

كلية التربية للعلوم الصرفة ابن
الهيثم قسم الكيمياء / المرحلة الثالثة
/ الدراسة الصباحية والمسائية
محاضرات الكيمياء الحياتية

ا.م.د. نورهان خالد شفيق

علوم محمد

الفصل الأول

المقدمة:

الكيمياء الحيوية هو العلم الذي يختص بدراسة الترابط بين علوم الحياة المختلفة وعلم الكيمياء بفروعه المختلفة.

علوم الحياة هي النبات، الحيوان والأحياء المجهرية الأساس فيها هو الخلية وتتكون الخلية من مركبات كيميائية. كما أن هناك ترابط بين أجزاء الخلية والمركبات الحيوية مثل الحامض النووي في النواة والسكريات في جدار الخلية والمعلومة الوراثية في النواة وكذلك المايتوكوندريا تحتوي على غشاء خلوي مزدوج وعاء تجاوب للتنفس وتحرير الطاقة بشكل ATP، هناك ترابط بين الوظيفة والتركيب البنائي. مثلاً الكلوروفيل يوجد في الورقة لحدوث عملية التركيب الضوئي وهي عملية فسلجية يحدث فيها تفاعل كيميائي.

الفصل الثاني

الكاربوهيدرات Carbohydrates

هي مركبات عضوية تعرف بالنشويات والسكريات وسميت كذلك لأحتوائها على عناصر الكربون والهيدروجين والأكسجين. أذ لوحظ سابقاً بأن H و O موجودان بنفس النسبة كما في الماء. تعرف الكاربوهيدرات كيميائياً بأنها الديهايدات أو كيتونات متعددة مجموعة الهيدروكسيل.

أهمية الكاربوهيدرات Importance of carbohydrates

1. أنها مصدر كبير للطاقة عند تقويض سكر الكلوكوز.
2. تخزن الطاقة الكيميائية المشتقة من الكاربوهيدرات على شكل مركبات غنية بالطاقة، مثل أدينوسين ثلاثي الفوسفات ATP.
3. تدخل الكاربوهيدرات في عملية توليد مكونات الخلية مثل: البروتينات، الدهون، الأحماض النووية والكاربوهيدرات الأخرى.
4. تدخل الكاربوهيدرات في التركيب البنائي لجدار الخلية.

ويطلق على السكر الذي يحوي مجموعة الديهايد، ألدوز aldose والذي يحوي مجموعة كيتون، كيتوز ketose والكاربوهيدرات لها الصيغة $(CH_2O)_n$ و n تعني عدد ذرات الكربون في جزيئة السكر وهي تعادل 3 أو أكثر (عدة الآف).

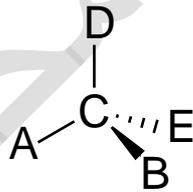
أصناف الكربوهيدرات

يتم تقسيم الكربوهيدرات اعتماداً على عدد الجزئيات المكونة لمركب الكربوهيدرات لتشمل:

1. السكريات الأحادية Monosaccharides
أو السكر البسيط وتحتوي كل من جزئياتها على وحدة سكر واحدة وهي التي لا تحلل إلى مركبات أبسط.
2. السكريات قليلة الوحدات Oligosaccharides
وبضمنها السكريات الثنائية وتحتوي كل من جزئياتها على 2-10 وحدات من السكر الأحادي.
3. متعدد السكريات Polysaccharides
وهو يشمل جزئيات بوليمرية كبيرة لسكريات أحادية وله أوزان جزيئية عالية.

أولاً: عدم التناظر (عدم التناسق) Asymmetry

نتيجة لوجود ذرات كربون غير متناظرة فتكون لدينا أيزومرات فراغية للمركب. نأخذ مستوى تناسق أو تناظر لمعرفة الجزئيات هل هي متناظرة أم لا (المقصود هو صورة أحدهما للآخر بالمرآة).



أي أن وجود ذرة كربون تتصل بأربعة مجاميع مختلفة في مركب ما، تؤدي إلى وجود ذلك المركب بشكل أيزومرات (متناظرات أو متماثلات). كما أن عدد الأيزومرات لمركب ما يعتمد على عدد ذرات الكربون غير المتماثلة أو غير المتناظرة لذلك المركب ويحدد بالعلاقة الآتية:

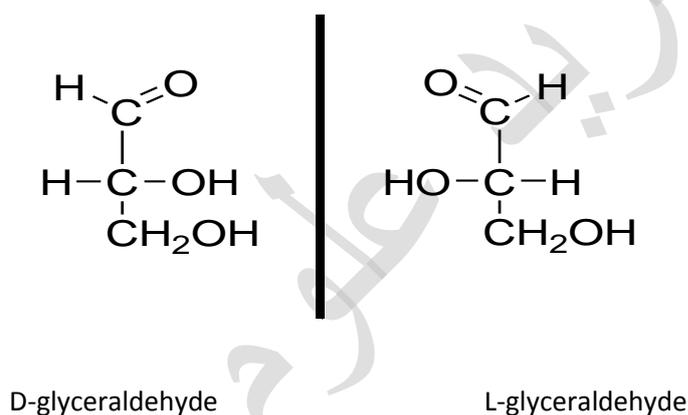
قانون فانن هوف

$$\text{عدد الأيزومرات} = 2^n$$

$$n = \text{عدد ذرات الكربون غير المتناظرة}$$

على سبيل المثال سكر ألدهكسوز $C_6H_{12}O_6$ يحتوي أربع ذرات كربون غير متناظرة وعليه فأن لهذا السكر 16 شكلاً من الأيزومرات ثمانية منها توجد بشكل (L) والأخرى بشكل (D).

يلاحظ أن مجموعة (OH) الهيدروكسيل المتصلة بذرة الكربون غير المتناظرة أما أن تكون موجودة في ناحية اليمين من المركب فيسمى (D) أو أن تكون في الناحية اليسرى من المركب عندها يسمى (L) كما في المثال الآتي:



تسهيلاً للمركبات السكرية فلقد أبتدء بـ (ثلاث ذرات كربون) مثل الكليسرول ويعد من السكريات نظراً لأحتوائه على أكثر من مجموعة (OH).

ثانياً: التماثل البصري للسكريات Optical isomerism of saccharides

أو تسمى ظاهرة تغيير اتجاه الضوء المستقطب , يمكن الحصول على ضوء مستقطب وذلك بأمرار الضوء الأعتيادي متعدد الأهتزازات وبأنتجاهات مختلفة خلال موشور يخرج الضوء باتجاه واحد أي يهتز بصورة مستقيمة أما عمودي أو أفقي وبعد ذلك يمر خلال أنبوب اختبار

يحتوي على مادة تحتوي على كاربون غير متناظر (مركب فيه ذرة كاربون غير متناظرة) ويعرف الاتجاه من خلال مؤشر أما يكون يميني الأستدارة أو يساري الأستدارة.

من القانون الآتي:
يمكن إيجاد درجة التدوير النوعي

$$\frac{\text{درجة التدوير}}{\text{طول الأنبوبة (dm) x تركيز المحلول (غم/مل)}} = [\alpha]_{\lambda, D}^t$$

درجة التدوير : هي أحد الثوابت للمركب الكيميائي الفعال ضوئياً
D : الطول الموجي للضوء المستعمل
T : درجة الحرارة
2 dm : طول الأنبوبة

$$[\alpha]_D^{20} = +52.7^\circ \quad \text{الكلوكوز :}$$

$$[\alpha]_D^{20} = -92.4^\circ \quad \text{الفركتوز :}$$

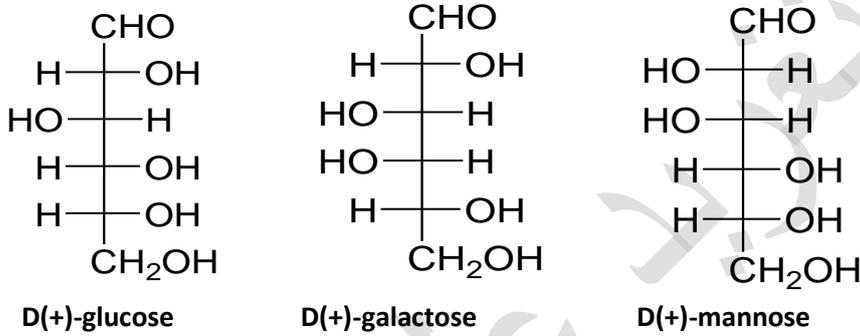
وعند دوران شعاع الضوء المستقطب باتجاه عقرب الساعة ، يطلق على المركب بأنه يميني التدوير dextrorotatory ويعطى له الرمز (+ أو d) في حين يطلق على المركب يساري التدوير Levorotatory عند تدويره شعاع الضوء المستقطب عكس عقرب الساعة ويرمز له (- أو l).

كما أن المركب الذي تكون فيه ذرتا الكاربون غير المتناظرة متشابهتين كما في حامض التارتاريك tartaric acid يمكن أن يكون بشكل يتمثل فيه مستوى للتماثل، إذ يكون نصف المركب صورة مرآة للنصف الثاني. مثل هذا المتناظر يسمى ميزو meso وتكون الفعالية البصرية لمركب بهذا الشكل مساوية للصفر.



المزيج الراسيمي: هو المزيج الذي يحوي كميات متساوية من متناظرات الصور enantiomers وهذا المزيج ليس له فعالية بصرية.

أن المتشابهات أو المتماثلات diastereoisomers التي تختلف عن بعضها البعض فقط في التوزيع الفراغي حول ذرة الكربون غير المتناظرة واحدة تسمى epimers كما في السكريات الأحادية الآتية:



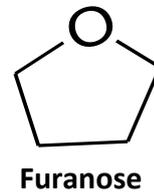
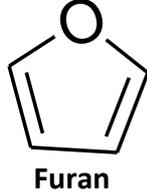
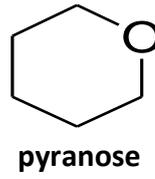
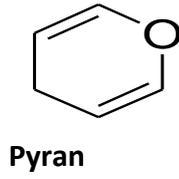
ال-D-مانوز و-D-كلوكوز مختلفان فقط في اتجاه مجموعة OH حول ذرة الكربون رقم 2 وأن ال-D- كالاكتوز و-D-كلوكوز مختلفان بذرة الكربون رقم 4. ففي هذه الحالة فإن ال-D-كلوكوز وال-D-مانوز هما epimers الواحد للآخر، كما أن ال-D-كلوكوز و-D-كالاكتوز هما epimers فيما بينهما. أي أن هناك اختلاف في التوزيع الفراغي حول أكثر من ذرة كربون واحدة غير متناظرة (غير متماثلة).

متماثلات ألدوز- كيتوز Aldose- Ketose isomers

يمكن أيضاها بالمتماثلين كلوكوز وفركتوز يمتلك الفركتوز نفس الصيغة الجزيئية للكلوكوز ، لكن يختلف عنه بالصيغة التركيبية إذ يمتلك الفركتوز مجموعة كيتون في الموقع 2 في حين يمتلك الكلوكوز مجموعة الديهايد في الموقع 1 الصيغة الجزيئية $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

التركيب الحلقي للسكريات

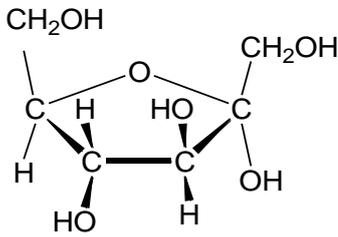
يستطيع الكلوكوز تكوين التركيبين الحلقيين المختلفين α و β كما في الأشكال الآتية:



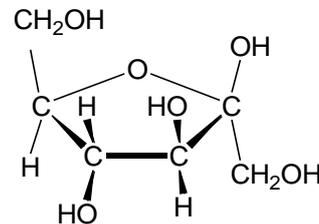
يطلق على هذه الأشكال الحلقية السداسية للسكريات, بايرانوز Pyranose وذلك لأنها من مشتقات المركب الحلقي غير المتجانس بايران Pyran ومن الممكن وجود الألدوهكسوز بشكل حلقات خماسية وهي عبارة عن مشتقات الفيوران ولذلك تسمى فيورانوز Furanose. كما توجد سكريات كيتوهكسوز بشكلين أيضاً هما α و β .

صيغ هاورث الأسقاطية Haworth projection formula

تستعمل صيغ هاورث لتمثيل أشكال لتمثيل أشكال المتناظرات (المتماثلات) المختلفة للسكريات . أن الحلقة السداسية تكون غير مستوية وتوجد غالباً بشكل شبيه بالكرسي.



α -D-glucopyranos

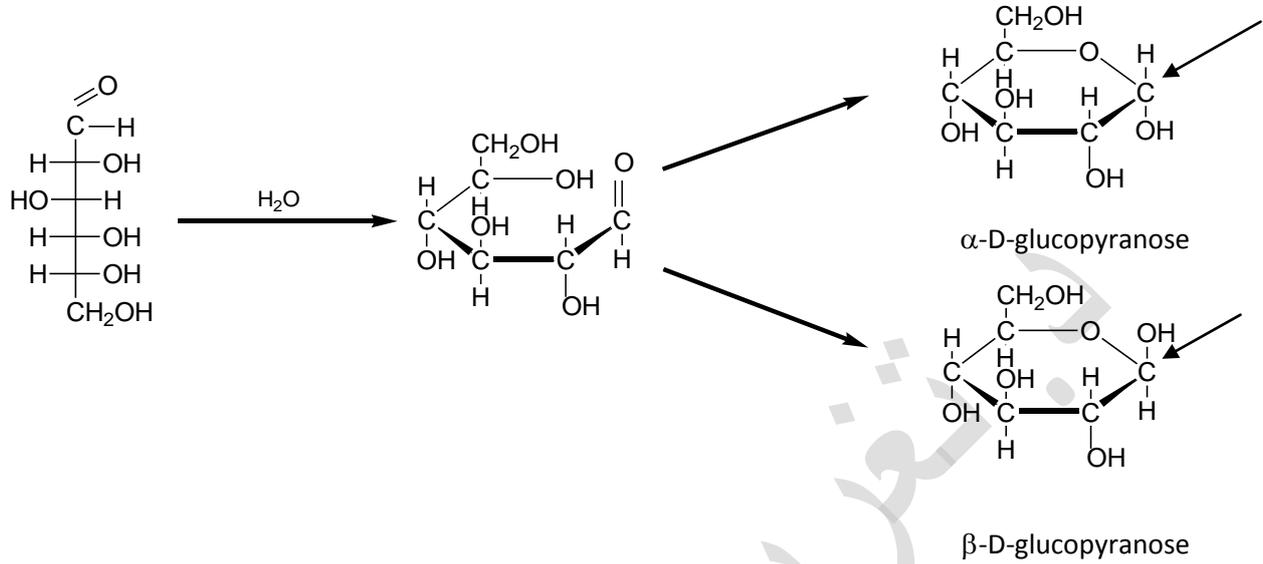


β -D-glucopyranos

تحول الدوران Mutarotation

عند إذابة α -D-كلوكوز في الماء فان التدوير البصري النوعي له يتغير تدريجياً مع الوقت حتى يصل الى قيمة ثابتة وهي 52.7° وعندما يذاب β -D-كلوكوز في الماء فان التدوير البصري النوعي له يصل الى القيمة نفسها 52.7° أيضاً ويسمى هذا التحول بتحول الدوران الذي هو نتيجة خليط متوازن يكون ثلثه α -D-كلوكوز وثلثيه β -D-كلوكوز .

لقد أستنتج أن هذين الشكلين المتناظرين α و β عبارة عن تراكيب حلقية ذات ست ذرات كربون تكونت نتيجة تفاعل بين مجموعة $C=O$ و OH المتصلة بذرة C الخامسة أذ يتكون مشتق يسمى هيمي أسيتال hemiacetal يحتوي على ذرة كربون غير متماثلة أخرى جديدة.



ذرة الكربون الأنوميرية:

هي تمثيلات السكريات الحلقية التي تختلف عن بعضها في التوزيع الفضائي للمجاميع حول ذرة الكربون هيمي أستيتال hemiacetal أو هيمي كيتال hemiketal .

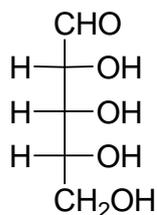
الصيغة البنائية للسكريات الأحادية:

أستخدم العالم Fischer التراكييب ذات السلسلة المفتوحة للسكريات ولقد أثبتت الدراسات بأن هذه التراكييب تكون ملائمة بالنسبة للترايوز والتتروز ولكنها غير دقيقة للبنتوز والهكسوز وعليه فقد أقترح العالم هاورث Haworth الصيغة الأسطوانية والتي تتمثل بالأشكال الحلقية للسكريات (الخماسية والسداسية).

تفاعلات السكريات الأحادية:

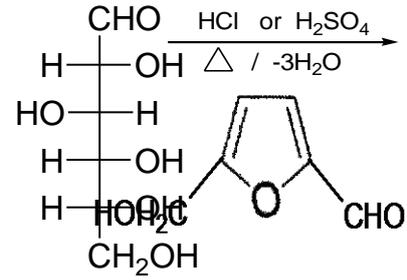
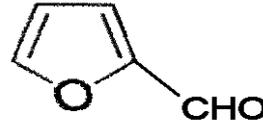
1. التفاعلات اللاتميئية (فقدان الماء) Dehydration

أو تفاعلات السكريات مع الحوامض غير المؤكسدة (الحوامض المعدنية المركزة) مثل HCl أو H_2SO_4 فنعد تسخين السكريات الخماسية مع أحد الحوامض المركزة يتكون الفورفورال furfural وعند تسخين السكريات السداسية ينتج المركب 5- hydroxymethyl furfural نتيجة سحب 3 جزيئات ماء في كلا الحالتين.



D-Ribose

Furfural



D-glucose

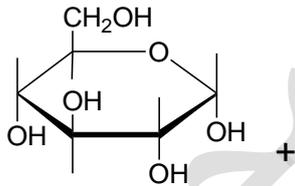
5-hydroxy methyl furfural

D-fructose (6C) يعطي نفس التفاعل أعلاه

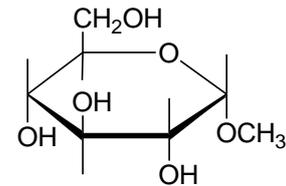
ويعد هذا أساساً لكشف مولش Molish test وهو كشف عام للكربوهيدرات.

2. تكوين الكلايكوسيد أو الأسييتال Glycoside or acetal formation

عند معاملة السكريات الأحادية مع كحول في محلول حامضي، تنتج مركبات الكلايكوسيد وهذا يعود الى وجود السكر بشكل هيمي أسييتال أو هيمي كيتال الذي يتفاعل مع جزئ كحول ليعطي الكلايكوسيد أو الأسييتال .



α -D-glucopyranos



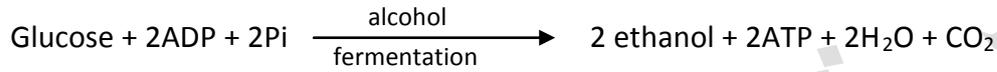
methyl α -D-glucopyranos

3. تفاعلات التخمر Fermentation

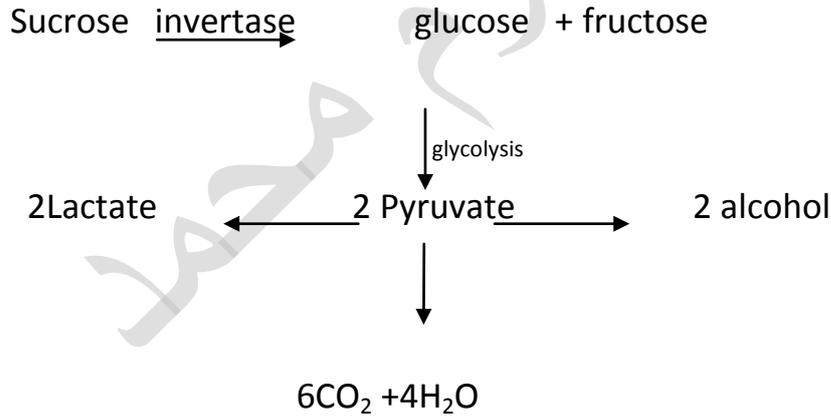
التخمر عبارة عن تجزئة تحصل لبعض المركبات العضوية والكربوهيدرات تتخمر بواسطة الأنزيمات التي تفرزها الكائنات الحية مع تحرير غاز CO_2 مع طاقة ATP وتتم بمعزل عن الهواء ، أو الأوكسجين لذلك تدعى بعملية التخمر اللاهوائي ، والتخمر يكون على نوعين :

1. التحلل السكري Glycolysis
2. التخمر الكحولي Alcohol fermentation

كلا الطريقتين تستعملان نفس الميكانيكية في حفظ الطاقة ولكن يختلفان في الخطوات النهائية.

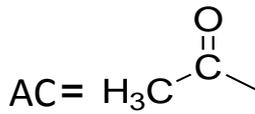
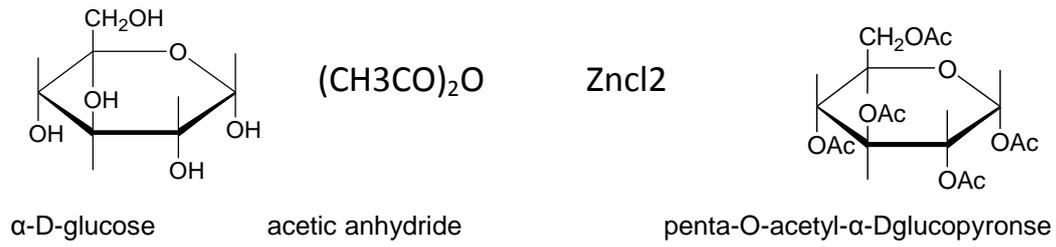


وفي حالة السكريات الثنائية مثل السكروز والمالتوز فإن الخطوة السابقة للتخمر هي عملية تحلل مائي تتم بواسطة أنزيمات مثل أنزيم الأنفرتيز Invertase يحول السكريات الثنائية الى أحادية ثم يتحول الكلوكوزالى حامض البايروفيك لتفاعلات عدة ومعقدة أما الفركتوز فلا يتخمر.



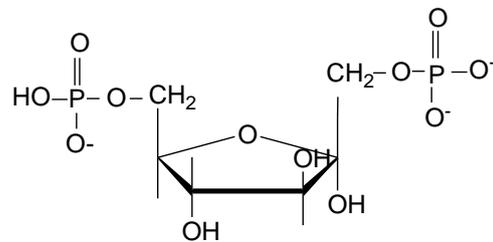
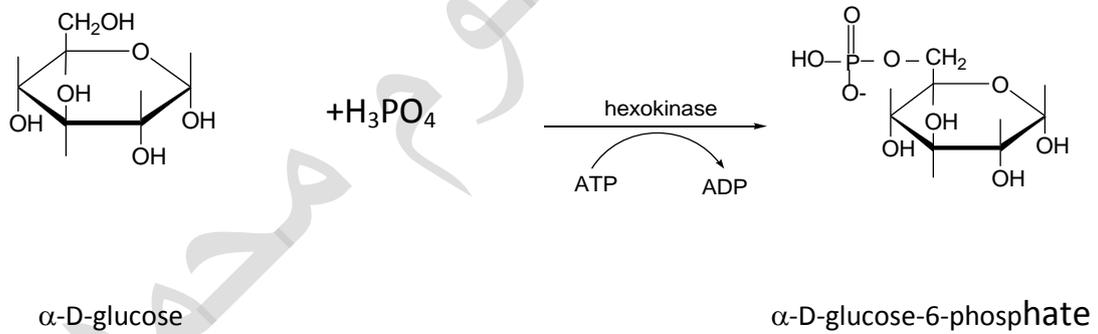
4. تكوين الأستر Ester formation

تتفاعل السكريات الأحادية مع بعض الحوامض لتكوين أسترات مهمة وهي:
 أ- التفاعل مع حامض الخليك اللامائي acetic anhydride أذ تتحول مجاميع الهيدروكسيل للسكر الى مجاميع الأستيل.



ب- التفاعل مع حامض الفسفوريك :

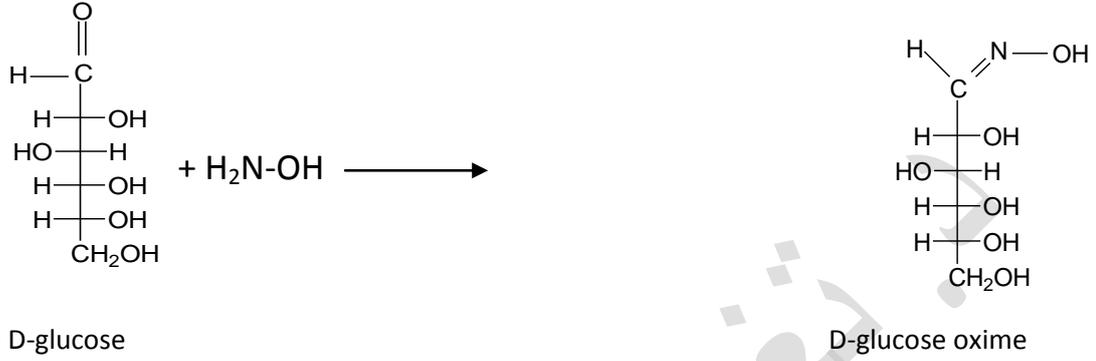
تتفاعل السكريات الأحادية مع حامض الفسفوريك لتعطي سكريات مفسفرة والتي تلعب دوراً مهماً في العمليات الأيضية للكابرهيدرات.



α -D-fructose-1,6-diphosphate

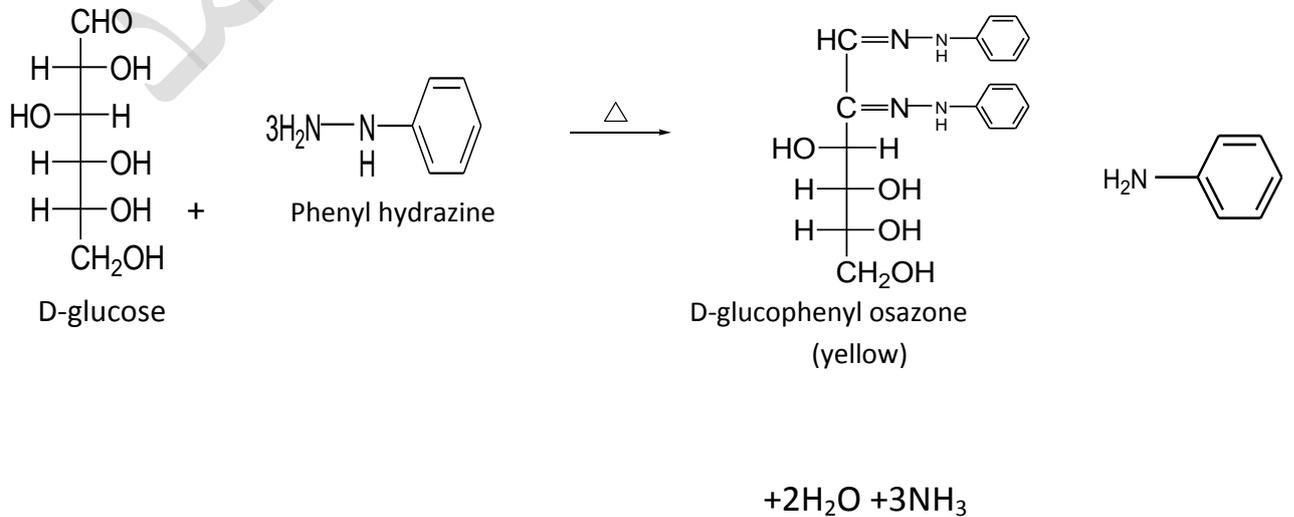
5. التفاعل مع هيدروكسيل الأمين:

يندمج هيدروكسيل الأمين مع مجموعة الكربونيل لتكوين الأوكسيم كما في الكلوكوز والفركتوز.



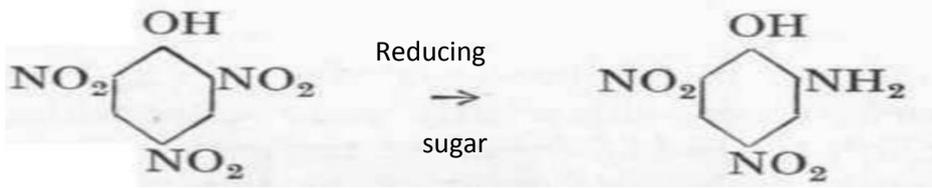
6. تفاعل تكوين الأوزازون Ozazone formation

تتفاعل السكريات الأحادية مع زيادة من مشتقات الهيدرازين (فيل هايدرازين) لتعطي مركبات فينايل أوزازون الصفراء . هذه المركبات سهلة التبلور ، لها درجات انصهار عالية ، وأشكال بلورية متميزة وتتكون كل منها بسرعة محددة . إذ يستعمل هذا التفاعل للكشف عن نوعية السكر.



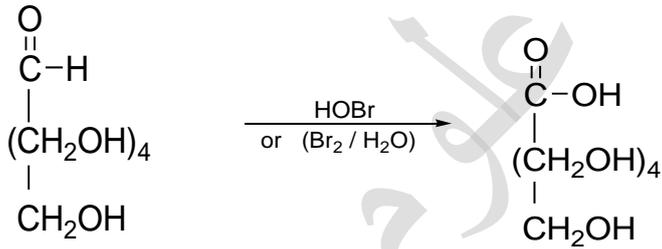
7. أختزال حامض البكريك Picric acid

جميع السكريات المختزلة لها القابلية لأختزال حامض البكريك وتحويله الى حامض البكراميك (برتقالي اللون محمر).



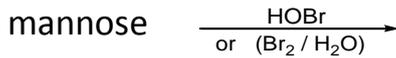
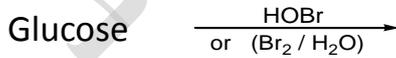
8. تأثير العوامل المؤكسدة :

أ- ماء البروم: تتفاعل السكريات الأحادية مع ماء البروم (pH=6) لتعطي حوامض متعددة الهيدروكسيل أذ تتأكسد فقط مجموعة الكربونيل ، فتسمى الحوامض الناتجة (aldonic acid). أما السكريات الكيتونية فأنها لاتتأثر تحت نفس الظروف ولاتتعرض السكريات الكيتونية للتحويل أو السكر في المحاليل الحامضية المطلقة.



α - D- glucose

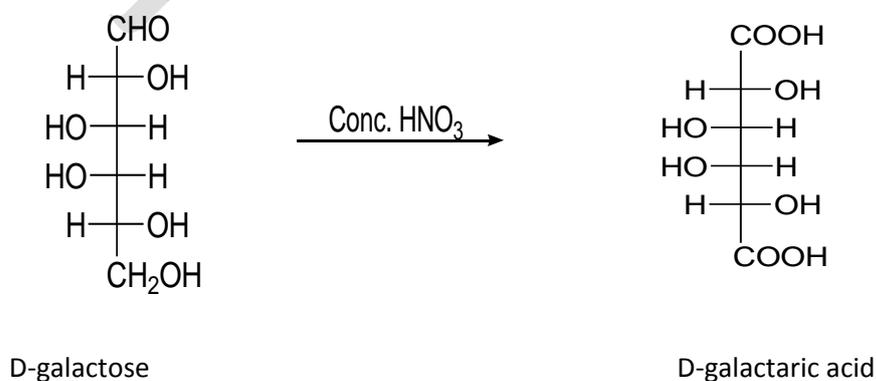
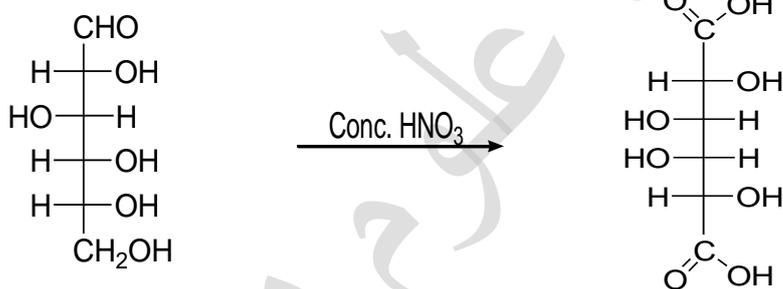
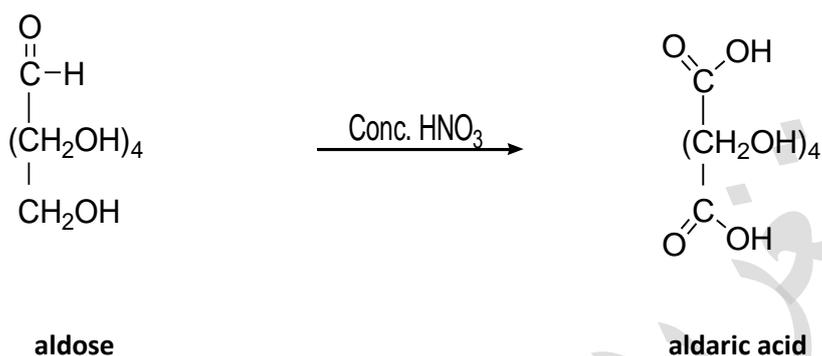
Aldonic acid(gluconic acid)



الألدوزات تتفاعل بسهولة مع ماء البروم في حين الكيتوزات تتفاعل بصعوبة وبالتالي يمكن التمييز بينهما بأستعمال ماء البروم وذلك لأن الكيتوزات تكون فيها مجموعة الكربونيل محمية من الأكسدة.

ب- حامض النتريك (HNO_3):

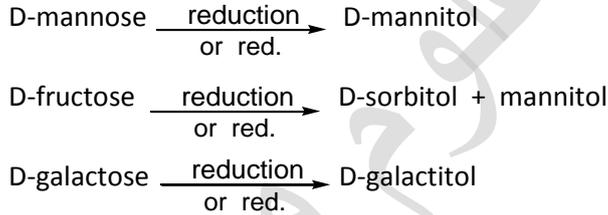
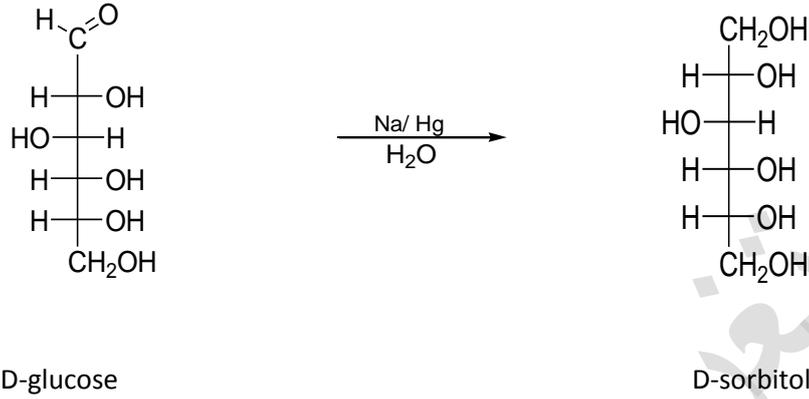
تتفاعل السكريات الأحادية مع عامل مؤكسد قوي مثل HNO_3 المركز لتعطي حوامض ثنائية الكربوكسيل متعددة الهيدروكسيل هذه الحوامض تسمى (aldaric acid) إذ تتأكسد مجموعة الكربونيل وكاربون الذرة الأخيرة للسكر الى مجاميع كربوكسيلية.



(D-mucic acid)

9. تفاعلات الأختزال وتكوين السكريات الكحولية:

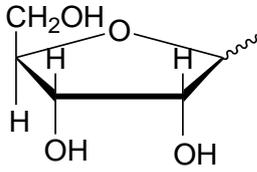
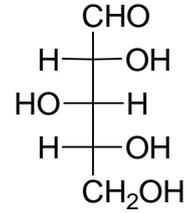
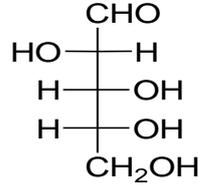
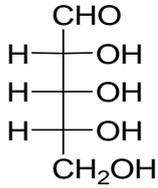
تختزل مجموعة الكربونيل الحرة للعائدة للسكريات الأحادية بواسطة الأنزيمات أو بواسطة غاز الهيدروجين وبوجود عامل مساعد معدني في الماء لتكون الكحولات السكرية.



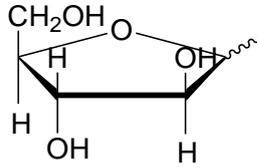
السكريات الأحادية Mono saccharides

هي أبسط أنواع السكريات وتدعى أحياناً السكريات البسيطة وتذوب في الماء ولها القابلية التنافذية ولا تتأثر بالأنزيمات المعدية ولها القابلية الأختزالية ويمكن تصنيف السكريات الأحادية طبقاً لعدد ذرات الكربون الموجودة في جزئ من السكر الأحادي فالسكر الذي يحوي سلسلة مكونة من ثلاث ذرات كربون يدعى triose والمكون من أربع ذرات كربون أو خمس أو ست أو سبع يدعى على التوالي tetrose, pentose, hexose, heptose كما أن كلاً منها موجود بصيغة ألدوز وكيروز.

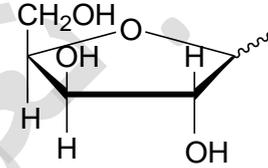
ومن أهم السكريات الأحادية حياتياً هي الخماسية والسداسية. توجد السكريات الخماسية مثل D-أرابينوز في الصمغ العربي وفي جدران الخلايا النباتية كما يوجد D-زايلوز في الخشب وعرائص الذرة كما يوجد D-لايروز في العضلات القلبية.



D-Ribose



D-Arabinose



D-Xylose

السكريات السداسية Hexoses

هي السكريات الأحادية الأكثر انتشاراً ولها أهمية غذائية وفسولوجية مثل:

سكر الكلوكوز: هو سكر الدم والسائل الخلوي وتستخدمه الخلية كمصدر للطاقة نسبة الكلوكوز الطبيعية في الدم (80-120) ملغم/100 مل .

سكر الفركتوز: هو أكثر السكريات حلاوة في المذاق ويتحول في الكبد والأمعاء الى سكر الكلوكوز إذ يستفاد منه في الجسم في العمليات الحياتية ويوجد الفركتوز في عصير الفاكهة والعسل ويوجد في السائل المنوي ويعد مصدراً للطاقة في الحيامن.

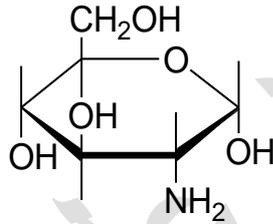
سكر الكالاكتوز: وهو من مكونات اللاكتوز (سكر الحليب) والسكريات الدهنية glycolipids والسكريات البروتينية الموجودة في الأنسجة المختلفة مثل الدماغ والأعصاب.

سكر المانوز: يدخل في تركيب السكريات البروتينية glycoproteins وينتج من تحلل الصمغ ومن تحلل السكر المتعدد مانان mannan.

السكريات الأمينية Amino sugars

تتكون السكريات الأمينية بأستبدال مجموعة OH الواقعة على ذرة الكربون الثانية في الألدوهكسوز بمجموعة أمين. من السكريات الأمينية:

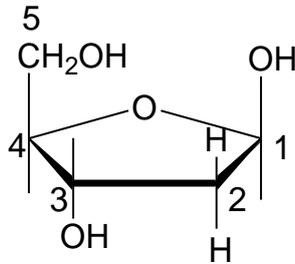
D كلوكوز أمين - D-glucoseamine الذي يدخل في تركيب متعدد السكر الكايتين Chitin الموجود في القشريات وكذلك يوجد في الهالورونك أسد والهيبارين ومجاميع الدم. كما أن السكريات الأمينية لاتعطي الصفة الأختزالية ولاتنتج الأوزازون.



α -D-glucose amine

سكريات الـ دي أوكسي Deoxy sugars وهي السكريات التي تكون فيها مجموعة الهيدروكسيل المعوضة في الحلقة فاقدة ذرة أوكسجين وتعد هذه السكريات مهمة جداً في التراكيب الحياتية مثل الحوامض النووية DNA على سبيل المثال:

1. الرايبوز منقوص الأوكسجين 2-deoxy-D-ribose يدخل في تركيب DNA و RNA سكريات الديوكسي لاتعطي الصفة الأختزالية ولابلورات الأوزازون.



2-deoxy-D-ribose

2. فوكوز L- fuucose وهو سكر كالاكتوز منقوص ذرة الأوكسجين عند ذرة الكربون السادسة 6-deoxy-L-galactose يوجد في مجاميع الدم وبعض الكلايكوبروتينات وحليب الإنسان.

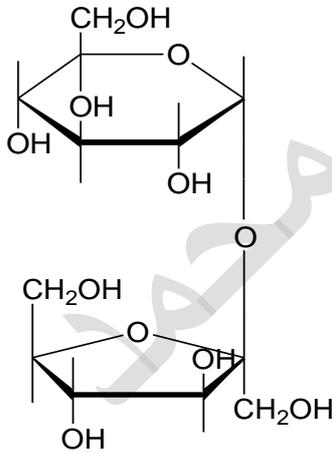
3. رامنوز L-Rhamnose وهو عبارة عن 6-deoxy-L-mannose موجود في الصمغ النباتي وبعض المضادات الحيوية.

السكريات الثنائية Disacchrides

تتألف السكريات الثنائية من وحدتي سكر أحادي مرتبطة بواسطة أصرة كلايكوسيدية ، تختزل السكريات الثنائية محلول بندكت إذا كانت تملك مجموعة الديهايد أو كيتون حرة أي غير مقيدة بالأصرة الكلايكوسيدية ومن السكريات الثنائية الشائعة:

السكروز Sucrose

ويدعى بسكر القصب وهو موجود في جميع النباتات ويكثر وجوده في البنجر وقصب السكر ويتألف من وحدتي كلوكوز وفركتوز ويلاحظ من التركيب الكيميائي للسكروز اتصال الكلوكوز والفركتوز بين المجاميع المختزلة في ذرتي الكربون الأولى والثانية الأنومريتين وبهذا تكون كل منهما مرتبطة وغير حرة لذلك لايمتلك السكروز قابلية الأختزال وليس له ظاهرة تحول الدوران ولايكون بلورات الأوزازون.

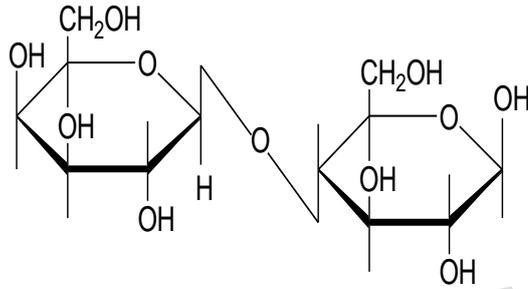


1- α -D-glucosyl-2- β -D-fructosides

α -D-glucopyranosyl- β -D-fructofuranosides (2- β -D-fructosyl-1- α -D-glucosides)

اللاكتوز Lactose

يوجد في الحليب ويتألف من وحدتي سكر β -كاللاكتوز و α -كلوكوز يرتبطان بأصرة كلايكوسيدية (β -1-4). ← 4.

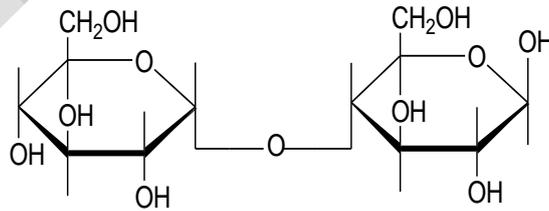


β -D-galactopyranosyl- β -(1 \rightarrow 4)- β -D-glucopyranoside (Lactose)

يتكون اللاكتوز في الغدد اللبنية الموجودة في الحيوان وذلك بأستعمال الكلوكوز الموجود في الدم. يختزل اللاكتوز محلول بندكت وذلك لأحتوائه مجموعة الديهايد كامنة (OH المتصلة بذرة الكربون الأولى الأنوميرية) الموجودة في وحدة الكلوكوز.

المالتوز Maltose

يطلق عليه أسم سكر الشعير وذلك لكونه ينتج من تحلل النشا بتأثير أنزيمات موجودة في الشعير وينتج المالتوز من تحلل النشا أيضاً بتأثير فعل أنزيم الأميليز amylase. يتكون المالتوز من وحدتي كلوكوز مرتبطين معاً بالأصرة الكلايكوسيدية (α -1-4). ← 4.



4D-glucosyl- α -D-glucoside (β -maltose)

α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-D-glucopyranosides

وهناك تركيب مماثل للمالتوز يدعى أيزومالتوز يختلف بأحتوائه على الأصرة الكلايكوسيدية α -1-4 التي هي في الأصل من أواصر α -1-6 الموجودة في النشا والكلايكوجين ويختزل المالتوز محلول بندكت.

السكريات الثلاثية Trisacchrides

سكر الـرافينوز وهو موجود بكثرة في البنجر وفي كثير من النباتات الراقية وهو سكر غير مختزل . يتألف من كالاكتوز وكلوكوز وفركتوز.

السكريات المتعددة Poly saccharides

هي بوليمرات Polymers ناتجة عن ترابط نوع واحد من وحدات السكر الأحادي المتكرر أو أكثر بواسطة الأصرة الكلايوسيدية مع حذف جزيئة ماء وعند التحلل الكامل للسكريات المتعددة بواسطة أحماض أو أنزيمات معينة تتولد سكريات أحادية أو مشتقاتها. تقسم السكريات المتعددة الى نوعين:

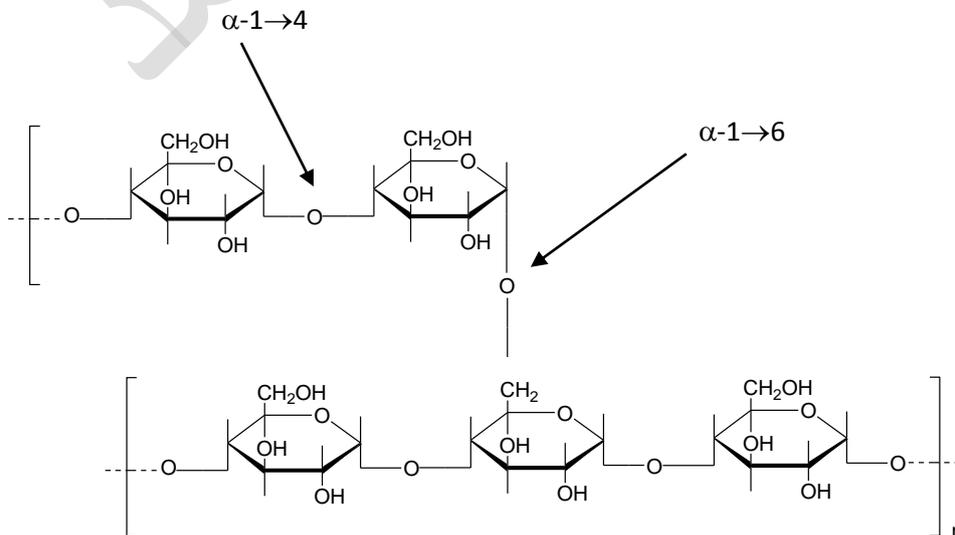
1. السكريات المتعددة المتجانسة Homopolysacchrides

وهي السكريات التي تحتوي على نوع واحد من الوحدات المتكررة عند تحللها مائياً ومن الأمثلة على ذلك:

أ- النشا Starch

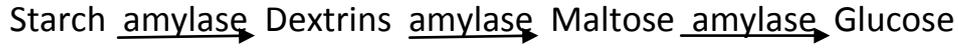
يعد النشا خازناً للطاقة في النبات كما أنه مصدر غذائي مهم ويتألف النشا من نوعين من سلاسل متعدد السكريات وهما:

- الأميلوز Amylose ويؤلف نسبة 20% من النشا وهو عبارة عن سلسلة طويلة غير متفرعة من وحدات الكلوكوز المرتبطة معاً عبر الأواصر ($1-\alpha \rightarrow 4$) وتوجد بشكل حلزوني ويعطي الأميلوز اللون الأزرق- الحبري مع اليود عند مزجه في الماء. يتراوح الوزن الجزيئي من بضعة الآف الى 50000 .
- الأمايلوبكتين Amylopectin ويشكل حوالي 60% من النشا وهو سلسلة متفرعة تتألف من وحدات الكلوكوز التي ترتبط مع بعض عبر الأواصر ($1-\alpha \rightarrow 4$) و ($1-\alpha \rightarrow 6$) ويكون التفرع عبر الأواصر ($1-\alpha \rightarrow 6$) ويتراوح عدد وحدات الكلوكوز لكل تفرع بـ 12 وحدة كما يحدث التفرع عند حوالي كل (30-24) وحدة كلوكوز ويتراوح الوزن الجزيئي للأمايلوبكتين (100-1000000) أحياناً.



تركيب الأمايلوبكتين (يمثل سلسلة الكلوكوز المتفرعة في الأمايلوبكتين والكلايوجين).

يتحلل النشا بتأثير الأنزيمات مثل amylase أو بتأثير الأحماض الى مجموعة من سلاسل الكلوكوز القصيرة أولاً ثم الى وحدات كلوكوز حرة.



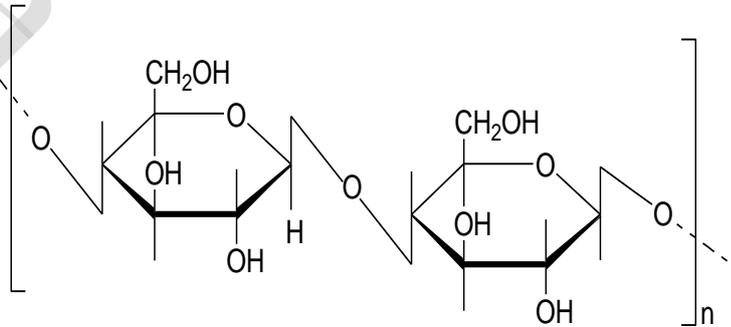
ب- الكلايوجين Glycogen

يعد الكلايوجين متعدد السكر للكلوكوز وبالتالي فهو مخزن للطاقة في جسم الحيوان ، وهو موجود في الكبد والعضلات . كما يوجد في الذرة الحلوة ، الخمائر وبعض أنواع الفطريات . تركيب جزئ الكلايوجين مشابه للأمايلوبكتين من حيث امتلاكه سلاسل كلوكوز ($1-\alpha \leftarrow 4$) متفرعة بواسطة الأواصر ($1-\alpha \leftarrow 6$) غير أن الكلايوجين أكثر تفرعاً وأقصر. تحدث التفرعات عند كل (8-12) وحدة كلوكوز.

تتحلل الأواصر ($1-\alpha \leftarrow 4$) للكلايوجين كغيرها من متعدد السكريات بواسطة أنزيم α -amylase الناتج من الغدد اللعابية والبنكرياس . في حين تتحلل الأواصر ($1-\alpha \leftarrow 6$) بواسطة الأنزيم مزيل التفرع debranching enzyme والذي يدعى amylo-1 \rightarrow glucosidase وهكذا بالفعل المتبادل لهذين الأنزيمين يكون الناتج النهائي للتحلل مزيج من المالتوز والكلوكوز . الوزن الجزيئي للكلايوجين غالباً مايزيد على 5000000 ويعطي الكلايوجين مع محلول اليود لون أحمر - بنفسجي أو قهوائي أحمر غامق.

ج- السليلوز Cellulose

يعد السليلوز المادة الأساسية المكونة للنبات فهو يكون على الأقل 50% من تركيب جدار الخلية النباتية . أما شعيرات القطن فتحتوي على (90-98)% سليلوز. ويتألف السليلوز من سلسلة مستقيمة من وحدات الكلوكوز المرتبطة مع بعض بالأواصر الكلايكوسيدية ($1-\beta \leftarrow 4$) ويتراوح الوزن الجزيئي للسليلوز (25000-50000) وترتبط سلاسل السليلوز مع بعض بواسطة أواصر هايدروجينية مستعرضة.



β -(1 \rightarrow 4) Cellulose

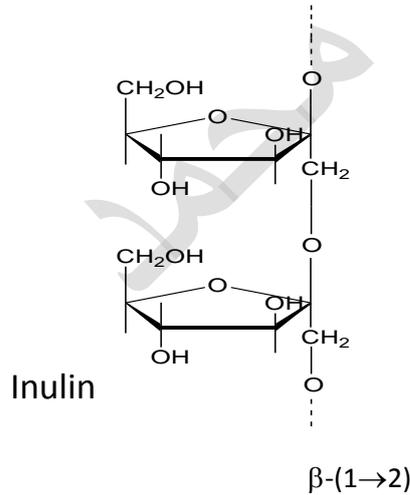
هناك نوع خاص من البكتريا تمتلك أنزيم Cellulase التي تعمل على شطر الأواصر الكلايكوسيدية (β -1 ← 4) لينتج المالتوز والكلوكوز. تعتمد الحيوانات المجترة في هضم السليلوز على هذه البكتريا الموجودة في جهازها الهضمي. تحتوي الحشرات المختلفة والقواقع والفطريات والطحالب والعتث على أنزيم Cellulase وهذا يفسر أكل العث قطع الملابس القطنية وتلف الأخشاب المصابة بالعفن.

د- دكسترين Dextrine

توجد مركبات الدكسترين في البذور النامية للحبوب . غير أنها تنتج أيضاً بواسطة التحلل الجزئي لمتعدد السكر (النشا والكلايكوجين) وغالباً ما تستعمل مركبات الدكسترين كمواد لاصقة تعطي مركبات أميلودكسترين لون بنفسجي أو أزرق مع محلول اليود في حين يعطي أيريثرو دكسترين لون أحمر. الدكسترين يشبه اللاكتوز في كونه يساعد على نمو بعض البكتريا النافعة في القناة الهضمية لذلك يستعمل بخلطه مع اللاكتوز كغذاء جيد لصحة الأمعاء.

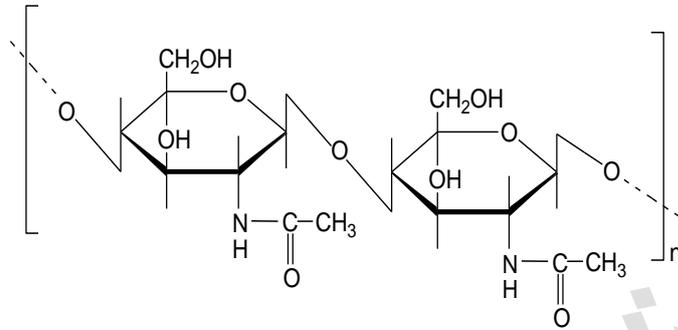
هـ- الأنبولين Inuline

هو متعدد سكر يتألف من وحدات D-فركتوز المرتبطة مع بعض عبر الأواصر الكلايكوسيدية (β -1 ← 2) ويمكن أن يطلق عليه فركتوزان fructosan وهو من السكريات المتعددة الخازنة للطاقة ويذوب في الماء الدافئ ، لهذا يستعمل فسلجياً في تحديد سرعة الترشيح في الكلية أذ أن طرح الأنبولين في الأدرار يعود فقط الى الترشيح الكلوي . لا يستعمل كغذاء أذ أنه لا يهضم ولا يتأثر بأي من أنزيمات الجهاز الهضمي.



و- الكايتين Chitin

هو متعدد سكر يحتوي على وحدات متكررة من N-acetyl-D- glucosamine مرتبطة معاً عبر الأواصر (β -1-4) الكلايكوسيدية وتعد الهياكل الخارجية للحشرات مكونة من مادة الكايتين ذات القوام الصلب لحماية الحشرات من المؤثرات الخارجية. ويعد أيضاً من المكونات المهمة لعنسة العين ، بطانة الجهاز الهضمي وقنوات التنفس.



Chitin β -(1→4)

2. السكريات المتعددة غير المتجانسة Heteropolysacchride

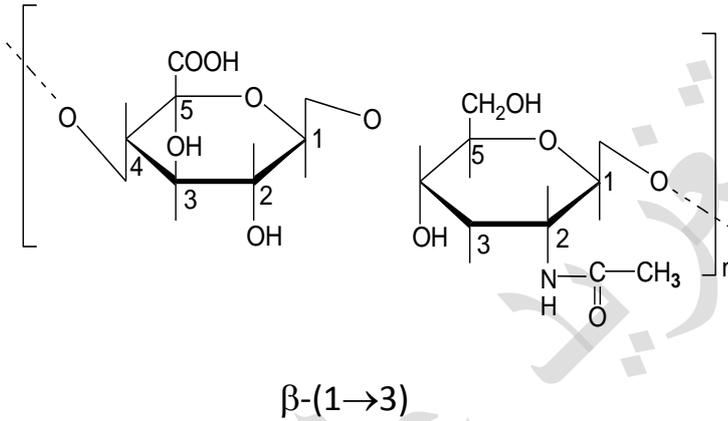
وهي السكريات المتعددة التي تحتوي على نوعين أو أكثر من وحدات السكر المتعدد. من الأمثلة على ذلك:

- أ- الصمغ النباتي Vegetable gum
 - ب- الهلام النباتي Vegetable mucilage
 - ج- أنصاف السليلوز Hemi cellulose
 - د- البكتين Pectin
- هو حامض البكتيك Pectic acid هو متعدد سكر غير متجانس يتواجد مع السليلوز ويتألف من وحدات حامض ميثيل D- كاللاكتويورونك (α - methyl D-galacturonic acid) كما يوجد البكتين في عصير الحمضيات ، التفاح ، الجزر، البنجر.

هـ- متعدد السكريات المخاطية Mucopoly saccharides هو من السكريات المهمة للإنسان والحيوان لأنها تدخل في تكوين الأنسجة الرابطة والسوائل المفصلية والزجاجية في العين والمادة ما بين الخلايا والأنسجة وقد تكون مرتبطة مع بعض البروتينات فتدعى بالبروتينات المخاطية وهي على أنواع:

1. حامض الهالورونك Hyaluronic acid

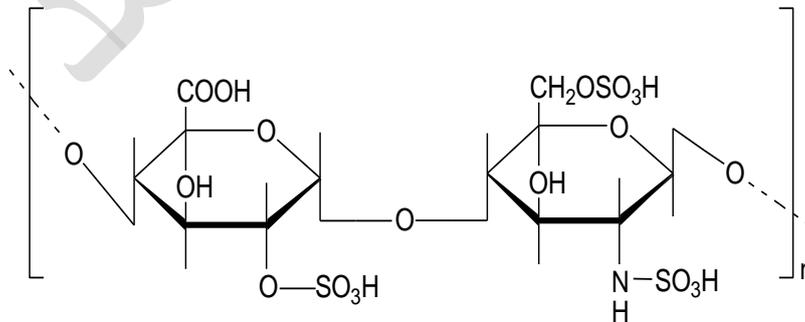
الذي يتألف من وحدتي سكر متكررة ، وهما وحدة حامض glucouronic acid المرتبطة مع وحدة N-acetyl glucose amine عبر الأصرة (3 ← 1-β) ، يكون حامض الهالورونك ذا لزوجة عالية بسبب وزنه الجزيئي العالي الذي يقدر بالملايين ، يعمل كمادة لاصقة (كالأسمنت) مابين الخلايا في الأنسجة الرابطة.



β-(1→3)

2. الهيبارين Heparin

هو متعدد سكر مخاطي حامضي يحوي مجموعات كبريتات ويوجد عادة في معظم الخلايا ويعمل كمادة مضادة لتخثر الدم. ويتألف من وحدتي سكر متكررة هما glucose amine-6-sulphate- و glucouronic acid-2-sulphate المرتبطتين عبر الأصرة (4 ← 1-α) .



Glucouronic acid-2-sulphate

glucoseamine-6-sulphate-2-
N-sulphate

Heparin ($\alpha 1 \rightarrow 4$)

3) كبريتات كوندرويتين Chondroitin Sulphate : يوجد في الغضاريف والأنسجة الرابطة.

4) حامض السيكال Sialic acid : يوجد في مجاميع الدم.

د. تغريد
علوم محمد

الفصل الثالث

الدهون Lipids

هي جزئيات حيائية كبيرة تولف حوالي 5% من المواد العضوية الداخلة في تركيب الخلية الحية. هناك حوالي 40-50% نوع من الجزئيات الليبيدية في الخلية. خلايا الدماغ والانسجة العصبية خاصة تكون غنية بمركبات الليبيد المعقدة.

الليبيدات هي مركبات ذات طبيعة دهنية تذوب في المذيبات غير المستقطبة مثل: الايثر, البنزين, الاسيتون, الكلوروفورم والكحول الدافئ. تحتوي بعض الليبيدات على مجموعات متأينة مثل: الفوسفات أو الكولين غير ان الجزء الاكبر من جزئ الليبيد يكون غير مستقطب. أما من الناحية التركيبية, فالليبيدات تضم مجموعة مختلفة من الأحماض الدهنية, الكليسرول, سفنجوسين والستيروول.

وظائف الدهون

1. تعد الدهون مصدراً كبيراً للطاقة فعند اكسدة غرام من الدهن تتولد طاقة بـ 9 كيلو سعرة في حين تتولد من الكربوهيدرات تقدر بـ 4 كيلو سعرة / غرام ومن البروتينات بـ 5.5 كيلو سعرة / غرام .
2. تعمل الدهون كمولدات للبروستاغلاندين Prostaglandin الذي يعمل على توقف عمليات تحلل الدهون في الانسجة الدهنية , ويحفز العضلات الملساء على التقلص مما يؤثر على الحفاظ على ضغط الدم والتحكم في تصلب الشرايين ويعمل كذلك على البروستاغلاندين كمضادات حيوية لبعض الهرمونات وتقلل من تأثيرها .
3. تعد الدهون السامة بالبروتينات الدهنية Lipoproteine عناصر تركيبية ولأغشية الخلية كالنواة والميكروسوم والميتوكوندريا .
4. تخزن الدهون في الانسجة الدهنية كخزين للطاقة عند الحاجة بصورة مركزة لا يشترك معها الماء , مقارنة بالكربوهيدرات (الكلايكوجين , والنشا) على كمية عالية من الماء عند تخزينها بحيث يجعلها اقل تركيزاً .
5. تعد مواد واقية على سطح كثير من الكائنات الحية .
6. تعد الدهون منشطات activators لبعض الإنزيمات كي تبدي نشاطها التام مثل انزيم الذي يحتاج إلى فوسفا تيديل كولين لتنشيطه .
7. تعمل كعازل حراري في الانسان والحيوان , كما تدخل في تركيب الانسجة العصبية بنسبة عالية .
8. تعمل كعازل كهربائي يسمح بنقل الإيعاز العصبي عبر الأعصاب كما تعمل الدهون كمركبات أولية Precursors لبعض الفيتامينات , والهورمونات وحمض الصفراء .
9. تعمل كمذيب لبعض الفيتامينات غير الذائبة في الماء والتي تتشابه معها في التركيب بشكل هايدروكاربون مثل (D , E , K , A) كما تساعد في امتصاص الفيتامينات الذائبة بالدهون .
10. تعمل كمكونات ناقلة للالكترونات في الميتوكوندريا (ضمن السلسلة التنفسية) .
11. يحسن من طعم الاطعمة ويجعلها سائغة .

التطبيقات السريرية : Clinical Application

1. تراكم الدهون بشكل مفرط بسبب السمنة obesity وتعد السمنة عامل خطر للاصابة بامراض القلب .
2. الكوليسترول وعمليات الأيض غير الطبيعية تؤدي للأصابة بامراض تصلب الشرايين وامراض القلب الوعائية (الاوعية الدموية) .
3. في مرض السكري , ايض الأحماض الدهنية واللايبوبروتينات يكون مشوش وبالتالي يؤدي الى تكون الاجسام الكيتونية .
س / ما هي الاجسام الكيتونية ؟ وما سبب تكوينها ؟ .

تصنيف الدهون Lipid classification

تصنف الدهون اعتماداً على الطبيعة الكيميائية و كالاتي :

1. الدهون البسيطة Simple lipids

2. الدهون المركبة Compound lipids

3. الدهون المشتقة Dervied lipids

4. الدهون المعقدة Lipids complexed

ويوضح المخطط التالي تصنيف الدهون بشكل مفصل:

علوم محمد

الأحماض الدهنية Fatty acids

تعد الأحماض الدهنية مشتقات للبييد وذلك لأنها تدخل في تكوين الانواع المختلفة للبييدات . وتحتوي جزيئات الأحماض الدهنية الموجودة في الطبيعة على عدد زوجي من ذرات الكربون وهي عادة أحماض كربوكسيلية ذات سلسلة هايدروكربونية مستقيمة مشبعة او غير مشبعة . ويعد حامض البالميتيك (C16) palmitic acid و الستياريك (C18) stearic acid من اهم الأحماض الدهنية المشبعة وذلك لكونهما يتدخلان في تركيب اغلب الدهون الحيوانية والنباتية . وهي تسمى الأحماض الدهنية المشبعة ذات السلاسل الهايدروكربونية الطويلة (10 – 24) أما الأحماض ذات السلاسل الهايدروكربونية القصيرة (2-10) تسمى بالأحماض الدهنية المتطايرة (VFA) volatile fatty acids كما في حامض البيوتريك Butyric acid وحامض الكابروييك Caproic acid الموجودة في الزبد وجوز الهند . وهذه تكون سائلة في درجة حرارة الغرفة بالرغم من كونها مشبعة . كلما زاد طول السلسلة الهيدروكربونية (البارامينية) للحامض زادت درجة انصهارها ودرجة غليانها وقلت قابليته ذوبانها وتطايرها .

ان الأحماض الدهنية الأكثر انتشاراً في الطبيعة هي الأحماض الدهنية المحتوية على عدد زوجي من ذرات الكربون وقد وجدت التحليلات بواسطة اشعة X (X- ray) الى ان الشكل التركيبي للحماض الدهنية يكون كل منها 1095 كما في الشكل التالي :

Palmitic acid

س: تحتوي الأحماض الدهنية على عدد زوجي من ذرات الكربون؟

Free fatty acids الحوامض الشحمية الحرة

هي من الحوامض التي تتحرر من الشحوم المخزونة في الجسم وتنتقل الى بلازما الدم او تكون منفصلة مع الالبومين من اهمها حامض البالميتل والستياريك , ان مستوى الحوامض الشحمية الحرة يزداد في حالة مرض السكر وبعض الاحيان في البدانة .

الأحماض الدهنية المشبعة :-

No . of Chemical formula Occurrence

Common carbon atom

Butyric acid	4	CH ₃ -(CH ₂) ₂ - COOH	الزبد
Carpon acid	6	CH ₃ -(CH ₂) ₄ - COOH	الزبد و جوز الهند
Lauric acid	12	CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ - COOH	زيت جوز الهند
Lauric acid	14	CH ₃ -(CH ₂) ₁₂ - COOH	زيت جوز الهند , المكسرات

Myrisitic acid	16	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ - COOH	دهون حيوانية , نباتية
Palmitic acid	18	CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ - COOH	دهون حيوانية , نباتية
Stearic acid	20	CH ₃ -(CH ₂) ₁₈ - COOH	الفول السوداني

الأحماض الدهنية الغير مشبعة ذات السلاسل الهيدروكربونية الطويلة :
تعد المكونات المميزة للزيوت . تتميز باحتوائها على اصرة مزدوجة واحدة أو اكثر وتكون سائلة في درجة حرارة الغرفة ولها درجات انصهار واطئة .
من الانواع الشائعة حامض الاولك oleic acid وحامض البالميتيك palmitic acid الذين يحتويان على اصرة مزدوجة واحدة . ويوضح الجدول الاتي بعض الأحماض الدهنية غير المشبعة الشائعة .
الأحماض الدهنية الغير مشبعة

No . of Chemical formula Occurrence

Common	s, no position of double bound	carbon atom	
Palmiteic acid	Δ* 16:9	CH ₃ -(CH ₂) ₅ CH=CH -(CH ₂) ₇ - COOH	الزبد
Oleic acid	Δ 18:9	CH ₃ -(CH ₂) ₇ CH=CH -(CH ₂) ₇ - COOH	زيت الزيتون
12.9 :18		CH ₃ -(CH ₂) ₄ CH=CH ₂ CH=CH (CH ₂) ₇ - COOH	زيت بذرة الكتان
		Linoleic acid Δ	
		CH ₃ -(CH ₂)CH=CH ₂ CH=CH CH ₂ CH = CH(CH ₂) ₇ COOH	زيت بذرة الكتان
		Linoleic acid Δ 15.12.9: 18	
Arachidonic acid	14.11.8.5 : 20	C ₁₉ H ₃₁ COOH	اللسيئين

* 9 Δ : تشير الى موقع الاصر المزدوجة بين ذرتي الكربون 9, 10
12 Δ : تشير الى موقع الاصر المزدوجة بين ذرتي الكربون 12, 13 وهكذا .
تكون الاواصر المزدوجة لجميع الاحماض الدهنية غير المشبعة بالشكل الهندسي cis (جانبي المجموعات) وكما موضح بالشكل الآتي:-

حامض الاولك (cis from)

تعد الاحماض الدهنية المتعددة الاواصر المزدوجة مثل حامض ارجيدونك مركبات حياتية وسطية الاحماض الدهنية الحلقية التي تعرف بمركبات البروستاكلاندين prostaglandins

والتي تعمل كمنظمات او هورمونات موصفية لعمليات ايضية في كثير من الانسجة وتحتوي جميع مركبات البروستاكلاندين على 20 ذرة كاربون بضمنها حلقة خماسية .

شكل البروستاكلاندين

ملاحظة يتم العد من المجموعة الفعالة (COOH) لتحديد موقع الاصرة المزدوجة

الاحماض الدهنية غير المشبعة الاساسية Essential Fatty acids وهي الاحماض التي لا يستطيع جسم الانسان تكوينها ويجب ان تتوفر في الغذاء كما في (صغار البيض , الزيت . الجوز , وفي اعضاء الجسم الحيواني) وتصنف الاحماض الدهنية على انها فيتامين (F) وهذه الاحماض الدهنية الاساسية تشمل Linolenic, Linoleic, and Arachidonic acid تدخل الاحماض الدهنية الأساسية في تركيب أغشية الخلايا وهي مولدة للبروستاكلاندين .

ان النقص في هذه الاحماض غير المشبعة الأساسية في الغذاء يؤدي الى :

1. بطئ النمو .
2. ازدياد استهلاك الماء بكميات كبيرة .
3. تغيرات في الجلد والشعر .
4. ضعف الفعاليات التناسلية .
5. اضمحلال الجهاز البولي .

الاحماض الدهنية غير المشبعة غير الأساسية Nonessential Fatty acids وهي الاحماض الدهنية التي يستطيع جسم الإنسان بنائها حياتياً.

الدهون البسيطة Simple Lipids :

أ. الكليسيريدات أو الدهون المتعادلة Glycerides or Natural lipids أبسط انواع الليبيدات هي مركبات استرلكليسترول واحماض دهنية وتدعى ايضا بمركبات ثلاثي كليسترول triacylglycerols او ثلاثي الكليسيريد وذلك عندما تكون مجاميع OH الثلاثة في الكليسيرول متأسترة مع ثلاثة احماض دهنية . واذا كانت الاحماض الدهنية الثلاثية من نوع حامض الستريك فان ذلك الدهن يدعى ثلاثي ستارين tir stearin أما اذا كانت من نوع حامض البالمتيك فان ذلك الدهن يدعى ثلاثي بالميتين tir palmitin وهكذا فان تسمية هذه الدهون تعتمد على محتوياتها من الاحماض الدهنية .

الاستر : هي مركبات تنتج من تفاعل الحامض الشحمي (حامض كاربوكسيلي) مع الكحول .

عندما تكون الاحماض الشحمية الثلاثية في Triglyceride متشابهة فتسمى simple glyceride كما في حالة Tir stearin اذ تكون الحوامض الشحمية الثلاثية حامض stearin , اما اذا كانت حامض palmitic فتسمى Tripalmitic واذا كانت من نوع الحامض الشحمي oleicacid فتسمى Triolein .
اما اذا كانت الحوامض الشحمية الثلاثية في الكليسيريدات الثلاثية مختلفة فتسمى mixed glyceride .

وتشمل الدهون المتعادلة على الشحوم والزيوت والتي تتواجد مخزونة في الحيوان و الانسان داخل الانسجة الدهنية adipose tissue والنباتات وعلى الاغلب فان الشحوم تكون صلبة في درجة حرارة الغرفة وذلك بسبب احتوائها على نسب عالية من الاحماض الدهنية المشبعة في حين تكون الزيوت بشكل سائل وذلك بسبب احتوائها على نسبة عالية من الاحماض الدهنية الغير مشبعة .

الشموع waxes :

وهي استرات لأحماض دهنية وكحولات احادية الهيدروكسيل وذات سلسلة هايدروكاربونية طويلة . وتكون الشموع مركبات غير مستقطبة والشموع موجودة في الطبيعة بشكل مزيج من الليبيدات تغطي سطح الجلد والفرو والريش و أوراق النباتات وكذلك في موجودة في كيوكل الهيكل الخارجي لعدة انواع من الحشرات لتمنع دخول الماء والمواد الاخرى وتعطي المظهر اللامع للأوراق .

المواد الشمعية الطبيعية كشمع العسل ويعد المركب مايرسيل بالمثيت myricyl palmitate الذي يعد احد المركبات الشمعية التي تدخل في تركيب الخلايا السداسية لعسل النحل .

اللانولين Lano lin :

دهن الصوف , هو المادة الشمعية التي تغطي شعيرات الصوف ويستعمل طبيا في تركيب بعض مركبات أستر لأحماض دهنية وكحولات سيترول (او مزيج لاسترات حامض دهني وكحولات سبيرتولي , لانوستيرول و اكنوستيرول agno sterol) .
التفاعلات المهمة للدهون المتعادلة :

1. كشف الأكرولين Acrolin test :

يتفاعل الدهن المتعادل بسبب احتوائه على الكليسترول مع كبيريتات البوتاسيوم الهيدروجينية KHSO4 او مع خامس اوكسيد الفسفور لتعطي مركب الاكرولين (الديهيد غير مشبع) الذي

له رائحة مخدشة مميزة (تسبه رائحة الدهن المحروق وهذا يحدث عند التسخين المباشر والتسخين المتكرر للدهن) .

2. حمت او زرنخة الدهون Rancidity :

الاكسدة الفوقية Peroxidation :

ينشأ تزنخ الدهون (التاكسد الفلسفائي الذاتي) للدهن بوجود الاوكسجين عندما يعرض الدهن للهواء وفي درجة حرارة الغرفة , مما يؤدي الى تكون طعم ورائحة غير مقبولة للدهن , كما يحصل التزنخ ايضاً عند خزن الدهن لمدة طويلة .
وهناك طريقتان مختلفتان لتزنخ الدهن وهما :-

أ. زرنخة التميؤ (التحلل) Hydrolytic Rancidity :

تتحلل الدهون نتيجة عمل انزيمات أو كائنات مجهرية لتنتج أحماضاً دهنية ذات سلاسل هايدروكاربونية قصيرة مثل حامض البيونتريك التي لها رائحة كريهة كما هو الحال في تزنخ الزبدة .

ب. الزرنخة التاكسدية Oxidative Rancidity :

تتأكسد الاحماض الدهنية غير المشبعة الموجودة في الدهون اذ تتحول الاواصر المزدوجة الى بيروكسيد وبالتالي الى مركبات الديهايد أوكيتون أو أحماض طيارة لها روائح كريهة , ويساعد وجود الحرارة , الضوء , الرطوبة على التعجيل من عملية التزنخ بالاكسدة .

ان التاكسد الذاتي (الاكسدة الفوقية Peroxidation) للدهون تؤدي الى تلف الانسجة داخل الجسم , وان التأثيرات المضادة تبدأ بتكون الجذور الحرة مثل $OH\cdot$, $RO\cdot$, $ROO\cdot$ خلال تكون البيروكسيدات من الاحماض الدهنية غير المنسجمة .

ان الاكسدة الفوقية للدهون هو تفاعل متواصل Chain reaction تنتج الجذور الحرة بصورة مستمرة , وهذه الجذور تحث بجورها عملية الأوكسدة الفوقية , تضاف للدهون مواد طبيعية لمنع هذا التاكسد مثل (فيتامين E α -tocopherol) والذي يعمل في اوساط دهنية , وهو يحمي الاغشية الخلوية خاصة من هذا التاكسد كما يضاف فيتامين C الذي يعمل في الوسط المائي , ويخمد الجذور الحرة المتكونة في هذه الاكسدة .

ويعد يوريت احادي الصوديوم monosodium urate من المواد الطبيعية المضادة للأكسدة الفوقية للدهون , اذ يتنص الجذور الحرة المتولدة من تاكسد الدهن وقد يسبب تزنخ الدهن مرض السرطان والتهابات مختلفة والشيخوخة . كما يمكن ازالة الزرنخة بتسخين الدهن بيكاربونات الصوديوم اذن تعادل الحوامض الشحمية المتحررة .

3. الهدرجة Hydrogenation :

سيمكن تحويل الزيوت الحاوية على احماض دهنية غير مشبعة الى دهون مشبعة وذلك باضافة الهيدروجين و بوجود عامل مساعد مثل Ni وفي درجات حرارية عالية فتنحول الزيوت السائلة إلى دهون صلبة مما يحافظ عليها من التزنخ .

(3).

4. تحلل الدهون الى glycerol و أحماض شحمية وذلك بعدة طرق:

أ. الطريقة الأنزيمية :

يحصل التحلل بواسطة الانزيمات الهاضمة للدهون المتعادلة والتي تكون موجودة في الجهاز الهضمي (Lipase, Esterase) ، اذ ان درجة حرارة الجسم وبوجود المواد المستحلبة يمكن هضم الدهون المتعادلة الى أحماض شحمية وكليسرول.

ب. التحلل في الوسط الحامضي:

يمكن ان يتحلل Triglyceride الى glycerol وأحماض شحمية بوجود حامض مثل HCl في الوسط المائي وهنا نحتاج الى درجات حرارة عالية (غليان) ويجب استخدام الكحول كمذيب للدهون.

ج. التحلل في الوسط القاعدي:

يتحلل Triglyceride في الوسط القاعدي بوجود الكحول كمذيب وباستخدام درجات حرارة عالية (غليان).

5. الصوبنة Saponification:

تتحلل الدهون بواسطة القواعد الى كليسرول وأملاح الحامض الدهني، وتدعى هذه الأملاح بالصابون.

ان أملاح الحوامض الشحمية لها صفات الدهون المستقطبة اذ تكون جزيئاتها في الماء تجمعات تسمى المذيلات (Micelles) والمذيلات هي عبارة عن دقائق بحجم الدقائق الغروية (صغيرة جدا) تكون فيها المجاميع المستقطبة (مجاميع OH السالبة) متجهة الى السطح (للخارج) وفي حالة تماس مع أيونات المحلول (OH⁻, H⁺) في حين تكون السلاسل الهيدروكاربونية غير المستقطبة متجهة نحو الداخل كما تكون هذه الدقائق متباعدة عن بعضها البعض بسبب تنافر الشحنات السالبة الموجودة على سطح كل المذيلات .

أملاح الحوامض الدهنية المستقطبة تحتوي على جزء مستقطب (محب للماء) وجزء غير مستقطب (كاره للماء).

ان أملاح الأحماض الشحمية (صابون الصوديوم +Na أو +K) تذوب في الماء مما يجعلها صوابين جيدة في حين صابون +Ca و Mg+2 لاتذوب في الماء اذ انها تترسب ، يستفاد من هذا التفاعل في معرفة قيمة التصبن للدهن.

عدد التصبن Saponification number

هو عدد ملغرامات KOH اللازمة لمعادلة الحوامض الدهنية الناتجة من تحلل واحد غرام من الدهن.

تستعمل قيمة التصبن لمعرفة طول السلسلة الكربونية في الحامض الشحمي فكلما كان الحامض الشحمي أقصر سلسلة تكون قيمة التصبن له أكثر، اذ يعتمد على عدد مجاميع الكربوكسيل الموجودة في الغرام الواحد من الشحم أو الزيت، كذلك يستخدم رقم أو عدد التصبن لتقدير الوزن الجزيئي للدهن.

6. القيمة الحامضية (العدد الحامضي Acid number):

هو عدد ملغرامات KOH اللازمة لمعادلة الحوامض الدهنية الحرة في غرام واحد من الدهن .

تساعد هذه القيمة في معرفة مقدار الأحماض الدهنية الحرة الموجودة في الدهن أو الزيت، اذ ان هناك حداً مسموحاً لكمية الأحماض الدهنية الموجودة في Triglycerides وان ارتفاع هذه القيمة يدل حدوث تزنخ وتحرر أحماض دهنية لايجب توفرها في الدهون (الغذائية خاصة).

7. عدد اليود lodin number:

هو عدد غرامات اليود اللازمة لأشباع الأواصر المزدوجة الموجودة في 100 غم من الدهن. يستخدم هذا التفاعل لمعرفة عدد الأواصر المزدوجة الموجودة في الأحماض الشحمية المؤلفة للدهون Triglycerides.

أن الدهون الحاوية على الأحماض الدهنية المشبعة عدد اليود لها يساوي صفر.

الدهون المركبة Compuond lipids

1. الدهون الفوسفاتية Phospholipids:

توجد الكليسيريدات الفوسفاتية أو الفوسفوكليسيريدات في جميع الخلايا النباتية والحيوانية والأحياء المجهرية، تدخل الدهون الفوسفاتية في تركيب الأغشية الخلوية عموماً وفي تركيب البروتين الدهني لبلازما الدم كما توجد بصورة خاصة في المخ ، الأعصاب ، القلب ، الكبد ، صفار البيض.

الفوسفو كليسيريدات هي مركبات أسترفوسفات لكليسيريدات ثنائية ويعد المركب glycerol-3-ph الوحدة التركيبية الأساسية لتكوين الكليسيريدات المفسفرة.

تتأستر جزيئتان من الحامض الدهني مع glycerol-3-ph لينتج حامض الفوسفاتيدك Phosphatidic acid الذي يدخل في تكوين كليسيريدات فوسفاتية اخرى.

الفوسفوتيدات الحاوية على النايتروجين:

عند تأستر الكولين Choline أو ثلاثي مثيل ايثانول أمين مع طرف حامض الفسفوريك للحامض الفوسفوتيدك تنتج مركبات الفوسفوتيدائل كولين Phosphatidic choline أو مركبات الليسيثين Lecithin، وهو من الدهون الفوسفاتية الأكثر وجوداً في جدار الخلية يحتوي على طرف قطبي وطرف غير قطبي فهو يوجد في بروتوبلازم جميع خلايا الجسم. تلعب مركبات الليسيثين دوراً أساسياً في تقليل التوتر (الشدة) السطحي لخلايا الحويصلات الهوائية في الرئتين وبدونه يحدث ضيق في عملية التنفس، يوجد بنسبة عالية في الكلى، الكبد، الدماغ، كما يوجد في مح البيض وفول الصويا. ويعد Phosphatidyl choline مركباً لآزن Choline في الدماغ اذ يتحول Choline بفعل انزيم cetyl transferase الى المركب acetyl choline الناقل للأيعازات العصبية.

تحتوي سموم بعض الأفاعي والحشرات على أنزيمات تعمل على تحلل الليسيثين اذ يفقد حامض Oleic ذرة كاربون β (ذرة الكاربون الثانية). لينتج مركب Lysolecithin الذي يؤدي الى تكسر كريات الدم الحمراء ويحصل ذلك عند التعرض للدغ أو لسع من قبل هذه الكائنات. ويتحلل الليسيثين مختبرياً كما في المعادلة الآتية:

ويستخدم الليسيثين صناعياً كماد مستحلبة في صناعة الأغذية.

السيفالين Cephalin

توجد مركبات السيفالين في أنسجة الدماغ والأنسجة العصبية وممتزجة مع مركبات Phosphatidyl serine كما تشترك في عملية تخثر الدم كونها تدخل في تكوين أنزيم Thromokinase، تحتوي على مجاميع مستقطبة تجعلها قابلة للذوبان في الماء في حين أن أحتواءها على الأحماض الدهنية يجعلها تذوب في المذيبات غير المستقطبة، وبهذه الخاصية يجعلها تعمل على تثبيت الدهون مع مجموعات البروتين والكربوهيدرات المستقطبة في الأغشية الخلوية، كذلك فهي تستطيع نقل الدهون من نسيج الى اخر وقد تستعمل في الصناعة كماد استحلاب كما هو الحال في الليسيثين الذي يحصل عليه من فول الصويا.

الليسيثين: كلمة مشتقة من الكلمة اليونانية Lekithos وتعني مح البيض أو صفاره.

أما Phosphatidylinositol (النوع الاخر للسيفالين) والذي يوجد في معظم الأنسجة الحيوانية خاصة الدماغ، الكبد والرئتين وكذلك يوجد في الأنسجة النباتية والأحياء المجهرية ويحتوي على الكحول الحلقي وأن المشتقات الفوسفاتية لهذا المركب هي:

Inositol triphosphate, diacylglycerol

التي تقوم بدور الرسل الكيمياوية الثانية Second messenger التي تتوسط عمل الهرمونات (الرسل الكيمياوية الأولى).

2. الدهون السفنكولية (الأسفنجية) Sphingo lipids

توجد هذه الدهون بكميات كبيرة في الدماغ والنسيج العصبي، وهي لا تحتوي الكليسرول في تركيبها.

سميت كذلك بسبب احتواءها جميعاً على المركب سفنجوسين أو أحد مشتقاته ويعد السفنجوسين (4-سفنجين) كحول غير مشبع مرتبطاً بالمركب ايثانول أمين وتحتوي الليبيدات الأسفنجية أيضاً على الحامض الدهني.

مركبات السيراميد Ceramides

يعد السيراميد من أبسط الليبيدات الأسفنجية ، يتألف من حامض دهني مرتبطاً مع سفنجوسين وفي الإنسان يعمل السيراميد مركباً وسطياً في تكوين ليبيدات أسفنجية أخرى وتحتوي جميع مركبات سفنجوليبيد على وحدة سيراميد.

مركبات سفنجومايلين Sphingomyelins

تتألف هذه المركبات من ارتباط وحدة السيراميد مع فوسفات الكولين أو فوسفات الأيثانول أمين ، وتعد مركبات سفنجومايلين مكونات مهمة لغلاف النخاعين (الميلين) يعد مادة عازلة للأنسجة العصبية) كما تعد من المكونات الأساسية لبروتوبلازم الخلية.

الدهون السكرية Glycolipids

تحتوي الدهون السكرية بصورة مميزة على مجموعة سكرية لكنها لا تحتوي على حامض الفوسفوريك ، أن أبسط أنواع الدهون السكرية هي مركبات كلايكوسيل ثنائي أسيل كليسرول glycosyl diacylglycerols التي توجد في النباتات والكائنات الحية الدقيقة.

أما المجموعة الثانية فتدعى مركبات سيربروسيد Cerebrosides وهي تتألف من سكر سداسي مثل الكلوكوز أو الكالاكتوز مرتبطاً مع سيراميد ، توجد Cerebrosides في الأغشية النخاعية الموجودة في الدماغ والنخاع الشوكي والخلايا العصبية ، نظراً لأحتواء سيربروسيد على سفنجوسين لذا يمكن اعتباره من الدهون السكرية – الأسفنجية.

الدهون البروتينية Lipoproteins :

تتألف من اتحاد بعض الدهون مع البروتينات ، ان الجزء الدهني المتحد بالبروتين هو ثلاثي أسيل كليسرول دهن فوسفاتي وكولسترول حر أو مؤستر ، توجد الدهون البروتينية في تركيب أغشية الخلية وعضياتها ، من أكثر الدهون البروتينية شيوعاً هي تلك الموجودة في بلازما دم اللبائن اذ تقوم بعملية نقل الدهون (بسبب خواصها الأمفيباثيكية) من الأمعاء الدقيقة الى الكبد ثم الى الأنسجة الدهنية (adipose tissue) والأنسجة الأخرى.

يمكن تصنيف الدهون البروتينية استناداً الى كثافتها التي تمثل المحتوى الدهني الذي تتراوح نسبته (30-70)% اذ كلما زاد المحتوى الدهني قلت كثافة الدهن البروتيني.

1. دهون بروتينية ذات كثافة عالية (High density lipoprotein) HDL تقوم بنقل الكولسترول والبروتينات الليبيدية الأخرى من الأنسجة المختلفة الى الكبد. تحتوي على كميات كبيرة من البروتين ، كميات متساوية من الكولسترول والليبيدات المفسفرة وكميات قليلة من الكليسيريدات الثلاثية (TG).

2. دهون بروتينية ذات كثافة واطئة (Low density lipoprotein) LDL تعمل على نقل الكولسترول من الكبد الى الأنسجة الأخرى. يحتوي 80% من الليبيدات و20% بروتين.

3. دهون بروتينية ذات كثافة واطئة جداً (VLDL Very low density lipoprotein) تنتقل الدهون المتعادلة Triglycerides المتكونة في الكبد endogenous من الكبد الى الأمعاء والأنسجة الأخرى .

4. كايلوميكرون Chylomicrons

تنتقل الدهون المتعادلة الخارجية exogenous والتي منشأها الغذاء dietary من الأمعاء الى الكبد والأنسجة الأخرى.

مركبات الستيرويد Steroids :

هي من الدهون المشتقة التي تذوب في مذيبات الليبيدات المألوفة وتصنف على هذا الأساس ضمن الدهون ، ولكن معظمها لا تتصبن ولجميع الستيرويدات حلقة أساسية في تركيبها تحتوي على 17 ذرة كربون وهي حلقة مشبعة من الفينانثرين مكثفة مع حلقة خماسية.

Perhydrocyclopentano phenanthrene

تنتشر الستيرويدات بشكل واسع في الحيوانات المتقدمة اذ تنجز وظائف عدة ، اذ يعد الكولسترول من الستيرويدات السائدة ويوجد في العديد من أغشية الخلايا الحيوانية وهو بمثابة مركب مهم لعديد من الستيرويدات الأخرى.

يدخل الكولسترول في بناء جميع الأغشية وخاصة العصبية والطبقة البيضاء ويوجد في الدم ، الصفراء ، صفار البيض وأغلب الدهون الحيوانية ولا يوجد في الزيوت النباتية كذلك يوجد في ريش الطيور على شكل سليكات.

تقسم الستيرويدات الى حيوانية وأخرى نباتية ويمكن ان تصنف الى:
1. الستيروولات Sterols (كحولات صلبة).

2. أحماض الصفراء (المرارة).
3. الهرمونات الجنسية (الذكورية والأنثوية).
4. هرمونات الأدرينالين Progesterone and Adrenal
5. فيتامين D.
6. متفرقة مثل سابونين Saponine (الموجودة في أغلب النباتات ويكون محلولة رغوة قوية كما في أوراق النبق) ، مشتقات كلايكوسيدية وديجتوكسين Digitoxin وهي من أدوية القلب.

الستيرولات Sterols:

عبارة عن كحولات الستيرويد لاتذوب في الماء لكنها تذوب في المذيبات العضوية.

أحماض الصفراء Bile acids:

وتشمل حامض الكولك وحامض دي أوكسي كولييك وهي أيضاً عبارة عن ستيرويدات وتشارك في عملية الهضم والامتصاص للدهون ، وكذلك الحال مع هورمون الألدوستيرون Aldosterone الموجودة في قشرة الأدرينال والتي تنظم عملية التوازن بين الماء والألكتروليتات في اللبائن.

أملاح الصفراء Bile acids:

هي مواد استحلاب طبيعية موجودة في الصفراء (المرارة) تتكون أملاح الصفراء في الكبد وتخزن في حويصلة الصفراء (المرارة) ، أذ تتحرر على شكل دفعات لتساعد في عملية هضم وامتصاص الدهون ، محاليل الصفراء ذو pH قاعدية . ومن أهم أملاح الصفراء تلك التي تشمل على حامض deoxy cholic acid and cholic acid اللذان يقترنان بمركب الكلايسين glycine أو تايورين taurine بوساطة أصرة أميد يكون ليكونا أملاح الصفراء مثل صوديوم كلايكوكوليت Sodium glycocholate أو صوديوم تايوركوليت Sodium taurocholate.

سبب تمكن أملاح الصفراء من التداخل مع الطور المائي وتكوين محلول مستحلب: هو أن أملاح الصفراء تعد من الدهون الأمفباتكية Amphibathic إذ تمتلك خواص مستقطبة – غير مستقطبة مزدوجة ولهذا تستطيع التداخل مع الطور المائي وتكوين المستحلبات لأذابة الدهون.

من الستيرويدات المهمة الأخرى:

1. اللانوستيرول هو أحد الستيرويدات المهمة الأخرى ويوجد في المادة الدهنية المغلفة للصوف ويعد أحد المكونات الوسطية المهمة في تخليق الكولسترول.
2. الأركوستيرول ergsterol هو من مركبات الستيروول الموجودة في النباتات وهو مركب وسطي لفيتامين D.

مركبات التربين Terpenes:

تعد مركبات التربين مشتقات لبوليمرات مكونة من وحدات أيزوبرين isoprene المكثفة وهي ليبيدات غير قابلة للتصبن.

وتشمل مركبات التربين كلا من:

1. الفيتامينات الذائبة بالدهون A, K, E, D.
2. الكاروتينات (β - Carotene) الذي يعد مركباً وسطياً لفيتامين A (ريتينول retinol) والفايتول Phytol الموجود في الكلوروفيل والزيوت العطرية.
3. الكافور ، المطاط ، الأصباغ النباتية مثل Licopins الموجودة في الطمطة والذي يعطيها الصبغة الحمراء.
4. بعض المساعدات الأنزيمية.
5. السكوالين Squalene وجيرانويل Geranoil والفارنيسول Farnesol التي تعد مركبات وسطية لتكوين الكولسترول.

الفصل الرابع

البروتينات

البروتينات هي من أهم مكونات الخلية الحية ، توجد في الساييتوبلازم وغلاف الخلية Cell Membrane لجميع الخلايا بدون استثناء . وتكون 7% من الـ Blood Plasma و 20% من تركيب العضلات Muscles .

Composition of Proteins

تركيب البروتينات

Elements (العنصر) %

C 50

H 7

O 23

N 16

ويحتوي البروتين على كميات قليلة من الـ S ، P بنسبة 3% وعناصر أخرى مثل الـ Fe ، Cu ، Zn I

Function of Proteins وظائف البروتينات

يعتبر البروتين من أكثر المركبات الحيوية تنوعا في الوظيفة من هذه الوظائف تستخدم البروتينات كمواد ناقلة Carrier حيث تقوم بنقل أيونات المعادن داخل الجسم ويحتوي الكائن الحي على البروتينات المناعية Immune Proteins وهي المسؤولة عن الجهاز المناعي للجسم والدفاع عنه كذلك فإن البروتينات النقية تدخل في تركيب جميع الأنزيمات Enzymes لذلك فإن البروتينات تدخل في تركيب قسم من الهرمونات Hormones .

تصنيف البروتينات حسب وظائفها الحيوية:

1-وظيفة التحفيز: حيث ان الانزيمات هي نوع من انواع البروتينات لها القدرة على تحفيز التفاعلات الحيوية حيث كل انزيم متخصص بعمل خاص يختلف عن الانزيم الاخر ويزيد عدد الانزيمات على 1500 انزيم .

2- عناصر تركيبية:

-البروتين الليفي المسمى(كولاجين)الذي يدخل في تركيب الانسجة الرابطة بين الخلايا ويتميز باحتوائه على الحوامض الامينية هيدروكسي برولين وهيدروكسي لايسين

-الاستين elastin الذي يدخل في تركيب جدران الاوعية الدموية.

-الكيراتين keratin الذي يدخل في تركيب الجلد والاذافر والشعر والريش.

3-البروتينات الناقلة :

-الهيموغلوبين: هو بروتين ينقل الاوكسجين من الرئتين الى الانسجة المختلفة.

- الالبومين :موجود في مصل الدم وينقل الحوامض الشحمية الحرة بين الانسجة الدهنية والاعضاء الاخرى.

- ليبو بروتين:ينقل الدهون عن طريق الدم.

4- الهرمونات:بعض الهرمونات ذات تركيب بروتيني مثل:

- الانسولين الذي ينظم العمليات الحياتية لسكر الكلوكوز.

- هرمون النمو الذي ينظم عملية النمو والتكامل ويفرز من الغدة النخامية.

5- وظائف وقائية او دفاعية protective agents.

وتسمى هذه البروتينات بالاجسام المضادة antibodies حيث تتحد مع الاجسام الغريبة التي تدخل الجسم والتي تدعى antigens وتعطلها عن العمل وكذلك هناك الكلوبولينات المناعية Immune globulins.

6- البروتينات الخازنة storage proteins.

وهي بروتينات تخزن المواد الغذائية مثل زلال البيض وبروتين الحليب الكازاين.

7- وظيفة التقلص وهي بروتينات تعمل كعناصر اساسية في التقلص و الانبساط مثل بروتين الانكتين actin.

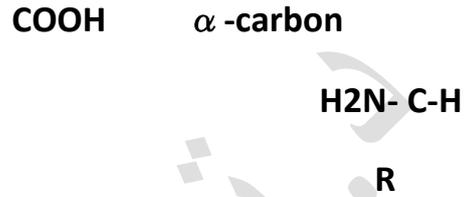
8 – التوكسيناتToxins

هناك بعض البروتينات السامة مثل سموم الأفاعي وسموم البكتريا اللاهوائية المسؤولة عن تسمم الأطعمة ، وكذلك بعض البروتينات النباتية السامة مثل سم الرايسين Ricine من بذور الخروع

الحوامض الامينية – ألفا : α - amino acids

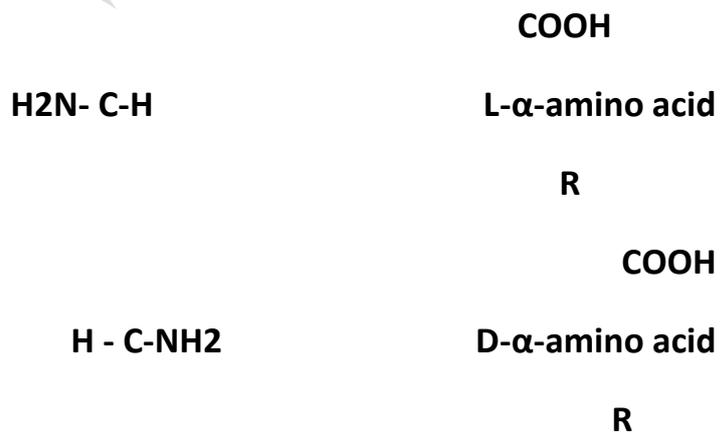
1- هي الوحدة الاساسية لبناء جميع البروتينات وعددها في الطبيعة عشرون حامض اميني
0

2- تحتوي على جذر الامين (NH₂) اضافة الى مجموعة الكربوكسيل COO وتسمى α amino acids - لان مجموعة الامين متصلة بذرة كاربون α نسبة الى جذر الكربوكسيل
0



التركيب العام للحامض الاميني

3- ذرة الكاربون الفا في جميع الاحماض الامينية عدا الكلايسين غير متناظرة asymmetric وتعد هذه الاحماض فعالة بصريا optically active فهي اذن موجودة على نوعين D , L اعتمادا على مجموعة الامين (اذا كانت على اليسار L والعكس D)
وجميع الاحماض الامينية الموجودة في الحيوانات الراقية هي نوع L - الفا - احماض امينية L - α - amino acids



4- ثنائي مجموعة NH₂ و COOH على ذرة الكاربون α - في المحاليل المتعادلة (PH = 7) فتكون الاحماض الامينية ثنائية القطب اذ تسمى ايون أمثوتيري أو zwitterion)

* ان zwitterion المتعادل الشحنة لا يستطيع الهجرة في مجال كهربائي 0 والمجموعة R اذا كانت متاين ففي هذه الحالة تكون جزيئة الحامض الاميني سالبة او موجبة في المحلول المتعادل (0) PH = 7) لناخذ ثلاث احماض امينية , الاول متعادل مثل الالانين والثاني حامض الاسيارتك والثالث قاعدي مثل اللابيسين

1 - Alanin الالانين : (متعادل)

يصبح مستقبلا للبروتون $pI = pH = 6.02$

نقطة تعادل الشحنة : Isoelectric point PI :

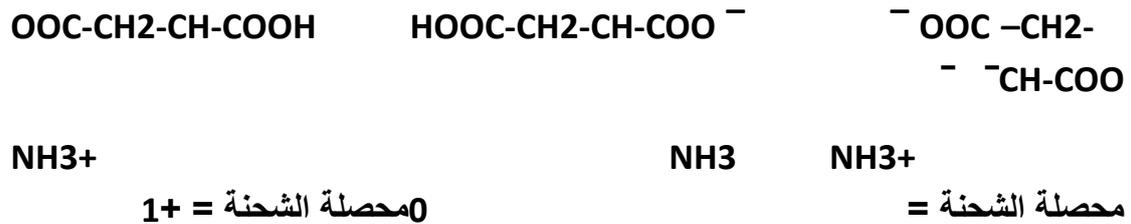
هي ال pH التي عندها لا يستطيع الايون الثنائي القطب الهجرة في مجال كهربائي اي المحصلة النهائية للشحنات = صفر اي يحل الحامض الاميني في حالة ثنائي القطب (ايون امفوتيري) عن تلك ال pH

pH

0.1NaOH (ml) 0.1 (m HCl(ml)

منحني المعايرة للالانين تم الحصول عليه من معايرة 20 مل من 0.1 من الالانين مع M1 من NaOH و M0.1 من HCl

2- حامض الاسباريتيك : (حامضي)



نقطة تعادل الشحنة ايون امفوتيري



محصلة الشحنة = -2

PH

منحني المعايرة لحمض الاسبارتك تم الحصول عليه من معايرة 20 ml من 0.1 ml من حامض الاسبارتك هيدروكلوريد مع 0.1 M NaOH من الاليسين : (قاعدي)



محصلة الشحنة =

محصلة الشحنة = +1

2+



=

الشحنة

محصلة

محصلة الشحنة 0

تفاعلات الحوامض الامينية في اوساط حامضية وقاعدية:

بالنظر لاحتواء الحوامض الامينية على مجموعتي الأمين والكاربوكسيل فإنها تعتبر ثنائية القطب اي تعمل كحامض او كقاعده وتسمى امثوتيرية أي تفقد وتكتسب بروتون لهذا فانها اذا وصفت في محاليل حامضية $\text{PH} = 1$ تتقبل بروتون وتنشحن (+) واذا وصفت في محاليل

قاعدية قوية , تفقد بروتون وتنشحن (-) اما في نقطة التعادل الكهربائي PI حيث عدد (+) مع (-) متساوي فتكون من PH لكل حامض اميني (انظر صفحة 5و4).

-الحوامض الامينية المتعادلة : عادةً تحتوي على مجموعة كربوكسيل واحده ومجموعة امين واحدة

GLY, Ala, Val , Leu , Ile

Ser , Thr , Cys , Met , Phe

Tyr , Try , Pro

محصلة الشحنة = صفر عندما 6.3 - 5 (PI = PH)

-الحوامض الامينية الحامضية : عادةً تحتوي على مجموعتين كربوكسيل ومجموعة واحدة امين مثل حامضي Glu , Asp

محصلة الشحنة = صفر عندما 3.8 - 2.97 (PI = PH)

-الحوامض الامينية القاعدية : تحتوي على مجموعة كربوكسيل واحدة ومجموعتين امين مثل Lys , His , Arg

محصلة الشحنة = صفر عندما 10.8 - 7.6 (PI = PH)

بشكل عام :

في محيط قاعدي ينشحن الحامض الاميني (سالب) اذا ارتفعت PH عن PI بوحدتين

في محيط حامضي ينشحن الحامض الاميني (موجب) اذ انخفضت PH عن PI بوحدتين.

تكوين الببتايد Formation of Peptide

تتكون الببتايد ومن ثم البروتينات من ارتباط الحوامض الامينية بعضها مع البعض الآخر تساهميا وذلك بواسطة تكون روابط ببتيدية Peptide Bond لتشكل سلاسل طويلة غير متفرعة لتعطي التراكيب الخاصة بالببتيدات والبروتينات .

C = O.....HN

تتكون الـ Peptide Bond الرابطة الببتوية من اتحاد المجموعة الامينية Amino group لأحد الحوامض الامينية مع المجموعة الكربوكسيلية Carboxylic group للحامض الاميني المجاور مع فقدان جزيئة ماء واحدة وهذه الرابطة تعتبر الاساس في بناء الببتيدات والبروتينات

توجد الببتيدات بشكل Di ثنائي ، Tri ثلاثي ، Tetra رباعي وذلك حسب اعداد الحوامض الامينية الموجودة في السلسلة الببتيدية ، ويطلق اسم عديد الببتايد Poly peptide على الببتيدات الذي يحتوي على اكثر من عشرة حوامض أمينية أو أكثر ، تحتوي البروتينات الطبيعية على سلاسل ببتيدية Peptide chains تتكون من عدد يتراوح من 50 – 2500 حامض أميني وذلك حسب نوعية وطبيعة البروتين .

ويتم ترتيب الـ Amino Acid AA في السلسلة الببتيدية بواسطة نظام دقيق وحساس يدار من قبل الـ DNA عند بناء الجزيئة البروتينية أو تخليق البروتينات Biosyntheses . Proteins

Classification of Amino Acids تصنيف الاحماض الامينية

1- Neutral Amino Acids الحوامض الامينية المتعادلة

A. Aliphatic Amino Acids

1/ Glycine (Gly) . كلايسين

2/ Alanine (Ala) . الانين

3/ Serine (Ser) . سيرين

ثريونين (Threonine (Thr /4

فالفين (Valine (Val /5

ليوسين (Leucine (Leu /6

ايزوليوسين (Isoleucine (Ile /7

الحوامض الامينية العطرية Aromatic Amino Acids

فيل الانين (Phenyl Alanine (Phe /8

تايروسين (Tyrosine (Tyr /9

تربتوفان (Tryptophane (Trp /10

C.Heterocyclic Amino Acid

برولين (Proline (Pro /11

D. Sulfur Containing Amino Acids الحوامض الأمينية الحاوية على الكبريت

(Cysteine (Cys /12

(Methionine (Met /13

Acidic Amino Acids -2 الحوامض الأمينية الحامضية

(Aspartic Acid (Asp /14

(Asparagine (Asn /15

(Glutamic Acid (Glu /16

(Glutamine (Gln /17

Basic Amino Acids -3 الحوامض الأمينية القاعدية

(Lysine (Lys/19

Arginine (Arg)/18

(Histidine (His/20

Non Protein Amino Acids الحوامض الأمينية غير البروتينية

الحوامض الأمينية المذكورة في السابق تدخل في تركيب الجزيئة البروتينية ويوجد أيضا العديد من الحوامض الأمينية في الطبيعة بصورة حرة أو مرتبطة مع مركبات أخرى ولكنها لا تدخل في تركيب البروتينات وعادةً تتمتع بنشاطات بايولوجية عديدة ومنها ما يلي :

Ornithine

Citrulline

H₂N – CH₂ – CH₂ – COOH

B – Alanine

يبلغ عدد الحوامض الأمينية غير البروتينية بحدود الـ 200 ومنها أيضا :

Homo Cysteine

Homo Serine

Isovalthine

الحوامض الأمينية الأساسية

Essential Amino Acids

لا يستطيع جسم الانسان والحيوانات من تصنيع وتخليق مجموعة محدودة من الحوامض الأمينية داخل الجسم بمعدل كافي للحاجة اليومية وتدعى هذه الحوامض الأمينية بالحوامض الأمينية الأساسية ومن الضروري جدا أن تأخذ من قبل الإنسان على شكل أغذية مدعمة أو عن طريق الأدوية Drugs ، ومن الأمثلة على هذه الحوامض :

**Methionine , Phenyl Alamine , Leucine , Valine , Lysine , Threonine ,
. Tryptophane**

هنالك بعض الحوامض الأمينية الأساسية بالنسبة للأطفال مثل الـ Arginine

مشتقات الحوامض الأمينية

بالإضافة للفعاليات الحيوية المهمة التي تقوم بها الحوامض الأمينية كمواد لبناء الجسم ، توجد عدد من المركبات المهمة والظروفية للجسم والتي تعتبر من مشتقات الحوامض الامينية مثل :

(Glutathion (G – SH -1

الكلوتاثيون هو Tripeptide يتكون من ثلاث حوامض أمينية هي Cysteine , Glycine , Glutamic Acid , والـ SH- هو الجذر الفعال في المركبات ويوجد في الأنسجة الحيوانية والنباتية ، وهو عامل مهم في عملية الأكسدة والاختزال في الخلية ولهذا المركب لا يتأثر بالانزيمات المحللة للبروتين الموجودة في الجسم ويوجد في كريات الدم الحمراء .

2- Thyroxine ثايروكسين هرمون الغدة الدرقية

الحامض الأميني Tyrosine له علاقة وثيقة بتخليق هرمون الثايروكسين والذي يفرز من قبل الغدة الدرقية Thyroid Gland وينقل منها إلى جميع أنحاء الجسم عن طريق الدم ، يعمل هذا الهرمون على زيادة سرعة التفاعلات الحيوية التأكسدية ، يدخل اليود في تركيب الهرمون تصل إلى حوالي 65% من الوزن .

3- Adrenaline (Catechol amine) هرمون الأدرينالين

يخلق هذا الهرمون من الحامض الأميني Phenyl alamine في غدة الأدرينال فوق الكليتين ويدعى هذا الهرمون أيضا بالـ Epinephrine يحفز هذا الهرمون عملية تجزئة الـ Glycogen في العضلات وكذلك تنشيط عملية الفسفرة ، وفسفرة الأنزيمات مثل Phosphorylase الذي يعمل على تكسير الـ Glycogen .

Properties of Amino Acids خواص وصفات الحوامض الأمينية

1- Physical Properties الصفات الفيزيائية

- الحوامض الأمينية تمتاز بشكلها البلوري ، عديمة اللون ، وتذوب جميعها في الماء ما عدا الـ Tyrosine يذوب في الماء الحار فقط أما الحامض الأميني Cysteine لا يذوب حتى في الماء الحار ، وتذوب بشكل قليل في الكحول ولا تذوب في الأثير .
- توجد الحوامض الأمينية في المحاليل المائية على شكل ثنائي القطب Dipolar Ions أو ما يسمى بالـ Zwitter Ions زويتر ايون .

• من خواص الحوامض الأمينية أنها تسلك سلوك حامض (واهبية للبروتون) أو سلوك قاعدي (قابلة للبروتون) يطلق على المركبات التي تسلك سلوك حامضي وقاعدي بأنها مركبات امفوتيرية (Amphoteric Electrolytes) ويعود سبب هذه الخاصية إلى كون الحوامض الأمينية تحتوي على Amino group واحدة و Carboxyl group واحدة ، إن عملية فهم الخواص الحامضية – القاعدية للحوامض الأمينية Acid – Base Properties هي ذات أهمية قصوى في العديد من صفات البروتينات ، كذلك فإن عملية فصل وتقدير وتشخيص الحوامض الأمينية المختلفة وكذلك ترتيبها في جزيئة البروتين تعتمد على سلوك الحوامض الأمينية الخاصة في الأوساط الحامضية والقاعدية .

• تمتاز الحوامض الأمينية بطعمها الحلو بشكل عام ما عدا الـ Ile و الـ Arg فيتميزان بطعمهما المر .

• بعض الـ Amino Acid مثل الـ Trp ، Tyr ، Phe تمتص الأشعة فوق البنفسجية U.V. على 240-260 nm ولهذا الخاصية تستخدم عادةً للكشف عن الحوامض المذكورة وكذلك عن البروتينات التي تحتويها وخصوصا المستخلصة طبيعيا لغرض دراسة النشاطات الأنزيمية .

2- Chemical Properties of Amino Acids الخواص الكيميائية للحوامض الأمينية

للحوامض الأمينية عدد كبير من التفاعلات بسبب احتوائها أساسا على المجموعتين الكربوكسيلية والأمينية معا والمعروفتان بفعاليتها الشديدة ، إضافة إلى احتمال مشاركة السلسلة الجانبية في عدد من التفاعلات وخاصة في حالة الحوامض الأمينية الأروماتيكية والحوامض +

1- Decarboxylation of Amino Acid نزع المجموعة الكربوكسيلية

ويحدث هذا النوع أيضا من التفاعلات بواسطة بعض الأنزيمات داخل الجسم مثل تكوين هرمون الـ Histamine من الـ Histidine

التفاعل مع محلول سانجر

Sanger's Reaction -2

يطلق هذا التفاعل على جميع الحوامض الأمينية ، وتكمن أهمية هذا التفاعل في إمكانية عزل وتشخيص الحامض الأميني الواقع عند النهاية الأمينية N – terminal للـ Peptide أو الـ Protein حيث يتحد هذا الحامض الأميني بواسطة مجموعته الأمينية الحرة مع محلول سانجر فيسهل عندئذ عزله وفصله . يجري هذا التفاعل في محلول ضعيف القاعدية (مثل اليكربونات) وعلى درجة حرارة الغرفة ويتميز المركب من التفاعل وهو الـ (DNP – amino Acid) بلونها الأصفر اللامع وذائبيتها في الأثير .

3- Reactions with Nitrous Acid تفاعلات الحوامض الأمينية مع حامض النتروز

تتفاعل الحوامض الأمينية Amino Acids مع حامض النتروز Nitrous Acids مكونة حوامض هيدروكسيلية و نيتروجين وماء . ويلاحظ أن النتروجين المتصاعد ، نصفه من الحامض الأميني والنصف الثاني من حامض النتروز وبذلك يمكن تقدير حجم النتروجين المتصاعد فقط من الحامض الأميني وبالتالي يمكن تقدير كمية الحامض الأميني الموجود في المحلول أو في الـ Peptide أو في الـ Protein .

تسمى هذه الطريقة بطريقة Van Slyke فان سليك لقياس وتقدير الحوامض الأمينية

4 - Ninhydrin Reaction التفاعل مع الننهايدرين

5- Hydrolytic Deamination انتزاع المجموعة الأمينية بواسطة التحلل المائي

بواسطة هذا التفاعل تنفصل الـ Amino group على شكل أمونيا ويتحول الحامض الأميني إلى حامض هيدروكسيلي ، ويحدث هذا التفاعل كثيرا في الأمعاء الغليضة بواسطة البكتريا الخاصة .

6- Oxidative Deamination انتزاع المجموعة الأمينية مع الأكسدة

تحدث عملية نزع المجموعة الأمينية Oxidative Deamination باستعمال برمنكنات البوتاسيوم أو أنزيم متخصص نازع للمجموعة الأمينية Deaminase Enzyme وهذا التفاعل من أهم التفاعلات الخاصة بالحوامض الأمينية حيث يفسر بعض ما يحدث للحامض الأميني في الكبد Liver من خلال تفاعلات الـ Metabolism التمثل الغذائي وفي هذا التفاعل يتحول الـ amino acid إلى Ketonic acid حامض كيتوني .

مثل تحول الـ Alanine إلى Pyruvic Acid في الكبد

-7 Edman Reaction التفاعل مع محلول إدمان

تعتبر هذه الطريقة من الطرق الحديثة المهمة من أجل التعرف على الحامض الأميني الذي يمثل النهاية الأمينية الطرفية في السلسلة الببتيدية NH₂ - terminal ، ويستخدم في هذه الطريقة محلول الـ Phenyl iso thio cyanate (كاشفا) فيتفاعل مع المجموعة الأمينية الحرة التابعة للحامض الأميني الطرفي في محيط قاعدي ضعيف لينتج الـ Phenyl thio Carbamyl وعند معاملة هذا الناتج مع حامض الخليك نحصل على مشتقة الـ Phenyl thio hyolantion للحامض الأميني الطرفي .

بواسطة هذه الطريقة يمكن التعرف على الحوامض الأمينية الموجودة في داخل السلسلة الببتيدية Peptide chanin وذلك بالتعرف على الحامض الأميني الطرفي الأول وفصله وبعده يمكن إعادة الطريقة نفسها للتعرف على الحامض الأميني الطرفي الجديد المتكون وهكذا بقية الحوامض الأمينية التي تكون داخل السلسلة تباعا ولغاية عشرين حامض أميني إذا ما أجريت هذه التفاعلات بشكل دقيق جدا ، وبواسطة هذه الطريقة أمكن التعرف على التركيب الابتدائي للعديد من المركبات البروتينية .

Amino Acids Sequence in Peptides and Proteins

تعاقب الحوامض الأمينية في الببتيد والبروتين

تم التعرف على تركيب وترتيب وتتابع اثنين من الهرمونات الببتيدية هما الـ Oxytocin والفاسوبرسين ف كلا منهما يتكون من تسعة حوامض أمينية مع وجود جسر من Disulfide linkage (رابطة ثنائية الكبريت) أو جسر كبريتيد بين الـ Cystein الطرفي والـ Cysteine السلسلة الببتيدية .

سبع من هذه الحوامض الأمينية في هذين الببتيدين متشابهين والأختلاف فقط في Amino Acid2 وعند حدوث مثل هذا الأختلاف في الببتايد Peptide ينتج عن ذلك اختلاف في النشاط الفسيولوجي لهذين المركبين .

ولقد تمكن العالم الفرنسي Vincent Du Vigeaud من تخليق الجزئين السابقين من الـ Amino Acid صناعيا ولهما نفس النشاط الهرموني الطبيعي .

Oxytocin : هرمون ببتيدي يفرز من قبل الغدة النخامية Pituitary Gland يقوم بالسيطرة على انقباض العضلات الملساء والتي تساعد على افراز الحليب لدى الإناث .

Vasopressin : هو هرمون ببتيدي يفرز من قبل الغدة النخامية يقوم بالسيطرة على عملية طرح البول إلى الخارج وكذلك تم تخليق الكثير من المركبات الببتيدية المتعددة والموجودة أصلا في الطبيعة وكذلك تم تصنيع البروتينات الهرمونية مثل الـ Parathormone , Gastrin , Insuline وكذلك انزيم الـ Ribonuclease الذي يحتوي على 124 Amino Acids .

Structural levels of proteins مستوى التركيب البروتيني

تعتمد الخواص الكيميائية والحيوية للـ Proteins على تركيب الجزئ كما يوجد في الحالة الطبيعية ، وتتراوح البروتينات في درجة تعقيدها من البساطة مثل الـ Vasopressin إلى المعقدة مثل بروتين المايكلوبيين Myoglobin .

يوجد عدة مستويات في النظام التركيبي للجزئيات البروتينية وقد أمكن تحديد هذه المستويات بأربعة تراكيب .

التركيب الأولي للبروتينات

Primary Structure A.

يعرف التركيب الابتدائي (الأولي) للبروتينات بواسطة الروابط الببتيدية Peptide linkage الناتجة من ارتباط وحدات الحوامض الأمينية المكونة للبروتينات الطبيعية.

أبعاد سلسلة ببتيدية Peptide cham وهو البناء يمثل هيكل السلسلة الببتيدية وما يتصل بها من مجموعات ، فكل حامض أميني يبعد 1.5 أنكستروم من الحامض الأميني الآخر المتصل به ويعمل اللولبي الواحد لفة كاملة كل 3.6 حامض أميني ويكون اتجاه حلزون اللولب إلى اليمين عادةً .

B . Secondary Structure التركيب الثانوي للبروتينات

التركيب الثانوي يقصد به وجود الروابط الهيدروجينية التي تربط السلاسل الببتيدية ،
والرابطة الهيدروجينية تحدث بين مجموعة الـ

والأميد للسلاسل الببتيدية ، وهذا النوع من الروابط يوضح اتصال السلاسل المتوازية
والتي توجد في البروتينات الليفية fibrous proteins .

* والروابط الهيدروجينية أيضا هي المسؤولة عن التركيب اللولبي Helical Structure
لجزء البروتين مثل الـ Myoglobin والتي تربط بين مجموعة الـ Carbonyl من حامض
أميني مع مجموعة الأميد (Imido group) من حامض أميني آخر بعيد عنه على نفس
السلسلة الملتفة يمينا .

التركيب الثالثي

Tertiary Structure-3

هو ناتج من نشاط العديد من أنواع الروابط التي تمسك التركيب في شكل ذو درجة عالية
من التعقيد وهي أقوى من الروابط الهايدروجينية .

Quaternary Structure التركيب الرابعي

وهو تجمع للبناء أو التركيب الأولي والثانوي والثالثي على شكل طبقات أو تجمعات مطوية
أو مثنية وفي هذا المستوى التركيبي ترتبط الوحدات الفرعية أيضا مع بعض البعض لتكون
مركب بروتيني متخصص مثل أنزيم الـ Phosphrlase حيث يتألف من سلسلتين متماثلتين
من الـ Polypeptide لا تقوم أي منهما بدورها وإنما يجب وجودها معا للحصول على
الفعالية المطلوبة .

ومثال آخر هو الهيمكلوبين Haemoglobin وهو البروتين الحامل للأوكسجين في خلايا
الدم الحمراء ، الذي يتكون من سلاسل وهو من نوع التركيب الرابعي المتجانس حيث يتكون
من سلسلتين متطابقتين من نوع α وسلسلتين متطابقتين من نوع β .

-1 Disulfide bond – S – S الأصرة ثنائية الكبريتيد

تتكون نتيجة وجود الـ Cysteine في مواضع مختلفة من السلسلة الببتيدية لجزئ
البروتين ، فتربط مع بعض تحت ظروف الأوكسدة عن طريق ذرتي الكبريت الذي ينشأ عنها
هذه الأصرة .

_SH Oxidation _S

cysteine

Disulfide bond

Hydrogen bond -2 الأصرة الهيدروجينية



-Coo

+NH₃

Ionic bond -3 الأصرة الأيونية

وتحدث هذه الأصرة بين مجموعات متطرفة من السلسلة الببتيدية موجودة في صور متأينة ، مثل تجاذب مجموعة الكربوكسيل المتأينة ذات الشحنة السالبة مع مجموعة الأمين ذات الشحنة الموجبة .

Hydrolysis of Protein تحلل البروتين مائياً

تحلل البروتين بصورة كاملة مكن أن يتم بواسطة :

-1 HCl (6N) , 110c , 72 hour

ولكن يتم فقدان الـ Valine Serine والـ Tryptophane يتكسر ويتحول إلى مركب ثاني .

-2 (NaOH (4N) , 100c , (4 – 8 h

وهذه الطريقة تستعمل ضمن حدود ضيقة جداً لأنها تكسر مجموعة كبيرة من الـ Amino Acids بسبب سحب الـ Amino group وتستخدم هذه الطريقة عند تقدير كمية الـ Tryptophane فقط .

-3 Proteolytic enzymes

مثل الـ Pepsin والـ Trypsin والتريبسين وتتخصص هذه الـ Enzymes بتحليل أواصر ببتيدية معينة من الـ Protein مثل الـ Trypsin الموجود في الأمعاء الدقيقة يحلل الأواصر الببتيدية بين الـ Lysine والـ Arginine فقط .

ويتم تحلل الـ Proteins على عدة مراحل بواسطة E-nzymes

Proteins Metaprotein Protcose Peptone

Amino acids Dipeptide Pelypeptides Peptone

المسخ أو إتلاف الجوهـر الطبيعي للبروتين Denaturation of Proteins

البروتينات كما توجد في الأنسجة الحية عادة تكون شديدة الذوبان في الماء ولكنها إذا عوملت معاملة قاسية فإنها تتحول إلى مواد قليلة الذوبان مع فقدان فعاليتها الوظيفية البايولوجية ويرافق ذلك فقدان لتركيبية الثالثي Tertiary Structure ومن الأمثلة على هذه الحالة الحليب المتخثر وبياض البيض المقلي .

أهم التغيرات التي تلازم ظاهرة الـ Denaturation

1. انخفاض ذائبية البروتين بصورة عامة .
2. فقدان في الفعاليات الانزيمية وكذلك الأجسام المضادة .
3. فقدان قابلية البروتينات للتبلور .
4. تحطم أو اصر الهيدروجين Hydrogen bond .
5. اختلال وتغير شكل ترتيب السلسلة البروتينية وتغير في القوام الداخلي .

ومن العوامل التي تؤدي إلى تحوير البروتينات مثل التسخين والتجميد ، الاشعاع بواسطة الأشعة فوق البنفسجية والمعاملة بالحوامض والقواعد ، الكحول ، الاسيتون، اليوريا وكذلك الرج العنيف ، املاح الفلزات الثقيلة مثل أملاح أيونات Pb^{2+} , Ag , Hg $^{2+}$ حيث تتحد هذه الأيونات مع مجاميع SH وتسبب في ترسيب البروتينات .

Classification of Proteins According to Chemical Structure

تقسيم البروتينات استنادا للتركيب الكيميائي

البروتينات

المشتقة

المركبة

البسيطة

Nucleoproteins

Phosphoprotein Simple protein

Glycoprotein

Lipoproteins Chromoproteins

الليفية نباتية كروية

الالبومين الكلوبوليولين هستونات بروتومينات

المايوسين ايلاستين الكولاجين الكيراتين //

نقسم البروتينات استنادا إلى تركيبها الكيميائي واستنادا لارتباطها بمركبات غير بروتينية إلى ثلاثة أقسام :

1- Simple Proteins بروتينات بسيطة

وتشمل البروتينات غير المرتبطة بمركبات أخرى وينتج عن تحللها المائي أحماض أمينية α - Amino Acid وتقسم البروتينات البسيطة تبعا لاختلاف مميزاتا خصوصا الذوبان في الماء أو في المحاليل المخففة للاملاح وكذلك في درجة تأثرها بالحرارة وفيما يلي بعض أنواعها .

a- Keratins الكيراتين

تحتوي على كميات كبيرة من الحوامض الأمينية الحاوية على الكبريت مثل الـ Cysteins وتكون على شكل لولبي وهي تكون بروتينات الشعر ، الأضافر ، الصوف ، الريش . . .

b. Collagens الكولاجين

وهو من البروتينات الأساسية في الأنسجة الرابطة Connective tissues وتقاوم الانزيمات الهاضمة وتتميز باحتوائها على الحوامض الأمينية Hydroxy Proline والـ Hydroxy Lysine يتحول إلى مركبات جلاتينية سهلة الهضم عند غليانه بالماء أو مع حامض أو قاعدة مخففة .

c. Protamines بروتومينات

وهي مرتبطة مع الحوامض النووية **Nucleic Acids** ولها صفات قاعدية قوية وتمتاز بكونها ذات أوزان جزيئية واطنة ، ومن أهم الحوامض الأمينية التي تحتويها هذه البروتينات هي الـ **Arginins** وهي لا تتخثر بالحرارة

d. Histones الهستونات

ترتبط مع الحوامض النووية **Nucleic Acids** وتحتوي على نسبة عالية من الحوامض الأمينية القاعدية **Amino Acids Basic** مثل الـ **Arginine** , **Lysine** تذوب في الماء والحوامض المخففة ولكنها لا تذوب في الأمونيا المخففة توجد في الغدة الثايموزية **Thymus Gland** على شكل بروتينات نووية **Nucleoproteins** وكذلك في هيموكلوبين الدم وفي نواة الخلايا .

e. Albumins الالبومين

وتشمل مجموعة من البروتينات الذائبة في الماء وفي المحاليل المخففة تترسب باستخدام كبريتات الأمونيوم المشبعة وتتخثر بالحرارة توجد في الدم على شكل **Serum Albumin** البومين المصل وكذلك في البيض على شكل **Ovalbumin** زلال البيض ويوجد في الحليب ، وزنه الجزيئي حوالي 68000 .

e. Globulins الكلوبولين

لا يذوب في الماء ويذوب في المحاليل المخففة الملحية ويطرسب باستخدام الـ **NaCl** ويتخثر بالحرارة ومنها الأجسام المضادة وكلوبولين الدم .

البروتينات النباتية

g. Glutelins الكلويتلين and Gliadins الكلايدين

توجد هذه البروتينات في بذور النباتات وتوجد بشكل كبير في حبوب الحنطة والذرة والشعير والأرز وتتميز هذه البروتينات باحتوائها على نسبة عالية من الـ **Glutamic Acid** , **Arginine** ومن أمثلتها الـ **Glutelinin** في الحنطة والـ **Oryzenin** في الرز اما الكلايدين

Gliadins ومنها الـ **Gliadini** الموجود في الحنطة والـ **Zein** في الذرة والـ **Hordain** في الشعير.

-2 Conjuacted Proteins البروتينات المرتبطة

وهي عبارة عن بروتينات بسيطة مرتبطة بمركبات غير بروتينية ويسمى الجزء الغير البروتيني بالمجموعة المرتبة **Group Prosthetic** وهذه المجموعة قد تكون كاربوهيدرات أو حوامض نووية أو مواد ملونة أو دهون .

وتشمل الأنواع التالية من المركبات :

a. Nucleoproteins البروتينات النووية

وتتكون من الـ **Protamins** والـ **Histones** مع الحوامض النووية **Nucleic Acids** توجد في الساييتوبلازم ونواة الخلية وتدخل في تركيب الكروموسومات والفيروسات النباتية والحيوانية .

b. Phosphoproteins البروتينات الفسفورية

تحتوي هذه البروتينات على 1% من الفوسفور وتحتوي على حامض الفسفوريك الذي يرتبط مع البروتينات عن طريق الحوامض الأمينية مثل الـ **Serine** والـ **Threonine** من الأمثلة على هذه البروتينات الـ **Casein** في الحليب والـ **Vitellins** في صفار البيض .

c. Chromoproteins البروتينات الملونة

وهي بروتينات تكون فيها المجموعة المرتبطة هي مركبات لونية ومثال عليها الهيموكلوبين الموجود في دم الفقريات .

d. Lipoproteins البروتينات الدهنية

وهي عبارة عن ارتباط للبروتينات مع الدهون البسيطة والحوامض الدهنية وتتواجد هذه البروتينات في الدم ولها دور أساسي في نقل الدهون وبشكل خاص الكوليسترول **Cholesterol** وذلك بسبب ذائبيتها العالية في الماء ، وتدخل في مجال تشخيص الكثير من الأمراض القلبية .

e. Glycoproteins البروتينات السكرية

وهي بروتينات مرتبطة مع الكربوهيدرات Carbohydratey مثل الميوسين Mucin الموجود في اللعاب . وتعمل هذه البروتينات على المحافظة على القناة الهضمية من تأثير الأنزيمات وكذلك المحافظة على الأنسجة الداخلية من مهاجمة الـ Bacteria .

-3 Derived Proteins البروتينات المشتقة

وهي البروتينات الناتجة من تأثير بعض العوامل الطبيعية أو الكيميائية على التركيب الطبيعي للبروتينات مثل الحرارة والكحول والقواعد والحوامض ومن أمثلتها البومين البيض المترسب أو المتخثر ، وتشمل أيضا نواتج التحلل المائي للبروتينات مثل الـ Metaproteins والـ Proteose

Overall Shape of Proteins الشكل العام للبروتينات

يوجد نوعان مهمان من البروتينات صنفت استنادا إلى أبعادها الكلية أو النسبة المحورية وهي نسبة الطول إلى العرض . وهما :

-1 Globular Proteins البروتينات الكروية

ويتميز بكونه سلاسل ببتيدية متعددة Polypeptide Chains منطوية أو ملتوية بشكل متراص جدا مكونة شكل كروي . الأمثلة على البروتينات الكروية هو الـ Albumine في بلازما الدم Blood Plasma وكذلك الأنسولين Insuline وكذلك جميع أنواع الأنزيمات ومن خواص هذه البروتينات ذوبانها في الماء .

-2 Fibrous Proteins البروتينات الليفية

وهي بروتينات تكون فيها السلاسل الببتيدية المتعددة ممتدة وموازية لمحور واحد وتكون لهذه البروتينات غير ذائبة في الماء وهي عناصر تركيبية مثل بروتين الـ Keratin يدخل في تركيب الشعر وبروتين الـ Myosin يدخل في تركيب العضلات وبروتين الـ Collagen يدخل في تركيب الأوتار .

الفصل الخامس

الأنزيمات Enzymes

هي محفزات بروتينية للتفاعلات الحياتية، تعمل بتخصص عالي على جزئ (المادة الأساس Substrate) معين أو على صنف من الجزيئات المعينة وتحوي الخلية الحية الواحدة على ما يقارب 1000 من الأنزيمات المختلفة. وهذا ما يجعلها تعمل بكفاءة عالية.

الأنزيمات تشبه المحفزات غير العضوية في كونها لا تستنفذ ولا تتغير بعد تحفيزها لتفاعل معين وهي تخفض طاقة التنشيط اللازمة لذلك التفاعل.

الطبيعة الكيمياوية للأنزيمات

الأنزيمات: هي بروتينات تتألف من الأحماض الأمينية نفسها الموجودة في البروتين. وتتكون بوساطة الخلايا الحية وتستطيع أن تعمل بصورة مستقلة خارج الخلايا الحية، إن الأشكال المجسمة الخاصة بالأنزيمات تعود الى وجود التعاقب (التسلسل) المعين لمخلفات الأحماض الأمينية التي تؤلف كل أنزيم. كلمة أنزيم مشتقة من الكلمة اللاتينية (in yeast) والتي تعني الخميرة. يمكن تمثيل التفاعل الأنزيمي بالتفاعل العام الآتي:



E = Enzyme

S = Substrate

ES = Enzyme- Substrate complex

P = Product

معقد أنزيم- مادة أساس [ES]

هو مركب وسطي قد يحتوي على طاقة تنشيط كافية ليكون الناتج (P) او قد يتفكك الى المادة الأساس و الأنزيم (E+S). هناك أدلة ثبت وجود المركب الوسطي (معقد أنزيم- مادة أساس) فمثلاً أنزيم Catalase (بني اللون) يقوم بتحويل بيروكسيد الهيدروجين الى أوكسجين وماء، حسب التفاعل الآتي:

العوامل المساعدة Co- factors

هي عوامل مساعدة كيميائية غير بروتينية تحتاج إليها بعض الأنزيمات للقيام بالعمل التحفيزي. تقسم العوامل المساعدة الأنزيمية الى:

1. المجاميع المرتبطة Prosthetic groups

تتميز بعض الأنزيمات بأنها عبارة عن بروتينات مركبة أي إن بروتين الأنزيم يرتبط بقوة مع مركب غير بروتيني يطلق عليه اسم المجموعة المرتبطة.

$$\text{Enzyme} = \text{Protein} + \text{Prosthetic group}$$

تقوم هذه المجاميع المرتبطة في بعض الأنزيمات بالمشاركة في نقل المجاميع الكيميائية من مركب الى آخر أثناء التفاعلات الأنزيمية. مثل مجاميع (Prophrine(Heme المرتبطة بأواصر تساهمية قوية مع الجزء البروتيني في أنزيمات الـ Peroxidase, Catalase.

FMN= Flavin Mononucleotide

FAD= Flavin Adenine Dinucleotide

2. المرافقات الأنزيمية

يطلق عليها carier لطبيعة عملها في التفاعلات الأنزيمية، هي جزيئات عضوية غير بروتينية مستقرة حرارياً أي لا تتفكك بالحرارة ويمكن فصلها عن الأنزيمات المرتبطة معها. لا تستطيع الأنزيمات القيام بعمليات التحفيز بدون هذه المرافقات الأنزيمية.

تقسم المرافقات الأنزيمية الى:

أ- حاملات الهيدروجين: وهي تلك التي تشارك في عمليات التأكسد والأختزال التي تجري فيها نقل الهيدروجين من مركب الى آخر.

NAD= Nicotin Amide Adnine Dinucleotide

NADP= Nicotin Amide Adnine Dinucleotide Phosphate

GSH= Glutathione

Ascorbic acid= Vitamin C

ب- نيوكليوتيدات ثلاثية الفوسفات: مثل

نقل الكليسريدات (تخليق الدهون الفسفورية) CTP= Cytidine Triphosphate

ATP= Adenosine Triphosphate

نقل الفوسفات (الفسفرة)

نقل جذر الكلايكوسيل (تخليق الكربوهيدرات) UTP= Uridine Triphosphate

3. الفلزات أو الأيونات (المنشطات اللاعضوية Activators):

مثل $(Zn^{+2}, Ca^{+2}, Mn^{+2}, Mg^{+2}, K^{+1})$ فمثلاً انزيم ATP يحتاج الى وجود أيونات Mg^{+2} في الخلية ليرتبط مع جزيئات ATP مما يساعد عمل الأنزيم.



إستعمالات الأنزيمات Uses of Enzymes

تستخلص الأنزيمات في الوقت الحاضر من الأنسجة الحيوانية أو النباتية على نطاق واسع ثم تنقى للأغراض الآتية:

1. لدراسة مسار من مسارات التفاعلات البيولوجية **metabolic pathway** وتنظيم التفاعلات الجارية في ذلك المسار.

2. لدراسة تركيب عمل الأنزيمات وآليتها **mechanism of action**.

3. تستعمل في الصناعة كعوامل مساعدة بايولوجية لتصنيع الهرمونات والعقاقير.

4. تستعمل لدراسة فعالية الأنزيمات الموجودة في مصل الدم سريرياً كمؤشر لمعرفة حدوث حالة مرضية معينة.

التفاعلات الأنزيمية وطاقة التنشيط **Enzymatic Reaction and Activation**

في التفاعلات الكيميائية عند تحول المادة الأساس (S) الى ناتج (P) يحتاج الى طاقة تنشيط **Activation energy** لتكوين الناتج خلال عبور التفاعل في منطقة الحالة الانتقالية **Transition state** وقد يحتاج التفاعل الى طاقة عالية للوصول الى هذه الحالة (تسخين المواد المتفاعلة). هذا غير ممكن في الخلايا، لأن التفاعلات تجري داخل الخلايا الحية بدرجات حرارة واطئة نسبياً وثابتة وهي غير قادرة على رفع درجة حرارتها، لذلك تستخدم الأنزيمات للتقليل من طاقة تنشيط التفاعلات عند درجة الحرارة الفسيولوجية.

الطاقة الحرة: تشير إلى أقصى شغل مفيد يمكن الحصول عليه من نظام ما عند ضغط ودرجة حرارة وحجم ثابت.

طاقة التنشيط Activation Energy

هي كمية الطاقة اللازمة لجلب جميع الجزيئات الموجودة في وزن جزيئي غرامي للمادة المتفاعلة الى الحالة الانتقالية.

الحالة الانتقالية Transition state

هي الحالة الغنية بالطاقة عند قمة منحنى التفاعل وتكون عندها المركبات غير مستقرة سرعان ما تتحلل لتعطي النواتج.

إذن فعمل الأنزيم هو تسهيل التفاعلات التي تجري داخل الخلايا الحية وذلك بتخفيض طاقة التنشيط إذ يتحد الأنزيم مع المواد المتفاعلة لتكوين الحالة الانتقالية التي تختلف عن الحالة الانتقالية في حالة عدم وجود العامل المساعد. إذ تكون الحالة الانتقالية بوجود العامل المساعد مستقرة نسبياً وبالتالي تحوي على طاقة أقل.

الإنزيمات لا تقوم بتغيير التوازن بل تسريع الوصول الى حالة التوازن وجعل التفاعل ممكناً. فمثلاً إتحاد CO₂ مع الماء والذي يحدث داخل الأنسجة الحية، إذ ينتقل CO₂ من الأنسجة الى الدم ومنها الى الهواء داخل الحويصلات الهوائية والذي يتم بوساطة أنزيم Carbonic anhydrase الذي يعد من أسرع الأنزيمات المعروفة، إذ إن كل جزيئة أنزيم تمكن من إتحاد (x10 56) جزيئة CO₂ مع الماء في الثانية الواحدة. هذه السرعة تعادل أكثر من مليون مرة سرعة نفس التفاعل بدون العامل الأنزيمي.



وجود الأنزيمات :

توجد الأنزيمات في جميع الخلايا الحية، هناك نوعان من الأنزيمات من حيث موقع عملها:

1. الأنزيمات الداخلية Endoenzymes

وهي الأنزيمات التي تعمل داخل الخلية نفسها وليس لها القابلية على التنافذ من خلال غشاء معين مثل الأنزيمات التأكسدية.

2. الأنزيمات الخارجية Exoenzymes

وهي الأنزيمات التي تعمل خارج الخلية بعد إفرازها من الأنسجة مثل الأنزيمات الهاضمة.

الموقع الفعال للأنزيم Active site

هو المركز الذي يتحد فيه الأنزيم (Enzyme E مع المادة الأساس Substrate S) التي يعمل عليها الأنزيم ، يكون هذا الموقع على شكل حفرة أو التجاف لسلسلة متعدد الببتيد، إذ إن لكل أنزيم مركز نشط واحد أو أكثر مسؤول عن قيام الأنزيم بعمله. ويحدد المركز النشط نوع وترتيب وتعاقب الأحماض الأمينية في سلسلة الببتيد ، أي إن إختلافها يؤدي الى إختلاف المراكز النشطة.

مثال/ أنزيم Pepsin يحتوي على مركز نشط واحد أما أنزيم Urease فيحتوي على أربع مراكز نشطة. وكذلك أنزيم Catalase .

ميكانيكية عمل الأنزيمات:

يرتبط الأنزيم بالمادة الأساس من خلال الموقع الفعال وتكوين معقد وسطي من الأنزيم والمادة الأساس [E-S] [Enzyme- Substrate Complex] وهناك نظريات عدة لتفسير طبيعة المعقد (ES) أهمها:

1. نظرية القفل والمفتاح Lock & Key theory

تفسر هذه النظرية كيفية ارتباط الأنزيم بالمادة الأساس بشكل يشبه القفل والمفتاح. أي إن الموقع الفعال الثلاثي الأبعاد يكون في شكله مكملاً لشكل جزيئة المادة الأساس فيتكون المعقد الوسطي [ES].

2. نظرية التوافق المستحث Induced- Fit theory

تفترض هذه النظرية إن الموقع الفعال للأنزيم يكون بشكل معين في جزئية الأنزيم وعند وجود جزيئات المادة الأساس قريبة من الموقع الفعال يتغير شكل الموقع الفعال ليتلائم للإرتباط مع جزئية المادة الأساس وتكوين المعقد [ES].

مستويات بناء الأنزيمات : تتكون الأنزيمات من الأحماض الأمينية من نوع - amino acid α والتي ترتبط مع بعضها بروابط أو أواصر ببتيديّة مكونة سلاسل طويلة. وتختلف الأنزيمات في تركيبها الكيميائي حسب:

1. عدد ونوع الأحماض الأمينية في كل سلسلة ببتيديّة.
2. تتابع الأحماض الأمينية في كل سلسلة ببتيديّة.
3. التوزيع الفراغي للذرات والمجموعات بالنسبة لبعضها من السلسلة الببتيديّة وهذا يتوقف على درجة الألتفاف و الألتواء على طول السلسلة والذي يؤدي الى الشكل الحلزوني.

تكوين الجسم الثلاثي الأبعاد لجزئية الأنزيم
الأواصر التي تثبت جزئ الأنزيم هي:

- 1) الأواصر الأيونية.
- 2) الأواصر الهيدروجينية.
- 3) الأواصر ثنائية الكبريت.
- 4) قوى فاندر فالز.

ولهذا فإن مستويات بناء الأنزيمات هي:

1) البناء الأولي Primary structure

يحدد نوع الأحماض الأمينية وتتابع ترتيبها في السلسلة الببتيديّة.

(2) Secondary structure البناء الثانوي

يحدد إتفاف السلاسل الببتيدية مع بعضها على شكل حلزون α -helix أو صفائح مطوية β - Plated sheet ويثبت هذا البناء بالأواصر الهيدروجينية.

(3) Tertiary structure البناء الثالثي

يمثله شكل جسم ثلاثي الأبعاد للأنزيم ويحدده إتفاف السلاسل الببتيدية على بعضها ويثبت هذا البناء بالروابط الثانوية وكذلك الأصرة ثنائية الكبريت.

(4) Quaternary structure البناء الرابعي

وهو البناء الناتج عن تجمع بعض جزئيات الأنزيم مع بعض. وهذا البناء يتوقف على نوع الشحنات الكهربائية ودرجة حموضة المحلول، تعمل الروابط ثنائية الكبريت على تثبيت هذا البناء.

تخصص عمل الأنزيم:

الأنزيمات لها تخصص دقيق في التفاعلات وهي أهم صفة من صفات الأنزيم ويعود ذلك الى طبيعة جزئ الأنزيم البروتيني ونقصه به الموقع النشط أو الفعال وكذلك التركيب الترتيبي لجزئ المادة الأساس وعليه فإن الأنزيم يختار عدد معين ومحدود من المواد التي يعمل عليها إذ يحفز تفاعل كيميائي محدد.

أنواع التخصص:

1. التخصص المطلق Absolute specificity:

هو الأنزيم الذي يعمل على مادة أساس معينة ولا يعمل على أية مادة أساس أخرى حتى لو كانت تشابه المادة الأساس في التركيب.

مثال/ سايتوكروم أوكسيداز Cytochrome oxidase الذي يبدي تخصصه المطلق تجاه المادة الأساس Cytochromec وكذلك أنزيم Urease الذي يحلل اليوريا الى أمونيا وCO₂.

2. التخصص النسبي لمجموعة Relative Group Specificity

يكون تخصص الأنزيم على مجموعة معينة واحدة من المادة الأساس ونوعاً محدداً من الأواصر .

مثال/ أنزيم α -glucosidase الذي يعمل على مجموعة (-OCH₃) في جزيئة الفاي-ميثوكسي كلوكوسايد.

3. تخصص الرابطة أو الأصرة Linkage Specificity

هذا النوع من الأنزيمات يتخصص على نوع معين من الأواصر بغض النظر عن المجاميع المجاورة لها.

مثال/ أنزيم Peptidase الذي يعمل على Polypeptide وأنزيم الالايبيز Lipase الذي يعمل على الدهون.

Polypeptide Peptidase Amino acid + peptide

Triglyceride Lipase Fatty acid + Glycerol

4. التخصص على الأشباه الجزيئية (التخصص الفراغي) Sterospecificity :

بعض الأنزيمات لها تخصص على الأشباه الجزيئية مثل L و D.

مثال/

L-Amino acid L- Amino oxidase keto acid +NH₃ +H₂O

أو بصيغة Cis أو trans مثل أنزيم Succinic dehydrogenase الذي يعمل على trans حامض الفيوماريك ولا يعمل على نظيره cis الذي يسمى حامض الماليك

سرعة التفاعل الأنزيمي:

هي كمية المادة المتفاعلة (S) أو الناتجة (P) في وحدة الزمن في ظروف معينة ومثبتة من حامضية معينة (pH) ودرجة حرارة (T) وعوامل مساعدة (تراكيدها) ان وجدت.

وبصورة أدق فإن سرعة التفاعل الأنزيمي هي كمية المادة الأساس (S) المتناقصة أو كمية المادة الناتجة (P) المتزايدة والمقدرة بـ gm، mg، gm أو mole أو mole μ في وحدة الزمن بالثواني أو الدقائق أو الساعات.

بما إن التفاعلات الأنزيمية تعتمد على ظروف التفاعل من pH ودرجة حرارة وتركيز الأيونات المنشطة (Activators) إن وجدت، إذ توجد عدة وحدات مستخدمة لذلك لجئ الاتحاد العالمي للكيميائيين الحيويين (IUB) الى وضع وحدة عالمية قياسية للأنزيمات هي:

I.U (International Unit):

وهي كمية الأنزيم التي تحفز أو تساعد على تحول واحد مايكرومول (μ mole) من المادة الأساس الى ناتج في الدقيقة الواحدة في درجة 25 $^{\circ}$ م وظروف قياسية مثالية لقياس الفعالية الأنزيمية.

الفعالية النوعية Specific Activity:

وهي عدد وحدات الأنزيم (I.U) لكل ملغم من البروتين . يستفاد من الفعالية النوعية في قياس نقاوة الأنزيم إذ تزداد الفعالية النوعية بزيادة نقاوة الأنزيم.

تسمية وتصنيف الأنزيمات عالمياً:

تسمية الأنزيمات كانت تعتمد على المادة الأساس مضافاً إليها المقطع (-ase) وكانت تسمية كثير من الأنزيمات تتقاطع مع تسمية أنزيمات أخرى أو لا تفسر عمل الأنزيم بشكل دقيق. أحياناً أخرى يسمى الأنزيم نفسه بعدة أسماء من قبل الباحثين لذلك في عام 1972 أعتد الإتحاد العالمي للكيميائيين الحيويين- لجنة الأنزيمات Enzyme Commission of International Union of Biochemistry ترقيم وتصنيف وتسمية الأنزيمات بطريقة علمية تفسر نوع الأنزيم والأصرة أو المجموعة التي يعمل عليها وإن كان بحاجة الى عوامل مساعدة أم لا وغيرها من الصفات لذلك أعطي لكل أنزيم رقم أنزيمي خاص به وهذا الرقم الأنزيمي مؤلف من أربعة أرقام وهذه الأرقام لا تتكرر لأنزيمات أخرى و يعرف الأنزيم من رقمه .

يدل الرقم الأول على المجاميع الستة الرئيسة للأنزيمات (Class).

يدل الرقم الثاني على المجاميع الثانوية (Subunit).

يدل الرقم الثالث على المجاميع تحت الثانوية (Sub- Subunit).

أما الرقم الرابع فيدل على تسلسل الأنزيمات نسبة إلى تركيب المادة الأساس وهذا الرقم يأتي بالنسبة إلى أسبقية الأنزيمات المكتشفة ويكون إعتباطي.

إن Subunit تشير إلى المجموعة التي يطرأ عليها التفاعل مثل:



والـ Sub- Subunit تشير إلى نوع مساعد الأنزيم .

تقسم الأنزيمات إلى ستة مجاميع رئيسة Classes وهذا هو الرقم الأول من الرقم الأنزيمي وهي:

1. أنزيمات الأكسدة والأختزال Oxidoreductase

2. الأنزيمات الناقلة Transferases

3. أنزيمات التحلل المائي (التميؤ) Hydrolases

4. أنزيمات الفصل والأضافة Lyases

5. أنزيمات الأشباه الجزيئية Isomerases

6. أنزيمات التركيب الحياتي (التخليق) (Ligases/Synthetases)

1. أنزيمات الأكسدة والأختزال Oxidoreductases

إن الطاقة التي تحتاجها الأجسام الحية تحصل عليها من أكسدة الأغذية بعد هضمها وأن هذه الأكسدة تجري بثلاث طرق هي:

أ- إضافة الأوكسجين .

ب- فصل الهيدروجين من المواد الأساس.

ج- فصل الألكترون.

وجميع هذه الطرق تشمل على فقدان الألكترونات

مثال/ (1.1.1.1 Alcohol dehydrogenase)



Ethanol

acetaldehyde

مثال/ (1.1.1.27 Lactate dehydrogenase)

2. الأنزيمات الناقلة :Transferase

وهي تشمل جميع الأنزيمات التي تعمل على نقل مجموعة كيميائية من مادة أساس لأخرى. مثل نقل مجاميع الأمين ، المثيل ، الألكيل، الأسيل أو نقل مجاميع تحتوي على فسفور أو كبريت.

مثال/ أنزيم Kinase يقوم بنقل مجموعة الفوسفات بين المركبات , أنزيم

(2.7.2 Hexokinase)

Glucose Hexokinase Glucose-6- phosphate

3. أنزيمات التحلل المائي (التميؤ) :Hydrolases

وتشمل جميع الأنزيمات التي تعمل في تفاعلات التحلل المائي وتحفز هذه الأنزيمات إنشطار الروابط (C-C,C-N,C-O) وذلك بإضافة عناصر الماء تقسم هذه المجموعة وفقاً لنوع الرابطة التي تتحلل مائياً مثل الروابط الأستيرية للدهون (الأنزيمات) التي يحللها Lipase والروابط الكلايكوسيدية للسكريات الأنزيمات التي تحللها α -Glucosidase والروابط الببتيدية للبروتينات Peptidase.

مثال/ أنزيم Sucrase الذي يعمل على السكروز (3.2.1.26)

Sucrose Sucrase α -glucose + β - Fructose

أما الأنزيمات التي تحلل النيوكليوتيدات مائياً تسمى nucleases.

4. أنزيمات الحذف والأضافة (بدون تحلل مائي) Lyases:

تشمل جميع الأنزيمات التي تعمل في تفاعلات تفكيك أجزاء من مركب مثل فصل مجموعة أمين على شكل أمونيا أو نزع عناصر الماء مع مجموعة الأمين وتحفز هذه الأنزيمات انفصال الروابط (C-C, C-O, C-N) فضلاً عن روابط أخرى إذ تقسم إلى مجاميع تبعاً للأواصر التي تعمل عليها.

مثال/ (Pyruvate decarboxylase (4.1.1.1)

تفاعل حذف

تفاعل إضافة

5. أنزيمات الأشباه الجزيئية Isomerases:

تشمل الأنزيمات التي تعمل على تغيير أحد متناظرات مركب ما إلى متناظر آخر له. كأنزيمات cis- trans isomerases و epimerases.

مثال/ أنزيم الريتينال أيزوميريز retinal isomerase الذي يتعلق بعملية الأبصار،

(Glucose racemase (5.1.3 ، أنزيم Mutase(5.4.3)

D- Glucose Glucose rasemase L- Glucose

Glucose-6- phosphate Mutase Glucose-1-phosphate

6. أنزيمات التركيب الحياتي (التخليق- تكوين الأصرة) (Ligases (Synthetases)

هي الأنزيمات التي تعمل على ربط (تكوين الأصرة) بين جزيئين معاً أو ربط نهايتي جزئ واحد لتكوين شكل حلقي. وتقتزن التفاعلات المحفزة بهذه الأنزيمات بكسر أصرة بايروفوسفات Pyrophosphate bond لل-ATP. لأعطاء الطاقة اللازمة لعملية البناء (تكوين الأصرة).

العوامل التي تؤثر على فعالية الأنزيم Factors effecting enzyme activity

1. تأثير الأس الهيدروجيني على فعالية الأنزيم Effect of pH on enzyme activity

إن لكل أنزيم رقم هيدروجيني pH عنده يبدي الأنزيم أقصى فعاليته ويسمى الرقم الهيدروجيني الأمثل pH optimum . يتراوح الرقم الهيدروجيني الأمثل لأغلب الأنزيمات ما بين (5-9). وغالباً ماتكون الـpH المثلى قيمتها مقاربة من لتلك الـpH للنسيج الذي يحوي ذلك الأنزيم. مثلاً أنزيم الببسين Pepsin الذي يفرز من داخل المعدة له درجة pH مثلى قيمتها 2 (وقيمة الـpH المعدية = 2,3) يؤثر الرقم الهيدروجيني في مناطق معينة من الأنزيم منها:

- أ- الصفات الأيونية للمجاميع الأمينية والكربوكسيلية للأنزيم.
- ب- الصفات الأيونية للمجاميع الجانبية لوحدات الأحماض الأمينية.
- ج- الصفات الأيونية لوحدات الأحماض الأمينية الكائنة في الموقع المسؤول عن التحفيز.

وقد لوحظ استعمال pH عال أو واطئ جداً يؤدي الى تشويه طبيعة الأنزيم Denaturation , مما يؤدي إلى فقدان فعاليته.

قد تكون هناك شحنات كهربائية لمجاميع R المتأينة بالقرب من الموقع الفعال للأنزيم عند قيم pH عالية أو واطئة مما يؤدي الى وجود أواصر أيونية أو تجاذب أو تنافر كهربائي من شأنه أن يعمل على زيادة أو تقليل أو منع إقتران المادة الأساس بالأنزيم.

2. تأثير درجة الحرارة على فعالية الأنزيم Effect of temperature on enzyme activity

إن ارتفاع درجة الحرارة يزيد من فعالية الأنزيم بشرط أن لا يصل هذا الارتفاع للحد الذي يؤدي إلى مسخ الأنزيم. إذ إن ارتفاع درجة الحرارة مبدئياً يعمل على زيادة الطاقة الحركية لجزيئ الأنزيم، بالتالي إلى إزدياد الأحتكاك بين الأنزيم والمادة الأساس مما يسبب زيادة سرعة التفاعل. إن مدى الفعالية لمعظم الأنزيمات يقع (10-50)°م وعندما تزيد درجة الحرارة أكثر فإن الأنزيم يبدأ بفقدان خواصه الطبيعية إذ تتفكك الأواصر الهيدروجينية والقوى الأخرى المسؤولة عن ثباتية البناء المحدد لذلك البروتين وبالتالي يترسب فاقداً فَعَالِيَتِهِ. وإن الدرجة الحرارية التي يكون عندها التفاعل الأنزيمي في سرعته القصوى تطلق عليها درجة الحرارة المثلى لذلك الأنزيم.

3. تأثير تركيز المادة الأساس على فعالية الأنزيم

Effect of substrate concentration on enzyme activity

عند إبقاء تركيز الأنزيم ثابتاً، وعند التركيز الواطئ من المادة الأساس، فإن سرعة التفاعل الأنزيمي (السرعة الأولية initial velocity) تزداد بزيادة تركيز المادة الأساس. لكنه عند الأستمرار في زيادة تركيز المادة الأساس فإن الزيادة في معدل السرعة تتباطئ إلى أن تصبح السرعة ثابتة، بالرغم من زيادة تركيز المادة الأساس أكثر ويطلق على هذه السرعة الثابتة عند التركيز العالي للمادة الأساس، بالسرعة القصوى ويرمز لها بالرمز V_{max} .maximum velocity

لقد قام العالمان (Michaelis- Menten) عام 1918 بتفسير العلاقة بين سرعة التفاعل الأنزيمي وتركيز المادة الأساس، فعند استخدام تراكيز واطئة جداً من المادة الأساس في بداية التفاعل ، تكون المواقع الفعالة لجزيئات الأنزيم غير مشبعة بجزيئات المادة الأساس، وعليه فإن سرعة التفاعل (السرعة الأولية) تعتمد على تركيز المادة الأساس ، ويعبر عنها بحركية إحدادي الرتبة First order kinetic وعند زيادة تركيز المادة الأساس إلى درجة كبيرة، بحيث تصبح المواقع الفعالة لجزيئات الأنزيم مشبعة دائماً بجزيئات المادة الأساس وتكون

سرعة التفاعل في هذه الحالة غير معتمدة على تركيز المادة الأساس، ويعبر عنها بحركية صفر الرتبة zero order kinetic .

وإن الرسم البياني بين تركيز المادة الأساس وسرعة التفاعل يكون بشكل منحنى ذي قطع مخروطي (hyperbolic)، هذه الخاصية تتميز بها الأنزيمات فقط دون غيرها من المحفزات.

والمعادلة الآتية توضح العلاقة بين سرعة التفاعل الأنزيمي وتركيز المادة الأساس والتي تحقق شكل منحنى ذي قطع مخروطي hyperbolic ويطلق عليها بمعادلة ميكاليس-منتن :Mechaelis- Menten equation

$$=v$$

إذ إن:

=v سرعة التفاعل (السرعة الأولية)

[S] = تركيز المادة الأساس

Vmax = السرعة الأولية القصوى

Km = ثابت ميكاليس

Km = هو عبارة عن تركيز المادة الأساس عندما تكون سرعة التفاعل تساوي نصف السرعة القصوى. ويمكن بيان ذلك كما يأتي:

عندما يكون [S=Km] فإن:

$$=v$$

$$=$$

رسم لينويفر-بيرك البياني The Lineweaver-Burk plot

عند أخذ القيم العكسية لطرفي معادلة ميكاليس-منتن وإعادة ترتيبها نحصل على معادلة لينويفر-بيرك Lineweaver-Burk equation

$$[V = K_m/V_{max}(1/[S]+1/[V_{max}/1$$

وتمثل هذه المعادلة خطأ يحصل عليه بواسطة رسم $V/1$ مقابل $[S]/1$ ويمكن إيجاد كلا من K_m و V_{max} بدقة من الرسم دون الحاجة الى إيجادها بالطريقة المختبرية ويستفاد من الرسم عند دراسة المثبطات و أنواعها.

إن القيمة العالية لـ K_m تشير الى إن الأنزيم له ميلاً (ألفة $affinity$) قليلة للمادة الأساس ، في حين القيم الواطئة لـ K_m ، تشير الى إن للأنزيم ميلاً كبيراً للمادة الأساس، تعتمد قيمة K_m على نوعية المادة الأساس والذالة الحامضية pH لمحلول التفاعل ودرجة الحرارة تتراوح قيم K_m لمعظم الأنزيمات بين (10-6-10-1) مولار.

4. تأثير كمية الأنزيم على الفعالية الأنزيمية Effect of enzyme concentration on

enzymatic activity

إن سرعة التفاعل تتناسب طردياً مع تركيز الأنزيم ضمن مدى واسع وفي هذه الحالة يستعمل تركيز ثابت من المادة الأساس وبمقدار فائض عن حاجة الأنزيم. يمكن استخدام العلاقة هذه لقياس كمية الأنزيم في مستخلص لنسيج معين أو في سائل بايولوجي معين. فعند ظروف ملائمة تشتمل على تركيز المادة الأساس ($K_m \times 100$) ودرجة الحرارة و pH مثلى فإن سرعة الفعالية تتناسب مع كمية الأنزيم الموجود.

تنشيط الأنزيم Enzyme Inhibition:

المثبطات هي مركبات كيميائية تخفض من معدل سرعة التفاعل المحفز بالأنزيم. وتؤدي المثبطات فعلها على عامل أو أكثر من العوامل الآتية:

- أ- الموقع الفعال active site من الأنزيم.
 - ب- الجزء البروتيني من الأنزيم والمسمى Apoenzyme.
 - ج- مرافق الأنزيم Coenzyme.
 - د- المجموعة الرابطة في الأنزيم Prosthetic group.
- ويمكن تصنيف مثبطات الأنزيم الى ثلاثة أصناف:

1. المثبط التنافسي Competitive inhibitor

يحدث هذا النوع من التنشيط عندما يتنافس المثبط مع المادة الأساس على الأتحاد مع الموقع الفعال للأنزيم. ويكون هذا النوع من التنشيط عكسيا، يعتمد على تركيز المثبط والمادة الأساس. وعادة تتشابه التراكيب الكيميائية للمثبط التنافسي والمادة الأساس. يمكن تقليل نسبة التنشيط للأنزيم بزيادة تركيز المادة الأساس ، وبأستعمال الرسم البياني لـ لاينويفر-بيرك بوجود وعدم وجود المثبط التنافسي يمكن إستخلاص المعلومات الآتية:

- أ- تبقى السرعة القصوى V_{max} ثابتة.
- ب- تزداد قيمة K_m .
- ج- تنخفض ألفة $affinity$ الأنزيم للمادة الأساس.
- د- التغلب على التنشيط بزيادة تركيز المادة الأساس.

مثال/ المثبط التنافسي سلفانيل أمايد sulfanil amide تركيبه مشابه للمركب حامض بارا-أمينو بنزويك P-amino benzoic (عامل نمو البكتريا) وهو المادة الأساس للأنزيمات

المشاركة في تخليق المرافق الأنزيمي الفعال تترا هايدروفوليت tetrahydrofolate في البكتريا وبهذا يستخدم كعلاج للحد من نمو البكتريا.

2. المثبط غير التنافسي Non-Competitive inhibitor

لا يوجد أي نوع من التنافس بين المثبط والمادة الأساس على الأتحاد مع الموقع الفعال للأنزيم ، إذ إن المثبط يتحد مع موقع آخر في الأنزيم غير الموقع الفعال وقد يكون المثبط مشابهاً أو غير مشابه في التركيب الكيماوي للمادة الأساس . يقسم المثبط غير التنافسي الى نوعين:

أ- المثبط غير التنافسي العكسي Reversible non-competitive inhibition

بما أن كلاً من المثبط والمادة الأساس يتحد مع مواقع مختلفة في الأنزيم فهناك احتمال تكوين معقدين بوجود المثبط وهما EI و EIS .

ب- المثبط غير التنافسي غير العكسي Irreversible non-competitive inhibitor

يرتبط المثبط مع وحدة الحامض الأميني للأنزيم بواسطة آصرة تساهمية Covalent bond بحيث لا يمكن فصل المثبط عن الأنزيم بواسطة التخفيف أو الديلزة . يقال عن الأنزيم في هذا النوع من التثبيط أنه قد تسمم بالمثبط ، مثال على ذلك السيانيد Cyanide ، أيودو سيانيد Iodo acetamide أيونات المعادن الثقيلة (Ag^+, Hg^{2+}) التي تتحد بقوة مع مجاميع الثايول لبعض الأنزيمات). إن المثبطات غير العكسية تتحد بقوة مع الأنزيم وهذا الارتباط يؤول الى تحريف الأنزيم وخفض فعاليته ثم توقفها كلياً. إن لكل من التثبيط غير التنافسي العكسي وغير العكسي نفس الحركية .

ومن رسم لاينويفر-بيرك نستنتج المعلومات الآتية:

- أ- تنخفض السرعة القصوى V_{max} .
- ب- تبقى K_m ثابتة، ذلك لأن زيادة $[S]$ ليس لها تأثير في تقليل التثبيط.
- ج- تبقى الألفة $affinity$ الأنزيم للمادة الأساس ثابتة.
- د- لا يمكن التغلب على التثبيط بزيادة تركيز المادة الأساس.

3. التثبيط اللاتنافسي Uncompetitive Inhibition

يتحد المثبط اللاتنافسي في هذه الحالة مع المعقد ES لتكوين EIS .

يعد المثبط اللاتنافسي جزءاً من المثبط غيرالتنافسي العكسي إذ كلاهما يحتويان على المعقد EIS . أما الرسم البياني لـ لاينويفر-بيرك بوجود المثبط اللاتنافسي أو عدم وجوده يوضح المعلومات الآتية:

- أ- انخفاض قيمة السرعة القصوى V_{max} .
 - ب- انخفاض قيمة K_m .
 - ج- لا يمكن التغلب على التثبيط بزيادة تركيز المادة الأساس
- ويمكن توضيح ميكانيكيات التثبيط بالأشكال الآتية:

الأنزيمات المنظمة أو الألوستيرية Allosteric Regulatory enzymes :

توجد أنزيمات معينة لاتخضع لحركية ميكاليس- منتن فالرسم البياني لتركيز المادة الأساس مقابل معدل السرعة للأنزيم لا يكون بشكل منحنى ذي قطع مخروطي $Hyperbolic$ ففي هذه الحالة يكون الرسم أما منحنى شبيه بالحرف S Sigmoidal أو منحنى مسطح $Flatt end$ ويطلق على هذين النوعين من الأنزيمات بالمنظمة أو الألوستيرية.

تعني كلمة ألوستيرية الموقع (الطرف) الآخر $another site$ وللأنزيمات الألوستيرية طرف أو موقع آخر منظم يختلف عن الطرف المحفز ترتبط فيه المواد المؤثرة أو المعدلة $modifiers$ $effector$ أو $modulator$ وتتكون الأصرة التساهمية بين المادة المؤثرة والأنزيم. تتألف الأنزيمات الألوستيرية من وحدات عدة لسلاسل ببتيدية وتعمل هذه الأنزيمات على تنظيم المسارات الأيضية حسب حاجة الخلية ولهذا تسمى الأنزيمات الألوستيرية المنظمة.

إن المؤثر أو المحفز الموجب $Positive or stimulating effector$ هو مركب يعزز إقتران المادة الأساس بالأنزيم .

في حين المؤثر السالب Negative effector مركب يقلل من إقتران المادة الأساس بالأنزيم. إذ أن إقتران المؤثرات بالطرف المنظم يغير من التركيب الرباعي للأنزيم الألوسستيري وبالتالي يغير خواص الموقع الفعال للاقتران بالموقع الفعال.

تعمل نظم الأنزيمات المتعددة multienzyme system بصورة متسلسلة إذ يكون فيها ناتج التفاعل للأنزيم الأول مادة أساس للأنزيم الذي يليه وهكذا. غالباً ماتقع الأنزيمات الألوسستيرية في الخطوة الأولى أو في بداية المسار الطويل للعملية الأيضية، إذ يعمل الناتج النهائي للمسار مؤثراً سالباً للأنزيم المنظم وهذا مايدعى بتثبيط الناتج النهائي end product inhibition أو تثبيط التغذية المرتدة feedback inhibition.

تمتاز الأنزيمات الألوسستيرية بمايأتي:

1. وزنها الجزيئي عال.
2. إحتوائها على مواقع Active site وهي أكثر نشاطاً من الأنزيم الطبيعي.
3. لها أهمية كبيرة في عملية الأيض الغذائي.
4. الرسم البياني لا يخضع لمعادلة ميكاليس-منتن.

الأنزيمات المتماثلة الأصل Isoenzymes :

هي أنزيمات تتشابه من حيث عملها على نفس المادة الأساس، ولكنها تختلف بالنسبة للسرعة القصوى Vmax وثابت ميكاليس Km وتختلف أيضاً من حيث قيم Rf المختلفة عند فصلها بواسطة الهجرة الكهربائية Electrophoresis . وتحتوي على سلسلتين أو أكثر من سلاسل متعدد الببتيد وتختلف هذه السلاسل في مكوناتها من الأحماض الأمينية وتسلسلها. توجد هذه الأنزيمات بشكلين أو أكثر إذ أن ذلك يتوقف على عدد سلاسل متعدد الببتيد في الأنزيم.

من الأمثلة على ذلك ، أنزيم اللاكتيت ديهيدروجينيز Lactate dehydrogenase موجود في الأنسجة الحيوانية بخمسة أشكال. وقد تكون هذه الأنزيمات الخمس المتماثلة الأصل من إتحاد نوعين مختلفين من سلاسل متعدد الببتيد.

سلاسل M تعود للعضلات Muscles.

سلاسل H تعود للقلب Heart.

إذ إن الأنزيم الساند في العضلات يحتوي على أربعة سلاسل M متطابقة (M4). والأنزيم الساند في القلب يحتوي على أربعة سلاسل H متطابقة (H4). وأنزيمات اللاكتات ديهيدروجينيز في الأنسجة الأخرى تتكون هجينة وتتكون من خليط من سلاسل M وسلاسل H كالاتي: M3H, M2H2, MH3

يمكن توضيح الشرح أعلاه كما يأتي:

أشكال أنزيم LD الخمسة ومكان وجودها.

1. (LD1) H4) أربعة سلاسل ببتيدية توجد في القلب Heart.
2. (LD5) M4) أربعة سلاسل ببتيدية توجد في العضلات Muscles.
3. (LD4) M3H)
4. (LD3) M2H2) سلاسل هجينة توجد في القلب والعضلات
5. (LD2) MH3)

يستفاد من دراسة حركية هذه الأنزيمات في تشخيص بعض الأمراض مثل القلب والكبد من خلال اختلاف توزيعها فتعطي أشكالاً مختلفة عند تحليلها بالهجرة الكهربائية ودراسة فعاليتها في مصل الدم فإنها تعطينا مؤشرات قيمة لغرض تشخيص هذه الأمراض.

الهجرة الكهربائية: هجرة الجزيئات المشحونة تحت تأثير تيار كهربائي . وهي طريقة لفصل مزيج من الجزيئات المشحونة إستناداً الى شحنات الجزيئة وشكل وحجم الجزيئة.

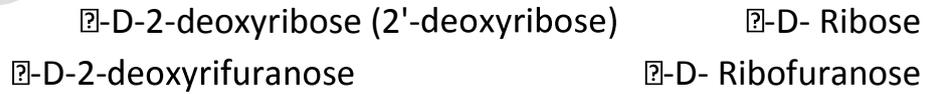
الفصل السادس

Nucleotides and النوية والأحماض النووية Nucleic acid

النوكليوتيدات جزئيات خلوية ذات وزن جزيئي قليل تعمل كوحدات تركيبية للأحماض النووية RNA و DNA وهي تشارك في آلية نقل المعلومات الوراثية ، كما انها تعد مصدراً غنياً بالطاقة وغالباً بشكل أدينوسين تراي فوسفات ATP، كذلك تعمل كمؤشرات تنظيمية (رسلا كيميائية ثانوية) لعمليات أيضية مختلفة مثل النوكليوتيد أدينوسين أحادي الفوسفات الحلقي cAMP و كوانوسين أحادي الفوسفات الحلقي cGMP. تعمل كرافقات أنزيمية مثل NAD+ و NADP+ و FAD+ للكربوهيدرات مثل UTP والدهون المعقدة.

التركيب الكيميائي للنوكليوتيدات:

1. حامض الفوسفوريك.
2. السكر (سكر الرايبوز أو سكر ديوكسي رايبوز (منقوص ذرة أوكسجين)).



3. القواعد النايتروجينية : تشمل مجموعتين:-

المجموعة الأولى: القواعد النتروجينية البريميدنية Pyrimidine nitrogen bases

وتشمل الساييتوسين Cytosine واليوراسيل Uracil والثايمين Thymine.

المجموعة الثانية: القواعد النايتروجينية البيورينية Purine nitrogen bases

هي عبارة عن بريميدين مدمج مع حلقة ايميدازول وتشمل قواعد الأدينين Adnine والكوانين Guanine.

قواعد البيورين الأخرى هما الزانثين والهيبوزانثين وهي مركبات وسطية ناتجة من العمليات الأيضية للأدينين والكوانين.

أما حامض اليوريك Uric acid فهو من البيورينات المهمة (غير موجود في الأحماض النووية) يمثل الناتج النهائي للعمليات الأيضية للبيورينات في الجسم وي طرح عادة مع الأدرار ونسبته في الدم (3-9 ملغم/100 مل) بالذكور و(2-7,5 ملغم/100 مل) بالأنثى زيادته تسبب الإصابة بداء النقرس ، إذ إن حامض اليوريك و أملاحه مع الصوديوم أو البوتاسيوم قليلة الذوبان في الماء لذا يترسب على شكل أملاح الصوديوم أو البوتاسيوم في المفاصل مسبباً داء النقرس.

كذلك توجد مجموعة من القواعد البيورنية التي تحتوي على معوضات مثيل methyl والعديد من هذه القواعد تمتلك خصائص عقاقيرية، مثلاً القهوة تمتلك القاعدة البيورنية الكافيين Caffeine وفي الشاي يوجد ثيوفلاين Theophylline .

يحتوي الحامض النووي DNA القواعد النايتروجينية: أدنين، كوانين، سايتوسين، ثايمين (T,C, G, A) وسكر الرايبوز منقوص الأوكسجين.

كما يحتوي الحامض النووي RNA القواعد النايتروجينية: أدنين، كوانين، سايتوسين، يوراسيل (U,C, G, A) وسكر الرايبوز.

النيوكليوسيدات Nucleosides

هي المركبات الناتجة من ارتباط القواعد النايتروجينية (البيورينية والبريميدينية) مع سكر الرايبوز أو الديوكسي رايبوز إذ ترتبط ذرة N رقم 9 في حالة قواعد البيورينات وذرة N الأولى في القواعد البريميدينية مع ذرة الكربون الأولى الأنوميرية مباشرة بواسطة الأصرة β -N-glycosideic bond .

يشق اسم النيوكليوسيد من القاعدة النايتروجينية إذ ينتهي بالمقطع (-idine) في حالة القواعد البريميدينية والمقطع (-osine) في حالة البيورينات وعليه تصبح أسماء النيوكليوسيدات كمايلي:

Base (RNA DNA))

(Adenine (A Adenosine Deoxyadenosine

(Guanine (G Guanosine Deoxyguanosine

(Cytosine (C Cytidine Deoxycytidine

(Uracil (U Uridine _____

(Thymine (T _____ Deoxythymidine

النيوكليوتيدات Nucleotides

النيوكليوتيد Nucleotide

هو نيوكليوسيد مفسفر أي أن النيوكليوتيد يتألف من نيوكليوسيد + حامض الفوسفوريك أي أن النيوكليوسيد يرتبط مع حامض الفوسفوريك عند ذرة C5. في جزئية السكر بكلا نوعيه، يسمى الأرتباط بالأصرة الفوسفوأستيرية وقد ترتبط مجاميع الفسفور مع C3 أو C2 من السكر.

يوجد الكثير من النيوكليوتيدات تحتوي على أكثر من مجموعة فوسفات واحدة مرتبطة بالتسلسل كما يأتي:

علوم
محمد

إن جميع النيوكليوتيدات المحتوية على فوسفات (حامض الفسفوريك) هي أحماض وذلك بسبب قابلية التأين لذرات الهيدروجين لمجموعة الفوسفات الموجودة.

ويعمل كلا من (Uridylic Monophosphate و Adenylic Monophosphate) AMP و Uridylic Monophosphate و Uridylic Monophosphate ((UMP مركبات مهمة في العمليات الأيضية للكاربوهيدرات في العضلة.

كما يوجد العديد من النيوكليوتيدات ومشتقاتها بصورة حرة في الأنسجة وهي تشارك في العمليات الأيضية المختلفة. وأن ATP و ADP تدخل في مختلف العمليات الأيضية إذ يشارك في عمليات الفسفرة التأكسدية ويعد ATP مصدراً للطاقة فعند تحلل الأصرة الفوسفاتية الثالثة في جزيئة ATP ويتحول الى ADP تتحرر طاقة مقدارها 7000 سعرة. من مشتقات النيوكليوتيدات المهمة هو المركب (Cyclic 5',3'-adenosine monophosphate) cAMP ويتكون من جزيئة ATP بوجود أنزيم adenylate cyclase و Mg^{+2} :

ATP Adenylate cyclase/ Mg^{+2} cAMP

يقوم cAMP كمرسل أو كمخبر كيميائي يتحكم بسرعة التفاعلات الأنزيمية داخل الخلايا لعدد كبير من الأنسجة. وأن عدداً كبيراً من الهرمونات تتحرر وتتكون كنتيجة لتحفيز تخليق هذا المركب الحيوي ويتحطم cAMP في الأنسجة بواسطة تحوله الى AMP وذلك بوجود أنزيم cAMP فوسفو داي إستريز cAMP Phosphodiesterase ويبلغ تركيز cAMP في الخلية $1\mu M$ تقريباً.

توجد في الخلية الحية نيوكلوتهيدات أخرى تلعب دوراً مهماً في العمليات الأيضية المختلفة إذ تعمل مرافقات أنزيمية Coenzymes مثل:

Flavin mononucleotide (FMN), Flavin adenine dinucleotide(FAD),
(Nicotinamide adinine dinucleotide(NAD).

الأحماض النووية Nucleic acid

النوع الرابع للجزيئات الحياتية الكبيرة الموجودة في الخلية. هي مركبات عضوية ذات أوزن جزيئية كبيرة تتكون من وحدات متكررة من النيوكلوتهيدات المرتبطة مع بعضها بواسطة الأواصر-3-5 فوسفات ثنائية الأستر (3-5-phosphodiester linkage) بين جزئيات السكر المتسلسلة. تمتد الأصرة الفوسفاتية ثنائية الأستر (أي الأصرة-3-5 الفوسفاتية ثنائية الأستر بين 3-OH في جزئ النيوكلوتهيد الواحد وبين مجموعة الفوسفات في 5-OH للسكر في جزئ النيوكلوتهيد الذي يليه. وهكذا تتكون الأحماض النووية من عمود فقري من وحدات السكر والفوسفات المتعاقبة وتبرز منها القواعد النايتروجينية. والأحماض النووية نوعين هما:

(Deoxy ribose nucleic acid (DNA -1

(Ribose nucleic acid (RNA -2

علوم محمد

ويمكن رسم مقطع من شريط DNA بالقواعد النايتروجينية الأربعة (A, C, G, T) مع إزالة ذرة الأوكسجين من مجموعة (OH-) عند ذرة الكربون الثانية من جزئيات سكر الرايبوز ليصبح Deoxyribose ويكتب إختصاراً بالشكل الآتي:



Pd= polydinucleotide

ترتبط الأحماض النووية الموجودة في النواة أو الساييتوبلازم مع بروتينات مثل الهستونات Histones والبروتامينات Protamines.

الحامض النووي Deoxy Ribonucleic Acid- DNA

يحتوي الحامض النووي DNA على كل المعلومات الوراثية للخلايا الحية وتتميز بأنها بوليمرات طويلة جداً تتألف من تعاقب الديوكسي نيوكليوتيدات deoxy nucleotides والتي هي dAMP, dTMP, dGMP, dCMP وبالتالي يكون DNA ذو أوزان جزيئية عالية.

تختلف الأحماض النووية منقوصة الأوكسجين (DNA) المعزولة من أنواع مختلفة من الكائنات في نسبة وتسلسل الوحدات الأربعة من النيوكليوتيدات الأحادية. كذلك تختلف في أوزانها الجزيئية فمثلاً بكتريا E.coli تحتوي على $10^6 \times$ زوج من القواعد النايتروجينية ومحملة على كروموسوم واحد دائري مغلق. في حين الخلايا البشرية (الجسمية) تحتوي $10^6 \times$ زوج من القواعد النايتروجينية موزعة على 23 زوج من الكروموسومات الخطية وبشكل حلزون مزدوج.

يوجد كذلك في الماييتوكونديريا DNA صغير مسؤول عن تكوين بروتينات الماييتوكونديريا فقط.

لقد وجد العالم جاركاف Chargaff والعاملون معه عام 1950 :

1. أن مجموع نيوكليوتيدات البيورين في DNA مساوية لمجموع نيوكليوتيدات البيريميدين.

$$T+C = A+G$$

2. إن كمية الأدينين في DNA مساوية لكمية الثايمين كذلك أن كمية الكوانين مساوية لكمية الساييتوسين.

$$A=T , G=C$$

هذا التكافؤ في القواعد النايتروجينية أدى الى الاقتراح بأن في جزئ DNA يقترن الأدينين مع الثايمين بواسطة اثنين من الأواصر الهيدروجينية ، في حين يقترن الساييتوسين والكوانين مع بعض بواسطة ثلاث أواصر هايدروجينية.

$$A=T, G=C$$

3. أن نسبة A/T و G/C تساوي واحد.

لقد أشارت نتائج التحليل لجزئ DNA بأستخدام تقنية الحيوذ لأشعة X إن طول النيوكلوئيد الواحد (أو زوج القواعد النايتروجينية المتقابلة) يساوي 3.4 Å.

د. تغريد
علوم محمد

التأصر الهيدروجيني بين السلسلتين المتقابلتين لجزئ حامض DNA

نموذج واتسون – كريك لتركيب DNA

Watson- Crick Model of DNA Structure

إفترض العالمان واتسون وكريك عام 1953 نموذجاً ثلاثي الأبعاد لتركييب DNA إعتماًداً على المعلومات السابقة ونتائج التحليل بأشعة X إلى إن:

1. الحامض النووي DNA يتكون من سلسلتين حلزونيتين من متعدد النيوكلوْتيد ملتقنين حول محور واحد لتكوين حلزون مزدوج double helix باتجاهين متعاكسين (غير متوازيين) (anti parallel).
2. القواعد النيتروجينية لكل سلسلة تكون مرتبة إلى الداخل من الحلزون المزدوج وأن مستوياتها توازي أحداها الأخرى. وأن قواعد السلسلة الأولى تقترن بالمستوى نفسه مع قواعد السلسلة الثانية. ويتم الأقتران بواسطة الأواصر الهيدروجينية ($A = T$) و ($G = C$) مما يعطي أعظم ثبات و أستقرار لجزيئة DNA.
3. أظهرت نتائج أشعة X أيضاً إن طول النيوكلوْتيد هو 3.4 \AA وبما إن هناك عشر نيوكلوْتيدات لكل لفة كاملة من الحلزون المزدوج، فإن المسافة أو طول اللفة الواحدة هو 34 \AA .
4. أن سلسلتي متعدد النيوكلوْتيد للحزون المزدوج في DNA تكون غير متماثلة بالنسبة لتسلسل القواعد ولكن تكون مكملة Complementary إحداهما للأخرى، فإذا كان تتابع القواعد النيتروجينية في أحد الشريطين هو G-C-T-G-A-A-C فإن C-G-A-T-T-G يعد الشريط المكمل له.
5. وجود أخاديد grooves كبيرة وصغيرة بشكل متتالي.
6. DNA الحزون المزدوج يميني اللف (الدوران).
إن مجاميع الفوسفات القطبية تكون نحو الخارج وأن ذرات الأوكسجين المشحونة ترتبط مع جزيئات الماء أو مع البروتينات القاعدية ، أما القواعد النيتروجينية فتكون نحو الداخل.
يكون الجزء الأكبر من DNA في نواة الخلية وجزء قليل في المايتوكوندريا. إن القواعد النيتروجينية في DNA تحمل المعلومات الوراثية ، في حين نجد أن السكر والفوسفات تلعب دور الهيكل للDNA ومن أهم فعاليات DNA البيولوجية:
 1. يسيطر كمخزن للبيانات أو المعلومات للجينات.
 2. يسيطر على التركيب الحياتي للبروتينات داخل الخلية.

الطفرة Mutation

هو تغير في تسلسل موقع أو شكل النيوكليوتيدات في DNA نتيجة حدوث تغيرات كيميائية أو فيزيائية للـDNA تتوارثها الأجيال وقد تستطيع الخلايا تعديل الطفرة أو لا تستطيع.

تنتج الطفرات الوراثية بروتينات تختلف عن البروتين الأصلي native protein إذ يكون تسلسل الأحماض الأمينية متغيراً، وغالباً ماتكون هذه البروتينات المعابة تنقصها الفعالية الحيوية الطبيعية، وقد تؤدي هذه التغيرات الحاصلة الى موت الكائن الحي، من أكثر الأمثلة المتعارف عليها الهيموغلوبين غير الطبيعي.

كما يمكن أن تحدث الطفرات أيضاً بواسطة الطاقات الإشعاعية على شكل X-ray أو الأشعة فوق البنفسجية UV أو أشعة كاما أو بواسطة عوامل كيميائية مثل حامض النتروز HNO₂ الذي يحول مجموعة أمين القاعدة النيتروجينية الى مجموعة هيدروكسيل. كما أن لبعض العوامل المسببة للطفرات الوراثية القدرة على حذف أو إدخال قواعد.

مثال : إحلال قاعدة بيورين (A بدل من G أو G بدل من A) أو قاعدة بيورين بدلاً من قاعدة بريميدين أو بالعكس.

في بعض الأحيان تحذف عدة نيوكليوتيدات فتسبب الطفرة أو تحشر نيوكليوتيدات إضافية بين أزواج القواعد النيتروجينية في DNA.

وقد تحدث الطفرات بسبب تكسر الأواصر الهيدروجينية بين الشريطين وتكوين أواصر هيدروجينية بين النيوكليوتيدات المتعاقبة أو المتجاورة كما في حالة Thymine dimerization.

الحامض النووي الرايبوزي (RNA) (Ribonucleic Acid)

يتألف جزئ حامض RNA من سلسلة طويلة واحدة من النيوكلووتيدات التي تشمل U, C, A, G والمرتبطة مع السكر الرايبوزي بواسطة الأصرة الفوسفاتية ثنائية الأستر.

توجد جزيئات الحامض النووي الرايبوزي RNA في الخلية على ثلاثة أنواع رئيسية هي:

1. الحامض النووي الرايبوزي الرسول (mRNA) Messenger RNA.

2. الحامض النووي الناقل (tRNA) Transfer RNA.

3. الحامض النووي الرايبوسومي (rRNA) Ribosomal RNA.

في خلايا بكتريا E.Coli يكون RNA معظمه موجوداً في الساييتوبلازم وفي الخلايا حقيقة النواة يكون RNA منتشراً في النواة والرايبوسومات والميتوكوندريا وكذلك في الساييتوبلازم . يزداد تركيز RNA بزيادة معدل تخليق البروتين.

الحامض النووي الرايبوزي الرسول (mRNA) Messenger RNA)

يؤلف 3-5% من RNA الخلية. يعد القالب Template المستخدم من قبل الرايبوسومات لترجمة المعلومات الوراثية الى تسلسل من الأحماض الأمينية لبناء جزئ البروتين.

يتكون mRNA داخل النواة بعملية الأستنساخ Transcription بحيث يكون تسلسل القواعد النتروجينية مكماً لتسلسل القواعد النتروجينية في DNA (ماعدا قاعدة الثايمين T فأنها تستبدل باليوراسيل U في RNA ثم ينتقل mRNA الى خارج النواة ليرتبط بالرايبوسومات (مواقع تكوين البروتينات) مكوناً البولي سومات Polysomes).

أن كل جزئ mRNA يحمل الشفرات (Codones) الوراثية لتكوين نوع واحد من البروتين، حيث أن كل 3 نيوكلو تيدات تعد Codone واحد فمثلاً تكوين بروتين مؤلف من 300 حامض أميني فإن mRNA الخاص به يجب أن يحتوي على 900 نيوكلو تيد (كل حامض أميني يشفر بـ 3 نيوكلو تيدات).

علم محمد

جزئ mRNA يحمل الشفرات الوراثية

الحامض النووي الناقل (Transfer RNA) tRNA

يشكل 10-15% من RNA الكلي للخلية ويوجد في السايٲوبلازم . يعمل على نقل الأحماض الأمينية الى مراكز بناء البروتين. ويتخصص جزئ tRNA واحد على الأقل لكل حامض أميني . يتراوح طول السلسلة النيوكلوتيدية المكونة لجزئ tRNA من 70-90% وحدة نيوكلوتيدية . ولجزئ tRNA تركيب ثالثي يتضمن مناطق معينة حلزونية والتفافات وتركيب tRNA يشبه شكل ورقة البرسيم والذي يعطي ثبات وأستقرار عالي لجزئ tRNA بسبب إحتوائه على أعلى درجة من التآصر الهيدروجيني بين القواعد النتروجينية للسلسلة.

تغريد
علوم محمد

الحامض النووي الرايبوسومي (Ribosomal RNA (rRNA)

يؤلف نسبة 80% من تركيب الرايبوسومات (الرايبوسومات تمثل مواقع بناء البروتينات تتكون 60% بروتين و 40% RNA).

يحتوي rRNA في الغالب على القواعد النتروجينية كوانين والسايروسين بنسبة 50-60% من تركيبه الكلي، ولـ rRNA تركيب ثلاثي ويحتوي في تركيبه مناطق لحزون مزدوج وآخر منفرد ، كما أن rRNA يكون أغلب سطح الرايبوسومات ليسهل تداخله مع مكونات RNA الأخرى اللازمة لعملية تكوين البروتينات.

الكروموسوم: هي جسيمات حاملة للصفات الوراثية توجد في مناطق مختلفة من الخلية (النواة والميتوكوندريا والكلوروبلاست). تحتوي الخلية الجسمية للإنسان على 46 كروموسوم في حين تحتوي كل من البيضة والنطفة على نصف العدد. يتألف الكروموسوم من DNA وبروتين قاعدي الذي يكون غنياً بالأرجنين واللايسين.

الجين: هو جزء من الكروموسوم حامل لصفة وراثية معينة.

الشفرة الوراثية (Codone): وهي التي تجهز المعلومات لتعاقب القواعد النتروجينية أثناء بناء السلسلة الببتيدية إذ إن كل حامض أميني له شفرة خاصة به.

إن العلاقة بين الشفرة والأحماض الأمينية العشرين تسمى الشفرة الوراثية Genetic code وأن الشفرة الثلاثية Triple code للـ DNA تستخدم أربع قواعد نيتروجينية (C, G, T,A) لذا يمكن أستنتاج 64 تشكيلة من القواعد النيتروجينية الأربعة بشكل شفرات وراثية.

إذ إن :

لذا 64 شفرة تستخدم لشفرة العشرين حامض أميني ، وهناك ثلاث شفرات تدعى العابثة non sense وظيفتها إعطاء إشارات لإنهاء بناء سلسلة متعدد الببتيد (إيقاف تخليق البروتين).

المقارنة بين الحامضين DNA و RNA

RNA DNA

1. يوجد في نواة الخلية بصورة رئيسة وجزء قليل منه في المايكوتونديريا يوجد في السايكوبلازم والنواة وجزء قليل منه في المايكوتونديريا
2. يحتوي على القواعد النتروجينية A,G,C,T يحتوي على القواعد النتروجينية A,G,C,U
3. يحتوي على سكر الرايبوز منقوص الأوكسجين يحتوي على سكر الرايبوز
4. يتكون من سلسلتين على شكل لولب مزدوج helix وتكون سلسلته طويلة يتكون من سلسلة واحدة وتكون قصيرة
5. وزنه الجزيئي كبير وزنه الجزيئي أقل من DNA
6. يحمل المعلومات الوراثية وسيط في نقل المعلومات الوراثية التي يعطيها DNA

المقارنة بين شريطي DNA و RNA

الخطوات الأساسية التي تسبق عملية التخليق الحيوي للبروتين

1. المضاعفة أو التكرار DNA Replication

عندما يحدث الأقسام الخلوي تتضاعف النواة ويفتح الحلزون المزدوج لشريطي DNA ويعمل كل شريط كقالب لتكوين الشريط الجديد.

2. الأستنساخ Transcription

وفيها يتم بناء جميع RNA بأنواعه الثلاثة mRNA, rRNA, tRNA في النواة بواسطة أنزيمات Polymerase I, II, III على التوالي.

3. الترجمة Translation

وفيها يتم حل شفرة mRNA وبوجود tRNA الذي ينقل الحامض الأميني المطلوب ووضعه في الموقع المحدد له من السلسلة الببتيدية المتكونة.