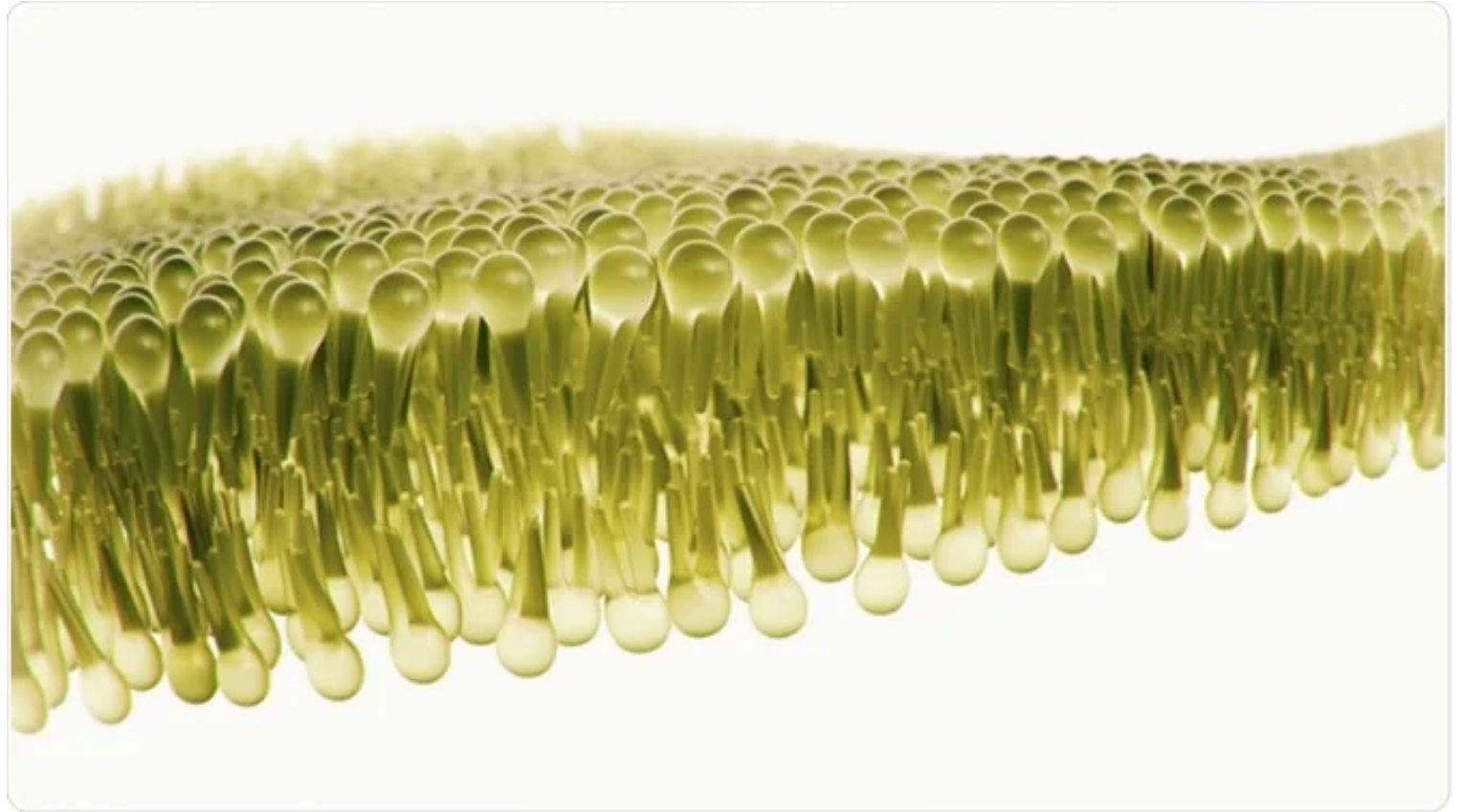


LİPİDLER



Lipitler, kimyasal özelliklerinden çok fiziksel özellikleriyle birbiriyle ilişkili olan;

- fats,
- oils,
- steroidler,
- mumlar
- ve farklı gruplar içerebilen heterojen bir bileşik grubudur.

Ortak özellikleri

- suda çözünürlükleri düşüktür
- eter ve kloroform gibi polar olmayan çözücülerde çözünebilirler.

Besin Değerleri

- Yüksek enerji değerleri vardır
- Yağda çözünen vitaminler için önemlidirler
- Doğal gıdaların yağlarında bulunan esansiyel yağ asitleri nedeniyle de önemli besin bileşenleridir.

Lipidlerin biyolojik fonksiyonları

Lipidlerin biyolojik fonksiyonları kimyaları kadar çeşitlidir.

- Katı ve sıvı yağlar birçok organizmada depolanan enerjinin başlıca formlarıdır,
- Deri altı dokularda ve belirli organların çevresinde termal yalıtkan olarak da görev yaparlar.
- Polar olmayan lipitler elektriksel yalıtkanlar gibi davranarak miyelinli sinirler boyunca depolarizasyon dalgalarının hızla yayılmasını sağlar.
- Lipit ve protein kombinasyonları (lipoproteinler), hem hücre zarında hem de mitokondride oluşan ve aynı zamanda kanda lipitlerin taşınmasında görev yapan önemli hücresel bileşenlerdir.
- Lipid biyokimyası obezite, diyabet, ateroskleroz ve çeşitli çoklu doymamış yağ asitlerinin beslenme ve sağlıktaki rolünün anlaşılması için gereklidir.

- Fosfolipidler ve steroller biyolojik membranların ana yapısal elemanlarıdır.
- Diğer lipitler, nispeten küçük miktarlarda bulunmalarına rağmen,
 - enzim kofaktörleri,
 - elektron taşıyıcıları,
 - ışığı emen pigmentler,
 - proteinler için hidrofobik destek,
 - membran proteinlerinin katlanmasına yardımcı olan “şaperonlar”,
 - hormonlar ve hücre içi haberciler,
 - sindirim sisteminde emülsifiye edici maddeler olarak önemlidirler

LİPİTLER BASİT YA DA KOMPLEKS OLARAK SINIFLANDIRILIR

- Basit lipitler: Çeşitli alkollerle yağ asitlerinin oluşturduğu ester yapılarıdır.

1. Nötral Yağlar: Yağ asitlerinin gliserol ile oluşturdukları esterlerdir; trigliseridler veya triaçilgliseroller diye de adlandırılırlar.

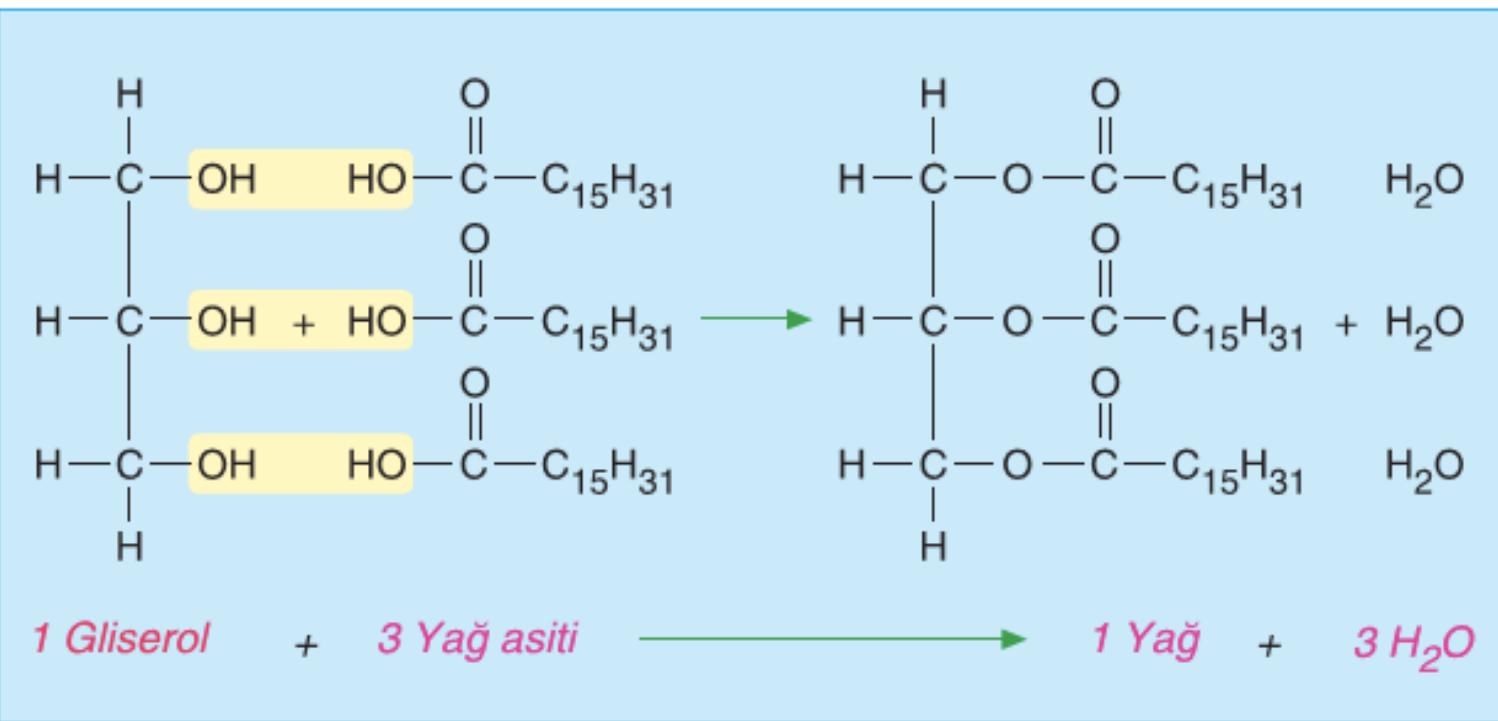
2. Mumlar: Yağ asitlerinin daha yüksek moleküler ağırlıklı monohidrik alkollerle esterleridir.

3. Kolesterol esterleri: Yağ asitlerinin kolesterol ile oluşturdukları esterlerdir.

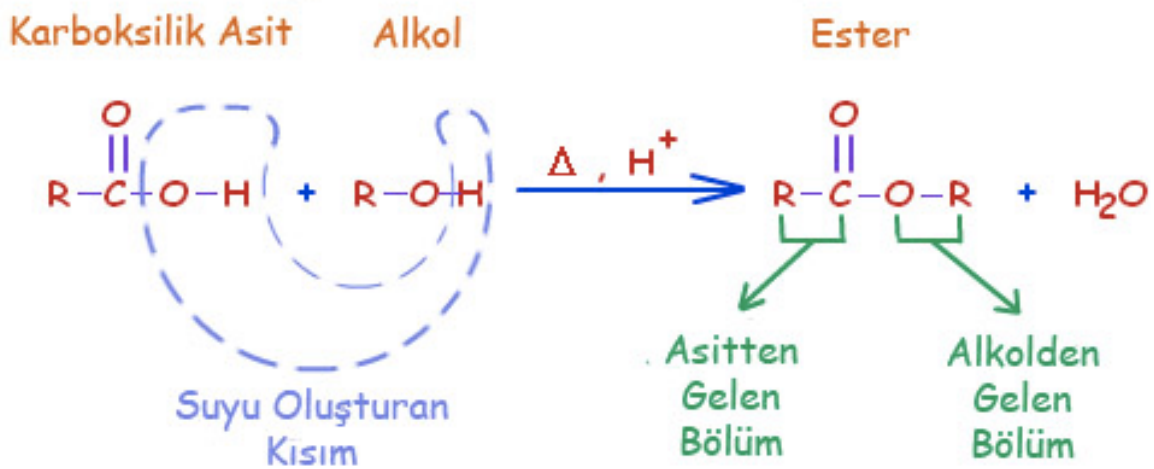
4. Vitamin A esterleri: Yağ asitlerinin vitamin A ile oluşturdukları esterlerdir.

5. Vitamin D esterleri: Yağ asitlerinin vitamin D ile oluşturdukları esterlerdir.

ESTERLEŞME RXN



Trigliserit (Nötr yağ) sentezi



- Kompleks Lipitler (Bileşik Lipitler) : Bir alkolden ve bir yağ asidinden başka grupları da içeren yağ asidi esterleridir

1. Fosfolipidler: Yağ asitleri ve alkole ek olarak bir fosforik asit içeren bileşik lipidlerdir.

Bunların yapılarında azot içeren bazlar da bulunur.

Fosfolipidlerin yapılarındaki alkol, bazı fosfolipidlerde gliserol, bazı fosfolipidlerde ise sfingozindir.

2. Sfingolipidler (Glikolipitler) : Gliserol içermeyen, yağ asidi ve uzun zincirli bir amino alkol olan sfingozin içeren bileşik lipidlerdir.

Sfingolipidlerin fosfat içerenleri, sfingomyelinlerdir;

fosfat içermeyip karbonhidrat içerenleri glikolipidler olarak bilinirler.

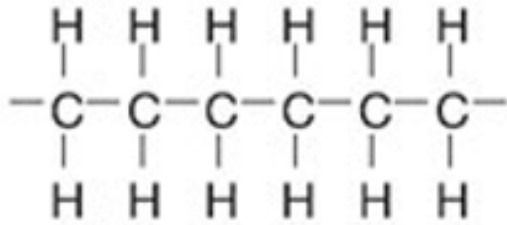
3. Lipoproteinler: Trigliserid, kolesterol ve fosfolipidlerin değişik oranlarda protein ile kombinasyonu sonucu oluşan molekülerdir; suda çözünürler, organik çözücülerde çözünmezler..

4. Proteolipidler: Lipidlerin proteinlerle oluşturdukları komplekslerdir; suda çözünmezler, organik çözücülerde çözünürler; özellikle beyin ve sinir sisteminde bulunurlar.

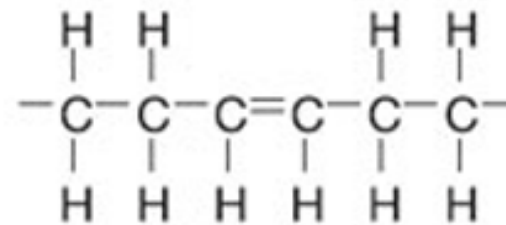
- Öncül ve türetilmiş lipitler:
 - yağ asitleri,
 - gliserol,
 - steroidler,
 - diğer alkoller,
 - yağlı aldehitler
 - keton cisimleri ,
 - hidrokarbonlar,
 - yağda çözünen vitaminler ve
 - hormonları içerir.

YAĞ ASİTLERİ ALİFATİK KARBOKSİLİK ASİTLERDİR

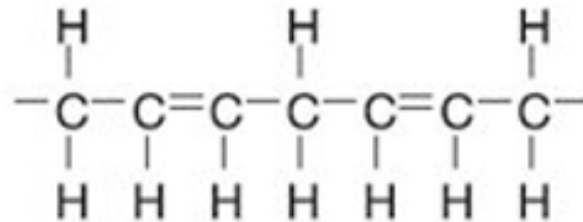
- Yağ asitleri **hidrokarbon zincirli monokarboksilik düz zincirli** organik asitlerdir;
- Yapılarında, **4-36 karbonlu hidrokarbon zincirinin ucunda -COOH** grubu bulunur
- Genellikle doğal yağlarda esterler halinde bulunurlar,
(Plazmada bulunan serbest yağ asitleri esterleşmemiş şekilde de bulunabilirler.)
- Zincir doymuş olabilir (**hiç çift bağ içermez**) veya
- Zincir doymamış olabilir (**bir veya daha fazla çift bağ içerir**)."



Doymuş yağ asitleri



Tekli doymamış yağ asitleri

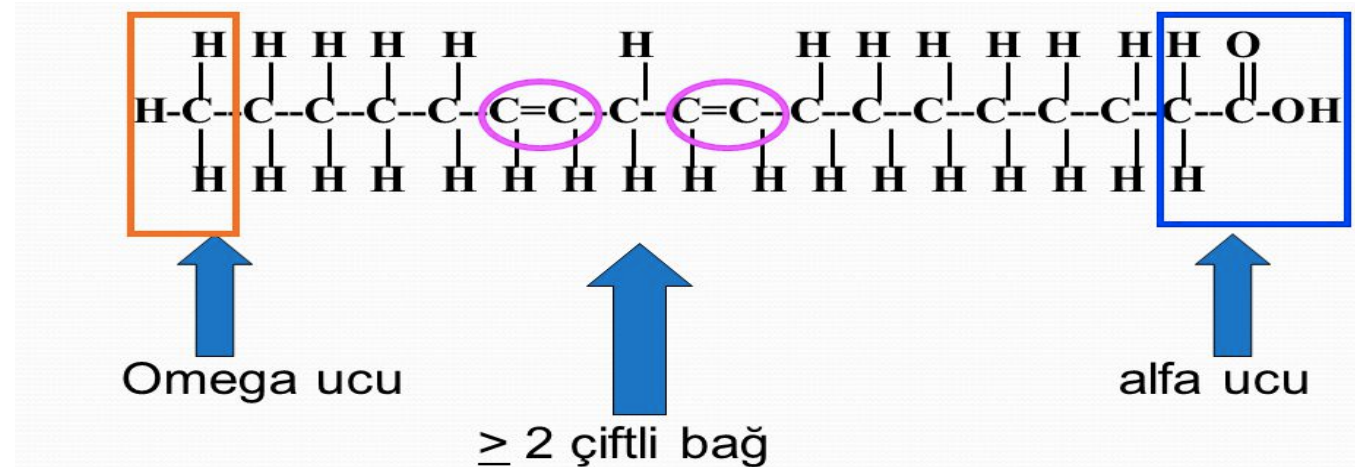
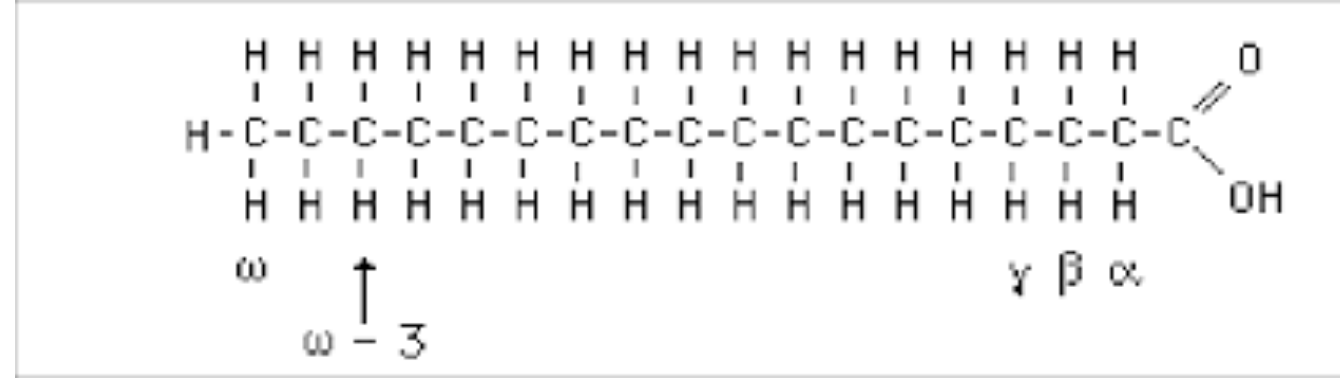


Çoklu doymamış yağ asitleri

H = hidrojen
C = karbon

YAĞ ASİTLERİNİN İSİMLENDİRİLMESİ

- Doğal yağlarda bulunan yağ asitlerinin karbon atomu sayısı çifttir.
- Karbon atomları karboksil karbonundan (1 no'lu karbon) başlayarak numaralandırılır.
- Karboksil karbonuna bitişik olan karbon atomları (2,3 ve 4 no'lu karbonlar), sırasıyla α , β ve γ karbonları olarak isimlendirilir;
- Terminal metil karbonu ω veya n-karbonu olarak adlandırılır.



- Yağ Asitleri İlgili Hidrokarbonlara Göre İsimlendirilir
- En sık kullanılan sistemik isimlendirme, (Cenevre sistemi)
- Yağ asitlerini **karbon atomlarının sayısı ve düzenlenmesiyle** aynı olan **hidrokarbonun** adından türeterek isimlendirir ve son -e harfi yerine -oik eki konur .

Bu nedenle,

Doymuş yağ asitleri -anoik ile biter,
örneğin oktanoik asit;

Doymamış asitleri -enoik ile biter,
örneğin oktadek-enoik asit (oleik asit).

- Çift bağların sayısını ve pozisyonunu göstermek için Δ kullanır

örneğin,

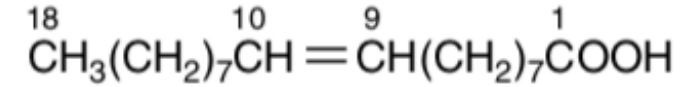
$\Delta 9$, yağ asidinin 9 ve 10 no'lu karbonlar arasında ki çift bağ içerdiğini belirtir;

$\omega 9$, ω -karbondan sayılan dokuzuncu karbondaki çift bağ gösterir.

Hayvanlarda, ekstra çift bağlar mevcut çift bağlar (örneğin, $\omega 9$, $\omega 6$ veya $\omega 3$) ve karboksil karbon arasına girer

Bu yağ asitleri **$\omega 9$, $\omega 6$, and $\omega 3$** aileleri olarak bilinir.

18:1;9 or Δ^9 18:1



or

$\omega 9, \text{C}18:1$ or $n-9, 18:1$

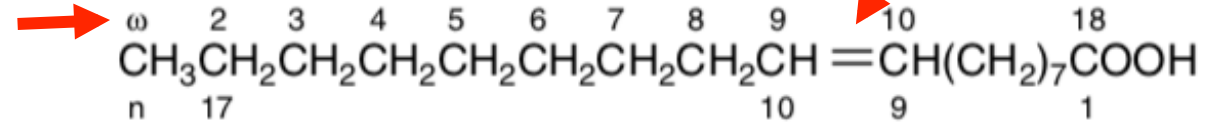


Figure 14–1. Oleic acid. $n - 9$ (n minus 9) is equivalent to $\omega 9$.

İki nokta üst üste ile gösterim **zincir uzunluğunu ve çift bağ sayısını belirtir**

- örneğin, **16 karbonlu doymuş** palmitik asit, **16:0** olarak kısaltılır
- bir **çift bağa sahip 18 karbonlu oleik asit**, **18:1**'dir.
- Herhangi bir **çift bağın konumu**, Δ (delta)'yı takip eden üst simge numaralarıyla belirtilir;

20:2(Δ -9,12). --->

C-9 ile C-10 arasında bir tane ve C-12 ile C-13 arasında bir tane olmak üzere 2 çift bağa sahip 20 karbonlu bir yağ asidini ifade eder

- En sık görülen yağ asitleri, 12 ila 24 karbonlu dallanmamış zincirde çift sayıda karbon atomuna sahiptir
- Karbonların çift sayısı, iki karbonlu (asetat) birimlerin yoğunlaşmasını içeren sentez tarzından kaynaklanır.

- Çift bağların konumunda ortak bir model vardır;

Tekli doymamış yağ asitlerinin çoğunda çift bağ C-9 ile C-10 (Δ -9) arasındadır.

Çoklu doymamış yağ asitlerinin diğer çift bağları genellikle Δ -12 ve Δ 15'tir. (Araşidonik asit bu genellemenin bir istisnasıdır.)

Çoklu doymamış yağ asitlerinin çift bağları neredeyse hiçbir zaman konjuge değildir , bir metilen grubuyla ayrılır

(-CH=CH-CH₂-CH=CH-CH)

(Konjuge çift bağ (-CH=CH-CH=CH- C)'da olduğu gibi değişen tek ve çift bağlar),

Yağ asitleri, 4 ila 36 karbon uzunluğunda (C4 ila C36) değişen hidrokarbon zincirlerine sahip karboksilik asitlerdir.

- Bazı yağ asitlerinde bu zincir dallanmamış ve tamamen doymuştur (çift bağ içermez);
- Bazı yağ asitlerinde zincir bir veya daha fazla çift bağ içerir .
- Birkaç yağ asidi üç karbonlu halkalar, hidroksil grupları veya metil grubu dalları içerir.

TABLE 10-1 Some Naturally Occurring Fatty Acids: Structure, Properties, and Nomenclature

Carbon skeleton	Structure*	Systematic name [†]	Common name (derivation)	Melting point (°C)	Solubility at 30 °C (mg/g solvent)	
					Water	Benzene
12:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	<i>n</i> -Dodecanoic acid	Lauric acid (Latin <i>laurus</i> , "laurel plant")	44.2	0.063	2,600
14:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	<i>n</i> -Tetradecanoic acid	Myristic acid (Latin <i>Myristica</i> , nutmeg genus)	53.9	0.024	874
16:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	<i>n</i> -Hexadecanoic acid	Palmitic acid (Latin <i>palma</i> , "palm tree")	63.1	0.0083	348
18:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	<i>n</i> -Octadecanoic acid	Stearic acid (Greek <i>stear</i> , "hard fat")	69.6	0.0034	124
20:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	<i>n</i> -Eicosanoic acid	Arachidic acid (Latin <i>Arachis</i> , legume genus)	76.5		
24:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$	<i>n</i> -Tetracosanoic acid	Lignoceric acid (Latin <i>lignum</i> , "wood" + <i>cera</i> , "wax")	86.0		
16:1(Δ^9)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	<i>cis</i> -9-Hexadecenoic acid	Palmitoleic acid	1-0.5		
18:1(Δ^9)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	<i>cis</i> -9-Octadecenoic acid	Oleic acid (Latin <i>oleum</i> , "oil")	13.4		
18:2($\Delta^{9,12}$)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	<i>cis</i> -, <i>cis</i> -9,12-Octadecadienoic acid	Linoleic acid (Greek <i>linon</i> , "flax")	1-5		
18:3($\Delta^{9,12,15}$)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	<i>cis</i> -, <i>cis</i> -, <i>cis</i> -9,12,15-Octadecatrienoic acid	α -Linolenic acid	-11		
20:4($\Delta^{5,8,11,14}$)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	<i>cis</i> -, <i>cis</i> -, <i>cis</i> -, <i>cis</i> -5,8,11,14-Icosatetraenoic acid	Arachidonic acid	-49.5		

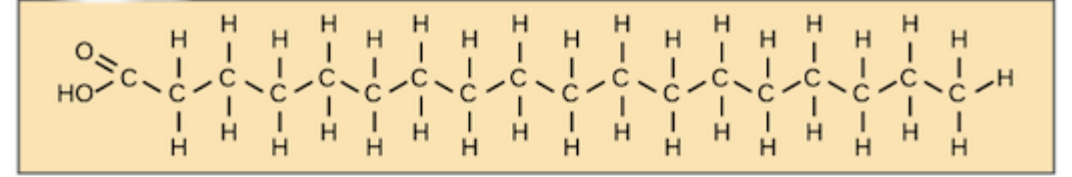
- Doymuş yağ asitlerinin karbon zincirleri, düşük sıcaklıklarda zikzak deseni oluşturur.

Daha yüksek sıcaklıklarda ise bazı bağlar dönerek zincirin kısalmasına neden olur, bu da sıcaklık arttıkça biyomembranların neden incelendiğini açıklar.

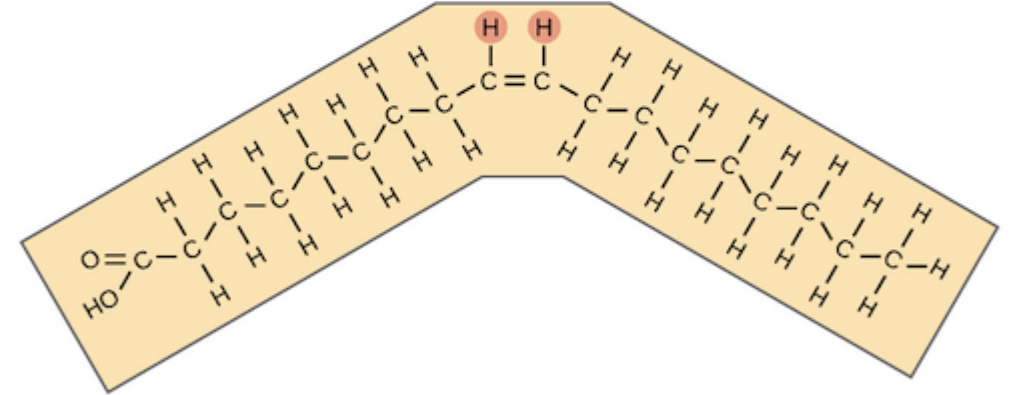
- Doymamış yağ asitlerinde, atomların veya grupların dönmeye izin vermeyen çift bağların eksenleri etrafındaki yönelimine bağlı olarak bir tür geometrik izomerizm meydana gelir.

Açıl zincirleri bağın aynı tarafındaysa, oleik asitte olduğu gibi **cis- izomeridir**; zıt taraflardaysa, **trans- izomeri** (elaidik asit meydana gelir).

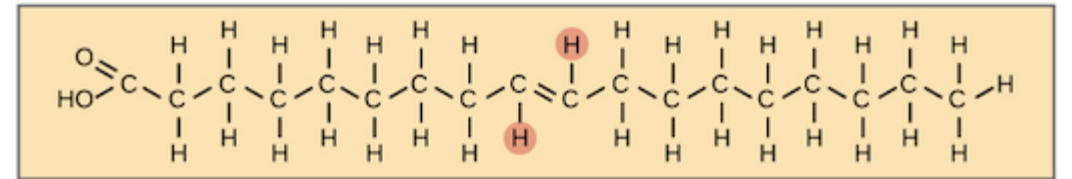
Doymuş yağ asidi
Stearik Asit



Doymamış yağ asidi
Cis oleik asit



Trans Oleik Asit



- Doğal olarak oluşan doymamış uzun zincirli yağ asitleri neredeyse tamamı **cis** konfigürasyonundadır;
- moleküller çift bağda 120 derece "bükülmüştür". Dolayısıyla oleik asit L şeklindeyken elaidik asit "düz" kalır.

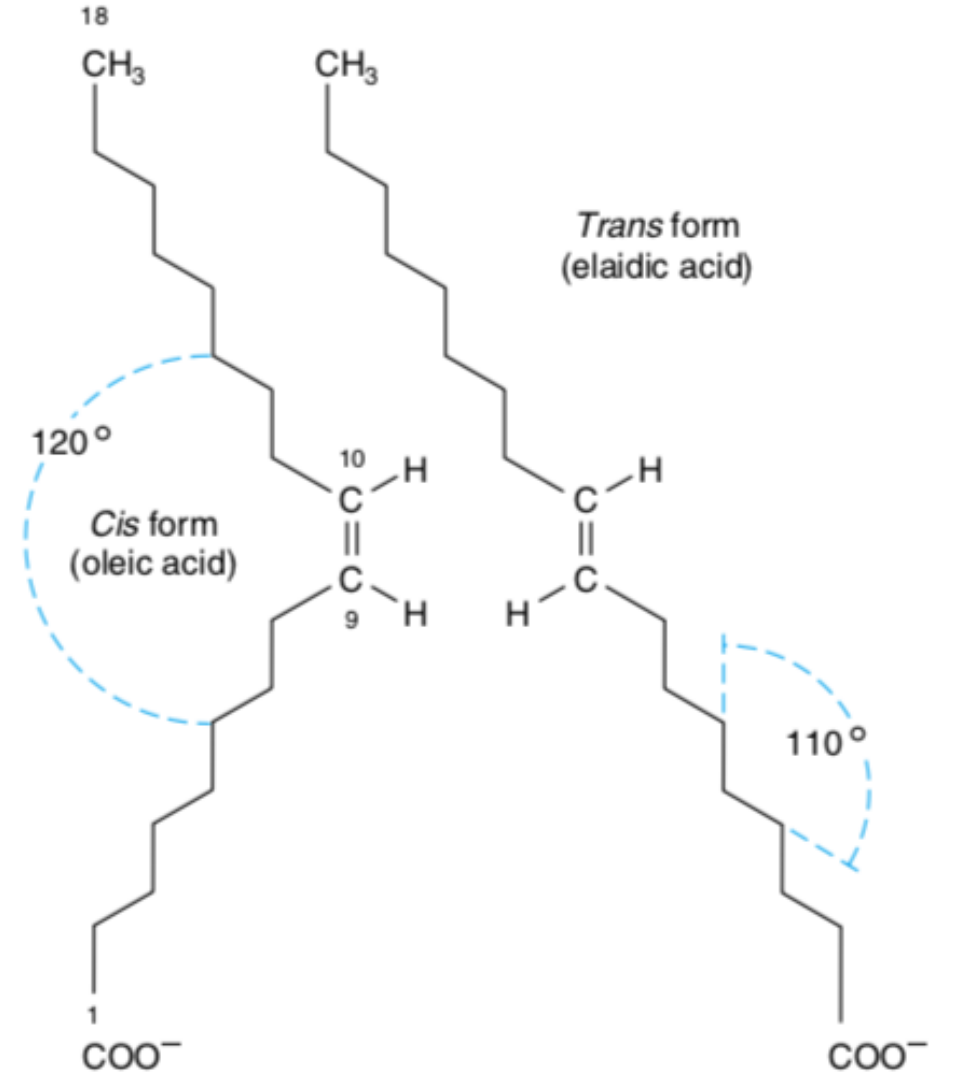


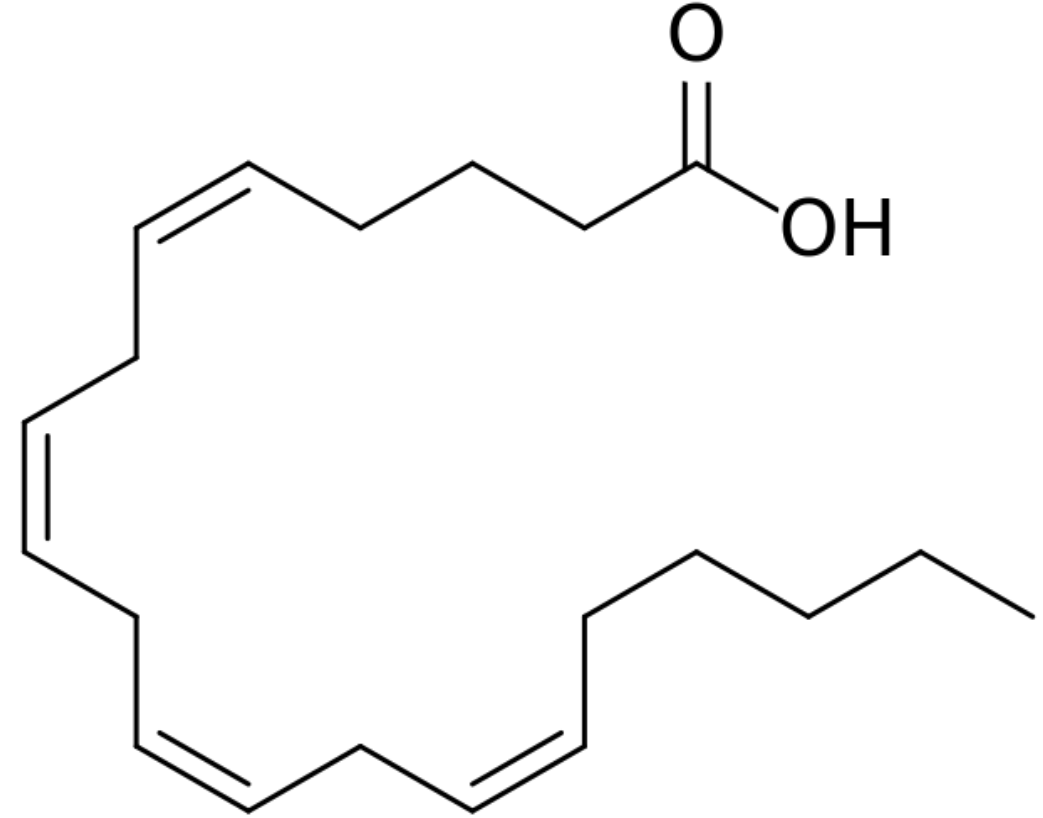
Figure 14-5. Geometric isomerism of Δ^9 , 18:1 fatty acids (oleic and elaidic acids).

- Bir yağ asidindeki **cis çift bağların sayısındaki artış**, molekülün çeşitli olası uzaysal konfigürasyonlarına yol açar;

örneğin, dört cis çift bağı olan **araşidonik asit**, "kıvrımlara" veya U şekline sahiptir.

- Bu yapılanma, membranlardaki moleküler paketlenme ve fosfolipidler gibi daha karmaşık moleküllerdeki yağ asitlerinin kapladığı konumlar için önemlidir.

- Trans çift bağlar bu uzaysal ilişkileri değiştirir.



ARAŞİDONİK ASİT

- Doğal olarak oluşan doymamış yağ asitlerinin neredeyse tamamında çift bağlar **cis** konfigürasyonundadır.
- **Trans** yağ asitleri süt hayvanlarının işkembesinde fermantasyonla üretilmekte olup süt ürünleri ve etten elde edilmektedir.

Ayrıca balık veya bitkisel yağların hidrojenasyonu sırasında da üretilirler.

Trans yağ asitleri açısından zengin beslenme, **kandaki LDL (kötü kolesterol)** düzeylerinin **artması** ve **HDL'nin (iyi kolesterol) azalması**yla ilişkili olduğundan, genellikle büyük miktarlarda trans yağ asitlerinden kaçınılması önerilir. patates kızartması, çörek ve kurabiyelerde trans yağ asitleri oranı yüksek olma eğilimindedir.

Doymamış Yağ asitleri ayrıca aşağıdaki gibi alt bölümlere ayrılabilir:

(1) Bir çift bağ içeren tekli doymamış (monoetenoid, monoenoik) asitler.

(2) İki veya daha fazla çift bağ içeren çoklu doymamış (polietenoid, polienoik) asitler.

(3) Eikosanoidler: 20-karbonlu çoklu doymamış (polienoik) yağ asitlerinden türetilen bu bileşikler. (araşidonik asit bir öncüdür)

- prostanoidleri,
 - prostaglandinler** (PG'ler),
 - prostasiklinler (PGI'ler) ve
 - tromboksanlar (TX'ler) bu gruba girer.
- lökotrienleri (LT'ler) ve
- lipoksinleri (LX'ler) içerir.

Prostaglandinler

- hemen hemen her memeli dokusunda bulunur ve hormon görevi görür; önemli fizyolojik ve farmakolojik aktivitelere sahiptirler.
- bir siklopentan halkası oluşturmak üzere 20 karbonlu (eikosanoik) çoklu doymamış yağ asitlerinin (örn. araşidonik asit) karbon zincirinin merkezinin halkalaşması ile in vivo olarak sentezlenirler

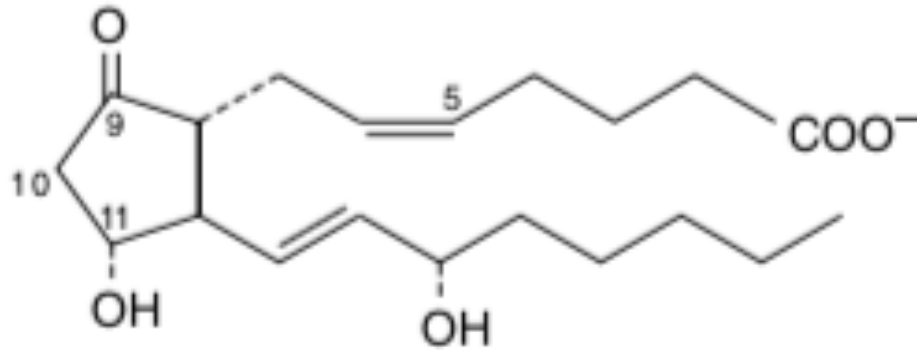


Figure 14–2. Prostaglandin E₂ (PGE₂).

Table 14-2. Unsaturated fatty acids of physiologic and nutritional significance.

Number of C Atoms and Number and Position of Double Bonds	Family	Common Name	Systematic Name	Occurrence
Monoenoic acids (one double bond)				
16:1;9	ω 7	Palmitoleic	<i>cis</i> -9-Hexadecenoic	In nearly all fats.
18:1;9	ω 9	Oleic	<i>cis</i> -9-Octadecenoic	Possibly the most common fatty acid in natural fats.
18:1;9	ω 9	Elaidic	<i>trans</i> -9-Octadecenoic	Hydrogenated and ruminant fats.
Dienoic acids (two double bonds)				
18:2;9,12	ω 6	Linoleic	all- <i>cis</i> -9,12-Octadecadienoic	Corn, peanut, cottonseed, soybean, and many plant oils.
Trienoic acids (three double bonds)				
18:3;6,9,12	ω 6	γ -Linolenic	all- <i>cis</i> -6,9,12-Octadecatrienoic	Some plants, eg, oil of evening primrose, borage oil; minor fatty acid in animals.
18:3;9,12,15	ω 3	α -Linolenic	all- <i>cis</i> -9,12,15-Octadecatrienoic	Frequently found with linoleic acid but particularly in linseed oil.
Tetraenoic acids (four double bonds)				
20:4;5,8,11,14	ω 6	Arachidonic	all- <i>cis</i> -5,8,11,14-Eicosatetraenoic	Found in animal fats and in peanut oil; important component of phospholipids in animals.
Pentaenoic acids (five double bonds)				
20:5;5,8,11,14,17	ω 3	Timnodonic	all- <i>cis</i> -5,8,11,14,17-Eicosapentaenoic	Important component of fish oils, eg, cod liver, mackerel, menhaden, salmon oils.
Hexaenoic acids (six double bonds)				
22:6;4,7,10,13,16,19	ω 3	Cervonic	all- <i>cis</i> -4,7,10,13,16,19-Docosahexaenoic	Fish oils, phospholipids in brain.

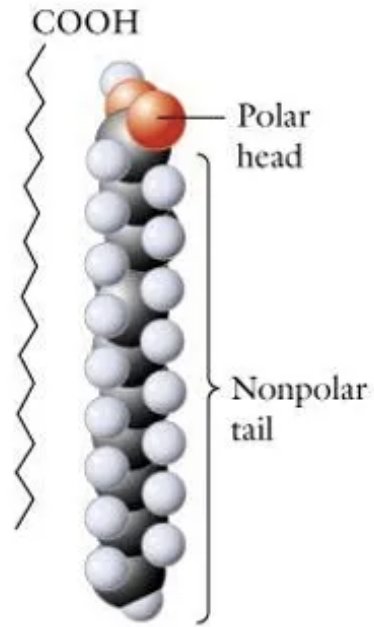
Yağ Asitlerinin Fiziksel ve Fizyolojik Özellikleri Zincir Uzunluğunu ve Doymamışlık Derecesini Yansıtır

- Yağ asitlerinin erime noktaları **hidrokarbon zincir uzunluğu arttıkça artar**, doymamışlığa göre ise düşer.
- Yağ asitlerinin erime noktası **doymamışlık arttıkça düşer**.
- 12 karbonlu veya daha fazla üç **doymuş yağ asidi** içeren bir triaçilgliserol vücut sıcaklığında katıdır,
- Yağ asidi 2 çift bağ içeriyorsa (18:2) 0 °C'nin altına kadar sıvıdır.
- Erime noktalarındaki bu farklılık, yağ asidi moleküllerinin farklı paketlenmesinden kaynaklanmaktadır

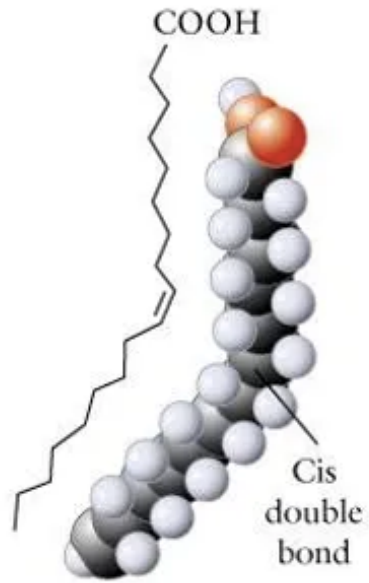
TABLE 10-1 Some Naturally Occurring Fatty Acids: Structure, Properties, and Nomenclature

Carbon skeleton	Structure*	Systematic name [†]	Common name (derivation)	Melting point (°C)	Solubility at 30 °C (mg./g. solvent)	
					Water	Benzene
12:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	<i>n</i> -Dodecanoic acid	Lauric acid (Latin <i>laurus</i> , "laurel plant")	44.2	0.063	2,600
14:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	<i>n</i> -Tetradecanoic acid	Myristic acid (Latin <i>Myristica</i> , nutmeg genus)	53.9	0.024	874
16:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	<i>n</i> -Hexadecanoic acid	Palmitic acid (Latin <i>palma</i> , "palm tree")	63.1	0.0083	348
18:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	<i>n</i> -Octadecanoic acid	Stearic acid (Greek <i>stear</i> , "hard fat")	69.6	0.0034	124
20:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	<i>n</i> -Eicosanoic acid	Arachidic acid (Latin <i>Arachis</i> , legume genus)	76.5		
24:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$	<i>n</i> -Tetracosanoic acid	Lignoceric acid (Latin <i>lignum</i> , "wood" + <i>cera</i> , "wax")	86.0		
16:1(Δ^9)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	<i>dis</i> -9-Hexadecenoic acid	Palmitoleic acid	1-0.5		
18:1(Δ^9)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	<i>dis</i> -9-Octadecenoic acid	Oleic acid (Latin <i>oleum</i> , "oil")	13.4		
18:2($\Delta^{9,12}$)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	<i>dis</i> -, <i>cis</i> -9,12-Octadecadienoic acid	Linoleic acid (Greek <i>linon</i> , "flax")	1-5		
18:3($\Delta^{9,12,15}$)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	<i>dis</i> -, <i>cis</i> -, <i>cis</i> -9,12,15-Octadecatrienoic acid	α -Linolenic acid	-11		
20:4($\Delta^{5,8,11,14}$)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	<i>dis</i> -, <i>cis</i> -, <i>cis</i> -, <i>dis</i> -5,8,11,14-Icosatetraenoic acid	Arachidonic acid	-49.5		

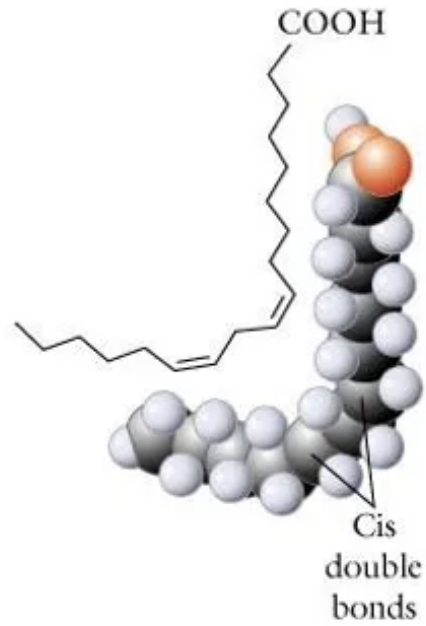
INSIGHT INTO PROPERTIES



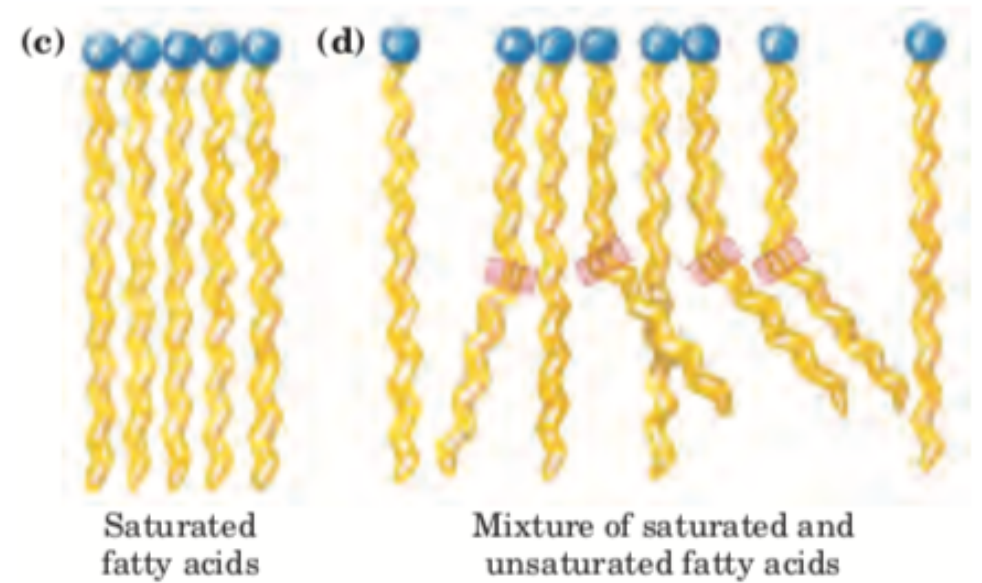
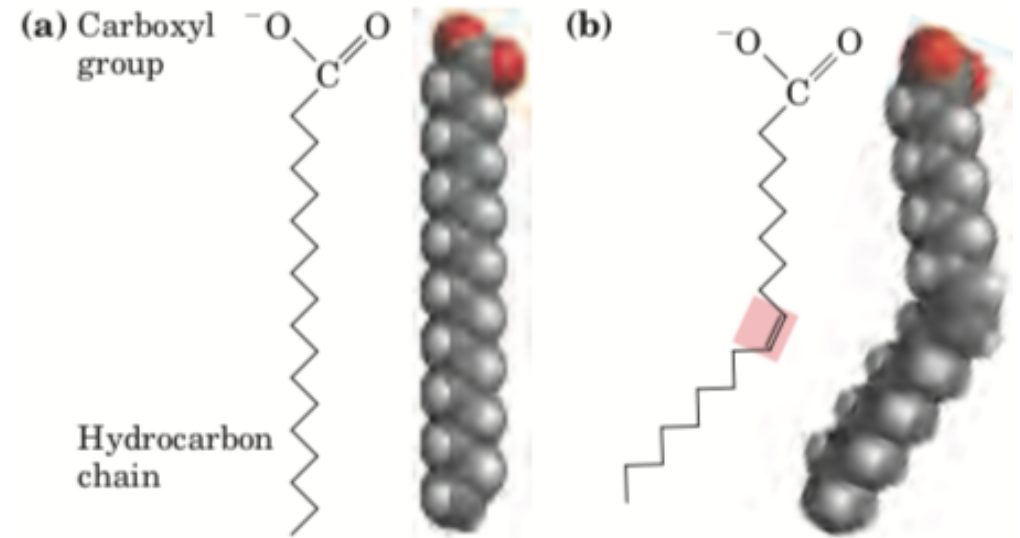
Stearic acid
Melting point 69°C



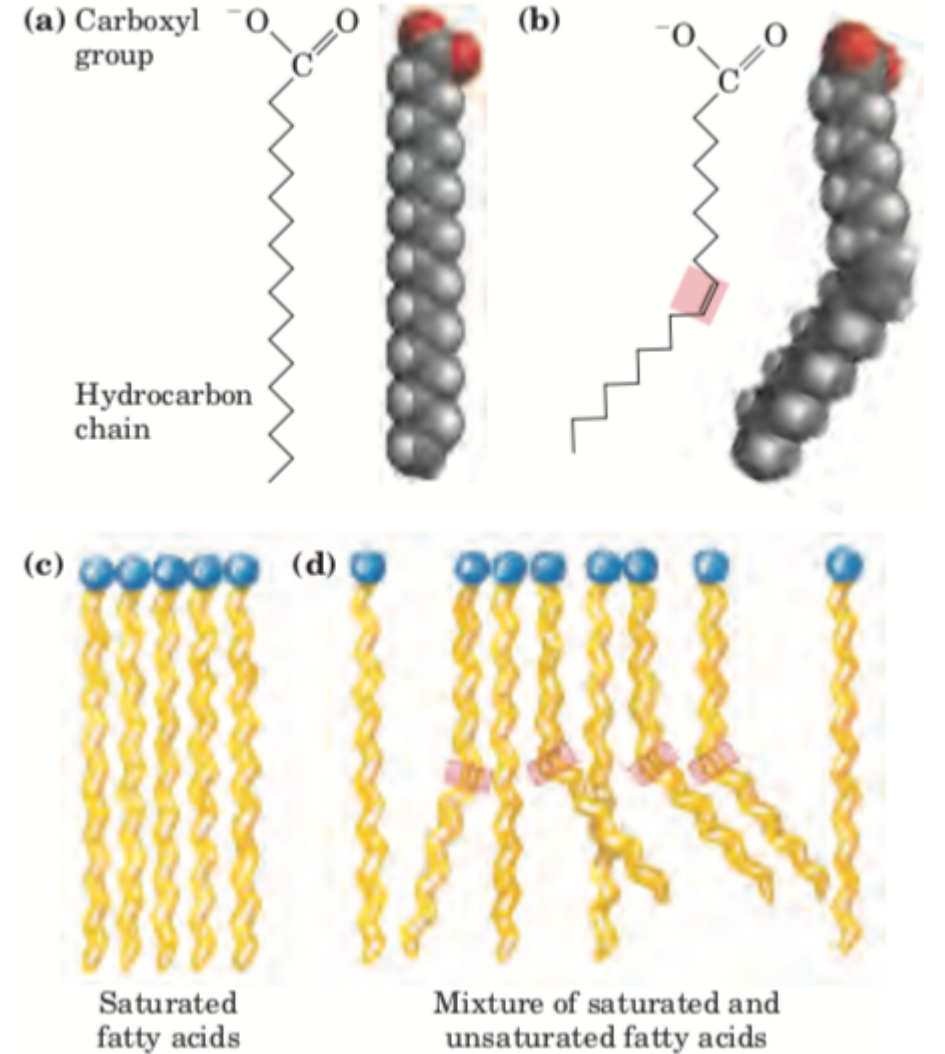
Oleic acid
Melting point 13°C



Linoleic acid
Melting point -5°C



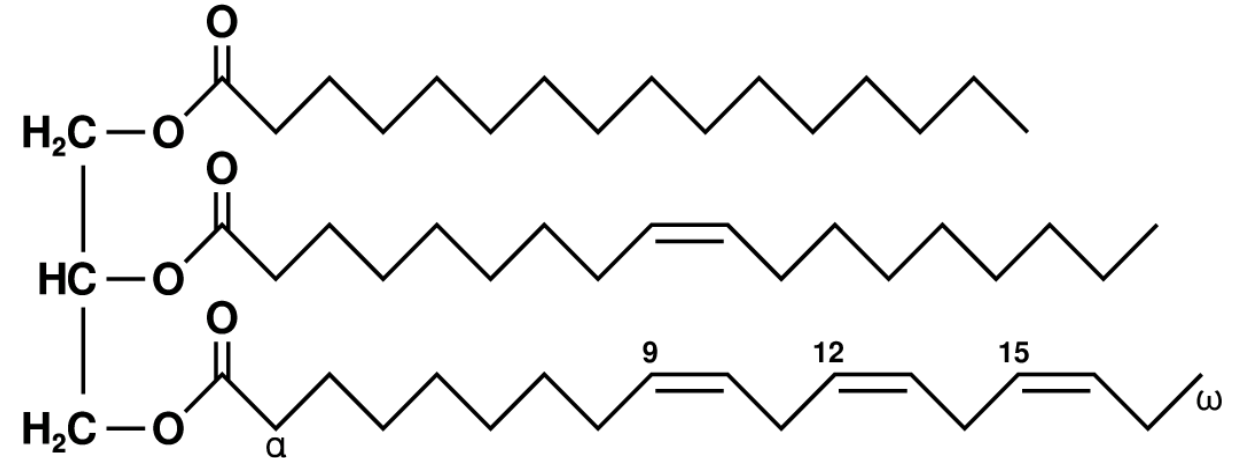
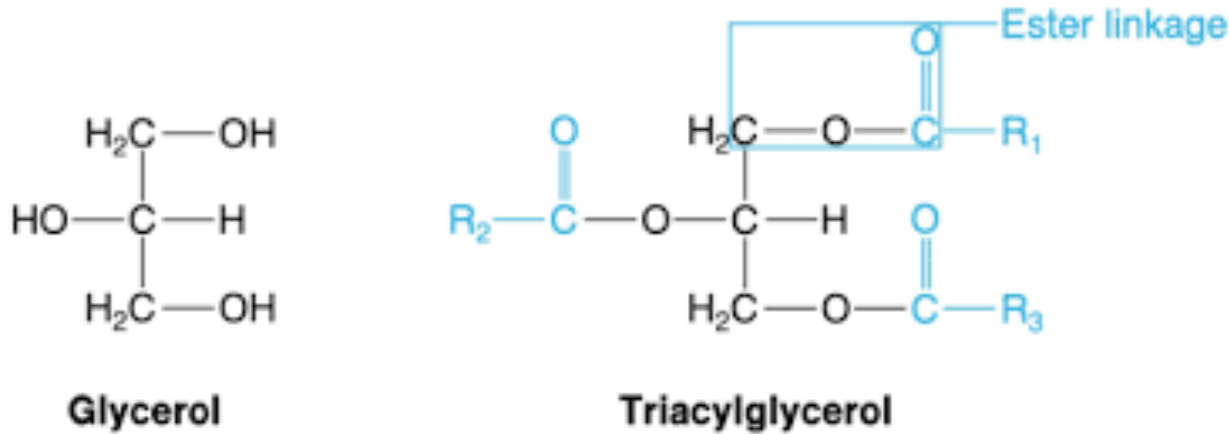
- Doğal açilgliseroller, fonksiyonel rollerine uyacak şekilde uyarlanmış yağ asitlerinin bir karışımını içerir.
- Tüm çevre sıcaklıklarında akışkan olması gereken membran lipidleri, depo lipidlerine göre daha doymamıştır.
- Örneğin kış uykusundaki veya hayvanların ekstremitelerindeki soğuğa maruz kalan dokulardaki lipidler daha doymamış durumdadır.



- TRIAÇILGLİSEROLLER (TRİGLİSERİTLER)

YAĞ ASİTLERİNİN ANA DEPOLAMA FORMLARIDIR

- Triasilgliseroller trihidrik bir alkol olan **gliserol ve yağ asitlerinin esterleridir.**
- Dokularda bir veya iki yağ asidinin gliserol ile esterleştiği mono- ve diasilgliseroller de bulunur. Bunlar triaçilgliserollerin sentezi ve hidrolizinde özellikle önemlidir.



- TRIAÇİLGLİSEROLLER (TRİGLİSERİTLER)

YAĞ ASİTLERİNİN ANA DEPOLAMA FORMLARIDIR

Gliserolün polar hidroksilleri ve yağ asitlerinin polar karboksilatları ester bağlarıyla bağlı olduğundan, triasilgliseroller polar olmayan, hidrofobik moleküllerdir ve esasen suda çözünmezler.

Lipidlerin özgül ağırlıkları sudan daha düşüktür, bu da yağ ve su karışımlarının neden iki faza sahip olduğunu açıklar: özgül ağırlığı daha düşük olan yağ, sulu fazda yüzer.

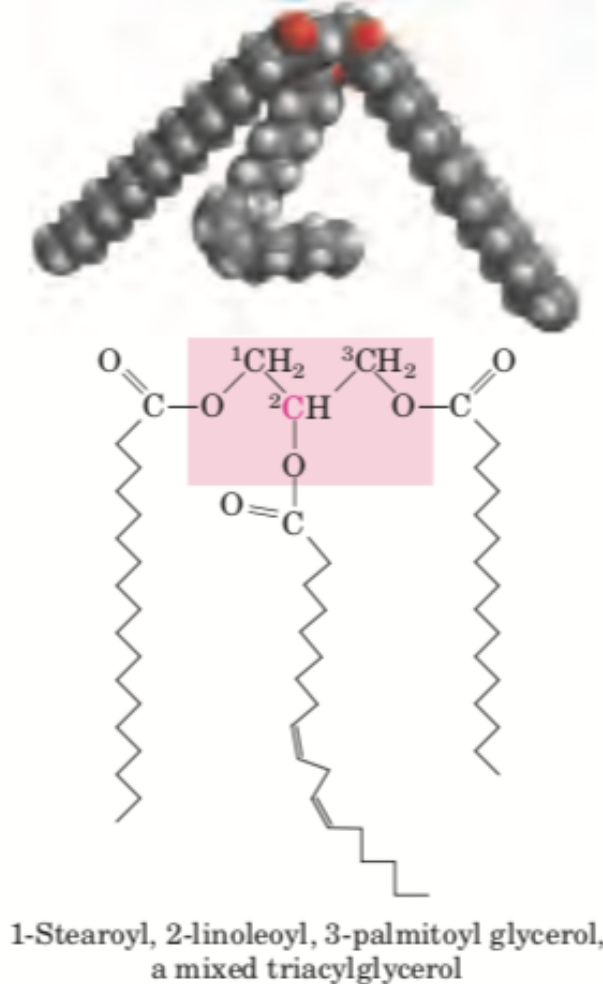
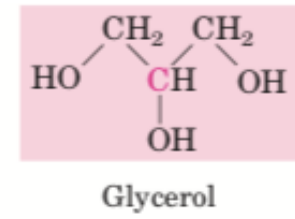
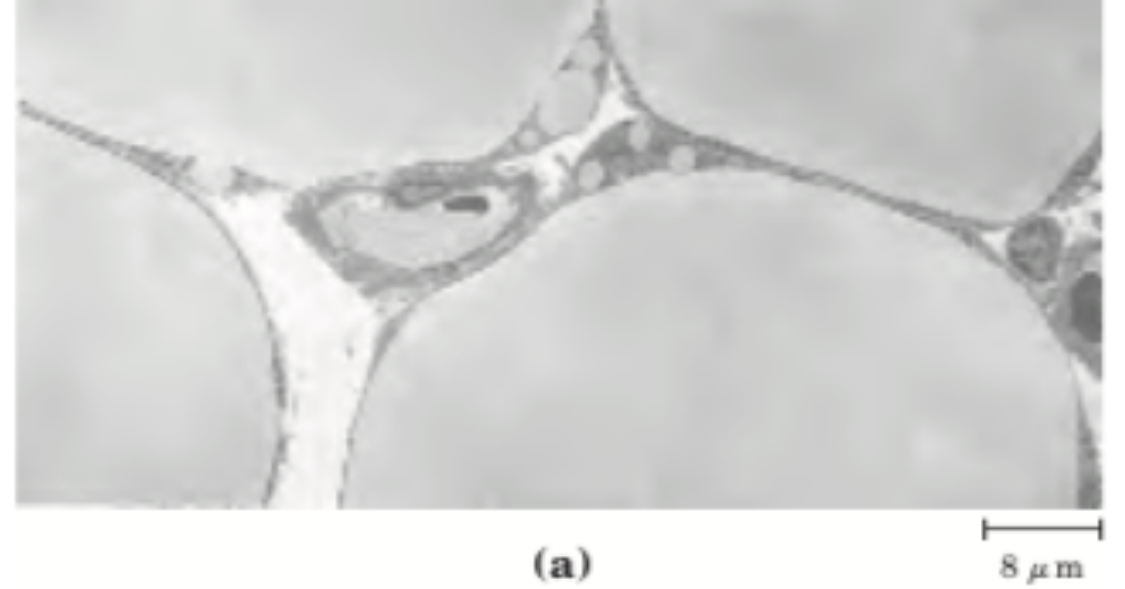


FIGURE 10-2 Glycerol and a triacylglycerol. The mixed triacylglyc-

Triaçilgliseroller Depolanmış Enerji ve Yalıtım Sağlar

Çoğu ökaryotik hücrede triaçilgliseroller, sulu sitozolde ayrı bir mikroskopik yağ damlacığı fazı oluşturur ve metabolik yakıt depoları görevi görür.

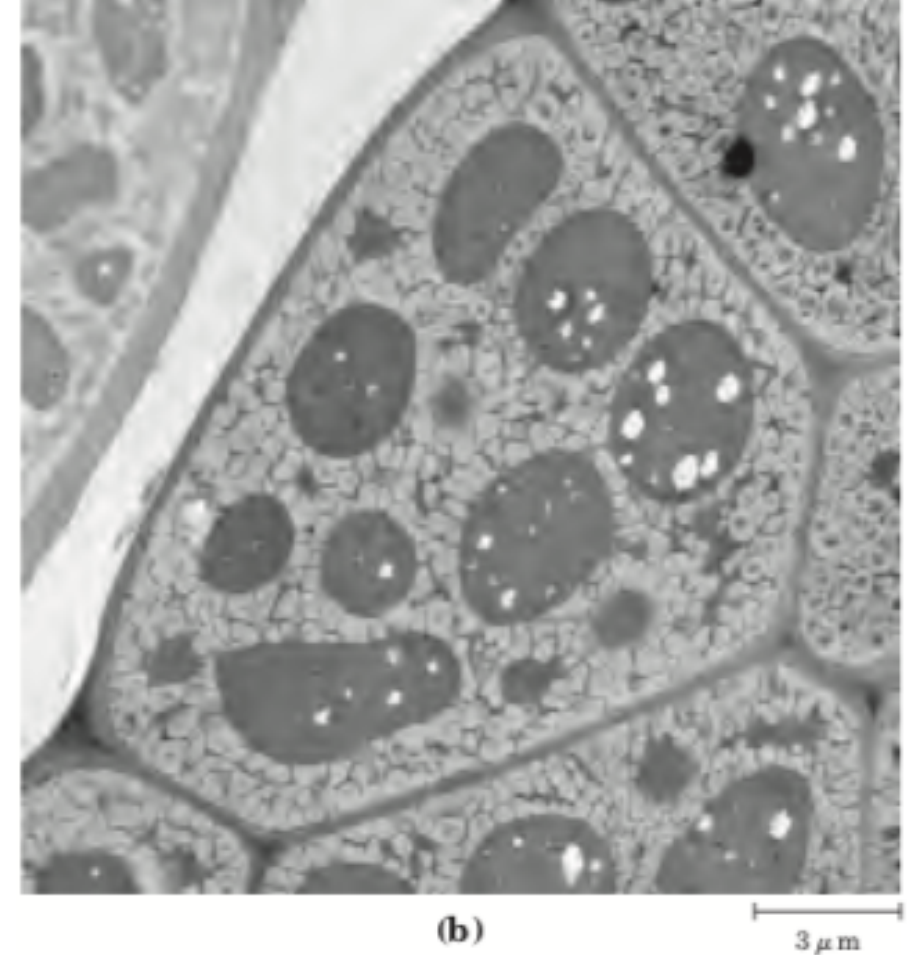
Omurgalılarda, yağ hücreleri, hücreyi neredeyse dolduran yağ damlacıkları halinde büyük miktarda triaçilgliserol depolar.



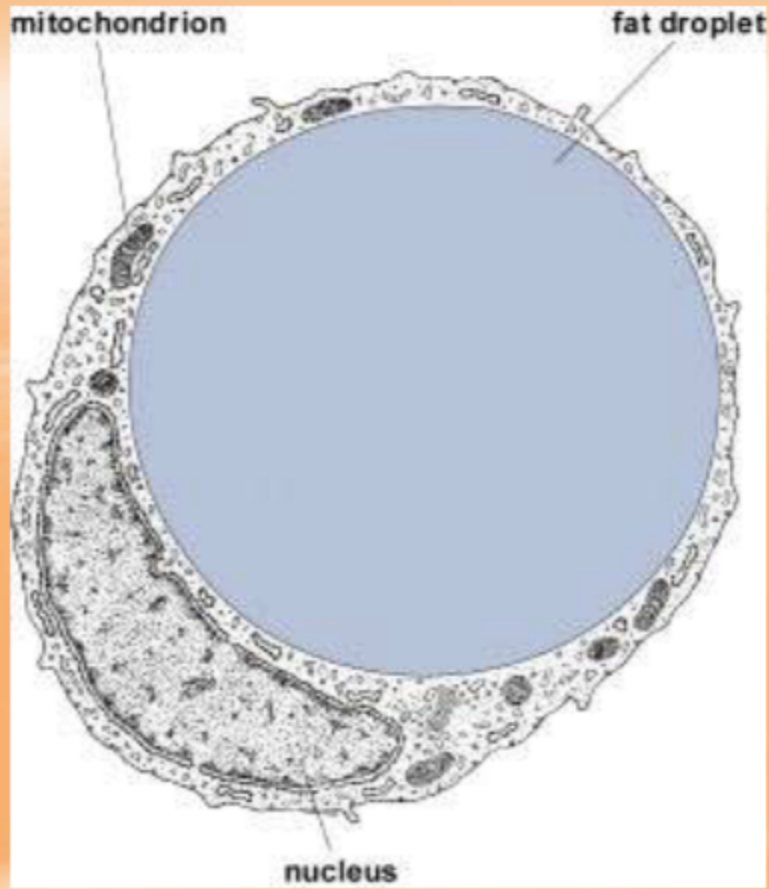
Hücreleri neredeyse dolduran büyük yağ damlacıklarını gösteren kobay adipositinin kesiti. Ayrıca kesitte birkaç kılcal damar da görülebilmektedir.

Triaçilgliseroller Depolanmış Enerji ve Yalıtım Sağlar

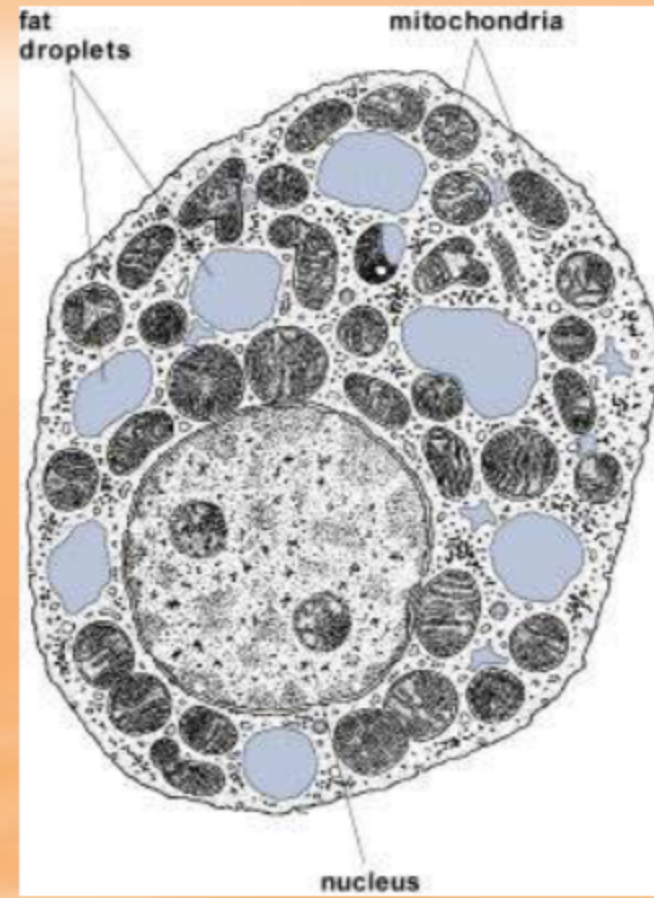
- Triaçilgliseroller ayrıca birçok bitki türünün tohumlarında yağ olarak depolanır
- Tohum çimlenmesi sırasında enerji ve biyosentetik öncüler sağlar.
- Adipositler ve çimlenen tohumlar, depolanmış triasilgliserollerin hidrolizini katalize eden lipazlar içerir.



Arabidopsis bitkisinin tohumundan alınan bir kotiledon hücresinin kesiti. Büyük koyu yapılar, açık renkli yağ kütlelerinde depolanmış yağlarla çevrelenen protein kütleleridir.



Beyaz yağ



Kahverengi yağ

Depolanmış yakıt olarak glikojen ve nişasta gibi polisakkaritler yerine triaçilgliserollerin kullanılmasının iki önemli avantajı vardır:

1. Yağ asitlerinin **karbon atomları** şekerlerinkinden daha fazla **indirgenliğinden**, triaçilgliserollerin oksidasyonu, karbonhidratların oksidasyonuna göre iki kat daha fazla enerji üretir.

2. Triaçilgliseroller hidrofobik ve dolayısıyla hidratlı olmadığından (Unhydrated) , yakıt olarak yağ taşıyan organizma, depolanmış polisakkaritlerle birlikte taşınan hidrasyon suyu ağırlığını (polisakarit gramı başına 2 g) taşımak zorunda değildir.

Adipositlerinde 15 ila 20 kg triaçilgliserol depolanan orta derece kilolu kişiler, yağ depolarından yararlanarak aylarca enerji ihtiyaçlarını karşılayabilir

Buna karşılık, insan vücudu bir günlük enerji kaynağından daha azını glikojen formunda depolayabilir.

Glikoz ve glikojen gibi karbonhidratlar, suda kolayca çözünebilen hızlı metabolik enerji kaynakları olarak avantajlar sunar

Nutrients		Calorific value
	Proteins	4 kcal/g
	Carbohydrates	4 kcal/g
	Fats	9 kcal/g

- Bazı hayvanlarda deri altında depolanan triaçilgliseroller sadece enerji deposu olarak değil aynı zamanda düşük sıcaklıklara karşı izolasyon görevi de görür.

Foklar, morslar, penguenler ve diğer sıcakkanlı kutup hayvanları triaçilgliserol depoları açısından zengindir

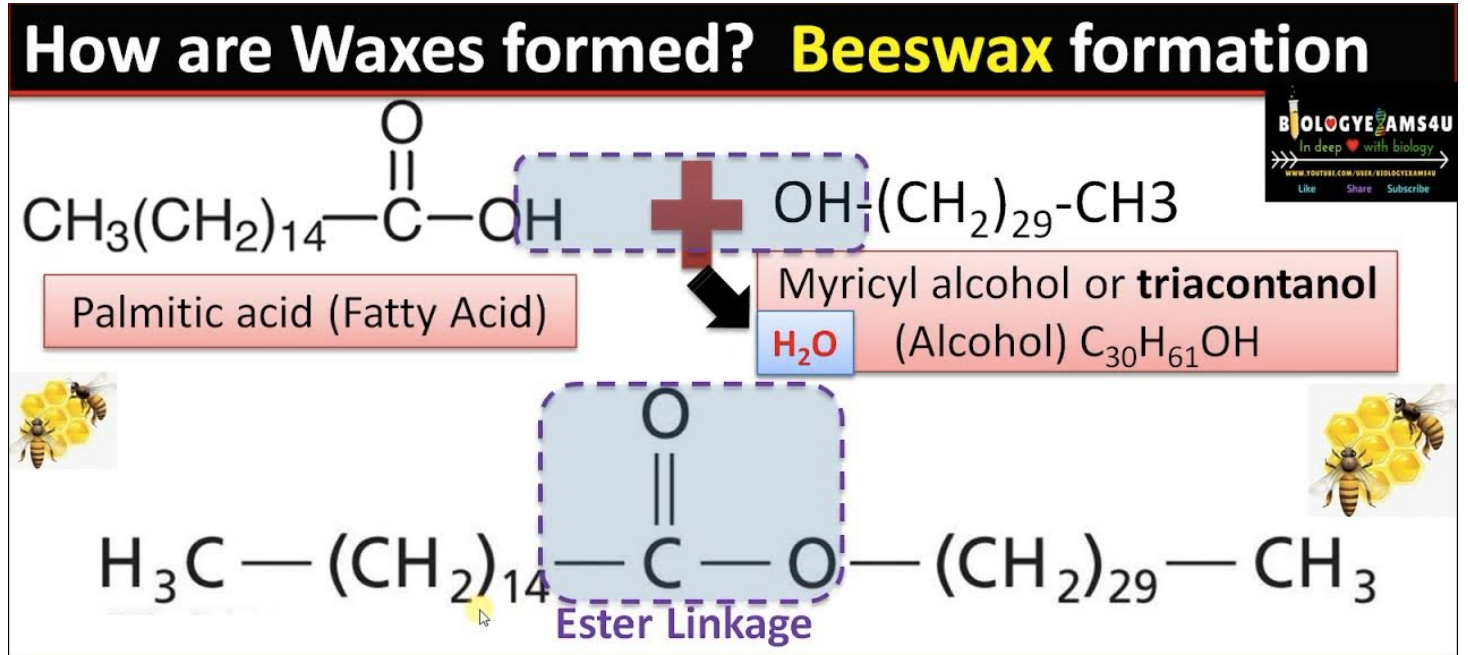
Kış uykusuna yatan hayvanlarda (örneğin ayılar), kış uykusundan önce biriken büyük yağ rezervleri, yalıtım ve enerji depolama gibi ikili amaca hizmet eder

- Triasilgliserollerin düşük yoğunluğu, bu bileşiklerin bir başka dikkat çekici fonksiyonunun temelini oluşturur.

İspermeçet balinalarındaki triasilgliserol ve mum deposu, hayvanların soğuk suya derin dalışlar sırasında vücutlarının kaldırma kuvvetini çevrelerindeki kaldırma kuvvetiyle eşleştirmelerine olanak tanır

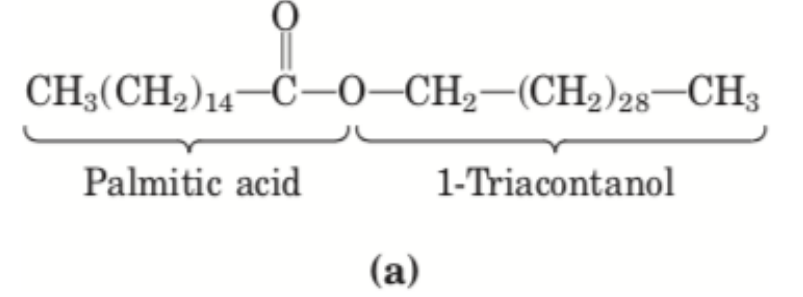
MUMLAR

- Biyolojik mumlar, uzun zincirli (C14 ila C36) doymuş ve doymamış yağ asitleri ile uzun zincirli (C16 ila C30) alkollerin esterleridir .
- Erime noktaları (60 ila 100°C) genellikle triasilgliserollerinkinden daha yüksektir.



Mumların Enerji Deposu ve Su İtici Olarak Görevleri Bulunmaktadır

- planktonlarda, mumlar metabolik yakıtın başlıca depolama biçimidir.
- Balmumunun ana bileşeni olan **Triakontanoilpalmitat**, palmitik asit ile alkol triakontanolün bir esteridir. Balmumundan yapılmış bir bal peteği 25 °C sıcaklıkta serttir ve suya tamamen dayanıklıdır.



Mumların Enerji Deposu ve Su İtici Olarak Görevleri Bulunmaktadır

- Mumlar aynı zamanda su itici özellikleri ve sağlam kıvamı ile ilgili çeşitli işlevlere de hizmet eder:
- Omurgalılarda deri hücreleri, saç ve deriyi korumak, esnek, yağlı ve su geçirmez tutmak için mumlar salgılar.
- Kuşlar, özellikle de su kuşları, tüylerinin su geçirmez olmasını sağlamak için tüy bezlerinden mumlar salgırlar.
- Çobanpüskülü, orman gülleri, zehirli sarmaşık ve birçok tropik bitkinin parlak yaprakları, suyun aşırı buharlaşmasını önleyen ve parazitlere karşı koruyan kalın bir mum tabakasıyla kaplanır.

Mumların Enerji Deposu ve Su İtici Olarak Görevleri Bulunmaktadır

- Biyolojik mumlar farmasötik, kozmetik ve diğer endüstrilerde çeşitli uygulamalara sahiptir:

kuzu yününden elde edilen Lanolin,

Balmumu ,

Brezilya palmiye ağacından elde edilen Karnauba mumu

ispermeçet yağından elde edilen balmumu losyon merhem gibi malzemelerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır.

FOSFOLİPİTLER

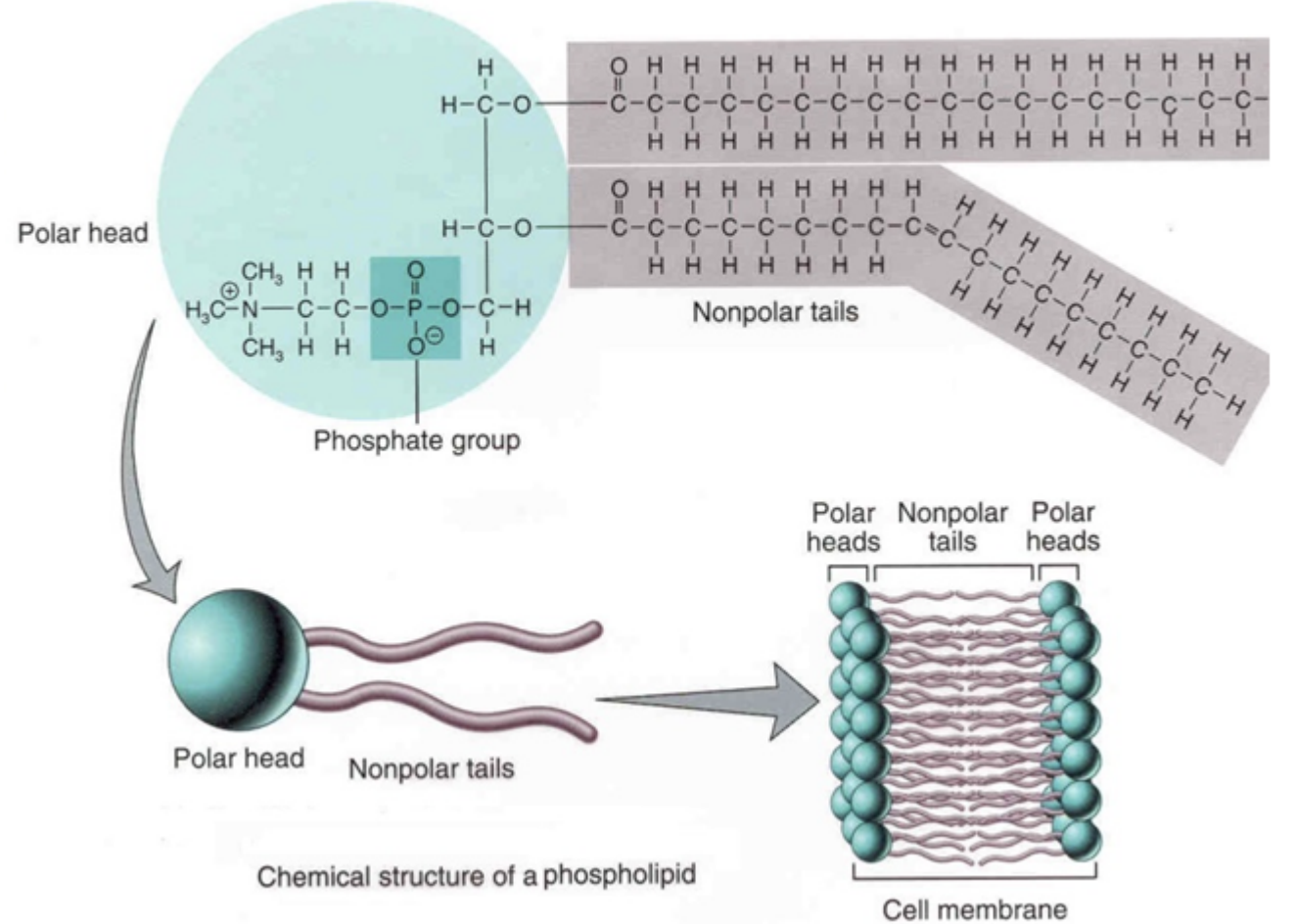
Fosfolipidler, **fosfatın** uygun bir alkolün **-OH**'si ile **esterleştirildiği** fosfatidik asitin türevleri olarak kabul edilebilir.

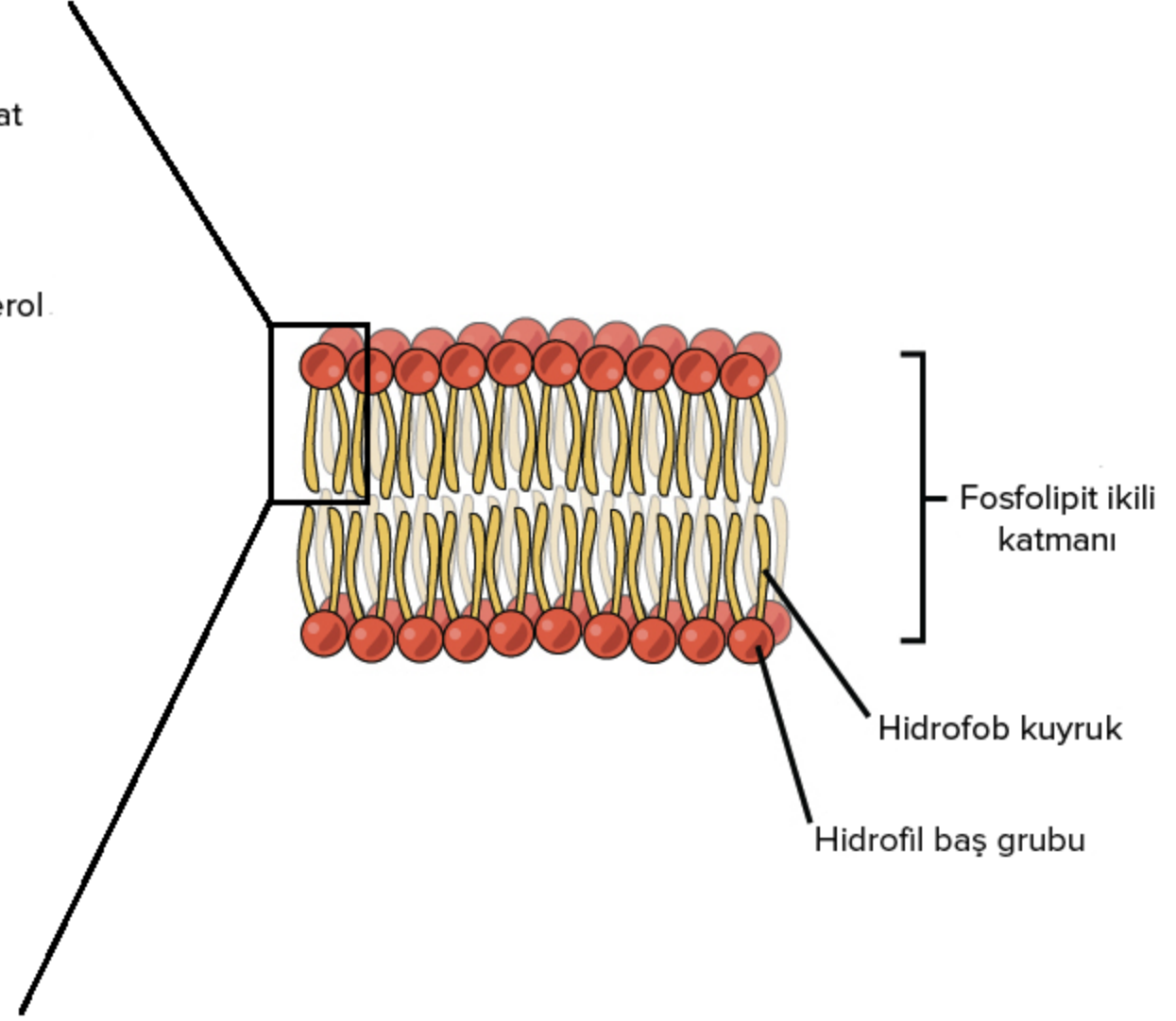
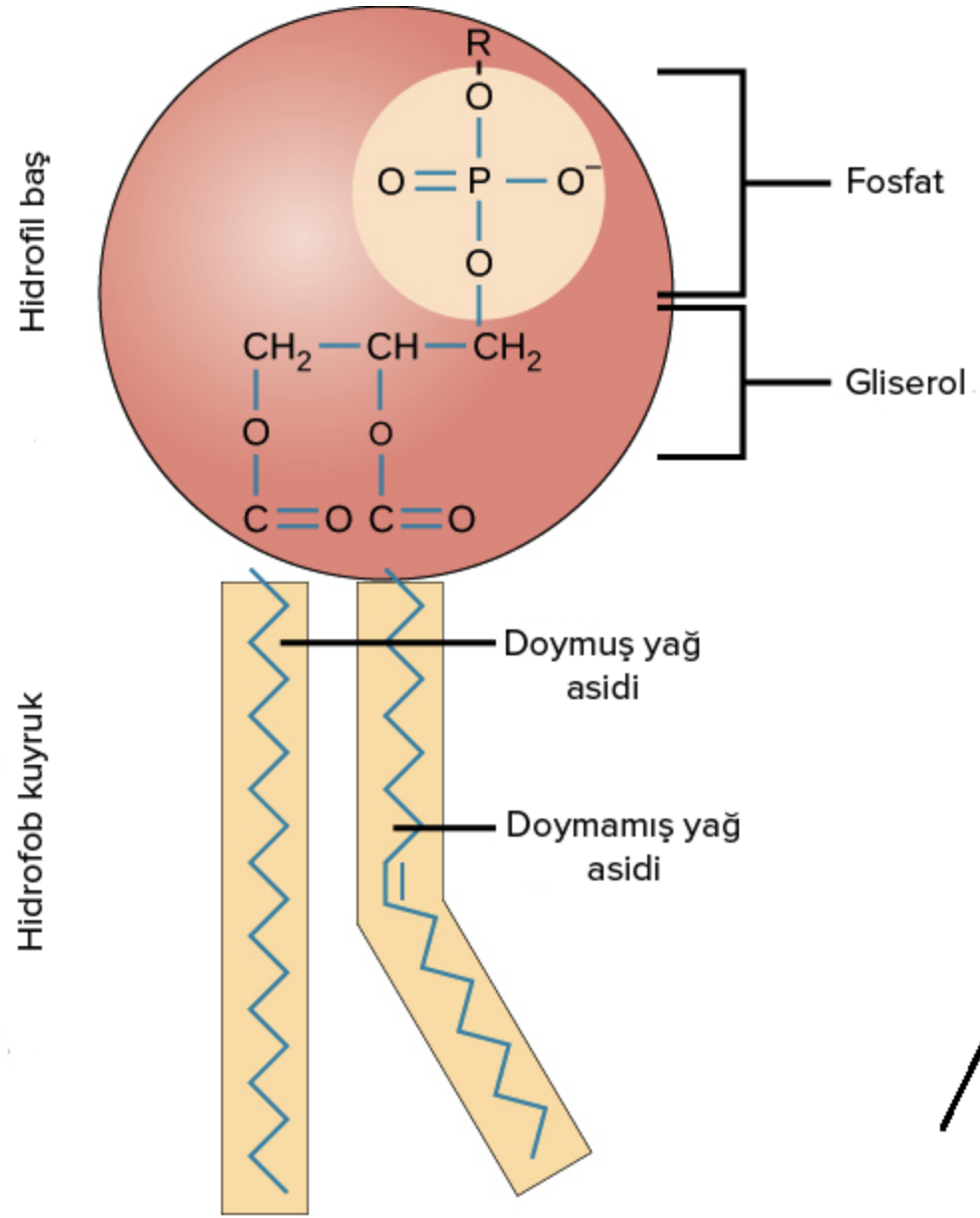
Bir fosfolipid, bir ucunda iki yağ asidine bağlı bir gliserol omurgasından oluşur ve diğer ucunda esterleşmiş fosforik asit grup bulunur.

Bir polar baş grubuna ve bir nonpolar kuyruk grubuna sahiptir.

Yağ asidi zincirleri hidrofobik (lipofilik veya polar olmayan) kuyruğu oluştururken esterlenmiş fosfat grubu, hidrofilik (polar) baş grubunu oluşturur.

Fosfatidik asit, fosfogliserollerin yanı sıra triasilgliserollerin sentezinde bir ara madde olarak önemlidir, ancak dokularda büyük miktarda bulunmaz.



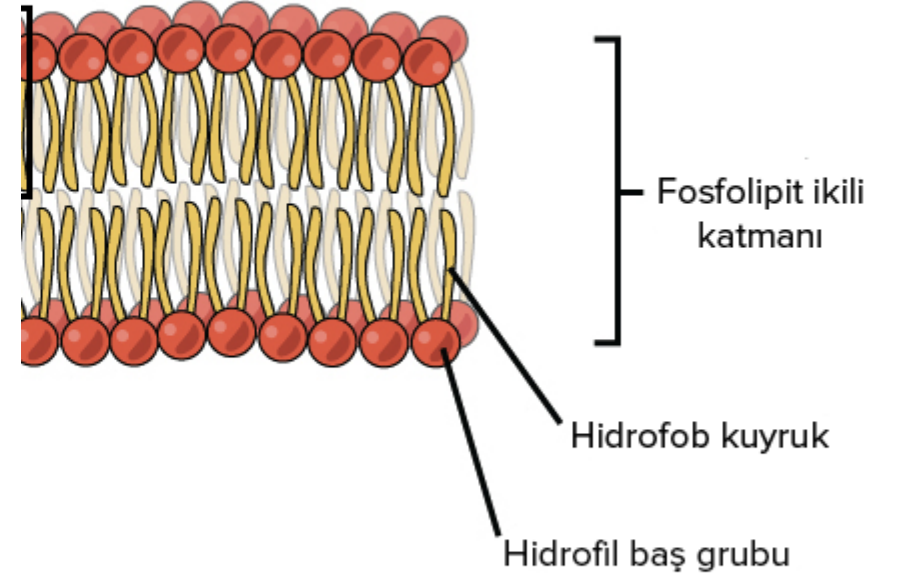


FOSFOLİPİTLER MEMBRANLARIN ANA LİPİD BİLEŞENLERİDİR

Biyolojik zarların temel özelliği, polar moleküllerin ve iyonların geğışine engel teşkil eden çift katmanlı lipitler olmasını (lipidbilayer yapı).

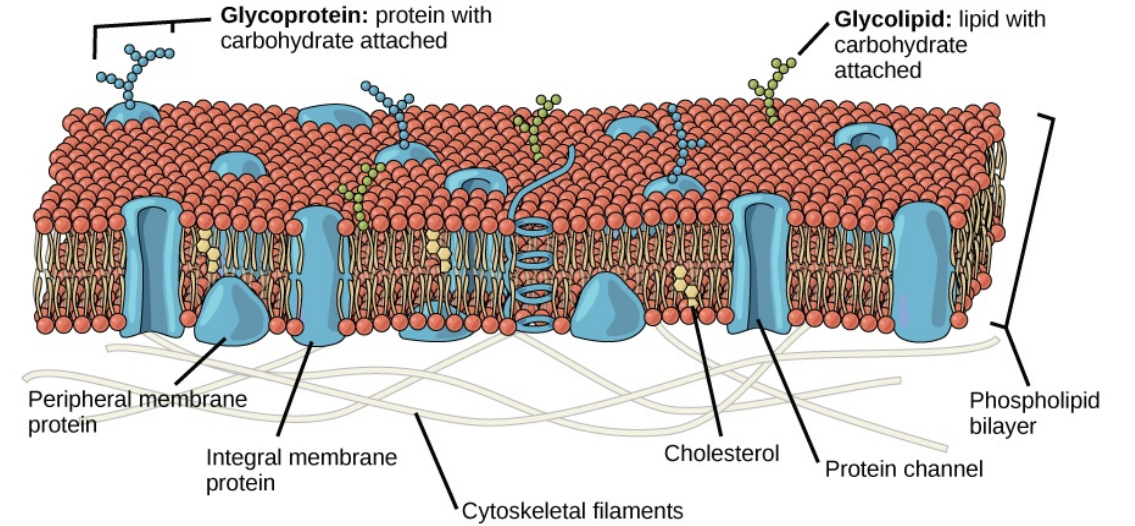
Membran lipitleri amfipatiktir: molekülün bir ucu hidrofobik, diğeri ucu ise hidrofiliktir.

Birbirleriyle hidrofobik etkileşimleri ve su ile hidrofilik etkileşimleri sonucu , membran lipitlerinin fosfolipid çift katmanı şeklinde paketlenmiştir.



FOSFOLİPİTLER MEMBRANLARIN ANA LİPİD BİLEŞENLERİDİR

- Bu amfipatik bileşiklerdeki hidrofilik kısımlar, tek bir -OH grubu kadar basit olabilir veya çok daha karmaşık olabilir.
- Gliserofosfolipitlerde ve bazı sfingolipitlerde, bir polar baş grubu, hidrofobik kısma bir **fosfodiester** bağlantısıyla bağlanır; bunlar fosfolipidlerdir.
- Diğer sfingolipidler **fosfattan yoksundur** ancak kutup uçlarında basit bir şeker veya karmaşık bir oligosakarit bulunur; bunlar glikolipitlerdir
- Membran lipitlerinin içindeki çeşitlilik, yağ asidi "kuyrukları" ve polar "başlarının" çeşitli kombinasyonlarından kaynaklanır.



Yaygın Bazı Depo ve Membran Lipidleri

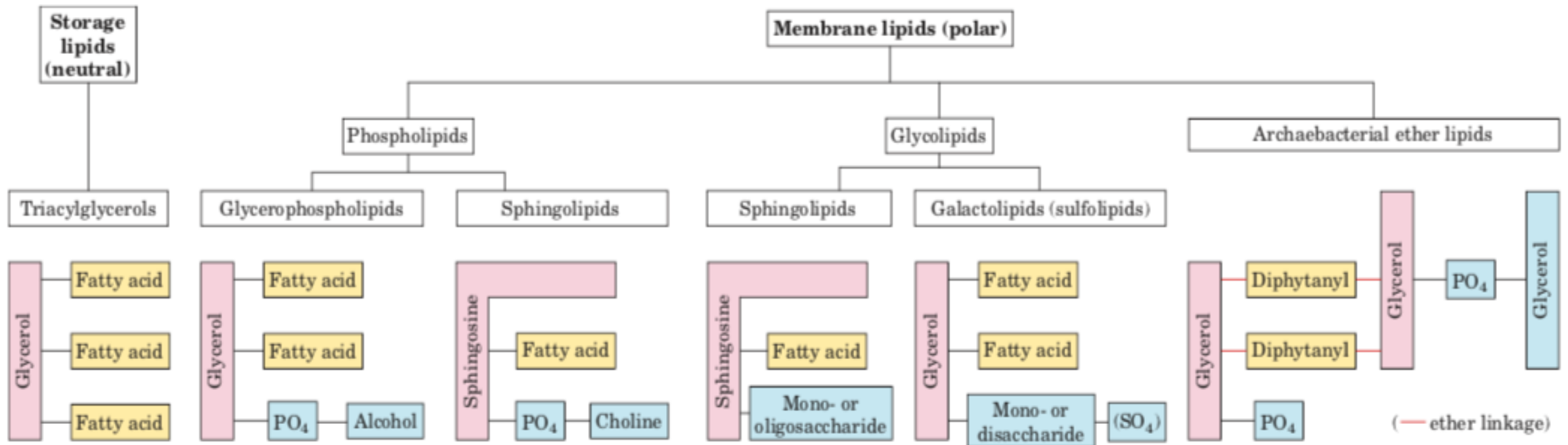


FIGURE 10-6 Some common types of storage and membrane lipids.

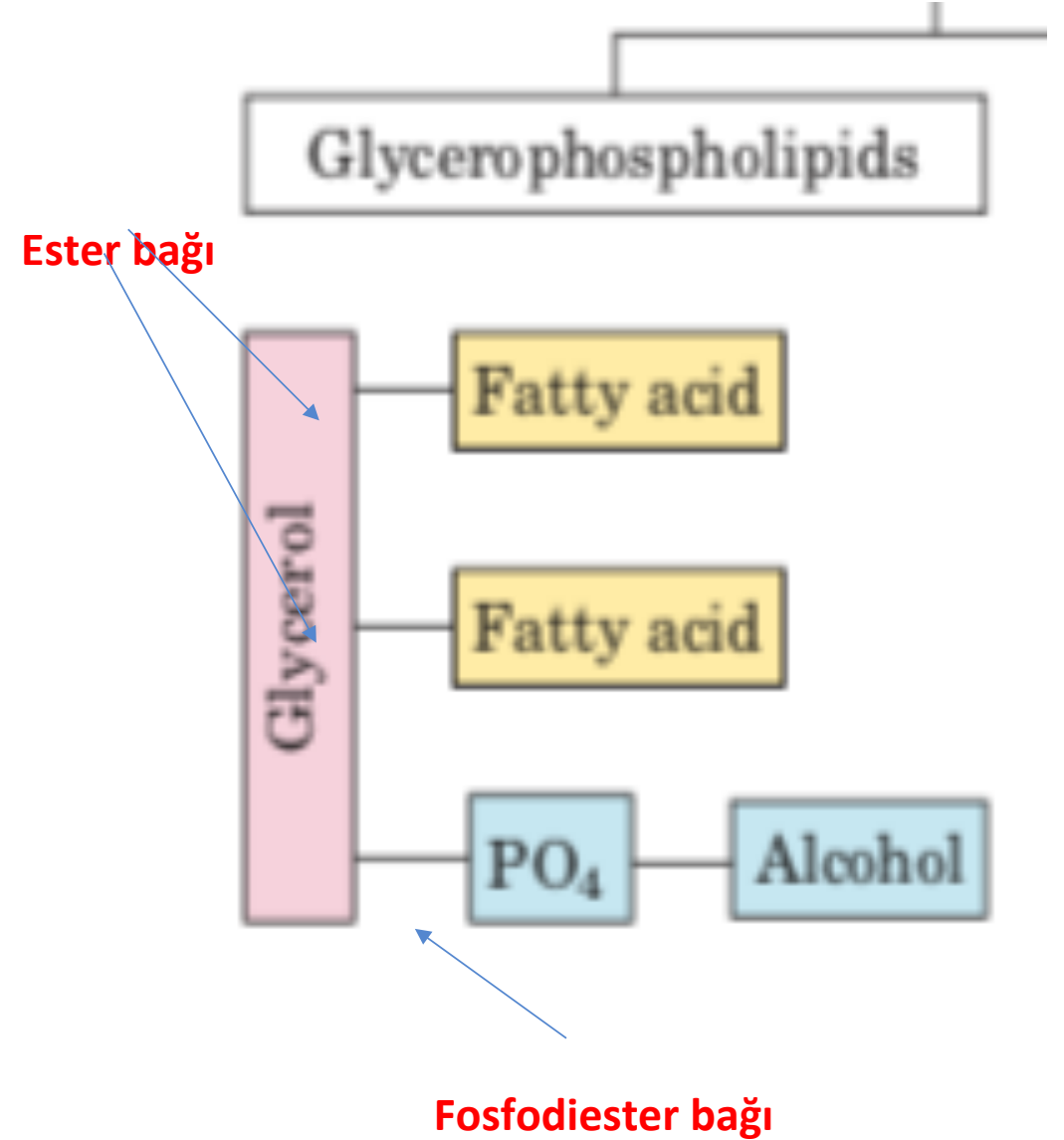
single fatty acid, in amide linkage to the sphingosine backbone. The

- Gliserofosfolipidler Fosfatidik Asit Türevleridir

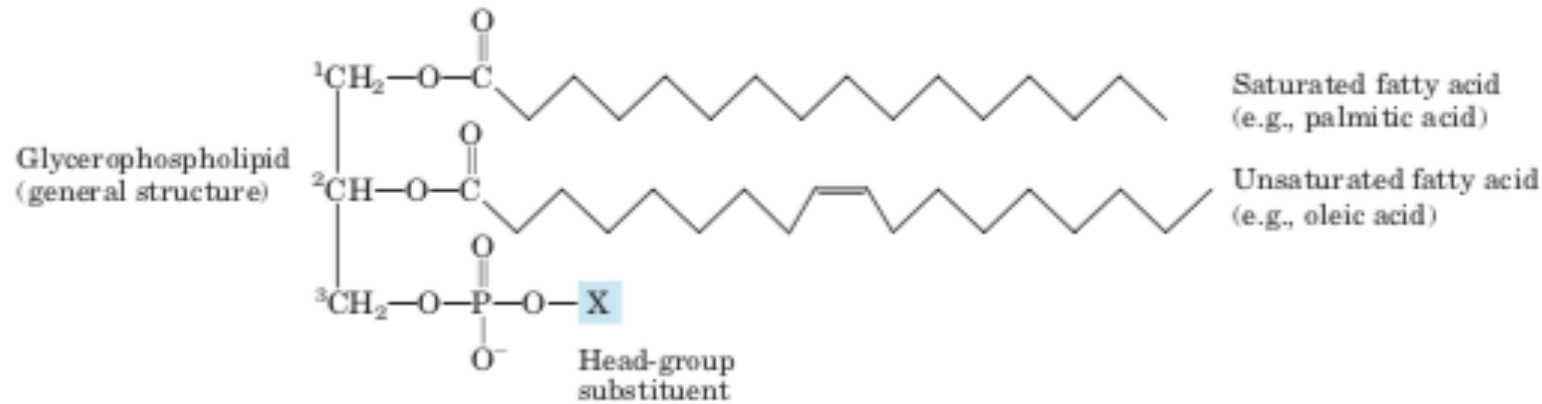
- Fosfogliseritler (gliserofosfolipitler)

iki yağ asidi gliserolün **birinci ve ikinci karbonlarına ester** bağı ile bağlanır

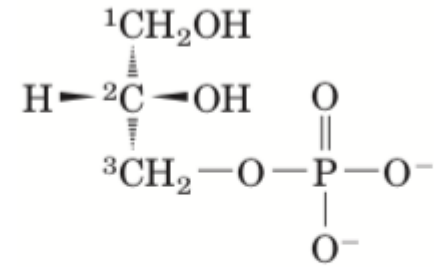
Polar veya yüklü bir grup üçüncü karbona **fosfodiester** bağı ile bağlanır



Genel olarak gliserofosfolipidler,
C-1'de bir C16 veya C18 doymuş yağ asidi ve
C-2'de bir C18 ila C20 doymamış yağ asidi içerir.

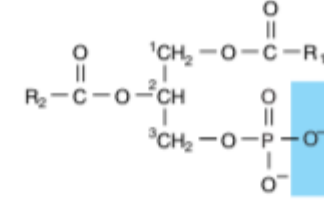


- Gliserol prokiraldir; asimetric karbonları yoktur, ancak bir ucunda fosfatın bağlanması onu kiral bir bileşiğe dönüştürür;



L-Glycerol 3-phosphate
(*sn*-glycerol 3-phosphate)

FIGURE 10-7 L-Glycerol 3-phosphate, the backbone of phospholipids. Glycerol itself is not chiral, as it has a plane of symmetry through



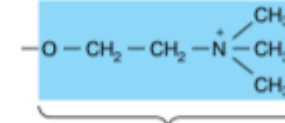
Phosphatidic acid

- Gliserofosfolipidler, baş gruptaki polar alkole göre ana bileşik olan fosfatidik asidin türevleri olarak adlandırılır :

Örneğin **fosfatidilkolin** ve **fosfatidiletanolamin**in polar baş gruplarında kolin ve etanolamin bulunur.

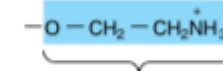
Moleküler türlerin dağılımı farklı organizmalara, aynı organizmanın farklı dokularına ve aynı hücre veya dokudaki farklı gliserofosfolipidlere özeldir.

A



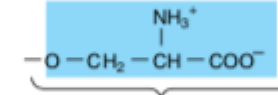
Choline

B



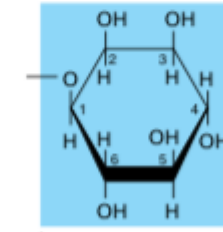
Ethanolamine

C



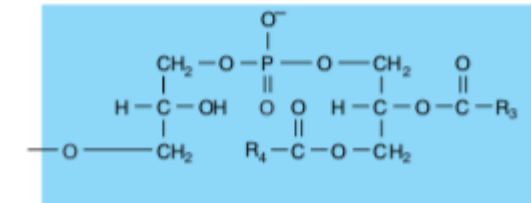
Serine

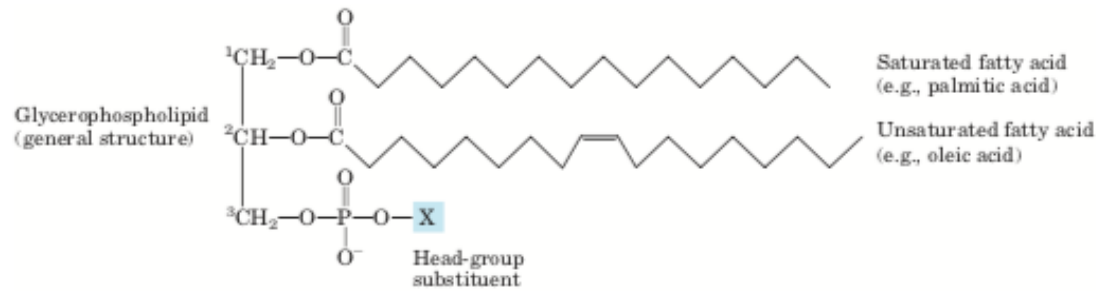
D



Myoinositol

E





Name of glycerophospholipid	Name of X	Formula of X	Net charge (at pH 7)
Phosphatidic acid	—	— H	−1
Phosphatidylethanolamine	Ethanolamine	— CH ₂ —CH ₂ —NH ₃ ⁺	0
Phosphatidylcholine	Choline	— CH ₂ —CH ₂ —N ⁺ (CH ₃) ₃	0
Phosphatidylserine	Serine	— CH ₂ —CH(NH ₃ ⁺)COO [−]	−1
Phosphatidylglycerol	Glycerol	— CH ₂ —CH(OH)—CH ₂ —OH	−1
Phosphatidylinositol 4,5-bisphosphate	<i>myo</i> -Inositol 4,5-bisphosphate		−4
Cardiolipin	Phosphatidylglycerol		−2

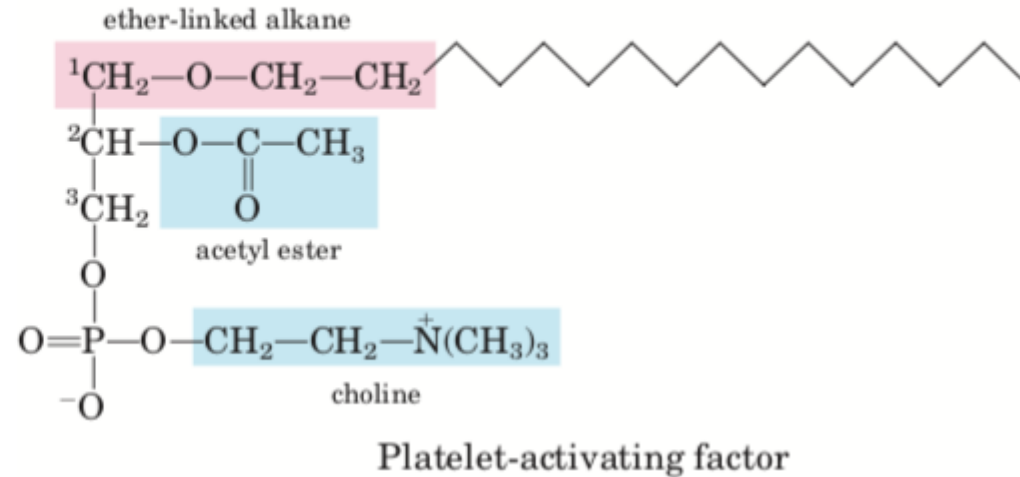
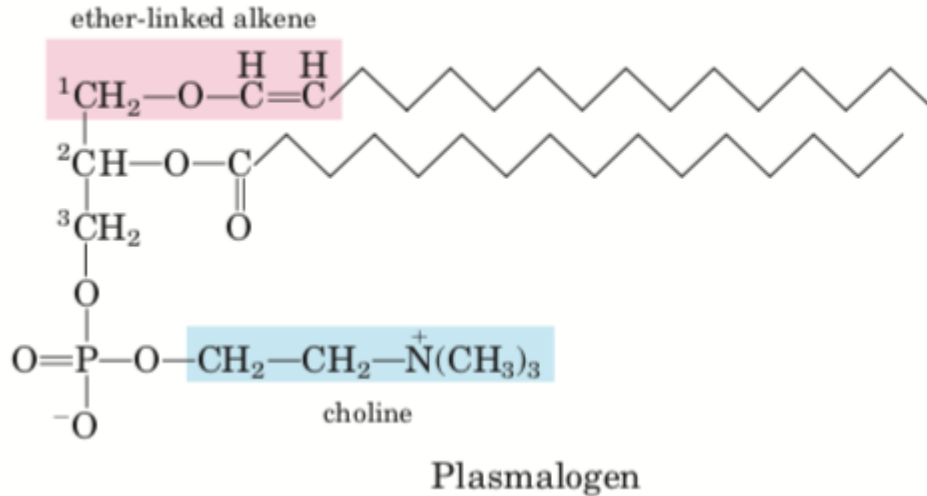
Glycerophospholipids. The common glycerophospholipids are diacylglycerols linked to head-group alcohols through a phosphodiester bond.

Bazı Fosfolipitlerin Eter Bağlantılı Yağ Asitleri Vardır

Bazı hayvan dokuları ve bazı tek hücreli organizmalar, iki açıl zincirinden birinin **ester bağlantısı yerine** eterdeki gliserole bağlandığı eter lipidleri açısından zengindir.

Eter bağlantılı zincir, alkil eter lipidlerinde olduğu gibi doymuş olabilir veya plazmalojenlerde olduğu gibi C-1 ve C-2 arasında çift bağ içerebilir

10.4 Structural Lipids in Membranes 391



Fosfolipitlerdeki Eter Bağlantılı Yağ Asitleri;

- Omurgalıların kalp dokusu eter lipitleri bakımından benzersiz bir şekilde zenginleştirilmiştir
- Kalp fosfolipitlerinin yaklaşık yarısı plazmalojenlerdir.
- Halofilik bakterilerin, silli protistlerin ve bazı omurgasızların zarları da yüksek oranda eter lipitleri içerir.
- Membran lipitlerine ester bağı ile bağlanmış olan yağ asitlerini kesen fosfolipazlara karşı dirençli olmaları önemli rolleri olabileceğini göstermektedir.

Trombosit aktive edici bir faktör olan **eter lipid**, güçlü bir moleküler sinyaldir.

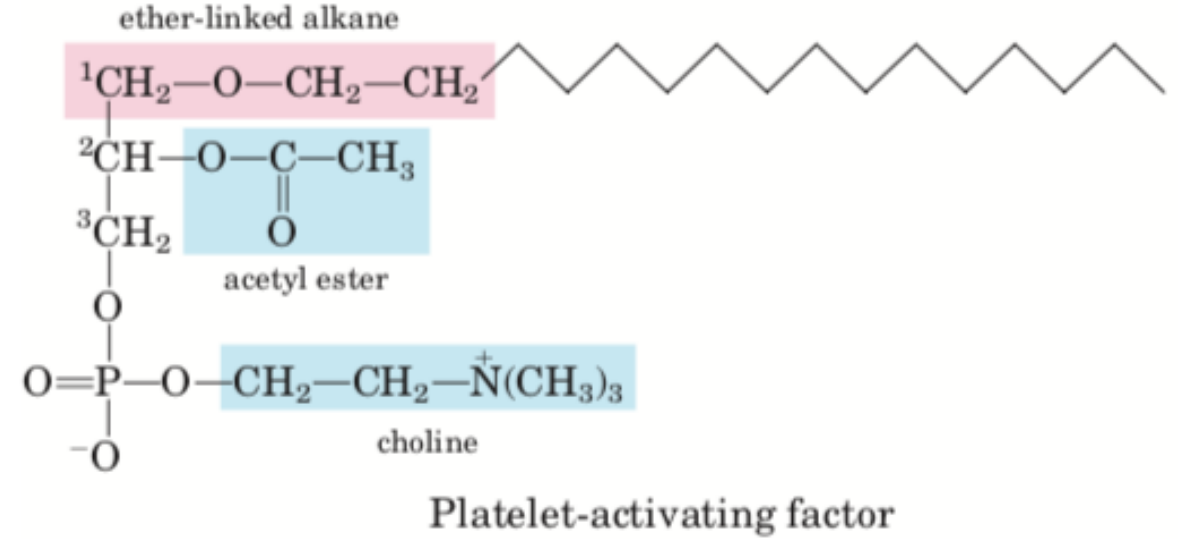
Bazofil adı verilen lökositlerden salınır

Trombosit agregasyonunu uyarır.

Trombositlerden serotonin salınmasını uyarır.

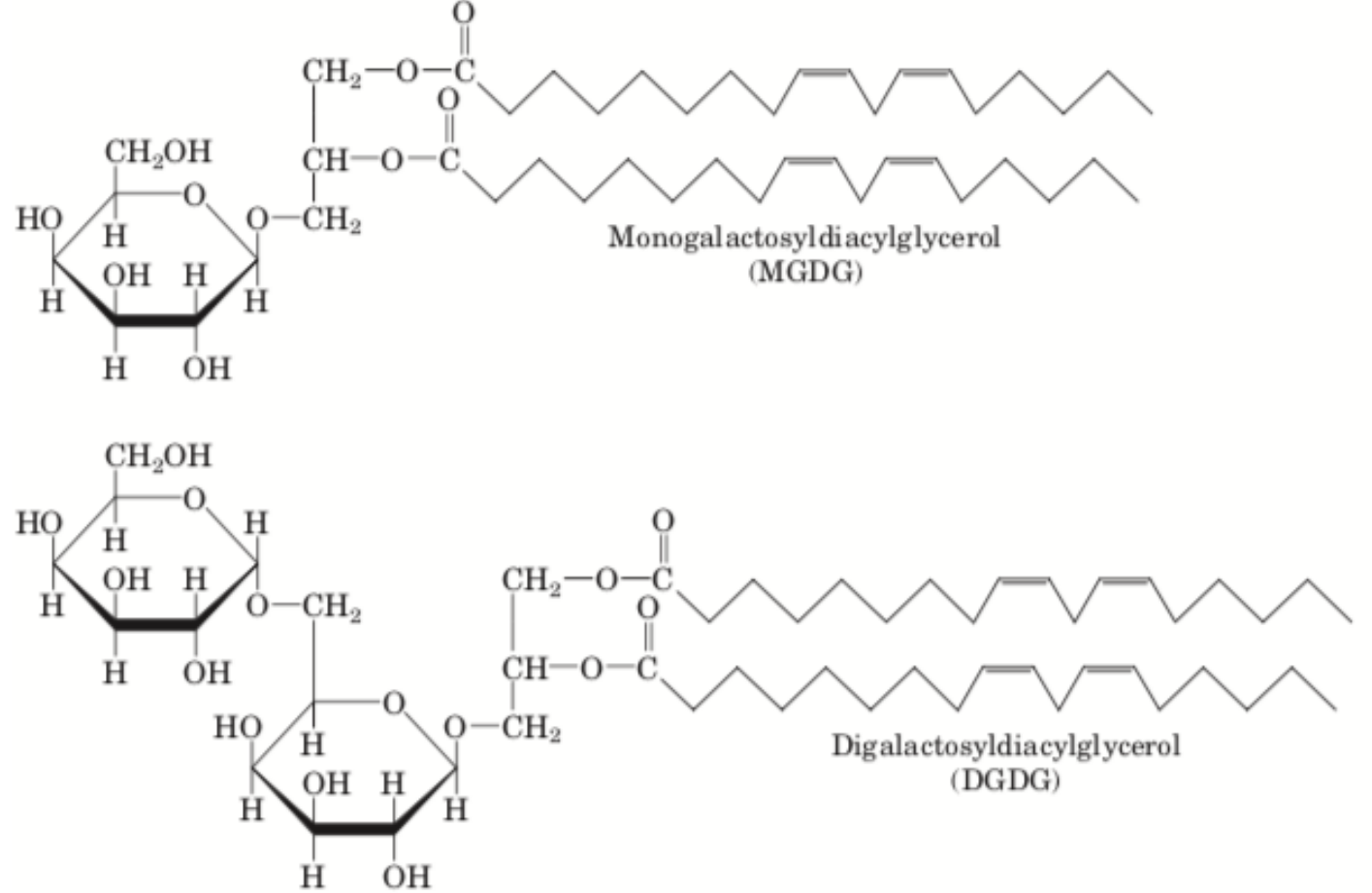
Karaciğer, düz kas, kalp, rahim ve akciğer dokuları üzerinde de çeşitli etkiler gösterir

İltihaplanma ve alerjik tepkide önemli bir rol oynar.



Kloroplastlar **Galaktolipitler ve Süfolipidler** İçerir

- Membran lipidlerinin ikinci grubu, bitki hücrelerinde baskın olanlardır
- Galaktolipitlerde bir veya iki galaktoz bir 1,2-diasilgliserolün C-3'üne **glikosidik** bağ ile bağlanır
- Galaktolipidler kloroplastların tilakoid membranlarında (iç membranlar) lokalizedir;
- bir bitkinin toplam membran lipidlerinin %70 ila %80'ini oluştururlar.



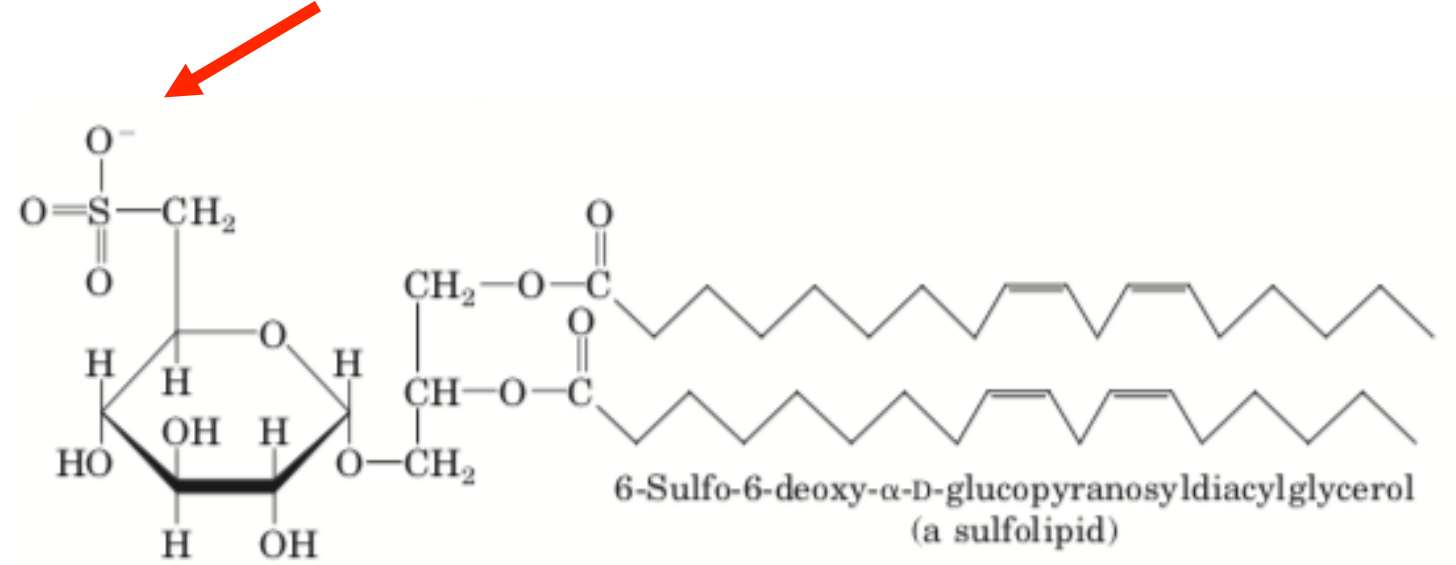
Galaktolipitler

- Biyosferde muhtemelen en bol bulunan membran lipitleridir.
- Fosfat genellikle topraktaki sınırlayıcı bitki besin maddesidir
- Fosfatı daha kritik roller için korumaya yönelik evrimsel baskı, bitkileri bu tip fosfatsız lipitlere yöneltmiş olabilir .

Kloroplastlar Galaktolipitler ve Sülfolipidler İçerir

Bitki zarları aynı zamanda sülfonlanmış glikozun glikosidik bağ ile bir diasilgliserole bağlandığı **sülfolipitleri** de içerir.

Sülfolipitlerde baş gruptaki **sülfonat**, fosfolipitlerdeki fosfat grubuna benzer şekilde sabit bir **negatif yük taşır**



Arkebakteriler Benzersiz Membran Lipidleri İçerir

Aşırı koşullara sahip ekolojik koşullarda yaşayan arkebakteriler;

Her iki uçta gliserole bağlı uzun zincirli (32 karbon) dallanmış hidrokarbonlar içeren membran lipidlerine sahiptir.

Bu bağlantılar, düşük pH'ta ve yüksek sıcaklıkta hidrolize karşı, öbakterilerin ve ökaryotların lipidlerinde bulunan **ester bağlarından çok daha kararlı olan eter bağları** yoluyla sağlanır.

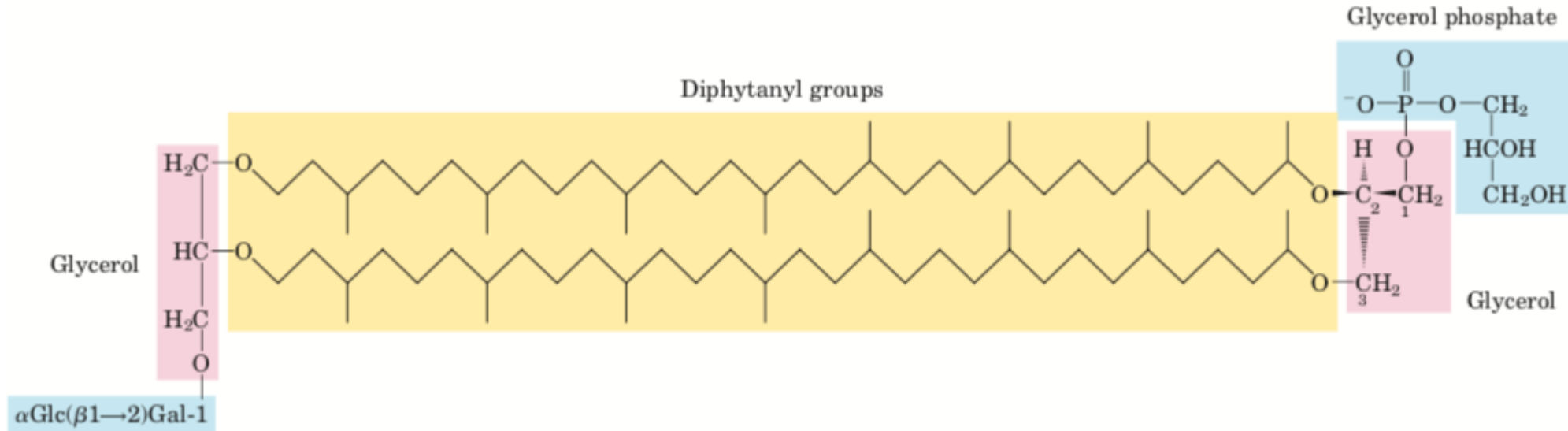


FIGURE 10-11 A typical membrane lipid of archaeobacteria. In this

acid typically found in the membrane lipids of eubacteria and eu-

- Arkebakteriyel lipitler, fosfolipitlerin ve sfingolipidlerin iki katı uzunluğundadır tüm yüzey zarını kaplar.
- Molekülün her iki ucunda, fosfat veya şeker kalıntılarına bağlı gliserolden oluşan bir kutup başı bulunur.
- Bu bileşiklerin genel adı olan gliseroldialkil gliserol tetraeterler
- (GDGT'ler olarak bilinir)
- Lipitlerin gliserol kısmının merkezi karbon **arkebakterilerde R konfigürasyonunda**, diğer krallıklarda ise **S konfigürasyonundadır**

Sfingolipidler Sfingozinin Türe vleridir

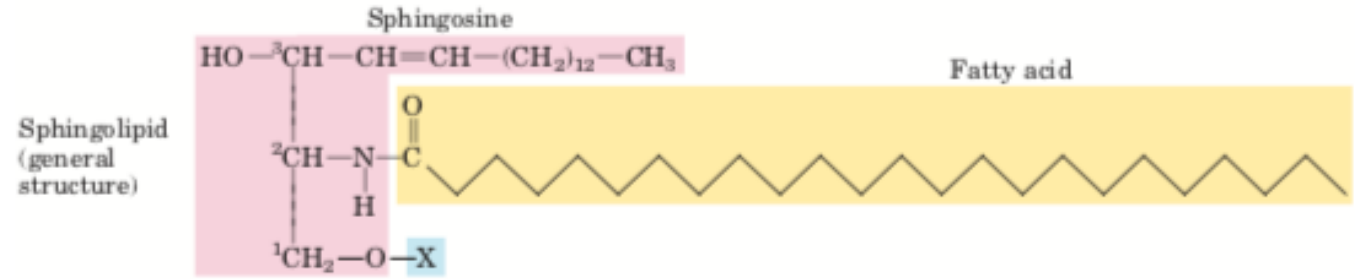
Membran lipidlerinin dördüncü büyük sınıfı sfingolipitlerdir

Bir polar baş grubu ve iki polar olmayan kuyruğu vardır,

gliserofosfolipidler ve galaktolipitlerden farklı olarak gliserol içermezler.



Johann Thudichum,
1829–1901



Name of sphingolipid	Name of X	Formula of X
Ceramide	—	—H
Sphingomyelin	Phosphocholine	$-\text{P}(=\text{O})(\text{O}^-)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$
Neutral glycolipids Glucosylcerebroside	Glucose	
Lactosylceramide (a globoside)	Di-, tri-, or tetrasaccharide	
Ganglioside GM2	Complex oligosaccharide	

- Hücre Yüzeylerindeki Sfingolipidler Biyolojik Tanıma Alanlarıdır
- Sfingolipitler bir asır önce hekim-kimyacı Johann Thudichum tarafından keşfedildiğinde, **biyolojik rolleri Sfenks kadar esrarengiz** görünüyordu ve bu nedenle onlara bu adı vermişti.
- İnsanlarda hücresel membranlarda en az 60 farklı sfingolipid tanımlanmıştır.
- Bunların birçoğu özellikle nöronların plazma membranlarında belirgindir ve bazıları hücre yüzeyinde tanınma bölgeleridir,
- Belirli sfingolipitlerin karbonhidrat kısımları insan kan gruplarını tanımlamada kullanılır

Steroller

Çoğu ökaryotik hücrenin zarlarında bulunan yapısal lipitlerdir.

Membran lipitlerinin bu beşinci grubunun karakteristik yapısı:

üçü altı karbonlu ve biri beş karbonlu olmak üzere dört kaynaşmış halkadan oluşan steroid çekirdeğidir

Steroid çekirdeği neredeyse düzlemseldir ve nispeten katıdır; kaynaşmış halkalar COC bağları etrafında dönmeye izin vermez.

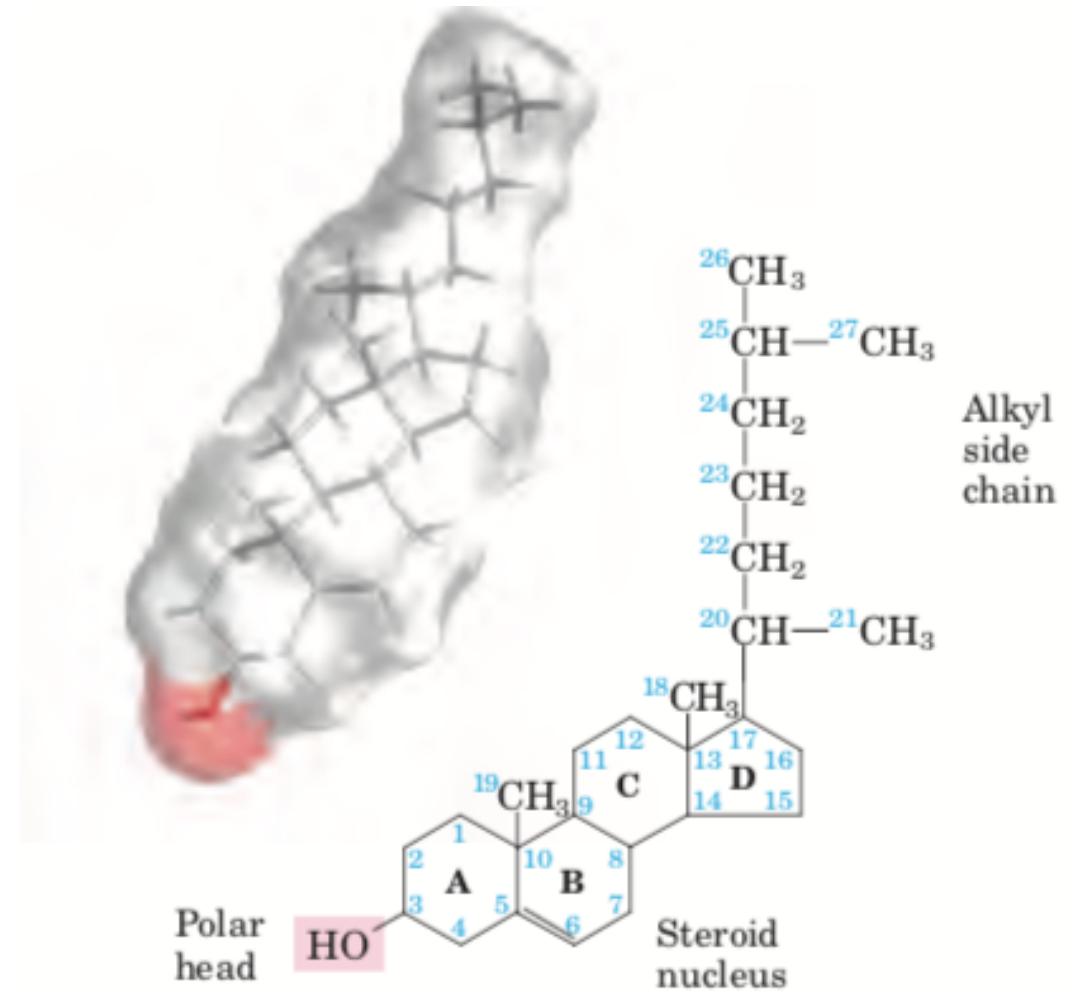


FIGURE 10-16 Cholesterol. The stick structure of cholesterol is visi-

- Hayvan dokularındaki kolesretol ana sterollerden biridir,
- amfipatiktir; polar bir baş grubu (C-3'teki hidroksil grubu) ve polar olmayan bir hidrokarbon gövdesi (steroid çekirdeği ve C-17'deki hidrokarbon yan zinciri) ile yaklaşık olarak uzatılmış formunda 16 karbonlu bir yağ asidir

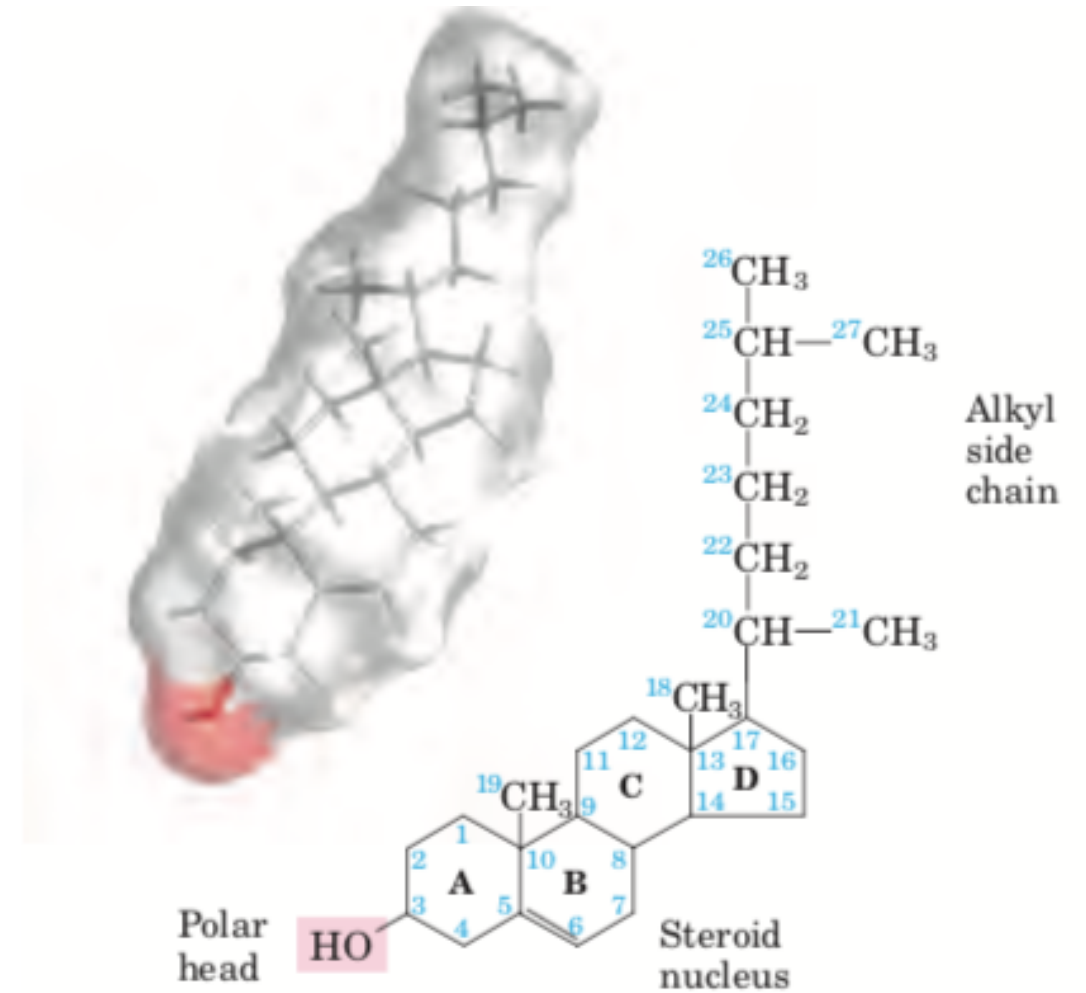
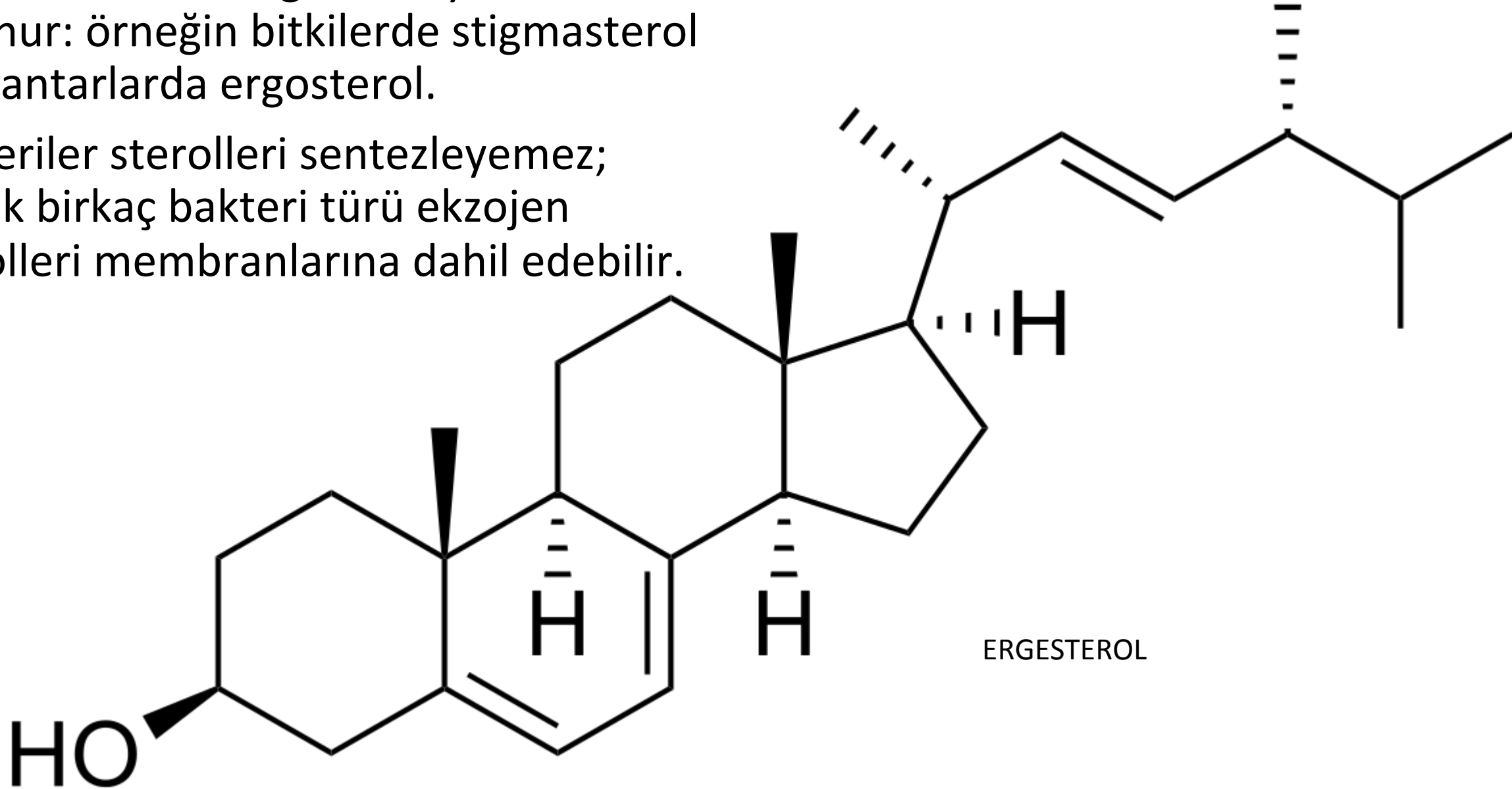


FIGURE 10-16 Cholesterol. The stick structure of cholesterol is visi-

- Benzer steroller diğ er  karyotlarda da bulunur:  rneğ in bitkilerde stigmasterol ve mantarlarda ergosterol.
- Bakteriler sterollerini sentezleyemez; Ancak birkaç bakteri t r  ekzojen sterollerini membranlarına dahil edebilir.



Membran bileşenleri olarak rollerine ek olarak steroller, spesifik biyolojik aktivitelere sahip çeşitli ürünler için **öncü** olarak görev yapar.

Safra asitleri kolesterolün polar türevleridir;

Diyetteki yağları emülsifiye ederek sindirim lipazları için daha kolay erişilebilir hale getirir.

Steroid hormonları, gen ifadesini düzenleyen güçlü biyolojik sinyallerdir

Sterollerden türetilen steroid hormonları, seks hormonları gibi güçlü biyolojik sinyaller olarak görev yapar..