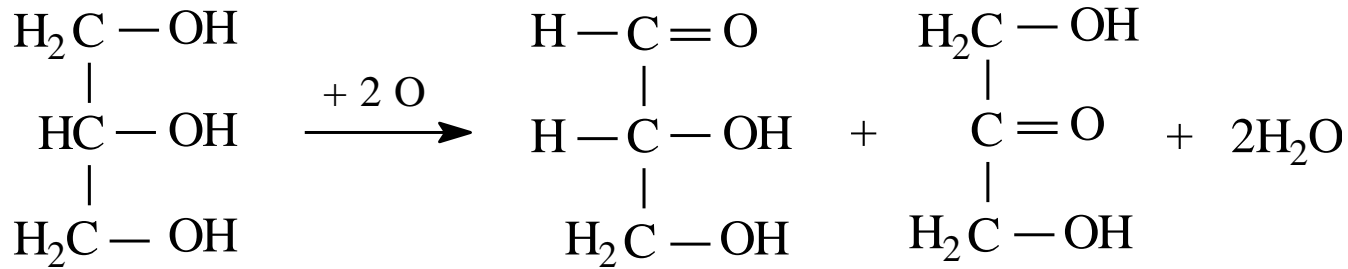


Gliserin (Gliserol)

Üç değerli bir alkol olan gliserin, tatlı kıvamlı ve sıvı tabiatında bir maddedir.

Trigliseridlerin oluşmasında yağ asitleri ile esterleşir.

Su ve etil alkol ile her oranda karışan gliserin alkali ortamda oksitlendiği zaman indirgeyici özelliğe sahip olan gliseraldehit ve dihidroksi asetona dönüşür.

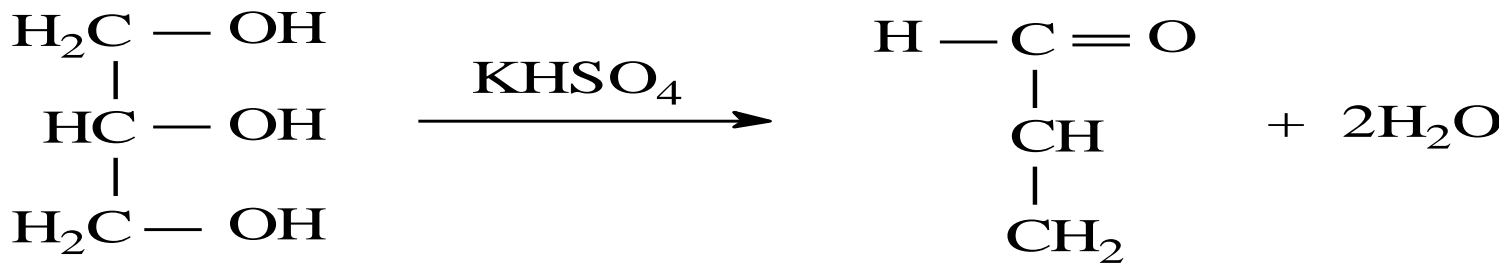


Gliserol

Gliseraldehit

Dihidroksiaseton

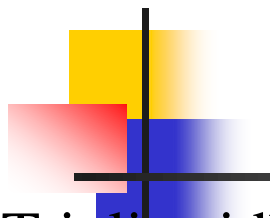
Gliserin KHSO_4 gibi su çekici maddeler ile ısıtıldığı zaman akrolein oluşur.



Gliserol

Akrolein

Gliserin su çekici özelliğe sahip olmasından dolayı kozmetik yapımında kullanılır

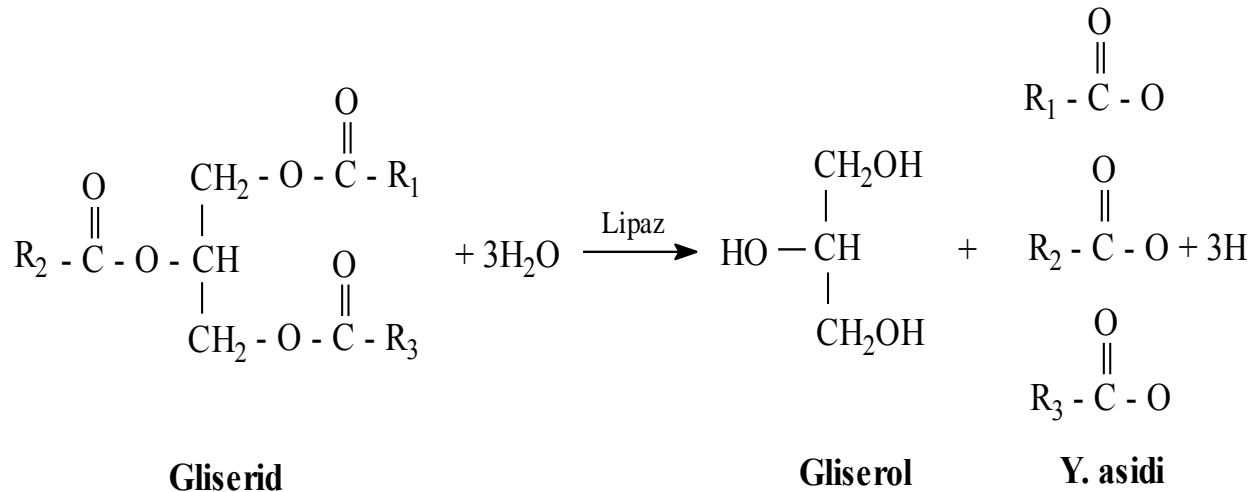


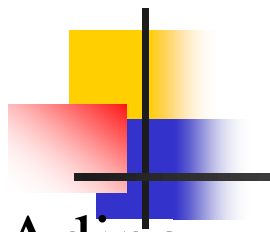
Trigliseridler, havanın oksijenine maruz kalarak oksitlendiklerinde iki veya daha fazla çift bağı bulunan doymamış yağ asidi ihtiva eden kompleks bileşikler meydana gelir. Yağların acılaşması da böyle olmaktadır.

Yağlı boyaların yapısı da doymamış yağ asidi ihtiva ettiği için boyaların hava ile temasa geçmesiyle boyaların içerisindeki yağ asitlerinde meydana gelen polarizasyon sonucu boyalarda sertleşme meydana gelir.

Yağların Kimyasal Yapıları

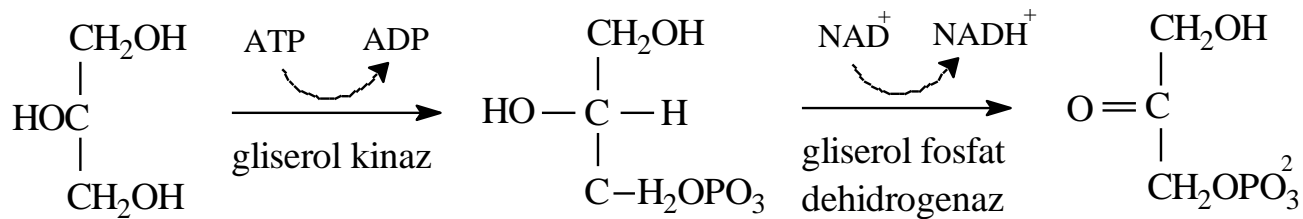
Triasilgliseroller asit ya da bazlarla kaynatılırlarsa veya sindirim sisteminde pankreastan gelen lipaz enziminin etkisine maruz kalırlarsa hidrolize olurlar.



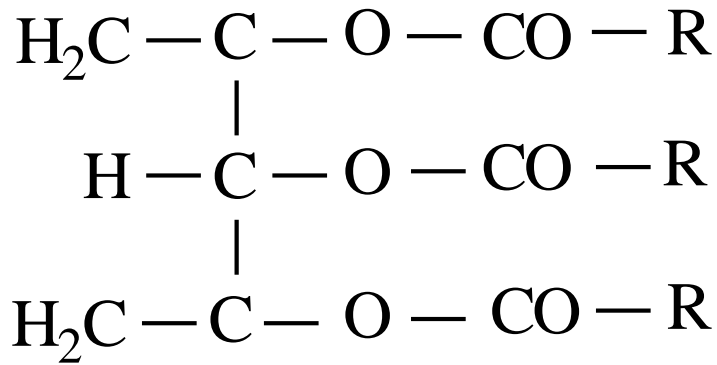


Adipoz hücre lipazının aktivitesi hormonlar tarafından düzenlenir. Epinefrin, norepinefrin, glukagon ve adrenokortikotropik hormonlar adipoz doku hücrelerinin adenilat siklazını stimule eder. C-AMP, glikojen yıkımının aktivasyonunda aynı role sahip olan adipoz hücrelerde lipolizisin aktivasyonunda ikinci bir habercidir. Bunun zıttı olarak insulin, lipolizisi inhibe eder.

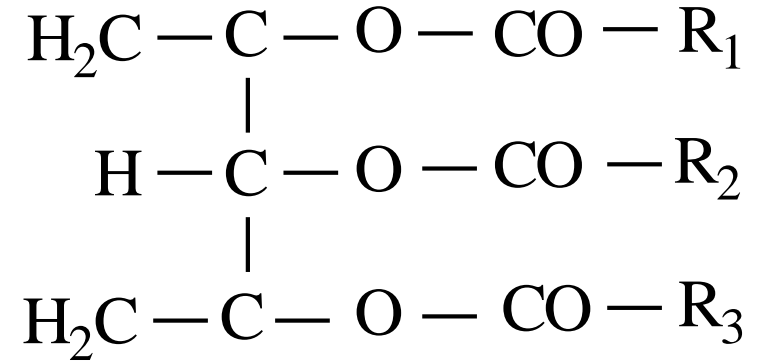
Lipolizisle oluşmuş gliserol, gliseraldehid 3 fosfata izomerize edilen hidroksi aseton fosfata indirgenir ve fosforile edilir. Bunlar hem glikolitik hem de glikojenik yollar üzerindedir. Bundan dolayı gliserol, bu enzimleri ihtiva eden karaciğerde glukoz ya da piruvata çevrilir. Bu dönüşüm olayları hidroksi aseton fosfatın gliserol 3 fosfata indirgenmesiyle vuku bulur. Daha sonra bir fosfataz ile hidroliz edildiğinde gliserol oluşur.



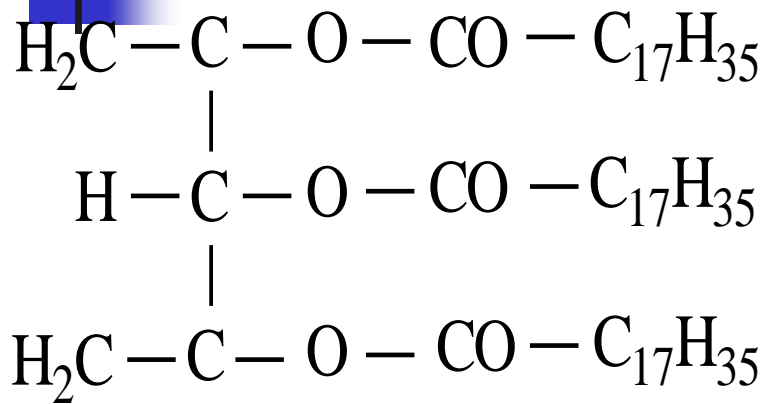
Yağ asitlerinin gliserol ile birleşmesinden gliseridler meydana gelir. Bir gliseridin yapısındaki yağ asitleri aynı ise "**Basit gliserid**" farklı ise "**karışık gliserid**" diye adlandırılır.



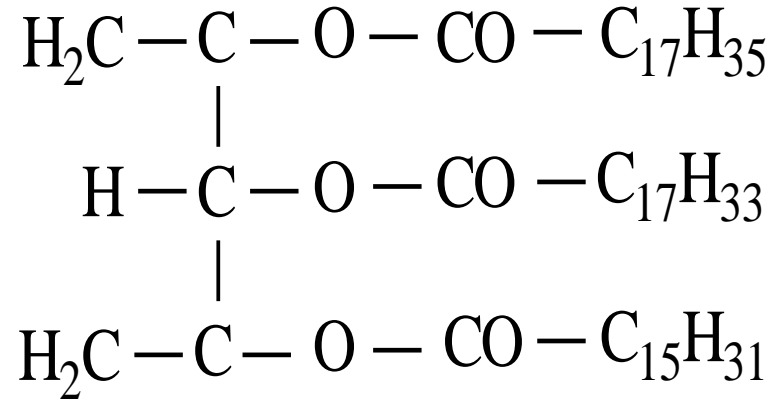
Basit gliserid



Karışık gliserid




Basit gliserid
(Tristearin, Stearin)



Karypk gliserid
(β-oleo-α,α' stearopalmitin)

Yağların özellikleri, yapısında bulunan yağ asitlerinin özelliklerine bağlıdır.



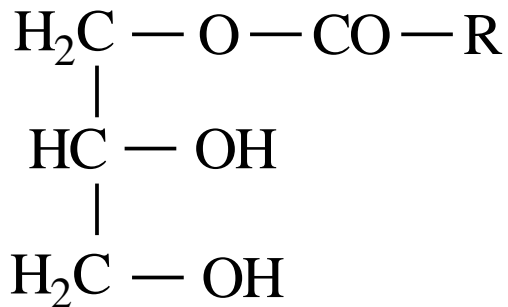
Kısa zincirli yağ asitlerinden oluşan yağların erime noktaları düşük, uzun zincirli yağ asidi ihtiva eden yağların ise erime noktaları yüksektir. Yağlar genellikle eter, kloroform ve benzolde erirler, suda ise erimezler.

Yağlar hidrojenle doyurulabilir. Oleinde bulunan doymamış yağlar, hidrojen ile Ni katalizörlüğünde doyurulursa stearin oluşturulur.

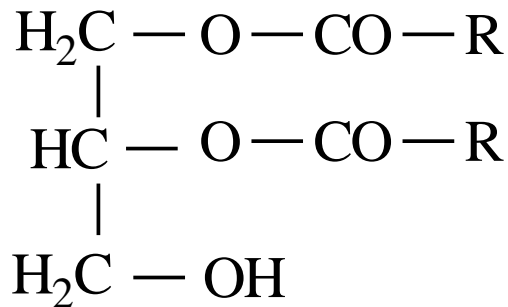
Yağlarda bulunan doymamış bağlara halojenlerin (Brom, iyot, klor) bağlanmasıyla değişik gliseridler elde edilir.

a. Mono, di ve trigliseridler

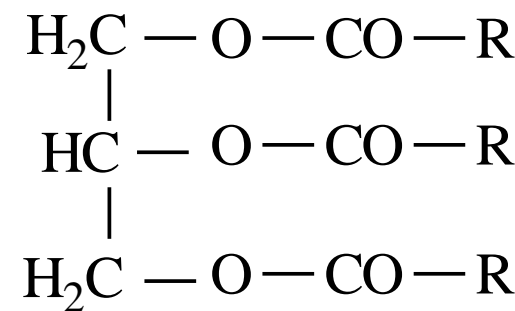
Gliserinin bir OH grubu 1 mol yağ asidi ile esterleşirse *monogliserid*, iki alkol grubu iki molekül yağ asidi ile esterleşirse *digliserid* ve üç alkol grubu üç yağ asidi ile esterleşirse *trigliserid* meydana gelir.



Monogliserid



Digliserid



Trigliserid



Nötral Yağların Fiziksel Özellikleri

Erime noktaları taşıdıkları yağ asidinin erime noktasından daha yüksektir.

Kısa zincirli yağ asitleri suda bariz olarak erimesine rağmen, uzun zincirli erimez, organik çözücülerde çözünürler.

Hidroksilli yağ asitlerinin yağları hariç, diğer yağlar kaynar petrol eterde erirler.

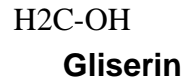
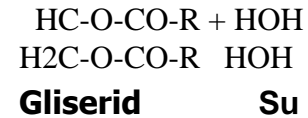
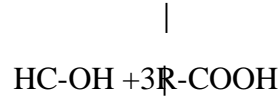
Yağların özgül ağırlıkları suyunkinden düşüktür.

Tereyağının sarı rengi karotin ve ksantofil denen bitkisel pigmentlerin varlığından ileri gelir.

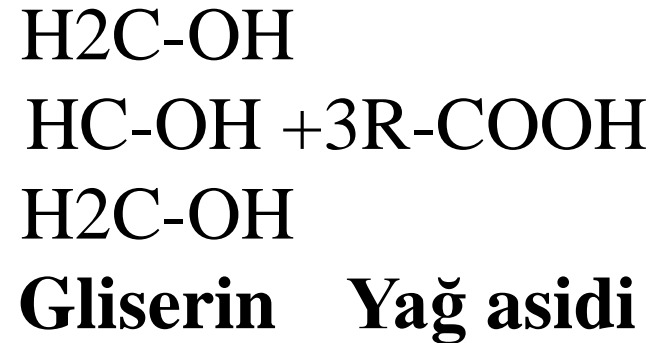
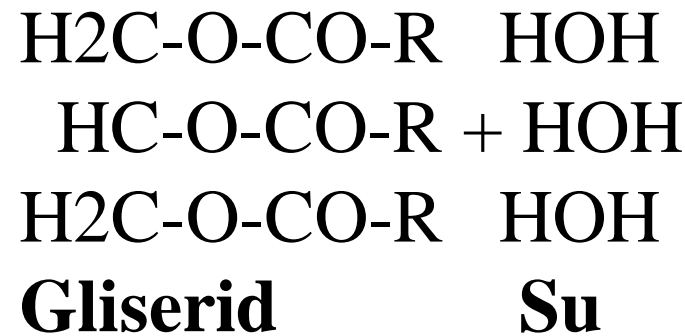
Nötral Yağların Kimyasal Özellikleri

a. Hidrolize olmaları

Yağlar, yüksek ısı ve basınç altında su ile asit katalizörlüğünde hidroliz olurlar ve gliserin ile yağ asitlerine ayrışırlar.

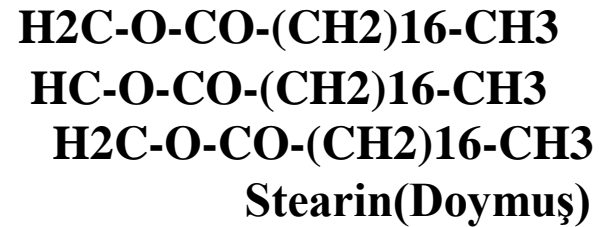
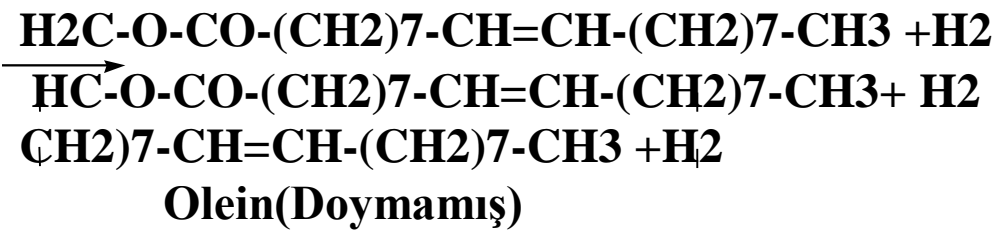


Yağ asidi



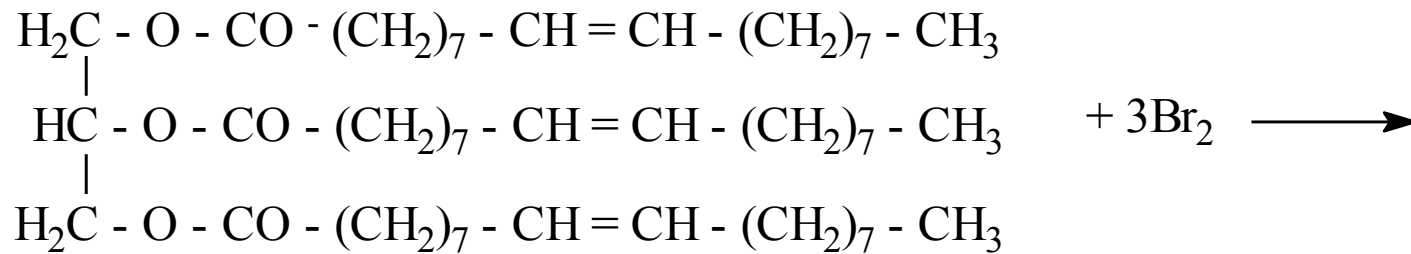


b. Hidrojen eklenmesi





c. Halojen eklenmesi

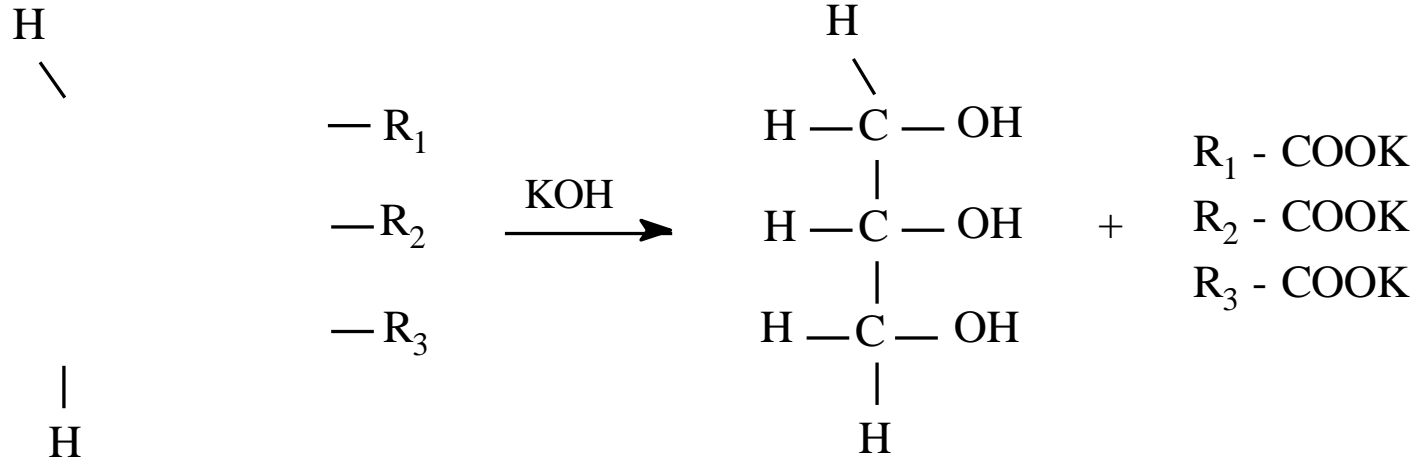


Olein (Doymamış)

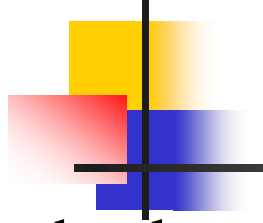


d. Sabunlaşma

Triasilgliserollerin KOH ya da NaOH ile hidrolizi sonucu oluşan sabunlaşmada K^+ veya Na^+ sabunları ve gliserol meydana gelir.

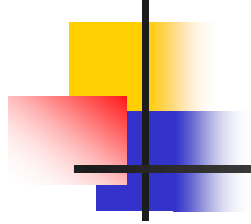


Potasyum sabunu

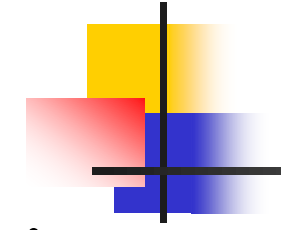


sabunlar, yağ asitleri ile alkalilerin yaptığı tuzlardır. Bazı sabunlar özellikle Na ve K sabunları suda kolay erirler çünkü karboksilik gruplarının dissosiyasyonu daha çabuktur. Bu durum hidrofob yapının ortadan kalkmasını ve hidrofilik yapının artmasını sağlar. Bu özellik yüzey gerilimini azalttığı için emülsiyon yapıcı etkiye sahip olduğundan yağların ve buna benzer şeylerin temizlenmesinde etkilidirler.


Sabunlaşma sayısı: Bir gram yağı sabunlaştırmak için gerekli olan KOH miktarının tesbit edilmesidir
sabunlaşma sayısı yağ asitlerinin molekül ağırlığını ortalama olarak gösteren bir indeks olarak değerlendirilir.



Gliserid moleküllerinden herbiri üç molekül baz bağlar. Baz bağlanırken gliseriddeki yağ asidi molekülünün büyük ya da küçük oluşu önemli değildir. Örnek olarak bir molekül butirin (MA:302) ile bir molekül stearin(MA:891) aynı miktarda baz bağlarlar. Butirin ile stearin arasındaki molekül farkın oranı $891/302=2.95$ tir. Bu oran 1 gr butirinin sabunlaşmasında gerekli olan baz miktarının, 1 gr stearinin sabunlaşması için gerekli baz miktarının 2.95 misli olduğunu gösterir



İyot sayısı: İyot sayısı, 100 gr yağ tarafından absorbe edilen iyodun gram cinsinden miktarıdır. Yağların nisbi doymamışlıklarının tayininde en önemli kriter iyot sayısıdır. Bu iş için 0.2N halojen (I,Br,Cl) kloroformda çözülmüş yağ ile belirli bir süre tepkimeye sokulur. Tepkime sonucunda tepkimeye giremeyen fazla ayıraç (asitte hazırlanmış çözelti) ve serbest kalan halojen standart ile titre edilir.



Asetilasyon: Yapılarında hidroksil grubu ihtiva eden yağ asitleri bulunduran yağlar (Trigliseridler) asetik anhidr ile esterler oluştururlar.

Asetil sayısı: Bir gram asetilleşmiş yağın sabunlaşması ile açığa çıkan asetik asidi nötralize etmek için gerekli KOH in mg cinsinden miktarıdır.

Asit sayısı: Yağlarda meydana gelen acılaşmanın tayininde kullanılan asit sayısı; 1 gr yağda mevcut serbest yağ asitlerini nötralize etmek için gerekli KOH in mg cinsinden miktarıdır

Yağların Acılaşması

Acılaşma, yağların tabii yapısında meydana gelen bozulmalar sonucunda tat ve kokusundaki değişimlerdir.

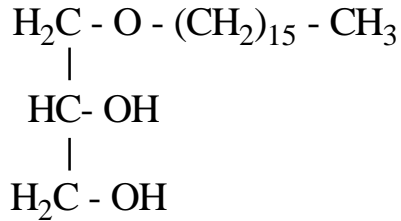
Yağların nemli ve sıcak yerlerde uzun süre kalmaları sonucunda, gliserol, di ve monogliseridlere ayrılırlar. Bunun dışında yağlarda bulunan doymamış yağ asitlerinin çift bağları okside olarak peroksitler ve aldehitler gibi maddelerin oluşması acılığa sebep olur.

Hidroliz sonucu açığa çıkan serbest yağ asitlerinin tesbit edilmesinde asit sayısı kullanılır.

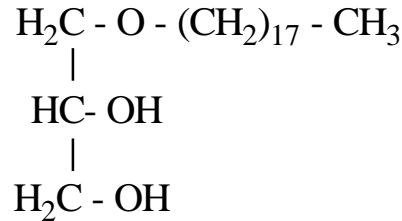
a- Gliserol eterler

Gliserolün OH grubunun alifatik doymuş ya da doymamış bir alkolle eter tipi bağlanması ile oluşan bileşiklerdir.

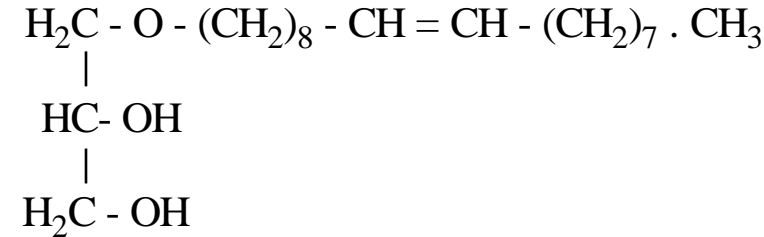
Bu alkoller; çimil, batil ve selaçil alkollerdir.



Çimil alkol



Batil alkol



Selaçil alkol

b- Glikozilgliserinler

Bitkilerin kloroplast lipidleri içerisinde bulunan glikozilgliseroller, yüksek oranda linoleik asit ihtiva ederler

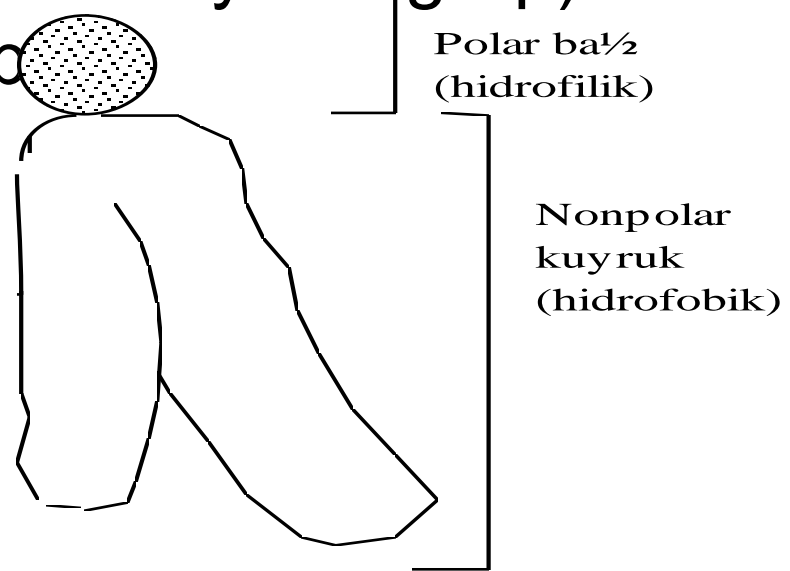
6.2.2. Fosfolipidler

Fosfolipidlerin yapısı yağlara çok benzer ve fosforik asit ihtiva ettiklerinden oldukça polar bileşiklerdir. Fosfolipidlerin en önemli görevleri; hücre zarı yapısında bulunmalarıdır. Bundan dolayı fosfolipidler, enerjiden ziyade yapısal görev üstlenmişlerdir. Fosfolipidlerin içerisinde en çok bulunanı, fosfogliseridlerdir.

Fosfogliseridlerde,

gliserole iki yağ asidi ve bir fosfat grubu bağlanmıştır. Fosfat grubunun alkollerle esterifiye edilmesi sonucu çeşitli fosfogliseridler meydana gelir.

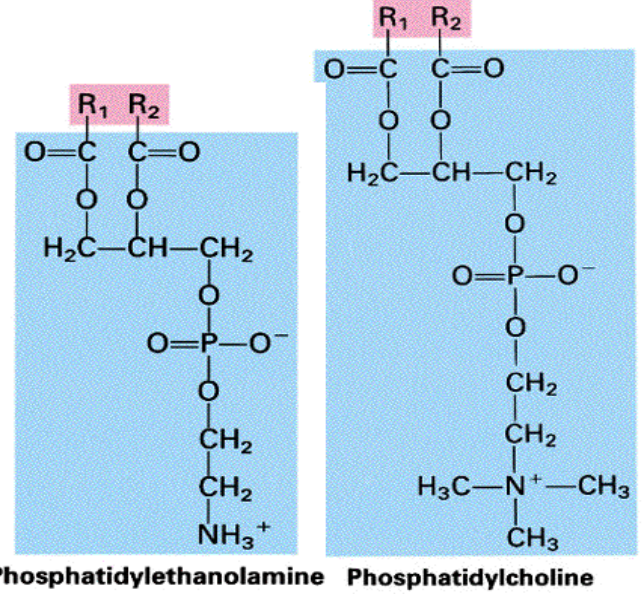
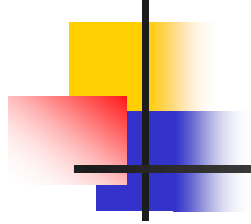
Gliserofosfolipidler amfipatik yani polar bir başa (aniyonik fosfat, bir veya iki tane yüklü grup) ve uzun nonpolar bir kuyruğa sahiptir.





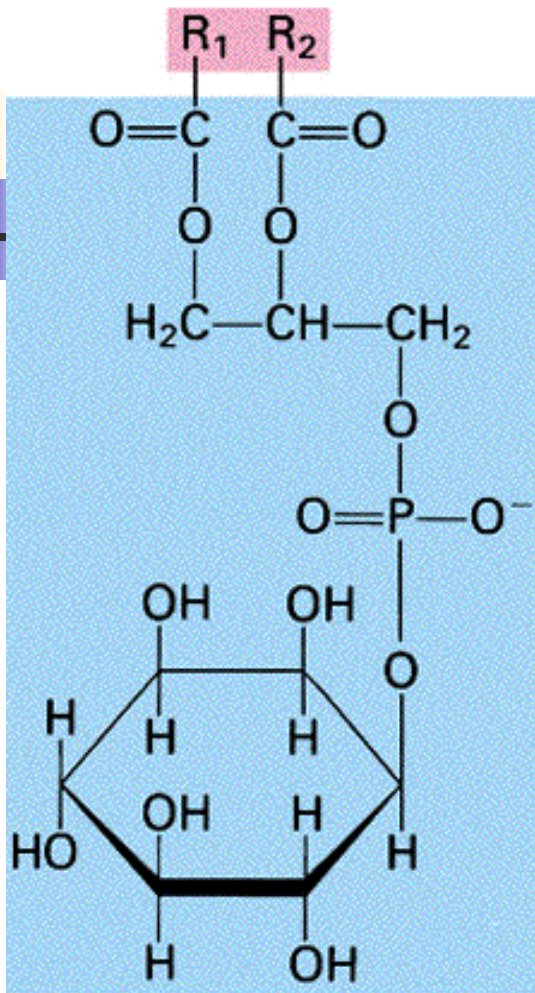
Fosfatidil bileşikleri

Birçok fosfolipidler, gliserolün 2 karbonunun yağ asidi ile ve bir karbonunun da fosforik asit ile esterleşmesi sonucu değişik bileşikler oluşur. Buradaki yağ asitleri genellikle 1.karbonda doymuş yağ asidi, 2.karbonda ise doymamış bir yağ asidi bağına sahiptir. Bu yapılarda bulunan fosfatidik asit fizyolojik olarak iyonize H konsantrasyonları ve tabii çözeltilerde bir veya iki pozitif yük taşırlar ve bundan dolayı fosfatidler diye adlandırılırlar. Fosfatidilkolin, fosfatidiletanolamin ve fosfatidil serin yapısal olarak ilgili negatif ve pozitif yük taşıyan bileşiklerdir. Çoğu zaman bu bileşiklerden tek bileşik gibi bahsedilir. Bu bileşikler membran yapısında bulunmasından dolayı önem arzederler.

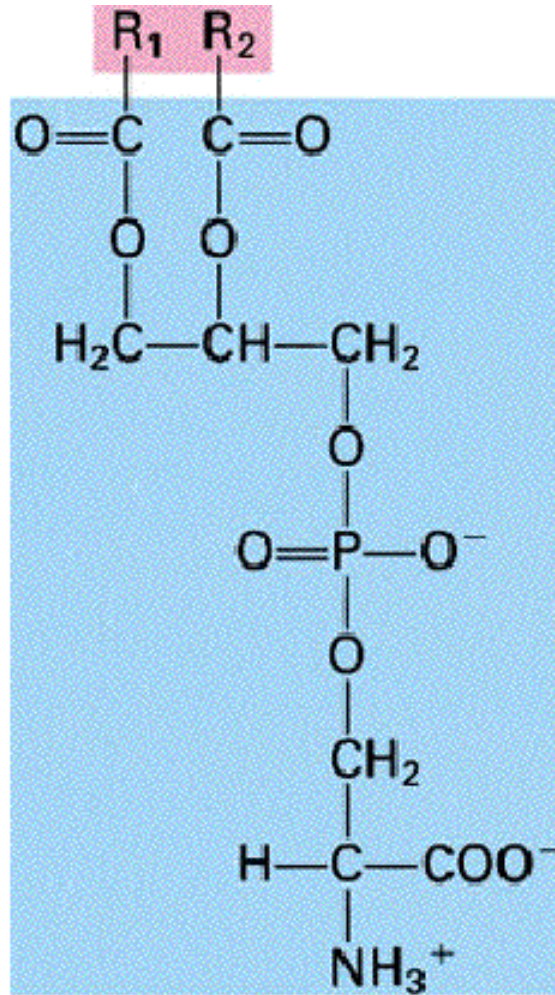


Fosfatidilkolin,
fosfatidiletanolamin ve fosfatidil serin

Yapısal olarak ilgili negatif ve pozitif yük taşıyan bileşiklerdir.
Çoğu zaman bu bileşiklerden tek bileşik gibi bahsedilir.
Bu bileşikler membran yapısında bulunmasından dolayı önem arzederler.

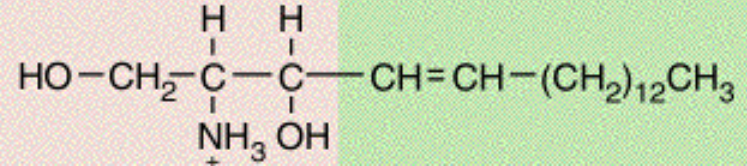


Phosphatidylinositol

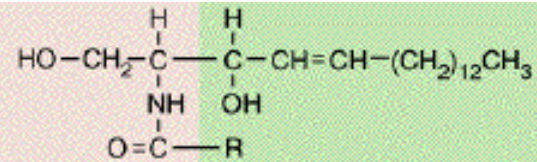


Phosphatidylserine

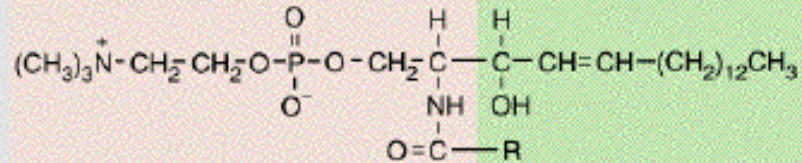
Sphingosine



Ceramide



Sphingomyelin



A cerebroside



A Ganglioside
($\text{G}_{\text{M}2}$)



(b)

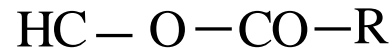
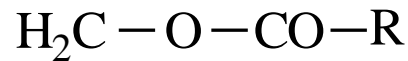


6.2.2.a. Fosfatidler

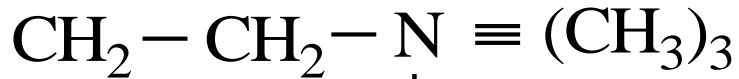
gliserofosfat türevidirler

azotlu bir baz

Lesitin = Gliserin + Y.asidi + H₃PO₄ + Kolin



α -lesitin

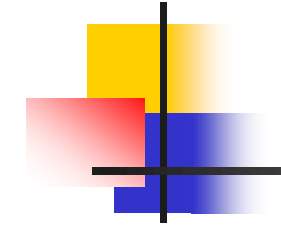


kolin de denir

Trimetiloksietilamoniyum hidroksit

(kolin)

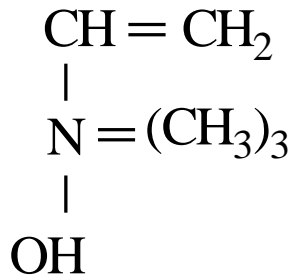
lesitinin yapısındaki kolin hariç geri kalan kısma fosfatidik asit adı verilir. Bundan dolayı lesitine fosfatidil kolin de denir



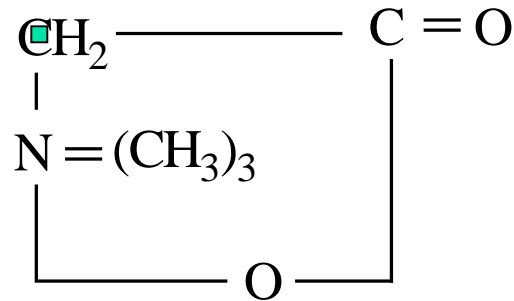
Yılan zehiri, eşek arısı zehiri ve bazı bakterilerde bulunan fosfolipaz A enzimi lesitinden 1 mol yağ asidini ayırır. Kalan kısma lizolesitin=lizofosfatidil kolin denir. Kuvvetli hemoliz yapıcı etkiye sahiptir. Lesitinler suda erimezler ancak affiniteleri vardır.

Lesitindeki fosfattan gelen asit karakterli H ile kolinden gelen baz karakterli OH, ortamda suya çevrilir. O halde lesitin bu haliyle iç tuz=zwitterion özelliği gösterir.

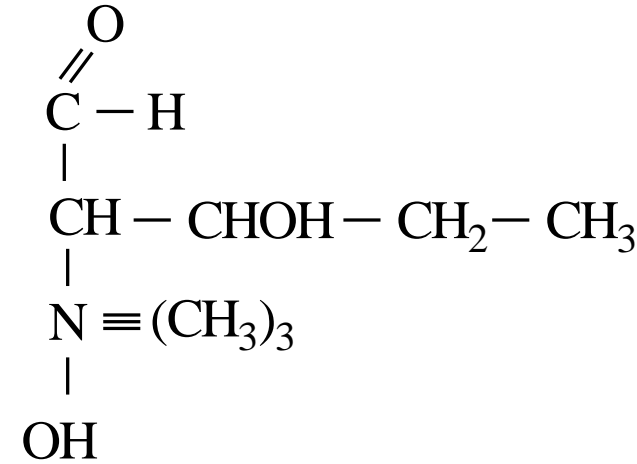
Kolin benzeri etki yapan üç madde daha vardır. Bunlar,



Noyrin



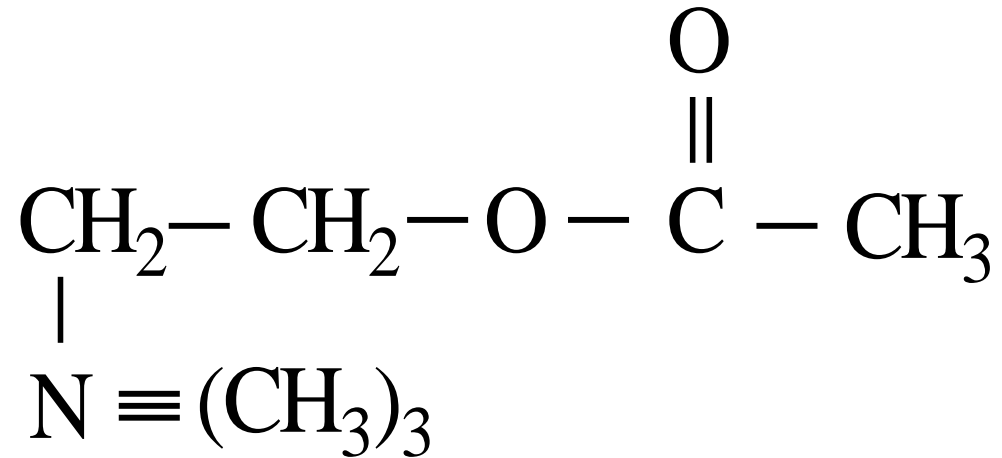
Betain



Muskarin



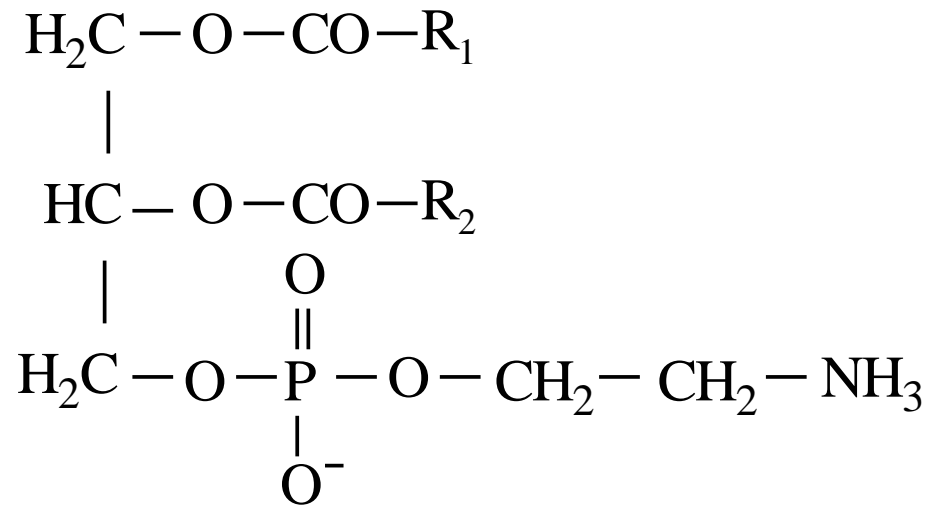
Asetil kolin kaslarda sinir impluslarının iletmesinde rol oynar.



Asetil kolin

Kefalinler(Fosfatidiletanolamin):

Kefalin = Gliserin + Y.asidi + H₃PO₄ + Kolamin



Kefalin, beyin ve vücut dokularında bulunur

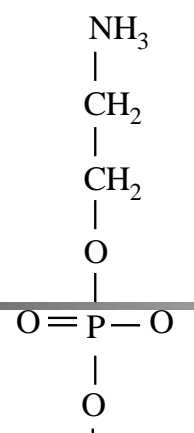
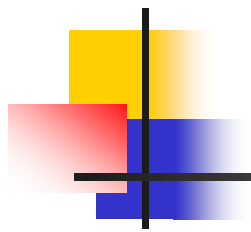


Plazmogenler:

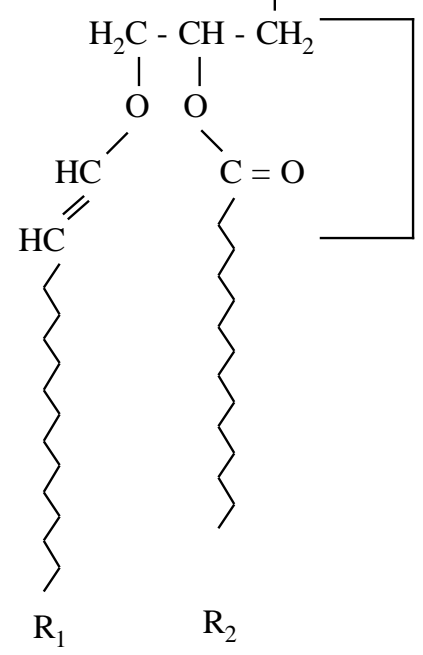
kalp, beyin, karaciğer ve yumurtada bol bulunur

yağ asidinin gliserol-3 fosfata esterifikasyonla bağlanmasından ibarettir

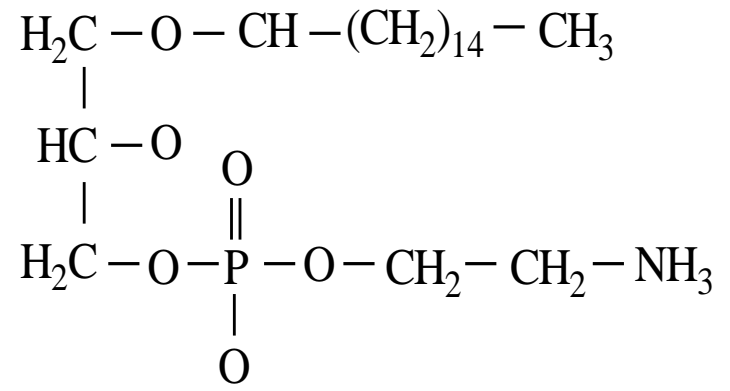
Plazmogenlerin fosfat grubuna esterifiye olan alkoller genel olarak etanolamin ve kolindir



Etanolamin plazmologenin yapýsý:
 Hidrokarbon kuyruğu bir vinil eter olarak
 gliserol-3 fosfatýn C-1'ine bađlanýr.



Vinil eter bađý



Plazmologen = Gliserin + Yüksek Y.asidi aldehidi + H₃PO₄ + Kolamin



6.2.2. Difosfatidilgliseroller ve fosfoinozitidler

Difosfatidilgliserinler, 2 molekül fosfatidik asidin bir gliserin vasıtasıyla birbirine bağlanmasından oluşur.

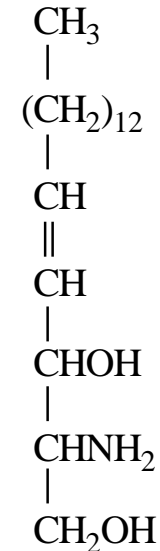
Fosfoinozitidler ,
bir molekül gliserin + bir molekül myoinozitol + iki molekül yağ asidi + 1-3 arasında değişen fosforik asitten kuruludur.

6.3. Gliserin Taşımayan Lipidler

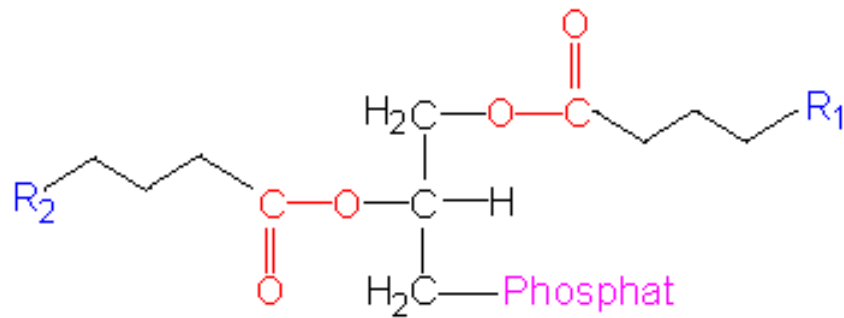
6.3.1. Sfingolipidler

sfingoazin alkolün türevidirler .

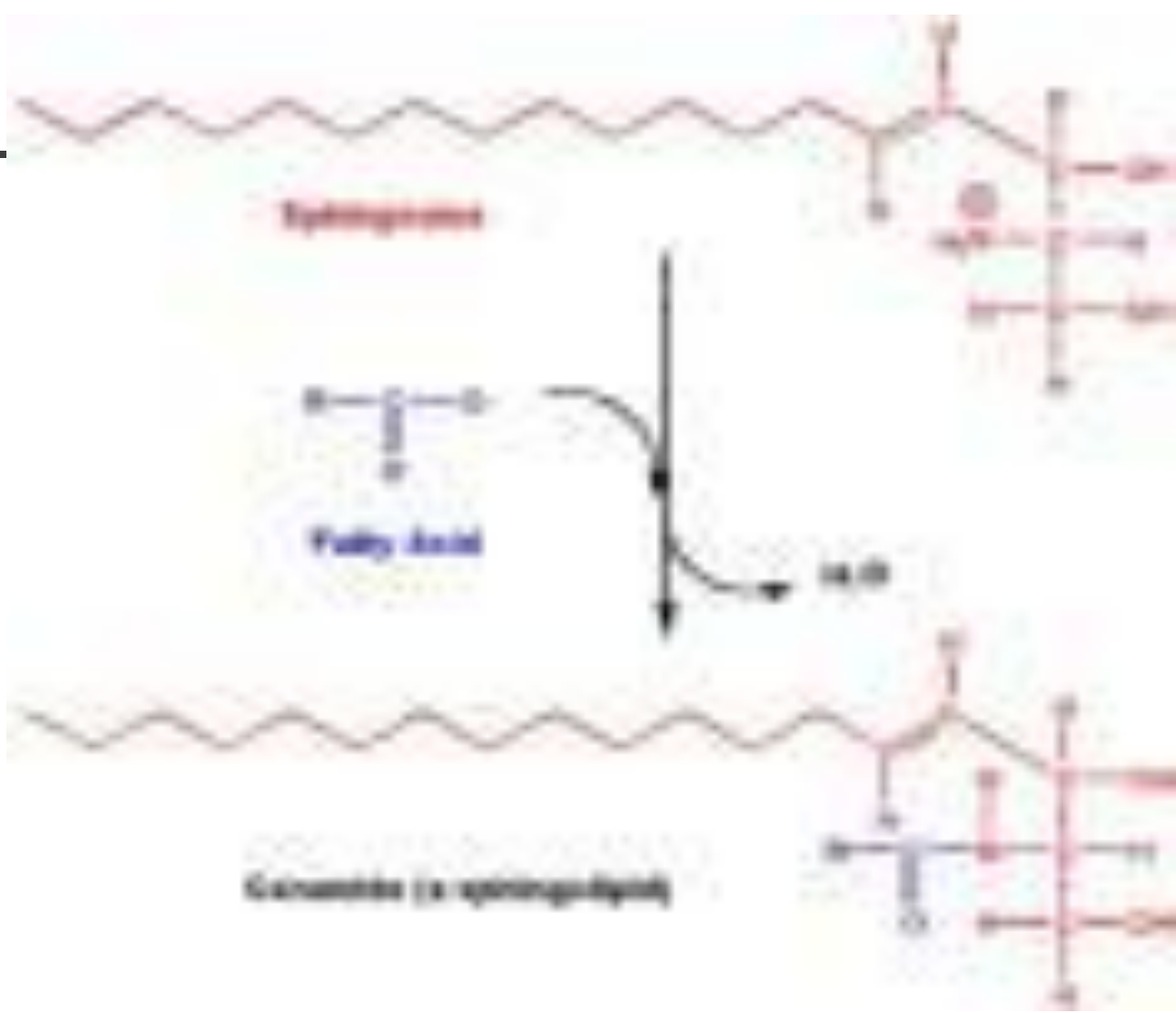
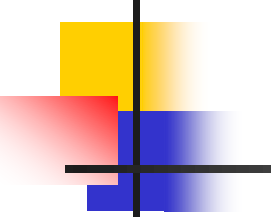
Sfingoazin alkol 18 C, bir çift bağ ve bir amino grubu taşıyan alkol olup yapısı şöyledir:



Sfingoazin alkol



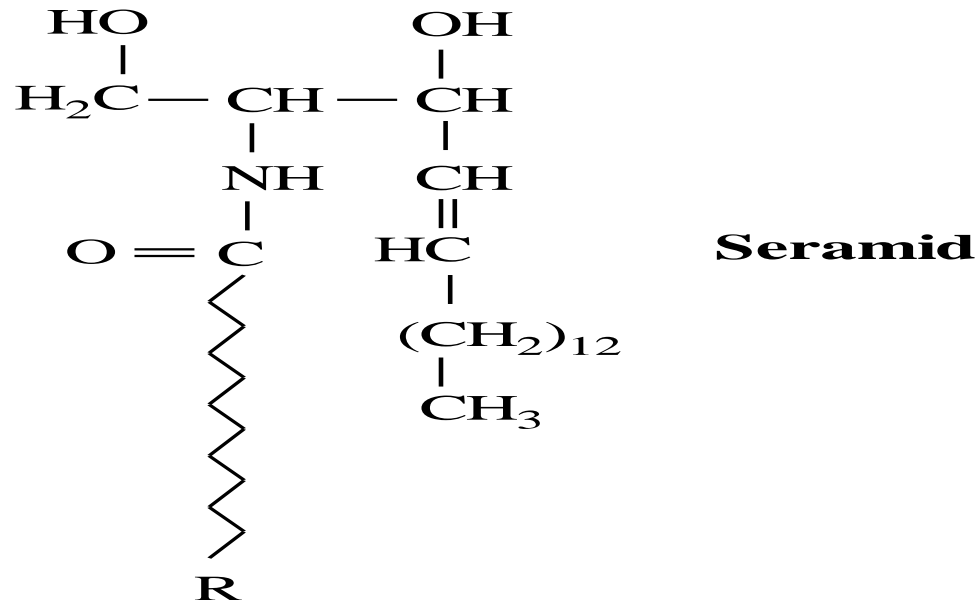
phosphatidate



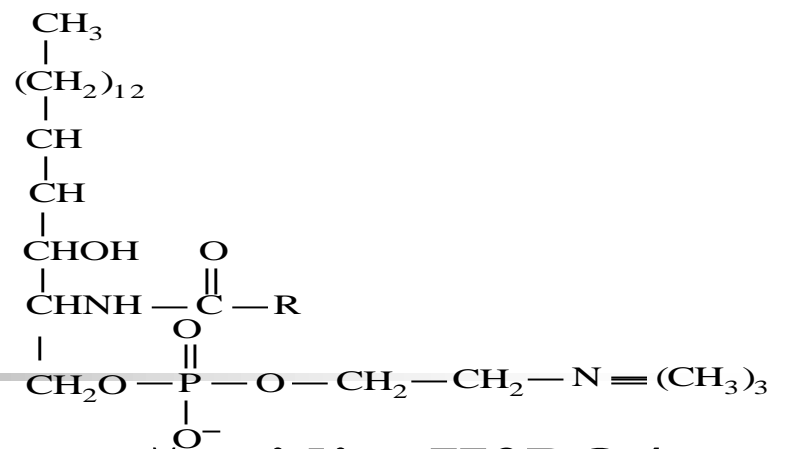
6.3.1.a. Seramidler

Sfingozin alkolün N-asil-yağ asidi türevidir

Seramid, bir amid bağıyla sfingozinin amino grubunun bulunduğu 2.karbona bir yağ asidinin bağlanmasından ibarettir.



6.3.1.b. Sfingomyelinler



Sfingomyelin = Sfingozin alkol + yağ asidi + H₃PO₄

yapılarında fosfokolin veya fosfoetanolamin bulundurulur.

Sinirlerin ve beynin yapısında, özellikle myelin kılıfında ve çoğu memeli hücresi plazma membranında bulunur.

İnsanların saç ve epidermisinde at ve sığırların tırnaklarında bulunur.

seramidin birinci karbonundaki hidroksil grubuna fosfokolin bağlanmasıyla oluşur



6.3.1.c. Glikosfingolipidler

serebrosidler,

gangliositler

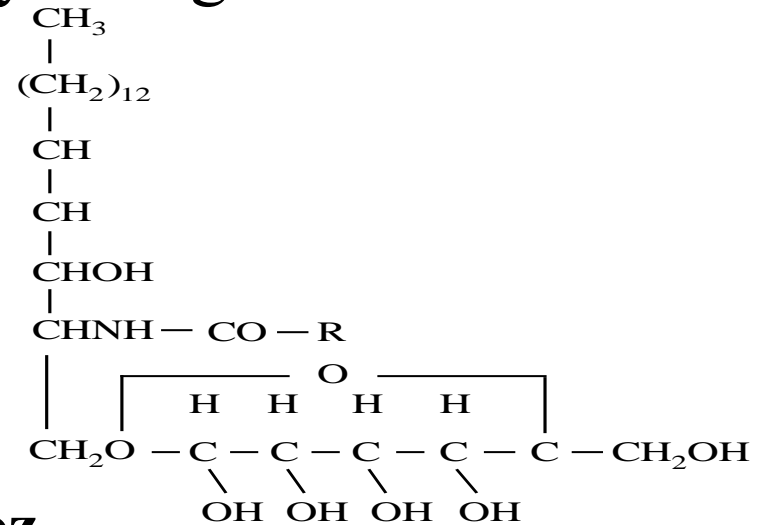
seramid

Serebrositler:

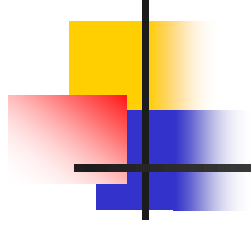
1 mol sfingozin alkol+1 mol yağ asidi + 1 mol karbonhidrat ihtiva eder.

Serebrositler bir seramidin 1. karbonuna monosakkaridin β -glikozidik bağla bağlanmasıyla meydana gelir.

Beyin hücrelerinin zarlarında bulunurlar



Serebrosit = S.alkol + Y.asidi + galaktoz



Galaktoserebrositler, sinir dokusunda bol bulunurlar

Kerasin: Sfingozin alkol + Lignoserik asit + Galaktoz

Serebron: " " + Serebronik asit + "

Nervon : " " + Nervonik asit + "

Hidroksinervon: " " + Hidroksinervonik asit + "

Yavrularda sinir sisteminin gelişmesi için serebrosit sentezi, karbonhidratların bilhassa galaktozun bulunması ile mümkündür. Bunun için, süt emen yavrularda süt şekeri olan laktozun alınmasının ne kadar önemli olduğu ortadadır.



Gangliosidler:

Oligosakkarid zincirinin içerisinde N-asetil sialik asit (NANA) içeren dalak kompleks yapaya sahip gangliositler seramidlere bağlanırlar.

Gangliositlerde, serebrositlerde galaktoza ilaveten birkaç

NANA sialik asit bileşiklerinin bir üyesi olan 9 karbonlu amino şeker kompleksinin asil derivesidir.

Plazma membranının hidrofilik kısmında seramidin hidrokarbon kuyruğu ile bulunur, dış kısmında ise oligosakkarid kompleksi yer alır.



Gangliositler daha çok sinirlerde ve dalakta yaygındır.

Gangliositlerde, serebrositlerdeki galaktoza ilaveten birkaç molekül daha karbonhidrat bulunur.

Bu karbonhidrat genelde sialik asittir.

Beynin gri kısmındaki hücre zarlarınının %6 kısmını kapsarlar.

Hücre zarlarında reseptörlerin yapısında görev alarak uyarıların iletilmesinde etkilidirler

Hücrelerin ayrılığını ve birbirleri ile olan ilişkilerini yaratan haberleşmenin oluşmasını sağlayan maddelerdir

6.3.2. Alifatik alkoller ve mumlar

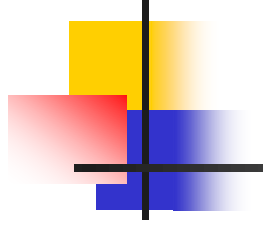


Alifatik alkoller, özelleşmiş lipidlerde ester şeklinde bulunan düz zincirli yüksek alkollerdir.

Mumlar, 16-22 C atomu taşıyan uzun zincirli alkoller ile 14 den 36 ya kadar C atomları taşıyan doymuş ve doymamış uzun zincirli yağ asitlerinin nonpolar esterleridirler.

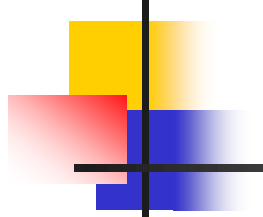


Mirisil palmitat 16 C lu palmitik asit ile (16:0) 30 karbonlu mirisil alkolün esteri olup bal mumunun genel bir bileşimidir.



Mum, yüksek yağ asitlerinin bir OH grubu taşıyan yüksek alkoller ile yaptıkları esterlerdir.

Mumlarda bulunan başlıca alkoller şunlardır: 12C:Lauril alkol, 16C:Setil alkol, 26C:Seril alkol, 30C:Mirisil alkol. Mumlarda bulunan yağ asitleri ise şunlardır; 14C:Miristik asit, 16C:Palmitik asit, 26C:Serotik asit, 30C:Melissik asit.



Vertebralılarda mumlar deri bezleri tarafından koruyucu olarak salgılanır. Ayrıca bu hayvanların derileri yağlı görünümlü olup daha esnek ve su geçirmez tabiattadır.

Bazı kuşların kuyruk kısımlarında bulunan bezlerden salgılanan mumlar sayesinde tüylerin sudan ıslanmadıkları görülür.

Yine bitki yapraklarında ve meyvaların yüzeyinde koruyucu olarak bulunur ve parlaklık verir.

Arı mumu, çok sayıda alkol, serbest yağ asidi ve hidrokarbon taşıyan kompleks bir esterdir.

Bitkilerde bulunan kompleks yapılı muma da **karnauba** mumu denir.

Hayvanlarda yün, kıl ve tiftiğin etrafını saran yağlı tabakanın yapısında lanolin veya yün yağı denen mum yapıları maddeler bulunur.

Lanolin kendisi erimeden çok miktarda su alıp tutma özelliğine sahiptir. Bu yüzden cila, kozmetik ve merhem yapımında kullanılır.

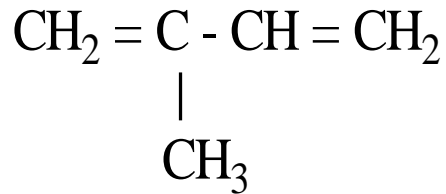
Saçlardaki ve yüzdeki tüyler üzerindeki yağ tabakaları ile yaprakların üzerindeki parlaklık veren yağlı tabaka da mumlardan oluşmaktadır.

Denizlerdeki planktonlar da önemli ölçüde mum depo ederler ve enerji kaynağı olarak kullanırlar.

Ayrıca arı peteğinde de bal mumu diye adlandırılan mum bulunur.

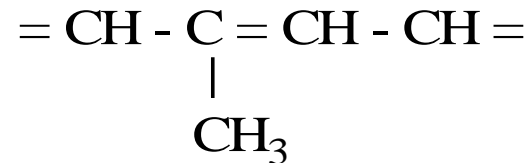
6.3.2.a. Terpenler

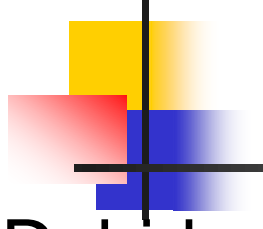
2-metil butadien yapısına sahip izopren denen moleküller ile bunların polimerleri tabiatta yaygındır. İzoprenin formülü şöyledir:



İzopren (2-metil butadien)

Böyle bir yapı inaktif haldedir. Aktif olanı dehidre izopren molekülüdür. Bunun yapısı ise şöyledir;





Dehidre izopren molleküleri yan yana gelerek polimerleşirler ve bu olaya *polimerizasyon* adı verilir.

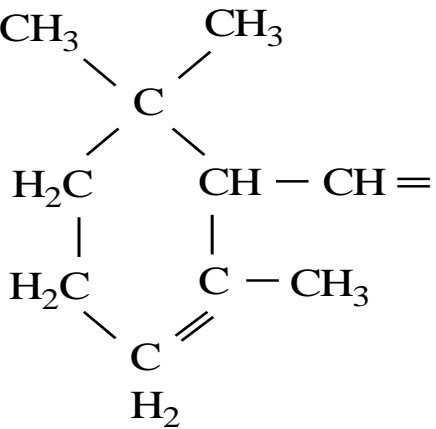
Polimerizasyondan önce izopren molekülleri dehidre olurlar ve yan yana gelerek değişik maddeleri oluştururlar. Böyle bileşiklere *terpenler* adı verilir.

Terpenler grubunun en önemli maddeleri karotinoidlerdir.

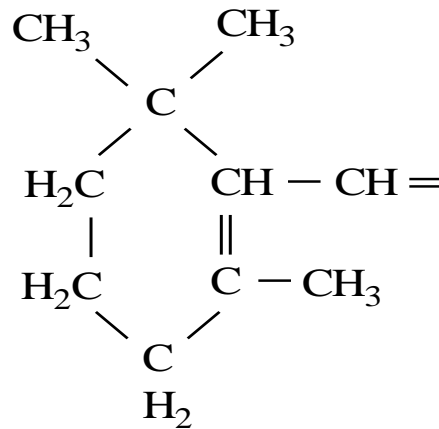
Zincirin her iki ucu hidroaromatik halkalar ile bağlanırsa meydana gelen ürüne *karotinler* adı verilir.

Karotinlerde bulunan halkalar üç tiptir ve bunlara iyonon halkaları adı verilir.

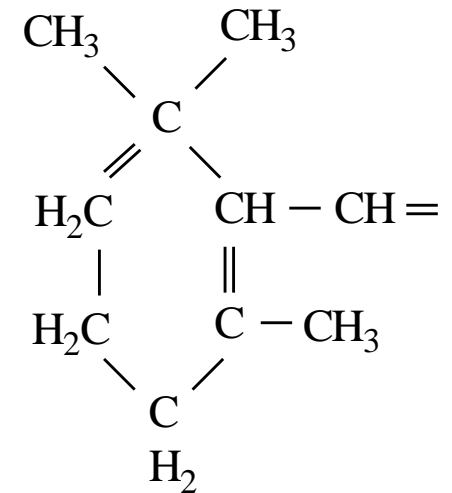
İyonon halkaları α -iyonon, β -iyonon ve pseudo iyonon halkaları olmak üzere adlandırılırlar.



α -iyonon halkası



β -iyonon halkası



Pseudo iyonon halkası

Zincir ucundaki iyonon halkalarının çeşidine göre değişik tipte karotinler meydana gelir. Karotinler A vitamininin ön madesi yani provitaminidirler. Meydana gelen karotinler üç tiptir, bunlar;

1. α karotin: α -iyonon halkası= $(\text{dehidreizopren})_4 = \beta$ -iyonon halkası

2. β karotin: β -iyonon halkası= $(\text{dehidreizopren})_4 = \beta$ -iyonon halkası

3. γ karotin: β -iyonon halkası= $(\text{dehidreizopren})_4 = \text{Pseudo iyonon halk.}$

1 molekül α karotinden 1 mol. vitamin A

1 " β " 2 mol. Vitamin A

1 " γ " 1 mol. Vitamin A meydana gelir.



6.3.2.b. Steroidler

Steroidler organizmada önemli fizyolojik fonksiyonlara sahip olup biyolojik reaksiyonlarda da en fazla incelenen yapılardır.

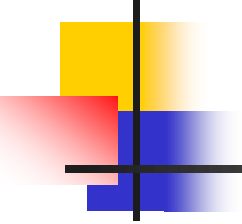
Hayvansal ve bitkisel dokularda yaygın olarak bulunan steroidler dört halkalı bir yapıya sahiptir. Bu halkaların hepsine birden *steran halkası* veya *siklopentanoperhidrofenantren halkası* adı verilir.



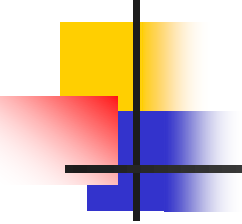
Steroidler, membranda bulunan üçüncü ve önemli lipid bileşimidirler.

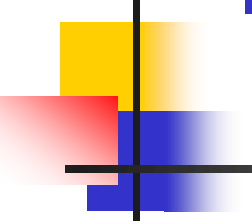
Steroidler poliprenil bileşikler olarak daha geniş bir şekilde sınıflandırılırlar.

Bu bileşikler 5 karbonlu izopren molüllerinden sentezlenir. Steroidler 4 halka yapılı steran halkasına sahiptirler. Steroidlere bir örnek olarak kolesterolü verebiliriz. Kolesterol memeli hücresi plazma membranlarının komponentidir.

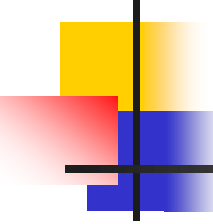
- 
- Steran halkasına veya bu halkanın değişik şekillerine sahip 5 grup madde vardır.

- **1. Sterinler**
- **2. D vitaminleri**
- **3. Adrenal korteks hormonları**
- **4. Cinsiyet hormonları**
- **5. Safra asitleri**

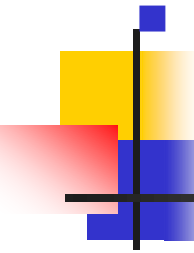
- 
- **Sterinler:** Sterinler, bir steran halkasına, bir yan zincire, bir OH grubuna ve bir metil grubuna sahip maddelerdir. Bunlara steroller de denir. Sterinler 3 gruba ayrılır.
 - **Zoosterin:** Kolesterin
 - **Mukosterin:** Ergosterin (Vit.D)
 - **Fitosterin:** Stigma sterin, sitosterol gibi.

- 
- **Zoosterinler:** Bütün hayvansal dokularda bulunur. Zoosterinlerin içerisinde en önemlisi ve hayvansal dokularda bulunanı kolesteroldür. (Kolesterolün bitkisel dokularda çok nadir veya hiç olmadığı prokaryotlarda ise kesinlikle bulunmadığı bilinir). Hayvansal dokularda geniş oranlarda bulunan kolesterol, antihemolitik etkiye sahiptir. En çok beyin, omurilik ve salgı yapan dokularda bulunur.


- Kolesterin, tatsız ve kokusuz olup beyaz kristaller halindedir. Adrenal korteks hormonları ve dişi cinsiyet hormonlarından pred-nandiol'un ve safradaki kolik asidin ön maddesidir. Kolesterin oksitlenir ve konjuge bir çift doymamış bağ ihtiva ederse deride bulunan 7-dehidrekolesterin meydana gelir. Bu madde vitamin D3'ün ön maddesi olup ultraviole ışığın etkisi ile aktif vitamin haline dönüşür.

- 
- Kolesterol halkasının 5 ve 6. karbonları arasında bir çift bağ, 3.karbonda OH grubu, 10 ve 13 nolu karbonlarda metil grupları ve 17 nolu karbonda ise 8 karbonlu bir yan zincir bulunur.

Kolesterolün yapısındaki çift bağ (5 ve 6. karbon arasında) hidrojenle doyurulursa *kolestanol* ve *kaprostanol* adı verilen izomerleri meydana gelir.



Kolesterol yalnızca membranların yapısında yer almakla kalmaz aynı zamanda steroid hormonların ve safra tuzlarının sentezinde de ön maddedir. Kolesterol gliserofosfolipid ve sfingolipidlerden daha hidrofobiktir. Yağ asitlerinin kolesterolün üçüncü karbonundaki OH grubu ile esterleşerek oluşturdukları kolesterol esterleri, kolesterolün kendinden daha hidrofobiktir. Kolesterol esterleri, kandaki lipoproteinlerde bulunur ve kolesterol hücre içinde depolanacağı zaman şekillenir.

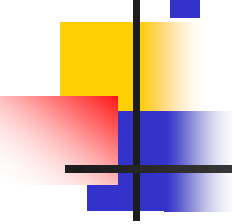


Mukosterin: Mayada ve mantarda bulunur. Vitamin D2' nin ön maddesidir.

Ergosterinde 17.karbon atomuna bağlı 9 karbonlu bir yan zincir ve bu zincirde bir çift bağ mevcuttur. Halkanın 3.

karbonunda bir OH grubu, 5-6 ve 7-8 karbonlarda iki tane çift bağ bulunur.


Vitamin D2'nin ön maddesi olan ergosterin ultraviyole ışığının etkisiyle vitamin haline dönüşür.



Fitosterinler (Stigmasterin, β -sitosterin): Stigmasterin ergosterinden farklı olarak, 7-8. karbonlar arasında çift bağ taşımaz. Yan zincirde ortada bulunan metil grubu yerine etil grubu taşır. Stigmasterindeki yan zincirde bulunan çift bağ açılırsa β -sitosterin meydana gelir. Stigmasterolün organizmada progesteron hormonuna çevrildiği belirlenmiştir.

■ Safra Asitleri

Safra asitleri, steroid bir çekirdeğe ve 17. karbonda bir COOH grubu taşıyan 5 karbonlu yan zincire sahip maddeler olup lipidlerin sindiriminde güçlü deterjan etkisine sahiptirler ve bağırsaklarda emülsifikasyona yardımcı olurlar. Bu yapıya kolanik asit adı verilmektedir, çünkü safra asitlerinin kolanik asitten türediği bilinmektedir. Safra asitleri kolesterolün amfipatik türevleridir.




Steran halkasına değişik grupların bağlanmasıyla aşağıda yazılı olan safra asitleri meydana gelir.

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

- Bu asitler basit safra asitleridirler. Safrada en çok bulunan safra asitleri kolik asit, kenodezoksikolik asit ve dezoksikolik asittir. Bu asitlerden Hiyodezoksikolik asit ve kenodezoksikolik asit hayvanların safrasında bulunur. İnsan safrasında basit safra asidi bulunmaz hepsi birleşmiş haldedir. Birleşik safra asitleri, safra asitlerinin glisin (H_2NCH_2COOH) ve taurin ($HSO_3CH_2CH_2NH_2$) gibi amino asitler ile aralarında su çıkararak birleşmesi sonucu oluşurlar. Glisinli safra asitlerine *Glikolik asit*, taurinli safra asitlerine taurokolik asit adı verilir. İnsan safrasında, glikolik asit/taurokolik asit oranı 3:1 olduğu halde bu oran köpeklerde 1:3 oranındadır.

- Safra asitleri yapılarının büyük bir kısmı polar, az bir kısmı da apolar yapıdadır. Yüzey gerilimini azaltıcı etkisi vardır. Bu özellikleri dolayısıyla safra asitleri tuzları (kolatlar), suda erimeyen kolesterolü, yağları, yağda eriyen vitaminleri ve fosfatidleri emülsiyon haline getirerek emilmelerini kolaylaştırırlar. Günde 5-10 gr kadar safra bağırsaklara geçerek sindirime karışır. Bağırsaklardaki safranın bir kısmı emilerek vena porta ile tekrar karaciğere gelir ve oradan da yine bağırsaklara geçer. Bu olaya *enterohepatik dolaşım* adı verilir.

- Safra asitleri bağırsak peristaltliğini de artırır.
- Lipidlerin sindirimini kolaylaştıran safra tuzları kolesterolden meydana gelmektedir. Safra tuzları kolesterolün polar türevleridirler. Bunların bileşikleri, polar ve nonpolar gruplar ihtiva ettikleri için yüksek deterjan etkilidirler. Kara-ciğerde sentezlenen safra tuzları, safra kesesinde konsantre olarak depolanır ve ince bağırsaklara boşalır. Safranın büyük bölümünü oluşturan safra tuzları, besinsel lipidleri ve dolayısı ile yağda eriyen vitamin ve diğer maddelerin emilimini kolaylaştırırlar.

- 
- Steroid yapıda olan progesteron ve adrenal kortikal steroidler de steran halkasından türeyen bileşiklerdir. Hormonlar bahsinde daha detaylı olarak görülecek olan progesteron hormonu 17.karbonda 2 karbon atomu ihtiva eder. Gebeliğin devamını sağlayan bu hormon korpus luteumdan salgılanır. Bu grupta erkeklik hormonu olan androjenler ile dişilik hormonu olan östrojenler yer alır.

- Adrenal korteksten izole edilen steroidlerin esasını oluşturan hormon kortikosterondur. Adrenal korteksten salgılanan diğer bir hormon ise, kortizol dur.



- **Türev Lipidler**

- Bu grubun içerisinde en önemlisi plazma lipoproteinleridir. Plazma lipoproteinleri, fosfolipid ve triasilgliserollerin taşınmasında önemli rol oynarlar.

Biyolojik Önemi Olan Diğer Lipidler

6.5.1. Eikozonoidler

- Memeli hücrelerinde bulunan araşidonik asit gibi 20 karbonlu poliansature yağ asitlerinin türevleridir. Prostaglandinler eikozanoidler bilinirler ve siklopentan halkasına sahiptirler. Eikozanoidler tromboksanlar ve löykotrienlerin kaynağıdır. Eikozanoidlere örnek olarak prostaglandin E2 (PGE2) verilebilir. PGE2 gibi eikozanoidler kan, pıhtılaşmasının indüksiyonu ve kan basıncının düzenlenmesi gibi olaylarda etkilidirler.




Yağda eriyen veya lipid tabiatında olan vitaminler A D E ve K vitaminleridir. Bu

vitaminler de steroidler gibi poliprenil bileşikleridir. İnsan metabolizmasında önemli role sahip olan ve polar grup içeren A, D ve E vitaminleri relatif olarak hidrofobiktirler ve sulu bir ortama göre lipid bir ortamda daha solublurlar.

■ **Lipoproteinlerle taşınan bazı lipidler**

■ Kolesterol ve onun esterleri nonpolar trigliseridler gibi suda erimediklerinden serbest moleküller halinde kanda dolaşamazlar. Bunun yerine bu lipidler fosfolipidler ile kompleks oluşturan ve protein kısmı apoprotein ve lipoprotein olarak bilinen bir partikülle taşınırlar. İnsan plazmasında değişik yapıda lipoproteinler vardır. Bu lipoprotein komplekslerinde birçok apoprotein tesbit edilmiştir. Lipoproteinler hidrofobik iç kısmı ve hidrofilik yüzeyi ile makromoleküler bileşiklerdir. İç kısmı triasilgliserol ve kolesterol esterleri içerir. Amfipatik moleküllerden olan yüz kısmı ise, kolesterol fosfolipidler ve apoproteinlerden oluşur.




Lipoproteinler yoğunluklarına göre sınıflandırılırlar. Lipidler proteinlerden daha az yoğunluğa sahiptir. Bu nedenle bir lipoproteinin lipid bileşiği daha fazla ise düşük dansiteye sahiptir. Aşağıdaki tabloda lipoproteinlerin özellikleri görülmektedir. İnsan lipoproteinlerinin en büyük sınıfı ince bağırsaklardan dokulara triasilgliserol ve kolesterol taşıyan şilomikronlardır. Karaciğerden dokulara triasilgliserol, kolesterol ve kolesterol esterleri taşıyan çok düşük dansiteli lipoproteinler (VLDL) dir. Bunların öncelik sentez yeri karaciğerdir. VLDL'nin yıkımlanması esnasında şekillenen düşük dansiteli lipoproteinler (LDL), kolesterol ve kolesterol esterlerince zengindirler. HDL ise, yüksek dansiteli lipo-proteinler olup endojen kolesterol ve kolesterol esterlerini karaciğere geri taşırlar.



Lisofosfogliseridler

Membranda ve hücre içerisinde normal olarak bulunan lisofosfo-gliseridler, amfipatik yapıya sahiptirler (yani polar ve nonpolar bileşikleri yapısında bulundurur). Bunlar gliserofosfolipidlerin iki yağ asidinden birinin hidrolitik uzaklaştırılmasıyla meydana gelir. Lisofosfogliseridler miselleri şekillendirebilirler fakat onlar lipid tabakalarını oluşturmazlar, çünkü polar olan baş kısmı çok geniş olduğundan tek olan hidrokarbon kuyruğu ile yapı oluşturacak düzeyde değildir.

- Lisofosfogliseridler hücre içerisinde düşük konsantrasyonda mevcuttur ve ara metabolitler olarak hizmet verirler. Yüksek konsantrasyondaki lisofosfogliseridler membran yapısını bozacağından hücrenin parçalanmasına sebep olurlar. Birçok yılan, arı ve böcekler yüksek düzeyde fosfolipaz A2 ihtiva ederler. Bu enzim gliserofosfolipidin C2 pozisyonundan asil grubunu ayırarak lisofosfogliseridleri meydana getirir ve böylece hemoliz olayının meydana gelmesine ve ölüm tehlikesinin ortaya çıkmasına sebep olur. Fosfolipaz A2 yılan zehirinin esas aktif maddesidir ve normal olarak hücresel olaylar sırasında sentez edilir.




Hayvanlar besinsel kaynaklı membran fosfolipidlerinin bağırsaklardan sindirimi için bir zimojen olarak salgılanan fosfolipaz A2 yi bulun-dururlar, üstelik fosfolipaz A2 membran fosfolipidlerinden araşidonatın salıverilme mekanizmasında etkilidir.

Biyolojik Zarlar

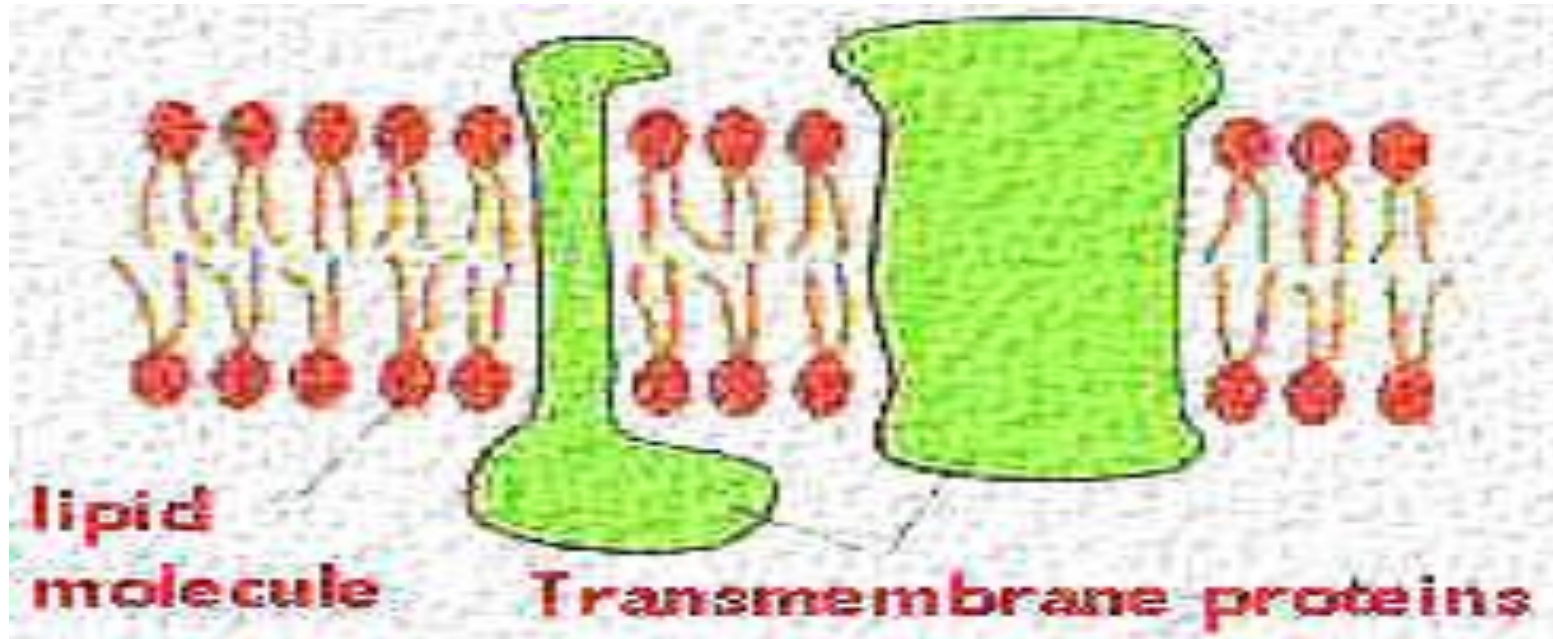
Membranların en önemli lipidleri;

- fosfogliseridler,
 - sfingolipidler,
 - kolesteroldür.
- Membranda en çok bulunan lipid türü **gliserofosfolipidlerdir.**
- Biyolojik membranlarda bulunan ikinci önemli molekül **sfingo-lipidlerdir.**
- Membranlarda bulunan üçüncü önemli lipid bileşiği **steroidlerdir.**



Membranlar, farklı elektriksel yapıların geçebilmesi için yüzey kısımlarında elektrikçe yüklü gruplar ihtiva ederler. Kompleks bir yapıda olan membranlar, üzerlerinde özel reseptörler de taşımaktadırlar. Bu reseptörlerle bilhassa hormonların etkilerini göstermede önemli bir yere sahiptirler.

- Genel olarak membranın yapısı, ortada fosfolipid ve bunu çevreleyen protein tabakasından oluşmaktadır.



Membranlar, fonksiyonlarındaki değişiklikler kadar yapısal farklılıklar gösterirler. Biyolojik membranların genel özelliklerini şöyle sıralayabiliriz.

- 1. Membranlar tabaka benzeri yapıya sahip olup hücrenin bütünlüğünü korurlar. Çoğu membranların kalınlığı 60-100Å arasındadır.
- 2. Esas olarak membranların yapısı lipid ve proteinlerden ibarettir. Çoğu biyolojik membranlarda proteinin lipide oranı değişkendir. Bu lipid ve proteinlere bağlı karbonhidratlar da vardır
- 3. Membran lipidleri hem hidrofilik hem de hidrofobik yapıya sahip küçük moleküllerdir.

■

- 4. Membranların yapısında bulunan spesifik proteinler membranların ayırıcı fonksiyonlarına yardımcı olurlar. Proteinler ayrıca, enerji taşıyıcısı ve enzimlerin yapısında bulunmasıyla önem kazanırlar. Membran proteinleri lipid tabakalarının arasına doğru yerleşirler.
- 5. Membranlar kovalent yapıya sahip olmayan bileşiklerdir.
- 6. Membranlar asimetric olup iç ve dış yüzleri farklıdır.
- 7. Membranlar akışkan yapıdadır ve lipid molekülleri membran düzleminde yayılmıştır.