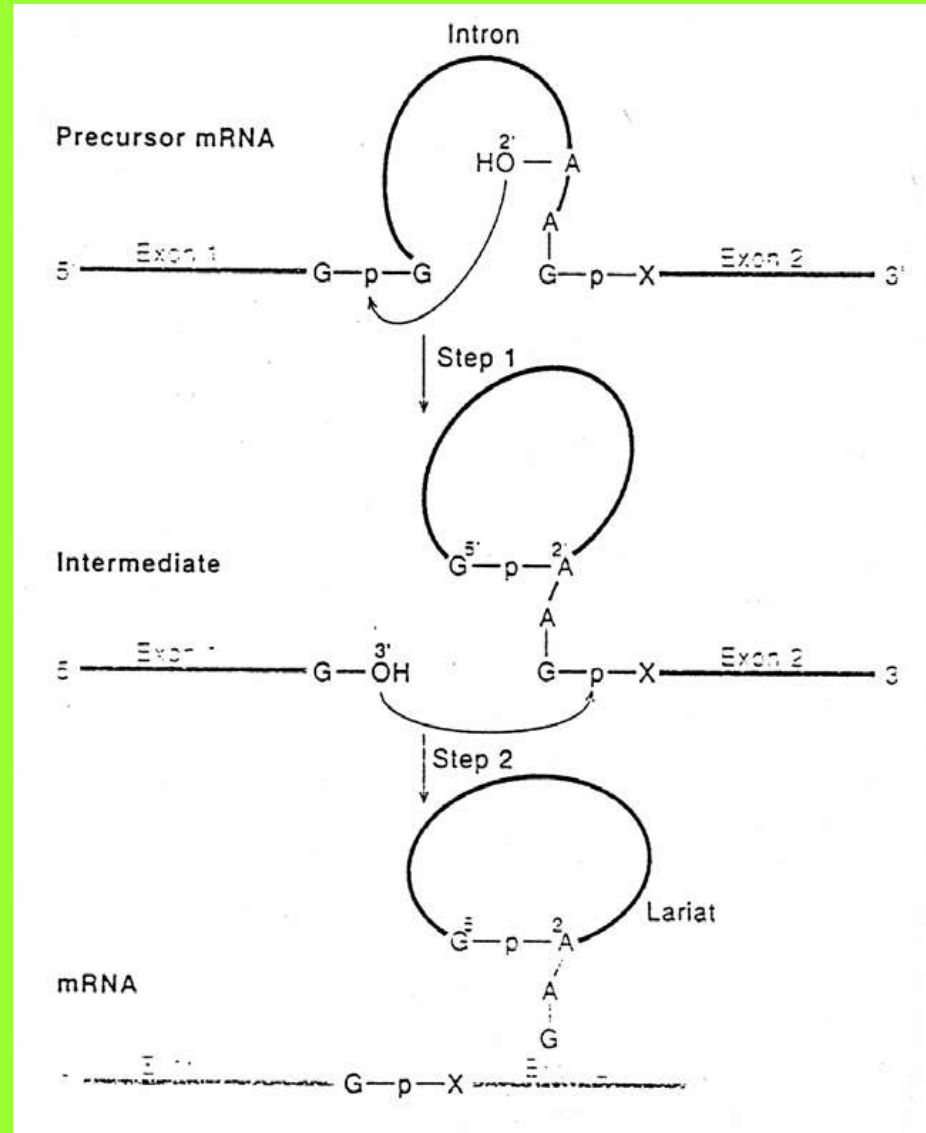
TRANSKRİPSİYON VE TRANSLASYON



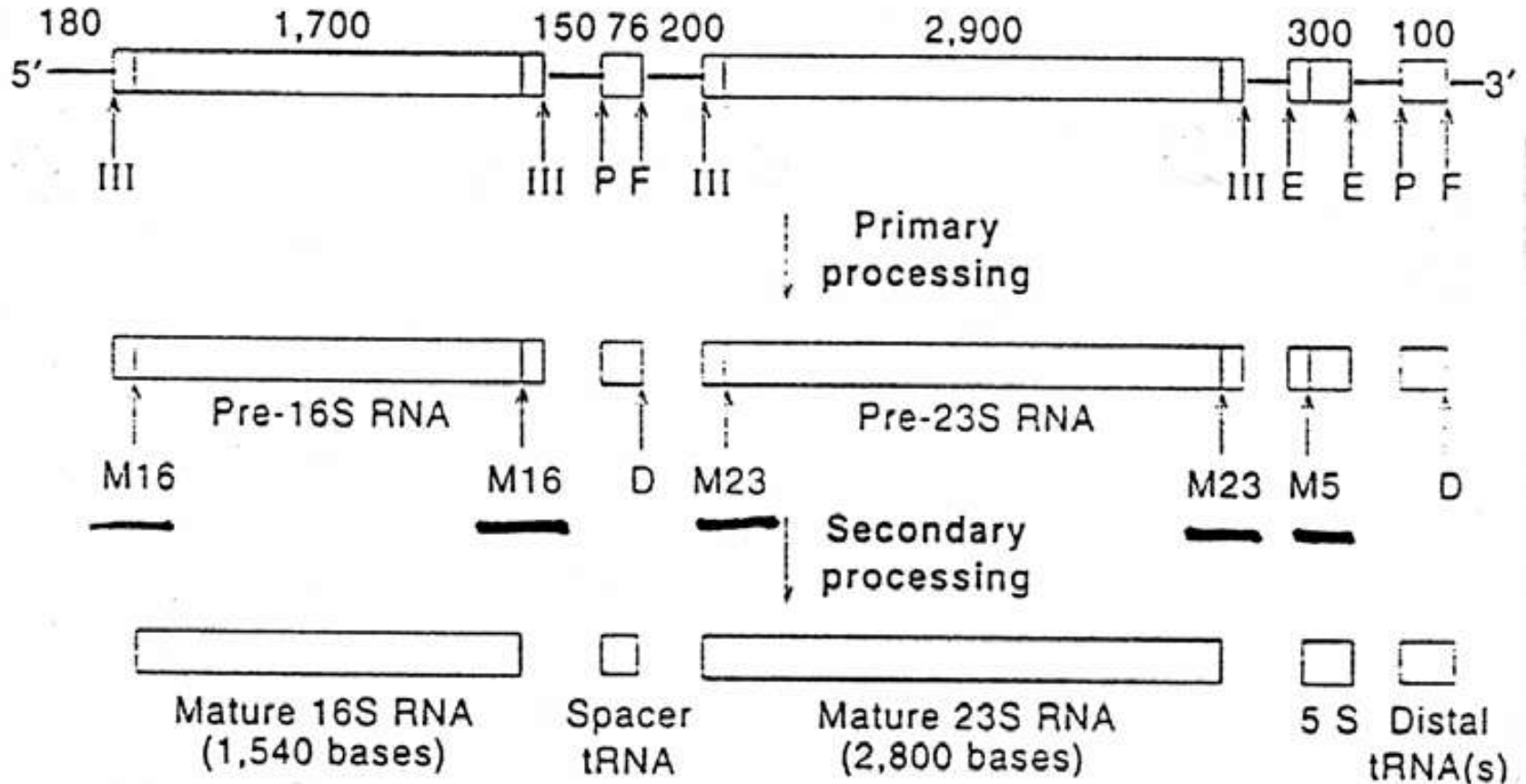
TRANSKRİPSİYON VE TRANSLASYON

- Splicing olayı iki adımda meydana gelir. İlk adımda, uzaklaştırılacak sekansın 3' ucundaki bir adenozinin 2'-OH grubu intronun başlangıcındaki fosfata bir nükleofilik saldırı yaparak RNA'nın şeker-fosfat ana zincirini parçalar ve bir lariat ara bileşiği oluşturur. 5' kesim yerinden ayrılan OH grubu da nükleofilik karaktere sahiptir ve lariat ana bileşiğini içeren intronun 3' ucundaki bir G-p-X e yakın yerde yer almaya sevk edilir. Sonra ikinci bir nükleofilik saldırı gerçekleşir ve lariat serbest bırakılarak RNA sarmalının iki parçası yeniden birleştirilir.

TRANSKRİPSİYON VE TRANSLASYON



TRANSKRİPSİYON VE TRANSLASYON

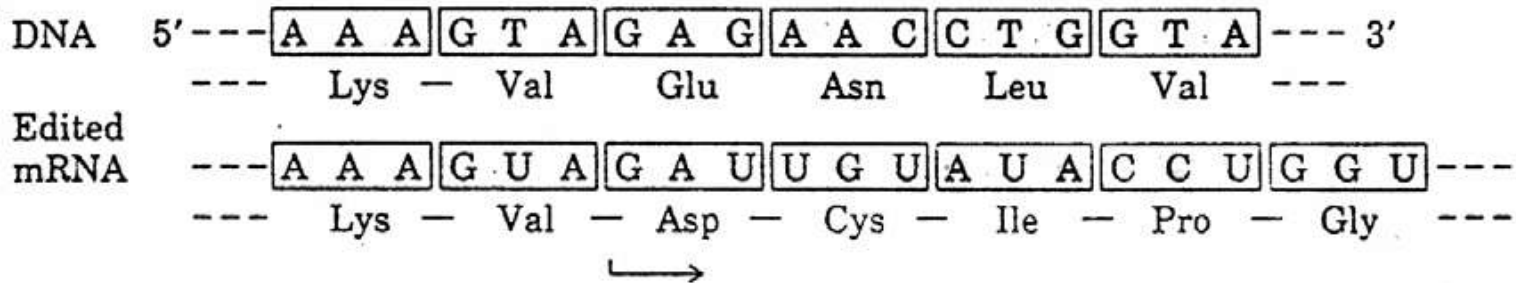


TRANSKRİPSİYON VE TRANSLASYON

- Bazı organel genlerinin ve bazı protozoan genlerinin mRNA'ları edit edilir. Edit etme RNA daki baz hatalarının düzeltilmesi demektir.
- Edit olayı seçici baz yerdeğişikliklerinden ibarettir; bazen fonksiyonel bir RNA oluşturulması için gereklidir.

TRANSKRİPSİYON VE TRANSLASYON

Figure 2 RNA editing of the transcript of the cytochrome oxidase subunit II gene from mitochondria of *Tetrahymena brucei*.



(a)



(b)

GENETİK KOD, TRANSLASYON VE PROTEİN DÖNGÜSÜ

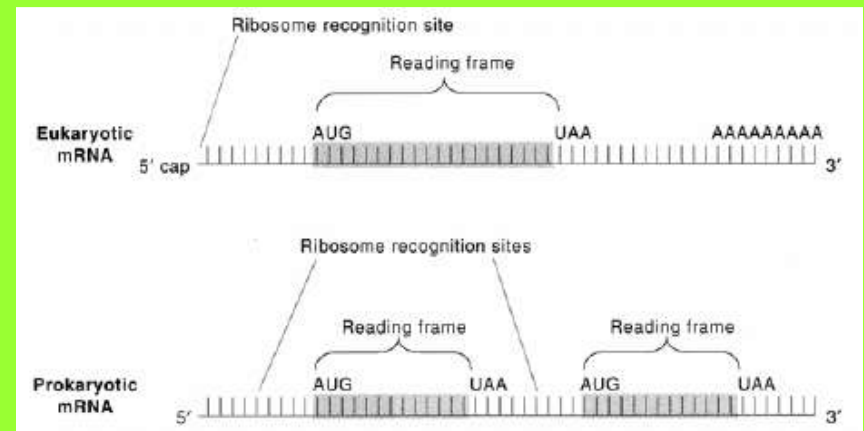
- Protein synthesis is the transliteration of the information content, originally contained in the DNA sequence, translated from the language of mRNA into the primary sequence of a protein. To execute the information transfer from DNA to protein requires all three classes of RNA listed in the previous handout. In fact for eukaryotes, a fourth class of RNAs is required, **snRNAs** (small nuclear RNAs) or "snrps." SnRNAs are a small group (a little more than a dozen) of highly conserved RNAs ranging in size from 100 to 220 nucleotides. They are very abundant with about 10⁶ copies each per nucleus. They function in the splicing of pre-mRNAs as part of a **ribonucleoprotein** complex. Each complex contains an RNA molecule and up to 12 proteins. SnRNAs **U1, 2, 4-6** are necessary for splicing and act as guides of the pre-mRNA intron/exon regions by binding to the pre-mRNA at the splice sites (How do they bind?). A large ribonucleoprotein complex forms at the splice sites (called a **spliceosome**). For the splicing reaction see upper figure on page 7 of Lecture 19 (note that the snRNAs are not shown).

GENETİK KOD, TRANSLASYON VE PROTEİN DÖNGÜSÜ

- The synthesis of protein has many similarities as well as some differences in prokaryotes and eukaryotes. Important features concerning protein synthesis include site of synthesis; timing of transcription and translation; number of proteins encoded by a mRNA and how translation is initiated and terminated.
- In order to understand how protein synthesis was accomplished, the genetic code needed to be understood. The breakthrough was achieved when synthetic RNAs were made and mixed with cell extracts that could synthesize protein. In the presence of **polyU**, a **polyphenylalanine** peptide was made. **PolyA** directed the synthesis of **polylysine**. Soon it was determined that each specific protein amino acid was coded for by a three base unit termed the **codon**.
- **Thus, the linear sequence of nucleotides directed the linear sequence of amino acids in a non-overlapping fashion.** The region of the mRNA containing the codon for the first amino acid of a protein and ending with the codon for the last amino acid of the protein is given the designation "**open reading frame.**" When you are looking for a gene in DNA sequence data, you often search for the longest open reading frame. Ideally, the protein coded for in a DNA or RNA sequence should be consistent with a protein you might purify from some biological material. There are specific codons that **initiate** and **terminate** protein synthesis as the mRNA is being decoded on the ribosome. Protein synthesis begins at

GENETİK KOD, TRANSLASYON VE PROTEİN DÖNGÜSÜ

- the first **AUG** of the mRNA and ends with **UGA, UAA, UAG** which are called the **stop codons**. The multiple stop codons illustrate the **degeneracy** of the genetic code. Sixty-four combinations of four types of bases and three bases per codon are possible, yet there are only 20(21) protein amino acids. Table to the left shows that one amino acid can be coded for by several codons, but one codon cannot specify for more than one amino acid.



GENETİK KOD, TRANSLASYON VE PROTEİN DÖNGÜSÜ

Amino acid	Number of codons	Amino acid	Number of codons
Ala	4	Leu	6
Arg	6	Lys	2
Asn	2	Met	1
Asp	2	Phe	2
Cys	2	Pro	4
Gln	2	Ser	6
Glu	2	Thr	4
Gly	4	Trp	1
His	2	Tyr	2
Ile	3	Val	4

The degeneracy as well as the codon specificity led **F. Crick** to propose the **Wobble Hypothesis** where there appeared to be flexibility in the third position of the codon. For example, the amino acid serine is coded for by UC(U,C,A,G). But how might wobble in the third position be possible? This question brings in the role of tRNAs in protein synthesis and answers larger question of how the genetic code is read that the appropriate amino acid is added to the polypeptide chain in the proper sequence.

GENETİK KOD, TRANSLASYON VE PROTEİN DÖNGÜSÜ

- There is a specific **tRNA** molecule for each amino acid, and as the genetic code is degenerate, to a limited degree so are a number of tRNAs for certain amino acids. For example leucine can be coded for by UUG or CUG, so at least two tRNAs are needed to decode these two "words." On one of the loops of a tRNA is a three base sequence that is complementary to the codon on the mRNA. As the codon for leucine (UUG) passes through a ribosome, a tRNA with a leucine covalently attached and having the sequence AAC **hydrogen bonds** to the mRNA at the leucine codon. The AAC of this tRNA is termed the **anticodon** and the loop that it resides on is known as the **anticodon loop**. Once the codon and anticodon have **annealed**, at the proper site on the ribosome, the leucine attached to the tRNA is added to the C-terminal end of the polypeptide being synthesized. Thus, the informational content of DNA is copied into mRNA, and it is decoded by the tRNA at the ribosome and "**nonrandom**" protein synthesis is accomplished. As a result of this mechanism, rules to explain the wobble in the third position of the codon become relatively straight-forward.

GENETİK KOD, TRANSLASYON VE PROTEİN DÖNGÜSÜ

- Amino acids destined to be incorporated into a protein must first be activated by attachment to a tRNA for two reasons. The first has to do with the coding/decoding function of the tRNA as described above. The second reason is that for the amino acid to be covalently linked to another via a peptide bond, it has to be activated to make the reaction feasible. Having a specific tRNA for a specific amino acid makes possible a high degree of fidelity in getting the correct amino acid added at the correct time. However, the accuracy of the process is further ensured by taking advantage of the high specificity possible in enzyme catalysis. How? - "In the process of the attachment of the amino acid to its specific tRNA." This process is catalyzed by an enzyme specific for the amino acid and its corresponding tRNA; an **aminoacyl-tRNA synthase**. This enzyme links the amino acid to the tRNA in a two-step process. First the amino acid is linked to **AMP** liberating **PPi**. Then the amino acid of the **aminoacyl-AMP** is transferred to the tRNA forming an **aminoacyl-tRNA** releasing AMP. This will be on the exam so be sure to look at it closely; by what reaction mechanism are these two steps of the linking of the amino acid to the tRNA accomplished? Interestingly, if the wrong amino acid is somehow added to a tRNA, the aminoacyl-tRNA synthase has a proof-reading ability and will hydrolyze the ester linkage so that the wrong amino acid does not get into the polypeptide being synthesized.

GENETİK KOD, TRANSLASYON VE PROTEİN DÖNGÜSÜ

- II. Protein Synthesis
- Protein synthesis can be viewed as having five stages; **amino acid activation**; **initiation**; **elongation**; **termination** and **release**, and finally folding into a functional conformation. Table 26-6 lists some of the requirements for these stages of protein synthesis.
- In bacteria, a special methionine aminoacyl-tRNA for initiation is used to begin protein synthesis with a **formylated methionine**. A different tRNA is used for methionines that occur later in the polypeptide. The **initiator met-tRNA** is recognized by **initiation** and **elongation** factors. A recognition sequence in the mRNA known as the **Shine-Delgarno sequence** specifies for translation to begin at the next AUG in the mRNA. Generally the Shine-Delgarno sequence is purine rich (the trpA sequence is ...GAGGGG...).

Table 26-6 Components required for the five major stages in protein synthesis in *E. coli*

Stage	Necessary components
1. Activation of amino acids	20 amino acids 20 aminoacyl-tRNA synthetases 20 or more tRNAs ATP Mg ²⁺
2. Initiation	mRNA N-Formylmethionyl-tRNA Initiation codon in mRNA (AUG) 30S ribosomal subunit 50S ribosomal subunit Initiation factors (IF-1, IF-2, IF-3) GTP Mg ²⁺
3. Elongation	Functional 70S ribosome (initiation complex) Aminoacyl-tRNAs specified by codons Elongation factors (EF-Tu, EF-Ts, EF-G) Peptidyl transferase GTP Mg ²⁺
4. Termination and release	Termination codon in mRNA Polypeptide release factors (RF ₁ , RF ₂ , RF ₃) ATP
5. Folding and processing	Specific enzymes and cofactors for removal of initiating residues and signal sequences, additional proteolytic processing, modification of terminal residues, attachment of phosphate, methyl, carboxyl, carbohydrate, or prosthetic groups

GENETİK KOD, TRANSLASYON VE PROTEİN DÖNGÜSÜ

- The 16S rRNA has a pyridine rich sequence complement to the Shine-Delgarno sequence that helps to align the mRNA so that the AUG codon pairs with the anticodon of the initiator met-tRNA. Similarly, the eukaryotic mRNA has a sequence for ribosome binding which is found adjacent to the first AUG (see text). In bacteria, the 30S ribosomal subunit forms a complex with the mRNA, initiator met-tRNA, initiation factors (proteins) and GTP. Then the 50S subunit binds and the next stage, elongation, can begin. The **A site** on the ribosome is filled and peptide bond formation occurs. The growing polypeptide now attached to the tRNA in the A site moves to the **P site** and the A site is refilled with the next aminoacyl-tRNA. Finally, the termination or stop codon of the mRNA is reached and the release reaction occurs. Release factors and GTP are required to dissociate the ribosome from the mRNA.

GENETİK KOD, TRANSLASYON VE PROTEİN DÖNGÜSÜ

– Abbreviations for different classes of RNA

- fRNA: Functional RNA — essentially synonymous with non-coding RNA
- miRNA: MicroRNA — putative translational regulatory gene family
- ncRNA: Non-coding RNA — all RNAs other than mRNA
- rRNA: Ribosomal RNA
- siRNA: Small interfering RNA — active molecules in RNA interference
- snRNA: Small nuclear RNA — includes spliceosomal RNAs
- snmRNA: Small non-mRNA — essentially synonymous with small ncRNAs
- snoRNA: Small nucleolar RNA — most known snoRNAs are involved in rRNA modification
- stRNA: Small temporal RNA — for example, lin-4 and let-7 in *C. elegans*
- mRNA : Messenger RNA
- tRNA : Transfer RNA

GENETİK KOD, TRANSLASYON VE PROTEİN DÖNGÜSÜ

- **Identifying novel small RNAs**
- Recent discoveries indicate that small RNA molecules (e.g. **siRNAs** [see lecture handout 16] and **microRNAs**) play a role in prokaryotic and eukaryotic gene regulation. These small RNA molecules may regulate gene expression through at least 2 different mechanisms: mRNA degradation (siRNAs) and translational inhibition (microRNAs). This research is still in its preliminary stages, but if bacterial systems are any indication, the regulatory mechanisms of eukaryotic small RNAs will likely turn out to be more diverse than anyone had previously imagined.
- **Small RNAs (sRNAs)** are important regulatory molecules found in both prokaryotic and eukaryotic cells. Although hundreds of sRNAs are found in eukaryotic cells, until recently only thirteen had been identified in *E. coli*.
- Unlike most RNA transcripts that encode proteins, sRNAs are non-coding transcripts – they function directly as RNAs. Eukaryotic sRNAs are largely involved in ribosomal RNA processing and modification. Previously identified prokaryotic sRNAs seem to be involved in a number of cellular processes, but none of which involve ribosomal RNA biogenesis.

GENETİK KOD, TRANSLASYON VE PROTEİN DÖNGÜSÜ

- The apparent difference between eukaryotic and prokaryotic sRNA functionality has prompted biologists to question whether this difference represents an evolutionary divergence or simply our incomplete knowledge of the full range of prokaryotic sRNA actions.
- Utilizing a multifaceted search strategy combining comparative genomics, RNA transcript analysis, microarray data and binding activity it was possible to develop a systematic method to predict and identify novel sRNAs in the fully sequenced *E. coli* genome. Seventeen novel prokaryotic sRNAs were identified. This experimental methodology has helped to serve as a blueprint for the systematic identification of sRNAs in other organisms with sequenced genomes.
- Next, the functional characterization of these newly identified sRNAs will lend valuable insight into the debate over whether the apparent differences between eukaryotic sRNA functions and prokaryotic sRNA functions are the result of an evolutionary divergence or our own lack of understanding.

GENETİK KOD, TRANSLASYON VE PROTEİN DÖNGÜSÜ

- In the past year, 28 new small RNAs (sRNA) have been identified in *Escherichia coli*. The function of most of these sRNAs, however, has not been determined. In the April 2nd, 2002 issue of *The Proceedings of the National Academy of Sciences, USA*, **Eric Massé** and **Susan Gottesman** showed that one of these sRNAs, the 90-nt **ryhB RNA (RhyB)**, is involved in inhibiting the expression of iron storage proteins and some iron-dependent enzymes, and provides a better understanding of how intracellular iron levels are regulated in bacteria. Moreover, they demonstrate the importance of sRNA molecules in bacterial gene regulation.
- A protein, called **Fur (Ferric uptake regulator)**, regulates the expression of operons for iron-metabolism. Fur is a repressor protein that uses iron as a co-repressor. With high iron concentrations, Fur binds to the promoter of iron transport operons and prevents transcription. Ironically, Fur also activates operons for iron storage proteins and some iron-dependent enzymes at high iron conditions. Until now, the mechanism of this latter function was unclear. New findings by Massé and Gottesman show that this regulation takes place indirectly through repression of the **ryhB RNA (RyhB)**. The authors show that when iron is abundant, Fur represses transcription of RyhB, probably by attaching to Fur binding sites in the RyhB promoter. Repression of RyhB, in turn, permits expression of iron storage proteins and some iron-dependent enzymes. OK, based on this explanation, draw a cartoon that depicts this mode of regulation in bacteria.

GENETİK KOD, TRANSLASYON VE PROTEİN DÖNGÜSÜ

- The mechanism of ryhB action is not fully understood, but may involve transcriptional inhibition. In some target operons, RyhB has complementarity to the ribosome-binding site of the mRNA, suggesting that RyhB inhibits translation. In another operon (**sdhCDAB**), the complementarity between RyhB and mRNA follows the first structural gene. In the absence of RyhB, transcription of the sdhCDAB operon proceeds past the first structural gene (sdhC). As RyhB concentration rises, the level of the operon mRNA declines. RyhB requires the RNA-binding protein, **Hfq**, for activity. Sequences within RyhB are complementary to regions within each of the target genes, suggesting that RyhB acts as an antisense RNA. Full-length sdhCDAB message disappears and a truncated message, equivalent in size to the region upstream of the complementarity, is detected when RyhB is expressed. These results suggest that, at least in this instance, transcription rather than translation is being terminated. In one model, the authors proposed that transcription termination might take place through recruitment of the **Rho** protein to the RNA-RNA interaction site.

- **MicroRNAs (miRNAs)**
- **MicroRNAs (miRNAs)** compose a class of short, noncoding RNAs, 20-24 nucleotides in length, that have been found in eukaryotic organisms ranging from roundworms, to fruit flies, to humans. The founding members of this class of RNAs are **lin-4** and **let-7**, two small RNAs that are processed from a longer stem-loop structure by the **Dicer enzyme**, and function to control developmental timing in the roundworm *C. elegans*. Over 150 other miRNAs have since been found in animals. In 2001, **David Bartel's** lab at the Whitehead Institute for Biomedical Research reported the exciting discovery of a new class of small genes. The genes don't code for proteins, but instead code for tiny RNAs called "microRNAs" —only 20 to 24 bases long—thought to be important in regulating protein levels. The results were published in the October 26 issue of *Science* along with two other papers with similar findings, one from **Thomas Tuschl's** lab at the Max Planck Institute for Biophysical Chemistry and the other from **Victor Ambros's** lab at Dartmouth Medical School.

- Previously, researchers had found two small RNAs that regulate translation of mRNA into proteins important in worm development. If these RNAs were missing, then the organisms didn't properly progress from the larval to the adult stages. The Bartel lab decided to survey all the RNA of the worm *C. elegans* and see whether they could find any more small regulatory RNAs of this type. They found a world of tiny RNAs that had almost escaped detection until now.
- Quickly another 55 RNAs with many hallmarks of the original two regulatory RNAs were found indicating there is a large class of RNAs that may be important in gene regulation. The Bartel lab and their colleagues at Dartmouth and Max Planck also found that these microRNAs are present in a broad range of organisms from fruit flies to humans, indicating their importance throughout evolution. This regulatory role for RNA appears to have been under appreciated. Until recently, researchers had focused on proteins as gene regulators. We are now exploring how extensively small RNAs are involved in normal gene regulation. These findings give cause to reevaluate what lies in the vast regions between protein coding genes. Scientists have primarily relegated these parts of the genome to containing either gene regulatory elements or "junk" DNA. We now know these regions contain many small genes.

- **How micro RNAs Work**

- Most of life's processes begin with gene expression—the transfer of information from DNA into "messenger" RNA (mRNA), and then the translation of that message into proteins. Because protein production is critical to the well being of an organism, this process can be controlled at the different stages of gene expression.
- The two previously identified small RNAs important for worm development, for instance, are playing a unique regulatory function by intercepting specific mRNAs and preventing them from being productively translated into proteins. Many think that microRNAs are produced by the cell from longer RNA precursors. An enzyme "scissor" called Dicer chops the precursor RNA into a small, active piece, which can then find a match with a specific target mRNA and block its protein production. This is a way for cells to control the amount and timing of the proteins they need.
- It will be interesting to learn which mRNAs are targeted by these new genes. They may act by blocking productive translation of their target mRNA; alternatively some microRNAs might increase protein production, or regulate by other mechanisms—such as influencing the stability, processing, or localization of a specific mRNA.

- **snoRNAs**

- Ribosome biogenesis in eukarya occurs in the nucleolar compartment of the nucleus. Several proteins and dozens of **snoRNAs** are involved in this process. snoRNAs can be divided into two major classes: **C/D box** and **H/ACA box RNAs**. The C/D box snoRNAs are efficiently precipitated with antibodies against **fibrillarin**. Most C/D box snoRNAs are involved in targeting ribose methylation within rRNA, whereas most H/ACA box RNAs are involved in targeting the conversion of uridine to **pseudouridine** within rRNA. snoRNAs not involved in nucleotide modification are required for proper endonucleolytic processing of the pre-rRNA.
- The general mechanism whereby C/D box snoRNAs target ribose methylation is well established. Each snoRNA contains a unique 9 to 20 nucleotide (nt) sequence located 5' to the D or D' box motif that is complementary to a sequence within small subunit (SSU) or large subunit (LSU) rRNA. During ribosome biogenesis, a snoRNA:rRNA helix is formed and methylation is directed to the rRNA nucleotide that participates in the base pair 5 nt upstream from the start of the D or D' box.

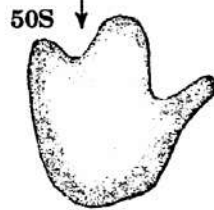
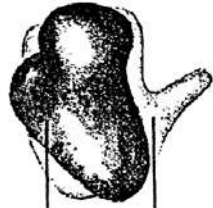
- In eukaryotes, it is likely that most, if not all, rRNA ribose methyl modifications are guided by snoRNAs. In the yeast *S. cerevisiae*, methylation guide snoRNAs have been assigned to all but four of the 55 rRNA ribose methylation sites. Although no single methylation site and no individual C/D box snoRNA involved only in methylation appear to be essential, global rRNA methylation in yeast is apparently essential. Inhibition of methylation is believed to severely compromise the ability of the rRNA to fold into or maintain the active higher order structure.
- SnoRNAs have been found mainly in eukaryotic species. Ribose methyl modification levels in bacterial rRNA are much lower. *Escherichia coli* rRNA contains only four ribose methyls created by individual protein enzymes. In contrast, the rRNA of the **archaeon *Sulfolobus solfataricus*** has many ribose methylation sites similar to that found in eukaryotes. **Archaea** are unicellular prokaryotic organisms that lack a nucleolus, but their genomes encode homologs to essential eukaryotic nucleolar proteins. *Sulfolobus acidocaldarius* contains several snoRNA-like C/D box sRNAs. Archaeal sRNAs are small, generally 50-60 nt in length, whereas human and yeast methylation guide snoRNAs average roughly 75 and 100 nt.

- **Nucleic Acids Research Small RNA Database**
(<http://www3.oup.co.uk/nar/database/summary/247>)
- The small RNA database is a compilation of small size RNA sequences from both prokaryotic and eukaryotic organisms. The database is updated with sequences submitted to GenBank on the World Wide Web. Small RNAs are broadly defined as the RNAs not directly involved in protein synthesis as mRNAs. Their size varies from tens to hundreds of nucleotides long, with some of the yeast small RNAs being over one thousand nucleotides long. This database includes nuclear, nucleolar, cytoplasmic and mitochondrial small RNA sequences from eukaryotic organisms and small RNAs from prokaryotic cells as well as viruses. If you are interested, you can find a wide variety of sequences at the database site.

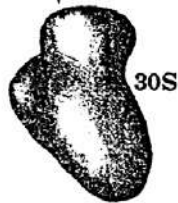
- Protein synthesis is a costly process. A total of three high-energy bonds is required for the formation of each peptide bond. The energy of an ATP is used to link each amino acid to its tRNA. Elongation and translocation steps require the hydrolysis of two GTPs. In addition, one GTP is hydrolyzed during initiation and another GTP is consumed during termination.
- While protein synthesis is similar in prokaryotes and eukaryotes, there are some important differences. Perhaps the most well known difference is the relative size and make up of the ribosomes for the two groups. Bacteria have 70S ribosomes and eukaryotes usually have two size classes; a 70S class that is found in mitochondria and the plastids of plants and an 80S class that is found in the cytosol. The diagram below points out some of the compositional differences. The "S" is a unit of migration through a dense solution during centrifugation. The greater the S value usually correlates with the greater mass.

- III. Protein Turnover
- During the last couple of lectures we have learned a great deal about transcription and translation (protein synthesis). Now that we know how proteins are synthesized, it is worthwhile to consider how they are modified and degraded. If proteins were only synthesized, cells would continuously accumulate them, would require much greater amounts of carbon skeletons for amino acid carbon chains and much more reduced nitrogen and sulfur. Since sources of respirable carbon for energy metabolism and intermediates, and N and S are limited, any cell or organism that is not economical with these materials will not belong for this world. In addition to needing to recycle carbon skeletons and reduced forms of nitrogen and sulfur, turnover of proteins provides another portentous capability to cells, that of **regulation**. The activity of many enzymes is determined by the amount of the given enzyme present. If not regulated by allosteric or other means, the only way the enzymatic activity of such proteins can be modulated is through controlling the balance between synthesis and degradation.
- Thus protein turnover becomes very important.

Bacterial ribosome
70S $M_r 2.5 \times 10^6$

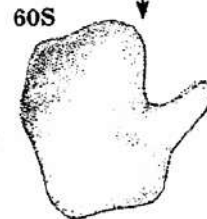
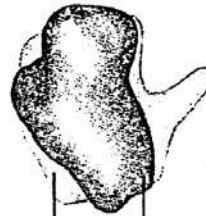


$M_r 1.6 \times 10^6$
5S rRNA
(120 nucleotides)
23S rRNA
(3,200 nucleotides)
34 proteins

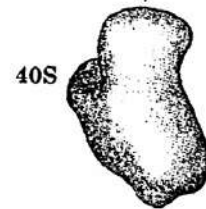


$M_r 0.9 \times 10^6$
16S rRNA
(1,540 nucleotides)
21 proteins

Eukaryotic ribosome
80S $M_r 4.2 \times 10^6$



$M_r 2.8 \times 10^6$
5S rRNA
(120 nucleotides)
28S rRNA
(4,700 nucleotides)
5.8S rRNA
(160 nucleotides)
~ 49 proteins



$M_r 1.4 \times 10^6$
18S rRNA
(1,900 nucleotides)
~ 33 proteins

Proteolitik enzimler: Beyond breakdown of proteins during digestion of ingested foods, proteolysis can result in **enzyme activation zymogen maturation**, function in **protein secretion, processing, and protein turnover** and **utilization of protein reserves**.

Proteases are classified by the **active site residue** that accomplishes or plays the central role in catalysis, **ATP dependence** and by **substrate specificity**. A further distinction into subclasses based on substrate specificity include: 1. Endoproteinases 2. Carboxypeptidases 3. Aminopeptidases

- In eukaryotes, a completely different **ATP-dependent** proteolytic pathway exists from that of bacteria. Proteins targeted for destruction are covalently linked to a small protein of 76 amino acids called **ubiquitin**. Once ubiquitinated, the protein is marked and rapidly undergoes proteolysis. Ubiquitination occurs on the **e-NH₂** of lysine residues. To add a ubiquitin to a targeted protein requires a three step process. First, ubiquitin is linked to a protein called **E1** by a thioester linkage that requires the hydrolysis of ATP. Next the ubiquitin is transferred to a second protein (**E2**) by a **transesterification** reaction. Once attached to E2, the ubiquitin is transferred to the target protein in a transfer reaction that requires a third protein **E3**. Ubiquitinated proteins are then degraded to amino acids by the action of a large multiprotein complex known as a **proteosome**. A proteosome is like a reverse cornucopia where a ubiquitinated protein enters but does not leave. Only the ubiquitin escapes degradation, while the targeted protein is converted to free amino acids. A major factor that determines how fast a protein is degraded by the ubiquitin pathway is the amino-terminal residue of the protein. Some proteins are long-lived and others are rapidly degraded. Depending on the residue that is present at the N-terminus, turnover can be rapid or it can be slow. This determinant of protein turnover is known as the **N-end rule**.
- A second determinant of how fast a protein might be degraded in animals is a region within the protein rich in Pro, Glu, Ser and Thr residues. Such regions are called PEST for the one-letter designation of the amino acids found in these regions. PEST regions range from 10 to 60 residues in length.

