

## 5- LİPIDLER

### 5.1- GENEL BAKIŞ.

#### 5.1.1- ÖNEMİ.

Lipidler, karbonhidratlar ve proteinlerle birlikte doğada ve organizmada bulunan ve nicel yönden en büyük önemi taşıyan organik maddelerin bir grubudur.

Yedek enerjinin organizmada büyük oranda depolanmasını sağlarlar. Daha ileride metabolizma konularında göreceğimiz gibi, alınan gıda maddelerinin özellikle karbonhidratların fazlası yağlara çevrilerek depolanır. Başka bir deyişle, organizmaya alınan gıda maddelerinin kalorisi, sarfedilen kalorigen çok ise lipidler halinde depo edilirler. Enerji gereksinimi olunca da kullanılırlar.

Lipidler, organizmada başlıca aşağıdaki şu fonksiyonları yerine getirirler.

- 1- Hücre membranlarında yapı taşı olarak bulunurlar,
- 2- Metabolizma için gerekli hücresel yakıt maddesi olarak depo edilirler.
- 3- Metabolizma için gerekli yakıtın taşınabilir şeklini oluştururlar.
- 4- Böcekler ve bakterilerin hücre duvarlarını, bazı bitki yaprakları ve cilt için koruyucu madde olarak görev yaparlar.

Bunları dışında lipidlerin canlılarda cilt altı izolasyon maddesi ve önemli iç organlara destek olmak koruyuculuk yapmak gibide görevleri vardır.

Lipidler organizmaya büyük oranda dışarıdan alınırlar. Az bir kısımda doğrudan doğruya organizmada sentez edilebilir.

### 5.1.2- ORGANİZMADA BULUNUŞU.

Çeşitli hayvansal dokularda lipid'lerin yayılışı büyük farklılıklar gösterir. Depo görevi görmeyen dokulardaki lipid oranı düşüktür. Böyle dokulardan, embriyonal dokuda % 1-2, sperma, yumurta ve beyin dokusunda % 7,5-30 oranında lipid bulunur.

Depo görevi gören dokulardan, deri altı dokusu, mezenterik doku, böbrek v.s.gibi organların etrafını çeviren yağ dokusu ve kemik iliğinde lipid oranı % 90 gibi büyük oranlara ulaşır.

Depo dokulardaki lipidlerin tamamına yakını **trigliseritler** yani **yağlar** oluşturur. Buna karşılık diğer dokulardaki lipidler daha çok **fosfolipid, sterol glikolipid** yapısındadır.

### 5.1.3- TANIMI.

Lipidleri tanımlamak ve tarif edebilmek diğer organik maddeler olan karbonhidratlar ve proteinler kadar kolay değildir. Çok değişik yapıda bir çok madde lipidler sınıfı içinde anılırlar. Karbonhidratlar'ın yapı taşı monosakkaritler, protein'lerin ise amino asitlerdir. Lipidlerde ise bu anlamda bir yapı taşı yoktur. Ancak lipidler için ortak nokta yağ asitleridir. Tüm lipidler yağ asidi taşımazlar ama lipid'ler sınıfından kabul edilebilmeleri için en azından yağ asitleri ile esterleşebilir karakterde olmaları gerekir. Lipidlere genel anlamda **yağlar** da denir. Ama lipidlerin sınıflandırılması içinde yağlar sınıfı da bulunur.

Lipidleri tarif edebilmek için bir çok tanımlar yapılmıştır ama **Bloor**'un ki en çok tercih edilenidir. Buna göre bir maddeye lipid diyebilmek için şu 3 özelliği taşıması gerekir.

1-Suda erimez, eter, kloform, benzen ve aseton gibi yağ eriticilerde eriyebilir nitelikte olmalıdır.

2-Canlı organizma tarafından kullanılabilir yapıda olmalıdır.

3-Yağ asitlerinin esterleri ya da yağ asitleri ile esterleşebilir özellikte olmalıdır.

Görüldüğü gibi bu üç özellik arasında, bu maddenin kimyasal yapısını belirleyecek bir özellik yoktur. Onun içinde kimyasal yapı olarak çok farklı olan terpen'ler, steroid'ler gibi maddeler hep lipid olarak anılırlar.

### 5.1.4- SINIFLANDIRILMASI.

Tablo 73'de verilen sınıflandırma lipidler için en yaygın kullanılan sınıflandırmadır. Aynı tarifinde olduğu gibi sınıflandırılması konusunda da bilim adamları arasında görüş farklılıkları bulunmaktadır. Çok değişik maddelerin lipid karakterinde olması nedeniyle bu durum son derece doğaldır.

Şimdi bu sınıflandırmada ki grupları teker teker inceleyeceğiz.

## LİPİD'LERİN SAHİP OLMASI GEREKLİ 3 ÖNEMLİ NİTELİK

1. Suda çözülmezler, eter, kloroform, benzen aseton gibi yağ eriticilerde çözülürler.
2. Yağ asitlerinin esteridirler ya da yağ asitleriyle esterleşebilirler.
3. Canlı organizma tarafından kullanılabilirler.

*Tablo 72- Lipid'lerin 3 önemli özelliği.*

LİPİDLERİN SINIFLANDIRMASI	
<b>I- YAĞ ASİTLERİ</b>	
<b>II- GLİSERİN TAŞIYAN LİPİDLER</b>	<b>III- GLİSERİN TAŞIMAYAN LİPİDLER</b>
A- NÖTRAL YAĞLAR 1-Mono-, di-, ve trigliseritler. 2-Gliserin eterler. 3-Glikozilgliserinler. B- FOSFOGLİSERİDLER 1-Fosfotidler. 2-Difosfatidilgliserinler ve fosfoinozitidler.	A- SFİNGOLİPİDLER 1-Seramidler. 2-Sfingomiyelinler. 3-Glikosfingolipidler. B- ALİFATİK ALKOLLER ve MUMLAR C- TERPENLER D- STEROİDLER
<b>IV- DİĞER SINIF BİLEŞİKLERE BAĞLI LİPİDLER</b>	
A- LİPOPROTEİNLER B- PROTEOLİPİDLER C- FOSFATİDOPEPTİDLER D- LİPO - AMİNO ASİTLER E- LİPOPOLİSAKKARİTLER	

*Tablo 73- Lipidlerin sınıflandırılması.*

## 5.2- YAĞ ASİTLERİ.

Lipidleri tarif ederken anlattığımız gibi, lipidlerin en önemli 3 özelliğinden birisi, yağ asitleri ile esterleşmiş halde bulunması ya da esterleşebilir nitelikte olmasıdır. Onun için bir yerde lipid deyince akla hemen yağ asitleri gelir ya da gelmelidir.

Doğada bulunan yağ asitleri düz zincirli olup, genellikle çift sayıda karbon atomuna sahiptirler. Ancak tek sayıda karbon atomu taşıyan yağ asitleride bulunur. Genellikle taşıdıkları karbon sayısı 2-34 arasında değişir.

Yağ asitleri monokarboksilik asitlerdir. Yani zincirlerinde tek bir karboksil grubu (COOH) yer alır. Yine yapıları içerisinde çift bağa sahip olabilirler. Birden fazla çift bağa sahip olan yağ asitleride mevcuttur. Yağ asitleri çift bağları doyurularak doymuş hale getirilebilirler.

Hayvansal ve bitkisel yağlarda en çok bulunan yağ asitleri ve formülleri Tablo 74'de verilmiştir. Görüldüğü gibi yağ asitleri **doymuş yağ asit**'leri ve **doymamış yağ asit**'leri olarak iki grupta incelenirler.

En basit **doymuş yağ asidi** 2 karbona sahip **asetik asit**'tir. 2, 3 ve 4 karbonlu yağ asitleri olan, **asetik asit**, **propiyonik asit** ve **bütirik asit**'te **uçucu yağ asitleri** denir. Uçucu yağ asitleri özellikle ruminantların metabolizmalarında önemli yer tutar.

Hayvansal yağlarda en çok bulunan yağ asitleri 16 karbonlu **palmitik asit** ile 18 karbonlu **stearik asit**'tir.

Doymamış yağ asitlerinden ise hayvansal yağlarda en çok bulunanları, 16 karbonlu ve 1 doymamış bağa sahip **palmitoleik asit**, 18 karbonlu ve yine 1 doymamış bağa sahip **oleik asit**, Yine 18 karbonlu ama 2 doymamış bağa sahip **linoleik asit**, ve 20 karbonlu 4 doymamış bağa sahip **arahidonik asit**'tir.

**Oleik asit** doğada en çok bulunan yağ asididir. Çoğu yağlarda bulunan yağ asitlerinin yarısından fazlası oleik asit'tir. Bir yağda % 10'dan az oleik asit bulunduğu çok enderdir. Şimdiye kadar bilinen tüm doğal yağların ve fosfolipidlerin hepsinde oleik asit saptanmıştır.

Oleik asit'ten sonra yağlarda en çok bulunan yağ asidi doymuş bir yağ asidi olan **palmitik asit**'tir. Palmitik asit çoğu yağlarda bulunan yağ asitlerinin % 15 - 50 oluşturur. Bütün yağlarda olmasa bile, çoğunda palmitik asit saptanmıştır.

Bunların dışında yağlarda en çok bulunan yağ asitleri, **miristik** ve **stearik asit**'lerdir.

Burada dikkati çeken nokta önemli yağ asitlerinin çoğunun 18 karbonlu olmasıdır.

## YAĞ ASİTLERİ

### 1. Doymuş yağ asitleri:

Asetik asit	2 karbonlu	CH <sub>3</sub> .COOH
Propiyonik asit	3 "	CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .COOH
Bütirik asit	4 "	CH <sub>3</sub> .(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .COOH
Kaproik asit	6 "	CH <sub>3</sub> .(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> .COOH
Kaprilik asit	8 "	CH <sub>3</sub> .(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> .COOH
Kaprik asit	10 "	CH <sub>3</sub> .(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> .COOH
Laurik asit	12 "	CH <sub>3</sub> .(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> .COOH
Miristik asit	14 "	CH <sub>3</sub> .(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> .COOH
Palmitik asit	16 "	CH <sub>3</sub> .(CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> .COOH
Stearik asit	18 "	CH <sub>3</sub> .(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> .COOH
Arahidik asit	20 "	CH <sub>3</sub> .(CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> .COOH
Behenik asit	22 "	CH <sub>3</sub> .(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> .COOH
Lignoserik asit	24 "	CH <sub>3</sub> .(CH <sub>2</sub> ) <sub>22</sub> .COOH
Serotik asit	26 "	CH <sub>3</sub> .(CH <sub>2</sub> ) <sub>24</sub> .COOH
Montanik asit	28 "	CH <sub>3</sub> .(CH <sub>2</sub> ) <sub>26</sub> .COOH

### 2. Doymamış yağ asitleri

Palmitoleik asit	16 karbonlu	CH <sub>3</sub> .(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> .CH = CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> .COOH
Oleik asit	18 "	CH <sub>3</sub> .(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> .CH = CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> .COOH
Vaksenik asit	18 "	CH <sub>3</sub> .(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> .CH = CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> .COOH
Linoleik asit (İki çift bağ)	18 "	CH <sub>3</sub> .(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> .CH = CH.CH <sub>2</sub> .CH = CH.(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> .COOH
Linolenik asit (Üç çift bağ)	18 "	CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .CH = CH.CH <sub>2</sub> .CH = CH.CH <sub>2</sub> .CH = CH.(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> .COOH
Arahidonik asit (Dört çift bağ)	20 "	CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .CH = CH.CH <sub>2</sub> .CH = CH.CH <sub>2</sub> .CH = CH.CH <sub>2</sub> .CH = CH.(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> .COOH

*Tablo 74- Önemli yağ asitleri.*

Yağ asitlerinin zincir içerisindeki karbon atomlarının işaretlenmesi ya sayılarla ya da Yunan alfabesine göre yapılır. Sayılarla yapılırken karboksil grubunun karbon atomu 1. karbon atomu olur ve zincirin karboksil grubundan yani kağıt üzerindeki yazılışa göre zincirin sağından başlamak üzere karbon atomları 2, 3, 4,... diye numaralandırılır.

Yunan alfabesi ile işaretlenmede ise, karboksil grubundaki karbon atomundan sonra gelen karbon atomundan başlamak üzere  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , ... şeklinde işaretlenir. Yani bu sistemde karboksil grubunun karbon atomunun bir işareti olmaz.

Tüberküloz basilinde bulunan lipidler Tablo 75'de de görüldüğü gibi kimyaca "**10- metil stearik asit**" yapısındadır. Yani karboksil grubundan başlamak üzere 10. karbon atomuna metil grubu bağlanmış stearik asittir. Buna **tüberkülo stearik asit** adı verilir.

### 5.2.1- Esansiyel yağ asitleri.

Hayvan organizması tarafından sentez edilemeyen ve dışarıdan mutlaka alınmaları gerekli yağ asitlerine **esansiyel yağ asitleri** denir. Bunlar birden fazla doymamış bağa sahip **linoleik linolenik asit** ve **arahidonik asit**'lerdir. Hayvansal organizma ancak bir tek çift bağ yapabilme yeteneğindedir. Onun için 2, 3, 4 çift bağlı yağ asitlerini sentez edemez. Bu yağ asitlerinin organizmaya yeterli miktarlarda alınamaması hallerinde, büyüme durur, ciltte dermatitis oluşur. Böbreklerde harabiyet ve kan işeme görülür. Esansiyel yağ asitleri verilecek olursa bu belirtiler derhal kaybolur.

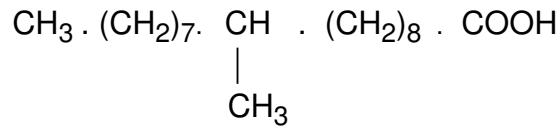
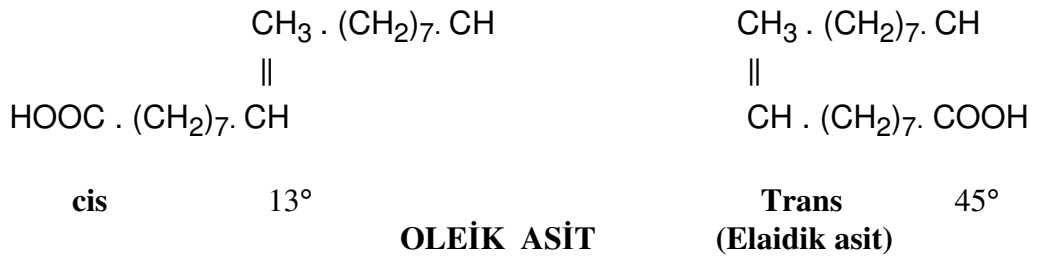
Linoleik asit, mısır yağı, yer fıstığı, pamuk yağı ve soya fasulyesi yağı gibi, tohum yağlarında, linolenik asit ise bunların dışında keten tohumu yağında bulunur. Arahidonik asit'te aynı kaynaklarda bulunur, yalnız yer fıstığı yağında daha fazla miktarda vardır.

### 5.2.2- Doymamış yağ asitlerinde izomerizm.

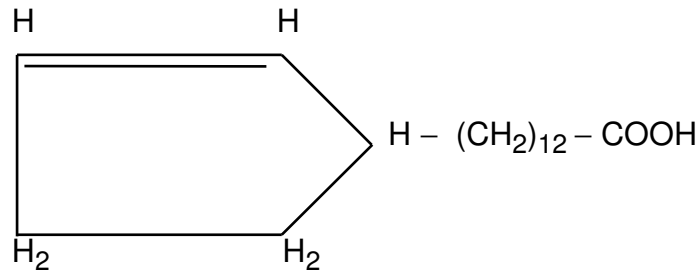
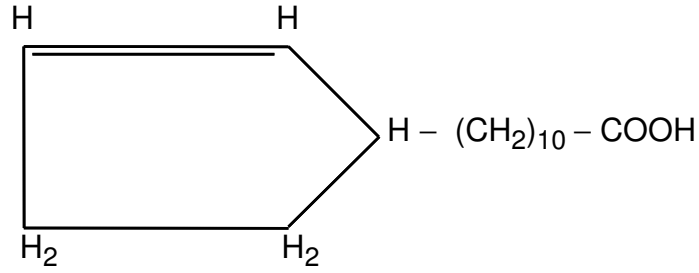
Doymamış yağ asitlerindeki çift bağın etrafındaki diziliş ile ilgili olarak **cis** ve **trans** izomer şekillenir. Buna örnek Tablo 75'de ki oleik asit'tin cis ve trans şekilleridir. Doğadaki oleik asit'tin şekli **cis** yapısındadır ve erime noktası 13° C dir. Oleik asit nitrik asitle tepkimeye sokulursa, **trans** şekli oluşur ve bunun erime noktasında 45° C dir ve **elaidik asit** adı verilir.

### 5.2.3- Siklik yağ asitleri.

Siklik yapıya sahip yağ asitleri, **hidnokarpik** ve **şolmugrik asit**'lerdir. Bunların her ikisinde asimetric karbon atomu taşıdıklarından optik aktiftirler. Şolmugra yağı ile her iki yağ asidinin etil esterleri ve sodyum tuzları **cüzzam (lepra)** tedavisinde kullanıldıklarından tıpta önemlidirler.



**TÜBERKÜLOSTEARİK ASİT (10-metil stearik asit)**



**Tablo 75- Diğer önemli yağ asitleri.**

#### *5.2.4- Yağ asitlerinin fiziksel özellikleri.*

Yağ asitlerinin fiziksel özelliklerinde karbon sayıları etkilidir. Karbon sayısı 10 (dahil)' a kadar olan tüm doymuş yağ asitleri oda ısısında sıvı ve uçucudurlar. Daha fazla karbona sahip doymuş yağ asitleri ise katıdırlar. Karbon sayısı arttıkça, başka bir deyişle zincir uzunluğu arttıkça uçuculuk özelliğide azalır.

Doymuş yağ asitlerinin erime noktaları da zincir uzunluğu arttıkça yükselir. Örneğin 12 karbonlu laurik asit 48 °C' de, 18 karbonlu stearik asit 69 °C' de erir.

2 - 4 karbonlu, asetik, propiyonik ve bütirik asitler her oranda su ile karışmalarına karşılık, karbon sayısı arttıkça suyla karışma yetenekleri azalır. Karbon sayısı 10'dan fazla olan doymuş yağ asitleri suda hiç erimezler.

Doymamış yağ asitlerinin tamamı oda ısısında sıvıdırlar. Suda erimezler, uçucu değildirler.

Yağ asitlerini çoğu, sıcak alkol, eter, benzol ve kloroformda erirler.

#### *5.2.5- Yağ asitlerinin kimyasal özellikleri.*

##### 5.2.5.1- Tuz Oluşumu.

6 karbonludan yüksek yağ asitlerinin metallere yaptığı tuzlara **sabun** denir. Sodyum ve potasyum sabunları suda çözüldüğü halde, diğer metal sabunları suda çözülmezler. Bu nedenle de sodyum ve potasyum sabunları temizleyici özelliğe sahip olmalarına rağmen diğerleri temizleyici özellik göstermezler.

Yine doymamış yağ asitlerinin sabunları, doymuş yağ asiti sabunlarına göre suda ve alkolde daha fazla çözülür.

Potasyum sabunlarının suda çözülme yeteneği sodyum sabunları ile karşılaştırıldığında daha fazladır.

Uzun zincirli yağ asitlerinin, örneğin, palmitik, stearik ve oleik asitin, potasyum tuzları yumuşak kıvamdadır ve suda çok kolaylıkla çözülür. Bunlara ticarete **arap sabunu** adı verilir.

Piyasada satılan ticari sabunlar ise aynı yağ asitlerinin sodyum tuzlarıdır.

Uzun zincirli yağ asitlerinin kalsiyum sabunları, **motor yağları**'nın katımında bulunur.

Alüminyum sabunları ise, dayanıklı jeller oluşturduklarından **endüstride** kullanım alanı bulmuştur.

Kurşun'un doymuş yağ asitleriyle yaptığı tuzlar eter ve alkolde çözülmediği halde, doymamış yağ asitleriyle yaptığı tuzlar çözülürler. Bu özelliklerinden yararlanılarak, bir karışımda bulunan doymuş ve doymamış yağ asitlerini birbirinden ayırmak mümkün olabilir.



<b><u>Doymuş yağ asitleri:</u></b>													
<b>Karbon sayıları →</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>6</b>	<b>8</b>	<b>10</b>	<b>12</b>	<b>14</b>	<b>16</b>	<b>18</b>	<b>20</b>	<b>22</b>	<b>24</b>
Sıvı	+	+	+	+	+	+							
Uçucu	+	+	+	+	+	+							
Katı							+	+	+	+	+	+	+
Erime noktası °C							48	54	63	69	75	80	84
Suda erime yeteneği	+	+	+	→ Azalır			-	-	-	-	-	-	-
<b><u>Doymamış yağ asitleri:</u></b>													
	Sıvı			Uçucu			Suda erime yeteneği			Erime noktası			
Oleik asit	+			-			-			13			
Vaksenik asit	+			-			-			44			
Linoleik asit	+			-			-			- 5			
Linolenik asit	+			-			-			- 10			
Arahidonik asit	+			-			-			- 50			

*Tablo 76- Yağ asitlerinin fiziksel özellikleri*

<b><i>TUZ OLUŞUMU</i></b>	
<b><u>Sabun:</u></b> 6 karbondan yüksek yağ asitlerinin metallerle yaptıkları tuzlara <b>sabun</b> denir.	
<b><u>ÖZELLİĞİ</u></b>	<u>Na ve K sabunları</u> , .....suda erir .....temizleyicidir <u>Diğer sabunlar</u> , .....suda erimez ..... temizleyici değildir
	<u>Suda ve alkolde erime yeteneği:</u> K sabunları > Na sabunları Doymamış yağ asiti sabunu > Doymuş yağ asiti sabunu
	<u>Ticari sabunlar</u> , palmitik, stearik ve oleik asidin Na tuzudur.
	Doymamış yağ asitlerinin Pb tuzları alkol ve eterde ERİR. Doymuş yağ asitlerinin Pb tuzları alkol ve eterde ERİMEZ.

*Tablo 77- Yağ asitlerinin kimyasal özellikleri. 1- Tuz oluşumu.*

#### 5.2.5.2- Deterjan Oluşumu.

Deterjanlar da yağ asitlerinin tuzlarıdır. Sabunların asit ortamlarda bozulmaları ve sert sularda çözünmeyen toprak alkali sabunlarına dönüşmeleri kullanma alanlarını sınırlamaktadır. Bu sakıncaları ortadan kaldıracak çalışmalar sonucunda **deterjan** adı verilen temizleyici maddeler geliştirilmiştir.

Deterjanlar, yağ asitlerinin, yüksek alkollerinin sülfirik asit esterlerinin metal tuzlarıdır.

Yağ asitlerinin karboksil grupları, 320 ° C de ve 200 atmosfer basınç altında hidrojen ile tepkimeye sokulmak suretiyle karşılıkları olan **yüksek alkollere** indirgenir.

Yağ asitlerinin indirgenmesi sonucu elde edilen bu yüksek alkoller, tüten sülfirik asitle tepkimeye sokulursa, **sülfirik asit esterleri** meydana gelir.

Bu sülfirik asit tuzları, örneğin sodyum tuzları çok iyi temizleyici maddelerdir. Temizleme işlemlerinde adi sabun yerine kullanılırlar. İşte bunlara **deterjanlar** adı verilir.

Deterjanların kalsiyum ve magnezyum ile oluşturdukları tuzlar suda çözündükleri için sert sular ile de kullanılabilirler. Öte yandan, sülfirik asit esterleri olamaları nedeni ile asit ortamlarda bile parçalanmazlar. Bunun için de sabunlara nazaran çok daha temizleyicidirler.

Deterjanlara ait formül ve bilgiler Tablo 78' de gösterilmiştir.

Ancak bu kolay parçalanmama özellikleri, doğa için büyük bir tehlike arz etmektedir. Aşırı kulanma sonucu denizlere taşınan deterjan artıkları, buna bağlı olarak birikmekte ve denizlerin kirlenmesine neden olmaktadır.

#### 5.2.5.3- Çift Bağa ait Özellikler.

Çift bağlar doymamış yağ asitlerinin kimyasal özelliklerini çok artırır ve yukarıdaki özelliklere ek olarak çift bağa has kimyasal nitelikler gösterirler. Bunlar aşağıda sırasıyla anlatılmıştır.

##### **A.Hidrojenleme.**

Doymamış yağ asitlerinin yapısında yer alan **etilen bağı** ( $-\text{CH} = \text{CH} -$ ) kolaylıkla H' le doyurulabilir. Burada iki hidrojen çift bağa girer ve doymamış yağ asidi doymuş hale geçer.

Tablo 79' da bu olay için verilen örnekte, oleik asit'ten, stearik asit'in oluşumunu görüyorsunuz.

Bu olaya doymamış yağ asitlerinin **hidrojenlenmesi** veya **hidrojenizasyonu** adı verilir.

<p><b>DETERJAN OLUŞUMU</b></p> <p>Yağ asitlerinin, indirgenme ürünleri, yüksek alkollerinin sülfürik asit esterlerinin metallerle (Na, K, Ca, Mg gibi) yaptıkları tuzlardır.</p>	
<p><b><u>OLUŞUM FORMÜLÜ:</u></b></p> $\begin{array}{ccc} \text{R. COOH} + 2 \text{H}_2 & \longrightarrow & \text{R. CH}_2\text{—OH} + \text{H}_2\text{O} \\ \text{yağ asidi} & & \text{yüksek alkol} \end{array}$ $\begin{array}{ccc} \text{R. CH}_2\text{—OH} + \text{HO.SO}_3\text{H} & \longrightarrow & \text{R—CH}_2\text{—O—SO}_3\text{—H} + \text{H}_2\text{O} \\ & & \text{sülfürik asit ester} \end{array}$	
<p><b>ÖZELLİĞİ</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Yüksek alkollerin Na tuzlarıdır.</li> <li>• Ca ve Mg tuzlarının temizleme yeteneği daha çoktur.</li> <li>• Sülfürik asit esterleri oldukları için, bunların tuzlarının asit çözeltilerde parçalanmamaları nedeni ile üstün temizleyici maddelerdir.</li> <li>• Ancak asitle dahi parçalanmamaları doğada birikmelerine ve bu nedenle çevre kirliliğine sebep olmaktadır.</li> </ul>

*Tablo 78- Yağ asitlerinin kimyasal özellikleri 2- Deterjan oluşumu.*

<p><b>HİDROJENLEME</b></p> <p>Doymamış yağ asitlerinin, yapısında yer alan etilen bağının Hidrojen ile doyurulması olayıdır.</p>	
<p><b><u>OLUŞUM FORMÜLÜ:</u></b></p> $\begin{array}{ccc} \text{CH}_3\text{.(CH}_2\text{)}_7\text{.CH = CH. (CH}_2\text{)}_7\text{.COOH} + \text{H}_2 & \longrightarrow & \text{CH}_3\text{.(CH}_2\text{)}_{16}\text{.COOH} \\ \text{oleik asit} & & \text{stearik asit} \end{array}$	
<p><b>ÖZELLİĞİ</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bu şekilde doymamış yağ asitlerinin doymuş şekilleri oluşur. Örneğin oleik asit'in hidrojenlenmesiyle, stearik asit meydana gelir.</li> </ul>

*Tablo 79- Yağ asitlerinin kimyasal özellikleri. 3- Çift bağların hidrojenlenmesi.*

### **B.Oksitlenme.**

Doymamış yağ asitlerinin çift bağlarının oksitlenmesi olayıdır. Oksitlenmede kullanılan oksidan etkiye göre sonuçta da değişik ürünler meydana gelir. Bu reaksiyonlar Tablo 80'de gösterilmiştir.

Doymamış yağ asitleri, örneğin **oleik asit** oksitleyici olarak potasyum permanganat kullanıldığında ve düşük ısıda, çift bağına 2 OH grubu eklenerek **dihidroksi stearik asit** 'e dönüşür.

Oksidasyon ilerler ve ısı 30° C'ye yükseltirse, molekül daha çok oksitlenir. bunun sonucu olarakta bir molekül su kaybederek, çift bağın bulunduğu yerden ikiye bölünür.

Başlangıçta oksidasyon için oleik asit kullanıldığında 9 karbonlu iki ayrı asit oluşur. Bunlar, **azelaik asit** ve **pelargonik asit**'lerdir.

Yine doymamış yağ asitleri, oksidasyon etkeni olarak ozon kullanılması halinde, çift bağa ozon eklenmesi sonu **ozonid** adı verilen türevleri verirler.

Eğer doymamış yağ asiti olarak Tablo 80'de de görüldüğü gibi oleik asit kullanılmışsa **oleik asit ozonid**'i meydana gelir.

Bu ozonid'ler **indirgen** koşullarda su alarak hidrolize olurlar ve çift bağın bulunduğu yerden parçalanarak iki aldehit molekülü oluştururlar.

Yine oleik asit kullanıldığı var sayılırsa, oluşan aldehitler, **azelaik semialdehit** ve **pelargonik aldehit**'tir.

Ozonid'ler indirgen koşullarda değilse, **oksidan** koşullarda hidrolize edilirse, bu takdirde iki asit molekülüne parçalanır.

Doymamış yağ asitlerinin moleküler O<sub>2</sub> ile oksitlenmeleri ise genel olarak çok karışıktır. Çift bağlara O<sub>2</sub> girmesi ile çeşitli, gruplar ortaya çıkar. Bunlar **peroksit**, **enodiol**, **epoksit**, **ketohidroksit** gibi gruplardır.

Bu grupların, özellikle yüksek ısı derecelerinde, parçalanmaları ile de, çoğunlukla asit ve aldehitlerden oluşan, çok çeşitli ürünler meydana gelir. Yağlarda ki acılaşıma kısmen bu tür oksidasyonun sonucudur. Ortamda serbest kalan çeşitli kimyasal maddelerden bir bölümü yağa karakteristik acımsı yağ tad ve kokusunu verirler.

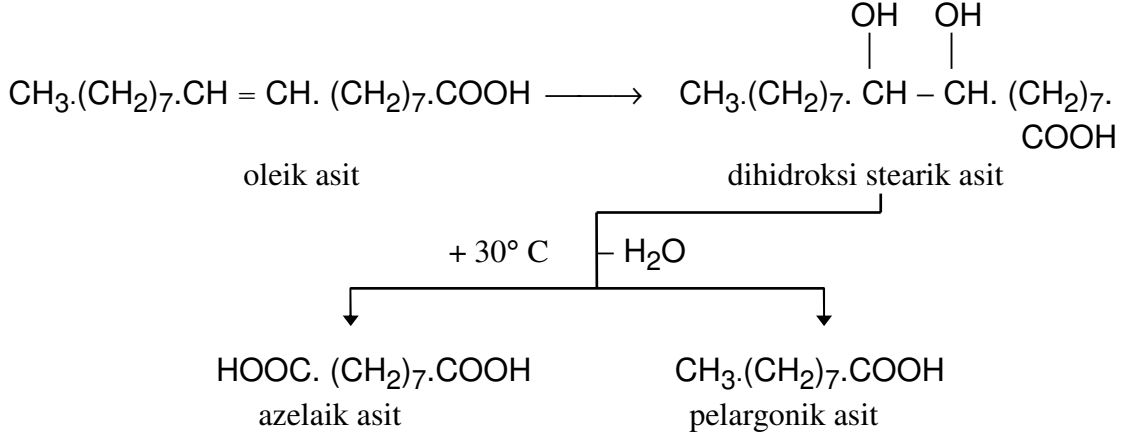
Diğer taraftan, birden fazla çift bağ kapsayan yağ asitlerinin gliserol esterleri, normalde sıvı kıvamda oldukları halde, bu çift bağlar O<sub>2</sub> ile doyurulursa katılaşırlar ve **reçineleşirler**. Yapısında bu tür yağ asitleri bulunan yağlara **kuru yağlar** denir. Bu tür kuru yağlar **Yağlı boyacılıkta** kullanılır.

## OKSİTLENME

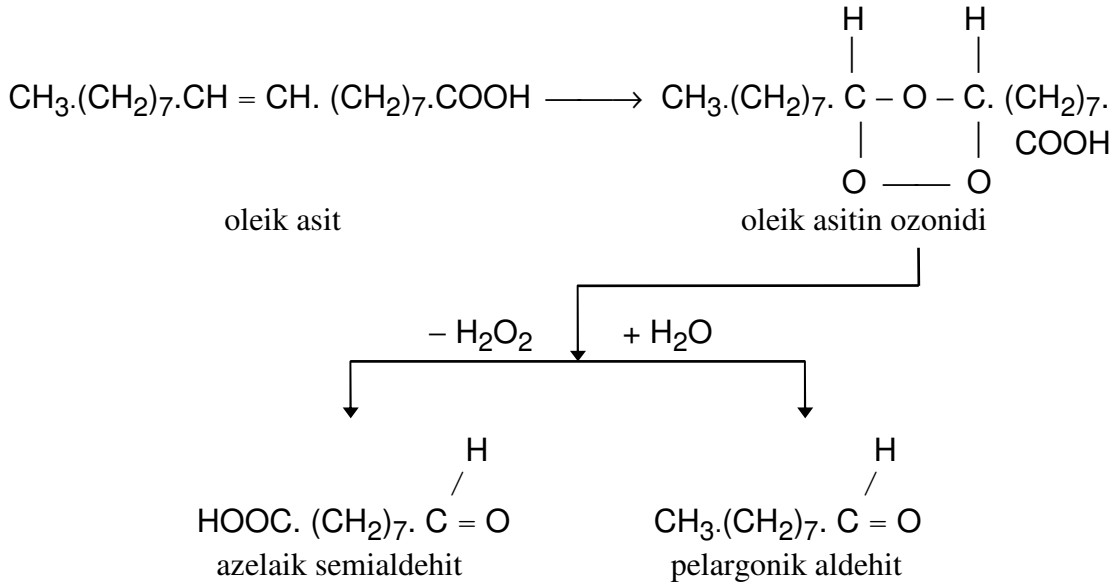
Doymamış yağ asitlerinin etilen bağlarının oksitlenmesi olayıdır.

### OLUŞUM FORMÜLÜ:

a) Oksidasyon etkeni  $\text{KMnO}_4$  ve düşük ısı olursa:



b) Oksidasyon etkeni  $\text{O}_3$  (ozon) olursa:



### ÖZELLİĞİ

- Bu reaksiyonlar yağ asitlerindeki doymamış bağların hangi karbonlar arasında olduğunu saptamaya yarar.

Tablo 80- Yağ asitlerinin kimyasal özellikleri. 4- Oksitlenme.

### **C.Halojenleme.**

Doymamış yağ asitlerinin yapısında yer alan etilen bağının Flor, Klor, Brom, İyot gibi halojenlerden biri ile doyurulması olayıdır.

Tablo 81'de olduğu gibi doymamış yağ asiti olarak oleik asit, brom ile doyurulmuşsa sonuçta **dibromostearik asit** oluşur.

Aynı şekilde yukarıda da bahsettiğimiz gibi, brom yerine klor ve iyot da kullanılabilir.

3 ile 5 arasında çift bağı bulunan yağ asitlerinin brom ile doyurulması sonucu meydana gelen türevleri çözücülerin çoğunda çözünmez. Bu özellik doymuş yağ asitlerinin ayrılmasında ve tanınmasında kullanılır.

Eğer doymamış yağ asitleri iyot'la doyurulmuşsa, yağ asitinin absorbe ettiği iyot miktarı ölçülebilir. Bununlada çift bağ sayısının veya doymamışlık derecesinin saptanması mümkün olabilir.

### **5.2.6- Yağ asitlerinin ayırım ve tanınmaları.**

Yağ asitlerinin ayırım ve tanımlarında yağ asitlerinin kimyasal özelliklerinden yararlanılır. Aslında bunlar yukarıda detaylı bir şekilde anlatıldı. Ancak konular içerisinde koybolmaması için burada tekrar toplamak istedik.

Doymuş yağ asitlerinin kurşunla yaptıkları tuzlar, alkol ve eterde erimediği halde, doymamış yağ asitlerinin kurşun ile oluşturduğu tuzlar alkol ve eterde erir. Bu şekilde doymuş ve doymamış yağ asitlerinin ayrılmaları mümkün olabilir.

Doymamış yağ asitinin, çift bağının iyotla halojenlenmesi ile absorbe ettiği iyot miktarı ölçülerek, doymamışlık derecesi hesaplanabilir.

Yine 3 ile 5 çift bağına sahip yağ asitlerini diğer yağ asitlerinden ayrılması da, 3-5 çift bağına sahip yağ asitlerinin brom ile oluşturduğu türevlerin çözücülerin çoğunda çözünmemesiyle olur.

Doymamış yağ asitlerinin oksidan etkilerle oksidasyonu sonucu ikiye bölünmesiyle de yağ asitindeki çift bağın kaçınıcı karbonlar arasında olduğunun saptanması mümkün olur.

### **5.2.7- Yağ asitlerinin doğal dağılımları.**

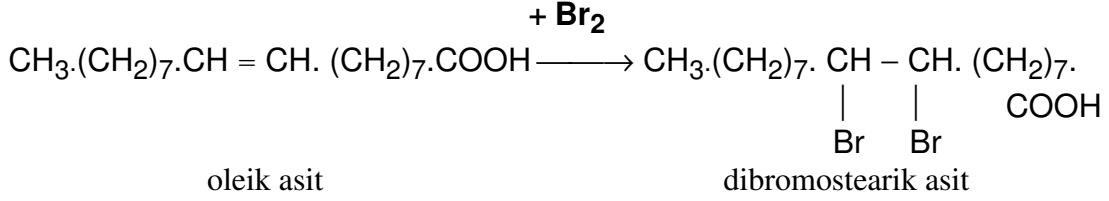
Hayvanlarda ki **depo yağlarını** çoğunlukla **palmitik** ve **oleik asitler** oluşturur. Daha az olarakta stearik asit bulunur. **Süt**'te ki yağ asitleri ise, yukarıdaki yağ asitlerinin yanında 4-10 karbonlu uçucu yağ asitleridir.

**Suda yaşayan hayvanların** yağ asitlerinin çoğunu doymamış yağ asitleri oluşturur. Özellikle **palmiooleik asit** en fazla bulunanıdır. Meyvalardan elde edilen yağlarda ise en çok **palmitik ve oleik asitler** daha az olarakta **linolenik asit** saptanmıştır. Tohum yağları ise palmitik asit yönünden zengindirler.

## HALOJENLEME

Doymamış yağ asitlerinin yapısında yer alan etilen bağının F, Cl, I, Br gibi halojenlerden birisi ile doyurulması olayıdır.

### OLUŞUM FORMÜLÜ:



### ÖZELLİĞİ

- 3 ile 5 doymamış bağı bulunan doymamış yağ asitlerinin brom ile oluşturduğu türevler, çözeltilerin çoğunda çözünmez. Bu özellik yağ asitlerinin tanınmasında ve ayrılmasında kullanılır.
- Doymamış bir yağ asidinin absorbe ettiği iyot miktarı ölçülerek çift bağ sayısı saptanabilir.

*Tablo 81- Yağ asitlerinin kimyasal özellikleri. 5- Halojenleme.*

## YAĞ ASİTLERİNİN KİMYASAL ÖZELLİKLERİNDEN PRATİKTE YARARLANMA

### A-Doymuş, doymamış yağ asitlerinin tanınması:

- Doymuş yağ asitlerinin Pb ile yaptıkları tuzlar alkol ve eterde ERİMEZ, Buna karşılık doymamış yağ asitlerinin Pb ile yaptıkları tuzlar alkol ve eterde ERİRLER.

### B-Doymamışlık derecesinin belirlenmesi:

- 3-5 çift bağına sahip yağ asitlerinin Brom ile halojenlenmesi sonucu oluşan brom türevleri çoğu çözücülerde ÇÖZÜNMEZ.
- Doymamış bir yağ asidinin iyot ile halojenlenmesi sonucu absorbe edilen iyodun ölçülmesiyle, yağ asidinin doymamışlık derecesi saptanabilir.

### C-Doymamış yağ asitlerindeki çift bağın yerinin tesbiti.

- Doymamış yağ asitlerinin oksidan etkilerle oksidasyonu sonucu ikiye bölünmesi ile yağ asidinin çift bağının yeri saptanabilir.

*Tablo 82- Yağ asitlerinin ayırım ve tanınmaları.*

### 5.3- GLİSERİN TAŞIYAN LİPİDLER.

#### 5.3.1- Gliserin.

Lipidlerin ikinci grubunu gliserin taşıyan lipidler oluşturduğuna göre önce gliserini kısaca tanımak doğru olacaktır. Gliserin'in diğer adı da **gliserol**'dür. Tatlı, kıvamlı, sıvı karakterde üç değerli bir alkoldür. Formülünü ve özelliklerini Tablo 83'den takip edebilirsiniz.

Gliserin su ve etil alkolle her oranda karışabilir. Eter, kloroform ve benzolde erimez. Hafif alkalik ortamda demir tuzlarının katalitik etkisi altında hidrojen peroksit ile oksitlenirse **gliser aldehit** ve **dihidroksi aseton** karışımı meydana gelir.

Gliser aldehit ve dihidroksi aseton'u monosakkarit -lerden hatırlayacaksınız. Gliser aldehit aldoz yapısında, dihidroksi aseton ketoz yapısında üç karbonlu indirgen özelliğe sahip monosakkaritlerdir.

Gliserin  $\text{KHSO}_4$  veya  $\text{P}_2\text{O}_5$  gibi dehidre edici bir madde ile ısıtılırsa, **akrolein** meydana gelir. Akrolein burnu iğneleyici bir kokuya sahiptir.

Öte yandan gliserol bir çok maddeler için çok iyi bir çözücüdür. Su çekiçi ve nemlendirici özelliğe sahip olması nedeniyle **kozmetik** ve **ilaç** yapımında aranılan bir maddedir. Bazı patlayıcı maddelerin örneğin, **nitrogliserin**'in üretiminde kullanılır. Hayvanlar için zehirli bir madde olmadığı gibi, kolaylıkla da ütilize edilir.

Gliserin'in üç alkol grubu  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\alpha'$  simgeleri ile ya da 1, 2 ve 3 rakamlarıyla gösterilir. Bu her iki gösterme şekli de Tablo 83'de verilmiştir.

#### 5.3.2- Nötral yağlar.

Yağ asitlerinin **gliserol**'le yaptıkları esterlerdir. Lipidlerin en yaygın sınıfını oluştururlar. Özellikle bitkilerin tohumlarında ve ceviz, fındık v.s de bol miktarda bulunurlar ve yedek gıda görevi görürler. Bitkisel yağlar arasında, zeytin yağı, pamuk tohumu , keten tohumu yağı (bezir yağı), hindistan cevizi, yer fıstığı, soya fasulyesi ve haşhaş yağlarını en önemlileridir.

Tüm hayvansal dokularda, az veya çok miktarda yağlar bulunur. Yağ depoları hayvansal organizmada üç önemli fizyolojik fonksiyona sahiptir.

Yedek besin maddesidir.

Vucuttan ısı kaybına karşı izolatör olarak görev alır.

İç organların dışarıya karşı korunmasında yastık görevi görür.



<b>GLİSERİN</b>	
<b>Gliserol</b> adı da verilen gliserin, tatlı, kıvamlı bir sıvıdır.	
$  \begin{array}{c}  \text{H}_2 - \overset{1}{\text{C}} - \text{OH} \\    \\  2 \text{ H} - \overset{2}{\text{C}} - \text{OH} \\    \\  \text{H}_2 - \overset{3}{\text{C}} - \text{OH} \\  \text{gliserin (gliserol)} \\  (\text{T.83-1})  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  \text{H} - \text{C} = \text{O} \\    \\  \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\    \\  \text{H}_2 - \text{C} - \text{OH} \\  \text{gliseraldehit} \\  (\text{T.83-2})  \end{array}  $
$  \begin{array}{c}  \text{H}_2 - \overset{1}{\text{C}} - \text{OH} \\    \\  \text{H} - \overset{2}{\text{C}} - \text{OH} \\    \\  \text{H}_2 - \overset{3}{\text{C}} - \text{OH} \\  \text{gliserin (gliserol)} \\  (\text{T.83-1})  \end{array}  \xrightarrow{+2 \text{ O}}  \begin{array}{c}  \text{H} - \text{C} = \text{O} \\    \\  \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\    \\  \text{H}_2 - \text{C} - \text{OH} \\  \text{gliseraldehit} \\  (\text{T.83-2})  \end{array}  +  \begin{array}{c}  \text{H}_2 - \text{C} - \text{OH} \\    \\  \text{C} = \text{O} \\    \\  \text{H}_2 - \text{C} - \text{OH} \\  \text{dihidroksiaseton} \\  (\text{T.83-3})  \end{array}  + \text{H}_2\text{O}  $	
$  \begin{array}{c}  \text{H}_2 - \overset{\alpha}{\text{C}} - \text{OH} \\    \\  \text{H} - \overset{\beta}{\text{C}} - \text{OH} \\    \\  \text{H}_2 - \overset{\alpha'}{\text{C}} - \text{OH} \\  \text{gliserin} \\  (\text{T.83-4})  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  \text{H} - \text{C} = \text{O} \\    \\  \text{CH} \\     \\  \text{CH}_2 \\  \text{akrolein} \\  (\text{T.83-5})  \end{array}  + \text{H}_2\text{O}  $
<b>ÖZELLİĞİ</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Yağ asitleri ile esterleşerek <b>yağ</b>ları oluşturur.</li> <li>• Su tutucu ve nemlendirici bir madde olduğundan, <b>kozmetik</b> ve <b>ilaç</b> yapımında yaygın olarak kullanılır.</li> <li>• Patlayıcı bir madde olan <b>nitrogliserinin</b> yapımında kullanılır.</li> <li>• Hayvanlar tarafından kolaylıkla kullanılır.</li> </ul>

*Tablo 83- Gliserin (Gliserol).*

<b>DEPO YAĞLARININ FİZYOLOJİK FONKSİYONLARI</b>
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Yedek besin maddesidirler.</li> <li>2. Vucuttan ısı kaybına karşı izolatör olarak görev alır.</li> <li>3. İç organların dışarıya karşı korunmasında yastık görevi görür.</li> </ol>

*Tablo 84- Depo yağlarının organizmadaki üç önemli fizyolojik fonksiyonu.*

### 5.3.3-mono-, di- ve tri gliseridler.

Gliserinin bir alkol grubu bir molekül yağ asiti ile esterleşirse **monogliserid** meydana gelir. Buna ait yapı ve formülü Tablo 85 'de T.85-1'de görmekteyiz. T.85-2'de ise **digliserid** görülmektedir. Bunda da gliserinin iki alkol grubu, iki molekül yağ asiti ile esterleşmiştir. T.85-3'de görüldüğü gibi, gliserin'in üç alkol grubu da üç yağ asiti ile esterleşirse **trigliserid**'ler meydana gelir.

Tabloda yağ asitleri **R** ile simgelenmişlerdir. Bundan sonra bir çok formülde grupları simgelemede R harfi kullanılacaktır.

Genelde yağların yapısı trigliserid biçimindedir. Hatta çoğu kez yağlar için **trigliserit** terimi kullanılır.

### 5.3.4- Yağların kimyasal bileşimleri.

Gerek hayvansal yağlar, gerekse bitkisel yağlar, yağ asitlerinin gliserin ile oluşturdukları oldukça kompleks esterlerdir. Bu esterlere **gliserid** adı verilir.

Çeşitli kaynaklardan gelen yağları oluşturan gliserid'ler farklı olduğundan bu yağlarda birbirinden farklıdır.

Yağları meydana getiren gliseridlerdeki yağ asitleri de birbirinin aynı veya farklı olabilirler. Yukarıda da belirttiğimiz gibi 1 molekül gliserine üç yağ asidi esterleşebilir.

Bu esterleşen yağ asitlerinin üçü de aynı ise **basit gliseridler** meydana gelir. Basit gliseridlerin genel formülleri Tablo 86' da T.86-1'de gösterilmiştir. T.86-3 ve T.86-5 de ise basit gliseritlere ait iki özel formül verilmiştir. Bunlardan birincisinde üç mol. stearik asit gliserinin üç alkol grubu ile esterleşmiştir. Bu şekilde oluşan trigliseride **gliseril tristearat** adı verildiği gibi, **tristearin** veya sadece **stearin** de denir. Bu üç çeşit isimlendirmeden en yaygın olarak kullanılanı sonuncusudur. Yani trigliseritleri oluşturmak için gliserolle esterleşen yağ asidinin sonuna "in" eki getirilerek yapılan isimlendirme. T.86-5'de görülen formülde ise 3 mol. oleik asit gliserolle esterleşerek basit gliseridi oluşturmuştur. Buna da **olein** adı verilir. Ayrıca yukarıdaki örneklerde olduğu gibi, **gliseril trioleat** ve **triolein** de denir.

Gliserid oluşturmak üzere gliserol'e esterleşen yağ asitleri birbirinden farklı ise, **karışık gliseridler** meydana gelir. Bir gliseridin karışık gliserid olabilmesi için taşıdığı yağ asitlerinden sadece ikisinin farklı olması dahi yeterlidir. T.86-2'de karışık gliseridlerin genel formüllerini, T.86-4 ve 6 de ise iki özel formülü görüyorsunuz. Bunlardan birincisinin de 3 farklı yağ asiti esterleşmiştir ve  $\beta$  karbon atomuna oleik asit,  $\alpha$  ve  $\alpha'$  karbon atomlarına stearik ve palmitik asitler. İkincisinde ise 2 yağ farklı yağ asitibulunmaktadır ve  $\beta$  karbon atomuna palmitik asit  $\alpha$  ve  $\alpha'$  karbon atomlarına 2 mol stearik asit esterleşmiştir. Bunların isimlendirilmelerinde sırasıyla  **$\beta$ -oleo- $\alpha$** ,  **$\alpha'$ -steeropalmitin** ve  **$\beta$ -palmitodistearin** şeklindedir.

MONO-, Dİ- ve TRİGLİSERİDLER		
$\begin{array}{c} \text{H}_2 - \alpha\text{C} - \text{O} - \text{CO} - \text{R} \\   \\ \text{H} - \beta\text{C} - \text{OH} \\   \\ \text{H}_2 - \alpha'\text{C} - \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2 - \alpha\text{C} - \text{O} - \text{CO} - \text{R} \\   \\ \text{H} - \beta\text{C} - \text{O} - \text{CO} - \text{R} \\   \\ \text{H}_2 - \alpha'\text{C} - \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2 - \alpha\text{C} - \text{O} - \text{CO} - \text{R} \\   \\ \text{H} - \beta\text{C} - \text{O} - \text{CO} - \text{R} \\   \\ \text{H}_2 - \alpha'\text{C} - \text{O} - \text{CO} - \text{R} \end{array}$
Monogliserid (T.85-1)	Digliserid (T.85-2)	Trigliserid (T.85-3)

*Tablo 85- Mono-, di, ve trigliseridler.*

GLİSERİDLER	
$\begin{array}{c} \text{H}_2 - \alpha\text{C} - \text{O} - \text{CO} - \text{R} \\   \\ \text{H}_2 - \beta\text{C} - \text{O} - \text{CO} - \text{R} \\   \\ \text{H}_2 - \alpha'\text{C} - \text{O} - \text{CO} - \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2 - \alpha\text{C} - \text{O} - \text{CO} - \text{R}_1 \\   \\ \text{H}_2 - \beta\text{C} - \text{O} - \text{CO} - \text{R}_2 \\   \\ \text{H}_2 - \alpha'\text{C} - \text{O} - \text{CO} - \text{R}_3 \end{array}$
Basit gliserid (T.86-1)	Karışık gliserid (T.86-2)
$\begin{array}{c} \text{H}_2 - \alpha\text{C} - \text{O} - \text{CO} - \text{C}_{17}\text{H}_{35} \\   \\ \text{H}_2 - \beta\text{C} - \text{O} - \text{CO} - \text{C}_{17}\text{H}_{35} \\   \\ \text{H}_2 - \alpha'\text{C} - \text{O} - \text{CO} - \text{C}_{17}\text{H}_{35} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2 - \alpha\text{C} - \text{O} - \text{CO} - \text{C}_{17}\text{H}_{35} \\   \\ \text{H}_2 - \beta\text{C} - \text{O} - \text{CO} - \text{C}_{17}\text{H}_{33} \\   \\ \text{H}_2 - \alpha'\text{C} - \text{O} - \text{CO} - \text{C}_{15}\text{H}_{31} \end{array}$
stearin (T.86-3)	$\beta$ -oleo- $\alpha$ , $\alpha'$ -stearopalmitin (T.86-4)
$\begin{array}{c} \text{H}_2 - \alpha\text{C} - \text{O} - \text{CO} - \text{C}_{17}\text{H}_{33} \\   \\ \text{H}_2 - \beta\text{C} - \text{O} - \text{CO} - \text{C}_{17}\text{H}_{33} \\   \\ \text{H}_2 - \alpha'\text{C} - \text{O} - \text{CO} - \text{C}_{17}\text{H}_{33} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2 - \alpha\text{C} - \text{O} - \text{CO} - \text{C}_{17}\text{H}_{35} \\   \\ \text{H}_2 - \beta\text{C} - \text{O} - \text{CO} - \text{C}_{15}\text{H}_{31} \\   \\ \text{H}_2 - \alpha'\text{C} - \text{O} - \text{CO} - \text{C}_{17}\text{H}_{35} \end{array}$
olein (T.86-5)	$\beta$ -palmitodistearin (T.86-6)

*Tablo 86- Gliseridler.*

### 5.3.5- Yağların fiziksel özellikleri.

Yağların fiziksel özellikleri büyük ölçüde yapılarında bulunan yağ asitleri ile ilişkilidir. Kısa zincirli yağ asitlerini taşıyan yağlar suda az da olsa çözünürler. Uzun zincirli yağ asitlerini taşıyanlar ise çözünmezler. Öte yandan tüm yağlar, eter, kloroform ve benzolde çözünürler, bunların sıcak hallerinde daha çok çözünürler. Kaynar petrol eterde hidroksilli yağ asitlerinin yağları hariç tüm yağlar çözünürler.

Yağların özgül ağırlığı, suyunkinden daha düşüktür. Onun içindirki su ve yağlar karıştırıldığında yağlar üste yer alır. "Zeytinyağ gibi üste çıkma" sözünde burdan kaynaklanır.

Yağların erime noktaları, kapsadıkları yağ asitlerinin erime noktalarından daha yüksektir.

Doymuş uzun zincirli yağ asitlerinin yer aldığı gliseridler, yüksek erime noktasına, doymamış yağ asitlerinin yer aldığı gliseridler ise düşük erime noktasına sahiptirler.

Bir yağda kısa zincirli yağ asitleri ile doymamış yağ asitlerini kapsayan gliseridler çoksa yağın ergime noktası düşük ve oda ısısında sıvı haldedir.

Yağlar normal koşullarda kıvamlarına göre, katı ve sıvı yağlar olmak üzere ikiye ayrılır. Katı yağların kıvamları ergime derecesine bağlı olmakla birlikte, katılaşma noktaları ergime noktalarına göre oldukça düşüktür.

Kısa zincirli yağ asitlerini ya da doymamış yağ asitlerini fazlaca bulunduran gliseridlerin yağları, diğer yağlara göre daha yumuşaktır.

Sıvı yağların kapsadıkları doymamış yağ asitleri hidrojenle doyurularak katılaştırılabilir. Hidrojenleştirilerek katılaştırılan yağlara **margarin** adı verilir.

Saf gliseridler, renksiz, kokusuz, tatsız maddelerdir. Bir gliserid de renk, tat ve koku varsa bunlar gliseride karışmış yabancı maddelerden ileri gelir. Örneğin tereyağına sarı rengi, karotin ve ksantofil denen bitkisel pigmentler verir.

### 5.3.6- Yağların kimyasal özellikleri.

#### 5.3.6.1-Hidrolize olmaları.

Yağlar ya yüksek basınç altında su ile, ya normal basınçta asitlerle kaynatılarak ya da belirli enzimlerin, örneğin, lipaz'ın katalitik etkisiyle hidrolize olurlar.

Bu reaksiyonda 1 molekül gliserid 3 molekül su alarak, 3 molekül yağ asiti ve 1 molekül gliserine parçalanır.

Bu olayın formülasyonu tablo 88' de gösterilmiştir.

Acılaşıma olarak bilinen yağlardaki hoş olmayan koku ve tat oluşumu, kısmen hidroliz sonucu serbest kalan yağ asitlerinden kaynaklanmaktadır.

YAĞLARIN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ											
Yağların Çözünürlükleri				soğuk			sıcak				
Yağların Taşındığı yağ asitleri	su	eter	klm	bzl.	mtl.	etl.	ast.	mtl.	etl.	ast.	kay p-e
kısa zincirli	±	+	+	+	±	±	±	+	+	+	+
uzun zincirli	-	+	+	+	±	±	±	+	+	+	+
hidroksilli	-	+	+	+	±	±	±	+	+	+	-

klm = kloroform, bzl = benzol, mtl = metanol, etl = etanol, ast = aseton, p-e = petrol eter.

**ÖZGÜL AĞIRLIĞI:**  
YAĞLAR < SU

**ERİME NOKTALARI:**  
YAĞLAR > TAŞIDIKLARI YAĞ ASİTİ  
DOYMAMIŞ YAĞ ASİTİ TAŞIYAN YAĞLARIN ↑  
DOYMUŞ YAĞ ASİTİ TAŞIYAN YAĞLARIN ↓

Tablo 87- Yağların fiziksel özellikleri.

<p><b>HİDROLİZ</b> Yağlar; 1-Yüksek basınç altında su ile, 2-Normal basınçta asitlerle kaynatılarak, 3-Belirli enzimlerin (lipaz) katalitik etkisiyle hidrolize olurlar.</p>	
<p><b>OLAYIN FORMÜLASYONU:</b></p> $  \begin{array}{c}  \text{H}_2 - \text{C} - \text{O} - \text{CO} - \text{R} \\    \\  \text{H} - \text{C} - \text{O} - \text{CO} - \text{R} \\    \\  \text{H}_2 - \text{C} - \text{O} - \text{CO} - \text{R} \\  \text{gliserid} \\  (\text{T.88-1})  \end{array}  + \text{HOH} \rightleftharpoons 3 \text{R} - \text{COOH} + \begin{array}{c}  \text{H}_2 - \text{C} - \text{OH} \\    \\  \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\    \\  \text{H}_2 - \text{C} - \text{OH} \\  \text{gliserin} \\  (\text{T.88-4})  \end{array}  $ <p style="text-align: center;">su (T.88-2)      yağ asidi (T.88-3)</p>	
<b>ÖNEMİ</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Acılaşıma olarak bilinen yağlardaki hoş olmayan koku ve tat oluşumu, kısmen hidroliz sonucu yağ asitlerinin serbest kalmasından kaynaklanır.</li> </ul>

Tablo 88- Yağların kimyasal özellikleri. 1-Hidroliz.

### 5.3.6.2- Sabunlaşma.

Yağlar, kuvvetli bazlarla kaynatılırlarsa, sabunlar ve gliserine ayrılır. Bu olaya **sabunlaşma** adı verilir. Bu reaksiyon alkol ilavesiyle hızlandırılabilir. Bu olayla ilgili formülasyon Tablo 89' da verilmiştir.

Sabunlaşma olayı sonucu oluşan sabunlar ve gliserin suda çözünür. Ortama tuz katılırsa sabunlar çökerek ayrılır.

#### **Sabunlaşma sayısı.**

Bilinen ağırlıkta bir yağın sabunlaşması için gerekli alkali miktarı hassas olarak ölçülebilir. Her bir gliserid molekülünde esterleşmiş halde 3 molekül yağ asiti, diğer bir deyişle 3 molekül asit bulunduğundan, 3 molekül baz bağlayabilir.

Bunda gliserid de bulunan yağ asitlerinin molekül büyüklüğü bir rol oynamaz. Çünkü, yağ asidinin bağlayacağı baz miktarı, yağ asidinin zincir uzunluğu ile değil, kaç adet olduğu ile ilgilidir.

Nitekim, 4 karbonlu bir yağ asiti olan **bütirik asit**'in oluşturduğu gliserid olan **bütirin** (molekül ağırlığı 302 dir) ile 18 karbonlu yağ asiti **stearik asit**'in gliseridi **stearin** (molekül ağırlığı 891 dir) aynı miktar baz bağlarlar.

Fakat belli ağırlıktaki bütirin'deki moleküllerin sayısı, aynı ağırlıktaki stearin'de moleküllerin sayısının 2,95 mislidir. ( $891/302=2,95$ ).

Bu ise 1 g. bütirin'in sabunlaşması için gerekli olan baz miktarının, 1 g. stearin'in sabunlaşması için gerekli olan baz miktarının 2,95 misli olduğunu gösterir.

**Sabunlaşma sayısı, 1 g. yağın sabunlaşması için gerekli olan mg cinsinden KOH miktarıdır.**

1 gr. stearin'in sabunlaşması için 189 mg. KOH ve 1 g. bütirin'in sabunlaşması için 557 mg. ( $189 \times 2,95$ ) KOH'e gereksinim vardır.

Buna göre, stearin'in sabunlaşma sayısı 189, bütirin'in ki 557 dir.

### 5.3.6.3- Yağlardaki yağ asitlerinin ayrılması.

Bir yağdaki yağ asitlerini tesbit etmek, o yağda bulunan gliseridleri tesbit etmekten daha kolaydır. Bu nedenle yağ sabunlaştırır. Karışım mineral asitlerle asitleştirilir. Bu asit sabundaki mineral maddeyi aldığından **serbest yağ asiti** metdana gelir.

Bu olayın formülasyonu tablo 90' da verilmiştir.

<b>SABUNLAŞMA</b>		Yağlar kuvvetli bazlarla kaynatılırsa sabunlar ile gliserine parçalanır. Bu olaya <b>sabunlaşma</b> denir.
<b><u>OLAYIN FORMÜLASYONU:</u></b>		
$\begin{array}{c} \text{H}_2 - \text{C} - \text{O} - \text{CO} - \text{C}_{17}\text{H}_{35} \\   \\ \text{H} - \text{C} - \text{O} - \text{CO} - \text{C}_{17}\text{H}_{35} \\   \\ \text{H}_2 - \text{C} - \text{O} - \text{CO} - \text{C}_{17}\text{H}_{35} \end{array}$ <p>stearin (T.89-1)</p>	$+ \text{KOH} \rightleftharpoons 3 \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO.K} +$ <p>potasyum stearat (sabun) (T.89-2)</p>	$\begin{array}{c} \text{H}_2 - \text{C} - \text{OH} \\   \\ \text{H} - \text{C} - \text{O} \\   \\ \text{H}_2 - \text{C} - \text{OH} \end{array}$ <p>gliserin (T.89-3)</p>
<b><u>SABUNLAŞMA SAYISI:</u></b>		
<ul style="list-style-type: none"> <li>1 gr. yağın sabunlaşması için gerekli olan mg. cinsinden KOH miktarına denir.</li> </ul>		
<b>ÖNEMİ</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sabunlaşma sayısından ortamda bulunan yağ asitlerinin ortalama zincir uzunluğu ile ilişkili endeksi olarak yararlanır.</li> </ul>	

*Tablo 89- Yağların kimyasal özellikleri. 2- Sabunlaşma.*

<b>YAĞ ASİTLERİNİN AYRILMASI</b>		Bir yağdaki yağ asitlerini tesbit ederek ayırma olayıdır.
<b><u>OLAYIN FORMÜLASYONU:</u></b>		
$\text{R} - \text{CO} - \text{O} - \text{Na} + \text{HCl} \longrightarrow$ <p>yağ asiti sabunu (T.90-1)</p>	$\text{R} - \text{COOH} + \text{NaCl}$ <p>serbest yağ asiti (T.90-2)</p>	
<b>ÖNEMİ</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Bu reaksiyon ile bir yağdaki yağ asitleri serbest halde ayrılabilmesi mümkün olur.</li> </ul>	

*Tablo 90- Yağların kimyasal özellikleri. 3- Yağlardaki yağ asitlerinin ayrılması.*

#### 5.3.6.4- Hidrojenlenme.

Yağlardaki yağ asitlerinin doymamış bağlarına hidrojen eklenmesi olayıdır. Örneğin olein'de bulunan çift bağlar hidrojen ile doyurulursa stearin meydana gelir. Bu reaksiyonun formülasyonu tablo 91' de gösterilmiştir.

Bu reaksiyon, çeşitli sıvı bitkisel yağlardan, **margarinlerin** elde edilmesinde kullanılır. Ticarete, pamuk tohumu yağı gibi bazı sıvı yağlardaki doymamış bağlar, hidrojen ile doyurularak mutfak yağları ve **margarinler** elde edilir.

Öte yandan, yumuşak kıvamlı bir yağ elde edilmek isteniyorsa, o zaman sıvı yağlardaki çift bağların sadece bir kısmı doyurulur.

Sıvı yağlardaki çift bağların tümü hidrojen ile doyurulursa, çok sert yağlar elde edilir. Sert yağlar sindirim ve emilim için kullanışlı yağlar değildirler.

Bundan dolayı, yemeklik yağların kısmi hidrojenlenmeye uğratılmış yumuşak yağlar olması faydalıdır.

#### 5.3.6.5- Halojenlenme.

Yağlardaki yağ asitlerinin doymamış bağlarının, klor, brom, iyot gibi halojenlerle doyurulması olayıdır.

Doymamış bağın iki ucuna birer halojen eklenir ve halojenlenmiş doymuş bir gliserid meydana gelir.

Örneğin oleinde bulunan üç çift bağdan her birine 2'şer brom atomu bağlanmakla doymuş bir gliserid olan **heksabromostearin** oluşur.

#### **iyot sayısı.**

Bir gliserid tarafından bağlanan halojenlerin miktarının hassas olarak ölçülebilmesi mümkündür. Bu şekilde yağlardaki nisbi (bağıl) doymamışlığında hesaplanabilmesi olanaklı olur. Bunun için yağlar tarafından tutulan iyot miktarı saptanır. Saptanan miktarda **iyot sayısı** adı verilir.

İyot sayısı şöyle tarif edilir:

**100 gram yağ tarafından absorbe edilen gram cinsinden iyot miktarına iyot sayısı denir.**



<b>HİDROJENLENME</b>	Yağlarda bulunan doymamış bağların, hidrojen ile doyurulması olayıdır.
<b><u>OLAYIN FORMÜLASYONU:</u></b>	
$  \begin{array}{ccc}  \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3 + \text{H}_2 & & \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CH}_3 \\    & &   \\  \text{HC}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3 + \text{H}_2 & \rightarrow & \text{HC}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CH}_3 \\    & &   \\  \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3 + \text{H}_2 & & \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CH}_3 \\  \text{olein} & & \text{stearin}  \end{array}  $	
<b>ÖNEMİ</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Yağlardaki, yağ asitlerinin doymamış bağları hidrojen ile doyurularak <b>margarinler</b> elde edilir.</li> </ul>

*Tablo 91- Yağların kimyasal özellikleri. 4-hidrojenlenme.*

<b>HALOJENLENME</b>	Yağlardaki, yağ asitlerinin doymamış bağlarının klor, brom, iyot gibi halojenlerle doyurulması olayıdır.
<b><u>OLAYIN FORMÜLASYONU:</u></b>	
$  \begin{array}{ccc}  \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3 + \text{Br}_2 & & \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3 \\    & &   \quad   \\  & & \text{Br} \quad \text{Br} \\  \text{HC}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3 + \text{Br}_2 & \rightarrow & \text{HC}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3 \\    & &   \quad   \\  & & \text{Br} \quad \text{Br} \\  \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3 + \text{Br}_2 & & \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3 \\  \text{olein} & & \text{heksabromostearin}  \end{array}  $	
<b><u>İYOT SAYISI:</u></b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>100 g. yağ tarafından absorbe edilen gram cinsinden iyot miktarına denir.</li> </ul>	
<b>ÖNEMİ</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>İyot sayısı yağların nisbi doymamışlıklarının göstergesidir.</li> </ul>

*Tablo 92- Yağların kimyasal özellikleri. 5- Halojenleme.*

### 5.3.6.6- Asetilleşme.

Hidroksil grubu taşıyan yağ asitleri (oksi yağ asitleri) kapsayan yağlar, asetik anhidr gibi bazı asetilleştirici etkenlerle asetik asit esterlerini verirler. Bu olaya **asetilleştirme** adı verilir.

Asetilleşme olayının formülasyonu Tablo 93'de görülmektedir.

Bu olaya dayanılarak geliştirilen asetil sayısı yağların tanımlanmasında bir endeks olarak kullanılır.

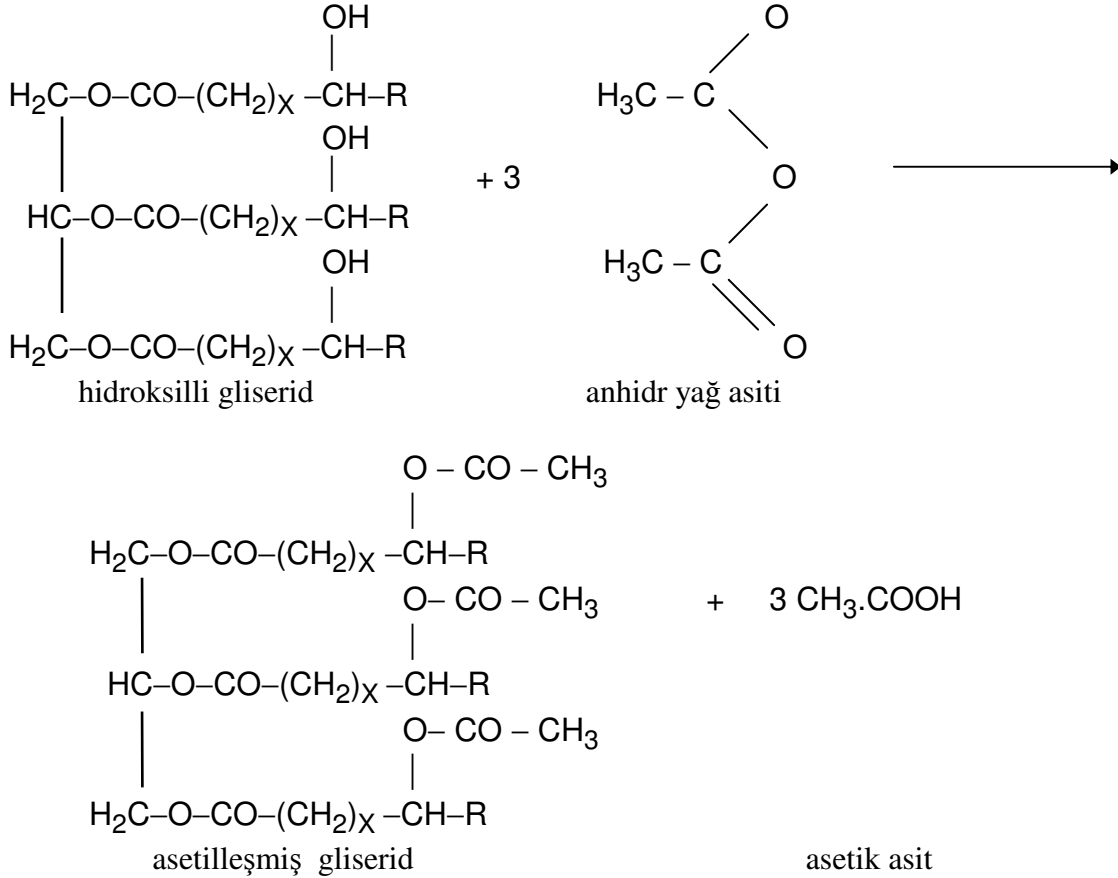
#### ***Asetil sayısı.***

**1 g. asetilleşmiş yağın sabunlaşmasından açığa çıkan asetik asiti bağlamak için gerekli olan KOH' in mg. cinsinden miktarına asetil sayısı denir.**

Asetil sayısı, yağlardaki hidroksil, grubu taşıyan yağ asitlerinin (= oksi yağ asitlerinin), ortalama miktarını veren bir endeks olarak kabul edilir.

**ASETİLLEŞME**

Hidroksil gruplu yağ asiti taşıyan, yağların asetik anhidr ile asetilleştirilmesi olayıdır.

**OLAYIN FORMÜLASYONU:****ASETİL SAYISI:**

- 1 g. asetilleşmiş yağın sabunlaşmasından açığa çıkan asetik asiti bağlamak için gerekli olan KOH in mg. cinsinden miktarına **asetil sayısı** denir.

**ÖNEMİ**

- Yağdaki oksitlerin ortalama miktarını verir.

*Tablo 93- Yağların kimyasal özellikleri. 6- Asetilleşme.*

#### 5.3.6.7- Oksidasyon.

Daha önce yağ asitlerinin oksidasyonunda anlatıldığı gibi, yağlardaki gliseridlerin doymamış bağları da aynı biçimde etkilenir ve oksitlenir. Ozon ve oksijen çift bağa bağlanarak **ozonidleri** ve **peroksitleri** meydana getirirler.

#### 5.3.6.8- Yağların acılaştırılması.

Doğal yağlarda hoş olmayan koku ve tat oluşması **acılaştırma** olarak tanımlanır. Acılaştırma kısmen yağın enzimler etkisiyle hidrolize olmasından, kısmende çeşitli kimyasal olaylardan meydana gelir.

Doğal yağlarda bulunan etkili antioksidanların, örneğin E vitamininin, ya da yağlara katılan indirgen maddelerin oksidasyondan ileri gelen acılaştırmayı geciktirdikleri bilinmektedir.

Asit sayısı ve uçucu yağ asiti sayıları, acılaştırmanın endeksleri olarak kabul edilirler.

#### **Asit sayısı.**

**1 g. yağda bulunan serbest yağ asitlerinin nötrale edilmesi için gereken KOH' in mg. cinsinden miktarına asit sayısı denir.**

Bu sayı serbest yağ asitlerinden ileri gelen acılaştırmanın belirlenmesine kullanılır.

#### **Uçucu yağ asiti sayısı (Reichert-Meissl sayısı).**

**5 g. yağdan sabunlaştırma, asitleştirme ve bunlarla damıtma suretiyle elde edilen uçucu yağ asitinin nötrale edilmesi için gerekli olan 0,1 N alkalinin ml. cinsinden miktarına uçucu yağ asiti sayısı denir.**

#### **Acılaştırmanın nedenleri.**

Acılaştırma, bir yağdaki gliseridlerin serbest yağ asitleri ile gliserine ya da serbest yağ asitleri ile mono ve digliseridlere hidrolize olmasından ileri gelebilir. Bu olay çoğunlukla yağları parçalayan lipolitik enzimlerin yağlarda varlığı ile artar. Bu enzimler, uygun hararet ve nem bulduklarında hidroliz olayını meydana getirirler.

Acılaştırma aynı zamanda çeşitli oksidasyon olaylarından da ileri gelebilir. Örneğin, doymamış bir gliseridin çift bağının oksitlenmesi ile peroksitler meydana gelir. Buda daha sonra fena koku ve lezzetli aldehitlerin oluşmasına neden olur. Bu olay yağların ışık etkisinde kaldığı durumlarda hızlanır.

Üçüncü tip acılaştırma, serbest doymuş yağ asitlerinin beta oksidasyonundan ileri gelir.

Nem, hararet, ışık (özellikle güneş ışığı) gibi doğal koşullar yağların acılaştırmasını hızlandıran nedenlerdir.

<b>OKSİDASYON</b>	Yağlardaki doymamış yağ asitlerinin çift bağlarına O <sub>3</sub> ya da O <sub>2</sub> eklenmesi olayıdır.
<b>ÖNEMİ</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Yağların acılaştırması kısmen hidroliz sonucu, kısmende oksidasyon sonucu meydana gelir.</li> </ul>

*Tablo 94- Yağların kimyasal özellikleri. 7- Oksidasyon*

<b>YAĞLARIN ACILAŞMASI</b>	Doğal yağlarda oluşan hoş olmayan koku ve lezzete verilen addır.
<b><u>ASİT SAYISI:</u></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>1 g. yağda mevcut serbest yağ asitlerinin nötrale edilmesi için gereken KOH' in mg. cinsinden miktarına <b>asit sayısı</b> denir.</li> </ul>
<b>ÖNEMİ</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Serbest yağ asitlerinden ileri gelen acılaştırmanın bir endeksi olarak kabul edilir.</li> </ul>
<b><u>UÇUCU YAĞ ASİTİ SAYISI (REICHERT-MEISSL SAYISI)</u></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>5 g. yağdan sabunlaştırma, asitleştirme ve bunlarla damıtma suretiyle elde edilen uçucu yağ asitinin nötrale edilmesi için gerekli olan 0,1 N alkalinin ml. cinsinden miktarına <b>uçucu yağ asiti sayısı</b> veya <b>Reichert Miessl sayısı</b> denir.</li> </ul>
<b><u>ACILAŞMANIN NEDENLERİ:</u></b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>Bir yağdaki gliseridlerin serbest yağ asitleri ile gliserine ya da serbest yağ asitleri ile mono ve digliseridlere hidrolize olmasından ileri gelebilir.</li> <li>Çeşitli oksidasyon olaylarından ileri gelebilir.</li> <li>Serbest doymuş yağ asitlerinin beta oksidasyonundan ileri gelebilir.</li> </ol>

*Tablo 95- Yağların acılaştırması.*

### 5.3.7- Gliserin Eterler.

Gliserin etrelerde, gliserinin  $\alpha$ - karbon atomundaki OH grubu, alifatik yapıda, doymuş veya doymamış bir alkolle eter tipi bir bağla birleşmiştir.

Hayvansal dokulardan ve köpek balığı ile balina yağından üç gliserin eter izole edilmiştir.

Bunlar, **çimil alkol**, **batil alkol** ve **selaçil alkol** olup formülleri tablo 96'da verilmiştir.

### 5.3.8- Glikozilgliserinler.

Bitkisel glikozilgliserinler, kloroplast lipidleri içerisinde bulunan mono ve digalaktozildiasilgliserin'dirler. Kimyaca ismindende anlaşılacağı gibi gliserine bir veya iki galaktoz molekülü ve iki yağ asidinin esterleşmesiyle oluşan bir yapıya sahiptirler. Bundan sonra da sık sık göreceğiniz gibi her hangi bir maddenin kimyaca adı içerisinde "asil" takısı geçerse bu yağ asitini simgelemektedir. Glikozilgliserinler ayrıca bir de sulfo grubu taşırlar.

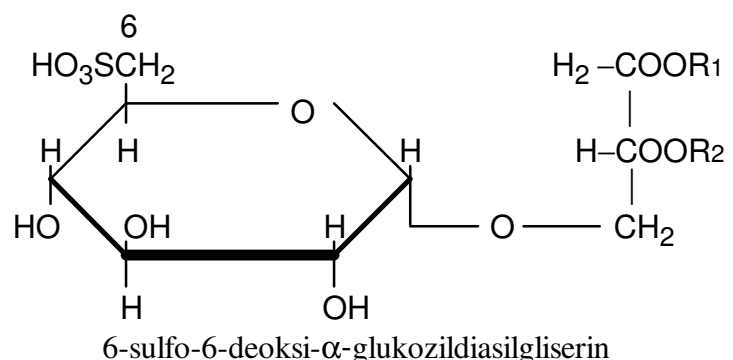
Tablo 97'de verilen glikozilgliserin, **6-sulfo-6-deoksi- $\alpha$ -glikozildiasilgliserin** yapısındadır.

Bu yapıda bulunan monosakkarit, galaktoz değil, glukoz'dur.

Glikozil gliserinlerdeki yağ asitleri değişebilir. Çeşitli yağ asitleri gliserinle esterleşebilir. Ancak glikozilgliserinler de en çok bulunan yağ asiti **linolenik asit**'tir.

<p><b>GLİSERİN ETİRLER</b> Gliserin'in α-OH grubunun alifatik yapıda doymuş veya doymamış bir alkolle eter tipi bir bağla birleşmesiyle oluşmuş lipid'lerdir.</p>	
<p><b>FORMÜLLERİ:</b></p>	
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{O} - (\text{CH}_2)_{15} - \text{CH}_3 \\   \\ \text{HC} - \text{OH} \\   \\ \text{H}_2\text{C} - \text{OH} \\ \text{Çimil alkol} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{O} - (\text{CH}_2)_{15} - \text{CH}_3 \\   \\ \text{HC} - \text{OH} \\   \\ \text{H}_2\text{C} - \text{OH} \\ \text{Batıl alkol} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{O} - (\text{CH}_2)_8 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH}_3 \\   \\ \text{HC} - \text{OH} \\   \\ \text{H}_2\text{C} - \text{OH} \\ \text{Selaçil alkol} \end{array}$	
<p><b>Bulunduğu yerler</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hayvansal dokular, köpek balığı ve balina yağı.</li> </ul>

Tablo 96- Gliserin eterler

<p><b>GLİKOZİLGİSERİNLER</b> Bitkilerde kloroplast lipidleri içerisinde bulunan mono ve diglikozildiasilgliserin'dir.</p>	
<p><b>FORMÜLÜ:</b></p>	
 <p>6-sulfo-6-deoksi-α-glukozildiasilgliserin</p>	
<p><b>Bulunduğu yerler</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bitkisel kaynaklıdır.</li> </ul>

Tablo 97- Glikozil gliserinler.

### 5.3.9- FOSFOGLİSERİDLER.

Gliserinle esterleşmiş halde fosforik asit taşıyan gliseritlerdir. Trigliseritlerden, yani yağlardan farkı esterleşmiş halde fosforik asit taşımalarıdır.

Tüm hayvan ve bitki hücrelerinde yaygın olarak bulunurlar. En çok yumurta, beyin, karaciğer, böbrek, pankreas, akciğer ve kalp kasında yer alırlar. Asetonda çözünmemeleri ile diğer lipidlerden ayrılırlar.

#### 5.3.9.1- Fosfatidler.

Doğada yaygın olarak bulunan fosfogliseridlerdir. Bunlar gliserinfosfat türevi olup çoğu kez azotlu bir baz taşırlar. Bu grupta **lesitin**, **kefalin** ve **plazmalojenler** bulunur.

#### **LESİTİNLER (FOSFATİDLKOLİNLER)**

Hidrolize edildiklerinde, 1 molekül **gliserin**, 1 molekül **fosforik asit** ve 2 molekül **yağ asiti** veren maddelere **fosfatidik asit** adı verilir. Fosfatidik asit'in formülü T.98-1' de verilmiştir. Bu yapıya azotlu bir baz olan **kolin** fosforik asit ile ester oluşturarak girebilir. Kolin'in kimyasal yapısı, trimetiloksietilamonyum şeklindedir.

Kolin'in formülü Tablo 98' de T.98-2' de verilmiştir.

Tam bir hidrolizde gliserin, yağ asiti, fosforik asit ve kolin veren yapıya **fosfatidilkolin** veya **lesitin** adı verilir.

Lesitin'lerde fosforik asit, gliserinin  $\alpha$  veya  $\beta$  karbonuna bağlanabilir. Kolin'de fosforik asitle esterleştiği için o da aynı şekilde  $\alpha$  veya  $\beta$  karbonuna bağlanmış olur.

Bu şekilde, Lesitin'lerde, fosforik asit ve kolin  $\alpha$ -karbon atomuna bağlanmışlarsa  **$\alpha$ -Lesitin**  $\beta$ - karbon atomuna bağlanmışlarsa  **$\beta$ -Lesitin** meydana gelir.

Bu yapılarla ait formüller tablo 98' de T.98-3 ve T.98-4' de verilmiştir.

Lesitinlerdeki yağ asitleri doymuş ya da doymamış olabilirler. Lesitinlere yapısından dolayı **fosfatidilkolin** adı da verilir.

**Fosforilaz A** enzimi Lesitin'i kısmı olarak hidrolize edebilirler. Bu enzim, yılan zehirinde, eşek arısı zehirinde, bazı mikroorganizmalarda bulunur. Böyle bir hidroliz sonucunda Lesitin'den 1 molekül yağ asiti ayrılır. Geriye kalan kısma **lizolesitin** veya **lizofosfatidilkolin** adı verilir. Serbest hale geçen yağ asiti çoğunlukla  $\beta$ - pozisyonunda ki yağ asitidir.

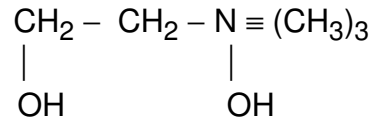
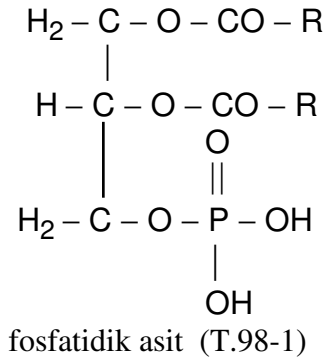
Lesitinler suda erimezler, fakat suya karşı büyük ilgileri vardır. Protoplazmanın en önemli maddelerinden biri olması belki de bundan dolayıdır.

Lesitinlerde bulunan kolin, bazı yazarlarca bir vitamin olarak kabul edilir. Yetersizliğinde karaciğerde yağlanma, böbreklerde kanamalar gibi önemli bozukluklar görülür.

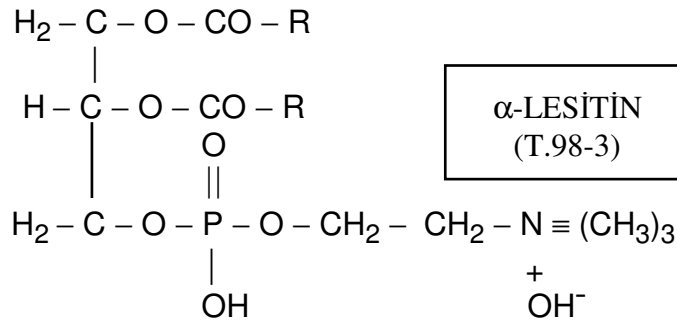
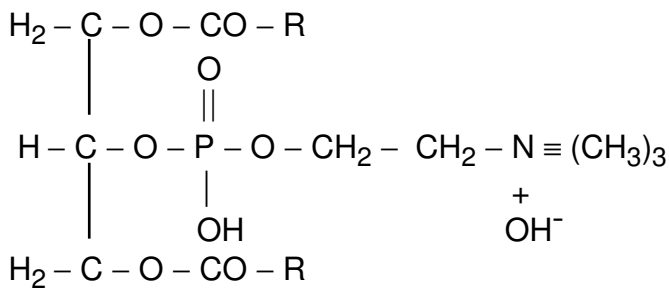


**FOSFATİDLER**

Esterleşmiş halde fosforik asit kapsayan gliseridlerdir.

**① LESİTİNLER (FOSFATİDİLKOLİNLER)**Hidrolize olduklarında, 1 mol. gliserin, 1 mol. fosforik asit, 1 mol kolin ve 2 mol. yağ asiti veren maddelere **lesitin** denir.**FORMÜLASYONU:**

kolin (T.98-2)

**α-LESİTİN**  
(T.98-3)**β-LESİTİN**  
(T.98-4)**Bulunduğu yerler**

- Tüm hayvan ve bitki hücrelerinde protoplazmada.

**Tablo 98- Fosfatidler. 1- Lesitinler.**

### **KEFALİNLER (FOSFATİDİLETANOLAMİNLER).**

Yapıca lesitinlere son derece benzerler. Aralarında ki tek fark lesitin'lerde fosforik asitle esterleşmiş halde bulunan **kolin**'in yerine, Kefalin'lerde **kolamin** bulunmasıdır.

Kolamin'in diğer bir adı da **etanolamin** dir. Kolamin'e **hidroksietilamin** de denir.

Kolamin, **serin** amino asitinin dekarboksilasyon ürünü olup, formülü, tablo 99' da T.99-1'de gösterilmiştir.

Bazı durumlarda kolamin'in yerini serin amino asitide alabilir.

Kefalin'in tam hidrolizinden, 1 molekül gliserin, 1 molekül fosforik asit, biri doymuş, diğeri doymamış 2 molekül yağ asiti ile 1 molekül kolamin elde edilir. Burada da görüldüğü gibi kefalin'lerdeki yağ asitleri genellikle biridoymuş, diğeri doymamıştır. Lesitinler de ise iki yağ asitide doymuş veya doymamış olabilir. Buda ikisi arasındaki değişik bir farklılıktır.

Lesitin'lerde olduğu gibi, kefalinlerde de, fosforik asit ve kolamin, molekülün  $\alpha$ - karbon atomuna bağlanmışlarsa,  **$\alpha$ -kefalin**  $\beta$ - karbon atomuna bağlanmışlarsa  **$\beta$ -kefalin** meydana gelir.

Kolamin ya da serin taşıyan kefalin'ler, kolin taşıyan lesitin'lere nazaran daha asidiktirler.

Kefalin'ler orgnizmada başta beyinde olmak üzere, tüm vucut dokularında bulunurlar. Kefalin adı da buradan gelmektedir. Özellikle hücre sel zarların yapısında yer alırlar.

Lesitin'lerle, kefalin'ler arasındaki bir farklılık da, kefalin'lerin alkolde daha az çözünmeleridir.

### **Lesitin'lerin Zwitterion şekli.**

Lesitin'in yapısındaki fosforik asitin OH grubu, ortama asit karakterli  $H^+$  iyonu verir. Kolin de kuvvetli baz karakterindeki OH grubu taşır. Yani lesitinlerde, aynı zamanda hem asit ve hem de baz gruplar mevcuttur. O halde lesitin genellikle **iç tuz** veya başka bir deyişle **zwitterion** şeklinde bulunur.

Bununla ilgili formül Tablo 99'da verilmiştir.



### **PLAZMALOJENLER.**

Bu fosfolipidler hidrolize olduklarında, yüksek moleküllü aldehitlerin bir karışımı ile birlikte,  $\alpha$ - ya da  $\beta$ - gliserofosforik asitin kolamin ile esterlerini verirler.

Yani yapı olarak kefaflinlere benzerler ancak gliserin'in ilk iki karbonundaki 2 hidroksil grubu, **palmitik aldehit**'in aldehit grubu ile 1 mol su çıkararak, asetil bağı oluşturarak birleşirler.

**$\alpha$ -palmital plazmalojen**'in formülünü tablo 100' de görmekteyiz.

Plazmalojenler en çok, beyin, karaciğer, kalp ve yumurtada bulunur. Hayvansal kökenli olmayan dokularda yani bitkilerde fazla bulunmazlar.

Plazmalojenlerin görevleri hakkında henüz net bir bilgi bulunmamaktadır.

### **5.3.9.2-Difosfatidilgliserinler ve Fosfoinozidler.**

Gliserin fosfatın azotsuz türevleri olan bu maddeler doğada yaygın olarak bulunurlar.

#### ***Difosfatidilgliserinler.***

Çoğunlukla bitkilerde bulunan, difosfatidilgliserinler, hayvanlarda da az sayılmıyacak miktarlarda yer alırlar.

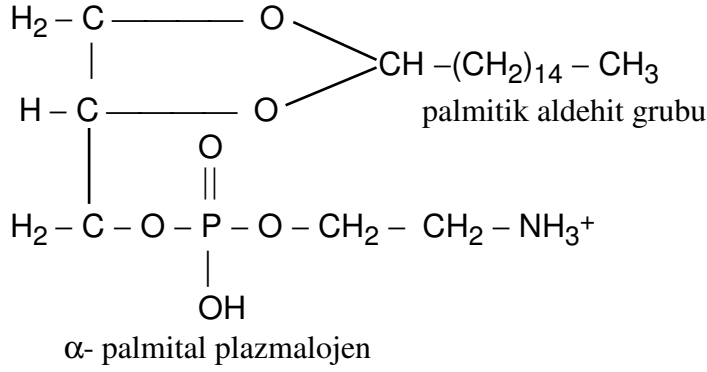
Hidrolize edildiklerinde 1 molekül gliserin ve 2 molekül fosfatidik asit verirler. 1 molekül fosfatidik asit de 1 molekül gliserin, 2 molekül yağ asidi ve 1 molekül fosfarik asit kalıntısından oluştuğuna göre, tam hidrolize olduğunda, 3 molekül gliserin, 4 molekül yağ asidi, 2 molekülde fosforik asitten kurulduğu görülür.

Difosfatidilgliserin'in formülü tablo 101' de verilmiştir.

### ③ PLAZMOLOJENLER

Hidrolize olduklarında, yüksek moleküllü aldehyitlerin bir karışımı ile birlikte 1 mol. gliserin, 1 mol. fosforik asit, 1 mol. kolamin veren maddelere **plazmalojenler** denir.

#### FORMÜLASYONU:



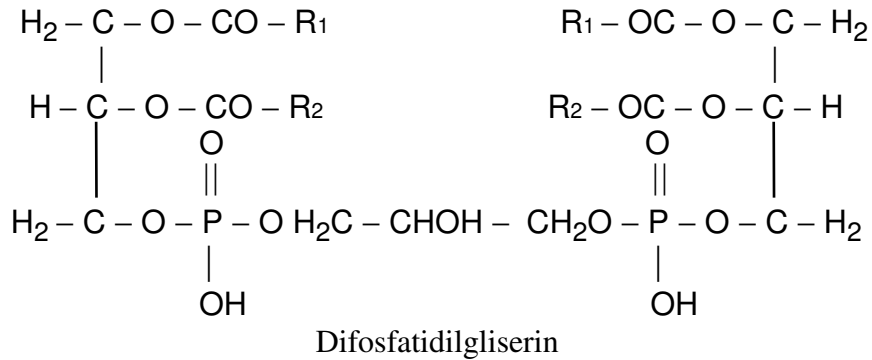
**Bulunduğu yerler** • Beyin, karaciğer kalp, yumurta.

Tablo 100- Fosfatidler. 3- Plazmalojenler.

### DİFOSFATİDİLGİSERİNLER

Hidrolize olduklarında, 3 mol. gliserin, 2 mol. fosforik asit ve 4 mol. yağ asiti veren maddelere **difosfatidilgliserinler** denir.

#### FORMÜLASYONU:



**Bulunduğu yerler** • Tüm bitki ve hayvanlarda.

Tablo 101- Difosfatidilgliserinler.

### **Fosfoinozitidler.**

Hidrolize olduklarında, 1 molekül gliserin, 1 molekül hekza hidroksialkol (myoinozit), 2 molekül yağ asiti ve 1 ila 3 molekül fosforik asit veren maddeler **fosfoinozitidler**' dir.

Beyinde 4-difosfoinozitidler ve 4,5-difosfoinozitidler bulunur. Tüm fosfoinozitidlerin yarısından fazlasını bunlar oluşturur.

Tablo 102'de bir trifosfoinozitid'in formülü görülmektedir.

Formülü görülen bu yapının kimyaca adı, 1-fosfatidil-myoinozitol-4,5-difosfattır.

Yani fosfatidik asitin  $\alpha$ - başka bir deyişle 1 numaralı karbon atomuna fosforik asit ile birlikte, fosfarik asite bağlı olarak 1 molekül myoinozitol bağlanmıştır. Myoinozitol'ün 4 ve 5 numaralı karbonlarında da 2 fosforik asit bulunur.

## **5.4. GLİSERİN TAŞIMAYAN LİPİDLER.**

### **5.4.1-SFİNGOLİPİDLER.**

Gliserin taşımayan lipidlerin birinci grubunu **sfolingolipidler** oluşturur. Bu grup maddeler de gliserin taşıyan lipidlerdeki gliserinin yerini **sfolingozin alkoller** alır.

Bu bileşikler, sfolingozin bazının (4-sfolingenin), veya dihidrosfolingozin'in (sfolinganin) türevleri olarak kabul edilirler.

Sfolingolipidlerde yer alan **sfolingozin**'in ve **dihidrosfolingozin**'in formülleri tablo 103'de görülmektedir.

Gliserin taşıyan lipidlerde, gliserin'in 3 alkol grubuna yağ asitleri bağlanıyordu.

Bunlarda ise genelde yağ asitleri, sfolingozin alkollerin amin grupları ile asit amid bağı oluşturmak suretiyle bağlanırlar. Alkol grubunun OH grubuna ise farklı maddeler bağlanmak suretiyle değişik sfolingolipidler meydana gelir,

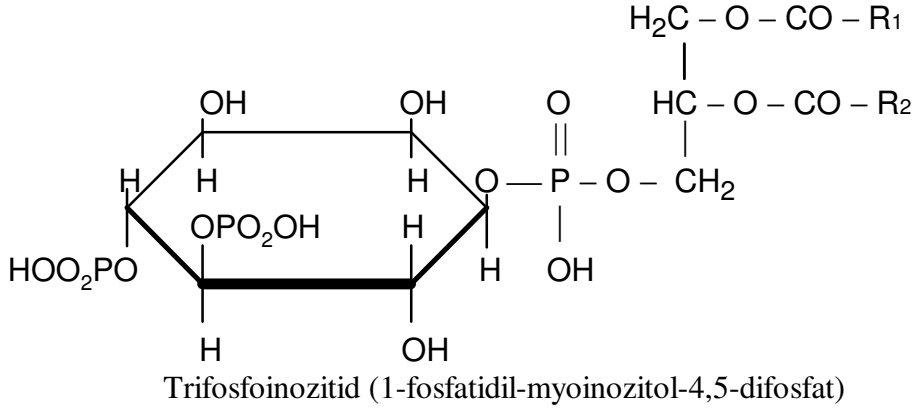
Yine amin grubu üzerinden bağlanan yağ asitleri değişerek de değişik maddeler oluşabilir.

Aşağıda bunları detaylı olarak göreceğiz.

## FOSFOİNOZİTİDLER

Hidrolize olduklarında, 1 mol. gliserin, 1 mol. hekzahidroksialkol, 2 mol. yağ asiti ve 1-3 mol. fosforik asit veren maddelerdir.

### FORMÜLASYONU:



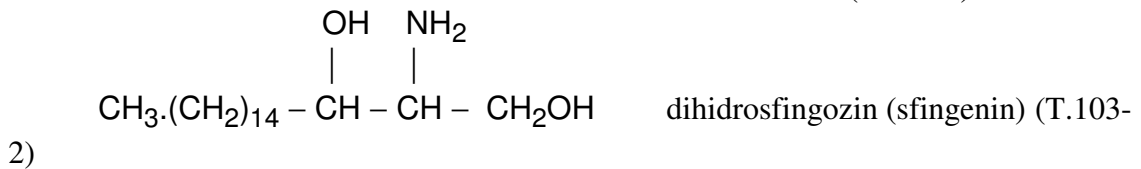
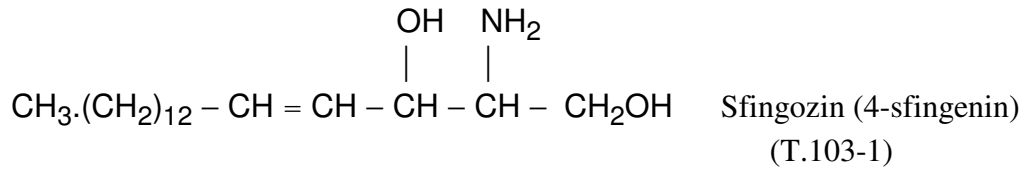
**Bulunduğu yerler** • Doğada yaygın olarak bulunur.

Tablo 102- Fosfoinozitidler.

## SFİNGOLİPİDLER

Sfingozin'in (4-sfingenin) veya dehidrosfingozin'in (sfingenin) türevleridir.

### FORMÜLASYONU:



### **ÖNEMİ**

• Gliserin taşımayan lipidlerin, sfingolipidler sınıfında gliserinin görevini görür.

**Tablo 103- Sfingolipidler.**

#### 5.4.1.1- SERAMİDLER.

Seramid terimi sfingozinin, N-asil yağ asiti türevini göstermek için kullanılır.

Sfingolipidlerin, karbonhidrat taşımayan, sfingozin ve yağ asitinden oluşan kısmına **seramid** denir.

Bu tarifden yapısında açıkça anlaşılmaktadır. Yani sfingozin alkole, amin grubu üzerinden, asit amid bağı oluşturarak, yağ asitinin bağlanmasıyla seramid meydana gelmiş oluyor. Sfingozin alkole tek bağlanan yağ asiti.

Zaten bir seramid diğer seramid'den taşıdığı yağ asidi ile ayrılır.

En basit sfingolipid bu şekliyle seramid'dir. Seramid'de ki alkol grubuna farklı maddeler girerek değişik sfingolipid'ler meydana gelir.

Seramid'ler hayvansal ve bitkisel dokularda bol miktarda bulunur.

#### 5.4.1.2- SFİNGOMYELİNLER.

Seramid'de ki alkol grubuna fosforik asit üzerinden kolin bağlanırsa **sfingolipidler** oluşurlar.

Lesitin'den farkı, gliserin yerine sfingozin alkol taşıması ve lesitin'deki 2 molekül yağ asidi yerine 1 mol yağ asiti bulundurmasıdır.

Sfingomyelinler, fosfor taşıyan, sfingolipidlerin en büyük grubudurlar. Kimyasal yapıları olarak yukarıda da izah ettiğimiz gibi, seramid'lerin fosfokolin türevleri olarak kabul edilebilirler.

Bir molekül sfingomyelin hidrolize olursa, 1 molekül, yağ asidi, 1 molekül kolin, 1 molekül sfingozin alkol ve 1 molekül de fosforik asit elde edilir.

Tablo 105' de formülünü gördüğünüz sfingomyelinler çoğu kez yağ asidi olarak **lignoserik asit** taşırlar. Fosforik asit ve kolin, sfingozin alkolün hidroksil grubuna bağlanmıştır.

Sfingomyelinler çok miktarda beyin ve sinir dokusunda, daha az olarakta kan lipidlerinde bulunurlar.

Bunlar sıcak alkolde erirler fakat eter ve asetonda erimezler.

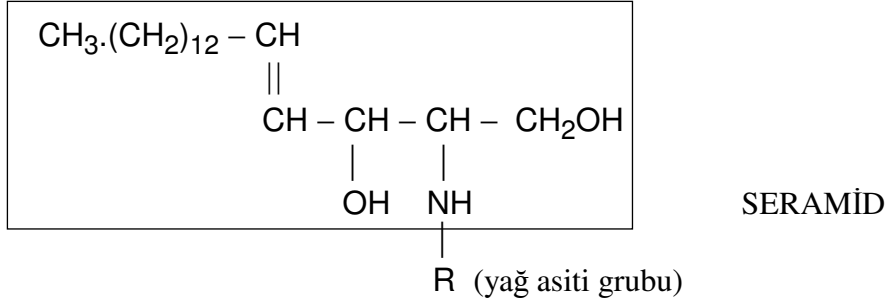
Atların ve sığırların tırnaklarında, keza insanların epidermis, saç ve tırnaklarında sülfür içeren bir seramid bulunmaktadır. Bu maddeye **ungulik asit** adı verilir.

Ungulik asit, seramid'e ilaveten, ekimolar oranda, **sialik asit, galaktoz, galaktoz amin** ve **sülfat** içerir.



**① SERAMİDLER**

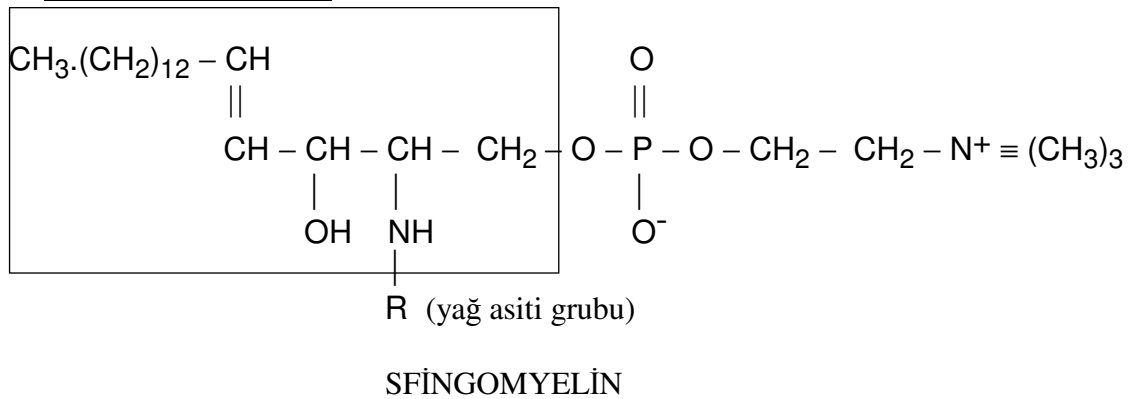
Sfingozin'in N-asil türevidirler.

Hidrolize edildiklerinde, 1 mol. sfingozin alkol, 1 mol. yağ asiti verirler.**FORMÜLASYONU:****Bulunduğu yerler**

- Hayvansal ve bitkisel dokularda bol miktarda bulunur.

*Tablo 104- Sfingolipidler. 1- Seramidler.***② SFİNGOMYELİNLER**

Seramid'lerin fosfokolin türevidir.

Hidrolize edildiklerinde, 1 mol. sfingozin alkol, 1 mol. yağ asiti, 1 mol kolin ve 1 mol fosforik asit verirler.**FORMÜLASYONU:****Bulunduğu yerler**

- Beyin ve sinir dokusunda çok miktarda, kan lipidlerinde az oranda bulunur.

#### 5.4.1.3- GLİKOSFİNGOLİPİDLER.

Yapı olarak sfingomyelinlere benzerler. Ancak sfingomyelinlerden farklı olarak, yapılarında fosforik asit ve kolin taşımazlar. Bunun yerine çoğunlukla galaktoz, glukoz gibi heksozlarla, onların N-asetil türevlerini taşırlar. Başka bir deyişle **seramidler**'e karbonhidrat eklenmesiyle **glukosfingolipidler** meydana gelir. Karbonhidrat'ların değişmesiyle de farklı glikosfingolipidler oluşur.

Karbonhidrat'ların değişmesiyle oluşan bu farklı maddeler başlıca üç sınıfa ayrılırlar, **serebrositler**, **ganglositler**, **seramid oligosakkaritler**.

Şimdi, özellikle lipid metabolizması bozukluğu ile ilgili hastalıklarda büyük miktarlarda birikmesiyle dikkati çeken bu maddeleri teker, teker göreceğiz.

#### **A-SEREBROSİTLER.**

Bunları seramid monosakkaritler olarak tarif etmekte mümkündür. Çünkü karbonhidrat olarak bir molekül heksoz taşırlar. Bu heksozda çoğunlukla galaktoz, bazen de glukozdur. Bu nedenle serebrositlere, **galaktosfingolipidler** veya **glukosfingolipidler** de denir.

Yani hidrolize adıldıklarında, 1 molekül sfingozin alkol, 1 molekül yağ asiti ve 1 molekül de heksoz verirler.

Beyinde ve sinirlerin myelin kılıflarında çok bulunan bu maddelerin formülleri tablo 106'da görülmektedir.

Serebrositlerde galaktozun bulunması, yavrularda beyin ve sinir sisteminin gelişmesi bakımından sütün ne kadar önemli olduğunu göstermektedir. Çünkü bildiğiniz gibi sütte bulunan süt şekeri **laktöz**, **glukoz** ve **galaktöz**'un birleşmesiyle oluşan bir disakkarittir. Tablo 106'daki formülden de gördüğünüz gibi serebrositler'de ki yağ asitinin değişmesiyle değişik serebrositler meydana gelir. Eğer yağ asiti, lignoserik asit ise **kerasin**, serebronik asit ise **serebron (frenosin)**, nervonik asit ise, **nervon** ve hidroksinervonik asit ise, **hidroksinervon** adını alır.

Serebron'un bir türevi vardır ki buna **sülfatidatlar** adı verilir. Serebrondan farkı, galaktöz'ün 3. karbon atomunun sülfirik asitle esterleşmiş olmasıdır. Yani galaktözün 3. karbon atomunda bir sülfat kalıntısı yer alır.

#### **B-GANGLOSİTLER.**

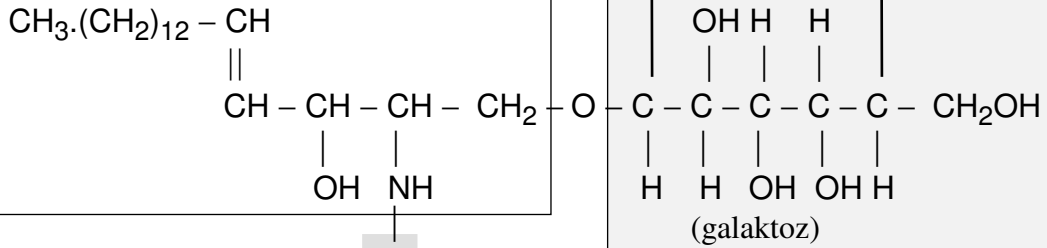
Tablo 107'de yapısını gördüğünüz gibi serebrositlere çok benzerler. Yanlız karbonhidrat kısmında birden fazla monosakkarit veya türevlerini taşırlar. Heksoz olarak çoğu zaman galaktöz ve glukoz beraberce bulunurlar.

③ GLİKOSFİNGOLİPİDLER Seramidlerin, karbonhidratlı türevleridirler.

**A-SEREBROSİTLER**

Hidrolize edildiklerinde, 1 mol. sfingoizin, 1 mol. yağ asidi, 1 mol galaktoz ya da glukoz verirler.

**FORMÜLASYONU:**



**kerasin**  $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{22} - \text{COOH}$   
lignoserik asit

**serebron**  $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{21} - \text{CHOH} - \text{COOH}$   
serebronik asit

**nervon**  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_{13} - \text{COOH}$   
nervonik asit

**hidroksinervon**  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_{12} - \text{CHOH} - \text{COOH}$   
hidroksinervonik asit

**Bulunduğu yerler** • Beyinde ve sinirlerin myelin kılıflarında bol miktarda bulunurlar.

Tablo 106- Sfingolipidler. 3-Glikosfingolipidler. 1-Serebrositler.

**B-GANGLOSİTLER**

Hidrolize edildiklerinde, 1 mol. sfingoizin, 1 mol yağ asiti, 1 mol. heksoz, 1 mol N-asetil galaktoz (veya glukoz)amin, 1 mol. N-asetil nöyraminik asit (sialik asit) verirler.

**YAPISI:**

SFİNGOZİN ALKOL + HEKSOZ + N-ASETİL GALAKTOZ (GLUKOZ) AMİN  
+ N-ASETİL NÖYRAMİNİK ASİT

+  
**YAĞ ASİTİ**

**Bulunduğu yerler** • Sinirlerde ve dalak dokusunda çok bulunurlar

Tablo 107- Sfingolipidler. 3- Glikosfingolipidler. B- Ganglositler.

Ganglositlerde bu heksozların yanında, monosakka - ritlerin N-asetil türevleri olarak, en az 1 molekül N-asetil-galaktoz amin veya N-asetil-glukoz amin ve yine en az 1 molekül N-asetil-nöyraminik asit (sialik asit) bulunur.

Atların dalak ve eritrositlerinden elde edilen ganglositlerde, sialik asit N-glikolil-nöyraminik asit asit şeklindedir.

Ganglositler, beynin gri maddesinde, sinir dokusunda hücre zarlarının dış yüzeylerinde, alyuvarların stromasında ve atlarda dalak dokusunda bulunurlar.

### **C-SERAMİD OLİGOSAKKARİTLER.**

Bu gruba dahil olan maddeler, seramid'e bağlı olan karbonhidratların sayısına göre isimlendirilirler.

Örneğin, seramid disakkarit, seramid trisakkarit gibi. Bundan da anlaşılıyor ki, seramid'lerden veya serebrosid'lerden farkları biden fazla sayıda, karbonhidrat taşımalarıdır.

Bunlardan biri olan **sitolipin H**, seramid laktozit'tir. Yani seramid'e 1 molekül laktoz'un bağlanmasıyla oluşmuştur.

Yukarıda da biraz önce belirttiğimiz gibi laktoz, glu koz ve galaktoz'un glikozit bağı ile bağlanması sonucu oluşmuş bir disakkarittir.

Demek ki **sitolipin H**, seramid disakkarittir. Sitolipin H, immunolojik etkiye sahip bir maddedir.

Diğer bir seramid oligosakkarit'de **sitolipin K**'dir.

Bunun sitolipin H'den farkı, laktozun dışında bir de N-asetil-galaktoz amin bulundurmasıdır. Yani üç monosakkarit taşıdığına göre seramid trisakkarittir.

Sitolipin K, böbreklerden elde edilmiştir ve insan eritrosit stromasında bulunan **globosit** maddesiyle büyük benzerlik gösterir.

Tablo 109'da, Yapıları birbirine benzeyen ve bazı farklı maddeler taşımaları veya taşımamaları ile birbirinden ayrılabilen, bazı lipidlerin bu özelliklerini tablo halinde görüyorsunuz.

Tablo'da ki "+" işareti yukarıda yazılan maddeyi taşıdığını, "-" işareti ise taşımadığını gösteriyor.

Tablo'nun yukarısında gösterilen maddeyi birden fazla sayıda taşıyorsa "+" işaretinden sonra kaç adetse onun sayısı yazılmıştır. Örneğin, lesitin'de ki yağ asiti sütunundaki "+2" lesitin'in 2 molekül yağ asiti taşıdığını göstermektedir.

Eğer lipidler yukarıdaki belirtilen maddeyi farklı sayıda taşımaları ile değilse, değişik şekillerini taşımaları ile ayrılıyorsa o zamanda, o sütunda bu maddelerin adları yazılmıştır. Örneğin, kerasin ile serebronun farklı yağ asitleri taşımalarıyla ayrıldıkları gibi.

**C-SERAMİD OLİGOSAKKARİTLER**

Yapısında bulunan karbonhidrat sayısına göre isimlendirilirler.

**1- Sitolipin H****YAPISI:****2- Sitolipin K****YAPISI:****Bulunduğu yerler**

- Böbreklerde ve insan eritrositlerinin stromasında.

*Tablo 108- Sfingolipidler. 3- Glikosfingolipidler. C- Seramid oligosakkaritler.*

	gliserin	sfingozin	yağ asidi	kolin	fosforik asit	heksoz ve türevleri
Lesitin	+	-	+ 2	+	+	-
Kefalin	+	-	+ 2	-	+	-
Seramid	-	+	+	-	-	-
Sfingomy.	-	+	+	+	+	-
Serebrosit	-	+	+	-	-	+
kerasin	-	+	lignoserik	-	-	+
serebron	-	+	serebronik	-	-	+
nervon	-	+	nervonik	-	-	+
hid.nervon	-	+	h.nervonik	-	-	+
Ganglosit	-	+	+	-	-	heksoz + N-as-G a + NANA
SitolipinH	-	+	+	-	-	laktoz
SitolipinK	-	+	+	-	-	laktoz + N-as-G a

*Tablo 109- Bazı lipidlerin birbirlerinden ayrılımları.*

#### **5.4.2-ALİFATİK ALKOLLER VE MUMLAR.**

Bir çok lipid kaynaklarından önemli miktarlarda **alifatik alkoller** elde edilebilir. Bunun nedeni de yağ asitleriyle esterleşmiş şekilde bulunmalarındandır.

**Mumlar**, genellikle uzun zincirli yağ asitlerinin, yine uzun zincirli, bir hidroksilli yani bir değerli alkollerle meydana getirdikleri esterler olarak tarif edilebilirler. Çok nadir de olsa iki değerli alkollere de rastlanabilir. Ayrıca doğal mumların yapılarında, yüksek miktarlarda, serbest olarak, uzun zincirli yağ asitleri, uzun zincirli alkoller ve yüksek molekül ağırlığına sahip doymuş hidrokarbonlar da bulunur.

Mumlar, doğada çok yaygın olarak bulunurlar. Bazı böceklerin salgılarında yer alan mumlar, hayvanların deri, kıl ve tüylerinde koruyucu tabaka halinde bulunurlar.

Mumlar yağda çözünmezler, apolar çözücülerde çözünürler. Yağlar kadar kolaylıkla hidrolize olmadıkları gibi, enzimlerle kolaylıkla parçalanmazlar. Bu nedenle de beslenme açısından fazla önemli maddeler değildirler. Mumlarda en çok ve yaygın olarak bulunan, yağ asitleri ve alkoller Tablo 110'da verilmiştir.

#### **ARI MUMU VEYA BALMUMU.**

Arı tarafından salgılanarak petek yapımında kullanılan mumdur. Arı mumu, yağ asitlerinin alkollerle yaptıkları esterlerin, bazı serbest yağ asitlerinin, alkollerin ve hidrokarbonların oluşturduğu kompleks bir karışımdır. İçinde önemli miktarda mirisil alkolün palmitik asit esteri olan **mirisil palmitat** bulunur.

Arı mumunda karbon atomları çift sayıda olan, 24-34 karbonlu yağ asitleri ve primer alkol grubu taşıyan, 24-34 karbonlu alkoller, ester veya serbest halde bulunurlar. Yine yapısında 25-31 karbonlu tek sayıda karbon taşıyan parafin hidrokarbonlarda mevcuttur.

#### **LANOLİN VEYA YÜN YAĞI.**

Yapağı lifleri arsından elde edilmektedir. yapısı çok karmaşık kompleks bir katıma sahiptir. Öteki mumlardan farklı olarak serbest halde yağ asitleri, esterleşmiş halde kolesterol ve bazı sterollerini kapsar. Lanolin suda çözünmez, ancak önemli ölçüde su tutucu nitelikte olması nedeniyle, eczacılıkta çeşitli merhem ve kremlerin hazırlanmasında ve kozmetik sanayinde büyük bir kullanım alanı bulur.

#### **SPERMEÇET MUMU.**

Spermeçet balinasından elde edilmiştir. Diğer balina ve yunuslardan da elde edilmiştir. En önemli yapı taşı, **setil palmitat**'tır. Eskiden mum yapımında kullanılmıştır.

## ALİFATİK ALKOLLER VE MUMLAR

- Uzun zincirli yağ asitlerinin bir hidroksilli uzun zincirli alkollerle meydana getirdikleri esterlerdir.

### MUMLARDA EN ÇOK BULUNAN YAĞ ASİTLERİ VE ALKOLLER:

<u>yağ asitleri</u>		<u>alkoller</u>	
Miristik asit	$C_{13} H_{27} COOH$	Lauril alkol	$C_{12} H_{25} OH$
Palmitik asit	$C_{15} H_{31} COOH$	Setil alkol	$C_{16} H_{33} OH$
Serotik asit	$C_{25} H_{51} COOH$	Seril alkol	$C_{26} H_{53} OH$
Melissik asit	$C_{29} H_{59} COOH$	Mirisil alkol	$C_{30} H_{61} OH$
		Karnaubil alkol	$C_{24} H_{49} OH$

#### Bulunduğu yerler

- Böceklerin salgılarında,
- Hayvanların deri, kıl ve tüylerinde koruyucu tabaka halinde,
- Bitkilerin yapraklarında, meyva ve kabuklarda.

### ÖNEMLİ MUMLAR:

ARI MUMU	→	ARININ SALGISINDA
LANOLİN	→	YÜNDE
SPERMEÇET MUMU	→	BALINADA
KARNAUBA MUMU	→	BİTKİLERDE

#### YARARLANILDIĞI YERLER

- Arı mumu, petek yapımında kullanılır.
- Lanolin, çeşitli merhem ve kremlerin yapımında, kozmetiklerin hazırlanmasında kullanılır.
- Spermeçet mumu, mum yapımında kullanılmıştır.
- Karnauba mumu, ayakkabı cilası, yer cilası, vernik ve mum yapımında kullanılır.

**TABLO 110- Alifatik alkoller ve Mumlar.**

### 5.4.3-TERPENLER.

Tablo 111' de T.111-1'deki formülünü gördüğünüz **izopren** zincirlerinden türemiş yapılardır **terpenler**. İzopren molekülünün kimyaca adı 2-metil butadien'dir.

Molekülde iki çift bağ vardır ve bu bağlar **konjügedir**. Yani iki çift bağ arasında tek bağ bulunur.

Bu şekilde konjüge bağ taşıyan moleküller yüksek reaksiyon yeteneğine sahiptirler. Başka maddelerle kolayca birleşebildikleri gibi, kendi aralarında da birleşebilirler.

Aynı maddenin moleküllerinin birbirleriyle birleşmesi olayına **polimerizasyon** adı verilir.

İzopren molekülleri polimerize olmadan önce, dehidre olmaları gerekir. Dehidre olmuş bir izopren molekülünü T.111-2' de görmekteyiz.

İşte bu dehidre olmuş 5 karbonlu izopren molekülleri polimerize olduklarında **terpenler** adı verilen bileşikler türemiş olur. Bu gruba biyolojik yönden çok önemli maddeler girer.

Bunlardan bazıları, **likopin, karotin, vitamin A, squalen** gibi maddelerdir.

Terpenlerin en önemli grubu, **karotinoidler**'dir. İzopren artıklarından kurulmuştur ve açık sarıdan kırmızı menekşeye kadar değişen renktedirler.

Karotinoidlere bu renkleri veren özellik taşıdıkları çift bağlardır. Karotinoidlerin bir kısmı asiklik yani halkasız, zincir yapısında, bazıları da zincirin iki ucunda hidroaromatik halkalar taşıyıcı yapıdadırlar.

Hidroaromatik halka taşıyan karotinoidlere **karotinler** denir. Karotinoidler, diğer lipidler gibi organik çözücülerde çözünürler. Ayrıca yağlarda da çözünebilirler.

Bir çok doğal yağa sarı rengini veren maddeler karotinoidlerdir. Öte yandan likokrom denilen doku lipidlerine sarı rengini verende karotinoidlerdir.

Karotinoidler, çift bağ taşıdıklarından, havanın oksijeni ve ultraviyole ışınlarla kolaylıkla ve hızla oksitlenirler.

Karotinoidler grubuna giren maddeler aşağıdaki gibi sınıflandırılırlar.

#### 5.4.3.1- Alifatik yapıda olan karotinoidler.

Bu sınıfa giren karotinoidlere iki örnek vardır.

##### **1-Likopin.**

Tablo 112' de yapısını gördüğünüz, bu bileşik, altı izopren molekülünün zincir şeklinde birleşmesiyle oluşmuştur. En önemli özelliği domatese kırmızı rengini veren madde olmasıdır.



<b>TERPENLER</b>	Beş karbonlu izopren moleküllerinin birbirine bağlanmasıyla kurulan bileşiklere TERPENLER denir.
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>izopren (2-metil butadien) (T.111-1)</p>	$\begin{array}{c} = \text{CH} - \text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>dehidre izopren (T.111-2)</p>
$\begin{array}{c} = \text{CH} - \text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \\   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Polarize olmuş 3 izopren molekülü (TERPENLER) (T.111-3)</p>	

*Tablo 111- Terpenler.*

<b>KAROTİNOİDLER</b>	
<b>1- ALİFATİK YAPIDA OLAN KAROTİNOİDLER.</b>	
	<b>a) Likopin</b>
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{C} = \text{CH} - \text{CH} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{C} = \text{CH} - \text{CH} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
<b>ÖZELLİĞİ</b>	• Domateze kırmızı rengini verir.

*Tablo 112- Alifatik yapıda olan karotinoidler. a)Likopin.*

## **2.Squalen.**

Tablo 113'de yapısı görülen squalen'in likopin'den yapı olarak farkı 6 yerine 4 izopren molekülünün polimerize olmasıyla oluşmasıdır.

İlk kez köpek balığı karaciğerinden elde edilmiştir.

En önemli özelliği, hayvansal organizmalarda, kolesterol sentezinde bir ara madde olarak meydana gelmesi ve bu şekilde kolesterolün ön maddesi olmasıdır.

### 5.4.3.2- Alkol gruplu alifatik yapıda olan karotinoidler.

#### **Fitol.**

Bir önceki sınıfı oluşturan likopin ve squalenden farklı olarak zincirin sonunda bir alkol grubunu taşırlar.

Dört izopren molekülünün polimerizasyonu ile meydana gelmiş 20 karbonlu bir yapıya sahiptir.

Formülü tablo 114'de görülen **fitol**'ün en önemli özelliği klorofile bağlı olarak yeşil bitkilerde bulunmasıdır.

### 5.4.3.3-Karboksil gruplu alifatik yapıda olan karotinoidler.

#### **$\alpha$ -krosetin.**

İsmindende anlaşılacağı gibi, karboksil grubu taşıyan bir karotinoid'lerdir.

Tablo 115'de formülü görüldüğü gibi, dört izopren molekülünün polimerizasyonu ile oluşmuştur.

Zincirin her iki ucunda birer karboksil grubu yer alır.

**$\alpha$ -krosetin**, safraya sarı rengini veren maddedir.

1-ALİFATİK YAPIDA OLAN KAROTİNOİDLER.	
<b>b)Squalen</b>	
$ \begin{array}{ccccccc} & & \text{H}_3\text{C} & & & & \\ & & \diagdown & & & & \\ & & \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 & & & & \\ & & / & &   & &   \\ \text{H}_3\text{C} & & & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \\ & & & & & & \\ & & \text{H}_3\text{C} & & & & \\ & & \diagdown & & & & \\ & & \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 & & & & \\ & & / & &   & &   \\ \text{H}_3\text{C} & & & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \end{array} $	
<b>ÖZELLİĞİ</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kolesterol'ün ön maddesidir ve metabolizmasında ara maddedir.</li> </ul>

Tablo 113- Alifatik yapıda olan karotenoidler b)Squalen.

2-ALKOL GRUPLU ALİFATİK YAPIDA OLAN KAROTİNOİDLER.	
<b>Fitol</b>	
$ \begin{array}{cccccccccccccc} & & \text{CH}_3 & & & & & & & & & & & & & \\ & &   & & & & & & & & & & & & & \\ \text{H} - \text{C} - & \text{CH}_2 - & \text{CH}_2 - & \text{CH}_2 - & \text{CH} - & \text{CH}_2 - & \text{CH}_2 - & \text{CH}_2 - & \text{CH} - & \text{CH}_2 - & \text{CH}_2 - & \text{CH}_2 - & \text{C} = & \text{CH} - & \text{CH}_2\text{OH} \\ &   & & &   & & & &   & & & &   & & \\ & \text{CH}_3 & & & \text{CH}_3 & & & & \text{CH}_3 & & & & \text{CH}_3 & & \end{array} $	
<b>ÖZELLİĞİ</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Klorofile bağlı olarak yeşil bitkilerde bulunur.</li> </ul>

Tablo 114- Alkol gruplu alifatik yapıda olan karotenoidler. a)Fitol

3-KARBOKSİL GRUPLU ALİFATİK YAPIDA OLAN KAROTİNOİDLER	
<b>α-krosetin</b>	
$ \begin{array}{cccccccccccccc} \text{HOOC} - & \text{C} = & \text{CH} - & \text{CH} = & \text{CH} - & \text{C} = & \text{CH} - & \text{CH} = & \text{CH} - & \text{CH} = & \text{C} - & \text{CH} = & \text{CH} - & \text{CH} = & \text{C} - \text{COOH} \\ &   & & & &   & & & & &   & & & &   \\ & \text{CH}_3 & & & & \text{CH}_3 & & & & & \text{CH}_3 & & & & \text{CH}_3 \end{array} $	
<b>ÖZELLİĞİ</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Safranın renkli maddesidir.</li> </ul>

Tablo 115-Karboksil gruplu alifatik yapıda olan karotenoidler a)α-krosetin

#### 5.4.3.4- Hidroaromatik halkaya sahip Karotinoidler.

Bu yapıda olan maddelere **karotinler** adı verilir. İsminden de anlaşılacağı üzere, yapılarında hidroaromatik halkaya sahiptirler. Bu halkalar dört izopren molekülünün iki ucunda yer alır. Yani her bir karotin molekülünde iki hidroaromatik halka vardır. Bu hidroaromatik halkalara **iyonon halkaları** denir ve tablo 116'da da görüldüğü gibi üç iyonon halkası vardır. Bunlar  **$\alpha$ -**,  **$\beta$ -** ve **pseudoiyonon halkaları**'dır.  $\alpha$ - ve  $\beta$ - iyonon halkaları, kapalı halkalar olup, yalnız bir çift bağ taşırlar. Çift bağın yeri  $\alpha$ - ve  $\beta$ - iyonon halkalarında farklı yerlerde-dir. Pseudoiyonon halkası ise, 2 çift bağ taşır ve açıktır.

Doğada 3 çeşit **karotin** vardır.

**1-  $\alpha$ -karotin**

**2-  $\beta$ -karotin**

**3-  $\gamma$ -karotin**

#### **$\alpha$ -karotin.**

$\alpha$ -karotin molekülünün bir ucunda  $\beta$ -iyonon halkası, diğer ucunda ise,  $\alpha$ -iyonon halkası bulunur. İkisi arasında ise 4 molekül polimerize olmuş izopren molekülü yer alır. **Vitamin A**'nın yapısı ise bu molekülün yarısı gibidir. Vitamin A'da, bir uçta  $\beta$ -iyonon halkası ve buna bağlı iki izopren molekülü bulunur.  **$\alpha$ -karotin**'nin yarıya bölünmesi ile bir molekül **vitamin A** sentez edilir.

#### **$\beta$ -karotin**

$\alpha$ -karotin'den farkı her iki uçta da  $\beta$ -iyonon halkası taşımasıdır. Her iki uçta da  $\beta$ -iyonon halkası bulunduğu göre demekki molekül yarıdan bölündüğünde iki molekül Vitamin A sentezlenebilir.

#### **$\gamma$ -karotin**

Molekülün bir ucunda  $\beta$ -iyonon halkası, diğer ucunda ise pseudoiyonon halkası yer alır ve molekül bölünecek olursa bir molekül Vitamin A sentezlenebilir.

**Karotinler**, özellikle yeşil bitkilerde bulunur. Havuç bilhassa  $\beta$ -karotin yönünden zengindir.

#### 5.4.3.5- Alkol gruplu hidroaromatik yapıya sahip karotinoidler.

#### **Ksantofil (Lutein).**

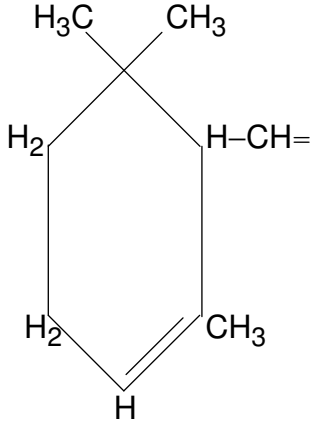
Dihidroksi  $\alpha$ -krotindir. Her iki iyonon halkası da hidroksil grubu taşır. **Tavuk yağına, yumurta sarısına** ve **civcivlerin tüyelerine** renk veren maddedir.

Kriptoksantin.

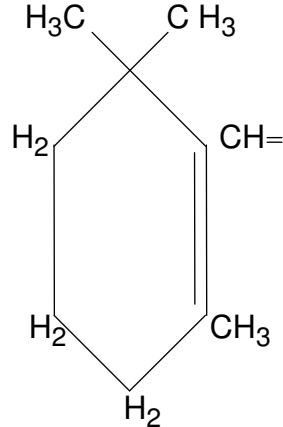
İyonon halkalarından birisinde OH grubu bulunur. Diğer  $\beta$ -iyonon halkası olduğundan bir mol Vitamin A sentezlenebilir. Mısır taneleri ve kırmızı biberde bulunur.

#### 4-HİDROAROMATİK HALKAYA SAHİP KAROTİNOİDLER

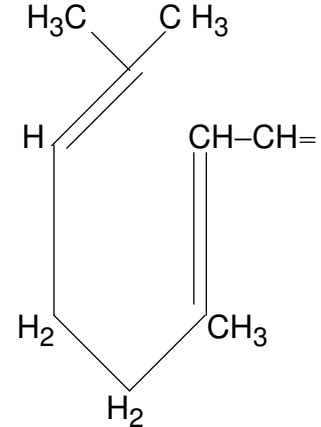
##### İYONON HALKALARI:



$\alpha$ -iyonon halkası  
(T.116-1)

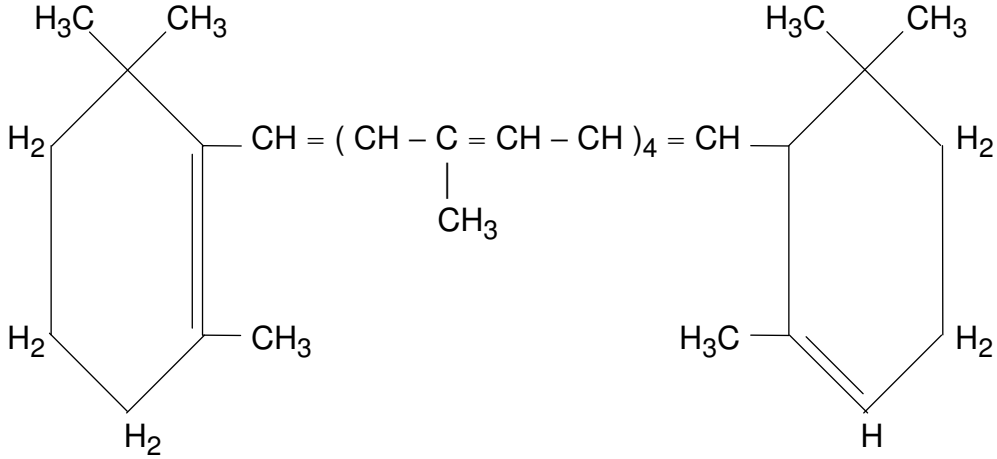


$\beta$ -iyonon halkası  
(T.116-2)



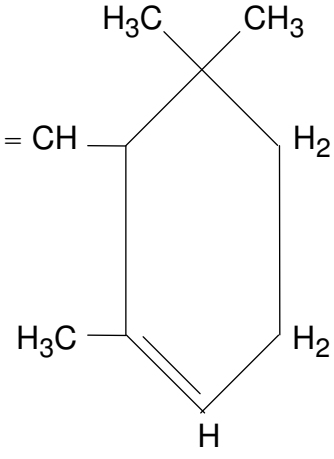
pseudoiyonon halkası  
(T.116-3)

##### KAROTENLER



$\beta$ -iyonon halkası

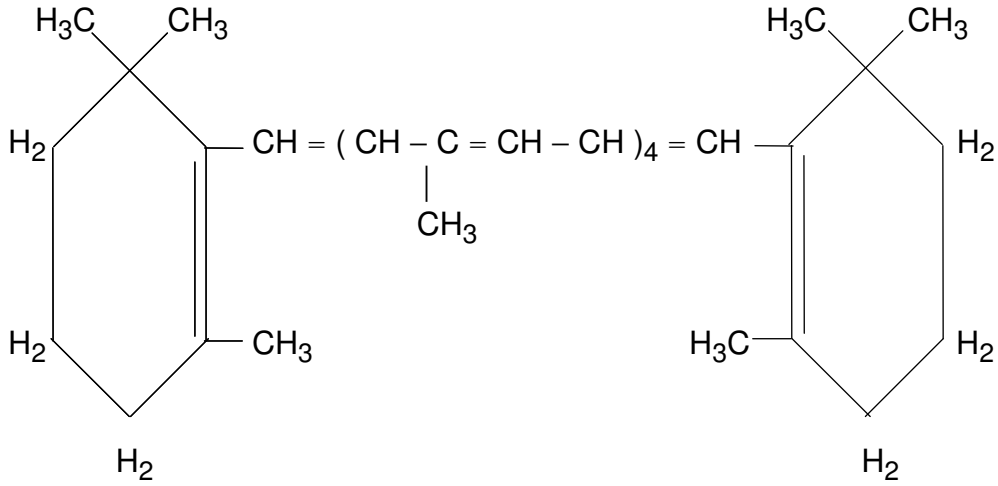
$\alpha$ -karotin  
(T.116-4)



$\alpha$ -iyonon halkası

Tablo 116- Hidroaromatik yapıya sahip karotinoidler 1.

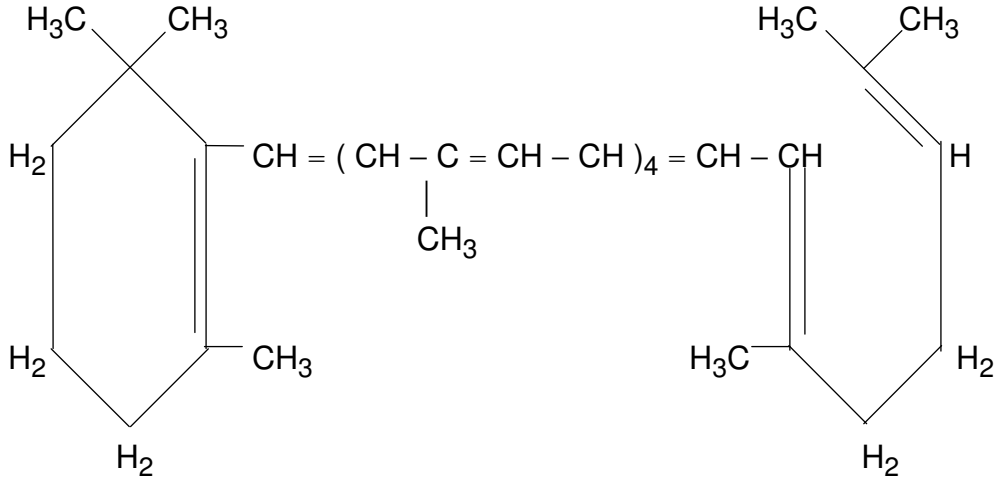
## KAROTİNLER



$\beta$ -iyonon halkası

$\beta$ -iyonon halkası

**$\beta$ -karotin**  
(T.117-1)



$\beta$ -iyonon halkası

pseudoiyonon halkası

**$\gamma$ -karotin**  
(T.117-2)

### ÖZELLİKLERİ

- Karotinler yepil yapraklarda bulunurlar. Özellikle  $\beta$ -karotin olmak üzere havuçta bol miktarda bulunurlar.
- Organizmada A vitaminine çevrilirler.

*Tablo 117- Hidroaromatik halkaya sahip karotinoidler 2.*

5-ALKOL GRUPLU HİDROAROMATİK YAPIYA SAHİP KAROTİNOİDLER	
<b>a)Ksantofil (Lutein)</b>	
<p style="text-align: center;">Dihidroksi <math>\alpha</math>-karotin (T.118-1)</p>	
<b>ÖZELLİĞİ</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tavuk yağına, yumurta sarısına ve civcivlerin tüylerine renk veren maddedir.</li> </ul>
<b>b)Kriptoksantin</b>	
<p style="text-align: center;">monohidroksi <math>\beta</math>-karotin (T.118-1)</p>	
<b>2- ÖZELLİĞİ</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mısır tanelerinde ve kırmızı biberde bulunur.</li> <li>• Bir <math>\beta</math>-iyononhalkasına sahip olduğu için 1 mol. vitamin A sentezlenebilir.</li> </ul>

*Tablo 118- Alkol gruplu aromatik yapıya sahip karotinoidler.*

#### 5.4.4- STEROİDLER.

Hayvansal ve bitkisel dokularda çok yaygın olarak bulunan maddelerdir. Fizyolojik aktiviteleri çok fazla olduğundan, her zaman dikkati çeken bileşiklerdir.

Tüm steroidler, **steran** halkası taşırlar. Steran halkasının formülü Tablo 119'da görülmektedir. Steran halkası 17 karbon taşır. Bu 17 karbonun numaralandırılması gene Tablo 119'da gösterildiği gibidir. Yine halkalar Tablo da görüldüğü şekilde A, B, C, D şeklinde simgelenir. Bu numaralandırma ve harflendirme çok önemlidir. Çünkü, bu karbonlara grupların girmesi ve çıkmasıyla değişik steroidler meydana gelir.

Steroidlerin oluşmasında en çok değişen 17 nolu karbon atomuna bağlanan yan zincirdir. Bu yan zincirin değişmesiyle yeni steroidler ürer. İlerleyen sayfalarda bunları detaylı olarak göreceğiz.

Steran halkasını taşıyan, biyolojik yönden önemi olan maddeler 5 grup altında toplanırlar.

**Sterinler,**  
**Safra asitleri,**  
**Cinsiyet hormonları,**  
**Adrenal korteks hormonları,**  
**Vitamin D grubu maddeler.**

Bu 5 grup maddeden lipidler bölümü içerisinde sadece ilk ikisini inceleyeceğiz. Cinsiyet ve adrenal korteks hormonları, hormonlar konusu içerisinde, Vitamin D grubu maddeler de vitaminler bölümünde incelenecektir.

##### 5.4.4.1- STERİNLER.

**Steroller** de denilen bu grup maddeler bir steran halkası ile bir yan zincir taşırlar. Sterinlerin tamamında 3 numaralı karbondaki alkolik bir hidroksil grubu bulunur. Sterol kelimesinin sözlük anlamı, katı alkol demektir. Ancak bir çok lipidlerde, özellikle mumlarda çok katı alifatik alkoller bulunduğu için, yani sözlük anlamını karşılayan başka alkoller de olduğundan, sterol ve sterin kelimeleri **siklopentanoperhidrofenantren** veya kısaca **steran** halkası taşıyan alkoller için kullanılır.

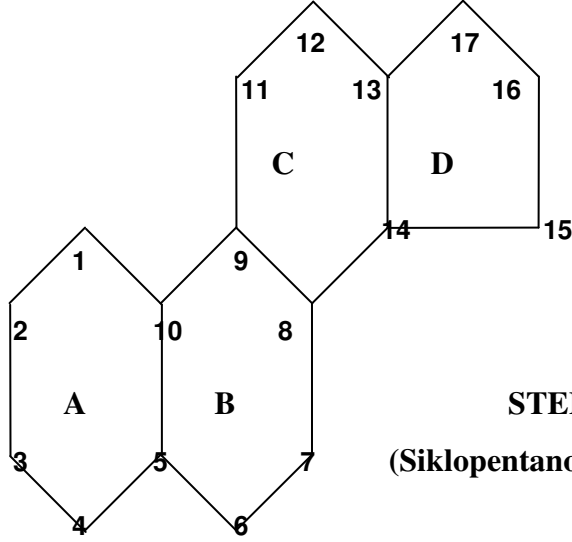
Steroid'lerin birinci grubunu oluşturan sterin'ler de kendi aralarında 3 grup oluştururlar.

**1-Zoosterinler (Zoosteroller)**  
**2-Mukosterinler (Mantar ve maya sterinleri)**  
**(Mukosteroller)**  
**3-Fitosterinler (Fitosteroller)**



**STEROİDLER**

STERAN HALKASINA SAHİP MADDELERDİR.

**STERAN HALKASI**

(Siklopentano-perhidrofenantren halkası)

- 1-STEROLLER
- 2-SAFRA ASİTLERİ
- 3-CİNSİYET HORMONLARI
- 4-ADRENAL KORTEKS HORMONLARI
- 5-VİTAMİN D GRUBU MADDELER

*Tablo 119- Steroidler ve sınıflandırılması.*

<b>STEROLLER</b>	<ol style="list-style-type: none"><li>1. ZOOSTEROLLER(Zoosterinler)</li><li>2. MUKOSTEROLLER (Mukosterinler)</li><li>3. FİTOSTEROLLER (Fitosterinler)</li></ol>
<b>1- ZOOSTEROLLER</b>	
<b>ÖZELLİKLERİ</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Sadece hayvansal dokularda bulunur. Bitkilerde bulunmaz</li><li>• Antihemolitik etkiye sahiptir.</li></ul>
<b>Bulunduğu yerler</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Beyin, sinir dokusu, adrenal bezler, yumurta sarısı.</li></ul>

*Tablo 120- Sterinler.*

### **Zoosteroller.**

Zoosterollerin en önemli üyesi **kolesterol**'dür. Kolesterol bütün hayvansal kaynaklıdır. Bitkilerde bulunmaz. İnsan safra taşından ilk defa izole edildiği için bu ad verilmiştir.

Antihemolitik bir etkiye sahiptir. Buda özelliği nedeni ile de bakteri toksinlerinin, yılan zehirlerinin, safra tuzlarının ve diğer hemolize neden olucu maddelerin hemolitik etkilerine karşı tesir gösterir.

Kolesterol hayvansal dokularda en çok **beyin, sinir dokusu, adrenal bezler ve yumurta sarısında** bulunur. Bulunma şekli ise hem serbest halde hem de esterleşmiş haldedir.

Kolesterol molekülünün yapısı Tablo 121'de görülmektedir. Steroid bir madde olduğu için steran halkası taşıması doğaldır.

Diğer steran halkası taşıyan moleküllerden kolesterol'ü ayıran özellikler de; Steran halkasının 3 nolu karbonunda 1 mol. OH grubu, 5 ve 6. karbonlar arasında bir çift bağ, 10 ve 13'üncü karbonlarda birer metil grubu, ve 17 nolu karbondaki ise 8 karbonlu bir yan zincir taşımasıdır.

Kolesterol'deki, 3 numaralı karbondaki OH grubu ile, 10 nolu karbondaki CH<sub>3</sub> grubu uzayda düzlemin aynı tarafında ve halka yüzeyinin üstünde bulunur. Molekülün bu biçimine **cis**, veya **β-konfigürasyon** denir.

Eğer, 3 nolu karbondaki OH grubu ile 10 nolu karbondaki CH<sub>3</sub> grubu halka yüzeyinin zıt taraflarında bulunursa, buna da **trans**, veya **α-konfigürasyon** adı verilir.

Halka yüzeylerinin üstünde yer alan atom ya da atom gruplarının bağı ( — ) çizgi şeklinde, altında yer alanları ise ( ..... ) nokta nokta şeklinde gösterilir.

Kolesterol'de ki 5 ve 6. karbonlar arasında yer alan çift bağ eğer H ile doyurulursa, **kolestanol** ve **koprostanol** adı verilen iki izomer meydana gelir.

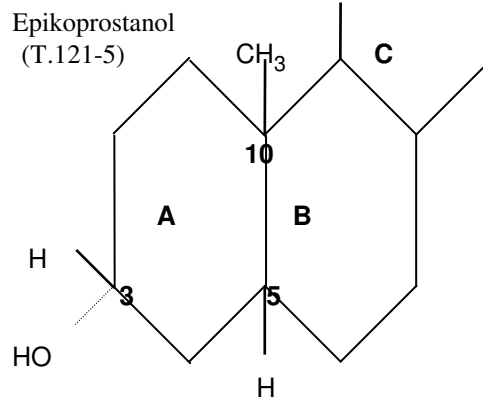
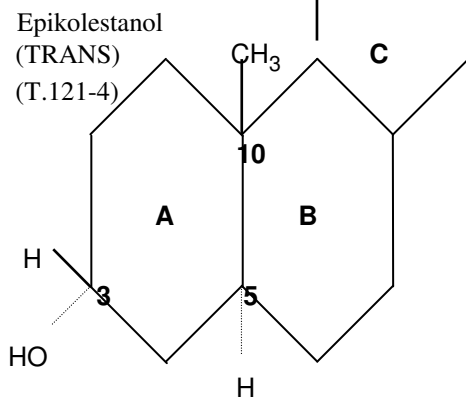
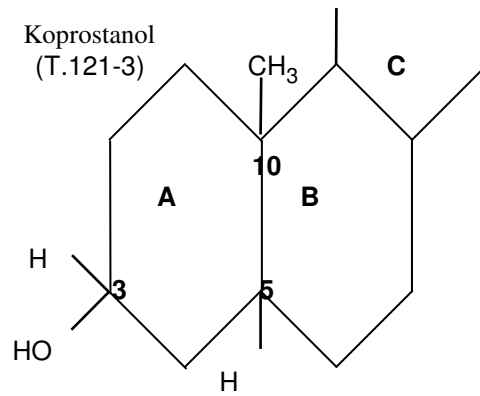
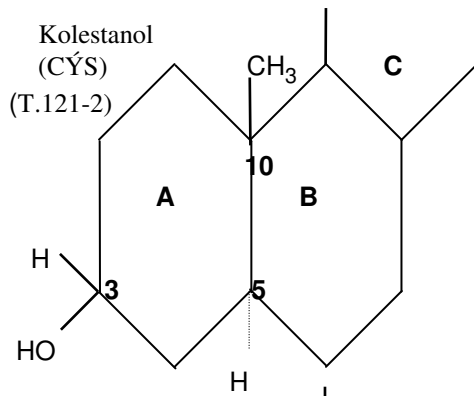
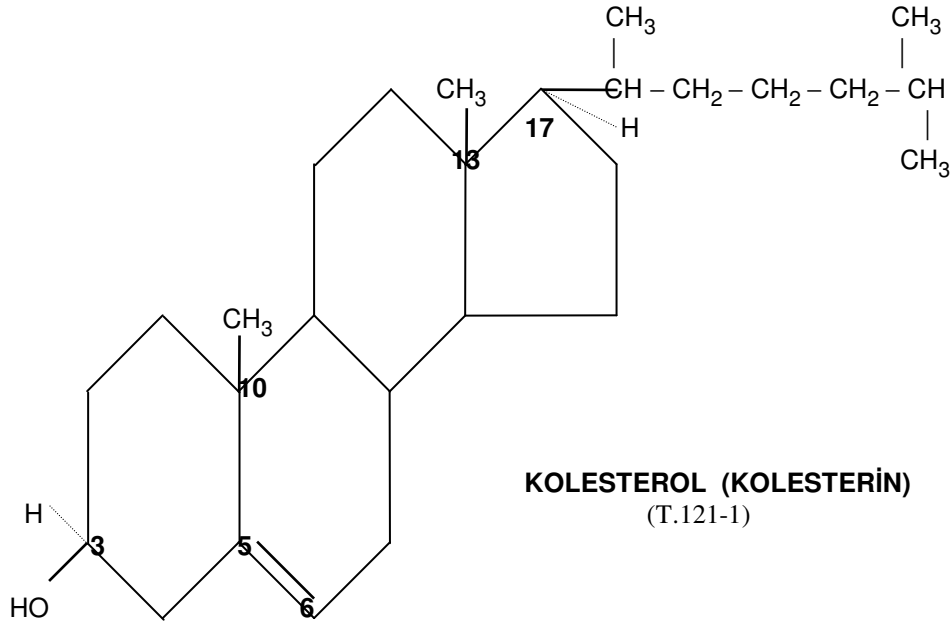
**Kolestanol**'de, çift bağın doyurulması ile 5 nolu karbona giren H atomu halka yüzeyinin altındadır. Yani 3 nolu karbondaki OH grubu ve 10 nolu karbondaki CH<sub>3</sub> grubu ile ters yüzeylerdedir. **Koprostanol**'de ise 5 nolu karbondaki H atomu diğerleri ile halka yüzeyinin aynı tarafındadır.

Kolestanol'de ki 3 nolu karbondaki OH grubu halka yüzeyinin altında yer alırsa, Yani başka bir deyişle 5 nolu karbondaki H atomu ile halka yüzeyinin aynı tarafında, altında yer alırsa o zamanda **epikolestanol** adı verilen başka bir izomer meydana gelir.

Koprostanol'deki 3 numaralı karbon da ki OH grubu ile 5 nolu karbondaki H atomu halka yüzeyinin ters yönlerinde, OH grubu altta, H atomu üstte yer alırsa o zaman da **epikoprostanol** adı verilen başka bir izomer türer.

**ZOOSTEROLLER**

Devam ➤

**Tablo 121-Zoosteroller 1-Kolesterol.**

Kolestanol, tüm dokularda bulunur.

Koprostanol, dışkının sterolüdür. Kolesteroldeki çift bağın barsak bakterileri tarafından hidrojenle doyurulmasıyla meydana gelir.

Kolesterol beyaz kristaller halinde bir maddedir. 150° C'de erir. Tatsız ve kokusuzdur.

Su asit ve alkalilerde erimez. Organik eriticilerde, sıcak alkolde, sıvı ve katı yağlarda erir. Ayrıca, sabun çözeltisinde az, safra tuzu çözeltisinde ise çok erir.

Yağlarda çözündüğü zaman, onların daha çok su çekmesine yardım eder. Bundan dolayı çok kolesterol içeren koyun tüyü yağı **lanolin** su çeker ve suda çözülen maddeli merhemlerin hazırlanmasında kullanılır. Bu konuya muımları anlatırken başka bir yönden değinmiştik.

Havaya ve ışığa maruz kalırsa oksitlenir.

Kimyasal özellikleri, taşıdığı çift bağ ve 3 nolu karbondaki OH grubuyla ilgilidir.

Hidroksil grubu, yağ asitleriyle esterleşebilir ve oksidan maddelerle ketonlaşır.

Çift bağ ise hidrojen ve halojenleri bağlar.

Kolesterol, oksitlenir ve konjuge bir çift doymamış bağ ihtiva ederse, deride bulunan **7-dehidrokolesterol** meydana gelir. 7-dehidrokolesterol ultraviyole ışığa maruz kalırsa o zaman da **Vitamin D<sub>3</sub>**'e dönüşür.

Yani 7-dehidrokolesterol Vitamin D<sub>3</sub>'ün ön maddesidir. Vitamin D<sub>3</sub>'ün diğer bir adı da **kolekalsiferol**'dür.

Gerek 7-dehidrokolesterol, gerekse Vitamin D<sub>3</sub>'ün formülleri Tablo 122'de görölmektedir.

Vitamin D<sub>3</sub>'ün 25 nolu karbonuna karaciğerde 1 molekül OH grubu bağlanarak, **25-hidroksikolekalsiferol** meydana getirilir.

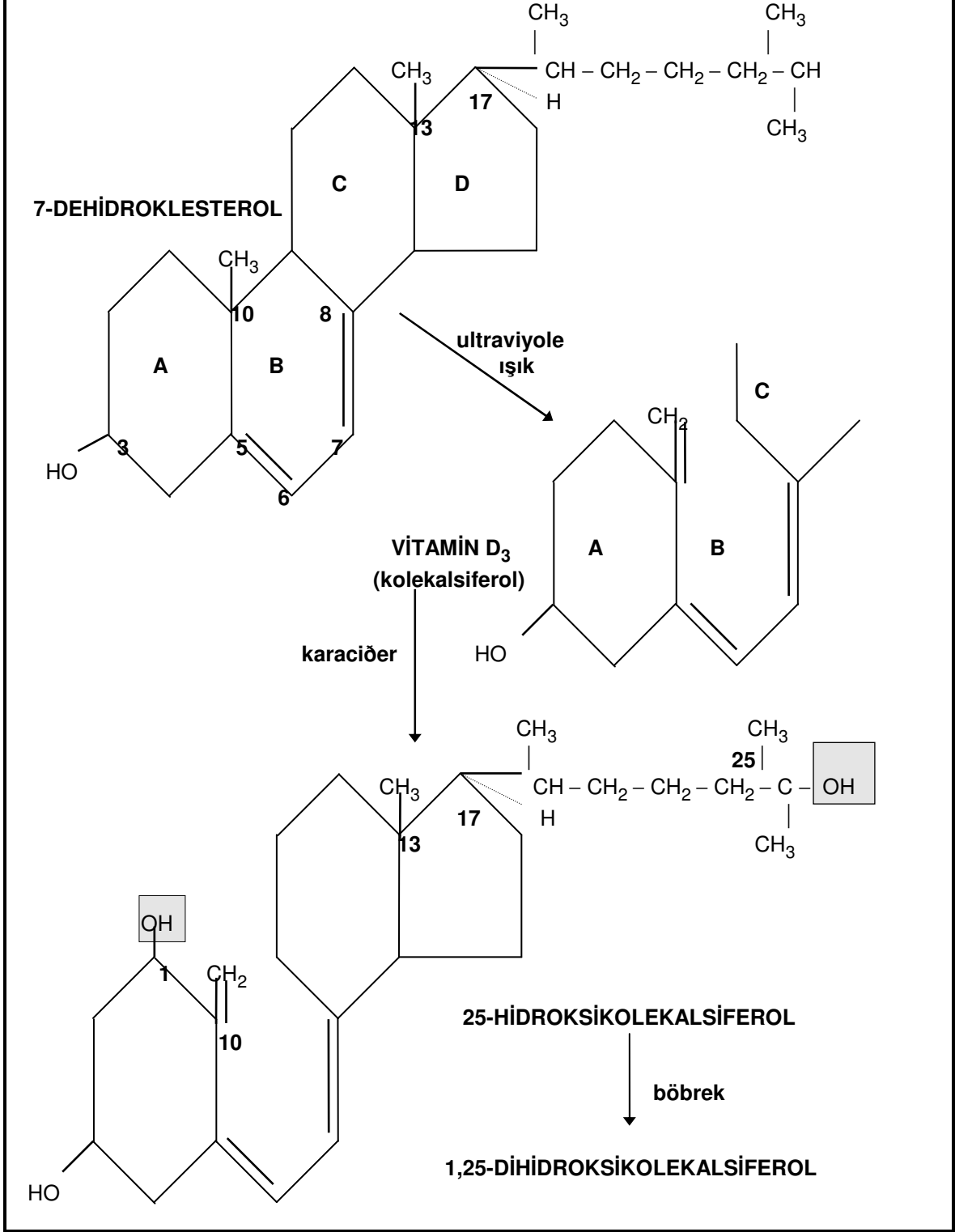
Böbrekte bu yapının 1 nolu karbon atomuna 1 molekül daha OH grubu bağlanarak **1,25-dihidroksiolekalsiferol** oluşturulur. Bu madde hatırlayacaksınız kalsiyumun emilmesini sağlayan ve hormon olarakta, bir çok araştırmacı tarafından benimsenen bir maddedir.

Kolesterol Vitamin D<sub>3</sub>'ün dışında, **adrenal korteks hormonlarının, dişi cinsiyet hormonlarından pregnandiol'ün ve safrada ki kolik asidinde** ön maddesidir.

Kolesterol zayıf bir elektrik geçiricidir. Beyin ve sinir sistemi dokusu içerisinde çok bulunuşu, belki de implus oluşturma ve taşıma ödevinde olan bu sistemde bir yalıtıcılık ödevini üzerine almış olmasındandır. Zaten beyin ve sinirlerin implusları elektriksel bir özelliktedir.

**ZOOSTEROLLER**

Devam



*Tablo 122- Zoosteroller 2- D Vitamini sentezi.*

Zoosterol'lerin, diğler bir örneği de Tablo 123'de görölen **lanosterol**'dür. Lanosterol hayvanların özellikle koyunların yünlerinde bol miktarda bulunan lipidlerden elde edilir.

Lanosterol'ün yapısı kolesterol'e benzerse de, ayrılan bir çok noktası vardır.

Lanosterol'ün 17. karbonuna bağlı olan yan zincirde kolesterol'den farklı olarak bir çift bağ bulunur. Lanosterol'de çift bağ 5 ve 6. karbonlar arasında değil 8 ve 9. karbonlar arasındadır. Ayrıca 4. karbon atomunda iki molekül  $CH_3$  ve yine 14 nolu karbona bağlanmış 1 molekül  $CH_3$  bulunur.

#### ***Mukosteroller.***

İsminden de anlaşılacağı gibi, maya ve mantarlarda bulunan sterollerdir.

En önemli üyesi **ergosterol**'dür. Ergosterol'de 17 nolu karbona bağlı yan zincir 9 karbonludur.

Tablo 125'de gördüğünüz gibi yan zincirde bir çift bağ bulunur. Yine B halkasında 5 ile 6'ncı ve 7 ile 8'inci karbonlar arasında iki çift bağ yer alır. Ayrıca 3 nolu karbondaki bir OH grubu, ve 10 ile 13 nolu karbonlarda da birer metil grubu bulunur.

Ergosterol, aynı 7-dehidrokolesterolde olduğu gibi ultraviyole ışık etkisinde kalırsa, Vitamin D'ye dönüşür. Ancak ergosterol Vitamin D<sub>2</sub>'ye dönüşür.

Vitamin D<sub>2</sub>'nin diğler bir adı da **ergokalsiferol**'dür.

#### ***Fitosteroller.***

Bitkisel kaynaklı steroller olup önemli iki üyesi vardır. **stigmasterol** ve **sitosterol**.

**Stigmasterol**, özellikle soya fasulyesinde bol miktarda bulunur.

Tablo 126'da yapısını gördüğünüz stigmasterol kolesterole çok benzerse de stigmasterol'de yan zincirde bir çift bağ ve bir de etil grubu bulunmasıyla ayrılır.

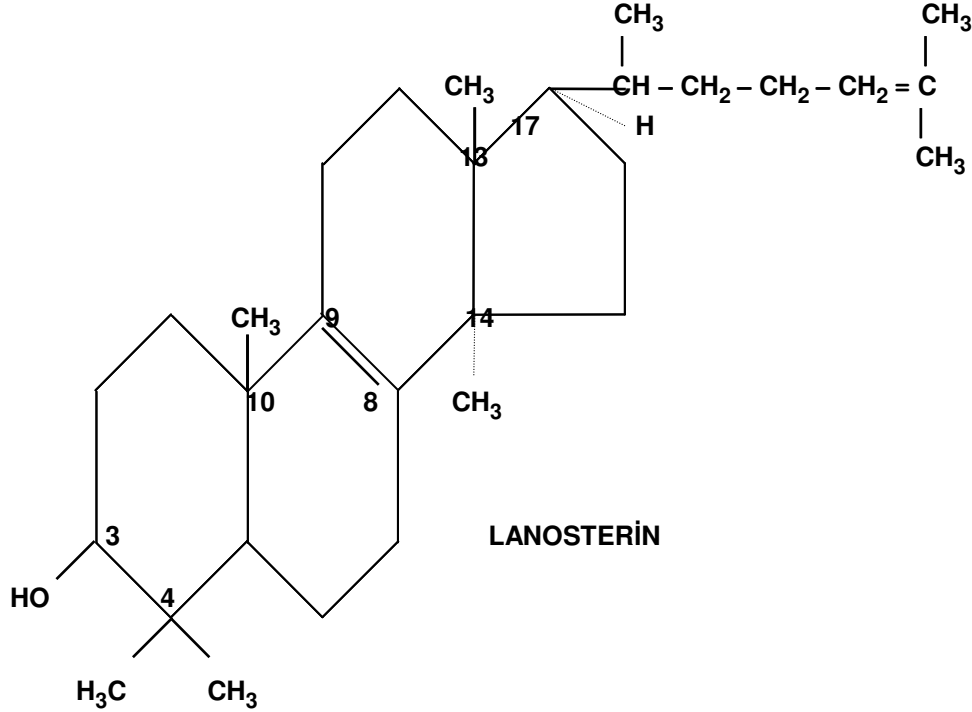
Bu maddenin **progesteron** hormonuna çevrildiđi laboratuvar deneyleri ile gösterilmiştir. Yani progesteron hormonunun ön maddesi olarak kabul edilir.

**sitosterol**'ün stigmasterol'den yapı olarak farkı Tablo 126'da da gördüğünüz gibi, sadece 17 nolu yan zincirdeki çift bağın hidrojen ile doymuş olmasıdır.

Sitosterol özellikle tahıl tanelerinde bol miktarda bulunur.

**ZOOSTEROLLER**

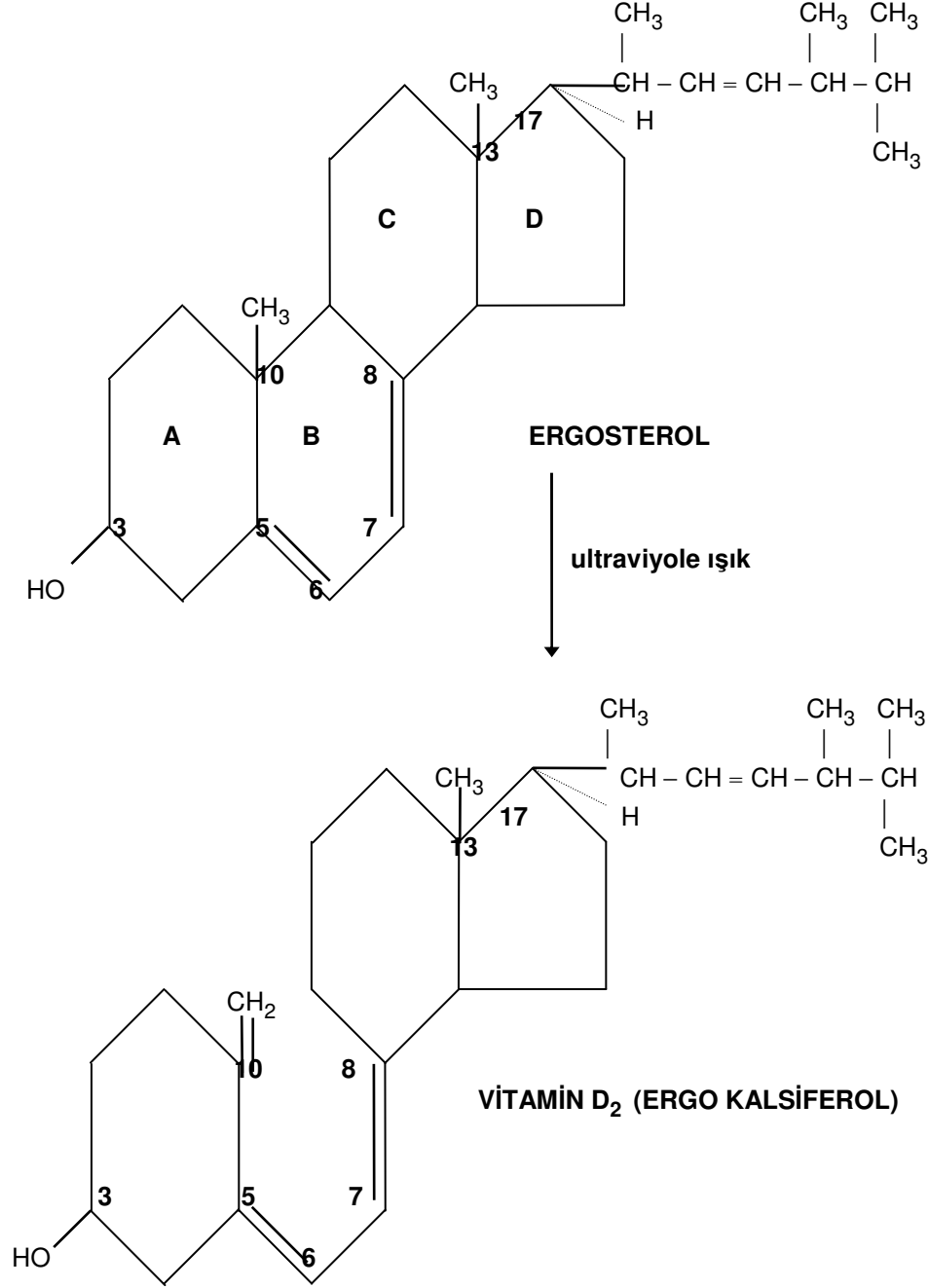
Devam ➤

*Tablo 123- Zoosteroller 3-Lanosterin.*

ZOOSTEROLLER	Devam ➤
<b>KOLESTEROL'ÜN ÖZELLİKLERİ</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Sadece hayvansal dokularda bulunur, bitkilerde bulunmaz.</li><li>• Tatsız ve kokusuzdur.</li><li>• Havanın ve ışığın etkisinde kalırsa oksitlenir.</li><li>• Oksitlenirse, 7-dehidrokolesterin oluşur, bu da Vitamin D<sub>3</sub> ön maddesidir.</li><li>• Adrenal korteks hormonlarının, dişi cinsiyet hormonlarından pregnandiol'ün ve safradaki kolik asitin ön maddesidir.</li></ul>
<b>LANOSTERİN'İN ÖZELLİKLERİ</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Hayvanların yününde bulunan lipidlerden elde edilir.</li></ul>

*Tablo 124- Zoosteroller 4- Özellikleri.*

## MUKOSTEROLLER



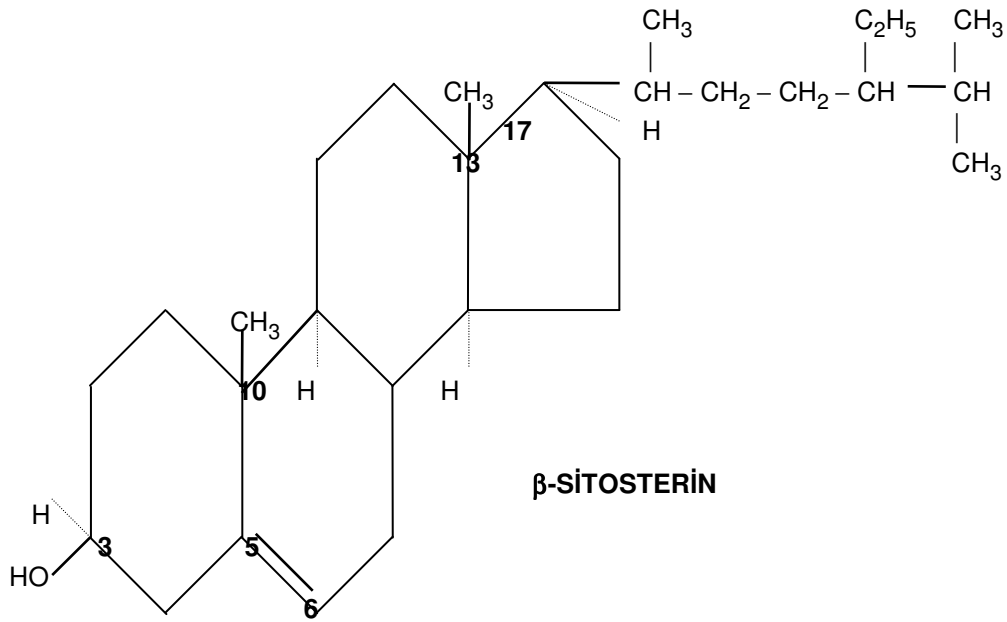
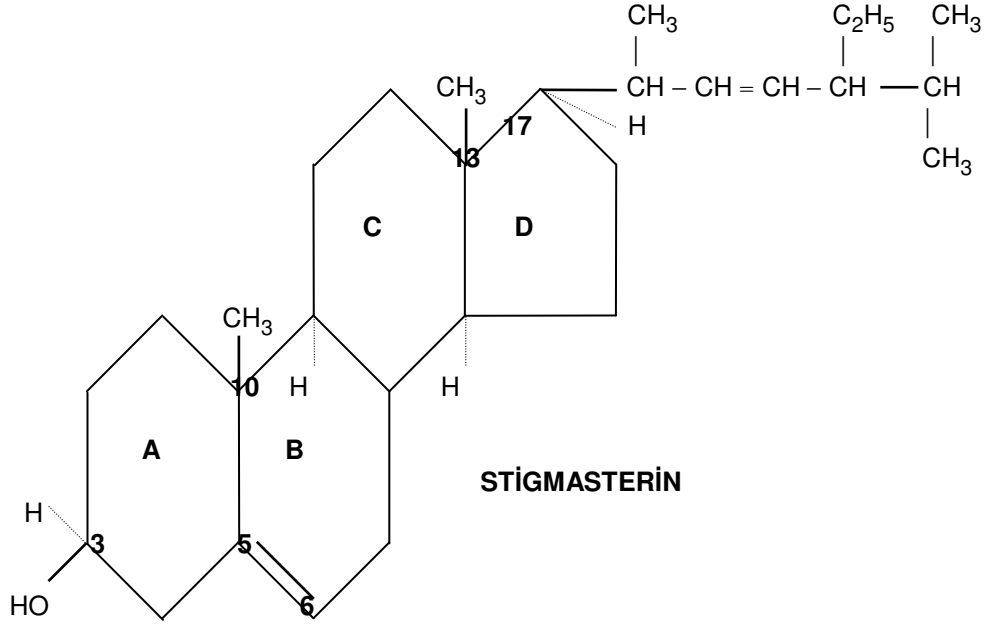
### ÖZELLİĞİ

- Maya ve mantarlarda bulunur.
- Vitamin D<sub>2</sub>'nin ön maddesidir

Tablo 125- Mukosteroller.



## FİTOSTEROLLER



### ÖZELLİDY

- Bitkisel kökenlidirler.
- Stigmasterin progesteronun ön maddesidir.

*Tablo 126- Fitosteroller.*

#### 5.4.4.2- SAFRA ASİTLERİ.

Safra asitleride steran halkası taşıyan maddelerdendir. Ön madde olarak kolesterolden yararlanılmak suretiyle insan organizması ve diğer hayvansal organizmalar tarafından sentez edilebilirler.

Kolesterol'ün yan zincirindeki son üç karbon atomu oksidasyona uğrayarak parçalanır ve karboksil grubu oluşarak **safra asitleri** meydana gelir.

Safra asitleri başlıca karaciğer tarafından sentezlenirler. Yapılan araştırmalar, vucuda enjekte edilen kolesterol'ün % 85 'inin karaciğer tarafından safra asitlerine çevrildiğini göstermiştir.

Safra asitleri **kolanik asitin** oksijen türevleridirler. Kolanik asitin yapısı Tablo 127'de görüldüğü gibi, 5 karbonlu yan zinciri COOH grubuyla biten, 10 ve 13 nolu karbonlarda metil grubu taşıyan maddelerdir. Steran halkasının 3,6,7,12. karbonlarına en fazla 3 OH grubunun girmesiyle aşağıda görülen kolanik asit türevleri meydana gelir ki bunlar başlıca safra asitleridir.

<b>Kolik asit</b> .....	3,7,12 - trihidroksikolanik asit
<b>Dezoksikolik asit</b> .....	3,12 - dihidroksikolanik asit
<b>Litokolik asit</b> .....	3 - hidroksikolanik asit
<b>Hiyodezoksikolik asit</b> .....	3,6 - dihidroksi kolanik asit
<b>Kenodezoksikolik asit</b> .....	3,7 - dihidroksikolanik asit

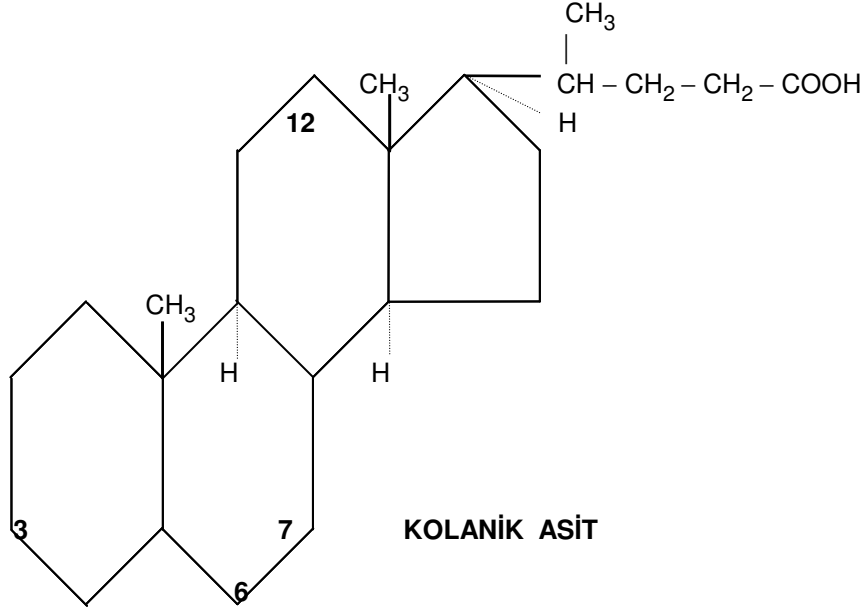
Yukarıdaki safra asitlerinin yapıları Tablo 128 ve 129' da verilmiştir. Orada da görüleceği gibi OH grupları halka yüzeyinin altında yer aldığından (.....) nokta nokta şeklinde ilgili karbon atomlarına bağlanmışlardır.

Safrada en çok bulunan safra asitleri, kolik asit ve kenodezoksikolik asit'tir. İnsan safrasında serbest safra asidi yoktur. Hepsi birleşmiş haldedir. Bunlara **birleşik safra asitleri** denir ve karboksil grupları vasıtasıyla, **glisin** veya **taurin** ile birleşirler. Glisin, kolik asit ile **glidikolik asid**'i, dezoksikolik asit ile **glikodezoksikolik asid**'i ve litokolik asit ile de **glidikolitik asid**'i oluştururlar.

Aynı şekilde sistin amino asidinin bir türevi olan **taurin** ile de kolik asit, dezoksikolik asit ve litokolik asitler birleşerek sırasıyla, **taurokolik asit**, **taurodezoksikolik asit** ve **taurolitokolik asit**'i meydana getirirler. Bunlara ait formüller Tablo 129'da verilmiştir.

Safra asitleri yüzey gerilimi azaltıcı ve emülsiyon yapıcı özelliğe sahiptirler. Barsaklardan yağ asitlerinin emilmesinde önemli rol oynarlar. Sonuç da yağların yüzey alanlarını genişleterek, **lipaz** gibi enzimlerin yağlara daha iyi etki yapmasını sağlarlar.

## SAFRA ASİTLERİ



### BAŞLICA SAFRA ASİTLERİ:

- Kolik asit
- Dezoksikolik asit
- Litokolik asit
- Hiyodezoksikolik asit
- Kenodezoksikolik asit
- 3,7,12 - Trihidroksikolanik asit
- 3,12 - Dihidroksikolanik asit
- 3 - Hidroksikolanik asit
- 3,6 - Dihidroksikolanik asit
- 3,7 - Dihidroksikolanik asit

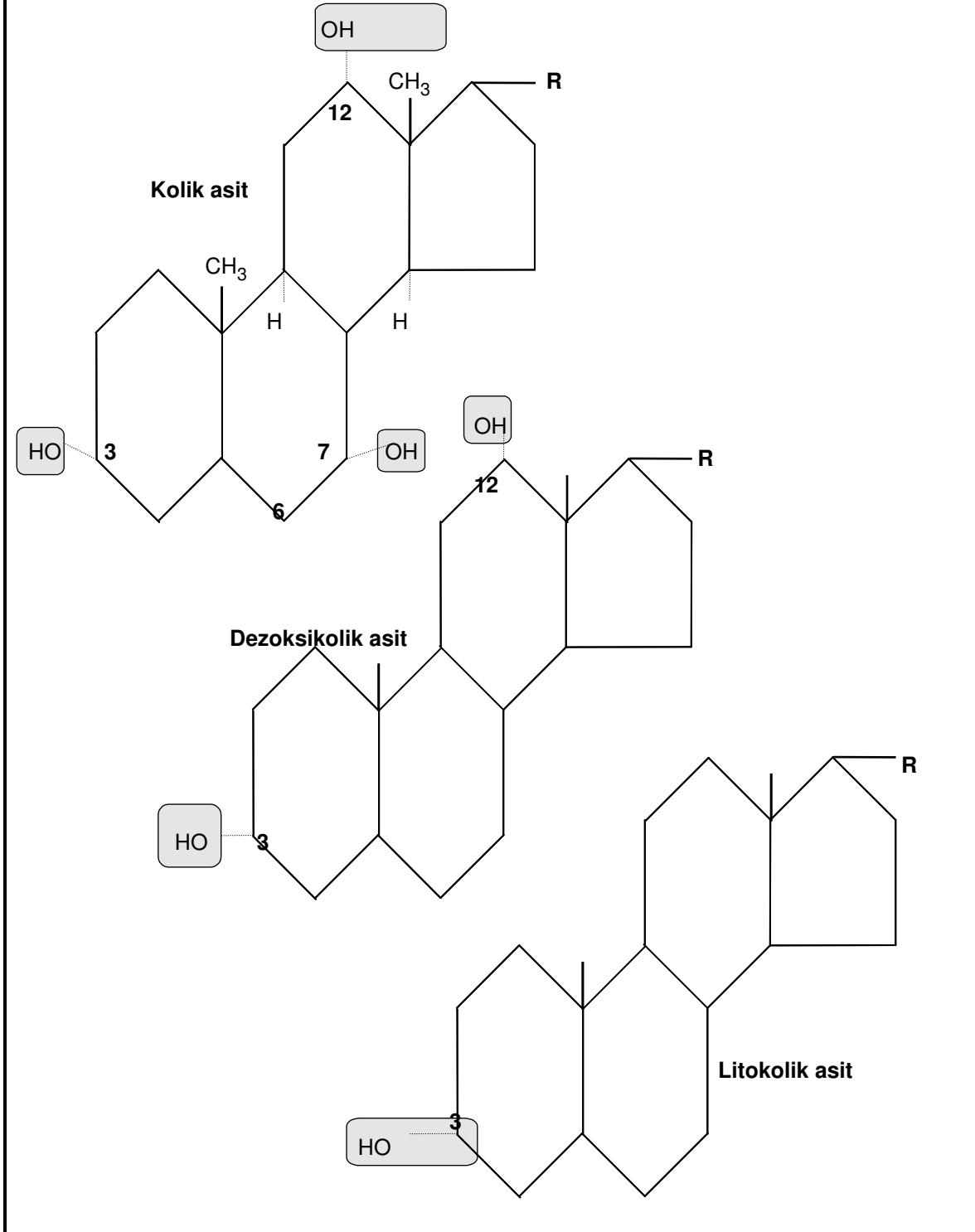
### ÖZELLİĞİ

- Yüzey gerilimini azaltıcı, emülsiyon yapıcı özelliğe sahiptirler.
- Barsaklardan yağ asitlerinin rezorpsiyonunda önemli rol oynarlar.
- Yağların yüzeylerini genişleterek enzimlerin yağlara daha iyi etki yapmalarını sağlarlar.

Tablo 127- Safra asitleri 1.

# SAFRA ASİTLERİ

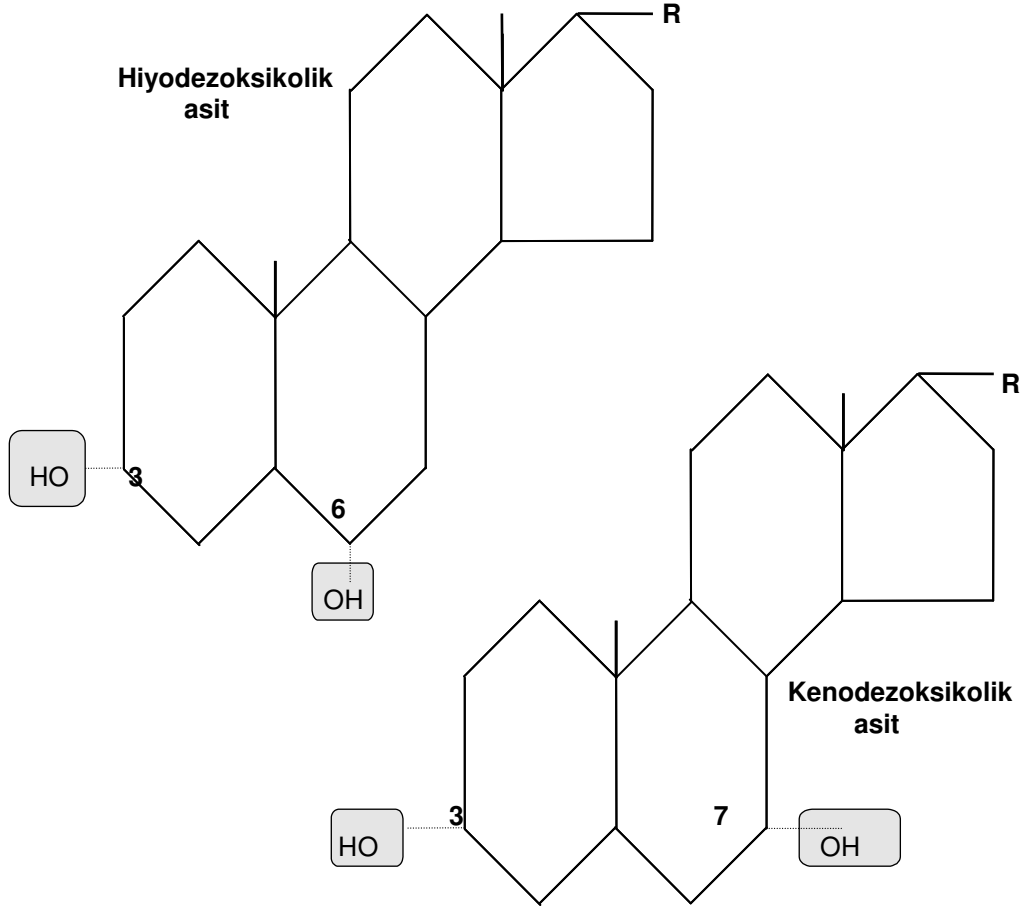
Devam ↗



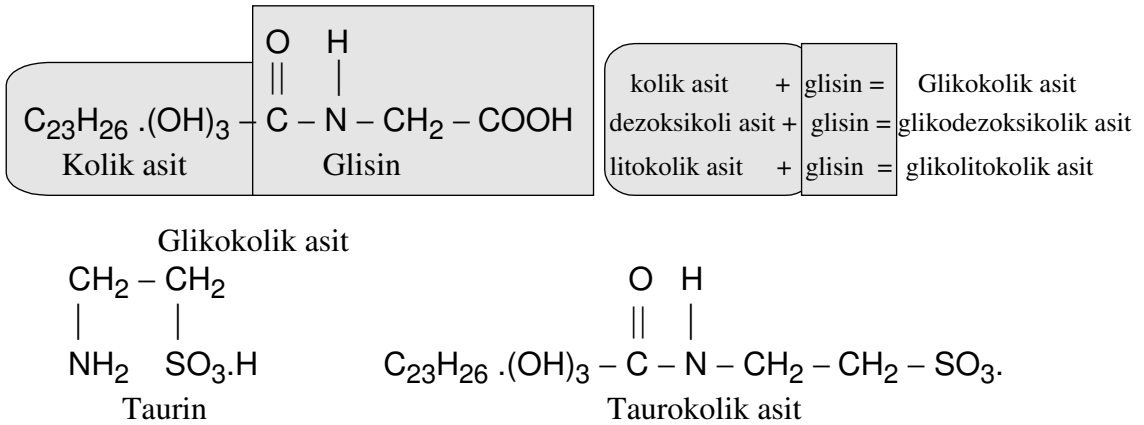
Tablo 128- Safra asitleri 2.

# SAFRA ASİTLERİ

Devam ↗



## BİLEŞİK SAFRA ASİTLERİ:



Tablo 129- Safra asitleri ve bileşik safra asitleri.