

LİPİDLER

YAPILARI VE SINIFLANDIRILMALARI



ÖZELLİKLERİ:

- Lipidler; **yağ asitleri** ile direkt ya da indirekt olarak alakalı olan heterojen bir bileşik grubudur.
- Suda çözünmezler.
- Eter, kloroform ve benzen gibi nonpolar çözücülerde çözünürler.
- Diyetle yer alan önemli bileşiklerdir (yüksek enerji değerleri, yağda çözünen vitaminler, esansiyel yağ asitleri, vs.)

BİYOMEDİKAL ÖNEMİ:

- Enerji kaynağı
- Hücre ve hücre organellerinin zarlarında yapısal eleman
- Termal izolasyon sağlayıcı
- Elektriksel izolasyon sağlayıcı
- Lipidlerin kanda taşınmasında görevli
- Enzim kofaktörü
- Elektron taşıyıcı



- Işık absorbe eden pigment
- Emülsifiye edici
- Hormonların yapısında
- Hücre içi haberci



SINIFLANDIRILMALARI:

A. Basit Lipidler: Yağ asitlerinin değişik alkollerle yaptığı esterler

1. Yağlar: Yağ asitlerinin gliserolle yaptığı esterler

2. Parafinler: Yağ asitlerinin daha yüksek molekül ağırlıklı monohidrik alkollerle yaptığı esterler



B. Kompleks Lipidler:

1. Fosfolipidler: Yağ asidi ve alkole ilave olarak bir fosforik asit bakiyesi bulunduran lipidler.

a) Gliserofosfolipidler: Alkol gliseroldür

b) Sfingofosfolipidler: Alkol sfingozindir.

2. Glikolipidler (glikosfingolipidler): Bir yağ asidi, sfingozin ve karbonhidrat bulunduran lipidler

3. Diğer kompleks lipidler: Sulfolipidler, aminolipidler ve lipoproteinler bu gruba dahil edilebilir

C. Lipidlerden elde edilen ve lipid ön maddeleri olan lipidler: yağ asitleri, gliserol, steroidler, gliserol ve steroller dışındaki alkoller, yağ aldehitleri, keton cisimleri, hidrokarbonlar, yağda çözünen vitaminler ve bazı hormonlar bu grupta sayılabilir.

- Yağ asitleri uzun zincirli (alifatik) karboksilik asitlerdir (4-36 karbonlu).
- Doğal yağlarda ester şeklinde veya dolaşımında serbest yağ asidi şeklinde bulunabilirler.
- Çift sayıda karbon atomu ihtiva ederler.
- Uzun zincirin tamamı doymuş bağlardan oluşabilir veya doymamış bağlar ihtiva edebilir.

- Yağ asitleri aynı karbon sayısına sahip hidrokarbonların isimlerinin sonuna –anoik veya –enoik eki getirilerek isimlendirilir.
 - Karboksil karbonu
 - alfa, beta ve omega karbonları
 - Omega 3, 6, 9 yağ asitleri

- Doğal olarak meydana gelmiş doymamış yağ asitlerindeki çift bağlar –*cis* konfigürasyonundadır.
- Birden fazla *cis* çift bağının olması molekülün U formunu alması gibi sonuçlar doğurabilir
- Trans yağ asitlerinin en önemli kaynağı sıvı yağların hidrojenasyonu yoluyla margarinlerin elde edilmesidir.

- Cis şeklindeki doymamış başlarda; hidrojenler çift baş düzleminin bir tarafında, çift başın her iki tarafındaki hidrokarbon zincirler ise düzlemin diğer tarafında yer alırlar.
- Trans konfigürasyonundaki başlarda ise hidrokarbon zincirler çift baş düzleminin aksi taraflarında yer alırlar

- Yağ asitlerindeki çift bağların pozisyonu düzenlidir.
- Çoğu tekli doymamış yağ asidinde çift bağ C-9 ile C-10 (Δ^9) arasındadır.
- Çoklu doymamış yağ asitlerindeki diğer çift bağlar da genellikle Δ^{12} ve Δ^{15} şeklindedir.

- Yağ asitlerinin hem fiziksel hem de fizyolojik özellikleri, zincir uzunlukları ve içerdikleri doymamış bağ sayısı tarafından belirlenir.
- Örnek olarak; yağ asidinin zincir uzunluğu ne kadar fazlaysa ve ne kadar az (veya hiç) doymamış bağa sahipse, sudaki çözünürlüğü o kadar düşüktür.

- Yağ asitlerinin erime noktaları da zincir uzunluğundan ve doymamış bağların sayısından etkilenir;
 - Örnek olarak, 12-24 karbonlu doymuş yağ asitleri oda sıcaklığında (25 C°) katı halde iken, aynı uzunluktaki doymamış yağ asitleri sıvıdırlar.

- Vertebralılarda, serbest yağ asitleri dolaşımda bir serum proteini olan albumine bağlı olarak taşınırlar.
- Ancak, yağ asitleri çoğunlukla esterler veya amidler gibi karboksilik asit türevleri şeklinde bulunurlar.
- Bu türevlerde yüklü karboksilat grupları bulunmadığı için, suda çözünürlükleri serbest formlarına göre daha da azdır.

TRİAÇİLGLİSEROLLER (Trigliseridler)

- Gliserol'ün yağ asitleri ile esterleşmesi sonucunda meydana gelirler (3 yağ asidinin gliserol'e ester bağıyla bağlanması)
- Yağlar veya nötral yağlar olarak da adlandırılırlar
- Her 3 pozisyonda da aynı yağ asidi varsa, basit triaçilgliseroller olarak adlandırılırlar. Bu durumda isimlendirilmesi; tristearin, tripalmitin, triolein vs. şeklinde olur.
- Non-polar, hidrofobik dolayısıyla suda çözünmezdirler.



Triaçilgliseroller (TAG) enerji depolanmasında görev alırlar:

- Vücutta adiposit ya da yağ hücresi adı verilen özel hücrelerde yağ damlacıkları şeklinde depolanırlar.
- Depolanmış yakıtlar olarak triaçilgliserollerin glikojen ve nişasta gibi polisakkaritlere göre iki önemli avantajı vardır.



1. Aynı ağırlıktaki yağ karbonhidratlara göre iki katından fazla enerji ihtiva eder.
2. Triaçilgliseroller hidrofobik dolayısıyla anhidrate olduklarından polisakkaritlerin depolanırken hidrasyonlarına bağlı taşıdıkları suyu (ekstra ağırlığı) taşımaları gerekmez.

- İnsanlarda primer olarak adipositlerden oluşan yağ dokusu **cilt altında, karın boşluğunda ve meme dokusunda** bulunur.
- Şişman insanlarda, adipositlerde aylarca enerji ihtiyacını karşılayabilecek 15-20 kg'a kadar TAG bulunur. Buna mukabil insan vücudunun depolayabileceği glikojen cinsinden enerji miktarı bir günlük ihtiyacın altındadır.

- Bazı hayvanlarda (foklar, penguenler gibi sıcak kanlı kutup hayvanları) deri altında depolanan TAG'ler aynı zamanda düşük ısılara karşı izolasyon görevi görürler.
- Kış uykusuna yatan hayvanlarda büyük miktardaki yağ rezervleri enerji deposu olarak görev yapar.

- TAG'lerin üstlendiği ilginç bir rol bir tür balinada (sperm whale) görülür. Bu balinaların kafasında toplam vücut ağırlığının 1/3'üne yakın ağırlıkta TAG depolanmış vaziyettedir. Bu kafalarında depoladıkları TAG'lerin ısısını değiştirerek çok derinlere (1000-3000 m.) daldıklarında o derinlikteki suyun yoğunluğuna kendi yoğunluklarını ayarlayarak rahatlıkla derin sularda kalabilmektedirler.

Pek çok gıdada TAG'ler bulunur

- Çoğu doğal yağlar; bitkisel yağlarda, süt ürünlerinde ve hayvansal yağlarda olduğu gibi, basit ve karma (mikst) TAG'lerin kompleks karışımı şeklindedir. Bunlar zincir uzunluğu ve doymuşluk derecesi açısından birbirinden farklı bir takım yağ asitlerini ihtiva ederler.

- Mısır ve zeytinyağı gibi bitkisel yağlar büyük oranda doymamış yağ asitleri ihtiva eden TAG'lerden oluşurlar. Dolayısıyla oda sıcaklığında sıvı haldedirler. Bunlar endüstriyel olarak hidrojenasyon yoluyla yapılarındaki çift bağlar doyurularak katı yağlara (margarin) çevirilirler.
- Sığır etindeki yağ, büyük oranda yalnızca doymuş yağ asitlerinden oluşan tristearin gibi TAG'ler ihtiva eder. Bunlar oda sıcaklığında katı haldedir.

- TAG'lerin hidrolizi sonucunda sabunlar oluşur. Hayvansal yağları NaOH veya KOH gibi bazlarla ısıttığımızda gliserol ve yağ asitlerinin Na ve K tuzları meydana gelir. Bunlara sabun diyoruz.
- Sabunların kullanışlı tarafı suda çözünmeyen maddeleri miçeller oluşturarak çözünür hale getirmeleridir.

FOSFOLİPİDLER

➤ Fosfolipidler membranlardaki temel lipid yapılardır. Aşağıdakileri ihtiva ederler.

1. Fosfatidik asit ve fosfatidilgliserol
2. Fosfatidilkolin
3. Fosfatidiletanolamin
4. Fosfatidilinozitol
5. Fosfatidilserin
6. Lizofosfolipidler (bir yağ asidi eksik)
7. Plazmalojenler
8. Sfingomiyelinler



FOSFOLİPİDLER

- Fosfolipidler membranlardaki temel lipid yapılarıdır. **Gliserofosfolipidler** ve **Sfingofosfolipidler** olmak üzere iki başlık altında incelenebilirler.



Gliserofosfolipidler

1. Fosfatidik asit
2. Fosfatidilkolin
3. Fosfatidiletanolamin
4. Fosfatidilinozitol
5. Fosfatidilserin
6. Fosfatidilgliserol
7. Kardiyolipin
8. Lizofosfolipidler (bir yağ asidi eksik)
9. Eter lipidleri
 - a. Plazmalojenler
 - b. Platelet aktive edici faktör

Sfingofosfolipidler

- Bu grupta **Sfingomyelinler** bulunur.

- Gliserofosfolipidlerde alkol olarak gliserol, Sfingofosfolipidlerde ise alkol olarak gliserol yerine sfingozin yer alır.



Fosfatidik asit

- Gliserofosfolipidler fosfatidik asit türevleri olarak kabul edilebilirler.
- Fosfatidik asit TAG'lerin ve gliserofosfolipidlerin sentezinde önemli bir ara ürün olmakla birlikte dokularda büyük miktarlarda bulunmaz.

Fosfatidilkolin (lesitin)

- Hücre membranında ençok bulunan fosfolipidlerdir. Kolin sinir iletiminde ve labil metil gruplarının depolanmasında önemlidir.
- Dipalmitoyl lesitin çok etkili bir yüzey aktif ajandır. Akciğerlerin kollabe olmasını engeller. Eksikliğinde prematüre bebeklerde RDS görülür.

Fosfatidiletanolamin (sefalin)

- Fosfatidilkolinden farklı yapıda kolin yerine etanolaminin olmasıdır.



Fosfatidilinozitol

- Bir ikinci haberci ön maddesidir.
- Fosfatidilinozitol 4,5-bis-fosfat hücre zarında bulunur. Uygun hormon tarafından uyarı gelince diaçilgliserol ve inozitol trifosfat'a parçalanır. Bunların her ikisinde internal sinyal veya ikinci haberci olarak görev yapar.

Fosfatidilserin

- Yapıda etanolamin yerine serin aminoasidi vardır. Çoğu dokuda mevcuttur. Treonin aminoasidi ihtiva eden fosfolipidler de izole edilmiştir.

Fosfatidilgliserol

- Fosfatidilgliserol mitokondri membranlarında bulunur ve kardiyolipin sentezinde kullanılır.

Kardiyolipin

- İki molekül fosfatidik asitin fosfat grupları üzerinden bir gliserolle ester bağları yapmasıyla oluşur. Temel olarak mitokondri iç zarında bulunur

Lizofosfolipidler

- Yapılarında tek bir yağ asidi bulunduran gliserofosfolipidlerdir.
- Önemli gliserofosfolipid ara ürünleridirler.

Eter Lipidleri

- Bazı fosfolipidlerde eter bağıyla bağlı yağ asitleri bulunur.
- Gliserole bağlı iki açil zincirinden biri ester yerine eter bağı ile bağlanmıştır.
- Eter bağıyla bağlı zincir; doymuş olabileceği gibi, **plazmalojenlerde** olduğu gibi 1. ve 2. karbonlar arasında bir çift bağ da bulundurabilir.
- Vertebralıların kalp dokuları, eter lipidlerinden oldukça zengindir.

plazmalojenler

- Beyin ve kaslardaki fosfolipidlerin % 10'unu oluştururlar. Yapısal olarak fosfatidilkolin ya da etanolamin'e benzerler. Ancak bir nolu karbondaki ester bağı yerine eter bağı vardır.
- Vertebralaların kalp dokusundaki fosfolipidlerin yaklaşık yarısı plazmalojenlerden oluşur.

platelet aktive edici faktör

- Bir eter lipididir.
- Potent bir moleküler sinyaldir.
- Bazofil lökositlerden salınır. Platelet agregasyonunu ve plateletlerden serotonin salınımını uyarır.
- Karaciğer, düz kas, kalp, uterus ve akciğer dokusu üzerinde de birtakım etkileri vardır.
- Enflamasyon ve allerjik cevapta önemli bir rol oynar.

Sfingomiyelinler

- Beyinde ve sinir dokusunda büyük miktarlarda bulunurlar. Hidroliz edildiklerinde bir yağ asidi, fosforik asit, kolin ve kompleks bir aminoalkol olan sfingoizin elde edilir. Yapıda gliserol yoktur. Sfingoizin+yağ asidi kombinasyonuna seramid adı verilir.

GLİKOLİPİDLER (Glikosfingolipidler)

- Plazma membranlarının dış yüzeyinde yaygın olarak bulunurlar.
- Uzun zincirli bir aminoalkol olan sfingozin, uzun zincirli bir yağ asidi (sfingozin+yağ asidi=seramid) ve bir glikozidik bağ ile bağlanmış polar bir baş grubundan oluşurlar.



- Polar baş grubu, seramid'in 1 nolu karbonuna bağlıdır.
- Bağlı polar grup, bir ya da daha fazla monosakkarid bakiyesinden oluşur.
- Glikolipidlerin yapısında fosfat bulunmaz.
- Hücre yüzeyindeki değişik 'biyolojik tanıma' olaylarında rol alırlar. Örneğin; insanda A, B, 0 kan gruplarının belirleyicisidirler.

- Bazı kaynaklarda sfingofosfolipidler (sfingomyelinler) ve glikolipidler (glikosfingolipidler), **sfingolipidler** başlığı altında birlikte incelenir.
- Seramid, bütün sfingolipidlerin yapısal ana bileşimidir.

- **Serebrosidler;** seramid'e bağlı tek řeker ünitesi bulundurlar (galaktoz ve glukoz).
- Galaktoz bulunduran serebrositler nöral doku, glukoz bulunduranlar ise nöral doku dışındaki dokuların plazma membranlarında karakteristik olarak bulunurlar.

galaktozilseramid

- **Globosidler**; seramid'e bağlı iki ya da daha fazla řeker ünitesi bulundururlar (glukoz, galaktoz, N-asetil galaktozamin).
- Serebrosid ve globosidlere nötral glikolipidler de denir. Çünkü pH 7'de yüksüzdürler.

Gangliozidler;

- En kompleks glikosfingolipidler'dir. Seramide bağlı polar baş grubu olarak oligosakkaridler bulunur.
- Yapısında bulunan oligosakkarid grup, bir ya da daha fazla N-asetil nöraminik asit (sialik asit) molekülü bulundurur.

Steroller

- Membranda bulunan yapısal lipidlerdendir.
- Birbirine kaynamış dört hidrokarbon halkasına sahiptirler.
- Safra asitlerinin yapısında bulunurlar.
- Steroid hormonlar kolesterolden sentezlenir.

Amfipatik lipidler

- Yağ asidleri, fosfolipidler, sfingolipidler, safra tuzları ve kolesterol polar gruplar bulundururlar. Dolayısıyla molekülün bir kısmı hidrofobik yani suda çözünmez, bir kısmı ise hidrofilik yani suda çözünürdür. Böyle moleküllere amfipatik moleküller denir ve böyle moleküller sulu ortamda miçel, lipozom veya çift tabakalı vezikül gibi formlar alırlar.

Eikosanooidler

- 20 karbonlu çoklu doymamış yağ asidi olan araşidonik asitten sentezlenirler.
- İleri derecede potent hormona benzer etkiler gösterirler.
- Prostaglandinler, tromboksanlar ve lökotrienler önemlilerindedir.