

دار الكتب www.dar-alkotob.com

دار الكتب www.dar-alkotob.com



كلية التربية النوعية
قسم الاقتصاد المنزلي

محاضرات في

الكيمياء الحيوية

لطالبات الصف الأول

إعداد

الأستاذ الدكتور

صلاح مصطفى محمود سعد

أستاذ الكيمياء

ووكيل كلية الزراعة لشؤون التعليم والطلاب

٢٠٠٨/٢٠٠٧



الباب الأول

الكربوهيدرات Carbohydrates

مقدمة Introduction

تتكون الكربوهيدرات فى النبات بعملية التمثيل الضوئى وهى تمثل فى كثير من الحالات أكثر من ٧٥ ٪ من وزن النبات الجاف وللكربوهيدرات أهمية عديدة سواء من الناحية الحيوية أو من الناحية الصناعية حيث أنها تعتبر مصدرا للطاقة لجميع الكائنات الحية كما أن بعضها يشترك مع البروتينات فى بناء الأحماض النووية ذات الأهمية البيولوجية العظيمة أما السليلوز والهيميسليلوز فهى تكون جدار الخلية وتعتبر دعامة للنبات كما أن الكربوهيدرات تدخل فى تركيب بعض الفيتامينات مثل فيتامين B₂ وكذلك بعض الهرمونات .

أما من الناحية الصناعية ففائدة الكربوهيدرات غير محدودة فنجد أن النشا ومشتقاته تستعمل فى كثير من صناعات الأغذية والأقمشة وكذلك السليلوز مشتقاته يصنع منه الحرير الصناعى والألياف الصناعية وكذلك مشتق الكربوكسى ميثايل سليلوز الذى يستخدم فى مجالات الطب والصناعة وخاصة مجال البترول .

مما سبق يتضح أن النباتات هى المصدر الرئيسى للكربوهيدرات أما الحيوان فتوجد بنسبة بسيطة فى الكبد (جليكوجين) وفى الدم الذى يحتوى على حوالى ٦٠ - ٩٠ ملليجرام سكر جلوكوز فى الأحوال الطبيعية وذلك لكل ١٠٠ مليلتر دم .

تعريف الكربوهيدرات :

تطلق كلمة كربوهيدرات Carbohydrates على جميع السكريات الأحادية والثنائية حتى العديدة . وهذه الكلمة مشتقة من الفرنسية Hydrate de Carbon أى الكربون المرتبط بالماء حيث وجد فى ذلك الوقت أن الكثير من الكربوهيدرات تحتوى على عناصر الأيدروجين والأكسوجين بنسبة وجودها فى الماء فاعتقد أن الأيدروجين يتحد مع الأكسوجين لتكوين ماء ويرتبط هذا الأخير مع كربون لتكوين الجلوكوز $C_6(H_2O)_6$ ولكن وجد بعد ذلك أن حامض الخليك و اللاكتيك وكثير من المركبات العضوية الأخرى تحتوى على الأكسوجين وأيدروجين بنسبة وجودها فى الماء ولا تزال كلمة كربوهيدرات تدل على المركبات العضوية عديدة الهيدروكسيل Polyhydroxyl والتي تختزل فهلنج قبل أو بعد التحليل المائى لها.

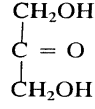
وعلى ذلك تعرف الكربوهيدرات كيميائيا بأنها الدهيدات أو كيتونات كحولية عديدة الهيدروكسيل أو المركبات التى تعطى هذا النوع من الألدهيدات أو الكيتونات بالتحليل المائى .

تقسيم الكربوهيدرات

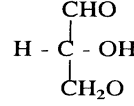
يمكن تقسيم المواد الكربوهيدراتية إلى ثلاثة أقسام رئيسية وذلك تبعا للوزن الجزيئى أو درجة تجمعها .

١ - السكريات الأحادية Monosaccharides

وهى مركبات الدهيدية أو كيتونية عديدة الهيدروكسيل Polyhydroxy aldehydes or polyhydroxy ketones لا تعطى مركبات أبسط منها بالتحليل المائى . وقد إتفق معظم العلماء على إعتبار أن السكر الأحادى يحتوى على الأقل على ثلاثة ذرات كربون فى الجزئ - ويعتبر لذلك الجلسرالدهيد وثنائى هيدروكسى الأسيتون أبسط السكرات .



Dihydroxyacetone



D - glyceraldehyde

- والسكريات المحتوية على ٣ ذرات كربون تعرف بالـ Trioses
والسكريات المحتوية على ٤ ذرات كربون تعرف بالـ Tetroses
والسكريات المحتوية على ٥ ذرات كربون تعرف بالـ Pentoses
والسكريات المحتوية على ٦ ذرات كربون تعرف بالـ Hexoses
والسكريات المحتوية على ٧ ذرات كربون تعرف بالـ Heptoses

وقد يحتوى السكر الأحادي على مجموعة الدهيدية فيضاف مثلا لكلمة هكسوز المقطع Aldo فتسمى السكريات المحتوية على ٦ ذرات كربون وتشمل مجموعة الدهيدية بالـ Aldoexoses أما السكريات المحتوية على ٦ ذرات كربون وتشمل مجموعة كيتونية فتعرف بصفة عامة بالـ Ketoexoses ٠٠٠٠ الخ

٢ - السكريات الأوليجو Oligosaccharides

تتكون من تكثيف وحدتين أو أكثر من السكريات الأحادية مع فقد عدد من جزيئات الماء يقل بمقدار واحد من عدد الوحدات السكريية المتكثفة وأغلب الأوليجو سكريدات المنتشرة فى الطبيعة ناتجة من تكثيف السكريدات الأحادية السداسية ويتراوح عدد الوحدات فيها من ٢ - ١٠ وحدة بنائية .

٣ - السكريات العديدة Polysaccharides

وهى المركبات التى يعطى الجزئ الواحد منها عند تحليله مانيا أكثر من ١٠ جزيئات من السكر الأحادي وهذه المجموعة من السكريات تتميز بأنها شحيحة أو

عديمة الذوبان فى الماء أو الكحول أو تكون محاليل غروية فى الماء الساخن مثل
النشا - الجليكوجين والسليولوز .

وتقسم السكريات العديدة إلى عدة أقسام تبعاً لتركيبها الكيميائى أو لمصدرها
الطبيعى .

أولاً : السكريات الأحادية Monosaccharides

السكريات الأحادية هى أبسط وحدة بنائية فى المواد الكربوهيدراتية ولا تقبل
التحليل المائى لأبسط منها وفى تسميتها ينتهى اسم السكر بالمقطع (ose -) مثل
الجلوكوز Glucose - المانوز Mannose - زيلوز Xylose - أرابينوز
Arabinose .

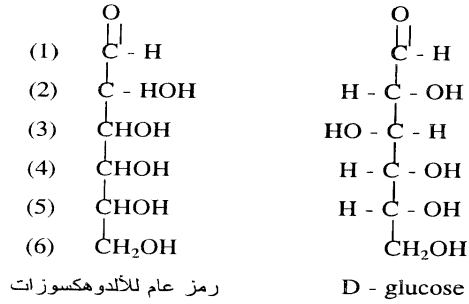
وتقسم السكريات الأحادية تبعاً لعدد ذرات الكربون فى جزيئاتها كما سبق
ذكره فإذا كانت الدهيدية يطلق عليها Aldo أو كيتونية فيضاف المقطع Keto قبل
إسم السكر مثال : Aldotriose , Ketotriose والأسماء الشائعة للكيتوزات فإنها
تتكون عن طريق إدخال المقطع Ulose فى نهاية إسم السكر بدلاً من Ose فيقال
Hexulose , Pentulose , Heptulose للسكريات التى تحتوى على عدد ذرات
كربون ٥ ، ٦ ، ٧ على التوالى . كما أن السكريات الأحادية تقسم على حسب وضع
مجموعة الـ OH - الموجودة على ذرة الكربون المجاورة لمجموعة الكحول الأولى
على يمين أو يسار مجموعة الكحول الأول .
كما سيأتى ذكره خلال مناقشتنا للبناء الكيميائى للسكريات الأحادية .

أ - البناء الكيميائى للسكريات الأحادية :

تتشارك السكريات الأحادية جميعاً فى إحتوائها على نوع وعدد واحد من
العناصر (كربون - أيدروجين - أكسجين) وفى إتصال ذرات الكربون ببعضها

فى الجزئ ولذلك فإنها تشترك جميعا فى الرمز الجزئى الذى يبين عدد ونوع كل الذرات فى الجزئ وكذلك الرمز البنائى الذى يبين كيفية إتصال جميع ذرات العناصر ببعضها فى الجزئ .

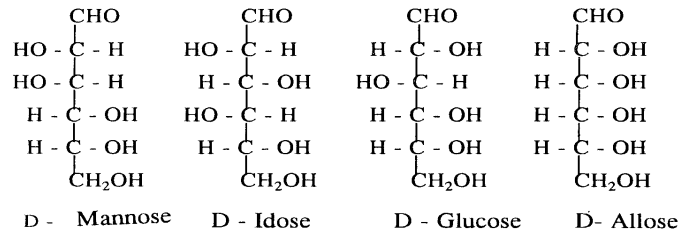
وتختلف السكريات الأحادية فيما بينها فى كيفية ترتيب وتوزيع الذرات أو المجاميع حول ذرات الكربون المتصلة ببعضها أو ما يعبر عنه بالتوزيع الفراغى وتبعاً لذلك توجد ذرات كربون غير متناسقة بالجزئ وهذا ما يعبر عنه بالتشابه الضوئى حيث تشترك بعض السكريات فى تركيبها الكيماوى وتفاعلاتها الكيماوية ولكنها تختلف فى بعض الخواص مثل سرعة تفاعلاتها وإتجاه ومقدار تحويلها للضوء المستقطب ولتوضيح الإختلاف بين البناء الكيماوى والتوزيع الفراغى حول ذرة الكربون تعطى كل ذرة كربون رقم يدل على موضعها فى السلسلة الكربونية بحيث تأخذ الذرة الأولى رقم (١) ثم يلاحظ إختلاف فى توزيع الذرات والمجاميع الفعالة حول ذرات الكربون كما فى الرموز التالية :



D - glucose

ب - التشابه الضوئي للسكريات _ Optical isomerism of sugars

إذا نظرنا للسكريات الأحادية سنجد أنه يوجد ١٦ سكر يشتركون في الرمز الجزيئي $C_6H_{12}O_6$ والرمز البنائي الخاص بها يحتوى على أربع ذرات كربون غير متماثلة وتختلف هذه السكريات فيما بينها في التوزيع الفراغى للذرات حول ذرة الكربون . ومن هذه السكريات سكر الجلوكوز والمانوز والجلولوز والأيدوز والشكل التالى يبين التوزيع الفراغى لبعض السكريات الأحادية السداسية .



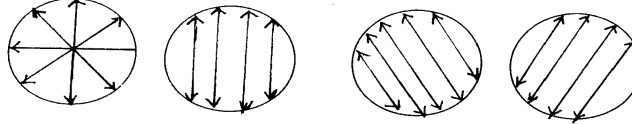
ويطلق على أى سكرين لهما نفس الوزن الجزيئى والاختلاف فقط فى توزيع مجموعات الهيدروكسيل وذرات الهيدروجين فى الفراغ حول ذرات الكربون الغير متماثلة بالإصطلاح الداياستيريوازميرات Diastereoisomers فمثلا سكر الجلوكوز أو المانوز أو الألووز وأى سكر آخر من السكريات الخمسة عشر المشابهة له يطلق عليهم داي استريوايزومير وهناك تشابه كبير بين هذه المشابهات فى الخواص الكيميائية والتباين يكون واضحا فى الخواص الطبيعية مثل درجة الإنصهار والدوران الضوئى .

من المناقشة السابقة أصبح واضحا لابد من إلقاء الضوء على ماهية الضوء المستقطب وكيفية الحصول عليه وكذلك على ذرات الكربون الغير متماثلة والمركبات النشطة ضوئيا ٠٠٠٠٠ إلخ .

ماهو الضوء المستقطب ؟

إذا اعتبرنا أن الضوء العادي عبارة عن موجات Waves فإن هذه الموجات تتردد عموديا إلى أعلى وإلى أسفل خط إنتشار الضوء . ولكن هذا التردد يتم بمستويات لا نهائية تمر جميعها بخط إنتشار الضوء . ولكن في الضوء المستقطب تتردد الموجات الضوئية في مستوى واحد فقط (وليست في مستويات لا نهائية) يمر أيضا بخط إنتشار الضوء وتختلفى المستويات الأخرى لإنتشار الضوء .

ويتم تحويل الضوء العادي إلى الضوء المستقطب بواسطة منشور نيكول وهو بلورة من كربونات الكالسيوم . وهناك جهاز يمكن بمقتضاه تحويل الضوء العادي إلى ضوء مستقطب ثم قياس مدى إنحراف الضوء المستقطب بتأثير مادة ما ويسمى هذا الجهاز البولاريميتر Polarimeter .



Ordinary light
waves vibrating
in all directions

Plane polarised
light

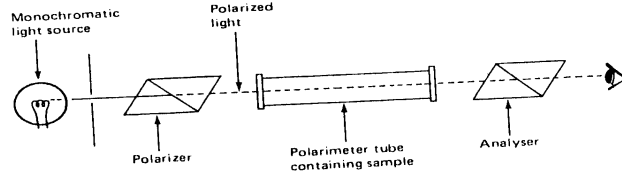
Plane rotated
to the left

Plane rotated
to the right

الدوران إلى اليمين الدوران إلى اليسار ضوء مستقطب ضوء عادي

ويتم قياس درجة التحويل الضوئي للضوء المستقطب بما يعرف بدرجة التحويل الضوئي النوعي Specific rotation كما في المعادلة التالية :

$$(\alpha)_D^T = \frac{\alpha \text{ observed}}{L \times C}$$



The essential features of a polarimeter

شكل توضيحي للبولاريميتر

حيث : $(\alpha)_D^T$ هي درجة التحويل الضوئي النوعي مقدرة على درجة حرارة t ويستخدم فيها ضوء الصوديوم الذي طول موجته 5893 \AA .

$\alpha_{obs} =$ درجة التحويل الضوئي المشاهد من خلال جهاز البولاريميتر
 $L =$ طول الأنبوبة بالمحلول المراد قياس درجة التحويل الضوئي له بالديسيمتر .

$C =$ تركيز المادة بالجرام / المليلتر .

وتختلف قيمة $(\alpha)_D^T$ باختلاف المذيب المستخدم ولذلك يلزم ذكر المذيب المستخدم . فإذا سقط شعاع من الضوء المستقطب على مادة ما ولم يسبب أي إنحراف يمينا أو يسارا تسمى هذه المادة بأنها مادة غير نشطة ضوئيا .

وإذا سقط شعاع الضوء المستقطب على المادة وسبب إنحرافها يمينا أو يسارا تسمى بأنها نشطة ضوئيا **Optically active** فإذا كان إنحراف الضوء المستقطب إلى اليمين (في اتجاه عقارب الساعة) فتسمى المادة **dextro rotatory** ويرمز لها بالعلامة (+) وإذا كانت المادة تؤدي إلى إنحراف الضوء المستقطب إلى اليسار

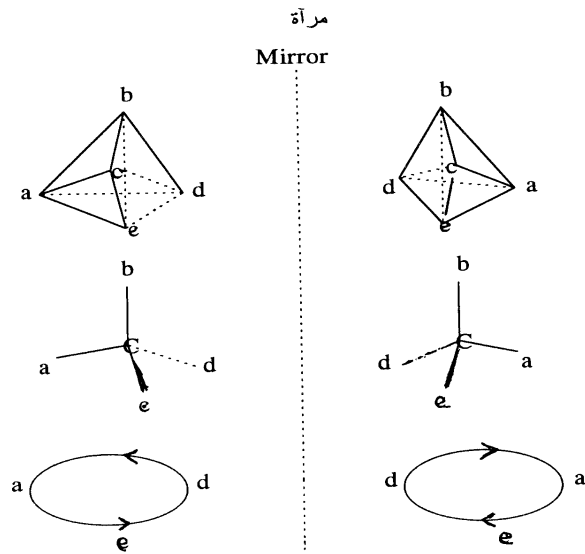
(عكس إتجاه عقارب الساعة) فتسمى المادة *Laevo rotatory* ويرمز لها بالعلامة (-) . أما مقدار الإنحراف يمينا أو شمالا فيمكن معرفته من جهاز البولاريميتر .

إكتشاف المشابهات الضوئية

أول من أشار إلى النشاط الضوئي لبعض المركبات كان عالم الطبيعة الفرنسي *Jean Baptiste* عام ١٨١٥ . وفي عام ١٨٤٨ وجد باستير في فرنسا أن طرطرات الصوديوم والأمونيوم غير النشطة ضوئيا تتكون من نوعين من البلورات وكل نوع من هذه البلورات صورة مرآوية للأخرى . وقد إستطاع أن يفصل نوعي البلورات المختلفين عن بعضهما وسمى البلورات الأولى *right handed crystals* والأخرى *left handed crystals* وعند إذابة هذه البلورات في الماء وجد أن كل منها نشطة ضوئيا فالأولى تحول الضوء لليمين والأخرى تحول الضوء المستقطب لليسر بنفس الدرجة ونتيجة لأن التحويل الضوئي يظهر بعد الإذابة في الماء فقد فسر باستير ذلك على أن الجزيئات نفسها وليست البلورات هي المسؤلة عن التحويل الضوئي . وقد فسر ذلك أن الجزيئات الأولى هي صورة في المرآة للجزيئات الثانية (مثلها مثل البلورات الناتجة منها) وقد أوضح باستير أن نوعي الجزيئات الناتجة متشابهين في كل الخواص الطبيعية والكيميائية عدا التحويل الضوئي للضوء المستقطب .

وفي عام ١٨٧٤ إستطاع فانت هوف *Le Bel & Vant Hoff* أن يوضحا تلك الظاهرة على أساس أن ذرة الكربون لا بد وأن توجد في شكل هرم رباعي *Tetrahedral* وأن ذرة الكربون توجد في منتصف هذا الهرم وأن التكافؤات الأربعة مختلفة عن بعضها فلا بد أن ينشأ صورتين للمركب الواحد أحدهما صورة مرآة للأخرى كما يتضح في الرسم التالي . ومن الرسم يتضح أن الصورتين الناتجتين في هذه الحالة لا يمكن أن ينطبقا على بعضهما

not superimposable وتسمى الصورتان Enantiomers أحدهما يشار إليها (+) وهى التى تحول الضوء المستقطب لليمين والأخرى (-) التى تحول الضوء المستقطب لليسار . وقد أطلق على ذرة الكربون التى تختلف فى تكافوتها الأربعة ذرة كربون غير متماثلة Asymmetric carbon atom .

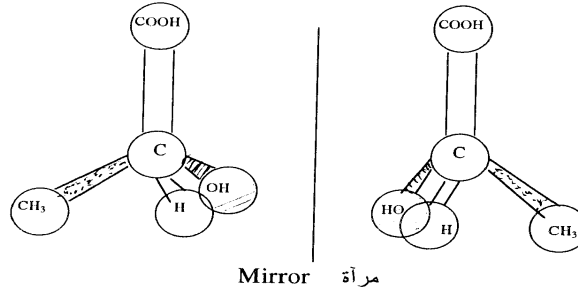


The asymmetric carbon atom offers two space models .

وفي عام ١٩٦٤ أطلق كل من Cahn Ingold مصطلح Chiral على المركبات التي لا تنطبق على صورتها في المرآة وبذلك يوجد Enantiomer وتكون نشطة ضوئياً .

ومما هو جدير بالذكر أن أول من أطلق مصطلح Chiral كان العالم اللورد كيلفن Kelvin سنة ١٨٩٣ ولكن كان يستعمل في أغراض أخرى والمركبات من نوع Achiral هي التي تنطبق على صورتها في المرآة وتكون غير نشطة ضوئياً. ومعظم المركبات التي من نوع Chiral (وليس كلها) تحتوى على Chiral center وهي ذرة كربون تختلف في تكافؤاتها الأربعة . كما أن معظم وليس كل الجزيئات المحتوية على Chiral center تكون من نوع Chiral .

وعموماً فإن الجزيئات العضوية التي لا يمكن أن يكون لها مستوى أو خط أو نقطة تماثل Plane or center of Symmetry تكون نشطة ضوئياً وتكون من النوع Chiral ويوضح الرمز التالي شكل حمض اللاكتيك Lactic وكيف أنه يحتوى على Chiral center كما أنه يحتوى على صورتين كل منهما مرآة للأخرى . أى أن لحمض اللاكتيك مشابهيين Enantiomer أحدهما يحول الضوء المستقطب لليمين (+) والأخر يحول الضوء المستقطب إلى اليسار (-) .



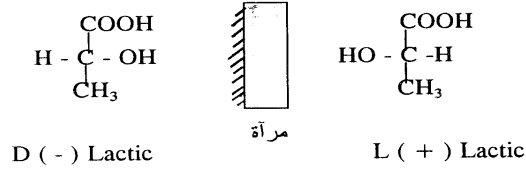
التوزيع النسبي للمركبات النشطة ضوئياً

١ - مركبات تحتوي على ذرة كربون واحدة غير متناسقة :

كان لابد من إيجاد وسيلة للتعبير عن كتابة التوزيع الفراغي للمركبات النشطة ضوئياً . ولذلك فقد إتخذ أميل فيشر سنة ١٨٥٢ - سنة ١٩١٢ رمز الجليسرالدهيد كأساس لتسمية باقى المركبات . ففي المركب (+) جليسرالدهيد أعطى التركيب I وسمى glyceraldehyde (+) D والمركب (-) جليسرالدهيد أعطى التركيب II وسمى glyceraldehyd (-) L .

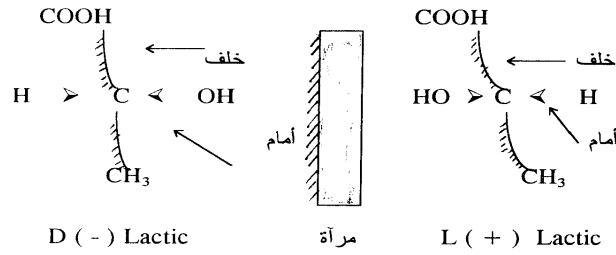


ويتضح من هذا أنه إذا كتب الرمز بحيث تكون ذرة الكربون الأكثر أكسدة إلى أعلى والأقل إلى أسفل فإذا كانت المجموعة Cl - , OH - , NH₂ - إلى اليمين أعطى المركب D وإذا كانت المجموعات لليساار أعطى المركب الرمز L وعلى ذلك يكتب حمض اللاكتيك كما يلي :



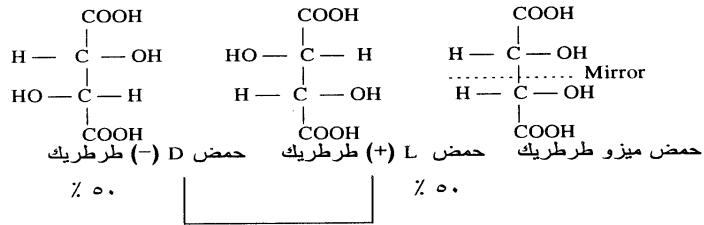
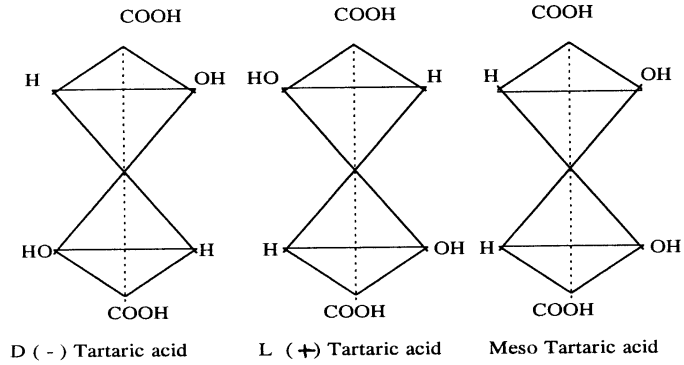
ويجب أن نذكر أن لا علاقة إطلاقاً بين D , L من ناحية وبين التحويل الضوئي (+) و (-) من ناحية أخرى . كما وضع فيشر نموذج لكتابة مثل هذه الرموز يسمى بإسم نموذج فيشر .

وهو عند كتابة هذه الرموز بالطريقة الرأسية يكون ذرتى الكربون الأعلى والأسفل من Chiral center أى الموجودتين فى الوضع الرأسى إلى الخلف قليلاً من Chiral center بينما تكون الذرات أو المجاميع الموجودة فى الوضع الأفقى إلى الأمام قليلاً من Chiral center ولذلك يمكن كتابة هذه الرموز كالتالى :



٢ - مركبات تحتوى على ذرتين كربون غير متناسقتين :

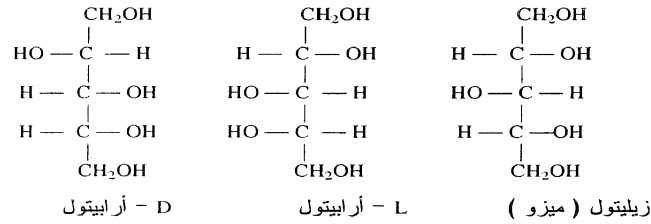
من الأمثلة على ذلك حمض الطرطريك Tartaric acid — COOH — CHOH - CHOH - COOH حيث أنه من المركبات التى تحتوى على ذرتى كربون غير متماثلتين وقد وجد باستير فى أبحاثه على حمض الطرطريك بأن هناك مخلوط راسيمى عديم الدورة ويمكن فصله إلى مكوناته (المشابه اليميني والمشابه اليسارى) كما أن هناك مشابه آخر عديم الدورة يعرف بإسم ميزو حمض الطرطريك Meso Tartaric acid وهناك مشابهيين أحدهما يمينى الدورة والآخر يسارى الدورة والرسوم التالية توضح الصور المختلفة للحمض :

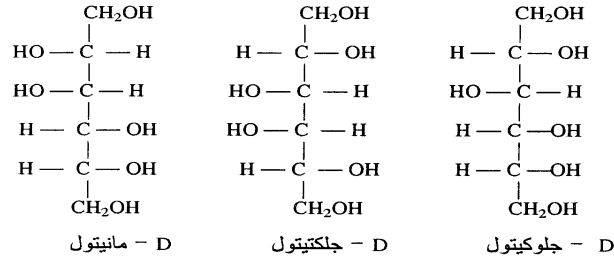


حمض الطرطريك الراسيمي

ومن الصيغ السابقة يلاحظ أن ذرتي الكربون الثانية والثالثة ذرات غير متماثلة كما أن الحمض اليميني صورة في المرآة للحمض اليساري ولذا فإنهما تمثلان المشابهين الدكسترو Dextro والليفو Levo والمخلوط المحتوى على كميتين متساويتين منهما له قوة دوران ضوئي تساوي صفر إذ أن أحد النوعين من الجزيئات يعادل أثر الآخر ويسمى المخلوط الناتج بالمخلوط الراسيمي . أما المركب الميزو

فليس مطابق لأى من المركبين اليميني أو اليسارى ولا هو صورة فى المرآة لأحدهما ولكن النصف العلوى فى الصورة له ترتيب فراغى مطابق للنصف العلوى من الصورة الدكسترو ولكنه أيضا صورة فى المرآة للنصف العلوى من الصورة ليفو وكذلك يحمل النصف السفلى فى الصورة ميزو نفس العلاقة للنصفين السفليين لكل من الدكسترو والليفو ولذا فإن المركب الميزو عبارة عن دياستريو - أيزومير Diastereoisomer لكل من المركبين اليميني واليسارى ويختلف عنهما فى الخواص الطبيعية ويتكون مركب الميزو نتيجة لحدوث تعادل داخلى Internal compensation ولا يمكن فصله إلى حامضين يمتى ويسارى لأنه جزئ واحد من الحامض ووزنه الجزيئى هو نفس الوزن الجزيئى لكل من الحامض اليميني أو اليسارى أما فى حالة المواد التى تحتوى على أكثر من ذرتى كربون غير متماثلتين فإن مشاكل الكيمياء الفراغية تزداد تعقيدا وعلى سبيل المثال فى الكحولات عديدة الهيدروكسيل التى يمكن الحصول عليها من إختزال السكريات الأحادية فمثلا D ارايبتول بإختزال D ارابينوز أما الزيليتول فليس له نشاط ضوئى لأن الجزئ متماثل بالنسبة للمستوى الأفقى الذى يمر خلال ذرة الكربون الوسطى ويمكن الحصول على D جلوكيتول ، مانيتول من الجلوكوز والمانوز على التوالى كما أن جلكتيتول الذى يتكون نتيجة لإختزال الجالاكتوز ليس له نشاط ضوئى لأن ترتيبه الفراغى ميزو وفيما يلى الرموز البنائية لهذه الكحولات:-





عدد المشابهات الضوئية

وجد أن عدد المشابهات الضوئية في السكريات الأحادية يعتمد على عدد ذرات الكربون الغير متناسقة في الجزيء وعلى تماثل أو إختلاف شطرى الجزيء:

١ - في حالة إختلاف تركيب شطرى أو طرفى الجزيء :

وجد أن عدد المشابهات الضوئية في هذه الحالة يساوى 2^n حيث ن عدد ذرات الكربون الغير متناسقة ويمكن تطبيق هذا القانون على الألدوزات عامة مثل الجلوكوز وما يشبهه من السكريات والكيروزات مثل الفركتوز وكذلك يمكن تطبيقه على الأحماض اليورونية والألدونية فمثلا جزيء الجلوكوز به ٤ ذرات كربون غير متماثلة يتكون عدد المشابهات الضوئية ١٦ مشابهاة .

٢ - في حالة المركبات التى يتماثل فيها شطرى الجزيء:

وجد أن عدد المشابهات في هذه الحالة يتوقف على وجود عدد فردى أو زوجى من ذرات الكربون الغير متناسقة ففى حالة وجود عدد فردى من ذرات الكربون فإن عدد المشابهات يساوى 2^{n-1} حيث ن تساوى عدد ذرات الكربون

الغير متماثلة وتطبق هذه الحالة على السكريات الكحولية المشتقة من البنتوزات . أما في حالة عدد زوجي من ذرات الكربون الغير متماثلة فعدد المشابهات

$$\frac{n}{(1 + 2^y)} \times \left(1 - \frac{n}{2^y} \right)$$

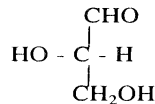
الضوئية يساوى

وتطبق هذه الحالة على السكريات الكحولية المشتقة من الألدوهكسوزات وكذلك على أحماض الأريك Aric المناسبة .

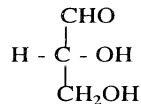
وتبعا للقوانين السابقة فإن الألدوهكسوز له ١٦ مشابهه (٢^٤) منهم ٨ فى الصورة (D) و ٨ فى الصورة L . أما فى حالة الألدوبنتوز فيوجد ٨ مشابهات (٢^٤) فى الصورة (D) وأربعة آخرين فى الصورة (L) . كذلك الألدوتتروز أربعة مشابهات اثنان فى الصورة (D) وإثنان آخرين فى الصورة (L) . أما الألدوتريوز فيوجد مشابهين فقط إحداهما فى الصورة D والآخر فى الصورة (L) وذلك كما فى الجلسرالدهيد .

الصور الفراغية للسكريات الأحادية: D , L Configuration

يعتبر المركب الدهيد الجليسرول اليميني (+) glyceraldehyde كمرجع للمركبات (D) والمركب الدهيد الجليسرول اليسارى (-) glyceraldehyde كمرجع للمركبات (L) .



L - glyceraldehyde



D - glyceraldehyde

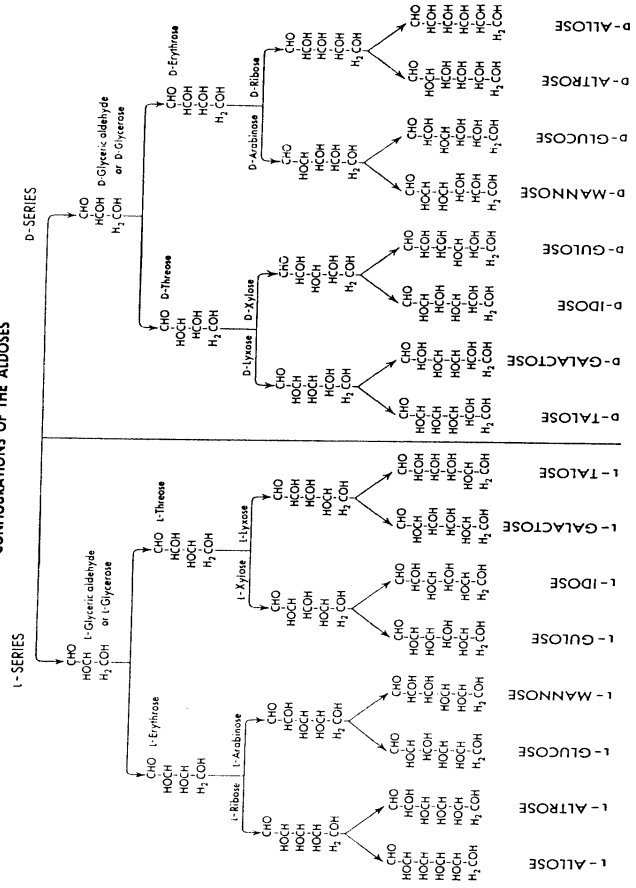
حيث تشير كلمة (D) إلى أن مجموعة OH التي تحملها ذرة الكربون الغير متماثلة في الجزئ تقع على اليمين بينما " L " تشير إلى أن مجموعة - OH التي تحملها ذرة الكربون الغير متماثلة تقع على اليسار .

وقد تمكن كلياني Kiliani من إيجاد علاقة بين السكريات الأحادية والمركب الدهيد الجليسرول اليميني واليسارى عن طريق سلسلة من التفاعلات تعرف باسم تخليق كلياني Kiliani synthesis حيث أنه بإستعمال هذا التفاعل يمكن بناء سلسلة من الألدوزات بزيادة ذرة كربون واحدة في كل مرة وتكون نتيجة هذه الزيادة ظهور ذرة كربون غير متماثلة جديدة .

وفيما يلي توضيح لكيفية إشتقاق السكريات من مجموعة D - Series من الجلسر الدهيد . وكذلك تشتق السكريات من مجموعة (L) من الجلسر الدهيد في الوضع (L) . من الجدول التالي يتضح أن السكريات من مجموعة (D) (أو (L) هي التي لها تركيب مشابه للجلسر الدهيد (D) أو (L) وذلك بالنسب للوضع بمجموعة الأيدروكسيل قبل الأخيرة إلى اليمين (D) أو اليسار (L) .

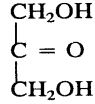
ويلاحظ أيضا أنه كلما أضيفت ذرة كربون غير متماثلة فإنه يتكون مشابهان فراغيان أى زوج من السكريات يختافان فقط في وضع مجموعة الأيدروكسيل التالية لمجموعة الأدهيد وتعرف هذه المشابهات بالمصطلح epimers فمثلا الجلوكوز والمانوز يعتبران Epimers وكذلك الزيلوز واللكسوز - والجلكتوز والتالوز .

CONFIGURATIONS OF THE ALDOSES



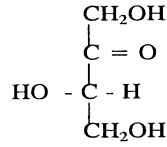
علاقة السكريات الكيتونية ببعضها .

أول فرد في هذه المجموعة هو ثنائي هيدروكسي أسيتون وهو المشابه للجلسرالدهيد ونظرا لعدم وجود ذرة كربون غير متناسقة في الجزئ فهو غير نشط ضوئيا .

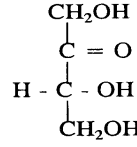


Di hydroxy acetone

السكريات الكيتونية المحتوية على ٤ ذرات كربون في الجزئ Ketotetroses يحتوى جزئ كل فرد منها على ذرة كربون غير متناسقة فيكون عدد المشابهات $2^2 = 4$ إحداهما في الصورة D والأخر في الصورة (L) .

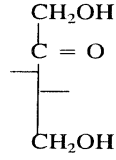


L - Erythrulose
or L - threulose

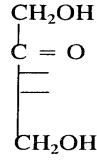


D - Erythrulose
or D - Threulose

أما السكريات الكيتونية المحتوية على ٥ ذرات كربون Ketopentoses فيحتوى كل فرد منها على ذرتي كربون غير متناسقتين فتكون عدد من المشابهات $2^2 = 4$ فيوجد منها سكرين كل منهما له صورته D , L

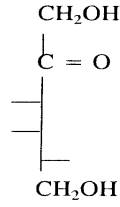


D - Xylulose (or D- Lyxulose)

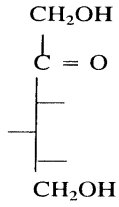


D - Ribulose

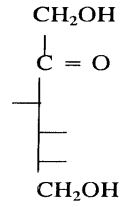
السكريات الكيتونية السداسية Ketohexoses يحتوي كل فرد منها على ثلاثة ذرات كربون غير متناسقة فيكون عدد المشابهات $2^3 = 8$ أربعة أفراد منه في الصورة D - والأربعة الأخرى في الصورة (L)



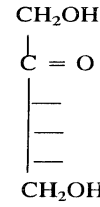
D - Tagatose



D- Sorbose



D - Fructose



D - Allulose

علاقة السكريات الألدهيدية بالكيتونية

سبق أن ذكرنا أن كل زوج من السكريات الألدهيدية المختلفة فقط في التوزيع حول ذرة الكربون الثانية يعتبر Epimers ويقابل هذا الزوج من السكريات الألدهيدية سكر كيتوني واحد يختلف عنها في التوزيع حول ذرة الكربون الأولى والثانية فمثل هذه المجموعة (من ثلاث السكريات) تعطى نفس الأوسازون.

فيمكن بذلك ترتيب السكريات الكيتونية والألدهيدية السداسية في ٤ مجموعات لتعطى نفس الأوسازون.

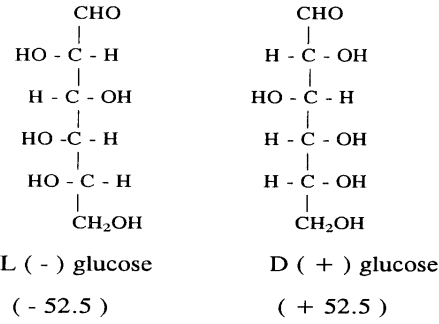
(أ) - المانوز والجلوكوز والفركتوز .

- (ب) - الجالاكتوز والتالوز والتاجاتوز .
 (ج) - الجلوز والأيدوز والسريوز .
 (د) - الألويز والأنتروز والألولوز .

يلاحظ نفس الظاهرة في حالة السكريات الخماسية حيث أن لكل زوج من السكريات الخماسية الـ epimers يوجد سكر خماسي كيتوني يعطى نفس الأوسازون .

خواص المشابهات الضوئية (الأنتيومورفات) Enantiomorphos

يطلق على المشابهين الضوئيين اليميني Dextro واليساري Levo لمادة ما أسماء مختلفة منها المتضادان الضوئيان Optical antipods أو الأنتيومورفات Enantiomorphos فهم يتفقان أو يتشابهان تشابها كبيرا في الخواص الطبيعية والكيميائية ولكنهما يختلفان عادة في الخواص البيولوجية ومن أمثلة ذلك (D) جلوكوز ، (L) جلوكوز



١ - الخواص البيولوجية :

لتوضيح الاختلاف في الخواص البيولوجية بين المتشابهين يمكن أن نذكر أن نوعا معينا من البكتريا قد يسبب تخمر الشكل اليميني لمركب ما ولا يؤثر إطلاقا على المشابه اليسارى كما أنه لوحظ في العقاقير الطبية أن أحد المشابهات الضونية لمركب ما قد يكون ذا نشاط فسيولوجى كبير فى حين أن المشابه الأخر تكون قليلة أو عديمة التأثير مثال ذلك أن مادة L (-) ثيروكسين وهى المادة النشطة التى تفرزها الغدة الدرقية تتميز بنشاط فسيولوجى يفوق عدة مرات نشاط المشابه اليميني.

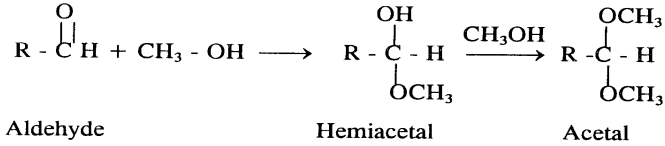
٢ - الخواص الطبيعية والكيميائية :

يتميز المشابهين الضونيين بأن لهما نفس الخواص الكيميائية فى معظم تفاعلاتهما إلا أنه لوحظ أن هناك إختلاف فى السرعة التى يتفاعل بها كل منهما مع مواد أخرى نشطة ضونيا لتكوين الدياستريوايزوميرات Diastereoisomers ويتميز المشابهات الضونية بأن لها نفس الخواص الطبيعية (درجة الإصهار - درجة الغليان - درجة الذوبان) ولا يختلفان عن بعضهما إلا فى إتجاه تدويرهما لمستوى الضوء المستقطب مع العلم بأن الإختلاف ينصب فقط على الإتجاه إذ أن القيمة العددية للدوران الضونى النوعى لكل منهما واحد فى الحالتين (فى حالة المركبات المحتوية على ذرة واحدة غير متماثلة .

التركيب الحلقى للسكريات: Ring structure of sugars

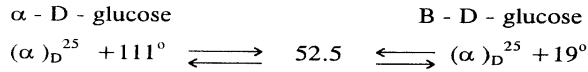
وجدت بعض الإعتراضات على وجود السكريات الأحادية (الوحدات البنائية للكربوهيدرات) فى صورة سلسلة مفتوحة مستقيمة وبالتالى على وجود أن مجموعة الألدريد حرة تماما فى جزئ السكر كما لوحظ هذه السكريات لا تعطى بعض التفاعلات المميزة للألدهيدات والكيتونات كما أن لها خواص لا يفسرها البناء المفتوح ومن هذه الخواص :

- ١ - الجلوكوز وبعض السكريات الألدهيدية الأخرى لا تعطى بعض التفاعلات المميزة لمجموعة الألدهيد مثل إختبار شف .
- ٢ - الجلوكوز خماسى الخلات Glucose penta - acetate لا يتفاعل مع هيدروكسيل الأمين مما يبين أن مجموعة الألدهيد مختفية وليست فى صورة حرة تسمح بالتفاعل .
- ٣ - ووجد كذلك أنه عند تسخين الألدوزلت مثل سكر الجلوكوز مع كحول الميثايل اللامانى وفى وجود حمض يد كل methanolic HCl فإن جزئ واحد من كحول الميثايل يتفاعل مع الطرف الألدهيدى لتكوين الأسيثال Methyl glucoside علما بأنه تتفاعل مجموعة الألدهيد مع جزئين من كحول الميثايل لتكوين الأسيثال



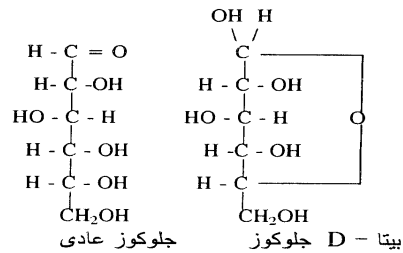
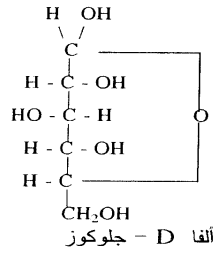
- وهذا يؤيد أن مجموعة الألدهيد فى سكر مثل الجلوكوز توجد فى صورة هيمى أسيثال وليست فى صورة حرة
- ٤ - ظاهرة الـ Mutarotation : عند إذابة سكر أحادى فى الماء فإن درجة الدوران الضوئى لهذا المحلول تتغير تدريجيا حتى تصل إلى قيمة ثابتة . (Debrunfaut , 1846) فمثل محلول محضر حديثا من الجلوكوز له دوران ضوئى موجب + ١١١ ° تتغير تدريجيا إلى ٥٢,٥ ° ثم تثبت . هذا التغير فى الدوران الضوئى يطلق عليه ظاهرة الـ Mutarotation وهناك صورة أخرى مشابهة للجلوكوز لها دوران ضوئى نوعى + ١٩ ° - أطلق عليها بيتا جلوكوز - أما الجلوكوز ذات التحويل الضوئى العالى (+)

١١١ °) فأطلق عليه إسم الفا جلوكوز - وترجع ظاهرة الـ mutarotation إلى تحول ألفا جلوكوز جزئيا إلى بيتا جلوكوز والعكس حيث تحدث حالة إتزان بين المشابهين يتوقف عليها درجة التحويل الضوئي النهائية وعند حدوث الـ mutarotation قد يتحول أحد المشابهين إلى الصورة acyclic وذلك كمركب وسطي .



٥ - أثبت أيضا تحليل الأشعة السينية X - ray وجود السكريات الأحادية في التركيب الحلقى وأثبت أيضا حجم الحلقة .

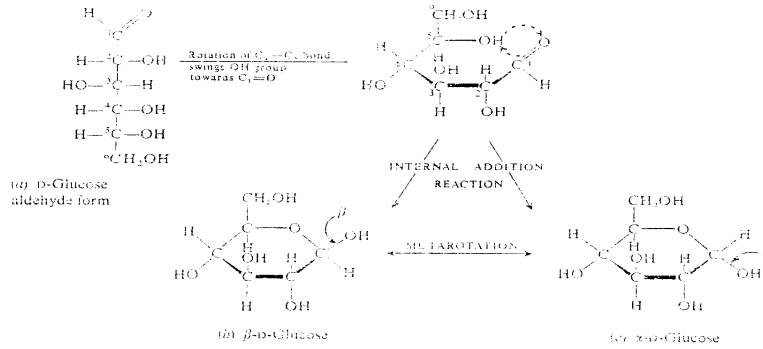
كل هذه الدلائل السابقة تؤيد أن السكريات لا توجد على صورة سلسلة مستقيمة مفتوحة ولكنها توجد على صورة حلقيية نتيجة إنتقال ذرة أيدروجين من مجموعة الأيدروكسيل على ذرة الكربون رقم ٤ أو ٥ إلى مجموعة الألكهيد أو الكيتون لتكوين هيمى أسيتال داخلى ونتيجة لأنتقال ذرة الأيدروجين تتحول ذرة الكربون الأولى إلى ذرة كربون غير متماثلة لها مشابهان ضوئيان أحدهما الصورة ألفا والآخر الصورة بيتا وكمية ضئيلة من التركيب المفتوح .



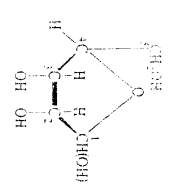
ويلاحظ أن الدوران النوعي للمخلوط المتزن لا يمثل متوسط الدوران النوعي للصورتين (β , α) لأن هاتين الصورتين لا تعتبر أحدهما صورة الأخرى في المرآة كما أن الصورة الأدهيدية هي الفعالة وعند تفاعلها فإن الهيمى أسيال (الصورة الحلقية) يتحول إلى الصورة الأدهيدية نظر لحدوث إضطراب فى الإتزان ومن المتبع عادة إستعمال الصورة الأدهيدية فى التفاعلات الكيميائية .

تكوين الحلقة وأنواعها :

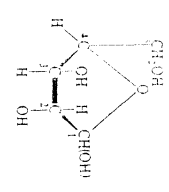
تتكون الحلقة فى السكريات الأحادية نتيجة إرتباط المجموعة الأدهيدية مع مجموعة أيدروكسيل على ذرة الكربون الرابعة فنتكون حلقة خماسية تتكون من ٤ ذرات كربون وذرة أكسجين مثل المركب الحلقى فوران **Furan** ولذلك سميت الحلقة فيرانوز **Furanose** وقد يحدث الإرتباط بين مجموعة الأدهيد على ذرة الكربون الخامسة فنتكون حلقة سداسية تتكون من ٥ ذرات كربون وذرة أكسجين مثل المركب الحلقى بيران **Pyran** ولذلك سميت الحلقة بيرانوز **Pyranose** والأشكال التالية توضح كيفية تكوين الحلقة فى السكريات الأدهيدية والكيٲونية (مثل الفركتوز).



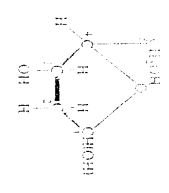
The structure of D-glucose ((a) The straight chain form. The pyranose ring forms (b) and (c) result from this by an internal addition reaction)



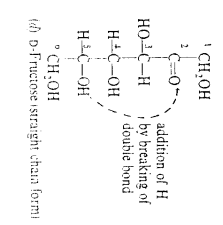
(a) α -Ribose



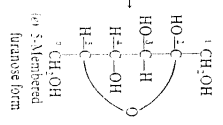
(b) β -Xylose



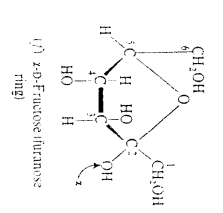
(c) 2-Deoxy-D-ribose



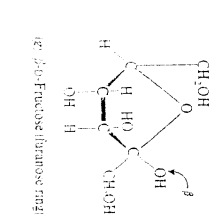
(d) D-Fructose (straight chain form)



(e) 5-Membered furanose form



(f) α -D-Fructose (furanose ring)



(g) β -D-Fructose (furanose ring)

Examples of furanose (5-membered) ring structures for mono-saccharides

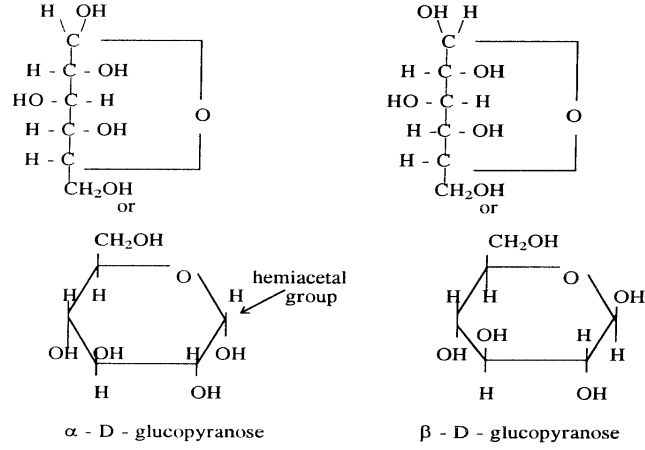
تأثير التركيب الحلقي على التشابه الضوئي :

نتيجة لتكوين الحلقة في جزئ السكر فإنه تتحول مجموعة الكربونيل سواء في السكريات الألدهيدية أو الكيتونية إلى مجموعة هيمي أسيتال داخلي مع ظهور ذرة كربون غير متناظرة Asymmetric ويتكون مشابهان جديدان ويطلق على هذه المشابهات بإصطلاح Anomers أما ذرة الكربون التي أصبحت غير متناظرة فتعرف بذرة الكربون الأنوميرية Anomeric carbon atom والمشابهان الناتجان من التركيب الحلقي يختلفان في وضع مجموعة الـ (OH -) فإذا كانت مجموعة الهيدروكسيل في إتجاه الحلقة سمي بالمشابه ألفا أما إذا كانت مجموعة الهيدروكسيل في إتجاه مخالف للحلقة سمي (B) بيتا .

ويلاحظ هنا زيادة عدد المشابهات الضوئية ففي حالة سكر الجلوكوز له $2^n = 2^6 = 32$ أي تفسيرهم كالتالي : ستة عشر مشابهه الفا وستة عشر مشابهه بيتا .

المشابهه " الفا " : يرمز له بوضع مجموعة الـ (OH -) على ذرة كربون الهيمي أسيتال متجه إلى اليمين أما في حالة الرمز الحلقي فتكون الـ (OH -) في مجموعة الهيمي أسيتال إلى أسفل وذلك في السكريات التي تتبع المجموعة (D) والسكريات التي تتبع المجموعة (L) فإن المشابهه الفا يرمز له بوضع مجموعة الـ (OH -) في مجموعة الهيمي أسيتال في اليسار أما في حالة التركيب الحلقي فتوضع مجموعة الـ OH إلى أعلى .

المشابهه " بيتا " : يرمز له بوضع مجموعة الـ " OH " - الخاصة بمجموعة الهيمي أسيتال إلى اليسار وفي الرمز الحلقي فتكون وضعها إلى أعلى وذلك في المشابهات (D) أما في المشابهات (L) فيكون وضع مجموعة الـ - OH الخاصة بالهيمي أسيتال متجه إلى اليمين أما في الرمز الحلقي فيكون وضعها إلى أسفل .



إثبات التركيب الكيماوى للأندوزات

لمعرفة التركيب الكيماوى لأى سكر لابد من إجراء تحليل وصفى لمعرفة نوع العناصر ثم تحليل كمي لمعرفة عدد العناصر وتعيين الرمز الجزيئى . يلى ذلك إجراء بعض التحليلات الكيماوية لمعرفة نوع وعدد المجاميع الفعالة فى الجزيئ .

والتركيب البنائى للسكريات الأحادية يوضح إحتوائها مجموعة الكيتونية أو كيتونية فعالة بجانب مجاميع أيدروكسيل فى صورة كحول أول أو ثانى .

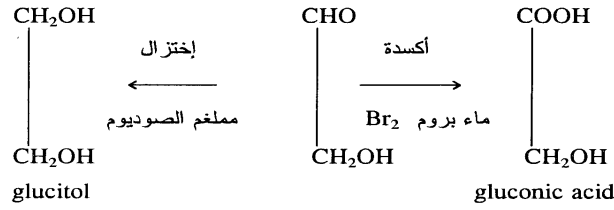
وسوف ندرس إثبات التركيب الكيماوى لسكر الجلوكوز كمثال للسكريات الأحادية الألدهيدية وسكر الفركتوز كمثال للسكريات الأحادية الكيتونية .

أولاً : الرمز الأولى والرمز الجزيئي

تدل نتائج التحليل الكمي لمكونات الجلوكوز على وجود الكربون بنسبة ٤٠ ٪ وأيدروجين بنسبة ٦,٧ ٪ والأكسجين بنسبة ٥٣,٣ ٪ وهذا يثبت أن الجلوكوز رمزه التجريبي CH_2O وتقدير الوزن الجزيئي للجلوكوز بطريقة تقدير الأرتفاع في درجة الغليان أو الإخفاض في درجة التجمد وجد أن وزنه الجزيئي ١٨٠ وهذا الوزن يعادل ستة أمثال الوزن الجزيئي التجريبي وبهذا يعتبر الرمز الجزيئي للجلوكوز $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

ثانياً : إثبات وجود المجموعة الألدهيدية :

١ - من معلوماتنا السابقة أن مجموعة الألدهيد بالأكسدة تتحول إلى حامض وبالإختزال تعطى كحول .



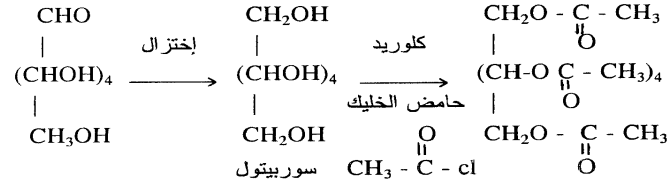
٢ - وجد أن سكر الجلوكوز يختزل فهلنج وبنديكت ويتفاعل مع الهيدروكسيل أمين ويعطى أكسيم .

٣ - التفاعل مع الفيناييل هيدرازين تعطى فيناييل هيدرازون كمركب أولى
 $\text{glucose} + \text{phenyl hydrazine} \rightarrow \text{glucose phenyl hydrazone}$

وكل ما سبق يثبت أن الجلوكوز يحتوى على مجموعة الدهيد .

ثالثًا : إثبات وجود مجموعات الأيدروكسيل الثانوية

يتم ذلك عن طريق تكوين أستر الخلات

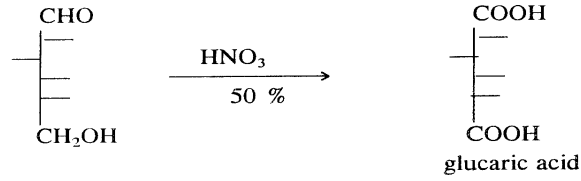


سداسي خلات السوربيتول

وهذا يثبت وجود خمسة مجاميع كحولية وأن كل ذرة كربون تحمل مجموعة أيدروكسيل واحدة .

رابعًا: إثبات وجود مجموعة الكحول الأول

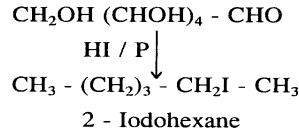
يتم ذلك بإجراء الأوكسدة بالمؤكسدات القوية مثل حامض النيتريك Nitric acid



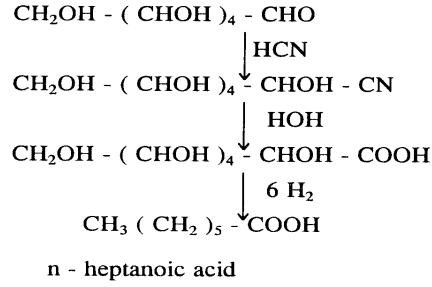
حيث يعطى الجلوكوز بالأوكسدة حامض السكاريك الذي به مجموعتي كربونيل على كل من ذرتي الكربون التي توجد في طرفي الجزئ .

خامسا : إثبات عدم تشعب السلسلة الكربونية ووجود مجموعة الألاهيد

- ١ - عند إختزال الجلوكوز بواسطة حامض الهيدروبيوديك يعطى ٢ -
ايودوهكسان وهذا يثبت أن الجلوكوز يوجد فى صورة سلسلة مستقيمة
وليست متفرعة

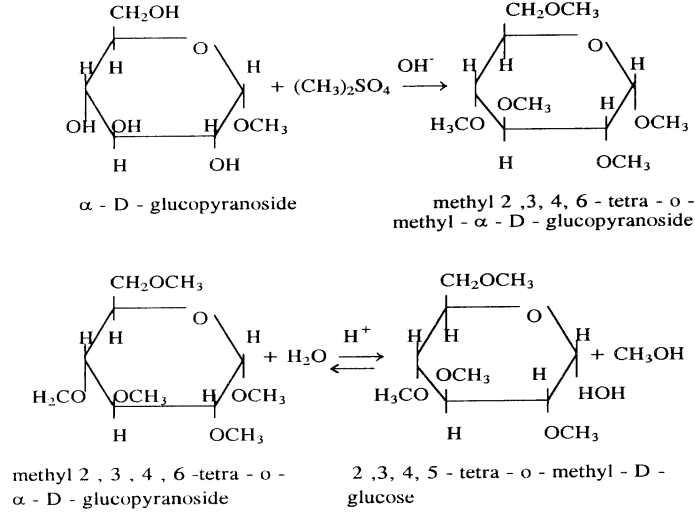


- ٢ - بتكوين نتريل الجلوكوز وتحليله مانيا يعطى حمض عضوى به سبع ذرات
كربون وعند إختزاله يتحول إلى حمض هيبتانويك وهذا التفاعل يثبت أن
مجموعة الكربونيل بالجلوكوز عبارة عن مجموعة الدهيد طرفية .



سادسا : بمعاملة الجلوكوز بواسطة يوديد الميثايل فى وسط قلوئى أو بواسطة
كبريتات الميثيل فى وسط قلوئى يتكون مركب pentamethyl glucose وبتحليله
مانيا نجد أن مجموعة الميثيل بذرة الكربون الأولى غير ثابتة ولكن باقى مجاميع
الميثيل بذرات الكربون رقم ٢ ، ٣ ، ٤ ، ٦ ثابتة ولا تتأثر بالتحليل المانى وهذا

يثبت وجود مجموعة الدهيد بالطرف ووجود أربع مجاميع هيدروكسيل بذرات الكربون ٢ ، ٣ ، ٤ ، ٦ ويثبت أيضا أن الجلوكوز يوجد في صورة حلقية وهي ما بين (١ ، ٥) أى في الصورة البيرافوزية كما في المعادلات التالية :



إثبات التركيب الكيماوى للكيتوزات

يجرى إتباع الخطوات التى أجريت في معرفة التركيب الكيماوى للسكريات الألدوزية إلا أنه يلزم معرفة المجموعة الكيتونية ويتم ذلك كالتالى :-

يتفاعل الفراكتوز مع هيدروكسيل أمين ، حمض هيدروسيانيك ، الفينيل هيدرازين وهذا يثبت وجود مجموعة كربونيل واحدة - فلقد وجد أن نتريل الفراكتوز

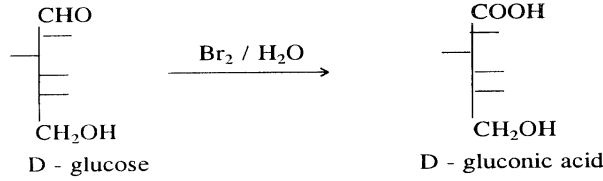
أولاً : تفاعلات مجموعة الكربونيل والمشتقات الناتجة منها

١ - الأكسدة : Oxidation

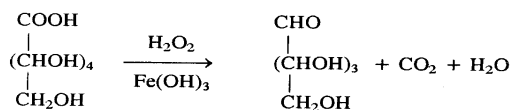
وجد أن نواتج الأكسدة تختلف حسب ظروف التفاعل - نواتج المادة المؤكسدة - تركيزها - درجة الحرارة - درجة الـ pH فقد تتحول الألدوزات إلى أحماض الدونية (أحادية القاعدية) أو أحماض سكارية (ثنائية القاعدية) أو إلى أحماض يورونية (أحادية القاعدية) .

أولاً : الأحماض الألدونية : Aldonic acids

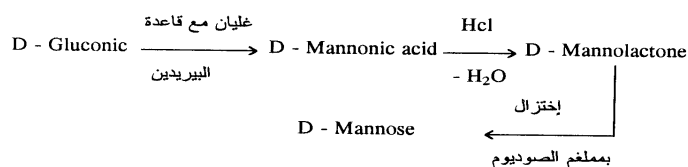
تتكون هذه الأحماض نتيجة أكسدة مجموعة الألدريد في جزئ السكر إلى مجموعة كربوكسيل وذلك بتأثير العوامل المؤكسدة الضعيفة مثل ماء البروم أو نترات الفضة النوشادرية أو محلول فهلنج وتشتق أسماء الأحماض الألدونية من السكريات باستبدال المقطع Ose بالمقطع Onic فمثلا الحامض الألدوني الناتج من سكر الجلكتوز galactose يسمى galactonic acid ويلاحظ أن المركبات الكيتونية تقاوم الأكسدة بماء البروم أو بالمؤكسدات الضعيفة .



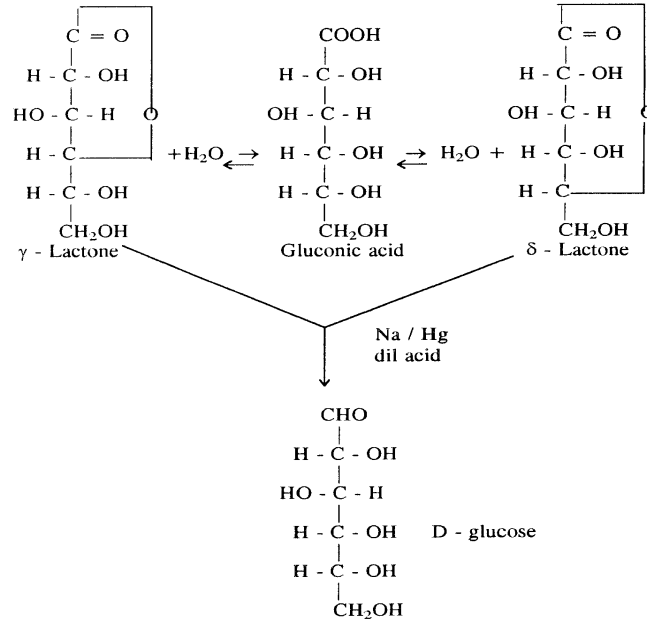
ومن أهم تفاعلات الأحماض الألدونية هو تأكسدها بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين في وجود أيروكسيد الحديد الغروي فيفقد مجموعة الكربوكسيل ويتكون سكر الدهيدى يقل ذرة كربون واحدة عن الحامض وبهذه الطريقة يمكن تحويل السكر السداسى إلى الخماسى والخماسى إلى رباعى كما فى المثال التالى :



ومن خواص هذه الأحماض أيضا تغير وضع مجموعة الـ (-OH) على ذرة الكربون المجاورة لمجموعة الكربوكسيل وذلك بتسخينها في المحاليل المائية لبعض القواعد مثل البيريدين أو الكينولين وبذلك يتحول حامض الجلوكونك إلى المانونك أو العكس ويستغل هذا التفاعل في تحويل السكر الألدوزي الأحادي إلى الأبرم المقابل له ويسمى هذا التفاعل بالأبمرة *epimerization*

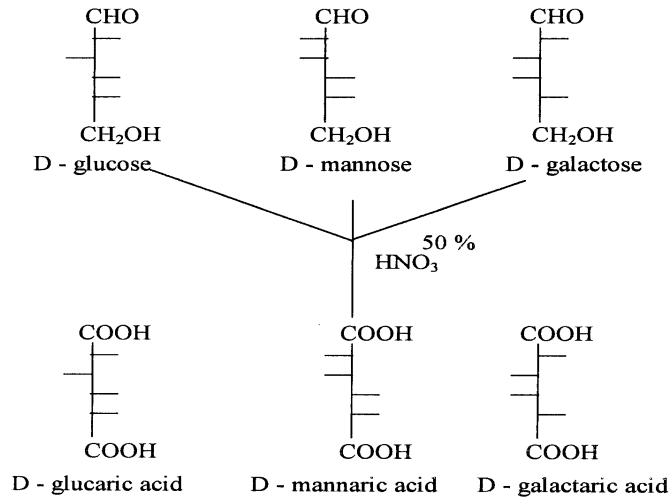


ومن خواص هذه الأحماض أيضا تكوين أستر داخلي يسمى اللاكتون *Lactone* - وذلك نتيجة ارتباط داخلي بين مجموعة الكربوكسيل ومجموعة الهيدروكسيل على ذرة الكربون الرابعة أو الخامسة فإذا كان الارتباط بين ذرة الكربون الرابعة يسمى جاما لاكتون γ - *Lactone* أما إذا كان الارتباط على ذرة الكربون الخامسة يسمى دلتا لاكتون δ - *Lactone* ويمكن إختزال اللاكتون بمملغم الصوديوم في وسط حامضي ضعيف فتتكون المجموعة الأدهيدية وبذلك يمكن تحويل اللاكتون إلى سكريات الدهيدية .



ثانياً : أحماض السكاريك Saccharic acids

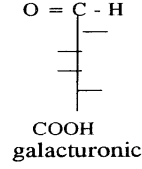
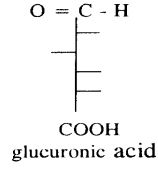
وفيها يتم أكسدة كل من مجموعتي الألاميد والكحول الأول في جزئ السكر وتحويلها إلى مجموعة كربوكسيل وذلك باستعمال مواد مؤكسدة متوسطة التركيز مثل حامض النيتريك ٥٠ ٪. وينتج أحماض سكرية ثنائية القاعدية ويشتق أسماء الأحماض السكرية من السكريات باستبدال المقطع (- ose) بالمقطع (- aric) فمثلاً الجلكتوز بأكسده بهذه الطريقة - الناتج يسمى galactaric acid



Uronic acid ثالثاً : الأحماض اليورونية

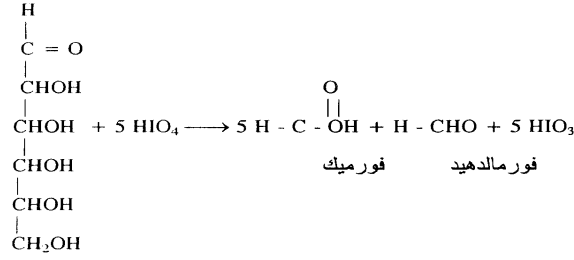
تتكون الأحماض اليورونية عند أكسدة مجموعة الكحول الأول الطرفية فقط في جزئ السكر إلى مجموعة كربوكسيل وعند إجراء هذا التحويل يجب ربط مجموعة الألدheid وذلك بتفاعلها مع كحول الميثايل لإعطاء مشتق الميثايل جلوكوسيد للمحافظة عليها ثم يعامل السكر بالبروم في وجود البريدين والصودا الكاوية فيتم أكسدة المجموعة الكحولية فقط - تشتق أسماء الأحماض اليورونية من السكريات

باستبدال المقطع Ose بالمقطع Uronic فمثلا الحامض اليوروني الناتج من الجلوكوز يسمى glucuronic acid والناتج من الجلكتوز يسمى galacturonic acid

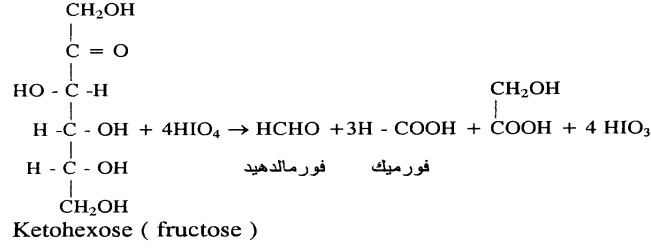


رابعا - الأوكسدة بفوق اليودات periodate oxidation

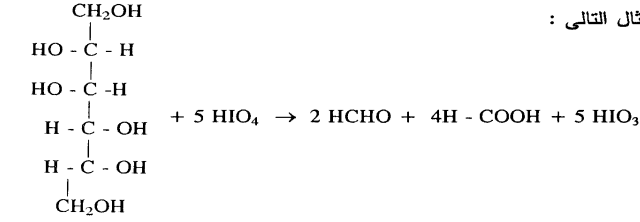
تتميز الأوكسدة بفوق اليودات بأنها متخصصة حيث تحدث فصم أو كسر الرابطة بين ذرات الكربون المتجاورة cleavage والحاملة لمجاميع أيروكسيل أو أيروكسيل أمينو أو كاربونيل وتتكون نواتج الأوكسدة : فورمالدهيد من الكحول الأول أو حامض فورميك من الكحول الثانوى وأمونيا من مجاميع الأمين - ويستخدم هذا التفاعل فى العديد من الإستخدامات سواء فى السكريات الأحادية أو العديدة - فمثلا يستخدم فى تحديد حجم الحلقة (بيرانوز - فيرانوز) - وكذلك فى تحديد وتقدير التركيب البنائى للمركبات الجليكوسيدية وكذلك فى دراسة طول السلسلة أو عدد وحدات السكريات الأحادية فى السكريات العديدة . ويتفاعل البيرايودات مع الجلوكوز وتستهلك ٥ جزيئات فوق اليودات وتنتج جزئى فورمالدهيد وخمس جزيئات حامض فورميك كما فى المثال التالى :-



بينما سكر الفراكٲوز (سكرات الكيتوهكسوزات) ينتج ١ مول فورمالدهيد، ٣ مول حامض الفورميك ، ١ مول من مركب مونو جليكوليك أسيد (Monoglycolic acid) ($\text{CH}_2\text{OH} - \text{COOH}$) كما في التفاعل التالي :



ولكن عند أكسدة المانيتول (Mannitol) بواسطة البيروأيدوات فإنه يستهلك ٥ مول بيروأيدوات وينتج ٢ مول فورمالهيد ، ٤ مول حامض فورميك كما في المثال التالي :



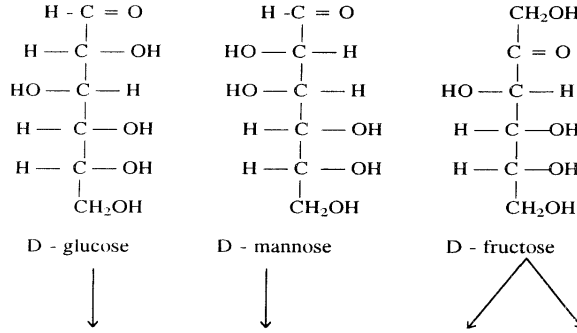
(مانيتول) Mannitol

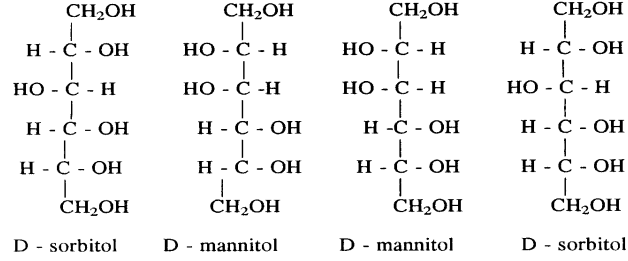
(٢) - إختزال السكرات الأحادية

تختزل السكرات الأحادية وتكون سكرات كحولية حيث تتحول المجموعة الألهيدية للألدوزات إلى كحول أول وتتحول المجموعة الكيتونية إلى كحول ثانوى

مع الإحتفاظ بالهيكل الكربوني للسكر ويشترك إسم السكر الكحولي من السكر بإستبدال المقطع Ose بالمقطع itol والأسم العام للسكر الكحولي المحتوى على ٦ ذرات كربون يسمى Hexitol والمحتوى على خمس ذرات كربون يسمى Pentitol وتتبع نفس القاعدة عند تسمية كل سكر كحولي فمثلا السكر الكحولي الناتج من الجلوكوز glucose يسمى glucitol (سوربيتول) ومانوز يعطى مانيتول بينما السكريات الكيتونية تعطى نوعين من السكريات الكحولية لأن مجموعة الكربونيل بإختزالها تعطى ذرة كربون غير متناظرة وتعطى بالتالى متشابهين ضوئيين فالفركتوز عند إختزاله يعطى سوربيتول ومانيتول .

والسكريات الكحولية من السهل بلورتها وتذوب بسرعة فى الماء ولها مذاق حلو وعلى سبيل المثال سكر السوربيتول المستخدم فى الأغراض الطبية للتقلية كبديل للسكر حيث أنه لا يؤثر على نسبة السكر فى الدم علاوة على أنه مادة طبيعية بخلاف السكرين الذى ثبت أن له بعض الأضرار الصحية فى حالة إستخدامه كبديل للسكر .





(٣) تأثير القلويات على السكريات

السكريات الأحادية حساسة جدا للقلويات ويعتمد التأثير على تركيز القوي ومدة التعرض له ووجود الحرارة ووجود المواد المؤكسدة ونوع السكر (الدهيدى أو كيتونى) .

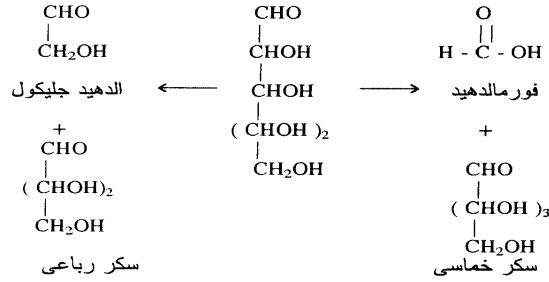
ويمكن تلخيص تأثير القلويات فى النقاط التالية :

أولا : عند إضافة كميات قليلة من القلوى (قلوى مخفف) يحدث:

أ - تأكسد للمجموعة الألدهيدية فى وجود أكسجين الهواء الجوى فينتج أحماض سكرية .

ب - تغير فى التركيب البنائى للسكر نتيجة إنتقال بعض الذرات من موضعها إلى موضع آخر فى الجزيئ وتتكون أنواع أخرى من السكريات لها نفس العدد من ذرات الكربون وتكون متشابهات فى المحلول . فمثلا تنتقل ذرة الهيدروجين من الكربون المجاور إلى أكسوجين الألدهيد أو الكيتون وتتكون مجموعة أيدروكسيل وكذلك رابطة زوجية بين ذرتى كربون متجاورتين .

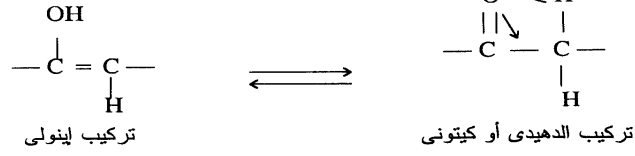
ثانيا : عند الظروف القياسية بزيادة تركيز القلوي يحدث كسر في الجزئ وتتكون مركبات ذات وزن جزئى صغير ففى حالة الألدوهكسوزات يحدث كسر ما بين ذرتى الكربون الأولى والثانية وينتج فورمالدهيد وسكر خماسى أو يحدث كسر ما بين ذرتى الكربون الثانية والثالثة ويتكون ألدهيد جليكول وسكر رباعى كما فى المعادلات :



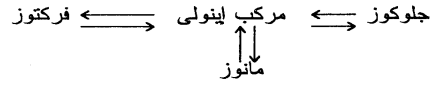
ومن أهم التغيرات السابقة هى التغيرات التى تحدث نتيجة لإنتقال بعض ذرات الأيدروجين من موضع إلى موضع آخر فى الجزئ ويحدث هذا الإنتقال فى المركبات التى تحتوى على مجموعة ألدهيد أو كيتون مجاورة لذرة كربون تحمل ذرة أيدروجين ويسمى هذا التغير بإسم ظاهرة لوبرى دى براين Lobry de Bruyne rearrangement أو بظاهرة التغير الإينولى (أنولة السكريات) .

ظاهرة لوبرى دى براين (التغير الإينولى)

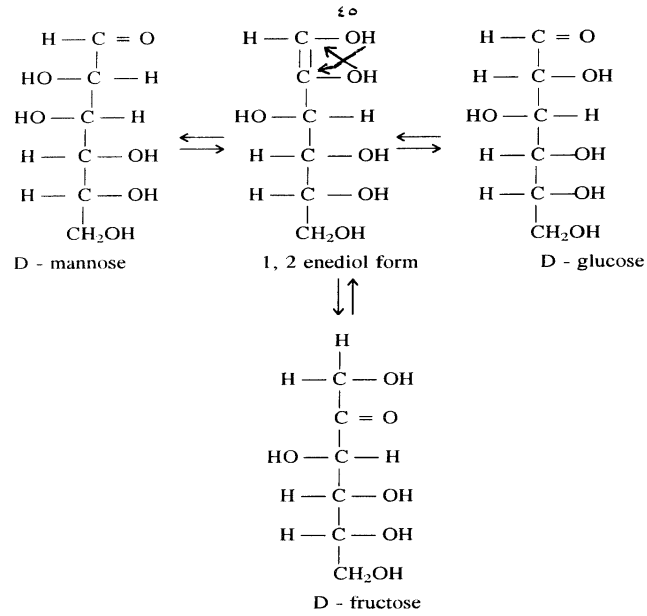
كما أوضحنا هى عبارة عن إنتقال ذرة ايدروجين من ذرة الكربون إلى مجموعة كربونيل مجاورة لها والمركب الناتج يأخذ شكل Enol



وتحدث هذه الظاهرة فى السكريات وهى مهمة جدا حيث أفادت فى تخليق سكرات جديدة كما أنها أظهرت وجود علاقة بين السكريات الألدهيدية والكيتونية التى تختلف فى ذرة الكربون (٢ ، ١) ومتشابهة فى باق الجزيئ حيث ثبت أن هذه السكريات تتحول إلى بعضها فى الوسط القلوى المخفف .



أى أن هذه السكريات تشترك بأن لها مركب إينولى واحد فعند معاملة محلول أحد هذه السكريات بقلوى مخفف (٥ %) وبعد فترة من الزمن وبتمحيض المحلول نجد أن خليط من السكريات الثلاثة بنسب مختلفة فمثلا إذا بدأنا بسكر جلوكوز ١٠٠ % فإنه يعطى بعد الأنولة ٣١ % فركتوز ، ٢٠,٥ % مانوز بالإضافة إلى الجلوكوز فى نهاية التجربة .



(٤) تأثير الأحماض المعدنية الغير مؤكسدة

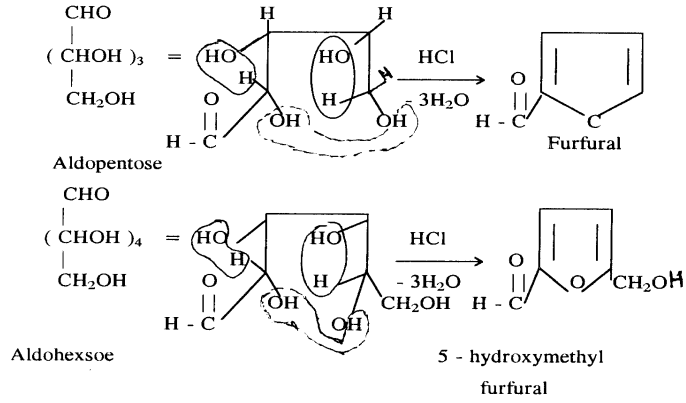
- ١ - يتوقف التأثير على تركيز الحامض - درجة الحرارة - نوع السكر .
 فالأحماض المخففة على البارد ليس لها تأثير على السكريات الأحادية
 أو العديدة والأحماض الأكثر تركيزا في وجود نسبة كبيرة من السكر
 الأحادي تحدث ما يسمى بعملية (إعادة تكوين سكرين مع بعض)
 وتحدث على البارد أو بالتسخين مع تكوين سكر ثنائي ثم عديد

فالجلكوز عندما يتعرض لأبخرة حامض الأيدروكلوريك يكون جلوكان على عكس ذلك السكريات العديدة لو عرضت لأبخرة الحامض يحدث لها تكسير وتقل درجة تجمعها فالسيلوز يعطى هيدروسيليلوز وهو أقل في درجة تجمعها عن السليلوز .

٢ - يحدث تفحم للسكريات الأحادية عند غليانها مع الأحماض المعدنية (١,٥ عيارى ايدروكلوريك أو كبريتيك) بينما السكريات العديدة تتحلل مانيا إلى مكوناتها الأساسية في السكر الأحادي .

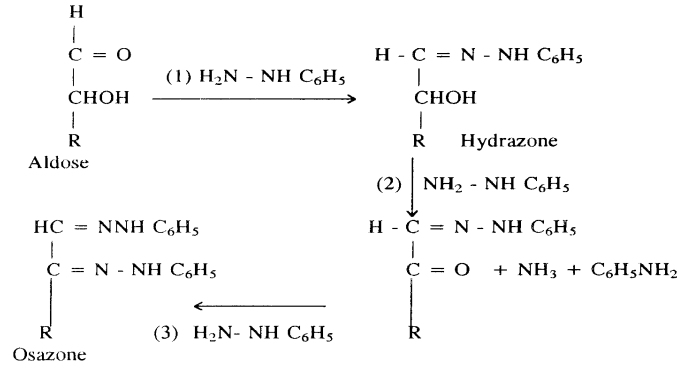
٣ - تقوم الأحماض المركزة على البارد بنزع ثلاث جزيئات من الماء من السكر الأحادي وتعطى نوعين من المركبات الحلقية حسب نوع السكر فيتكون فورفورال من السكر الخماسي بينما يتكون هيدروكسي ميثايل فورفورال من السكر السداسي سواء الدهيدى او كيتونى كما فى

المعادلات التالية

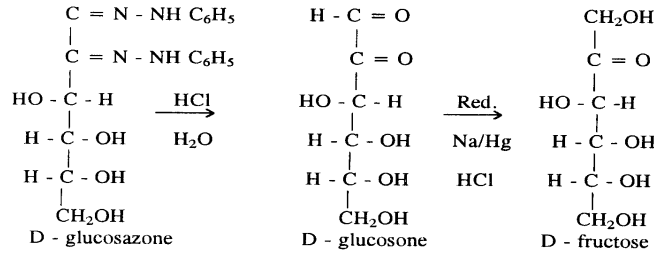


(٥) تكوين الأوسازونات Osazones

تتفاعل السكريات المختزلة الألدهيدية أو الكيتونية مع الفينيل هيدرازين معطية أوسازونات مميزة ويتم التفاعل على ثلاث خطوات - وتختلف الأوسازونات في شكلها البلورى تحت الميكروسكوب فأوسازون السكر الأحادى يختلف عن الثانى مما ساعد على تمييز السكريات الثنائية عن الأحادية بهذا الاختبار ومن المعروف أن الجلوكوز والفراكتوز والمانوز تعطى نفس الأوسازون ويرجع ذلك إلى التشابه فى التوزيع الفراغى لذرات الكربون ٣ ، ٤ ، ٥ ، ٦ فى السكريات الثلاثة وعلى ذلك لا يمكن التمييز بين هذه السكريات وبعضها باستخدام الأوسازون ويلاحظ أن التفاعل يتم باستخدام ثلاثة جزيئات . الجزء الأول يتفاعل مع مجموعة الألدريد فى السكر الألدهيدى أو الكيتون (فى السكر الكيتونى) ثم الجزء الآخر يستخدم فى أكسدة مجموعة الكحول الثانى فى السكريات الألدهيدية أو مجموعة الكحول الأول فى السكريات الكيتونية ثم تتفاعل مجموعة الكربونيل المتكونة مع الجزء الثالث وتعطى مركب الأوسازون المتبلور .



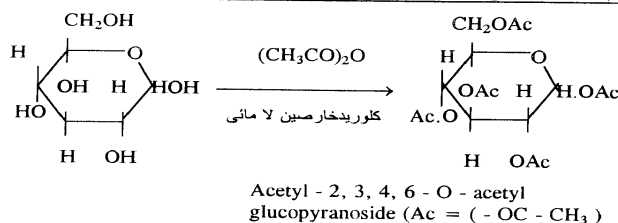
ومن الجدير بالذكر بأنه يمكن تحضير السكريات الكيتونية (مثل الفركتوز) من السكريات الألدهيدية (مثل الجلوكوز) إعتقادا على تكوين الأوسازون حيث أنه بتسخين الجلوكوسازون مع حمض HCl المخفف يتحول إلى مركب أوسون Ozone والأخير بإختزاله يعطى الكيتوز المقابل .



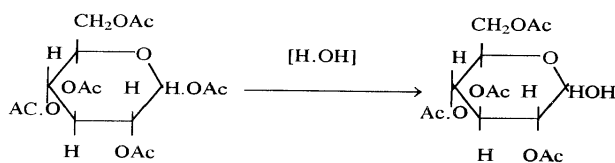
ثانياً التفاعلات الخاصة بالمجاميع الهيدروكسيلية :

كما سبق ذكره فإن السكريات الأحادية السداسية أو الخماسية تحتوى على مجاميع هيدروكسيلية - وإحدى مجاميع الأيدروكسيل وهى المجموعة على ذرة الكربون الأنومارية (فى الصورة الحلقية) تسمى أيدروكسيل هيمى اسيتالية وهى أنشط فى التفاعلات من بقية مجاميع الهيدروكسيل الأخرى والتي يطلق عليها مجاميع أيدروكسيل كحولية . وهناك بعض التفاعلات تشترك فيها مجاميع الأيدروكسيل الكحولية بالإضافة إلى مجموعة الأيدروكسيل الهيمى اسيتالية وفيما يلى أمثلة لهذه التفاعلات .

(١) - التفاعل مع أندريد حمض الخليك في وجود كلوريد خارصين لا مائي :



وبالتحليل المائي ينتج المشتقات الأسييتيلية للجلوكوز حيث تنفصل مجموعة الأسييتيل على ذرة الكربون الأثومارية



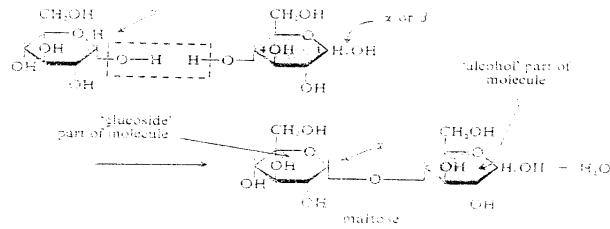
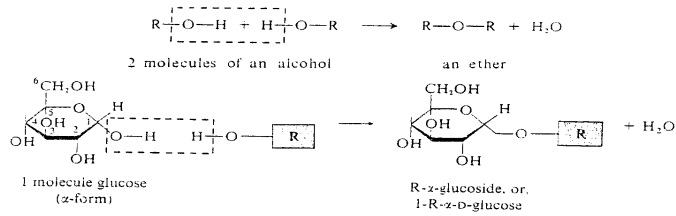
2, 3, 4, 6 Tetra - O - acetyl - D - glucopyranose

(٢) - الجليكوسيدات Glycosides

تنتج من تفاعل مجموعة هيمي أسييتال السكر في الصورة الحلقية مع الكحولات في وجود عامل مساعد مثل حامض الأيدروكلوريك ويطلق على هذه المجموعة (glycosidic OH) ويتكون مخلوط من الألفا والبيتا جليكوسيد ويتكون الجليكوسيد من شقين أحدهما كربوهيدراتي (سكر) وشق غير كربوهيدراتي (مجموعة الكحول) ويسمى الأجليكون ويستخدم هذا التفاعل في المحافظة على مجموعة الألدهيد عند إجراء تفاعل ما على بقية مجموعات السكر حيث أنها قابلة أو

سريعة الأكسدة ولذلك فمن الضروري قبل إجراء عملية الميثلة (الأيثرية) لأى سكر باستخدام الصودا الكاوية وثنائى ميثيل سلفات أن تحول مجموعة الهيمى أسيتال إلى مشتق الجليكوسيد حتى نحافظ على السكر من التسكير من الطرف الألدهيدى ثم بعد ذلك يجرى التفاعل المطلوب .

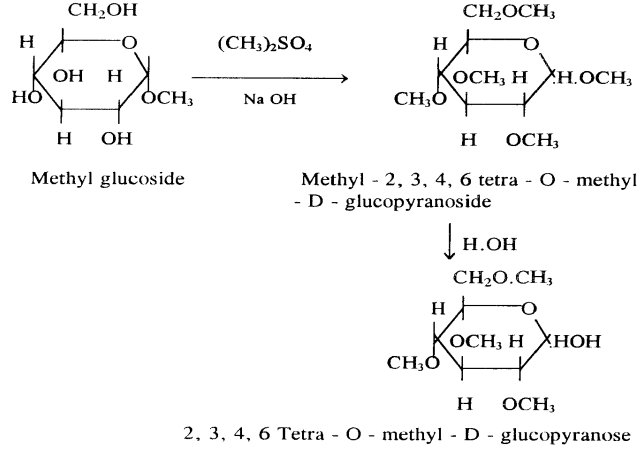
وتتكون أيضا الجليكوسيدات من إتحد OH هيمى أسيتال مع OH فى مركب آخر لتكون أسيتال مع فقد جزئ ماء وتسمى الرابطة الجليكوسيدية وقد تتكون فى الوضع ألفا أو بيتا تبعا لوضع مجموعة أيدروكسيل الهيمى أسيتال فهل هى ألفا أو بيتا ويشترك الأسم الخاص لكل جليكوسيد من إسم السكر بإستبدال المقطع Ose - بالمقطع Side - مع ملاحظة نوع الكحول - نوع السكر ووضع الرابطة ألفا أو بيتا كما فى المعادلات التالية :-



(٣) - الميثلة (الأيثر) Methylation

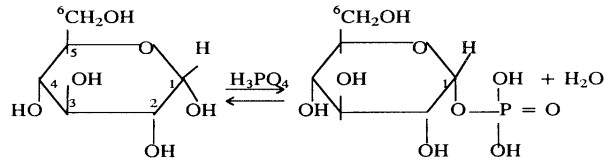
تحضر مشتقات الميثيل بمعاملة السكر بواسطة ثنائي كبريتات الميثيل Dimethyl sulphate مع إيدروكسيد الصوديوم ٣٠ ٪ أو يوديد الميثيل فى وجود أكسيد الفضة - وتؤثر هذه المواد على مجموعة الألدهيد أو الكيتون حيث تؤكسدها أو تحدث تغيرات فى تركيب الجزئ ولذلك يجب حمايتها بتكوين مشتق الجليكوسيد كما سبق ذكر ذلك .

وتلعب عملية الميثلة دورا هاما فى تحديد الصيغة التركيبية للسكريات والكربوهيدرات وكذلك تحديد حجم الحلقة عما إذا كانت فيرانوزية أو بيرانوزية ولها أيضا دور هام فى معرفة موضع الرابطة الجليكوسيدية وتحديد الشكل البنائى العام للسكريات العديدة كما سيأتى ذكره فيما بعد .



(٤) - أسترات الفوسفات :

وهي أسترات مهمة من الناحية البيولوجية وتتكون نتيجة تفاعل السكريات مع حمض الفوسفوريك ، وعادة تتكون في الجسم أثناء عمليات التمثيل الغذائي المختلفة للكربوهيدرات ومن أمثلتها ١ - فوسفات الجلوكوز ، ٦ - فوسفات الجلوكوز ، ١ ، ٦ ثنائي فوسفات الفركتوز .

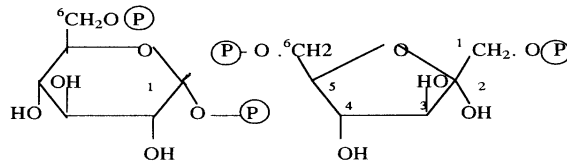


D - Glucose

D - Glucose - 1 - P

(α Form)

(α Form)



D - Glucose - 1 , 6 - di (P)
(a Pyranose compound)

D - Fructose - 1 , 6 - di (P)
(a Furanose compound)

سكريات الأوليجو Oligosaccharides

هى نوع من الكربوهيدرات تحتوى على عدد غير محدود بالضبط من السكر الأحادى عادة تتراوح ما بين ٢ - ١٠ وحدات مرتبطة مع بعضها بالرابطه الجليكوسيدية . أحيانا تكون متجانسة (نوع واحد من السكر) أو غير متجانسة (أكثر من نوع سكر مرتبطة مع بعضها) . منها سكرات مختزلة حيث تكون مجموعة الهيمى أسيتال فيها حرة وأخرى غير مختزلة أى مجموعة الهيمى أسيتال مرتبطة .

تتحلل سكريات الأوليجو مائيا بالأحماض المخففة وتعطى مكوناتها من السكرات الأحادية . وتوجد أنواع كثيرة من سكرات الأوليجو لكل منها تركيبه الكيمايى الخاص وتختلف عن بعضها تبعا للإعتبارات الآتية :

١ - عدد الوحدات البنائية من السكر الأحادى (٢ - ١٠ وحدة سكر)

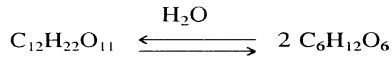
٢ - نوع السكر الأحادى (متجانس - غير متجانس)

٣ - نوع وموضع الرابطة هل رابطة من نوع ألفا أو بيتا ١ - ٤ أو ١-٦

٤ - الصفة الإختزالية (مختزل أو غير مختزل)

٥ - نوع الحلقة (بيرانونز أو فيرانوز)

وإرتباط السكرات الأحادية المكونه لسكرات الأوليجو يحدث يفقد جزيئات ماء فهى عملية عكسية للتحليل المائى



وتسمى سكرات الأوليجو على أساس إعتبار أحد وحدات السكر تعمل عمل الكحول والوحدة الثانية تعمل عمل الهيمى أسيٲال والوحدة التى ترتبط عن طريق مجموعاتها من الهيمى أسيٲال تكون الجليكوسيد فمثلا : السكر المكون من جلوكوز - جلكتوز يسمى جلوكوسيل جلكتوسيد بينما السكر المكون من جلكتوز - جلوكوز يسمى جلكتوسيل جلوكوسيد ولابد من تحديد موضع الرابطة ونوعها فى السكر الثانى .

السكريات الثنائية Disaccharides

تنتشر هذه المجموعة من السكريات بكثرة فى الطبيعة بالنباتات والحيوانات ويؤدى تحلل كل منها مانيا إلى إنتاج جزئين من السكر الأحادى monosaccharides (هكسوز) وأهم أنواعها سكر اللاكتوز Lactose (سكر اللبن) وسكر المالتوز maltose (سكر الشعير) وسكر السكروز sucrose (سكر القصب أو سكر البنجر) وسكر التريهالوز Tre:halose وسكر السلوبيوز ، ويمكن تقسيم هذه المجموعة إلى قسمين على حسب نوع وموضع الرابطة الجليكوسيدية إلى سكريات ثنائية مختزلة وسكريات ثنائية غير مختزلة

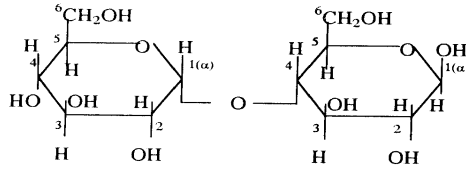
أولا : السكريات الثنائية المختزلة :

١ - سكر المالتوز : Maltose $C_{12}H_{22}O_{11}$

يسمى أيضا بسكر الشعير ويوجد بنسبة ضئيلة فى معظم النباتات ويظهر بسرعة فى الحبوب المنبئة . كما يوجد فى دقيق القمح والشعير وفى دقيق عدد من النباتات ويحضر تجاريا بالتحليل المائى الحمضى الغير كامل أو الإنزيمى للنشا بواسطة إنزيمات (α - and β - amylase) وتوجد هذه الإنزيمات فى الشعير المنبت حيث ينتج سكر المالتوز . والمالتوز هو سكر ثنائى مختزل يتكون من

وحدثين من الجلوكوز ويتحلل مائيا بالحمض أو بانزيم المالتيز إلى جلوكوز ويحدث له ظاهرة الـ mutarotation لأنه يحتوى على مجموعة الهيد حرة . والرابطة من نوع الفا ١ - ٤ .

Maltose (α - Form)

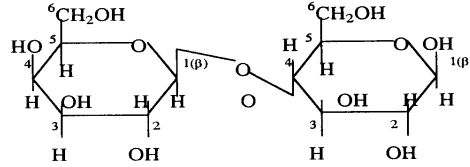


4 - 0 (- D - glucopyranosyl) α - D - glucopyranoside
or 4 - 0 (- D - glucopyranose) α - D - glucopyranoside

سكر المالتوز maltose

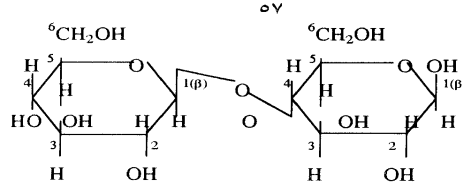
٢ - سكر اللاكتوز $C_{12}H_{22}O_{11}$

يوجد فى البان جميع الحيوانات بنسبة تصل إلى ٥ ٪ تقريبا ويستخرج تجاريا من شرش اللبن بعد التخلص من القشدة والكازين وينصهر اللاكتوز اللامائى عند درجة ٢٠٥ م° تقريبا وله دوران ضوئى + ٥٥ وهو مخلوط إتزان من $(\alpha)_D^T = + 90$ للصورة ألفا ، $(\alpha)_D^T = + 35$ للصورة بيتا وتحدث له التغيير فى الدوران الضوئى Mutarotation ويختزل اللاكتوز محلول فهلنج ويتحلل مائيا إلى خليط يشتمل على جزيئات متساوية من الجلوكوز ، الجلكتوز والرمز البنائى له مرتبط بالرابطة الجليكوسيدية (بيتا ١ - ٤)

Lactose (β - Form)**سكر اللاكتوز Lactose****٣ - السلولوبيوز Cellobiose $C_{12}H_{22}O_{11}$**

سكر ثنائي مختزل ينتج من التحليل المائي الغير كامل للسيليلوز بواسطة الأحماض أو بتحليل السليلوز بواسطة إنزيم السليوليز Cellulose وبتكون السلولوبيوز من وحدتين من الجلوكوز - D - B glucofuranose مرتبتين مع بعض بالرابطة (β - 1 \rightarrow 4) .

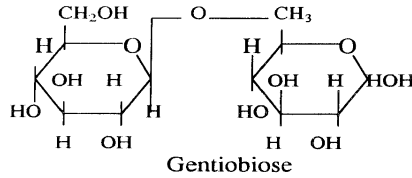
ويمكن إثبات ذلك عن طريق تحليل السلولوبيوز بواسطة إنزيم الأملسين الخاص بمهاجمة الروابط الجليكوسيدية من النوع بيتا وكذلك بتحضير octamethyl cellobiose ثم تحليله مائيا ينتج 2, 3, 4, 6, - tetra - o methyl - D - glucose وكذلك المشتق ثلاثي الميثيل 2, 3, 6, - tri - o methyl - D - glucose مما سبق يتضح أن الرمز البنائي للسليولوز كالاتي :



Cellobiose

٤ - جيتيوبوز : $C_{12}H_{22}O_{11}$ Gentiobiose

يوجد في بعض الجليكوسيدات الطبيعية مثل الأميدالين ولذا يسمى أميدالوز وهو يتكون من وحدتين β - D - glucopyranose مرتبطين مع بعضهم برابطة جليكوسيدية بيتا ١ - ٦ ، ويسمى β - D - glucopyranoside ٦ - 0 - D - glucopyranoside ورمزه كالتالي :



Gentiobiose

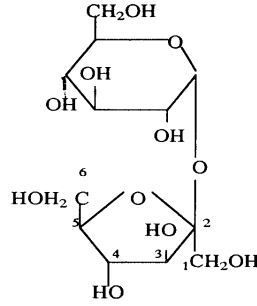
ثانيا : السكريات الغير مختزلة

١ - السكروز : *Sucrose*

يسمى أيضا باسم سكر القصب وهو أكثر السكريات إنتشارا في المصادر الطبيعية وينتشر في عصارات النباتات مثل قصب السكر والبنجر والذرة السكرية

والدقيق والفراولة والفواكه الناضجة وكذلك فإن عسل النحل يحوى سكر محول (مخلوط من جلوكوز وفراكتوز بنسب متساوية) وهو سكر غير مختزل - يرتبط الجلوكوز مع الفركتوز عن طريق إتحاد مجموعة أيدروكسيل هيمى الأسيتال فى الجلوكوز مع أيدروكسيل رقم (٢) فى الفركتوز لتكوين جزئ السكروز .

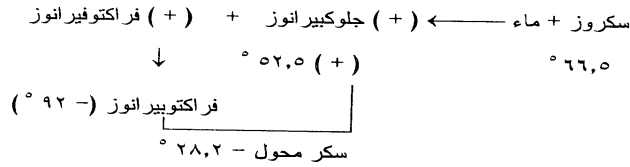
بتحليل السكروز إلى الجلوكوز والفراكتوز بواسطة إنزيم β - فراكٲوفيرانوسيداز β - Fructofuranosidase وجد أن محلول السكروز يؤثر على الضوء المستقطب جهة اليمين بينما نواتج تحليله مائيا يؤثر على الضوء المستقطب ناحية اليسار ولذلك يسمى invert sugar وهو السكر المحول .



سكروز Sucrose

وعند تحليل السكروز (+ يمينى الدورة) بواسطة الأحماض المخففة ينتج سكر محول Invert sugar وقد إشتق هذا الإسم من طبيعة النشاط الضوئى للسكر الناتج حيث أنه سكر يسارى الدورة (-) ونظرا لتحول النشاط الضوئى من (+) إلى (-) لذا فسمى هذا المحلول بالسكر المحول . ولتفسير هذه الظاهرة يمكن

القول بأن السكروز عند تحليله مانيا ينتج D - جلوكوبيرانوز + ٥٢,٥ D - فراكتوفيرانوز اليميني الدورة أيضا ولكن هذا المركب الأخير غير ثابت سرعان ما يتحول إلى المركب الأكثر ثباتا وهو D - فراكتوبيرانوز اليسارى الدورة (- ٩٢ °) ويكون السكر المحول الناتج ذو نشاط ضوئى عبارة عن متوسط النشاط الضوئى للسكروزين المكونين له تقريبا وحيث أن المركب اليسارى الدورة أكبر لذا فإن الناتج يكون سكر يسارى الدورة (سكر محول) .



٢ - سكر التريهالوز *Trehalose*

وهو سكر ثنائى غير مختزل يتكون من وحدتين من الجلوكوز ومرتبطين عن طريق مجموعتى الهيمى أسيتال على ذرتى الكربون ١ ، ١ فهو بذلك سكر غير مختزل ويوجد التريهالوز بالطحالب والنباتات الدنيئة والرابطة من نوع ألفا D - α - glucopyranose - ولا يوجد به مجموعة ألدهيد حرة .

السكريات الثلاثية *Trisaccharides*

سكر الرافينوز *Rafinose*

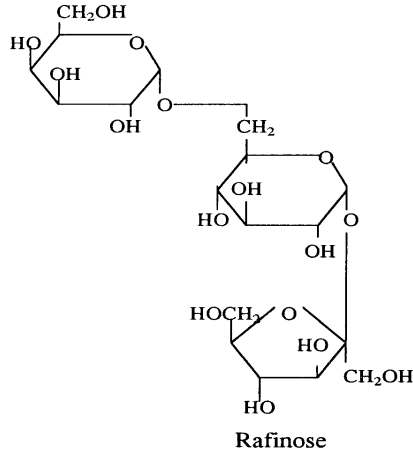
يوجد سكر الرافينوز فى بادرات القمح النابت بنسبة ٧ ٪ وقد أمكن الحصول عليه من متخلفات عمليات تنقية سكر البنجر . سكر الرافينوز سكريد

٦٠

ثلاثى غير مختزل ، يتحلل مانيا بواسطة الإنزيمات إلى ناتجات تختلف باختلاف الإنزيم - ويتركب من ثلاث وحدات من السكريات البسيطة وهى :

α - D - galactopyranose - α - D - glucopyranose - β - D - fructofuranose

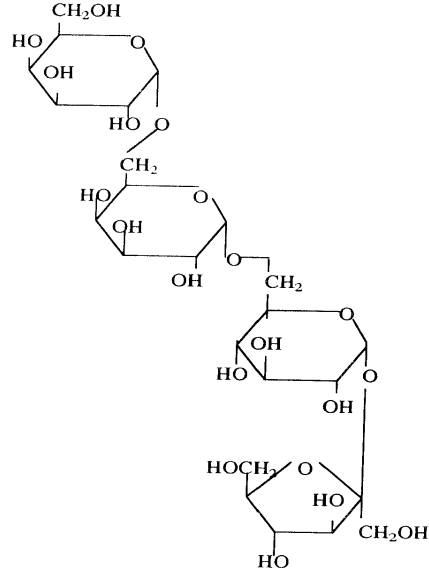
ورمزها البنائى كالتالى :



Tetrasaccharides السكريات الرباعية

Stachyose : الستاكايوز

وهو سكر رباعى غير مختزل ، ينتشر فى كثير من النباتات فيوجد فى بتلات الياسمين وفى فول الصويا - يتركب من أربع وحدات من السكريات الأحادية وتركيبه البنائى كالتالى :



α - D galactopyranosyl - (1 \rightarrow 6) - D - galactopyranosyl .
 (1 \rightarrow 6) α - D - glucopyranosyl - (1 \rightarrow 2) - β - D -
 fructofuranoside

السكريات العديدة Poly Saccharides

يشمل هذا القسم من المواد الكربوهيدراتية مجموعة كبيرة من المركبات
 منتشرة في سائر المملكة النباتية والحيوانية .

تتكون من إتحاد عدد كبير من وحدات السكريات الأحادية مرتبطة مع بعضها بروابط جليكوسيدية ، ويكون هذا الارتباط عن طريق اتحاد مجموعة الـ (OH -) الهيمى أسيئال من أحد الوحدات مع الـ (OH -) كحول عادية فى وحدة أخرى وعلى ذلك يكون عدد الروابط الجليكوسيدية فى المركب هو عبارة عن عدد جزيئات السكرىد الأحادى - ١ وقد تكون هذه الروابط من نوع ألفا كما فى جزئ النشا Strach أو من نوع بيتا (β) كما فى السليلوز Cellulose .

يسمى السكر العديد جليكان Glycan وهى مشتقة من لفظ glyucose ومعناها سكر بسيط ، ولكل سكر عديد إسم خاص به - ولكن توجد أسماء تدل على نوع الوحدات البنائية المكونة للسكر العديد .

يشق إسم السكر العديد من إسم السكر الأحادى المكون له بإستبدال المقطع (ose) بالمقطع (- an) فالسكر العديد المكون من الجلكتوز يسمى جلكتان ومثلها زيلان ومانان .

والسكرات العديدة المكونة من الجلوكوز تسمى جلوكان كما تسمى دكستران .

وإذا إحتوى السكر العديد على نوعين من السكريات الأحادية فيسمى بإسمهما فالسكر العديد المكون من الجلكتوز والمانوز يسمى جلكتومانان ويمكن تسميته أيضا مانوجلكتان .

وعادة يكتب إسم المصدر بجانب إسم السكر العديد للتمييز بينهما إذا وجدت إختلافات مثل مانان الخميرة الذى يتكون بواسطة أنواع من الخميرة .

وتقسم السكريات العديدة على حسب تركيبها البنائى إلى قسمين هما :

١ - القسم الأول ويسمى Homopolysaccharide

وقسم هوموبولى سكرىد يدخل فى تركيبه نوع واحد من السكريات الأحادية ومنها النشا - الجليكوجين - لجنين - سليولوز وجميعها يدخل فى تركيبها الجلوكوز فقط وكذلك سكر عديد يسمى الأنثولين ويدخل فى تركيبه الفركتوز وكذلك سكريات مانان - جالاكتان - أرابان - زيلان وجميعها سكريات عديدة تدخل فى تركيبها السكريات الأحادية مانوز - جالاكتوز - أرابينوز - زيلوز على التوالى .

٢ - القسم الثانى ويسمى Heteropolysaccharide

وقسم هيتروبولى سكرىد يدخل فى تركيبه سكريات أحادية مختلفة وليست من نوع واحد وإلى هذا القسم ينسب السكريات العديدة مثل هيمى سيليلوز - الصمغ النباتى - البكتين إلخ .

أمثلة للسكريات العديدة المتجانسة

١ - النشا Starch :

يعبر من السكريات العديدة الهامة من الناحية الإقتصادية والغذائية ويعتبر من المواد المختزنة بدرنات البطاطس وحبوب الأرز والقمح والذرة والشعير ويوجد فى أنسجة النباتات الراقية بنسب مختلفة ويتكون الكلوروبلاست من السكريات الأحادية المتكونة من خلال عملية التمثيل الضوئى فيوجد النشا فى حبوب الأرز بنسبة ١٢ - ٢٠ ٪ .

ويوجد النشا بالنبات على صورة حبيبات ذات قطر يتراوح بين ٠,٠٠٢ - ٠,١٥ ملليمتر وبهذا تختلف قطر حبيبة النشا على حسب نوع النبات .

ويتلون محلول النشا الساخن والمبرد مع اليود المذاب فى يوديد البوتاسيوم بلون أزرق وتحليل النشا بواسطة الأحماض يعطى فى النهاية سكر أحادى α - جلوكوز ويحتوى النشا على كمية قليلة من الفوسفور بنسبة تتراوح بين ٠.٠٠٢ - ١٦ % حيث وجد فى صورة مرتبطة مع الجلوكوز الداخلى فى تركيب النشا . وعند تسخين محلول النشا يعطى محلول غروى وذلك عند درجة حرارة تتراوح بين ٥٥ - ٨٠ ° م وهذا يتوقف على نوع النشا .

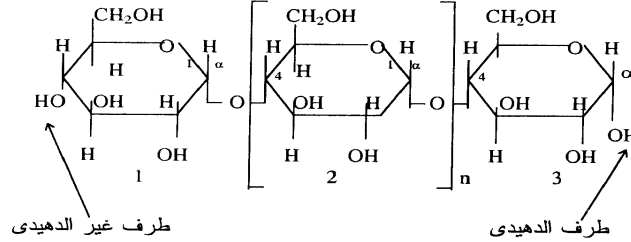
التركيب البنائى للنشا :

يتركب جزئ النشا من مركبين هما الأميلوز amylose وهو المركب الداخلى بجزئ النشا ومن خواصه الذوبان فى الماء ويعطى لون أزرق مع اليود وأما المركب الخارجى فيسمى أميلوبكتين amylopectin وهو غير ذائب فى الماء البارد ولكن مع الماء الدافئ يعطى محلول غروى ومع اليود يعطى لون بنفسجى . ونسبة الأميلوز بحبيبات النشا تتراوح بين ١٥ - ٢٥ % وأما الأميلوبكتين فنسبته ٧٥ - ٨٥ % .

والتركيب الكيماوى للأميلوز عبارة عن وحدات جلوكوز من النوع α - D - جلوكوبيرانوز مرتبطة مع بعض عن طريق الرابطة الجليكوسيدية من النوع $(\alpha - 1 - 4)$ والأميلوز وزنه الجزيئى يتراوح بين ٢٠٠٠٠ - ١٠٠٠٠٠ ورمزه هو :

oo

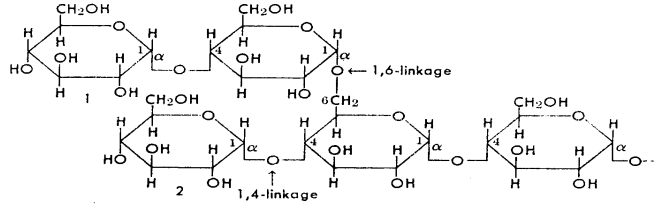
Amylase type of structure , glucose units in a chain



جزئ الأميلوز

ويتكون الأميلوبكتين Amylopectin أيضا من وحدات ألفا D جلوكوبيرانوز مرتبطة برابطة جليكوسيدية ألفا ١ - ٤ لتكون سلاسل قصيرة تسمى شعب وطولها يتراوح بين ٢٥ - ٣٠ وحدة جلوكوز . وترتبط السلاسل القصيرة مع بعضها برابطة جليكوسيدية ألفا ١ - ٦ لتكون سلاسل متشعبة محتوية على أفرع عديدة . لذا فإنه في حالة الأميلوبكتين نجد أن لكل سلسلة قصيرة طرف غير الدهيدى ولذا تحتوى على عدد من الأطراف الغير الدهيدية يساوى عدد السلاسل القصيرة (الشعب) ويحتوى الأميلوبكتين على طرف الدهيدى واحد وهو طرف الشعبة الأخيرة . أما الأطراف الأدهيدية للشعب الأخرى فهي تتصل بالشعبة التى تليها برابطة جليكوسيدية ألفا ١ - ٦ كما هو مبين فى الرسم التالى . وقد أمكن إثبات التركيب الكيميائى لكل من الأميلوز والأميلوبكتين بطريقة سكريات الميثيل Methylated sugars وتحليلها مانيا حيث تعطى ^(أميلوز ٢، ٣، ٦) ثلاثى ميثايل و ٢، ٣، ٤، ٦ رباعى ميثايل ^{بما يعطى الاسترنتية عمودية ما ستم تركه المستعمل} ، ثنائى ميثايل ألفا D جلوكوبيرانوز مما يدل على أنه فى حالة الأميلوز تكون الرابطة الجليكوسيدية فى

الموضع ١ - ٤ والجزئ غير متشعب بينما فى حالة الأميلوبكتين تكون الرابطة الجليكوسيدية فى المواضع ١ - ٤ وكذا ١ - ٦ ولذلك فالجزئ يكون متشعب .

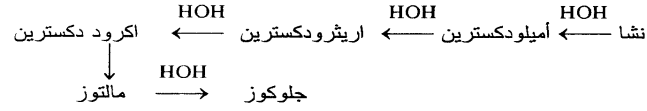


جزئ الأميلوبكتين

خواص الأميلوز والأميلوبكتين :

يذوب الأميلوز فى الماء كما يعطى لون أزرق عند معالته بمحلول اليود ومحاليله تحول الضوء المستقطب جهة اليمين بينما الأميلوبكتين يذوب فى الماء مكونا محاليل سميكة القوام ويعطى لون أزرق بنفسجى مع اليود ومحلوله يمينى الدورة والوزن الجزيئى للأميلوبكتين أكبر بكثير من الأميلوز .

وعند إجراء التحليل المائى على النشا بغليانه مع محلول مخفف من الحمض فإنه يتحول إلى أنواع عديدة من الدكسترين ثم إلى المالتوز وأخيرا يعطى جلوكوز .



ويمكن إستخدام إختبار اليود لتتبع مراحل التحليل المائى . إذ أن اللون الذى يتكون مع اليود يتغير من الأزرق إلى الأحمر الضارب للزرقة إلى الأحمر إلى الأحمر الباهت وأخيرا يختفى اللون تماما ولا يعطى الأكرودكسترين أو المالتوز أو الجلوكوز أى لون مع اليود .

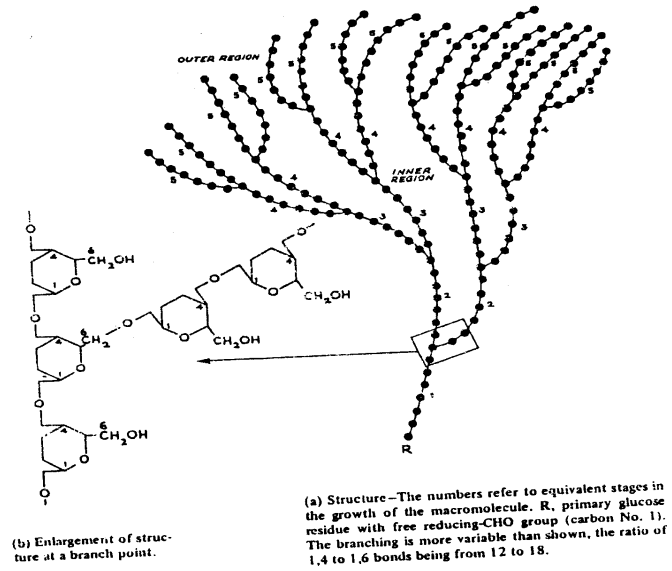
٢ - الجليكوجين : Glycogen.

ينتشر الجليكوجين بكثرة فى الأنسجة الحيوانية خاصة الكبد والعضلات ويعطى لون أحمر أو بنى مع اليود وتحليله مائيا ينتج سكر الجلوكوز . ومن الناحية البيوكيميائية يعتبر الجليكوجين من أهم المركبات العضوية فى جسم الكائن الحيوانى .

ويتحلل جليكوجين الكبد إلى سكر جلوكوز الذى يمر بالتالى فى الدورة الدموية إلى الأنسجة المختلفة كما يعتبر جليكوجين العضلات المصدر الرئيسى للطاقة اللازمه لأنقباض العضلات .

التركيب الكيماوى :

يتكون الجليكوجين من وحدات م - جلوكوبيرانوز والرابطة بين الوحدات فى السلاسل البسيطة المكونه له من نوع (الفا ١ ← ٤) وتتكون كل سلسلة بسيطة من ١٢ وحدة بنائية وهذه السلاسل ترتبط مع بعضها بروابط ألف (١ ← ٦) وتعطى شعب وكل شعبة تحوى ١٢ وحدة سكر أحادى جلوكوز وهو يشبه جزئى الأميلوبكتين وأكثر منه تفرعا .

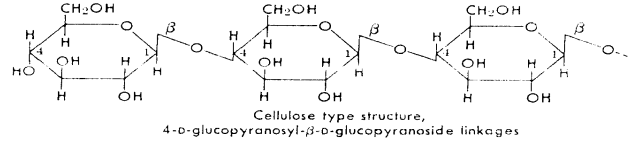


الجليكوجين : Glycogen

٣ - السليلوز : Cellulose

يعتبر السليلوز المكون الرئيسي للأجزاء الليفية في النباتات حيث يوجد على هيئة ألياف مرتبطة مع بعضها بمواد لاصقة بعضها كربوهيدراتية مثل

الهيمسيلولوز والمواد البكتينية والبعض غير كربوهيدراتية مثل اللجنين والراتنجيات والشموع . وهو أكثر المركبات العضوية إنتشارا فى الطبيعة فيصل فى شعرة القطن إلى ٩٩ ٪ والأخشاب ٤٠ - ٥٣ ٪ وفى مخلفات المزرعة مثل حطب القطن والذرة وقش الأرز تصل نسبته فى المتوسط ٣٠ - ٤٠ ٪ وعند التحليل المائى للسيليلوز بالأحماض المعدنية القوية يعطى وحدات م - جلوكوز . فهو يتكون من وحدات D - جلوكوبيرانوز ترتبط مع بعضها برابطة بيتا (١ - ٤) غير متفرع. كما أن بعض الكائنات البكتيرية تحتوى على إنزيم Cellulase له القدرة على تحليل السيليلوز وهو لا يوجد فى الحيوانات الراقية . وترجع قدرة الحيوانات المجترة على هضم السيليلوز وإستعماله كغذاء إلى وجود الكائنات الدقيقة فى قناتها الهضمية والتي تفرز الإنزيم الذى يحلل السيليلوز إلى جلوكوز وبعض النواتج الأخرى .



التركيب الكيميائى لجزئ السيليلوز

السيليلوز الطبيعى يشتمل على ثلاث مكونات Fractions هى ألفا وبيتا

وجاما سيليلوز :

أ - ألفا سيليلوز : Alpha cellulose

وهو الجزء من الألياف السليلوزية الذى لا يذوب فى محلول ١٧,٥ ٪ من

أيدروكسيد الصوديوم - وهذا الجزئ يتكون من سيليلوز نقى كما فى الرمز السابق

- ويتميز بكبر جزيئاته وله درجة بلمرة أكثر من ٢٠٠ .

ب - بيتا سليولوز : Beta cellulose

وهو الجزء من الألياف السليلوزية التي تذوب في محلول ١٧,٥ ٪ من أيديروكسيد الصوديوم و لكنه يرسب عند تحميض المحلول ، وهو يشمل السليولوز الذي حدث له تكسير كيميائي جزئي ، وكذلك بعض أنواع من الهيمى سليولوز - ويتميز بيتا سليولوز بأن له درجة بلمرة تتراوح من ١٠ - ١٥٠ وأحيانا ٢٠٠ .

ج - جاما سليولوز Gama - cellulose

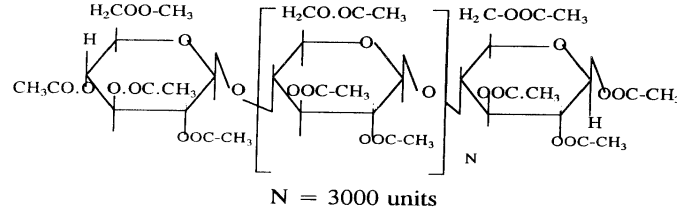
وهو مجموعة من المكونات التي تذوب في ١٧,٥ ٪ من أيديروكسيد الصوديوم ولا يمكن ترسيبها بتحميض المحلول ، وتتكون من أنواع من الهيمى سليولوز ، ويتميز بصغر وزنه الجزيئى وله درجة بلمرة - ١٠ فأقل .

خواص السليولوز :

لا يذوب السليولوز في الماء ولا في المذيبات العضوية ولكنه قابل للذوبان في محلول أيديروكسيد النحاسيك النشادرى Copper ammonium hydroxide ويسمى (Schweizer reagent) .

بعض مشتقات السليولوز:**١ - خلاص السليولوز : Cellulose Acetate**

وهى أسترات السليولوز مع حمض الخليك ، وتحضر بتفاعل أندريد حمض الخليك مع السليولوز فى وجود حامض الكبريتيك كعامل مساعد ، ويمكن إزالة الكمية الزائدة من عامل الأستلة بغسل الناتج بالماء .



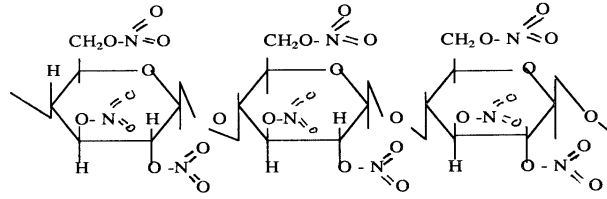
يختلف عدد مجموعات الخلات في الجزئ الناتج حسب نوع التفاعل ، فقد تتفاعل كل مجموعات الهيدروكسيل مع الخلات أو بعضها فقط .

أسيتيل السليلوز الناتج لا يذوب في الماء ، ولكنه يذوب في المذيبات العضوية مثل الأسيتون والكلوروفورم وناتج الإذابة يستعمل في صناعة البلاستيك Plastic المشابه للسلولويد Celluloid وفي صناعة أفلام السينما وكذا يستخدم في صناعة بعض أنواع الحرير الصناعي المعروف بإسم خلات الرايون Acetat Rayon .

٢ - نترات السليلوز :

تعرف هذه الأسترات بالنتروسليلوز وتتكون من معاملة السليلوز بحمض النتريك المركز (في وجود حمض الكبريتك كعامل مساعد) على درجات حرارة منخفضة . تتفاعل مجموعات الأيدروكسيل للسليلوز مع حمض النتريك مكونه أسترات قد تكون سليلوز أحادى أو ثنائى أو ثلاثى النترات حسب ظروف التفاعل ، ويسمى السليلوز الأحادى النترات بإسم كلوديون القطن Collodien Cotton أو البيروزيلين Proxilin ويسمى خليط نترات السليلوز المحتوى على ١٣ ٪ أزوت

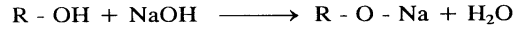
باسم قطن المدافع Gun - Cotton تستخدم في عمل المفرقات ، وإذا عوملت النترات العليا للسيليلوز بالكافور Campher والتسخين فإنه يتكون مادة السيليلويد يمكن صبها في قوالب على شكل أشرطة وتكون شفافة بعد التبريد وهذه المادة تستعمل في صنع بعض أدوات الزينة وكذلك في عمل البلاستيك وهي قابلة للاشتعال .



Cellulose trinitrate

٣ - زانثات السلسلوز : Cellulose xanthate

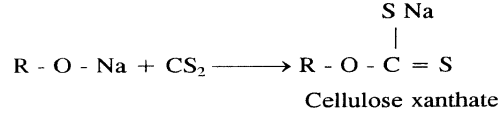
تتكون زانثات السيليلوز بمعاملة السيليلوز بمحلول أيروكسيد الصوديوم المركز فيتكون السيليلوز القلوي alkali cellulose وذلك باستبدال ذرة هيدروجين من مجموعة الكحول الأول بذرة صوديوم ويختلف الناتج في خواصه عن السيليلوز نفسه حسب المعادلة التالية :



سيللوزات الصوديوم

هذا ويمكن تفاعل باقى مجموعات الهيدروكسيل الحرة الموجودة في جزئ السيليلوز مع القلوى - حيث يتكون ملح (سيللوزات الصوديوم) ثم تزال الكمية الزائدة من القلوى - ويترك ٤٨ ساعة بعدها يعامل السيليلوز القلوى بواسطة ثنائى

كبريتيد الكربون حيث يتفاعل معه ويكون زانثات السليلوز Cellulose xanthate وهي المستخدمة فى صناعة الحرير الصناعى (حرير الفسكوز Viscose) كما أنها قابلة للذوبان فى الماء .



ثم تمرر بعدة خطوات يتم فى نهايتها الحصول على ألياف على صورة خيوط متصلة .

ثانيا : السكريات العديدة الغير متجانسة .

هناك العديد من السكريات العديدة الغير متجانسة سواء فى المملكة النباتية أو الحيوانية سنذكر منها بعض الأمثلة التالية :

١ - المواد البكتينية *Pactins*

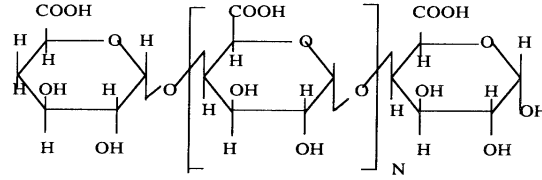
تشمل المواد البكتينية Pectic substances عدة مكونات كربوهيدراتية ، تمتاز محاليلها بالقوام السميك ، وتوجد منتشرة ضمن مكونات الهيمل سليلوز فى جدر الخلايا النباتية ، وتوجد بكمية كبيرة فى قشرة ثمار الموالح (٢,٥ - ٤ %) وفى ثمار الجوافة والتفاح (١,٥ - ٢,٥) ، كما توجد بكثرة فى ألواح وقشرة ثمار التين الشوكى وتوجد كذلك فى لب البنجر (١ %) وفى الجزر (٠,٦٢ %) وفى بعض الدرنات مثل البطاطا بنسبة قليلة .

ويوجد ضمن جدر الخلايا سكر عديد غير متجانس يطلق عليه بروتوبكتين protopectin لا يذوب فى الماء ويعتقد أنه متصل بالسليلوز ويكثر وجود

البروتوبكتين في بعض الثمار مثل التفاح وفي قشور ثمار الموالح ، وعند نضج الثمار أو بتسخينها في ماء حمضي يتحول البروتوبكتين إلى بكتين والأخير يذوب في الماء حيث يمكن فصله من محلوله المائي بواسطة الكحول أو الأسيتون فيترسب في صورة هلامية ويستعمل البكتين بكثرة في الصناعات الغذائية .

والمواد البكتينية عبارة عن مخلوط من عدة أنواع من السكريات العديدة أساس تكوينها حامض البكتيك .

ويتركب حامض البكتيك Pectic acid من اتحاد عدد كبير من وحدات α - D galacturonic acid مرتبطة مع بعضها بروابط (α - 1 \rightarrow 4) حسب الرمز التالي :



N = 100 units Pectic acid

وتنتج هذه الأحماض اليورونية من أكسدة سكر الجلكتوز من المجموعة الكحولية الأولى أثناء العمليات الحيوية ، ويلاحظ أن مجاميع الكربوكسيل في حامض البكتيك تكون على الحالة الحرة ، وعلى ذلك يكون لها القدرة على الاتحاد مع العناصر المعدنية الموجودة في الأنسجة مثل الكالسيوم أو الباريوم وعلى ذلك تتكون مادة بكتات الكالسيوم التي ترسب على هيئة (جل) - ويجب ملاحظة أن الوزن الجزيئي لحامض البكتيك مرتفع ويتراوح من ٢٥٠٠٠ - ٥٠٠٠٠ ويختلف مقداره

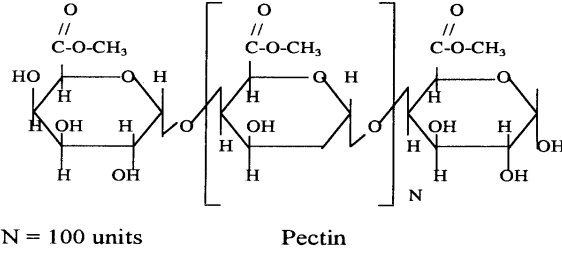
تبعاً لمصدره ، ويمكن تحضيره من البكتين Pectin وكذلك من البروتوبكتين وذلك بالتحليل المائي لمادة البكتين بواسطة إنزيم بكتيز Pectase الذى يوجد فى كثير من الفواكه ، ولوحظ أيضاً أن إنزيم البكتيناز Pectinase الموجود فى حبوب الشعير النابتة يحلل حامض البكتيك إلى وحدات البناء الأساسية المكونة لهذا الحامض - ويلاحظ كذلك أن حامض البكتيك عديم الذوبان فى الماء .

البكتين : Pectin

يحتوى البكتين الخام على عدد من السكريات العديدة المصاحبة مثل سكر الأرابان والجلكتوزان وغيرها ، وللحصول على البكتين من مصادره يجرى إستخلاصه بمحاليل قلوية مخففة وفى هذه الحالة يوجد مختلطاً مع أنواع مختلفة من السكريات العديدة ولإستخلاصه على حدة يستعمل محلول ٥ ٪ أكسالات الأمونيوم بالتسخين ثم يرسب من المستخلص بإضافة بضعة أحجام من كحول الإيثانول .

ويوجد البكتين فى الثمار الناضجة ، وهو قابل للذوبان فى المحاليل المائية ، وقيل نضج الثمار يوجد البكتين على حالة غير ذائبة فى المحاليل المائية ويسمى بروتوبكتين Protopectin وأثناء نضج الثمار تؤثر عليه أنواع خاصة من الإنزيمات وتحوله إلى بكتين ، كما يمكن تحويله إلى بكتين ، بالمعامله بالأحماض تحت ظروف خاصة بحيث لا تتحلل الوحدات البنائية المكونة للبكتين .

يتركب البكتين من استرات الميثايل لحمض البكتيك وتختلف نسبة إستر الميثايل به تبعاً لمصدره ، وتبعاً لتعرضه للتحليل المائي ورمز البكتين البناني كالتالى :



وتختلف أنواع البكتين عن بعضها تبعاً لمصدرها وطريقة تحضيرها حيث تتفاوت في طول السلسلة أى في الوزن الجزيئى الذى يتفاوت من (٢٥٠٠٠ - ٢٠٠٠٠٠) ، كما تتفاوت في درجة أسترة المجاميع الكربوكسيلية .

٢ - هيمى سليولوز Hemicellulose :

عبارة عن سكر عديد يوجد بأحطاب الأشجار وفي خشب بعض الأشجار ويشبه السليولوز ولكن يدخل في تركيبه كثير من السكريات الأحادية مثل D - زيلوز - D - أرابينوز - D - جالاكتوز - D - مانوز - D - جلوكوز .

٣ - الصمغ النباتى Plant gums

يسمى بالصمغ العربى ويوجد ببعض قشور الأشجار وهو يتركب من العديد من السكريات الأحادية حيث بتحليله مانبا يعطى D - جالكتوز - D - أرابينوز - زيلوز - حامض جلوكورونيك وحامض D - جالاكتورونيك .

الباب الثاني

البروتينات Proteins

مقدمة :

البروتينات مركبات، عضوية نتروجينية معقدة التركيب ومن أكثر المواد العضوية وجودا في الخلية الحية- حيث تمثل الطائفة الثانية من المركبات العضوية بالخلية من حيث الكمية (تمثل ٤٠ - ٥٠ ٪ من المادة الجافة) الا انها من حيث القيمة تعتبر الأولى بل الأساسية . وتتكون البروتينات من عناصر الكربون والهيدروجين والأكسجين والأزوت وكذلك الكبريت كما أن بعضها يدخل في تركيبه الفوسفور وبعض عناصر الفلزات مثل النحاس والحديد .

والبروتينات تختلف أنواعها تبعاً لإعتبارات كثيرة حيث تتكون من إتحاد عدد كبير من الأحماض الأمينية بروابط ببتيدية وبذلك تنتج بروتينات ذات أوزان جزيئية مختلفة - هذا بجانب أن بعض البروتينات ترتبط مع المركبات الكربوهيدراتية وتسمى جليكوبروتين أو مع المركبات الدهنية وتسمى ليوبروتين أو مع الفوسفور وتسمى فسفوبروتين (نيكلوبروتينات) وجميع المواد الغذائية تحتوي على بروتينات ولكن تختلف نسبة وجودها فمثلا الأغذية الحيوانية مثل اللحوم واللبن والبيض والأسماك تحتوي على نسبة مرتفعة من البروتينات وتعتبر البقوليات مثل الفول والفاصوليا والعدس والحمص وفول الصويا من الأغذية النباتية التي تحتوي على نسب مرتفعة نسبيا من البروتينات - أما الحبوب فتعتبر مصادر فقيرة في محتواها من البروتين وكذلك الخضروات والبذور الزيتية .

وبالتحليل المائى للبروتينات بإستخدام الأحماض أو القواعد وكذلك بالإنزيمات المتخصصة تنتج مواد أقل تعقيدا حيث تتدرج من بروتينات - بروتيازات - بيتونات عديدة وأخيرا أحماض أمينية α - amino acids تختلف فى النوع والعدد حسب نوع البروتين المنحل . وقد أمكن التعرف على حوالى ٢٠ - ٣٠ حامض أمينى تدخل فى تركيب البروتينات الطبيعية كلها من نوع الفا يسارى من بين حوالى أكثر من مائة حامض أمينى موجودة فى الطبيعة .

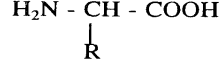
ويتضح من نواتج التحلل المائى أن الأحماض الأمينية هى الوحدات البنائية الأولى لجزئى البروتين - لذلك فإن دراسة البروتينات تتطلب معرفة أنواع الأحماض الأمينية المختلفة وإرتباطها ببعضها وتتابعها فى السلسلة الببتيدية وكذلك دراسة الخواص الطبيعية الكيميائية لها .

الأحماض الأمينية Amino acids

تعتبر الأحماض الأمينية مواد عضوية تمتاز بوجود مجموعة كربوكسيل ($-COOH$) حامضية ومجموعة أمين قاعدية ($-NH_2$) ويختلف موضع مجموعة الأمين بالنسبة لمجموعة الكربوكسيل ألفا أو بيتا أو جاما وبذلك تكون الأحماض الأمينية من النوع ألفا حمض أمينى أو بيتا حمض أمينى أو جاما حمض أمينى .

والأحماض الأمينية التى تدخل فى تركيب البروتينات تنتمى إلى النوع ألفا وبذلك تتشابهه جميع الأحماض الأمينية التى تدخل فى تركيب البروتينات فى موضع مجموعة الأمين ومجموعة الكربوكسيل وتختلف عن بعضها فى باقى الجزئ الذى يرمز له بالرمز (R) .

وبذلك يكون لهذا النوع رمز عام هو



والرمز (R) قد يكون ذرة أيدروجين كما هو في حمض الجليسين Glycine مجموعة فينيل (phenyl group) كما في حمض فينيل الأئين أو سلسلة جانبية مستقيمة أو متشعبة وقد يحتوى جزئ الحمض الأمينى على أكثر من مجموعة أمينية قاعدية كما فى الأحماض الأمينية القاعدية وقد يحتوى على أكثر من مجموعة كربوكسيل واحدة فتتكون الأحماض الأمينية الحامضية كما قد تحتوى بعض الأحماض على كبريت أو أيدروكسيل أو مجموعات فعالة أخرى .

تقسيم الأحماض الأمينية Classification of amino acids

تقسم الأحماض الأمينية إلى أقسام مختلفة كل منها يبرز جانباً من خواصها المختلفة سواء الخواص الكيميائية أو الغذائية أو الحيوية أو البنائية .

أولاً : تقسيم الأحماض الأمينية حسب المجموعات الأمينية والكربوكسيلية

ويتبع هذا القسم :

١ - أحماض أمينية متعادلة Neutral amino acids

وهى الأحماض الأمينية التى تتساوى فيها المجاميع الأمينية القاعدية والكربوكسيلية الحامضية ومن أمثلة ذلك القسم (الجليسين-الألانين-والسستائين...)

٢ - أحماض أمينية حامضية Acidic amino acids :

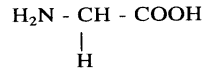
وهى الأحماض التى يزيد فيها مجاميع الكربوكسيل عن مجاميع الأمين ومن أمثلتها الأسباريك والجلوتاميك

٣ - أحماض أمينية قاعدية : *Basic amino acids*

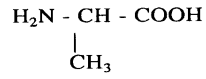
وهي الأحماض الأمينية التي تحتوى على أكثر من مجموعة أمين بينما تحتوى على مجموعة كربوكسيل واحدة ومن أمثلة هذه الأحماض (الليسين - الأرجنين - الهستيدين) .

وفيما يلى عرض لرموز الأحماض الأمينية التي تتبع الأقسام الثلاثة :

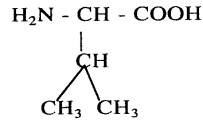
أولا : أحماض أمينية متعادلة *Neutral Amino Acids*



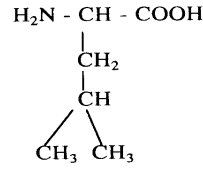
Glycine جليسين
(α - amino acetic acid)



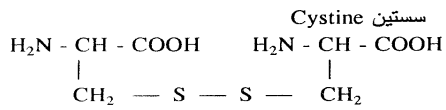
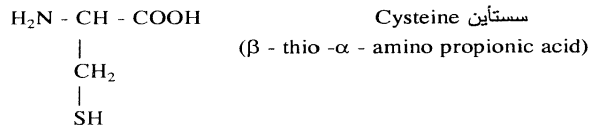
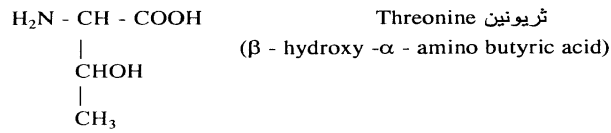
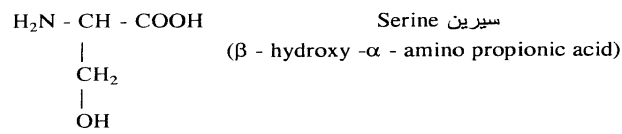
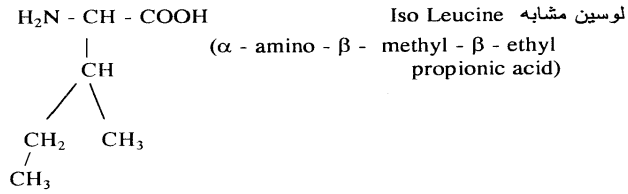
Alanine الألبين
(α - amino propionic acid)



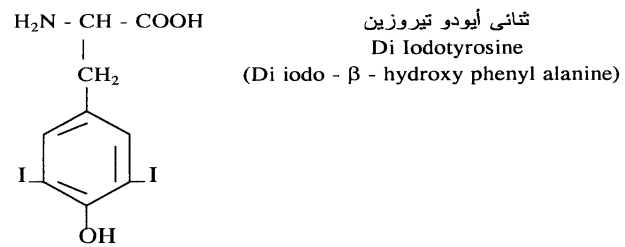
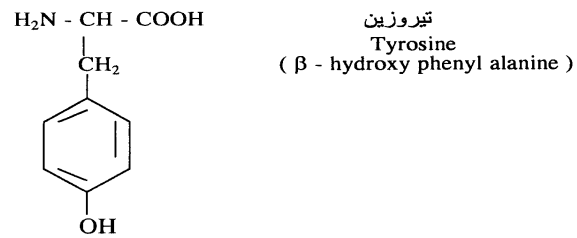
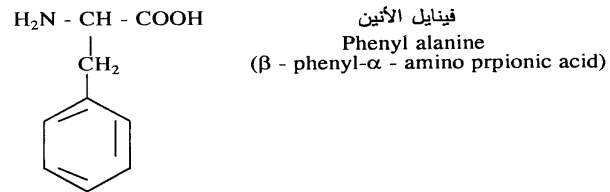
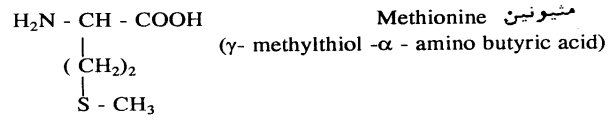
Valine فالين
(α - amino isovaleric acid)

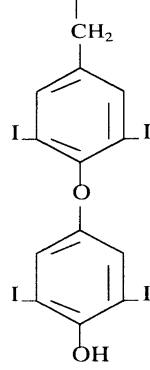
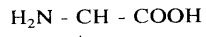


Leucine لوسين
(α - amino iso caproic acid)

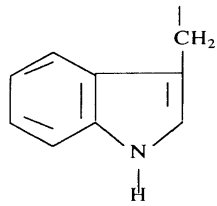
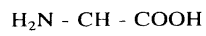


(di - β - thio - α - amino propionic acid)

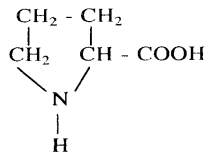




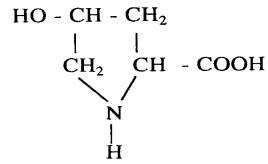
Thyroxine ثيروكسين



Tryptophan تربتوفان
(α amino - β - 3 indolyl propionic acid)



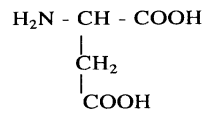
Proline برولين
(Pyrrolidinc - α carboxylic acid)



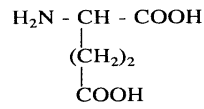
هيدروكسي بربولين Hydroxyproline

(4 Hydroxypyridine -
 α carboxylic acid)

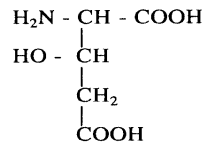
ثانيا : أحماض أمينية حامضية Acidic (Dicarboxylic) acids



حامض الأسبارتك Aspartic acid
 (α - amino succinic acid)

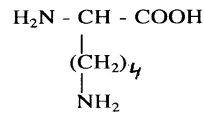


حامض الجلوتاميك Glutamic acid
 (α - amino glutaric acid)



حامض هيدروكسي جلوتاميك Hydroxy glutamic acid
 (α - amino - β - Hydroxy glutaric acid)

ثالثا : أحماض أمينية قاعدية Basic Amino acids

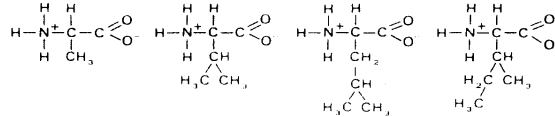


ليسين Lysine
 (α - ϵ - diamino Carpoic acid)

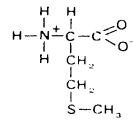
وفيما يلي بيان بأحماض كل مجموعة من هذه المجموع الأربعة :

1. Non polar or hydrophobic R Groups

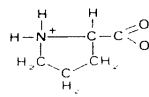
L-Alanine (Ala) A L-Valine (Val) V L-Leucine (Leu) L L-Isoleucine (Ile) I



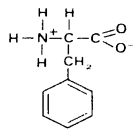
Methionine (Met) M



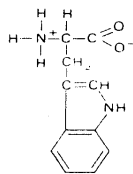
L-Proline (Pro) P



L-Phenylalanine (Phe) F

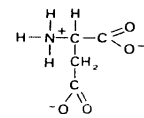


L-Tryptophan (Trp) W

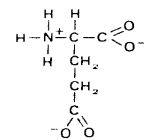


2. Negatively charged R groups at pH 6-7

L-Aspartic acid (Asp) D

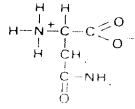


L-Glutamic acid (Glu) E

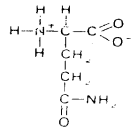


3. Uncharged or hydrophilic R groups

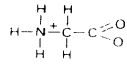
L-Asparagine (Asn) N



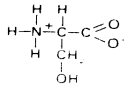
L-Glutamine (Gln) Q



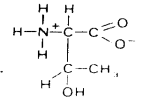
Glycine (Gly) G



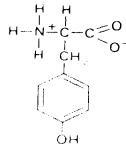
L-Serine (Ser) S



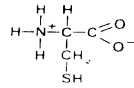
L-Threonine (Thr) T



L-Tyrosine (Tyr) Y

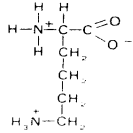


L-Cysteine (Cys) C

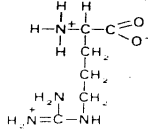


4. Positively charged R groups at pH 6-7

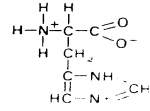
L-Lysine (Lys) K



L-Arginine (Arg) R



L-Histidine (His) H



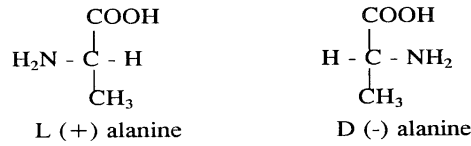
خواص الأحماض الأمينية Properties of amino acids

١ - الذوبان Solubility والمذاق

الأحماض الأمينية ذات طبيعة صلبة متبلورة وذات درجة إنصهار عالية معظمها يذوب في الماء ويعتمد ذلك على حموضة الوسط - ومعظم الأحماض الأمينية حلوة المذاق - ويلاحظ أن الأحماض الأمينية تختلف درجة ذوبانها في الكحول - فلا تذوب في الكحول المطلق (ماعدا البرولين) ولكن تذوب في المحاليل المائية للكحول ولذلك يمكن ترسيبها بالكحول ما عدا البرولين .

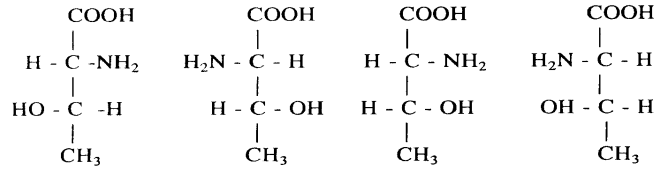
٢ - المتشابهات الضوئية للأحماض الأمينية

جميع الأحماض الأمينية الطبيعية عدا الجليسين تحتوي على ذرة كربون غير متماثلة في الوضع ألفا ولذلك يكون لها مشابهات ضوئية أحدهما يمينى الدورة والآخر يسارى الدورة كما يتضح فى المثال التالى :



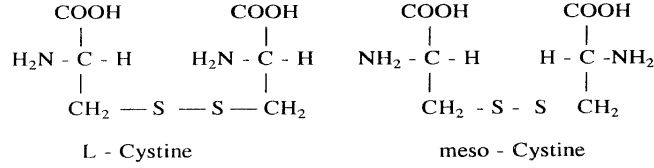
ويلاحظ أن عدد المشابهات الضوئية للحمض الأمينى يتوقف على عدد ذرات الكربون الغير متناظرة به وهى تساوى ٢ حيث ن تساوى عدد ذرات الكربون

الغير متناظرة ، فمثلا الحمض الأميني الذى يحتوى على ذرتين كربون غير متناظرتين يكون له أربع مشابهاة ضوئية والذى به ثلاث ذرات كربون غير متناظرة يكون له ثمانية مشابهاة ضوئية وهكذا فمثلا حمض الثريونين يحتوى على ٢ ذرة كربون غير متناظرة وبذلك يكون له أربع مشابهاة ضوئية كالاتى :



D -Threonine L - Threonine D -allo-threonine L- allo-threonine

كما أن هناك تقسيم آخر للأحماض الأمينية على حسب موقع المجموعة الدالة (الأمينية) فإذا كانت جهة اليمين فإن الحامض يتبع المجموعة (D) وإذا كانت جهة اليسار يتبع المجموعة (L) وذلك بغض النظر عن التأثير على الضوء المستقطب ويلاحظ أن هناك أحماض أمينية تحتوى على مركزين غير متناظرتين متضادتين مثل حمض أميني السستين .

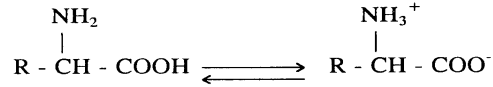


والأحماض الأمينية التى من نوع meso لا تؤثر على الضوء المستقطب ويرجع عدم تأثيرها إلى التعادل الداخلى حيث يحتوى الجزئ الواحد على مركزين غير

متناظرين ومتضادين ، كما أن الأحماض الأمينية المحضرة معمليا بالطرق الكيماوية والتي تكون دائما على هيئة مخلوط راسيمي Racemic mixture - أى تحتوى على كميات متكافئة جزئيا من الصورتين (L) ، (D) أيضا لا يؤثر على الضوء المستقطب وذلك نظرا للتعاقد الخارجى بين الصورتين اليمينية واليسارية .

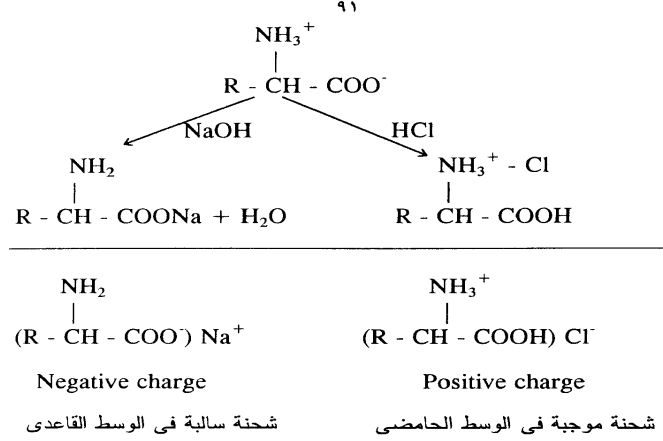
٣ - الخاصية الأمفوتيرية

تحتوى الأحماض الأمينية على مجموعة حامضية ممثلة فى مجموعة الكربوكسيل (COOH -) وعلى مجموعة قاعدية ممثلة فى مجموعة الأمين (NH₂ -) ونتيجة لانتقال بروتون مجموعة الكربوكسيل (المجموعة المعطية للبروتون (Donor H⁺) إلى مجموعة الأمين (المجموعة المستقبلة للبروتون (proton acceptor) لنفس الحمض الأميني يحدث تكوين ملح داخلى inner salt يسمى dipolar ion or zwitter ion وهو ملح متأين يحمل شحنات كهربائية موجبة وسالبة تعادل بعضها البعض وتتوقف هذه الخاصية على درجة حموضة المحلول (الـ pH) ففي حالة المحاليل المائية أو المتعادلة نجد أن الحمض يوجد على صورة الملح



حامض أميني غير متأين ملح داخلى Zwitter ion

ونتيجة لهذا التفاعل الداخلى ووجود الأحماض الأمينية على صورة زويتر أيون فإن هذه الأحماض تظهر لها خاصية مترددة (أمفوتيرية) حيث تتفاعل مع كل من الأحماض والقواعد .



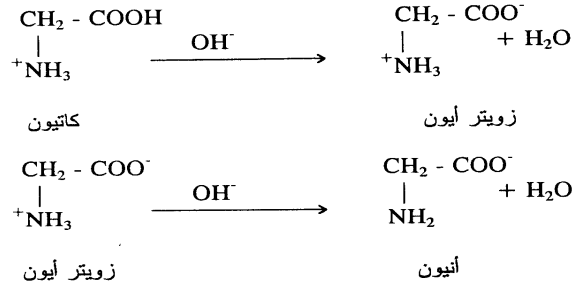
Amino acid salts

ويبدأ فإن الحامض الأميني يحمل شحنة موجبة فى الوسط الحامضى وشحنة سالبة فى الوسط القلوى ، هذه الخاصية الهامة للأحماض الأمينية جعلتها تضيف عليها وعلى البروتينات المتكونة منها صفة الأمفوتيرية والتي بالتالى فعلها التنظيمى **Buffering action** حيث تعمل البروتينات فى الخلايا أو الدم أو الجهاز الهضمى كما يعمل منظم تقاوم التغيرات التى تطرأ فى درجات الحموضة الـ pH نتيجة أى طارئ سواء كان غذائيا أو مرضيا ، وبذلك تحافظ على حموضة الوسط الموجودة فيه وبالتالي تساعد على استمرار عمل الإنزيمات بكفاءة عالية .

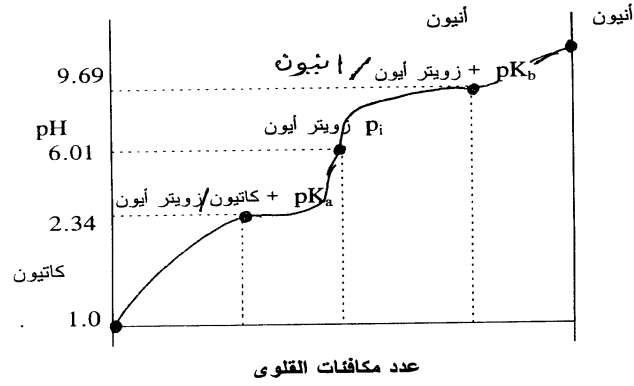
٤ - نقطة التعادل الكهربى _ Isoelectric point

يلاحظ أن مجموعة الكربوكسيل أسرع جدا فى تفاعلها مع القلويات عن مجاميع الأمين وعلى ذلك فإن التفاعل مع القلوى هو تفاعل متعاقب حيث يتفاعل

القلوى مع مجاميع الكربوكسيل أولا ثم مع مجاميع الأمين - أى عند معايرة الحمض الأمينى فى الصورة المعطية للبروتونات Fully protonated فإنه يعطى إثنان من البروتونات خلال المعايرة الكاملة بالقلوى كما فى المعادلات التالية:-



فعد معايرة الحامض الأمينى الكاتيوني بواسطة قلوى تدريجيا ثم قياس التغير فى درجة تركيز أيون الأيدروجين pH ورسم العلاقة بين القلوى المضاف ودرجة الـ pH فإننا نحصل على الرسم البيانى التالى : ويدل الجزء الأول من المنحنى على تفاعل مجموعة الكربوكسيل مع القلوى والجزء الثانى يبين تفاعل مجموعة الأمين مع القلوى . وحيث أن التفاعل مع المركبات المختلفة يعتمد على أوزانها المكافئة فعند إضافة ½ مكافئ من الصودا الكاوية فإنه يتفاعل مع ½ مكافئ من مجاميع الكربوكسيل وبالتالي يتواجد كميات متساوية من أنيون زويترأيون الحامضى الأمينى وعند إضافة ½ مكافئ آخر من الصودا الكاوية يتفاعل مع

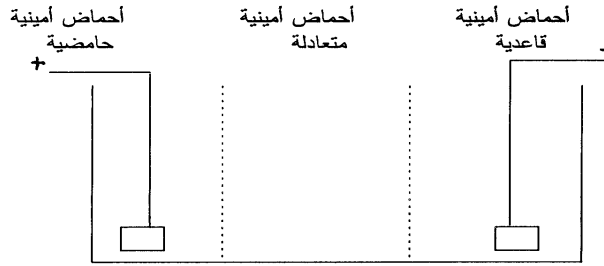


النصف الباقي من مجاميع الكربوكسيل وبالتالي يتحول الحامض الأميني الكاتيوني تماما إلى الزويترايون ذو الشحنات المتعادلة وعند إضافة 1/2 مكافئ آخر من القلوى يبدأ التفاعل مع مجموعة الأمين الأول وتتكون كميات متساوية من الأنيون والزويترايون وعند إضافة 1/2 مكافئ آخر من القلوى فإنه يتفاعل مع نصف المكافئ المتبقى من مجاميع الأمين ويتحول الحامض الأميني كلية إلى أنيون . وعلى ذلك فإن pK_a تمثل درجة إنقسام مجموعة الكربوكسيل ، pK_b يمكن معرفتها من الرسم أيضا من المعادلة الآتية :

$$p_i = \frac{pK_a + pK_b}{2} = \frac{2.34 + 9.69}{2} = 6.01$$

ويظهر من المنحنى السابق لمعايرة الحامض الأميني جليسين مع القلوى على وجود منطقتين لا يحدث فيها تغير ملحوظ بإضافة القلوى وهما على جانبي

نقطتى الكميات المتساوية بين كاتيون الحامض الأمينى والزويترأيون وأنيون الحامض الأمينى والزويتر أيون وإليهما يعزى الفعل التنظيمى للأحماض الأمينية Buffering action وعند تعريض التركيبات السابقة من الحامض الأمينى لتيار كهربائى يلاحظ أن كاتيون الحامض الأمينى يتجه نحو القطب السالب وكذلك المخلوط من كاتيون الحامض الأمينى والزويترأيون ولكن يكون تحوله أقل من الكاتيون . والزويتر أيون لا يتأثر بمرور التيار الكهربائى نظرا لتعادل الشحنات فى حين أن أنيون الحامض يتجه نحو القطب الموجب وكذلك المخلوط المكون من أنيون الحامض والزويترأيون وتستعمل هذه الظاهرة فى فصل الأمينية الحامضية والقاعدية والمتعادلة عن بعضهم وذلك بإمرار تيار كهربائى فى محلول مخلوط الأحماض الأمينية بعد ضبط درجة حموضته على $\text{pH } 5 - 6$ فنتجه الأحماض الأمينية القاعدية إلى القطب السالب بينما الحامضية تتجه نحو القطب الموجب ولا تتأثر الأحماض الأمينية المتعادلة - وفى هذا الصدد يستعمل وعاء مقسم إلى ثلاثة أقسام بحواجز مسامية ويوضع فى الجزء الوسطى مخلوط الأحماض الأمينية ويوضع فى الجزء الأول قطب موجب والجزء الثالث قطب سالب وعند مرور التيار الكهربائى تفرد الأحماض الأمينية إلى ثلاث مجموعات حامضية وقاعدية ومتعادلة



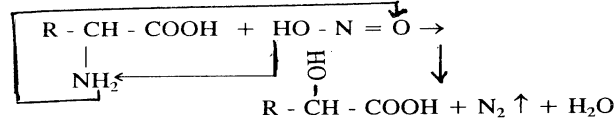
التفاعلات الكيميائية للأحماض الأمينية

تعطى الأحماض الأمينية تفاعلات الأحماض وكذلك تفاعلات الأمين نظرا لوجود مجموعة أمين ومجموعة كربوكسيل - كما أن هناك لكل حامض أميني تفاعلات خاصة تبعا لتركيبه مجموعة الجانبيه (R - group) .

أولا: تفاعلات المجموعة الأمينية :

١ - التفاعل مع حمض النيتروز

تتفاعل مجموعة الأمين في جزئ الحمض الأميني مع حمض النيتروز بطريقة كمية ويتكون أحماض كحولية (ألفا هيدروكسي) وينفرد غاز النيتروجين الذي يمكن تقديره كميا وبالتالي تقدير الأحماض الأمينية وتعرف هذه الطريقة باسم فان سليك Van slyke لتقدير الأحماض الأمينية .

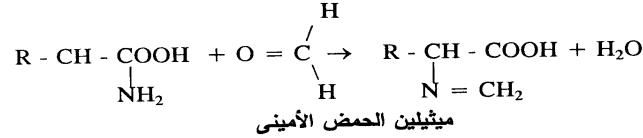


ويلاحظ أن الأحماض الأمينية التي لا تحتوى على مجموعة ألفا أمينو مثل البرولين والهيدروكسي برولين لا تعطى هذا التفاعل .

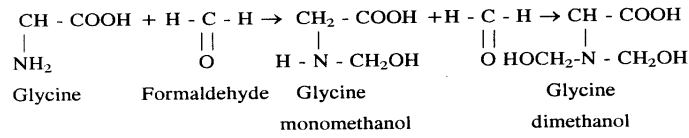
٢ - التفاعل مع الألدهيدات :

نظرا للطبيعة الأمفوتيرية للأحماض الأمينية فإنه يصعب تعادلها في محاليلها المائية بمعابرتها مباشرة بالقلويات مثل باقى الأحماض العضوية والغير عضوية . لذلك يلزم قبل إجراء عملية التعادل إلغاء فاعلية المجموعة الأمينية (القلوية) في جزئ الحامض الأميني . وبذلك يتفاعل الفورمالدهيد مع هذه

المجموعة الأمينية حيث تحل مجموعة الميثيلين (-CH₂-) محل ذرة أيدروجين المجموعة الأمينية وذلك ينتهى التأثير القلوى لها ولا يبقى فى الجزئ غير التأثير الحامضى لمجموعة الكربوكسيل :



وممكن يتفاعل الحمض الأمينى مع جزيئين من الفورمالدهيد وينتج مشتق ثنائى ميثيلول كما فى التفاعل الآتى مع الحمض الأمينى جليسين



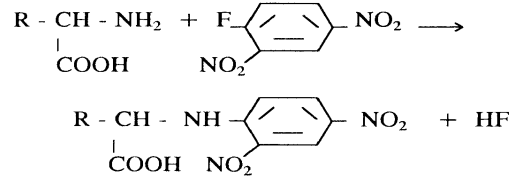
بعد ذلك يعادل الحمض الأمينى وتكون عدد مكافئات الحمض الأمينى هى عدد مكافئات القلوى المستخدم فى التعادل .

وتسمى هذه الطريقة بطريقة الفورمول Sorenson's method or Formol لتقدير الأحماض الأمينية " طريقة سورنسون "

٣ - التفاعل مع ثنائى نيترو - فلورو - بنزين :

تتفاعل مجموعة الأمين مع Dinitro-fluro-benzene ويتكون ٢ - ٤ ثنائى نيتروفيثيل الأمينى وفيه تتصل ذرة نيتروجين الأمين بحلقة البنزين ويحدث التفاعل على درجة الحرارة العادية وفى وسط قلوى ضعيف .

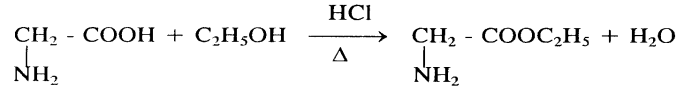
ويستفاد من هذا التفاعل في التعرف على تتابع إرتباط الأحماض الأمينية في السلاسل الببتيدية :



ثانيا: تفاعلات المجموعة الكربوكسيلية :

١ - التفاعل مع الكحولات :

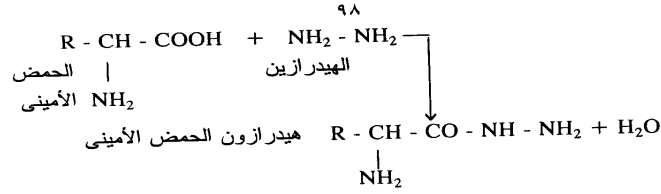
أمكن تكوين أسترات من الأحماض الأمينية شأنها في ذلك شأن الأحماض العضوية فمثلا يتفاعل الجليسين مع كحول الأيثايل في وجود كلوريد الأيدروجين كعامل مساعد والتسخين فيتكون إستر إيثايل أمينوخلات :



Ethyl amino acetate

٣ - التفاعل مع الأمونيا : " مع الهيدرازين "

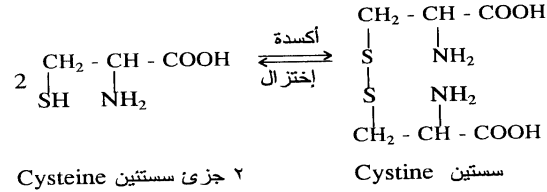
تتفاعل مجموعة الكربوكسيل مع الأمونيا فتكون أميد وبنفس الطريقة تتفاعل مع الأمينات ومشتقاتها وتكون أميدات مثل التفاعل مع النيهيدرازين وتعطى هيدرازون الحمض الأميني :-



تالفا: تفاعل الأءاماض الأءمينة الكبريتية

تعرض الأءاماض الأءمينة الكبريتية بسهولة إلى الأكسدة والإءتزال خصوصا السستين والسستين .

فبالأكسدة يتءول السستين إلى سستين وبالإءتزال يءءث العكس :-



ء جزئ سستين Cysteine

رابعاً: تفاعلات الأءاماض الأءمينة كوءة :

١ - التفاعل مع النئهيرين :

تتفاعل الأءاماض الأءمينة مع النئهيرين ويتصاعء CO_2 وأمونيا وألءهيد يءتوى على ذرتين كربون أقل من عءء ذرات الكربون فى الحمض الأءمى .

ويمكن قياس الحمض الأميني كميًا وذلك بقياس حجم غاز CO_2 المتصاعد .

الأهمية الحيوية للأحماض الأمينية

- بخلاف الوظيفة الأساسية للأحماض الأمينية وهي تكوين بروتينات الكائن الحي توجد وظائف حيوية أخرى للأحماض الأمينية منها على سبيل المثال :-
- ١ - كثير من الهرمونات تشتق من الأحماض الأمينية فمثلا يتكون هرمون الثيروكسين والأدرينالين من التيروسين (كما سيأتى فيما بعد) وهورمون أندول حمض الخليك فى النباتات من التربتوفان .
 - ٢ - تتكون بعض المركبات الحيوية الهامة من الأحماض الأمينية مثل تكوين الثيروتونين والميلاتونين من التربتوفان والهستامين من الهستيدين والكرياتين من الجليسين .
 - ٣ - يخلق فيتامين حمض النيكوتينك من التربتوفان فى الإنسان ومن الأورنيثين فى الطيور .
 - ٤ - يعتمد تكوين اليوريا فى كبد الثدييات على بعض الأحماض الأمينية مثل الأرجنين والسيترولين .
 - ٥ - تتكون صبغة الميلانين السوداء وهى المسؤولة عن لون الشعر والجلد من التيروسين .
 - ٦ - تدخل الأحماض الأمينية بطريقة مباشرة أو غير مباشرة فى تكوين الفوسفوليبيدات مثل فوسفاتيديل سيرين الذى يدخل ضمن تركيبه الحمض الأميني سيرين . كما أن نفس الحمض الأميني يمكنه التحول إلى الكولين الذى يدخل أيضا فى تكوين فوسفاتيديل كولين .

- ٧ - تلعب دورا كبيرا فى نزع سمية بعض المركبات Detoxication فمثلا يمكن للجليسين أن يتحد مع حمض البنزويك السام لتكوين حمض الهيبيوريك Hipuric acid الغير سام حيث يفرز فى البول .
- ٨ - تشترك الأحماض الأمينية فى تكوين بعض الليبيدات الهامة مثل الجلوتاثيون والأنسرين Anserine والكارنوزين Carnozine .
- ٩ - تدخل الأحماض الأمينية فى تكوين الأحماض النووية مثل الحمض الأمينى اسبارتك والجليسين
- ١٠ - تستعمل الأحماض الأمينية كمصدر للطاقة فى غلب مصادر الطاقة الأخرى مثل المواد الكربوهيدراتية والدهنية .
- ١١ - فى الواقع إنعدام بعض الأحماض الأمينية من المواد الغذائية يسبب أضرارا مختلفة للإنسان والحيوان فنقص التربتوفان أو الليثسين من الغذاء يسبب نقص وزن الجسم ومن الضرورى وجود مثل هذه الأحماض الأمينية فى المواد الغذائية لأهميتها فى نمو الجسم ولذلك تقسم الأحماض الأمينية إلى :

أ - أحماض أمينية ضرورية Essential amino acids

وهى الأحماض الأمينية التى لا يمكن للإنسان أو الحيوان أن يكونها من مركبات أخرى على الأقل بالكمية التى يحتاج إليها ويسبب نقص تناولها أضرار بالجسم .

ب - أحماض غير ضرورية Non -Essential amino acids

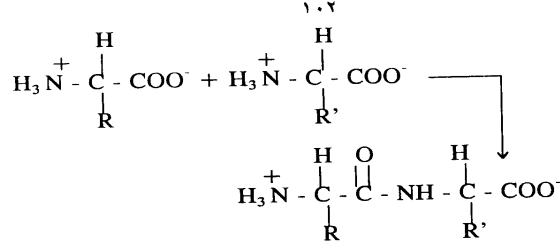
وهى الأحماض الأمينية التى يمكن للجسم تكوينها بالقدر اللازم له من المركبات الأخرى ولا يسبب نقصها من الغذاء أضرار بالجسم .

والجدول التالي يبين أنواع الأحماض الأمينية الأساسية والغير أساسية :

| أحماض أمينية غير أساسية | أحماض أمينية أساسية |
|-------------------------|---------------------|
| ألانين | أرجنين |
| أسبارتك | هستيدين |
| جلوتاميك | أيزوليوسين |
| جليسين | ليسين |
| هيدروكسي برونين | مثيونين |
| برولين | فيل الأئين |
| سيرين | ثريونين |
| تيروزين | تريوفان |
| | فالين |

الببتيدات Peptides

الببتيدات عبارة عن مركب يتكون من اتحاد الأحماض الأمينية مع بعضها بواسطة روابط أميدية حيث يشترك في تكوين الرابطة الأميدية مجموعة الأمونيوم لأحد الأحماض الأمينية مع مجموعة الكربوكسيل للحمض الآخر



والمركب الذى يحتوى على حامضين أمينيين يسمى بالـ Dipeptide أما المركب الذى يحتوى على ثلاث أحماض أمينية فيسمى ببتيد ثلاثى Tripeptide والذى يحتوى على أكثر من ذلك فيسمى Oligopeptides أما المركبات التى تحتوى على أكثر من ١٠٠ حمض أمينى فتسمى Polypeptides كما أنها تكون البروتين Protein .

تسمية الببتيدات Nomenclature

تأخذ الببتيدات إسمها من إسم الأحماض الأمينية الداخلة فى تكوين السلسله حيث يضاف إلى الحمض الأمينى المقطع -yl - ما عدا الحمض الأمينى الأخير الذى يكون حاملا لمجموعة أمونيوم حرة أو مجموعة نتروجينية طرفية - ويمكن الإكتفاء بالثلاثة حروف الأولى فقط من الحمض الأمينى ومثال ذلك

وعند إختصار هذا الأسم يصبح methionyl valyl aspartyl lysyl tyrosine
Met - Val - asp - lys - tyri .

وظائف الببتيدات Functions of peptides

١ - إن معظم الببتيدات التى تقوم بالوظائف الحيوية فى الجسم نجد أنها عبارة عن بروتينات والتى يتكون فيها البروتين من ١٠٠٠ حمض أمينى على

الأقل والوزن الجزيئي لجزئ البروتين مرتفع حيث يصل في المتوسط إلى ١٠٠,٠٠٠ بالرغم من أنه يتراوح ما بين ١٠,٠٠٠ في حالة السلسلة البروتينة القصيرة وحتى ملايين عديدة في حالة البروتين المتكون من سلاسل ببتيدية عديدة .

- ٢ - وظائف الببتيدات قصيرة السلسلة يجب ألا نتغاضى عنها حيث أن لها العديد من الوظائف الهامة ولكن محتوى الأنسجة منها قليل إذا ما قورن بالبروتينات .
- ٣ - كما أن معظم التوكسينات Toxins النباتية والحيوانية مصدرها Polypeptides والتي يكون حجم الجزئ ١٠ وطول السلسلة قصير .
- ٤ - توجد بعض الـ Oligopeptides التي تحتوى على أكثر من ثلاثة أحماض أمينية تعمل كهرمونات effectives as hormones .
- ٥ - المركب ثنائي الببتيد المتكون من إتحاد حمض الأسبارتيك Aspartic مع الحمض الأميني الفينيل الأئين والمسمى :

aspartyl phenylalanyl methyl ester ويطلق عليه أيضا (Aspartame) هذا المركب درجة حلاوته ١٦٠ مرة قدر حلاوة السكر ويمكن إستخدامه كبديل طبيعي للسكر .

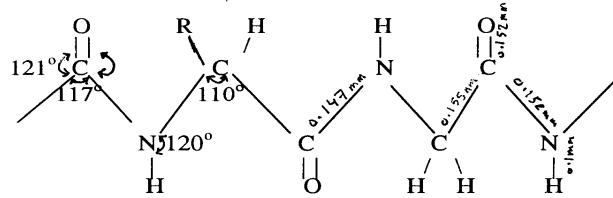
البروتينات Proteins

أولا : تركيب البروتينات

تتكون البروتينات من أحماض أمينية ألفا ترتبط ببعضها بروابط ببتيدية مكونه من سلاسل طويله - وقد أمكن معرفة هذا التركيب الكيماوى من نتائج

التحليل المائي بالأحماض أو القلويات أو إنزيمات معينة للبروتينات . فالتحليل المائي الكامل يعطى أحماض أمينية فقط بينما التحليل المائي الجزئي يعطى ببتيديات قصيرة وأحماض أمينية . أى أنه بواسطة التحليل المائي تزداد عدد المجاميع الكربوكسيلية والأمينية فى حين أن البروتينات تحتوى عدد قليل جدا من مجاميع الكربوكسيل والأمين . وهذا السلوك أثناء التحليل المائي وكذلك الحصول على ببتيديات قصيرة من نواتج التحليل المائي غير الكامل يدل على ارتباط الأحماض الألفا أمينية المكونة للبروتين بروابط أميدية مكونة سلاسل ببتيديية .

ونتيجة لإختلاف الذرات التى تدخل فى تركيب السلسلة الببتيديية يودى ذلك لإختلاف مقدار الزوايا بين الذرات وأيضا طول الرابطة أى المسافة بين الذرات



وتختلف البروتينات فى تركيبها الكيميائى تبعاً للإعتبارات التالية :-

- ١ - عدد ونوع الأحماض الأمينية المكونة للسلاسل الببتيديية .
- ٢ - ترتيب وتتابع الأحماض الأمينية Amino acid sequence بالنسبة لبعضها فى السلسلة الببتيديية وكذلك تردد هذه الأحماض فى السلسلة . Amino acid frequency

- ٣ - التوزيع الفضائي للذرات والمجموعات بالنسبة لبعضها في السلسلة البيبتيدية وهذا يتوقف على درجة الإلتواء على طول السلسلة والذي يؤدي إلى شكل حلزوني أو مبروم .
- ٤ - الشكل والتكوين المجسم ثلاثي الأبعاد لجزئ البروتين وهذا يتوقف على إلتفاف السلاسل البيبتيدية على بعضها أو إنفراطها ويثبت هذا الشكل روابط معينة في مواضع مختلفة.
- ٥ - إرتباط جزيئات البروتينات مع بعض مكونه تجمعات ذات وزن جزيئي مرتفع .
- ٦ - إرتباط البروتينات مع مواد غير بروتينية مكونة أنواع من البروتينات المرتبطة .

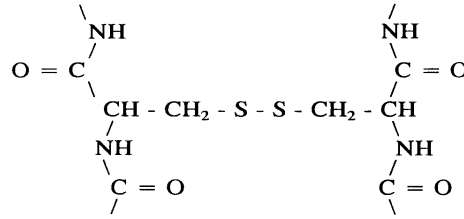
ويتضح من هذه الإعتبارات وجود عدد لا حصر له من البروتينات المختلفة وتحتوي البروتينات في المتوسط على حوالي ١٢٠ حامض أميني وأن متوسط الوزن الجزيئي للبروتينات هو حوالي ١٥٠ الف .

ولكى يحافظ جزئ البروتين على شكله الحلزوني توجد روابط ثانوية غير الروابط البيبتيدية ، ذات قوى ضعيفة تنتج عن تجاذب مجموعات مختلفة الشحنة الكهربائية ولكن كثرة هذه الروابط تعطى قوة إرتباط كبيرة لجزئ البروتين كما أن هناك روابط أساسية حيث يحدث فيها إنتقال أو مشاركة الكترونات أى روابط أيونية رابطة تعاونية ونسرد الآن جميع الروابط الثانوية التي قد توجد في جزئ البروتين وتحافظ على شكله العام .

وروابط تعاونية ونسرد الآن جميع الروابط الثانوية التي قد توجد في جزئ البروتين وتحافظ على شكله العام .

١ - رابطة ثنائي الكبريت Disulphide Linkage

توجد خارج سلسلة الـ Polypeptide وهي تتكون نتيجة وجود السستانيين المحتوى على مجموعة (- SH) فى مواضع مختلفة ومتقابلة فى السلسلة البيبتيدية لجزئ البروتين المرتبط بمجموعتى السلفوهيدريل (- SH) تحت ظروف الأوكسدة فتتكون الرابطة ثنائية الكبريت وهي رابطة إستراكية (-S - S -)

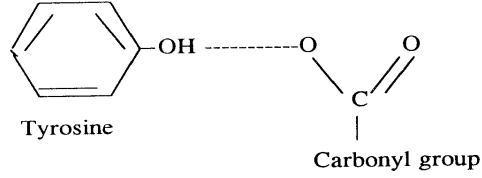


Two peptide chains united by a disulfide linkage.

ولهذه الرابطة أهميتها فى تكوين التركيب الحلقى لبعض أجزاء السلسلة البيبتيدية داخل جزئ البروتين .

٢ - الرابطة الأيدروجينية Hydrogen bond

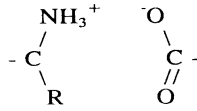
رابطة ضعيفة تحدث نتيجة تجاذب ذرة الأيدروجين موجبة الشحنة بواسطة ذرتين سالبتين الشحنة مثل الأوكسجين والنيتروجين كل منها تعمل على جذبها مما يودى إلى أنها تظل تتردد بينهما . مثل إتحداد حمض التيروسين مع مجموعة كربوكسيل فى السلسلة البيبتيدية وكما يظهر من الأمثلة التالية:



٣ - الرابطة الألكتروستاتيكية Electrostatic linkage

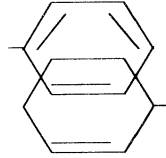
وهي عبارة عن تجاذب بين أطراف متأينة ومختلفة الشحنة في السلسلة الببتيدية .

ومثال لذلك تجاذب مجموعة كربوكسيل متأينة ذات شحنة سالبة زيادة مع مجموعة أمين متأينة ذات شحنة موجبة زيادة يحدث بينهما هذه الرابطة .



٤ - إرتباط المجاميع الغير قطبية Hydrophobic bond

ويحدث هذا الإرتباط بين المجموعات الغير قطبية مثل مجموعات الفينائل أو مجموعتي الأيزوبروبائل نتيجة تنافرها مع المذيب مما يؤدي إلى إلتصاقها ببعضها بقوى الطرد الخارجية .



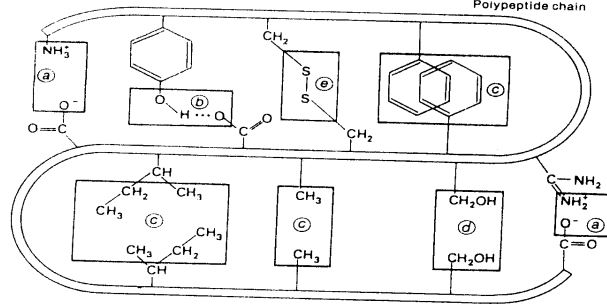
- CH₃

H₃C -

٥ - رابطة تجاذب قوى فاندير فالس

يلاحظ أن حركة الإلكترونات حول نواة الذرة تسير في مسار غير منتظم (مدارات غير منتظمة) مما يؤدي إلى عدم تناسق مؤقت في التوزيع الإلكتروني حول النواة . ويتربب على ذلك أن تحمل هذه الذرات شحنة مؤقتة مما يؤدي إلى تجاذب بسيط بين مجموعات تحمل شحنة نسبية ومختلفة في النوع عن بعضها . ويحدث هذا النوع بين مجموعتي مثايل أو مجموعتي كحول أو قريبة من بعضها وفي مواضع مختلفة من السلسلة الببتيديية .

وقوة هذه الرابطة تتناسب عكسي مع بعد المسافة بين المجموعات المتجاذبة



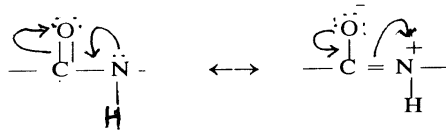
Some types of noncovalent bonds which stabilize protein structure: (a) electrostatic interaction; (b) hydrogen bonding between tyrosine residues and carboxyl groups on side chains; (c) hydrophobic interaction of nonpolar side chains caused by the mutual repulsion of solvent; (d) dipole-dipole interaction; (e) disulfide linkage, a covalent bond. (From C. B. Anfinsen, *The Molecular Basis of Evolution*, John Wiley & Sons, New York, 1959, p. 102.)

مستويات بناء البروتين Structural levels of proteins

يظهر البروتين أربع مستويات للبناء الكيميائي

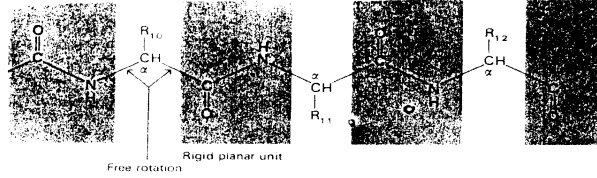
١ - البناء الأول Primary structure

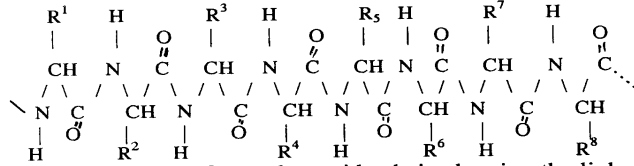
هذا البناء يمثل هيكل Backbone السلسلة الببتيدية وما يتصل بها من ذرات ومجموعات ونظرا لأن كل رابطة ببتيدية تشارك جزئيا في تكوين رابطة زوجية فإنها تكون على درجة من الثبات في المستوى وتكون ذرة الأيدروجين الخاصة بالأميد في وضع معاكس لأكسوجين مجموعة الكربونيل ونتيجة لتكوين هذه الرابطة الزوجية فإنها تمنع حرية الدوران لكلا الذرتين .



وبالرغم من ذلك فإنه يوجد ذرات أخرى في السلسلة لها حرية الحركة مثل ذرة الكربون المتصلة بمجموعة الـ R وذرة الأيدروجين وهذه الحرية في الحركة لمجموعة R - المتصلة بذرة الكربون ألفا تؤثر تأثيرا مباشرا في تكوين الثلاثة أشكال الأخرى لجزئ البروتين .

وعلى ذلك نجد أن تتابع الأحماض الأمينية المكونة للسلسلة الببتيدية هي التي تكون البناء الأول للبروتين والذي يحدد توزيع وترتيب السلاسل الجانبية للأحماض الأمينية الداخلة في تكوين السلسلة الببتيدية والتي تعطى في النهاية الصفات العامة للبروتين ويتكون البروتين من سلسلة واحدة أو أكثر من السلاسل الببتيدية .





General formula of a polypeptide chain showing the linkage of adjacent amino acid residues through peptide bonds.

٢- البناء الثانى للبروتين - Secondary structure

وهو يمثل التركيب التكويني Conformation للسلسلة الببتيدية والتي يؤثر فيها الالتفاف على طول السلسلة أو إلتفاف سلاسل ببتيدية مع بعضها فى شكل حلزوني و إلتصاقها مع بعضها . ويثبت هذا البناء مجموعة من الروابط الثانوية من أهمها الروابط الهيدروجينية وهذا البناء تأخذ فيه السلاسل الببتيدية أشكال مختلفة التى يمكن أن يوجد فيها البروتين وهى :

١ - الشكل الحلزوني Helix

٢ - الدوران العكسي Revers turn

٣ - الصفائح المتراسة Pleated sheets

f - نموزج ألفا : α - Helical structure

وفيه سلسلتين ببتيديتين أو أكثر تلتف على طول بعضهما إلتفاف حلزوني Helix واللفة الواحدة فى الحلزون طولها ٣,٦ وحدة حمض أميني والروابط الثانوية معظمها روابط أيروجينية داخلية intra hydrogen bonding بين مجاميع NH ومجاميع CO الموجودة فى نفس السلسلة الببتيدية ومن المركبات التى يغلب عليها التركيب ألفا الميوجلوبين الهيموجلوبين .

ب - الدوران العكسي *Revers turns*

بعض السلاسل الببتيدية polypeptide chains تتطوى حول نفسها وهذا الإنطواء أو الالتفاف يسمى الدوران العكسي reverse turns وأكثر الصور التي يوجد فيها هذا الدوران العكسي هي التي تحتوى على روابط هيدروجينية والتي تنشأ بين باقى الحمض الأميني مع باقى ثالث حمض أميني وهناك صور فراغية أخرى لا تشتمل على روابط هيدروجينية داخلية وهذه الإنحناءات لا يمكن أن يحدث لها دوران عكسي.

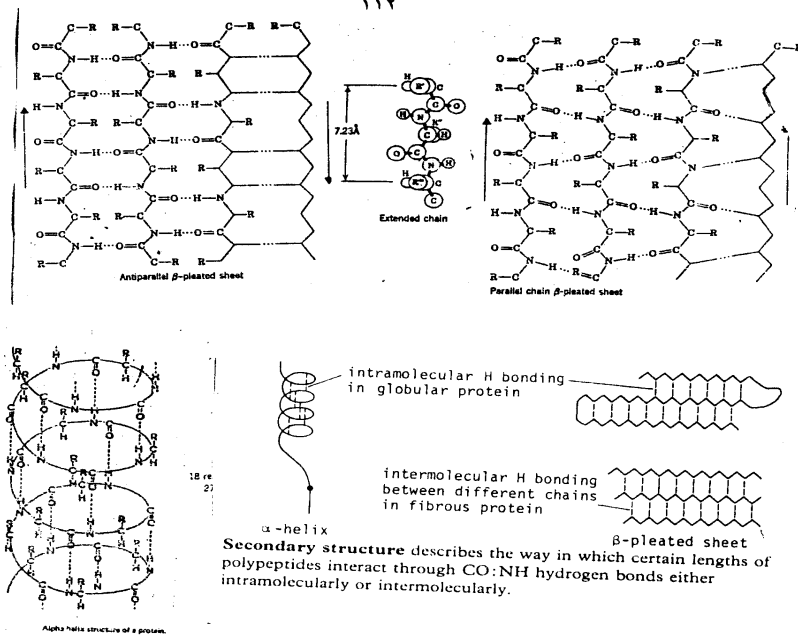
ج - نموذج بيّن *B. Pleated sheet structure*

وهو التركيب البسيط غير الملتف وفيه ترتبط سلسلتين ببتيديتين (مبرومتين) أو أكثر على طولها دون إلتفاف على بعضهما والروابط الثانوية الموجودة معظمها روابط أيروجينية خارجية interhydrogen bonding بين السلاسل وبعضها لتثبيت الوضع الذي تأخذه السلاسل الببتيدية مع بعضها ويوجد هذا التركيب فى البروتينات الليفية Fibrous proteins مثل بروتين الفيروين Silk Fibrion الذى يوجد فى الحرير الطبيعى .

وهذا البناء يمكن أن يوجد فى صورتين هما

١ - الشكل الغير متوازى antiparallel

٢ - الشكل المتوازى Parallel

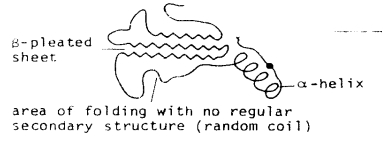


رسم تخطيطي يوضح التركيب البنائي الثاني
 لسلاسل البروتين Secondary structure

٣ - البناء الثالث - Tertiary structure

إن البناء الثالث للبروتين ما هو إلا عبارة عن تلك الصورة التي تنشأ من اتحاد الصور المختلفة للأبنية الثانوية والترتيب العشوائي للمقاطع non ordered

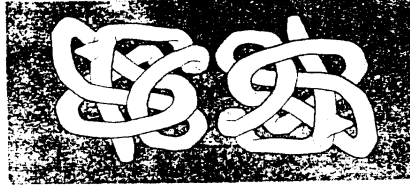
segments ومنها جميعا شكل جزئ البروتين ومن الأمثلة التي تحتوى على البناء الثالث للبروتين - السلسلة الببتيدية لإنزيم الدهيدروجينيز الخاص بالكبد Liver alcohol dehydrogenase حيث وجد أنه يحتوى على مركز مجوف يحتوى على ٦ صفائح متراصة متوازية Parallel Bleated sheets والمرفق بها أربع مقاطع طرفيه من ال- α - helix مع كمية بسيطة من السلسلة المتصلة Connecting chain بين بعض المقاطع .



التركيب البنائى الثالث Tertiary strudture

٤ - البناء الرابع Quaternary structure

وهو البناء الناتج من تجمع بعض جزيئات البروتين مع بعضها وهذا البناء يتوقف على نوع البروتين ونوع شحناته الكهربائية ودرجة حموضة المحلول وتعمل الرابطة ثنائية الكبريت فى تثبيت هذا البناء .



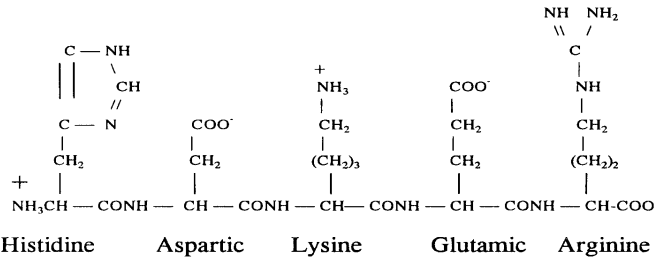
A protein dimer unit illustrating the quaternary structure of a complex globular protein.

البناء الرابع للبروتين

بعض الصفات الهامة بالبروتينات:

١ - الخاصية الأمفوتيرية - تكوين زويتر أيون - نقطة التعادل الكهربى للبروتين

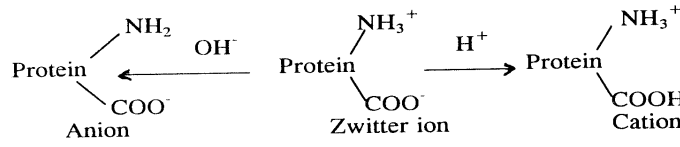
إن إرتباط الأحماض الأمينية عن طريق مجموعاتها الألفا أمينية والألفا كربوكسيلية لتكوين الروابط الببتيدية يجعل هذه المجموعات فى وضع لا يسمح لها بظهور الشحنات الكهربائية عليها إلا أنه لا يزال هنا مصدرين للمجموعات الفعالة التى تظهر عليها الشحنات الكهربائية المصدر الأول منها يشمل المجموعات الطرفية (النهايات الأمينية والكربوكسيلية) والمصدر الثانى ويشمل مجموعات السلسلة الجانبية عن الأحماض الأمينية الحامضية والقاعدية كما فى المثال التالى:-



من التوزيع السابق لأصول الأحماض الأمينية فى سلسلة الببتيد يتضح أن البروتينات تسلك سلوك الأحماض الأمينية تماما فى تفاعلها مع الأحماض والقلويات فهى مواد أمفوتيرية وبما أن لها خواص الألكتروليتات فهى تتحرك فى المجال الكهربى فى إتجاه تحدهه محصلة الشحنة الكهربائية التى على الجزيء .

وتتأثر الشحنة الكهربائية التى تظهر على الجزيء بدرجة تركيز أيون الأيدروجين ولكل بروتين درجة حموضة خاصة لا يتحرك عندها فى المجال

الكهربي وتسمى درجة الحموضة هذه بنقطة التعادل الكهربي، I.E.P. ففي المحاليل الحامضية بالنسبة لنقطة التعادل الكهربي يكون جزئ البروتين على صورة كاتيون ومحملا بشحنة موجبة ويتحرك نحو القطب السالب ، بينما في المحاليل القاعدية يتحمل بشحنة سالبة ويتحرك نحو القطب الموجب أما في المحاليل التي تتساوى فيها درجة الحموضة مع درجة التعادل الكهربي للبروتين فإن الحصيـلة الجبرية للشحنات الكهربية تساوى صفرا ويكون الجزئ على صورة زويتر أيون Zwitter ion ولا يتحرك في المجال الكهربي



٢ - ترسيب البروتينات :

ترسب البروتينات بطرق مختلفة منها تأثير الحرارة أو إضافة بعض الأيونات الموجبة أو السالبة.

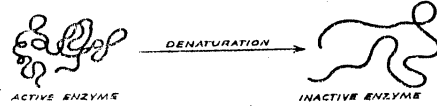
فباستعمال الحرارة تترسب بعض أنواع البروتينات مثل الألبومين من محاليلها على حالة متجمعة وتتوقف درجة الحرارة اللازمة للترسيب على نوع البروتين وعلى حموضة الوسط وتترسب جميع البروتينات من محاليلها بإضافة أيونات أملاح المعادن الثقيلة مثل الكاديوم والزنك والنحاسيك والحديديك وعند معاملة البروتين بهذه الأيونات الموجبة يجب أن يكون جزئ البروتين على صورة أنيون (أى وسط قاعدى) حتى يمكن لهذه الأيونات الموجبة أن تتحد مع أنيون جزئ البروتين ويتخلص بعد ذلك من أيونات المعادن بتحميض المحلول أو معاملته بطرق أخرى .

كما تترسب البروتينات من محاليلها بإضافة أيونات سالبة مثل حامض الفوسفوتنجستيك وحامض ثلاثى كلورو خليك وفى هذه الحالة يجب أن يكون البروتين على صورة كاتيون أى فى وسط حامضى حتى تتحد الأيونات الموجبة مع بروتين الأيونات السالبة وتوجد طرق ترسيب عكسية نتیجتها الحصول على راسب يمكن إذابته ثانية فى المحلول المذيب للبروتين وعادة لا يتغير التركيب الطبيعى للبروتين بترسيبه بهذه الطريقة. وفى بعض الأحيان يستعمل بعض أملاح الأمونيوم التى بإضافتها إلى محلول البروتين حتى يصل المحلول إلى درجة التشبع أو نصف التشبع تبعاً لنوع البروتين. كما يمكن ترسيب بعض البروتينات بتغير حموضة المحلول حتى تصل درجة الحموضة إلى نقطة التعادل الكهربائى أو أكثر كما فى حالة ترسيب الكازين من اللبن .

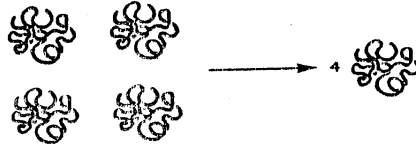
٣ - تغير الترسيب الطبيعى للبروتينات Denaturation

لكل بروتين تركيب خاص به يوجد عليه فى الطبيعة ويتأثر هذا التركيب ببعض المعاملات التى تحول البروتين إلى تركيب غير طبيعى Denaturation .
فبأثير الحرارة على البروتينات يتغير التركيب الطبيعى لجزئى البروتين نتيجة لإختلاف ترتيب الروابط البيبتيدية Peptide linkages داخل الجزئ بسبب تكسير جميع الروابط المتقاطعة Crosslinkages داخل الجزئ ويصح ذلك إختلاف فى بعض خواصه عن البروتين الطبيعى فيقل ذوبانه وتزداد درجة لزوجة محاليله . كما أن البروتينات يتغير تركيبها الطبيعى عند تعرضها للأشعة فوق بنفسجية Ultraviolet light وأشعة إكس X-Rays .

وتختلف البروتينات المتغيرة عن البروتين الطبيعى فى بعض التفاعلات فيسهل تحليلها مائياً بواسطة الإنزيمات المحللة للبروتينات وتظهر بعض المجموعات الفعالة فى حالة منفردة مثل مجموعات الكبريتيد التى تبدو مرتبطة فى البروتين الطبيعى كما تفقد الإنزيمات عملها الحيوى بتغير تركيبها الطبيعى .



Representation of denaturation of a protein.



Representation of denaturation of an oligomeric protein under conditions not sufficiently severe to alter protomer conformation.

بروتين إنزيمي حدث له عملية الدنترة **Denaturation** وفقد نشاطه الوظيفي.

أنواع البروتينات

يوجد العديد من البروتينات ويرجع ذلك إلى إما إلى إختلاف الأحماض الأمينية في جزيئاتها وإما إلى إختلاف الأحماض الأمينية وتتابعها في السلسلة الببتيدية . والبروتينات تختلف في درجة ذوبانها في المذيبات فبعضها يذوب في الماء والأخر يذوب في الأملاح والكحول أو الأحماض و القواعدان .

وهناك نظم كثيرة لتقسيم البروتينات ولكننا سنختار أكثر هذه النظم شيوعاً:

تقسيم البروتينات تبعاً للتركيب الكيماوى ثم درجة الذوبان فى المذيبات المختلفة:
يعتبر هذا التقسيم من أكثر النظم المتبعة شيوعاً لتقسيم البروتينات وهو يعتمد
أولاً على تركيب البروتين ثم بالدرجة الثانية على ذوبان البروتين فى المذيبات
المختلفة . ويوجد ثلاثة أقسام رئيسية فى هذا التقسيم .

أولاً - البروتينات البسيطة _ Simple proteins

وهى بروتينات تتكون أساساً من أحماض أمينية فقط ولا ينتج عن تحليلها
ماتياً أنواع أخرى من المواد الكيماوية . كما يمكن تقسيم البروتينات البسيطة على
حسب ذوبانها إلى الأقسام التالية :

١ - الألبومينات : *Albumins*

تذوب فى الماء وفى المحاليل المخففة للأملاح المتعادلة وفى الأحماض
والقلويات المخففة . وتتأثر بالحرارة فتترسب على حالة متجمعة ويمكن ترسيبها أيضاً
من محاليلها بتشبيح المحلول بكبريتات الأمونيوم .
ومن أمثلتها البيومين الدم blood albumin والبيومين البيض
ovalbumin والبيومين اللبن lactalbumin وليوسين القمح Leucine .

٢ - الجلوبيولينات : *Globuline*

لا تذوب فى الماء ولكن تذوب فى محاليل الأملاح المخففة (٥ - ١٠ ٪
محلول كلوريد الصوديوم) وتتأثر بالحرارة وتترسب من محاليلها عند إضافة حجم
منها إلى حجم محلول مشبع من كبريتات الأمونيوم .
توجد فى المملكة الحيوانية والنباتية ومن أمثلتها جلوبيولين السيرم
وجلوبيولين العضلات . كما أن كثير من الإنزيمات تقع تحت هذا النوع من

البروتينات مثل الفوسفاتيز والتريبسين وكذلك الأجسام المانعة Antibodies كما توجد في الحبوب مثل الأماندين في اللوز واليجيومين Legumin في البسلة . ويحتوى هذا النوع من البروتينات على جميع الأحماض الأمينية الضرورية والغير ضرورية .

٣ - الجلوتيلينات : *Gluteline*

لا تذوب في الماء أو محاليل الأملاح المتعادلة ولكنها تذوب في القواعد والأحماض المخففة .

وتنتشر هذه البروتينات في القمح والأرز ومن أمثلتها جلوتينين القمح .
Glutenin .

٤ - البرولامين : *Prolamins*

لا تذوب في الماء ولا محاليل الأملاح أو القواعد والأحماض المخففة ولكنها تذوب في الكحول ٨٠ ٪ وتحتوى على نسبة عالية من البرولين ومجاميع الأمين ولهذا إشتق اسم البرولامين .

وتوجد في المملكة النباتية فقط ومن أمثلتها زين الذرة Zein وهو فقير في التربتوفان والليسين وجليادين القمح وهوردين الشعير .

٥ - البروتينات القرنية : *Scleroproteins*

وهى بروتينات قرنية وذلك لوجودها في قرون أظافر الحيوانات . وتوجد في المملكة الحيوانية فقط . ومن أمثلتها بروتينات الشعر والحريير والصوف والحوافر والقرون .

وهى لا تذوب في الماء أو في محاليل الأملاح أو في القواعد والأحماض المخففة ولكنها تذوب في الأحماض والقواعد المركزة حيث يحدث لها تحليل مائى

جزئى . وهى مقاومة للإنزيمات الهاضمة . ومن أمثلتها أيضا الكولاجين Collagen والذى يغليانه فى الماء يحدث له تحلل مائى جزئى ليعطى الجيلاتين (الغراء) .

ثانيا - البروتينات المرتبطة : *Conjugated proteins*

وهى أنواع عديدة من البروتينات مرتبطة بمواد أخرى غير بروتينية وتحليلها مائيا ينتج الأحماض الأمينية مع المواد الأخرى الغير بروتينية ومن أمثلتها:-

١ - *Glycoproteins* الجليكوبروتينات :

وهى بروتينات تحتوى على شق كربوهيدراتى .. والسكريات التى ترتبط عادة بالبروتين هى المانوز والجلوكوز والفركتوز والأرابينوز والزيلوز وسكرات اليورونيك .. ومكان إرتباط السكر فى جزئ البروتين يكون خلال مجاميع الأيدروكسيل فى السيرين والثريونين .

ومن أمثلتها هرمونات الغدة النخامية وكذلك الهيبارين المانع لتجلط الدم .

٢ - *Lipoproteins* الليبوبروتينات :

وهى بروتينات تحتوى على شق دهنى مثل الأحماض الأدهنية أو الجلسريدات أو الكوليسترول أو الفوسفوليبيدات .

والليبوبروتين أما أن يكون ذائبا فى الماء مثل ليبوبروتينات السيرم وبعضها غير ذائب فى الماء مثل ليبوبروتينات الجهاز العصبى .

٣ - *Nucleoproteins* البروتينات النووية :

وهى بروتينات تحتوى على أحماض نووية RNA or DNA ومن أمثلتها البروتينات التى تدخل فى تكوين الكروماتين والريبوزوم وكذلك الهستون

والبروتامين وهما نوعان من البروتينات ترتبط مع الأحماض النووية لتكوين البروتينات النووية .

٤ - البروتينات الفوسفاتية *Phosphoproteins*

وهي بروتينات ترتبط بمجاميع الفوسفات ولذا تسمى الفوسفوبروتين .. وترتبط مجموعة الفوسفات مع مجموعة الأيدروكسيل في السيرين أو الثريونين . ومن أمثلتها كازين اللبن Casein .

٥ - البروتينات الفلزية *Metaloprotiens*

وهي جميع أنواع البروتينات المحتوية على إحدى المعادن وهي كذلك مجموعة عريضة من البروتينات من أمثلتها الفريتين Ferritin ويوجد متحد مع الحديد وكذلك السيروبلازمين Cerulopasmin وهو يحتوى على عنصر النحاس كما أن هرمون الإنسولين يحتوى على الزنك وكذلك كازين اللبن تحتوى على عنصر الكالسيوم وكثير من الإنزيمات تحتوى على معادن مثل الزنك أو الحديد مثل إنزيم ديهيدروجينيز الكحول المحتوى على الزنك وإنزيمات السيتوكروم المحتوى على الحديد .

٦ - البروتينات الملونة *Chromoproteins*

وهي بروتينات تحتوى على مجموعة إضافية ذات لون مميز ولكنها تختلف في تركيبها الكيميائي من بروتين لآخر ومن أمثلة ذلك الفلافوبروتينات ذات اللون الأصفر وهي تحتوى على مجموعة الريبوفلافين وكذلك هيموجلوبين الدم المحتوى على مجموعة الهيم Heme التي تكسب الهيموجلوبين اللون الأحمر . كما يرتبط الكلوروفيل ذات اللون الأخضر بأنواع خاصة من البروتينات في النبات ليكسبها اللون الأخضر . ويرتبط الكاروتين ببعض البروتينات ليكسبها اللون البرتقالي . كما أن كثير من الإنزيمات ذات لون مميز وذلك لإرتباطها بمجموعة ملونة مثل إنزيم

الكتاليز والسيتوكروم والبيروكسيداز التي ترتبط بمجموعة الهيم كما أن صبغة الميلانين السوداء المسنولة عن لون البشرة والشعر ترتبط عادة بنوع من البروتينات يسمى melanoproteins (بعض النظم الحديثة لتقسيم البروتينات تضع كل من الفلافوبروتين والهيموبروتين كأقسام مستقلة)

ثالثاً: البروتينات المشتقة : - Derived proteins

التغيرات التي تطرأ على البروتينات السابقة الذكر وتؤدي لحدوث تغيير في التركيب الكيميائي أو الطبيعي لهذه البروتينات تؤدي لإنتاج ما يعرف بإسم البروتينات المشتقة وبذلك فإن إزالة المجاميع الإضافية في البروتينات المرتبطة تؤدي لظهور البروتينات المشتقة وبذلك يمكن اعتبار كل من الهستون والبروتامين بإنهما بروتينات مشتقة نتيجة إزالة المجموعة المرتبطة وهي الأحماض النووية . ويقع تحت هذا القسم نواتج التحليل الجزئي للبروتينات فمن المعروف ان تحليل البروتينات يتم كالاتى :-

بروتينات ← بروتينوزات أولية ← بروتينوزات ثانوية ← بيتونات
↓
أحماض أمينية → بيتيدات بسيطة → بيتيدات عديدة

وكل هذه النواتج ضمن البروتينات المشتقة . ومن الجدير بالذكر أن البروتين الذي حدث له عملية تغيرات طبيعية اى حدث له Denaturation يتبع هذا القسم وهذه العملية أيضاً مصحوبة بظهور البروتينات المشتقة .

البروتينات النووية والاحماض النووية

Nuclioproteins and Nuclaic

البروتينات النووية عبارة عن احماض نووية مع مادة بروتينية معقدة التركيب من نوع البروتامينات المرتبطة Conjugated proteins مثل الهستونات او البرمامينات وهي التي تمتاز بإحتوائها على احماض امينية قاعدية وتوجد هذه البروتينات فى

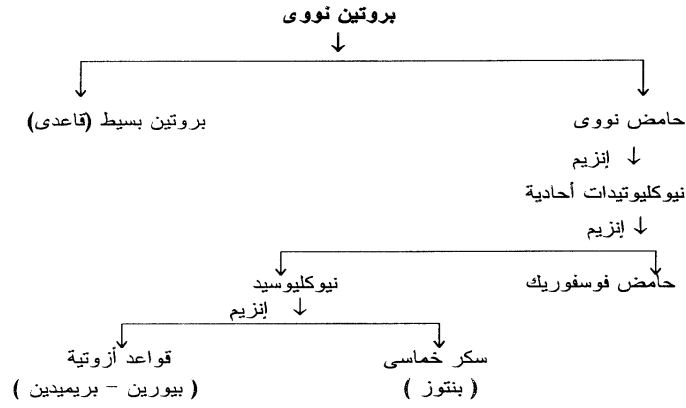
جميع الخلايا النباتية والحيوانية فتوجد فى النواه مركزة فى الكروموسومات . كما توجد فى السيتوبلازم فتدخل فى تركيب الريبوزوم الذى يعتبر المركز الرئيسى لتكوين البروتين فى الخلية .

وتتحلل البروتينات النووية تحليلا مائيا بواسطة الأحماض إلى :

١ - بروتينات بسيطة قاعدية (هستونات ، بروتامين)

٢ - أحماض نووية Nucleic acids

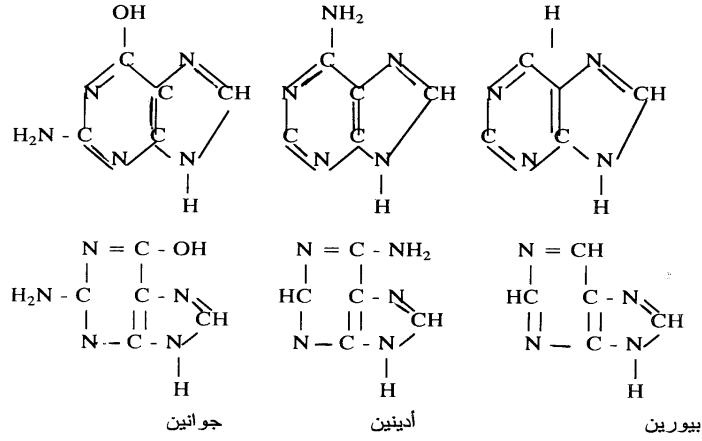
والأحماض النووية عبارة عن مواد عديمة التركيب البلورى ، عديمة اللون وتحتوى على عناصر الكربون والأيدروجين والأكسوجين والنيتروجين والفسفور ولا تحتوى الأحماض النووية على عنصر الكبريت وهى غير قابلة للذوبان فى الماء ولها خواص حامضية وذات وزن جزيئى كبير (٥٠٠,٠٠٠ ، ١٠٠٠,٠٠٠) وبالتحليل المائى ينتج الاف من النيكلوتيدات التى تتكون من قاعدة نتروجينية . nitrogen base وسكر بنتوز وحوض فوسفوريك .



أولاً: القواعد الأزوتية :

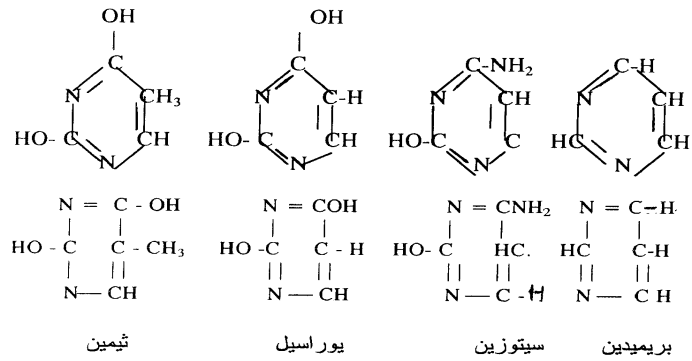
١ - قواعد البيورين :

وهي قواعد أزوتية حلقيه لا تذوب في الماء أو الكحول أو الأثير ويوجد منه نوعين فقط مشتركين في تركيب الأحماض النووية هما الأدينين والجوانين .



ب - قواعد البريميدين :

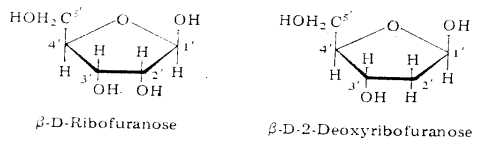
وهي أيضا قواعد عضوية نيتروجينية حلقيه تذوب في الماء ولها شكل متبلور ولها رائحة مميزة مخدرة يوجد منها في الأحماض النووية السيتوسين - اليوراسيل - الثيمين .



وقد توجد هذه القواعد الأزوتية سواء البريميدينية أو البيورينية فى صورة إينولية أو صورة كيتونية .

The pentoses sugars ثانيا : السكريات الخماسية

يوجد نوعين من السكريات الخماسية الأول وهو سكر - ريبوز وهو يوجد فى الحامض النووى (RNA) Ribonucleic acid والآخر وهو دى اوكسى ريبوز Deoxyribonucleic acid (DNA) وهو يوجد فى الحامض النووى

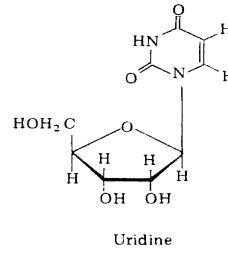
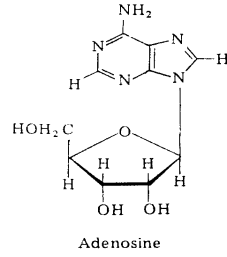


ثالثًا: النيوكليوسيدات Nucleosides

عند ارتباط السكر الخماسي مع القاعدة الأزوتية ينتج النيوكليوسيد وعلى ذلك فإن أنواع النيوكليوسيدات المحتمل تكوينها نتيجة الارتباط السابق هي :

- ١ - إدينوسين (أدينين - ريبوز) ٢ - جوانوسين (جوانين - ريبوز)
- ٣ - سيتيدين (سيتوسين - ريبوز) ٤ - يوريدين (يوراسيل - ريبوز)
- ٥ - دي أوكسي ادينوزين (أدينين + دي أوكسي ريبوز)
- ٦ - دي أوكسي جوانوسين (جوانين + دي أوكسي ريبوز)
- ٧ - دي أوكسي سيتيدين (سيتوزين + دي أوكسي ريبوز)
- ٨ - ثيمين + (ثيمين - دي أوكسي ريبوز)

والأربع أنواع الأولى توجد في الأحماض النووية من نوع RNA أما الأربع الأخيرة فتوجد في الأحماض النووية من نوع DNA وفيما يلي أمثلة لبعض أنواعها :



يلاحظ أن الارتباط بين مجموعة OH - الخاصة بالهيمى أسيثال على ذرة الكربون رقم (١) مع النتروجين فى الموضع ٩ لقواعد البيورين أو الموضع ١ لقاعدة البييميدين من خلال الرابطة الجليكوسيدية لتكوين النيكلوسيدات .

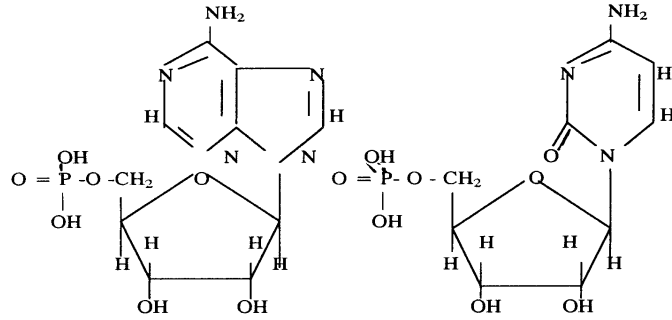
رابعا : النيوكليوتيدات Nucleotides

تعتبر النيوكليوتيدات الوحدة البنائية للأحماض النووية والنيكليوتيد ما هو إلا نيكليوسيد ادخل فيه حامض فوسفوريك نتيجة تفاعل أسترة بين جزئى حامض فوسفوريك ومجموعة هيدروكسيل محددة من مجاميع السكر .

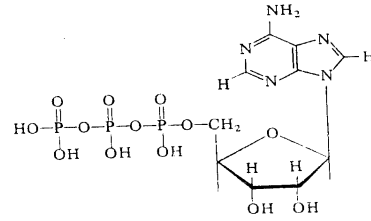
ويرتبط حامض الفوسفوريك مع مجموعة الهيدروكسيل فى الموضع ٢ أو ٣ أو ٥ فى حالة سكر الريبوز - أما فى حالة سكر دى أوكسى ريبوز يمكن يرتبط فى الموضع ٣ ، ٥ .

ويشتق النكليوتيدات كما هو متبع مع تسمية النيكليوسيد من نوع القاعدة الأروتية التى يحتوئها فى الجدول التالى :

| Base | Nucleoside | Nucleotide |
|----------|------------|-----------------|
| Adenine | Adenosine | Adenylic acid |
| Guanine | Guanisine | Guanylic acid |
| Uracil | Uridine | Uridylic acid |
| Cytosine | Cytidine | Cytidylic acid |
| Thymine | Thymidine | Thymylylic acid |



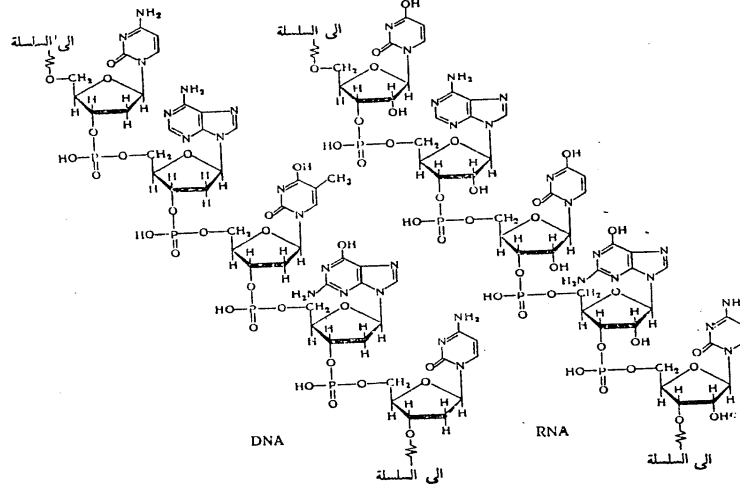
وفى حالة ارتباط القاعدة الأزوتية مع سكر دى - أوكسى - ريبوز - يحور الاسم الخاص بالنيكليوتيد بوضع كلمة - Deoxy قبل إسم النيكليوتيد فمثلا - Cytidylic acid يسمى Deoxy - Cytidylic والأدينليك adenylic - تسمى Deoxy adenylic acid ومن الجدير بالذكر يوجد هناك مركبات حيوية هامة نيكليوتيدية مثل أدينوزين ثنائى فوسفات (ADP) والأدينوزين ثلاثى فوسفات (ATP) ، وجوانيد ثنائى وثلاثى الفوسفات (GDP , GTP) وكذلك مركبات أخرى مهمة مثل : نيكوتيناأميد - أدينين - ثنائى نيكليوتيد (NAD) والذي يوجد فى الخلية فى صورة حرة فهذه المركبات لها أهمية حيوية فى التمثيل الغذائى للكربوهيدرات والدهون .



Adenosine triphosphate (ATP)

الأحماض النووية Nucleic acids

تتحد النيوكليوتيدات الأحادية لكل نوع من أنواع الأحماض النووية في عدة مئات أو أحيانا في عدة الاف لتعطي جزيئا واحدا على هيئة سلسلة طويلة من البولي نيكلوتيدات - وهكذا تكون الأحماض النووية تبعا لبنانها الكيميائي عبارة سلاسل من البولي ريبونيكليوتيدات (RNA) أو البولي ديزوكسي ريبونيكليوتيدات (DNA) . ويتم اتحاد النيوكليوتيدات الأحادية في جزيئات الأحماض النووية ، (DNA ، RNA) بطريقة واحدة ، عن طريق الروابط الأسترية التي تتكون بين أزواج النيوكليوتيدات عن طريق إتصالها بحامض الفوسفوريك . ويكون حامض الفوسفوريك متصلا بذرة الكربون الثالثة لسكر الريبوز (أو اليزوكسي ريبوز) التابع لأحد النيوكليوتيدات وذرة الكربون الخامسة للريبوز (أو اليزوكسي ريبوز) التابع للنيوكليوتيد الآخر ويتضح ذلك من الرسم التالي لبعض جزيئات RNA ، DNA .

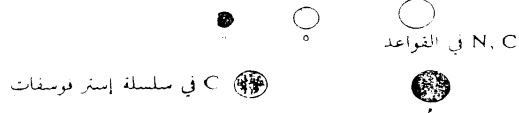
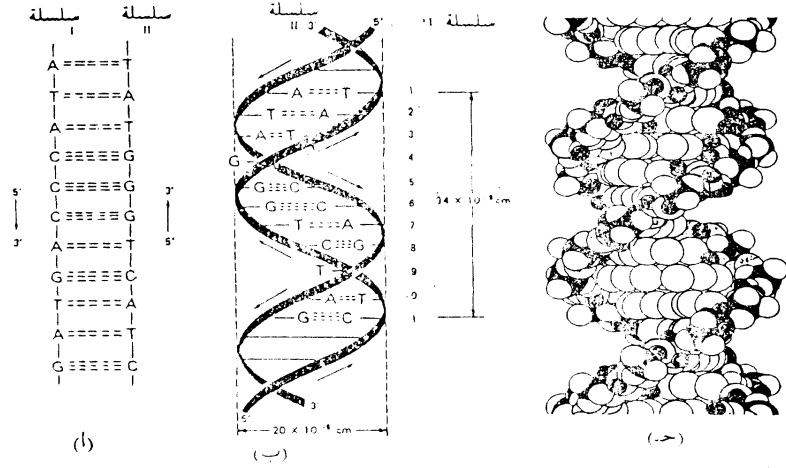


بناء بعض جزيئات RNA ، DNA

والمعتقد الآن أن الحمض النووي DNA له التركيب المقترح بواسطة Waston and Crick وهو أن الحمض عبارة عن حلزون مزدوج يحتوى فى لفته على ١٠ نيكليوتيدات ولمسافة قدرها ٢٤ أنجستروم ويوجد بين السلسلتين روابط هيدروجينية تتبادل بين قواعد البيورين من سلسلة وقواعد البيريميدين من السلسلة الأخرى كما فى الشكل التالى الذى بين ثنائى سيتوزين مع الجوانين .

الإختلافات الأساسية فى تركيب الحامضين DNA, RNA

| RNA | DNA |
|---|--|
| يوجد فى السيتوبلازم | ١ - يوجد فى النواة |
| يحتوى على ريبوز | ٢ - تحتوى على ديزوكسى ريبوز |
| يحتوى على يوراسيل | ٣ - يحتوى على ثيمين Thymine |
| ترتيب القواعد النتروجينية كالاتى: ادينين ، سيتوزين ، جوانين يوراسيل | ٤ - ترتيب القواعد فى النيكليوتيدات كالاتى : ادينين ، سيتوزين، جوانين، ثيمين |
| توجد فى سلاسل غير مزدوجه | ٥ - يوجد فى صورة حلزونى مزدوجائين |



رسم تخطيطي لنموذج الحلزون المزدوج الذي غفترحه واطسون وكريك للحامض DNA (أ) الشريطان المتكاملتان والروابط الهيدروجينية بين القواعد المتكاملة (ب) الشريطان وهما ملتويان على هيئة الحلزون المزدوج وسمكه $20 \times 10^{-8} \text{ سم}$ وتتكون الدورة من 10 أزواج من القواعد وطولها $34 \times 10^{-8} \text{ سم}$ (ج) نموذج فراغى لقطعة من الحلزون المزدوج للحامض DNA .

الباب الثالث

الليبيدات Lipids

مقدمة :

إشتقت كلمة ليبيد من كلمة إغريقية هي Lipos ومعناها الدهون وتنتشر الدهون والزيوت في مملكتي النبات والحيوان وتتكون عموماً من ثلاثة عناصر هي O - H - C وقد يدخل في تركيب بعض المواد الليبيدية الفوسفور والأزوت والمواد الدهنية الحيوانية تستخرج من النسيج الشحمي الحيواني وقد تكون صلبة مثل دهن الضأن والبقرة أو لينة مثل دهن الخيل والخنزير أو دهن سائل مثل زيت السمك وأما الزيوت النباتية فهي تستخرج من بذور وثمار النباتات الزيتية ومن أهم الزيوت النباتية زيت السمسم - زيت القطن - زيت الكتان - زيت الخروع - زيت الذرة - زيت عباد الشمس - زيت التيل - زيت الفول السوداني - زيت فول الصويا .

وقد عرف بلمر Plummer (١٩٧٨) الليبيدات بأنها مجموعة من المواد التي توجد في الطبيعة والتي تتكون من أسترات لأحماض دهنية ذات وزن جزيئي عالى وهذه المركبات غير ذائبة في الماء ولكن تذوب في مذيبات الدهون مثل الأسيتون والكحول وكلوروفورم أو البنزين .

ويجب التفرقة بين الزيوت والدهون والزيوت الطيارة التي هي عبارة عن تربينات Terpens (مضاعفات جزئ الأيزوبرين Isoprene) كذلك الزيوت والشحوم المعدنية فهي عبارة عن نواتج تقطير البترول ومعظمها هيدروكربون Hydrocarbons وتمتاز بكونها الجزيئي .

تقسيم الليبيدات Lipid classification

إقترح Bloor التقسيم التالي لليبيدات :-

أ - ليبيدات بسيطة Simple lipids

وهي أسترات الأحماض الدهنية مع كحولات مختلفة وتشمل :-

١ - الزيوت والدهون Fats and oils

وهي أسترات الأحماض الدهنية مع الجليسرول وحيثما تكون صلبة القوام على درجة الحرارة العادية تسمى دهون أم إذا كانت سائلة القوام على درجة الحرارة العادية تسمى زيوت .

٢ - الشموع Waxes

وهي أسترات الأحماض الدهنية مع كحولات أحادية الهيدروكسيل ذات وزن جزيئي عالي غير الجليسرول مثل الكوليسترول .

ب - ليبيدات مركبة Compounds lipids

تتكون من أسترات الأحماض الدهنية متحدة مع مركبات أخرى بجوانب الأحماض الدهنية والكحولات وتشمل :-

١ - الفوسفوليبيدات Phospholipids

تحتوى بجانب الأحماض الدهنية والكحولات على حامض فوسفوريك فى صورة أستر ومرتبطة مع قاعدة أزوتية - منها الفوسفاتيديل كولين - فوسفاتيديل إيثانول أمين - سفنجوميلين - أحماض فوسفاتيديية .

٢ - الجليكوليبيدات : Glycolipids

تحتوى ضمن تركيبها على أصل كربوهيدراتي ولا تحتوى على حامض فوسفوريك ومنها سيربروسيدات Cerebrosides وجانجليوسيدات .

٣ - ليبيدات مركبة أخرى :

مثل الليبوبروتينات Lipoproteins حيث تحتوى على أصل بروتينى وتعتبر أحيانا ضمن البروتينات المرتبطة.

كذلك الليبيدات الكبريتية Sulfolipids التى تحتوى على مركبات كبريتية.

أيضا الليبيدات الأمينية amino lipids التى تحتوى على مركبات أمينية.

ج - الليبيدات المشتقة : Derived lipids

وهى المواد التى تنتج من التحليل المائى Hydrolysis للمركبات السابقة فهى تشمل الأحماض الدهنية والجليسرول والأستيرولات والكحولات الأخرى والألدهيدات والكيونات الدهنية والقواعد الأزوتية التى توجد فى تركيب الليبيدات مثل الكولين وسفنجوزين وإيثانول أمين وسيرين .

توجد مواد مصاحبة لليبيدات فى الطبيعة تؤثر عليها من حيث اللون والطعم والرائحة ومقاومة الأكسدة والقيمة الغذائية ومنها الكاروتينات والتوكوفيرولات ومجموعة فيتامين K والأستيرولات .

قبل دراسة التقسيم السابق سنقوم بدراسة الأحماض الدهنية المختلفة حيث أنها تدخل فى تركيب معظم الزيوت والدهون المختلفة .

الأحماض الدهنية Fatty acids

الأحماض الدهنية المكونة للجليسريدات عبارة عن أحماض اليفاتية أحادية الكربوكسيل فى سلسلة غير متفرعة وتكون مشبعة أو غير مشبعة . والأحماض المنتشرة فى الزيوت والدهون تحتوى على عدد زوجى Even number من ذرات الكربون وأكثرها إنتشارا هى الأحماض المحتوية على ١٦ ، ١٨ ذرة كربون وتوجد

بنسب عالية بينما الأحماض التي تقل عن هذا العدد (من ٤ - ١٤ ك) والتي تزيد عنه (من ٢٠ - ٢٦ ك) تكون قليلة الانتشار وينسب بسيطة .

والجدول التالي يبين التركيب الكيميائي للأحماض الدهنية الشائعة في تركيب

الليبيدات .

| بعض مصادر وجوده | الرمز الكيميائي | الحامض |
|--|---|---------------------------|
| ١ - أحماض مشبعة Saturated fatty acids | | |
| الزبد | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2 \text{COOH}$ | حامض البيوتريك Butyric |
| الزبد - زيت جوز الهند - زيت النخيل | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4 \text{COOH}$ | حامض كابريك Caproic |
| الزبد - زيت جوز الهند - زيت النخيل | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6 \text{COOH}$ | حامض كابريك Caprylic |
| الزبد - زيت جوز الهند - زيت النخيل | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8 \text{COOH}$ | حامض كابريك Capric |
| زيت جوز الهند - لبن البقر والماعز | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10} \text{COOH}$ | حامض لوريك Lauric |
| زيت جوزة الطيب - دهن اللين | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12} \text{COOH}$ | حامض الميريستيك Myristic |
| زيت جوز الهند والنخيل والزيوت والدهون النباتية | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14} \text{COOH}$ | حامض البالمتيك Palmitic |
| الزيوت والدهون النباتية والحيوانية | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16} \text{COOH}$ | حامض الإستياريك Stearic |
| زيت القول السوداني ٥ % | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18} \text{COOH}$ | حامض الأراشيديك Arachidic |

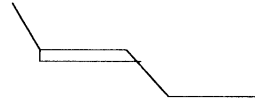
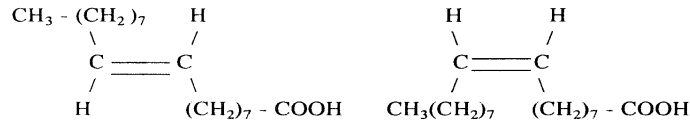
| بعض مصادر وجوده | الرمز الكيميائي | الحامض |
|---|---|--|
| Unsaturated fatty acids ٢ - أحماض غير مشبعة | | |
| زيت السمك - دهن اللبن والطيور | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{-CH=CH-}$ - $(\text{CH}_2)_7\text{-COOH}$ | حامض بالميتو أوليك Palmitoleic $\text{C}_{16:1}$ (9C) |
| الزيوت والدهون النباتية والحيوانية - المكون الأساسي في الزيوت النصف جافة مثل زيت بذرة السمسم والقطن | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{-CH=CH-}$ - $(\text{CH}_2)_7\text{-COOH}$ | حامض الأوليك Oleic $\text{C}_{18:1}$ (9 C) |
| المكون الأساسي في الزيوت النصف جافة مثل زيت بذرة السمسم والقطن | $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH-}$ - $\text{CH}_2\text{-CH=CH-}$ - $\text{CH}_2\text{-CH=CH}(\text{CH}_2)_7$ - COOH | حامض اللينوليك Linoleic $\text{C}_{18:2}$ (9C, 12 C) |
| المكون الأساسي في الزيوت القابلة للجفاف مثل زيت بذرة الكتان | $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH-}$ - $\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2$ - $\text{CH=CH}(\text{CH}_2)_7$ - COOH | حامض لينولينيك Linolenic $\text{C}_{18:3}$ (9C, 12C, 15C) |
| يتوفر في الترسيبات الدهنية الحيوانية وترسيبات الكبد والمخ والكلوى . | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{-CH=CH-}$ - $\text{CH}_2\text{-CH=CH-}$ - $\text{CH}_2\text{-CH=CH-}$ - $\text{-CH}_2\text{-CH=CH-}$ - $(\text{CH}_2)_3\text{-COOH}$ | حامض الأراشيدونيك Arachidonic $\text{C}_{20:4}$ (5C, 8C, 11C, 14 C) |

وتتمتاز الأحماض الدهنية الغير مشبعة Unsaturated fatty acids بوجود رابطة زوجية واحدة monoethenoic أو رابطتين dienoic أو ثلاثة روابط Trienoic أو أكثر (عديدة) Polyenoic ويبدأ ترقيم هذه الأحماض ابتداء من ذرة كربون مجموعة الكربوكسيل ويوضح موضع الرابطة الزوجية برقم

يدل على أن هذه الذرة والتالية لها يشتركان في رابطة زوجية فمثلا رقم (٩) يدل على أن الرابطة الزوجية بين ذرتي الكربون ٩ ، ١٠ .

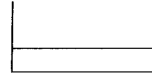
تمتاز هذه الأحماض بأن ذرات الكربون بها لا تكون حرة الدوران Free rotation لوجود رابطة زوجية أو أكثر ولذلك تمتاز بوجود تشابه هندسي geometrical isomerism بين أفراد هذه المجموعة من الأحماض (حيث تحمل ذرتي الكربون المشتركتين في الرابطة الزوجية مجموعتين مختلفتين) . فعندما تكون المجموعات المتماثلة في إتجاه واحد يكون المركب مضاهي Cis والعكس يكون مخالف Trans وإذا زادت عدد الروابط الزوجية زادت أيضا عدد المشابهات كما أن الصور المختلفة للمشابهات الهندسية تتشابه في الخواص الكيميائية ولكنها تختلف في الخواص الطبيعية .

ومن الجدير بالذكر أن الليبيدات التي تدخل في تكوين أغشية الخلايا Cell membranes تحتوى على أحماض دهنية غير مشبعة من نوع Cis مضاهي حيث يعطيها صفة المرونة ويطلق على الصورة المخالف Trans لحمض الأوليك التسمية : Eliadic acid .



حمض إيلاديك

Trans - oleic acid (eliadic)



حمض أوليك مضاهي

Cis - oleic acid

والأحماض الدهنية الغير مشبعة لينولييك والليبولينيك والأراشيدونك تعرف بالأحماض الدهنية الأساسية وبالتالي لايد من توفر هذه الأحماض الثلاثة فى الغذاء .

ويلاحظ أيضا أن الأحماض الدهنية المحتوية على أكثر من رابطة زوجية قد تكون الروابط الزوجية متبادلة مع روابط فردية وتسمى **Conjugated Fatty** أو الروابط الزوجية بعيدة عن بعضها وليس بينها ترتيب مميز وتسمى **Unconjugated fatty acids**



conjugated system



unconjugated system

والأحماض الغير مشبعة المحتوية على نظام **Conjugated** تنتشر فى الدهون ذات المصدر النباتى **Vegetable oils** وتمتاز هذه الأحماض بسرعة قابليتها للأكسدة ولذلك تستخدم فى صناعة مواد الطلاء والورنيش وتسمى بإسم الزيوت الجافة **Drying oils** بينما نجد أن النظام السائد فى الدهون الحيوانية هو **Unconjugated** .

مصادر وجود الأحماض الدهنية فى الطبيعة :

توجد أحماض البيوتريك والكابرويك والكابريليك والكابريك فى الزبد وزيت جوز الهند وزيت النخيل ٠٠ ويوجد حامض اللوريك فى زيت جوز الهند ٤٥ % وزيت النخيل ٥ % ولبن البقر والماعز ٠٠ وحامض الميرستيك يوجد فى زيت جوزة الطيب ٧٣ % ودهن اللبن ١٠ % ٠٠ أما حامض البالمتيك فيوجد فى زيت جوز الهند والنخيل والزيوت والدهون النباتية والحيوانية وكذلك حمض الإستياريك أما حمض الأراشيديك فيوجد فى زيت الفول السودانى ٥ % .

أما بالنسبة للأحماض الغير مشبعة فيوجد حامض البالميتوليك في زيت السمك ودهن اللبن والطيور أما حمض الأوليك فيوجد في الزيوت والدهون النباتية والحيوانية وحامض اللينوليك يعتبر المكون الأساسي في الزيوت النصف جافة مثل زيت بذرة القطن والسمسم أما حامض اللينولينيك فيعتبر المكون الأساسي للزيوت القابلة للجفاف مثل زيت بذرة الكتان - أما حامض الأراشيدونك من أكثر الأحماض الدهنية عالية عدم التشبع ويوجد على هيئة أثار في بعض الجليسيريدات ومكون قليل أو رئيسي في بعض الفوسفوليبيدات.

خواص الأحماض الدهنية الطبيعية :-

تختلف الأحماض الدهنية المشبعة في ذوبانها في الماء والكحول تبعاً لطول سلسلتها الكربونية فحامض البيوتريك هو الوحيد سهل الذوبان في الماء أما الأحماض ٦ ، ٨ ك فهي قليلة الذوبان وحامض الكابريك شحيح الذوبان في الماء وبقية الأحماض بعد ذلك عديمة الذوبان ، والأحماض ٤ - ١٢ : تذوب في الكحول والأعلى من ذلك عديمة الذوبان كما تتميز الأحماض من ٤ - ١٠ ك بقابليتها للتطاير في بخار الماء ولذلك تسمى الأحماض الدهنية المتطايرة Volatile fatty acids .

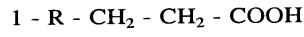
والأحماض الأكبر من ذلك عديمة التطاير Non - volatile fatty acids والأفراد الأولى من الأحماض المشبعة (ك ٤ - ك ٨) زيتية القوام لها رائحة زنحة بينما الأحماض العالية شمعية القوام عديمة الرائحة وتندرج درجة إنصهارها في الإرتفاع كلما زاد عدد ذرات الكربون في الجزئ ، أما الأحماض الغير مشبعة فهي زيتية القوام .

التفاعلات الكيميائية للأحماض الدهنية :

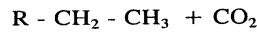
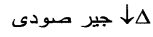
هناك تفاعلات خاصة بمجموعة الكربوكسيل وتفاعلات خاصة بالسلسلة الكربونية .

أولاً: التفاعلات مجموعة الكربوكسيل للأحماض الدهنية المشبعة أو غير المشبعة

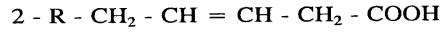
١ - بمعاملة الأحماض الدهنية بواسطة الجير الصودي والتسخين يفقد CO_2 من مجموعة الكربوكسيل ويعطى ألكان يقل بذرة فى حالة الأحماض الدهنية المشبعة وألكين يقل بذرة كربون من الأحماض الدهنية غير المشبعة



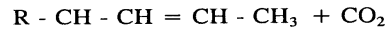
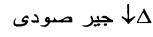
حامض دهنى مشبع



ألكان

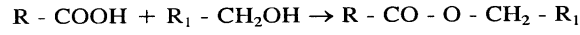


حامض دهنى غير مشبع



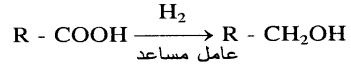
ألكين

٢ - مع الكحولات : تعطى جميع الأحماض الدهنية مع الكحولات إستر

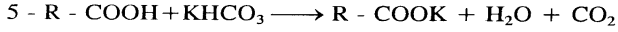
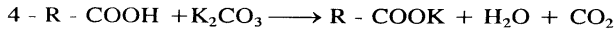
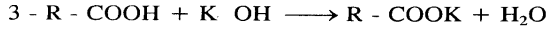
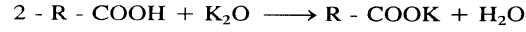
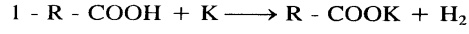


إستر

٣ - الإختزال : إختزال مجموعة الكربوكسيل إلى كحول أول فجميع الأحماض الدهنية بمعاملتها بعامل مختزل تعطى الكحولات المقابلة .



٤ - تكوين الأملاح : يتفاعل الأحماض الدهنية مع الفلزات - أكاسيد الفلزات - إيدروكسيدات - الكربونات - البيكربونات تعطى أملاح الحامض الدهنى الذائبة فى حالة الصوديوم أو البوتاسيوم وغير ذائبة فى حالة الكالسيوم أو الماغنسيوم .



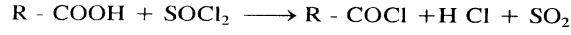
وأملح الصوديوم أو البوتاسيوم للأحماض الدهنية هى الصابون الذى يذوب فى الماء أما أملاح الكالسيوم والماغنسيوم لا تذوب فى الماء ولذلك يسمى الماء الذى به كالسيوم أو ماغنسيوم بالماء العسر حيث يحل محل الصوديوم فى الصابون وبهذا لا يرغى الصابون فى الماء العسر .

٥ - تكوين أميدات : تتفاعل الأحماض الدهنية مع الأمونيا لتعطى أميدات



أميد

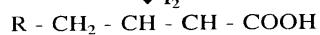
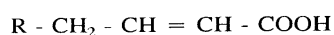
٦ - تكوين هاليد الأسيل : تتفاعل الأحماض الدهنية مع كلوريد الثيونيل ويتكون هاليد أسيل



ثانيا : تفاعل السلسلة الكربونية :

(أ) - لوجود مجموعة هيدروكسيل بالسلسلة الكربونية تعطى مع أندريدات الأحماض مشتقات أستيلية فى حالة أندريد حامض الخليل أو مشتقات بنزويل فى حالة أندريد حامض البنزويك .

٢ - مع الهالوجينات $Cl_2 - Br_2 - I_2$ تتفاعل بالإضافة فى موضع الروابط الزوجية معطية أملاح الهالوجينات للأحماض الدهنية عديمة اللون

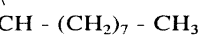
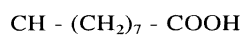


فحامض الأوليك مع اليود يعطى ٩ ، ١٠ داي يودو حامض أستياريك

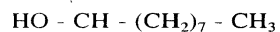
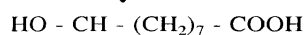
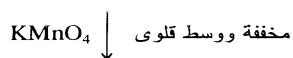
(ج) - الأكسدة: تتأكسد الأحماض الدهنية الغير مشبعة عند موضع الرابطة الزوجية بواسطة برمنجنات البوتاسيوم وكذلك الأوزون كالاتى :

أ - برمنجنات البوتاسيوم المخففة فى وسط قلوئى

يحدث أكسدة للرابطة الزوجية ويتكون مركب ثنائى الهيدروكسيل عند موضع الرابطة الزوجية فحامض الأوليك يعطى ٩ ، ١٠ داي هيدروكسى حامض إستياريك .

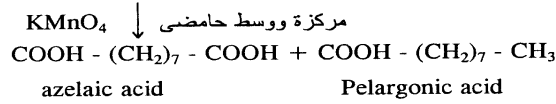
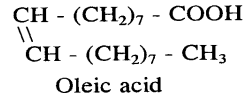


Oleic acid



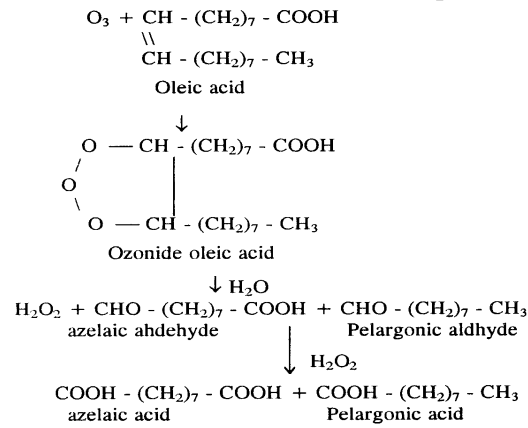
9 , 10 dihydroxy stearic acid

ب - باستخدام برمنجنات بوتاسيوم مركزة ووسط حامضي يحدث كسر عند الرابطة الزوجية وأكسدة كالأتي :

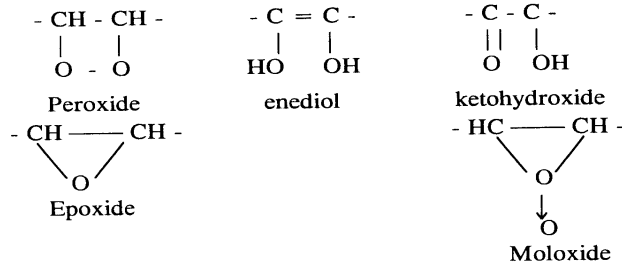


وهكذا بالنسبة للأحماض الدهنية الغير مشبعة الأخرى.

ج - الأوزون O_3 : تعطى الأحماض الدهنية غير المشبعة مع O_3 مركب يسمى Ozonide عند الرابطة الزوجية ثم يحدث تحلل لمركب Ozonide بالماء ويتكون الأهديدات التي تتأكسد إلى أحماض بواسطة H_2O_2 المتكون أثناء التفاعل وحامض الأوليك تفاعله مع الأزونيد كالأتي :

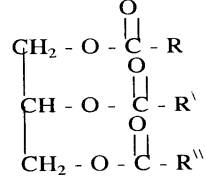


كما أن الزيوت الجافة التي تستعمل في صناعة الورنيش والطلاء مثل زيت الكتان تحتوي على جليسيريدات ذات درجة عالية من عدم التشبع ولها القدرة على أن تمتص أكسجين الجو وتتأكسد إلى مركبات كثيرة (ذات وزن جزيئي منخفض) تتبلر مع بعضها وتكون طبقة عازلة ومن المركبات الوسطية التي تتكون نتيجة إتحد الأكسجين والرابطة الزوجية المركبات التالية :

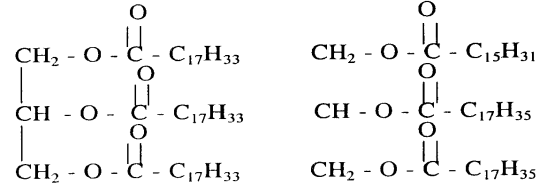


١ - الليبيدات البسيطة Simple lipids

تتحد الأحماض الدهنية مع الجليسرول بواسطة الرابطة الإستيرية ويكون ما يعرف بإسم الجليسرید وحيث أن هناك ثلاثة مجموعات كحولية على الجليسرول فإنها ممكن أن تتحد مع ثلاثة أحماض دهنية فيتكون الجليسرید الثلاثي Triglyceride والرمز العام لها :



وقد تتشابه مجموعات R , R'' , R''' أو تكون مختلفة تماما كما يتضح من الرموز التالية:

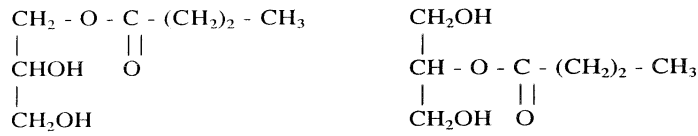


ثلاثي أولين (جلسريد بسيط)

بالميتو - داي أستيارين (جلسريد مختلط)

تسمية الجليسريدات البسيطة

يشق اسم الجلسريد من أسماء الأحماض الدهنية الداخلة في التركيب - إذا ما دخل في تركيب الجلسريد حمض دهني واحد فيستبدل نهاية الحامض (c) إلى الحرف اللاتيني (n) فمثلا جلسريد أحادي يدخل في تركيبه حامض دهني بيوتيريك butyric يسمى α - mono- butyryn إذا ما كان الحامض في الوضع α أما إذا كان في الوضع β يسمى β - mono - butyryn ورمزهما كالآتي :



α - mono- butyryn

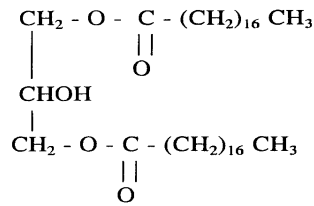
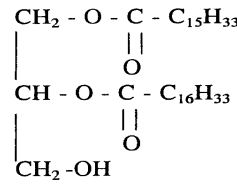
β - mono - butyryn

وإذا ما إتحد الجلسرول مع حامضين دهنيين مختلفين يتكون جلسريد ثنائي خليط يسمى كالآتي : الحامض الأول في التسمية يغير آخره إلى الحرف اللاتيني O

حيث يستبدل الحرفان (ic) في نهاية إسم الحامض إلى الحرف اللاتيني (o) وأما الإسم الأخير في التسمية يستبدل الحرف الأخير (c) بالحرف (n) أما عند إتحد الجلسرول مع حامضين دهنيين من نوع واحد يتكون جلسريد ثنائي بسيط ويسمى كالآتي : يغير نهاية الحامض c إلى n مع سبقة بكلمة di فمثلا إتحد ٢ جزيئ من حامض إستياريك مع الجلسرول يتكون المركبان :

1 - α - α_1 - distearin2 - α - β - distearin

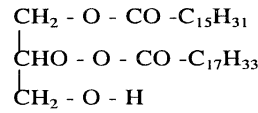
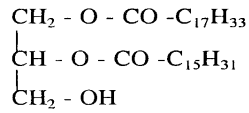
ورموزهما كالآتي :

 α , α_1 distearin α_1 , β , distearin

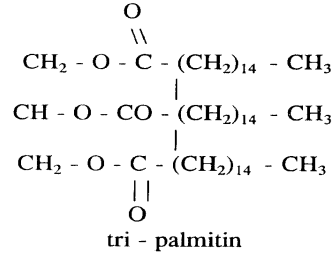
أما إذا إتحد جزيئان من حمض دهني من نوعين مختلفين مع الجلسرول يتكون جلسريدات ثنائية خليطة فمثلا إتحد الأوليك والبالمتيك مع الجلسرول يتكون المركبان التاليان :

 α - oleo - β - palmitin , α - palmito - β - olein

ورموزهما كالآتي :

 α - oleo - β - palmitin , α - palmito - β - olein

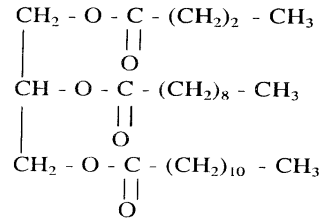
أما إذا إتحد الجلسرول مع ثلاثة أحماض دهنية من نوع واحد يتكون جلسريد ثلاثي بسيط يسمى كالتالي : يغير نهاية الحامض إلى الحرف n ويسبقه فى التسمية كلمة tri فمثلا عند إتحد الجلسرول من حامض بالميتيك يتكون مركب تراى بالميتين tri - palmitin وهو جلسريد ثلاثي بسيط ورمزه :



أما إذا إتحد الجلسرول مع ثلاث أحماض دهنية مختلفة يتكون جلسريد ثلاثي مختلط فمثلا عند إتحد الجلسرول مع حامض بيوتيريك - كابرليك - لوريك فيكون المركب اسمه كالتالى :

α - butyro - β - capro - α - laurin

ورمزه



ملحوظة: عند إتحد الأحماض الدهنية المختلفة مع الجلسرول يتكون مشابهاً موضعية عديدة وذلك على حسب أنواع الأحماض الدهنية المختلفة فمثلا عند وجود

عشرة أحماض دهنية مختلفة ترتبط بالجلسرول يتكون أكثر من ٥٥٠ جلسريد مختلف من الجلسريديات السابقة الذكر الأحادية والثنائية والثلاثية .

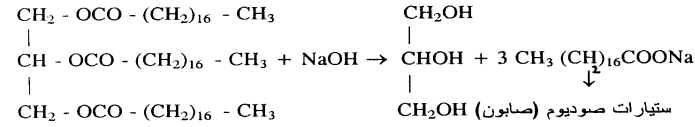
خواص الجلسريديات الطبيعية والكيميائية

تختلف الدهنيات فى خواصها الطبيعية والكيميائية تبعاً لمكونات جلسريدياتها من الأحماض الدهنية والمواد المختلفة التى تختلط بها ويظهر هذا الاختلاف فى اللون والطعم والرائحة والصلابة ودرجة الإنصهار ومعامل الإنكسار ٠٠٠٠ إلخ ذلك من الخواص .

الجلسريديات النقية عادة يكون عديمة اللون والطعم والرائحة - ويرجع لون الزيوت والدهون إلى وجود المواد الملونة التى تختلط مع المواد الدهنية عند فصلها من مصادرها مثل الكلوروفيل أو الكاروتينات - أما الطعم والرائحة فيرجع إلى وجود مواد مختلطة بالدهنيات سواء فى مصدرها الطبيعى أو تكونت بها أثناء صناعتها . ومن أهم الخواص الكيميائية للجلسريديات الموجودة فى المصادر الطبيعية سواء كانت زيت أو الدهن هو التحلل المائى والتصبين .

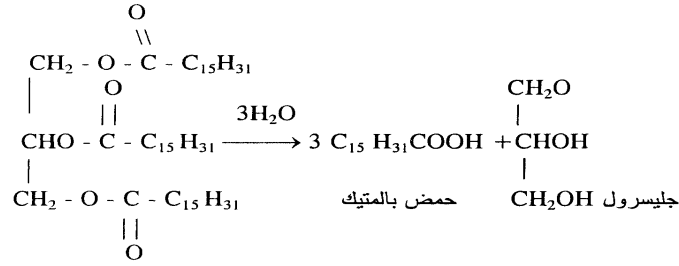
١ - التصبن Saponification

وفىها يتم معاملة الدهن بواسطة القلويات مثل الصودا الكاوية فيتكون صابون (ملح الصوديوم للأحماض الدهنية) والذى عند معاملته بواسطة الأحماض المعدنية ينفرد خليط من الأحماض الكربوكسيلية وعن طريق التقطير التجزيئى فإنه يمكن الحصول على الأحماض الكربوكسيلية كلا على حدة وعلى نطاق تجارى وبدرجة نقاوة تزيد عن ٩٠ ٪ .

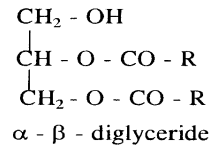
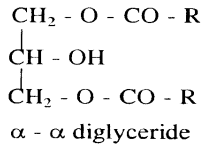
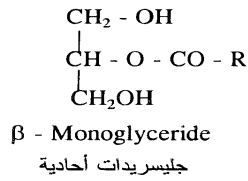
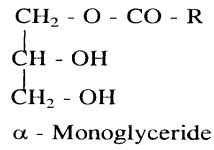


Hydrolysis التحليل المائي

يتم التحليل المائي للجلسريدات بإضافة جزيئات ماء للرابطة الإستيرية حيث ينتج الجلسرول وثلاث جزيئات من الأحماض الدهنية - ومعظم التحليل المائي يعزى إلى وجود إنزيم الليبيز والتفاعل التالي يمثل تحلل كامل لجلسريد ثلاثي بالمتين .



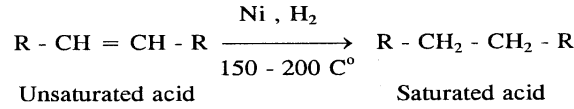
بالتحليل المائي الجزيئي للجلسريدات ينتج جلسريدات أحادية وثنائية وهذه المركبات مهمة لأنها تعمل كمواد مستحلبة لإحتوائها على مجاميع ذائبة في الدهون ومجاميع ذائبة في الماء .



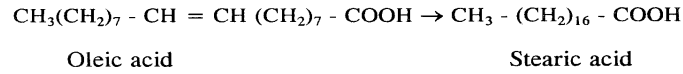
هدرجة الزيوت Oil hydrogenation

إن عملية الهدرجة عبارة عن إضافة ذرات الهيدروجين إلى الأحماض الدهنية غير المشبعة لإنتاج لبيدات أكثر صلابة . وتستعمل هذه العملية لتحويل الزيوت النباتية السائلة إلى أنواع من الدهون الصناعية والمارجارين الأكثر صلابة وعندما تتم هدرجة هذه الزيوت يمكن إستعمالها على نطاق صناعي في القلي .

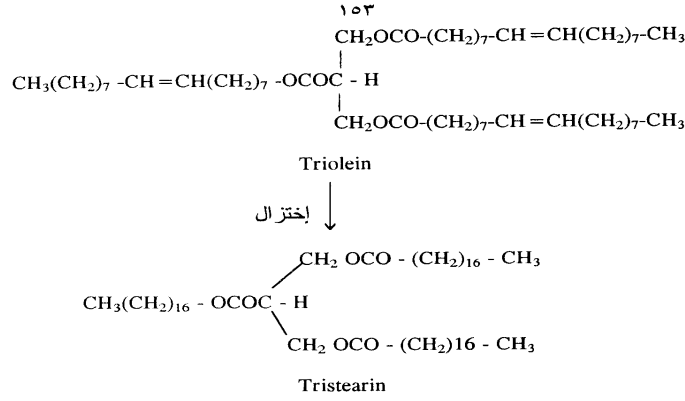
وتتلخص عملية الهدرجة في إضافة الأيدروجين إلى الروابط الزوجية الموجودة في الأحماض الدهنية غير المشبعة للجلسريدات الثلاثة على درجة حرارة عالية (١٥٠ - ٢٠٠ م) وفي وجود عوامل مساعدة مثل النيكل أو الحديد أو البلاديوم حسب المعادلة التالية:-



فحامض الأوليك الزيتي القوام يتشبع بالأيدروجين ويتحول إلى حامض إستياريك صلب القوام :-



وكذلك تختزل الجلسريدات الثلاثة غير المشبعة مثل ثلاثية الأوليين بالأيدروجين في وجود النيكل إلى جلسريدات ثلاثية مشبعة مثل ثلاثية الإستيارين صلب القوام .



ويستعمل العامل المساعد على صورة معلق في الزيوت أثناء عملية الهدرجة ثم يفصل بعدها بالترشيح . وتتوقف سرعة الهدرجة وكذلك خواص المادة الناتجة على درجة الحرارة وتركيز العامل المساعد ونوع الزيت المستعمل .

وهدرجة الزيوت النباتية تقلل من قابليتها للتزنخ وتقلل أيضا من قيمتها الغذائية لأن نسبة من الأحماض الدهنية الضرورية تتحول إلى أحماض دهنية مشبعة غير ضرورية .

ومن الصعب إستعمال الزيوت النباتية التي تتكون أساسا من أحماض دهنية غير مشبعة في حالتها الطبيعية في صناعة الأغذية حيث أنها تتعرض للأكسدة ولا تعطى منتجات غذائية ذات نوعية عالية مشابهة للأغذية المصنوعه من الدهون المشبعة كما أن التفاعلات الكيميائية التي تنتج من عملية الأكسدة تؤدي إلى ظهور روائح كريهة ومذاق فاسد - ومن أجل إستعمال الزيوت ذات المحتوى العالي من الأحماض الدهنية غير المشبعة في صناعة المنتجات الغذائية وللمحافظة على النوعية العالية من المنتجات الغذائية في الوقت ذاته فإنه يجب هدرجة الزيوت هدرجة جزئية

الكوليسترول فى الدم وأن أحد عوامل الخطر المتعلقة بأمراض القلب هو ارتفاع مستوى الكوليسترول فى الدم .

Drying of oils جفاف الزيوت

يرجع جفاف الزيوت إلى إمتصاص الأكسجين فيضاف إلى الروابط الزوجية وتتكون مركبات وسطية من فوق الأكسيد التى تتجمع مع بعضها وتكون مركبات ذات وزن جزيئى مرتفع يطلق عليها Polymers وتتوقف قابلية الزيت للجفاف على درجة عدم تشبعها أى على نسبة الأحماض الدهنية الغير مشبعة خصوصا الأحماض التى بها أكثر من رابطة زوجية (اللينوليك ، اللينوليتك) وعادة يتخذ العدد اليودى كدليل على قابليتها للجفاف فتقسم إلى ثلاثة أنواع كما يلى:

(١) - زيوت قابلة للجفاف : Drying oils

وهى الزيوت التى تجف بسرعة عند تعرضها للجو وهى تشمل الزيوت التى لها عدد يودى يزيد عن ١٣٠ مثل زيت بذرة الكتان (١٧٠ - ٢٠٠) وزيت فول الصويا (١٣٧ - ١٤٠) وزيت عباد الشمس (١٣٠ - ١٣٨) وهى تحتوى على نسبة مرتفعة من حامض لينوليك وحامض لينولينيك يستعمل هذا النوع من الزيوت فى صناعة بعض أنواع مواد الطلاء .

(٢) - زيوت بطينة الجفاف : Semi - drying oils

وهى تجف ببطئ عند تعرضها للجو وتشمل الزيوت التى يتراوح عددها اليودى بين (١٠٠ - ١٣٠) منها زيت بذرة القطن (١٠٤ - ١١٦) وزيت الفول السودانى (٨٧ - ١٠٠) وزيت جنين الأذرة (١١٧ - ١٣٠) .

(٣) - زيوت غير قابلة للجفاف : Non - drying oils

وهى الزيوت التى لا تجف بسهولة عند تعرضها لفترة طويلة للجو وقد لا يحدث لها جفاف وتشمل الزيوت التى يقل عددها اليودى عن (١٠٠) مثل زيت جوز

بعض ثوابت الزيوت والدهون ومدلولها

١ - رقم التصبن *Saponification number*

وهو رقم خاص لكل زيت أو دهن وله أهمية فى التعرف على نوع الزيت ومعرفة خواصه (طول السلاسل الكربونية المكونة للأحماض الدهنية الداخلة فى تركيب الجلسريدات المكونة للزيت) وهو عدد ملليجرامات البوتاسا الكاوية اللازمة لتصبن جرام واحد زيت أو دهن، فالدهون أو الزيوت التى تحتوى على أحماض دهنية قصيرة السلسلة الكربونية (ذات أوزان جزيئية منخفضة) يكون فيها رقم التصبن عاليا بالنسبة لوجود عدد كبير من مجاميع الكربوكسيل وبالعكس إذا كان رقم التصبن منخفضا دل ذلك على كبر حجم الأحماض الدهنية التى تدخل فى تكوين الجلسريدات وبطبيعة الحال يدل رقم التصبن على نوع الأحماض الدهنية الداخلة فى تركيب الجلسريدات بما فى ذلك الأحماض الدهنية التى توجد فى الحالة الحرة .

٢ - الرقم اليودى *Iodine number*

يعرف بأنه عدد جرامات اليود التى تستهلك بواسطة ١٠٠ جرام زيت أو دهن حيث أن الهالوجينات تتفاعل بالإضافة مع الروابط الزوجية ويعتبر الرقم اليودى مقياس لدرجة عدم التشبع فى الزيوت والدهون وتقسّم الزيوت إلى ثلاثة أقسام حسب الرقم اليودى لها كما سبق ذكره .

المواد الغير متصبنة - الأحماض الدهنية المتطايرة

عند إجراء عملية التصبن *Saponification* لعينة زيت أو دهن فتقسم المواد الليبيدية إلى مواد قابلة للتصبن ومواد غير قابلة للتصبن وتستخلص الأخيرة باستخدام الإثير وتقدر نسبتها فى العينة وهى تشمل الإستيروولات والكحولات والهيدروكربونات ذات السلسلة الطويلة ويعبر عنها بنسبة المواد الغير متصبنة

Unsaponifiable matter ويحميض المواد القابلة للتصبن (الصابون) فإنها تتحول إلى أحماض دهنية حرة تذوب في الإثير وتفصل الأحماض الدهنية المنخفضة في الوزن الجزيئي عن الأخرى ذات الوزن الجزيئي المرتفع بالبخار حيث يحتوى بخار الماء في هذه الحالة على الأحماض الدهنية المتطايرة (C_4 to C_{12}) يقدر بعد ذلك الأحماض الدهنية القابلة للذوبان والتطاير في الماء عن الأحماض الغير قابلة للتطاير الغير قابلة للذوبان في الماء كل على حدة وكل منه له رقم خاص يعبر عنها كما يلي :

أ - رقم ريخارت ميسل **Reichert - Meissel number** وهو يعبر عن الأحماض الدهنية المتطايرة للزيت أو الدهن وهو عدد ملليجرامات بوايد (٠.١ ع) اللازمة لمعادلة الأحماض الدهنية المتطايرة في ٥ جرام زيت أو دهن بعد تصينها .

ب - رقم بولينسكى **Polenske number** وهو يعبر عن نسبة الأحماض الدهنية الغير قابلة للذوبان في الماء والغير متطايرة ويعبر عنه بعدد مليلترات بوايد (٠.١ ع) اللازمة لمعادلة الأحماض الدهنية غير القابلة للذوبان في الماء والغير متطايرة في خمسة جرام زيت أو دهن بعد تصينه .

درجة الحموضة **Acid value**

وهي تعبر عن مقدار الأحماض المنفردة في الزيت أو الدهن **Free fatty acids** . ويوضح مقدارها بعدد ملليجرامات بوايد (KOH) اللازمة لمعادلة الأحماض الدهنية المنفردة في جرام واحد من الدهن أو الزيت - وزيادة هذا الرقم عن الحدود الطبيعية دلالة على حدوث التزنخ التحليلي أو حدوث تغيرات للزيت أو الدهن أثناء التخزين .

رقم البيروكسيد Peroxide value

إرتفاع رقم البيروكسيد فى عينة الزيت أو الدهن يعطى إشارة أو دلالة واضحة على حدوث التزنخ الأوكسيدى وهو مقياس لما يحتويه الزيت من الأوكسجين الفعال فى صورة ملليمكافى من الأوكسجين أو ملليجزى (ملليمول) من البيروكسيد فى كيلوجرام زيت أو دهن. ويجب الإشارة هنا أنه قد تعطى بعض عينات الزيت رقم منخفض للبيروكسيد بالرغم من وصوله إلى مرحلة متقدمة فى الفساد وهذا راجع إلى تحول معظم البيروكسيد إلى الدهيدات وكيونوات وبالتالي إنخفاض رقم البيروكسيد .

تزنخ الزيوت والدهون Rancidity of oils and fats

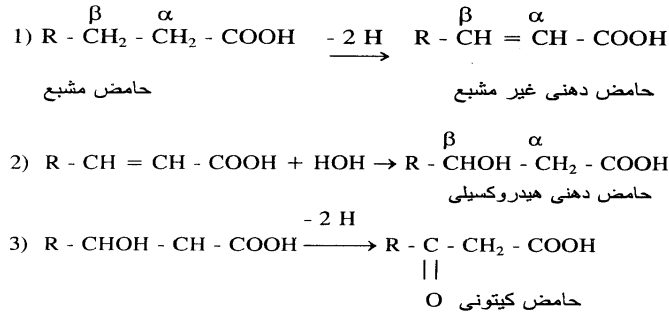
يحدث التزنخ نتيجة لتخزين الزيوت والدهون لمدة طويلة فى ظروف غير مناسبة من الحرارة والضوء والرطوبة وتعتبر المادة الدهنية فى حالة تزنخ نتيجة إنفراد أحماض دهنية على صورة حرة وإنفراد الدهيدات أو مواد كيتونية وفوق أكسيدات وهذه جميعا مركبات سامة ويوجد ثلاثة أنواع من التزنخ :

أولاً: التزنخ التحليلى :

يحدث هذا التزنخ نتيجة لتأثير إنزيم Lipase الذى يحلل الزيوت والدهون إلى أحماض دهنية حرة وجلسرول ولهذا يعتبر الزيت به نسبة عالية من الحموضة ويعتبر غير صالح للإستخدام الأدمى ويكشف عن التزنخ التحليلى بواسطة رقم الحامض.

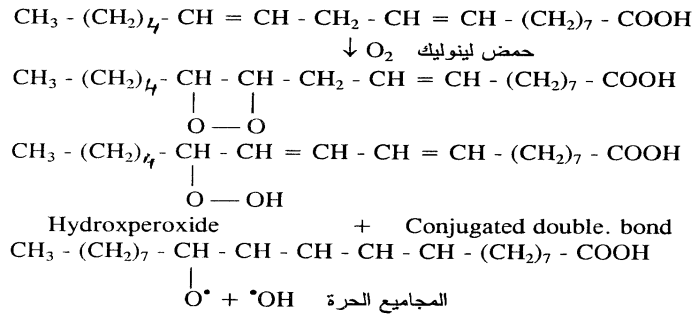
ثانياً : التزنخ الكيتونى:

يحدث التزنخ الكيتونى نتيجة لتأثير أنواع خاصة من الكائنات الدقيقة فتعمل أولاً هذه الكائنات على تحلل الزيوت والدهون بواسطة إنزيم Lipase إلى أحماض دهنية وجلسرول ثم يحدث أكسدة فى الوضع β للأحماض الدهنية إلى مركبات كيتونية وذلك كالاتى :

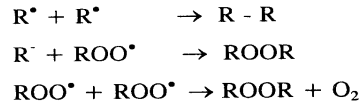


٣ - التزنخ الأوكسدي Oxidative Rancidity

يحدث هذا النوع من التزنخ تقريبا في جميع أنواع الأغذية المحتوية على زيت أو دهن كما أن حدوث التزنخ في جزء قليل من العينة ينتشر بسرعة في العينة كلها ويجعلها غير صالحة للإستخدام نتيجة لحدوث التفاعلات المتسلسلة الذاتية Autolytic chain reactions وتوجد عدة نظريات لتفسير حدوث الأكسدة منها النظرية المبسطة في التفاعلات التالية :



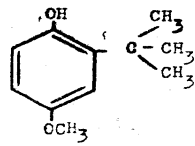
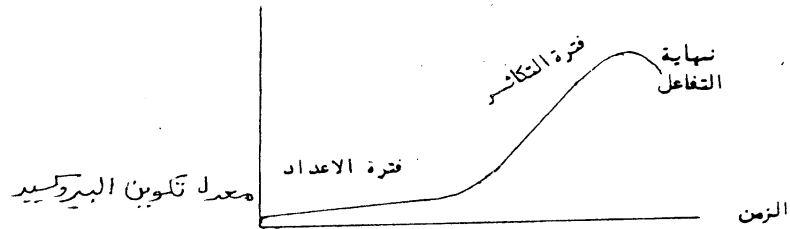
ويلاحظ أن مجاميع OH^\bullet , R^\bullet , ROO^\bullet التي تحمل الكترولونات فردية Free radical تؤدي إلى حدوث التفاعل التسلسلي حيث تنزع ذرة هيدروجين من جزئ حمض دهني آخر ليعطي الكيل حر وبذلك تستمر هذه التفاعلات بطريقة ذاتية . وفي الخطوة التالية لحدوث الأكسدة وتحلل مركبات الهيدروبيروكسيد قد تحدث نهاية التفاعل التسلسلي Termination - حيث تتكون مركبات لا تحتوى على مجاميع حرة كما يلي



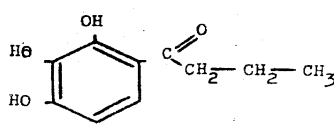
وهذه المركبات المتكونة ذات وزن جزيئي كبير وضارة بالصحة جدا .

فترة الإعداد : Induction period

هي الفترة من الزمن اللازمة قبل بدأ أو حدوث تزنج الزيت حيث يتكون خلالها كمية قليلة من البيروكسيدات بمعدل بطيء جدا وبعد نهايتها يتكون البيروكسيدات بسرعة كبيرة ويصعب التحكم فيها ولذلك فإن جميع طرق حفظ الزيت تستهدف إطالة فترة الإعداد وذلك بالعمل على تفادي العوامل التي تساعد على التزنج الأوكسدي مثل الحرارة والضوء خاصة الأشعة فوق بنفسجية - إنزيم الليوأوكسديز - إنزيم الليبيز وقد تضاف مواد مانعة للأكسدة Antioxidants بالإضافة إلى المواد الموجودة طبيعيا مثل التوكوفيرول - ومضادات الأكسدة عبارة عن مركبات كيميائية لها القدرة على تحويل الشق الحر Free radical إلى مركب ثابت بحيث تمنع من التأثير على حامض دهني سليم ومن أمثلة مضادات الأكسدة مادتي . Butylated hydroxy anisole (B.H.A) 8 C ، Probyl gallate (P.G)



(E . H . A .)



(P . G .)

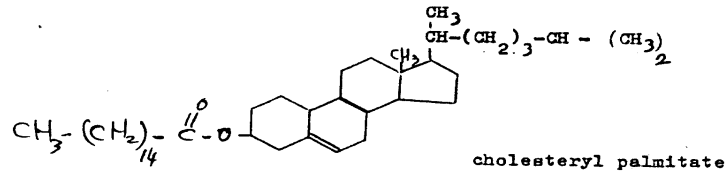
مضادات الأكسدة

ومضادات الأكسدة تعمل على إطالة فترة إعداد الزيت للتزنج ولكن إلى مدد محددة ويجب استخدام الزيت خلال هذه الفترة وبالإضافة إلى مضادات الأكسدة السابق ذكرها هناك مواد أخرى تعرف بمساعدات مضادات الأكسدة Synergists لأنها تزيد من فعل مضادات الأكسدة لأنها ترتبط بالمعادن الموجودة وتبطل مفعولها وأهم هذه المواد : حمض الستريك - الأحماض الأمينية - فيتامين (ج)

ويجب الانغفل الذكر بأن إضافة هذه المواد لا تأثير لها بمفردها إلا أن وجودها يزيد من كفاءة مضادات الأكسدة بدرجة كبيرة لأنها تعمل على إعادة تنشيطها reactivation .

٢ - الشموع Waxes

تتكون الشموع من أحماض دهنية مرتبطة برابطة أستيرية مع كحولات (غير الجليسرول) ذات وزن جزيئي مرتفع . من أهم هذه الكحولات الكوليسترول . الشمع السائد في بلازما الدم هو كولستيريل بالميتات Cholesteryl palmitate حيث يتكون من ارتباط حمض البالمتيك مع مجموعة الأيدروكسيل في الكوليسترول.



وتوجد كحولات شائعة بجانب الكوليسترول في الشموع وهي عبارة عن كحول السيريل (Ceryl alcohol) ك٢٦ يد٣٥ أيد وكحول الميرسيل (Mirciyl alcohol) ك٣٠ يد٢١ أيد وهي كحولات أليفاتية .

ثانيا : الليبيدات المركبة Compound lipids

وهي عبارة عن المركبات الليبيدية التي تحتوى على بعض المجاميع الكيميائية بالإضافة إلى الكحول والأحماض الدهنية ومن أهمها الفوسفوليبيدات

والجليكوليبيدات والليبوبروتينات التي تتميز بإحتوائها على حمض الفوسفوريك والمواد الكربوهيدراتية والبروتين وسوف نتناول فى السطور التالية مناقشة الفوسفوليبيدات .

الفوسفوليبيدات .

لدهون الفوسفاتية أهمية حيوية من نواحي متعددة فهى المكونات الأساسية لبروتوبلازم الخلايا ولها أهمية فى التمثيل الغذائى فتتحول الزيوت والدهون إلى دهنيات فوسفاتية قبل تمثيلها للحصول على الطاقة أو قبل تخزينها فى الجسم كما تقوم بعمل مساعد فى تكوين مستحلبات ثابتة .

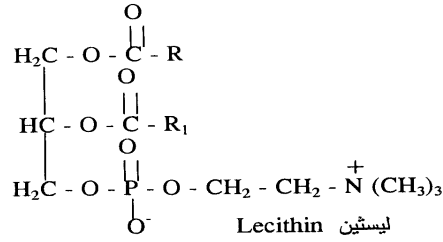
كما للفوسفوليبيدات دور هام فى الأغراض الغذائية ومجال الصناعات الغذائية خاصة المخبوزات ومنتجاتها حيث تعمل كمستحلبات emulsifying agent للمركبات الكربوهيدراتية والبروتينية مع الزيوت أو السمن المضاف وعملية الإستحلاب هذه مهمة فى الصفات النهائية للمنتجات ومدى تقبل المستهلك للمنتج .

توجد الفوسفوليبيدات فى جميع الخلايا سواء كانت نباتية أو حيوانية حيث توجد فى النخاع والكلى والبيض وفول الصويا وقد تم فصلها إلى ثلاثة مواد مميزة هى الليستين والسيفالين والأسفنجوميلين وتحتوى كل من الليستين والسيفالين على قاعدة أروتية واحدة هى الكحولية والإيثانول أمين على التوالى بينما الإسفنجوميلين يحتوى على قاعدتين أروتيتين هما الأسفنجوزين والكولين أى أنها فوسفوليبيدات ثنائية الأمين .

الليستينات Lecithins

يتكون الليستين من الجلسرول الذى يرتبط بروابط استيرية مع جزيئات الأحماض الدهنية (يكون أحدهما على الأقل حمض دهنى غير مشبع) وحمض الفوسفوريك الذى يرتبط بدوره مع المجموعة الكحولية للقاعدة النيتروجينية (كولين

(choline) وقد أثبتت التجارب باستخدام الإنزيمات المتخصصة أن الحمض الدهنى المشبع يكون فى الوضع ألفا (α) والحمض الدهنى الغير مشبع فى الوضع بيتا للجلسرول .

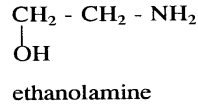
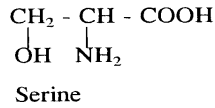


ويوجد اليسثين فى معظم الأنسجة الحيوانية ولكنه لا يوجد فى الدهن المخزن فى جسم الحيوانات .

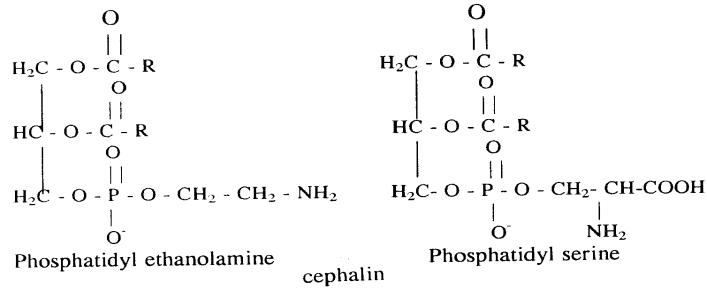
يذوب اليسثين فى الكحول ومعظم المذيبات العضوية ما عدا الأسيتون ويتأكسد بسرعة فى الهواء الجوى نتيجة إحتوائه على الأحماض الدهنية الغير مشبعة.

السيفالينات Cephalins

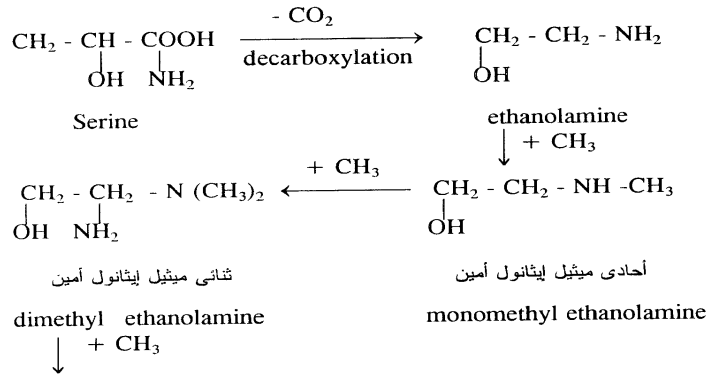
يختلف تركيب السفالينات عن الليسثينات فى نوع القاعدة النيتروجينية التى ترتبط مع حمض الفوسفوريك ويوجد نوعين من السفالينات فى أحدهما تكون القاعدة النيتروجينية عبارة عن إيثانول أمين ethanolamine وفى الأخرى الحمض الأمينى Serine .

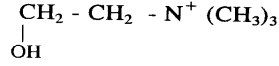


وكما في حالة الليسثينات فإن السيفالينات تحتوي على واحد أو اثنين من الأحماض الدهنية الغير مشبعة . كما تشترك معها أيضا في أنها تذوب في معظم المذيبات العضوية ما عدا الأسيتون ولكنها تذوب بقلّة في الكحول وهي أيضا غير ثابتة في الهواء الجوى .



يتكون الأيثانول أمين من الحمض الأمينى سرين بنزع مجموعة الكربوكسيل ويتكون الكولين من الأيثانول أمين بإدخال ثلاث مجاميع ميثيل كما يلي :





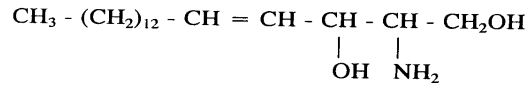
trimethyl ethanolamine (Choline)

ثلاثي ميثيل إيثانول أمين (كولين)

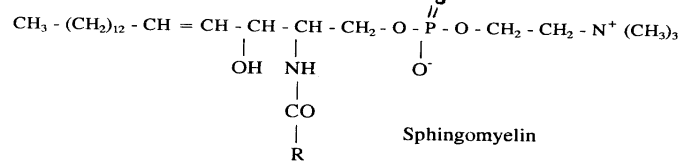
وتوجد في الكبد مواد تعتبر وسط في تركيبها بين السيفالين واليسئين حيث تحتوي على القواعد النيتروجينية أحادي أو ثنائي ميثيل إيثانول أمين .

الأسفنجوميلينات Sphingomyeline

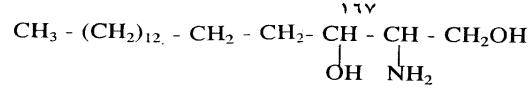
توجد الأسفنجوميلينات في المخ والرئة والطحال وتحتوي الأسفنجوميلينات بجانب حمض الفوسفوريك المرتبط بقاعدة الكولين (كما في الفوسفوليبيدات أحادية الأمين) على قاعدة نيتروجينية ثنائية الهيدروكسيل تسمى سفنجوزين Sphingosine مرتبطة من خلال مجموعة الكحول الأولى بحمض الفوسفوريك



كما يحتوي على حمض دهني يرتبط بمجموعة الأمين لقاعدة السفنجوزين



مشتقات باقي الأحماض الدهنية والأسفنجوزين تسمى سيراميد ceramide وتوجد في حالة حرة في الطحال والرئة وكرات الدم الحمراء وتحتوي بعض السفنجوميلينات على القاعدة المشبعة داي هيدروسفنجوزين dihydrosphingosine



dihydrosphingosine

وتختلف السفنجومييلينات فى نوع الحمض الدهنى المرتبط بقاعدة السفنجوزين . فى النخاع يكون الحمض الدهنى إستياريك أو لجنوسيريك وفى الطحال والرئة يكون الحمض الدهنى بالميتيك أو لجنوسيريك أيضا .

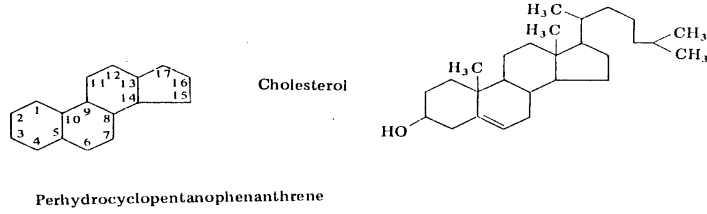
تذوب الأسفنجومييلينات بقلّة فى الإيثير ولا تذوب فى الأسيتون ولكنها تذوب فى كل من الكحول الساخن والبنزين والكلوروفورم ولا تتأكسد فى الهواء الجوى ويرجع ذلك إلى أن الأحماض الدهنية الداخلة فى تركيبها تكون مشبعة أو أحادية التشبع حيث لا تحتوى على أحماض دهنية عديدة عديمة التشبع . وفى جسم الحيوانات تتحلل الفوسفوليبيدات بالإنزيمات الخاصة والمحللة للدهون (Lipases) بجانب ذلك توجد مجموعة من الأنزيمات المتخصصة فى تحليل الفوسفوليبيدات تسمى A, B, C, D كل منها متخصص فى تحليل رابطة معينة من الفوسفوليبيد.

الليبيدات المشتقة Derived lipids

يشمل هذا النوع من الليبيدات المركبات التى توجد فى الجزء الغير متصبن من الدهنيات عند إجراء عملية التصبن لعينة من الزيت أو الدهن والمركبات التى يمكن أن توجد ضمن هذه المجموعة هى : الإستيرولات Sterols والفيتامينات الذائبة فى الدهن (Vitamins A, D, E, K) والهرمونات Hormones وأملاح المرارة Bile salts وكذلك الهيدروجينات المكرّبة ذات الوزن الجزيئى العالى (مثل الكاوتينات) .

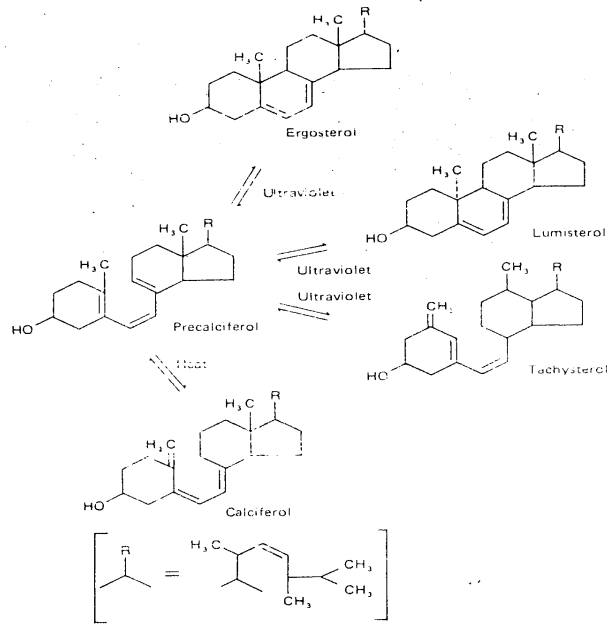
الستيرولات Sterols

الستيرولات ما هي إلا إستيرويد Steroid كحولى وتحتوى جميعها على نواه سيكلوبنتانوفينانثرين Cyclopentanophenathrene حيث تتكون من حلقة خماسية متصله بثلاث حلقات سداسية . ومن أهم الإستيرولات مركب الكوليستيرول Cholesterol وهو كحول غير مشبع ويمكن تخليقه فى جسم الحيوانات من مواد ذات وزن جزيئى منخفض مثل مركب أسيتيل كواينزيم A ويوجد الكوليستيرول فى الأنسجة الحيوانية وتركيبه كما يلى :



والكوليستيرول يعتبر المركب الضار المفيد للإنسان حيث أن زيادته عن الكمية التى يحتاج إليها الإنسان يؤدى إلى ترسيبه فى الشرايين فيؤدى إلى تصلبها وحدوث مشاكل للأوعية الدموية وغالبا ما يرتبط الكوليستيرول بالأحماض الدهنية وقد وجد أن له دور هام فى تنظيم وإنتقال الأحماض الدهنية فى الأنسجة ويزيد من قابلية المواد الدهنية لأمتصاص الماء أى يعمل كعامل إستحلاب فى هذه الحالة . كما وجد أيضا أن الدهون أيضا تساعد على إمتصاصه داخل الخلية .

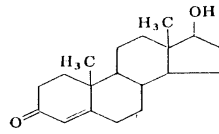
ومن الإستيرولات النباتية الأرجوستيرول Ergosterol وينتج أيضا هذا الإستيروول بواسطة البكتيريا والفطريات على نطاق تجارى حيث أن له أهمية إقتصادية حيث أنه يعتبر كبدئ Precursor لفيتامين D₂ . وقد وجد أن مركب الأرجستيرول يتحول بتأثير الأشعة فوق بنفسجية إلى فيتامين D₂ والذي يعرف بإسم كالسيفرول Calciferol كما هو موضح بالمعادلات التالية :



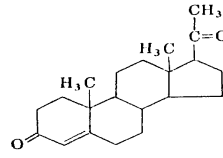
The conversion of ergosterol to vitamin D₂

تحول الأرجوستيرول إلى فيتامين D تحت تأثير الأشعة فوق بنفسجية U.V

ومن الجدير بالذكر أن هناك اسيرولات أخرى وهى سيتوستيرول Sitosterol وستجماستيرول Stigmasterol توجد فى النباتات وهذه المركبات لها أهمية فسيولوجية حيث أن الأخير ممكن أن يتحول إلى مركب البروجسترون وهو إحدى هرمونات الجنس . ويوجد أيضا هرمونات استيرويدية Steriod hormones التى تنتج من الأستيرويدات مع حدوث تغيرات بسيطة فى تركيب الأستيرويد نفسه كما هو فى حالة هرمون التستوستيرون Testosterone (إحدى الهرمونات الجنسية الذكرية) والبروجسترون Progesterone (إحدى الهرمونات الجنسية الأنثوية) وتعتبر هذه الإستيرويدات إحدى الدهون المشتقة التى لها دور فسيولوجى وبيولوجى هام .



Testosterone
(a male sex hormone)



Progesterone
(a female sex hormone)

الباب الرابع

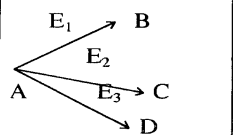
الإنزييمات Enzyems

تعرف الإنزييمات بأنها عامل مساعد حيوى Biocatalyst ذات طبيعة بروتينية Protein in nature حيث يدخل فى تركيبها عدد كبير من الأحماض الأمينية ويتراوح وزنها الجزيئى من ١٠,٠٠٠ إلى عدة ملايين وتفرزها خلايا الكائن الحى لتقوم بتنشيط وإسراع التفاعلات الكيماوية الحيوية المختلفة وينحصر دور الإنزييمات فى التالى :

- ١ - تؤثر على سرعة التفاعل فقط دون أن تغير فى طبيعة النواتج أو كميتها .
- ٢ - لا تؤثر على نقطة الإتزان فى التفاعل العكسى بل تسرع فى الوصول إليها.
- ٣ - يكفى لعمل كل منها كمية قليلة لإتهاء التفاعل حيث أنها لا تستهلك أثناء فعلها الفسيولوجى .
- ٤ - الإنزييمات هى المسئولة عن جميع العمليات الحيوية داخل أى خلية فى النبات والحيوان والإنسان وغيابها يودى إلى حدوث حالة مرضية أو خلل فسيولوجى معين .

أهم الفروق بين الإنزيم والعامل المساعد الكيماوى :

| الإنزيم Enzyme | العامل الكيماوى Chemical catalyst | الخاصية |
|--|--|--------------------------------|
| من ناحية السرعة نجد أن التفاعلات الإنزيمية سريعة جدا جدا . | أقل سرعة إذا ما قورن بالتفاعل الإنزيمى | السرعة Velocity of reaction |
| من حيث التخصص نجد أن كل إنزيم متخصص لمادة معينة ذات طبيعة معينة وتقوم بتفاعل معين فكل من النشا والبروتين لها إنزيمات متخصصة. | يمكن للعامل المساعد الكيماوى أن يقوم بعدد من التفاعلات أى أنه ليس متخصص مثل مثل الأحماض ممكن أن تحلل البروتين - النشا ويتم التحليل عشوائيا | التخصصية Specificity |
| يحتاج التفاعل الإنزيمى إلى ظروف معينة من درجة الحرارة ، pH ، والظروف الأخرى مثل التركيز - المثبطات - المنشطات الخ | يمكن أن يقوم بالتفاعلى فى أى ظروف من درجة الحرارة والضغط أى لا يحتاج إلى ظروف متخصصة | ظروف التفاعل Conditions |
| أغلب الإنزيمات تقوم بعكس التفاعل الذى تقوم | العامل المساعد الكيماوى لا يمكنه عكس التفاعل | عكسية التفاعل Reversibility |

| | | |
|---|--|----------------------------------|
| <p>الذى يقوم به فالحامض الذى يحلل النشا إلى جلوكوز لا يمتنع تحويل الجلوكوز إلى النشا مرة أخرى .</p> <p>به فقد وجد أن ٩٥ ٪ من الإنزيمات تعكس التفاعل وذلك حسب حاجة الجسم فمثلا :</p> $[-CH_2OH] \rightarrow \begin{array}{c} O \\ \\ C - H \end{array}$ | | |
| <p>مركب عضوى ذات طبيعة بروتينية .</p> | <p>مركب غير عضوى (حامض - قلوئى - معدن)</p> | <p>Nature الطبيعة</p> |
| <p>التفاعل التالى Sucrose \rightarrow G. + F يقوم به الإنزيم بتركيز صغير جدا وفى مدة قصيرة وحرارة أقل (٣٧°م)</p> | <p>يقوم الحامض بهذا التفاعل عند تركيز ١ ع - ومدة أطول وحرارة أعلى نسبيا</p> | <p>التركيز Concentration</p> |
| <p>لكل إنزيم مسار خاص به فلو فرض أن</p>  <p>نجد أن A تتحول إلى النواتج B, C, D فان</p> | <p>يقوم العامل المساعد الكيمائى لكل هذه التفاعلات حيث أنه غير متخصص ويعطى كل التفاعلات عشوائيا .</p> | <p>المسار Pathway</p> |

| | | |
|---|--|----------------------------------|
| لكل إنزيم معين مسار واحد مع أنها مادة واحدة | | |
| تصل كفاءة الإنزيم إلى ١٠٠٪ بحيث لا يتبقى في نهاية التفاعل الأزمي أي مادة متفاعلة . E Starch → Glucose 100 % | التفاعل متزن ولا يعطى ١٠٠٪ ناتج تفاعل - بل يتبقى في نهاية التفاعل جزء من مادة التفاعل لم يتحول إلى الناتج مثال H ⁺ Starch → glucose + starch | الكفاءة Efficiency of reaction |
| تتأثر بالحرارة لأنه عبارة عن بروتين ويحدث له تغير في طبيعته ولا يقوم بعمله أي يفقد وظيفته الحيوية كأنزيم . | لا يتأثر بالحرارة لأنه غير عضوى inorganic | تأثير الحرارة Temperature effect |

تركيب الإنزيمات :

تقسم الإنزيمات من حيث التركيب إلى نوعين هما

١ - **إنزيمات بسيطة** : وتتكون من بروتين فقط ومركز نشاطها هو السلسلة الجانبية للأحماض الأمينية (R - group) وغالبا ما تتكون من سلسلة واحدة نقية من البروتين ومن أمثلة هذه الإنزيمات : الببسين - التربسين - الليبين .

إنزيمات مركبة : ويطلق عليها Proteide وهي تتكون من جزئين هما :

- أ - الـ Apoenzyme وهو الجزء البوتينى البسيط من الإنزيم
 ب - المجموعة المرتبطة addition group وهى مجموعة إضافية مرتبطة بالجزء البروتينى .

والجدول التالى يبين التقسيم التسلسلى حسب إكتشاف الأتزيما

| المجموعة المرتبطة Addition group | الجزء الرئيسى (البروتين الإنزيمى) | نوع الإنزيم |
|-------------------------------------|--------------------------------------|----------------|
| Prosthetic group | Protein | Proteide - ١ |
| Active group | Carrier | Complex - ٢ |
| Co - enzyme | apoenzyme | Holoenzyme - ٣ |

والثلاثة تسميات السابقة تدل على أشياء مختلفة عن بعضها والفرق بينهم كما يلى :

- ١ - الإنزيم من نوع **Proteide** : يتركب من جزئين هما Protein + Prosthetic group سواء كان الإنزيم نشيط أو غير نشيط وإذا انفصلا عن بعضهما يصبح الإنزيم غير نشيط ويحدث شبه تجلط denaturation
- ٢ - الـ **Complex** : يتركب من الجزئين الحامل Carrier + المجموعة النشطة وهما مرتبطان مع بعضهما سواء فى حالة تأثير الإنزيم أو عدم تأثيره وإذا انفصلا عن بعضهما لا يحدث تجلط للإنزيم أى أنه فى حالة عدم نشاط الإنزيمات يمكن أن ينفصلا عن بعضهما - أى أنه :-
 - فى حالة الفعل الفسيولوجى لا بد أن يكونا مرتبطين مع بعضهما .

- وفي حالة عدم النشاط الفسيولوجي للإنزيم يمكن أن يكونا مرتبطين أو غير مرتبطين وذلك يعكس النوع الأول .

٣ - الـ **Holo - enzyme** : نجد أن الـ apoenzyme والـ Co - enzyme منفصلين تماما في حالة عدم الفعل الفسيولوجي أو النشاط الفسيولوجي والسبب في ذلك أن الـ Co - enzyme يستعمل في أكثر من إنزيم ولا يوجد في حالة مرتبطة إلا في حالة الفعل الفسيولوجي .

ويلاحظ في النوع (٢) الـ complex أن الإنزيم لا يعمل في غياب الـ Active group وفي النوع (٣) الـ Holoenzyme فإن الإنزيم لا يعمل في غياب الـ Co - E فإذا أخذ البروتين في صورة Carrier أو Apoenzyme فقط فإنه لا يعمل ويكون سريع التجلط بحرارة بسيطة أو تغير بسيط في الـ pH - أما في حالة الإنزيم الكامل وفي الصورة الكاملة للإنزيم نجد أنه يقاوم التجلط بالموثرات الخارجية .

تعريف الـ Co - enzyme

في حالات كثيرة وليس من الضروري في كل الحالات يحتاج التفاعل الإنزيمي بجانب المادة التي يعمل عليها الإنزيم (السبسترات) والإنزيم إلى مادة أخرى لازمة لإتمام التفاعل ونعرف هذه عادة باسم المعاون الإنزيمي Coenzyme وهذه المعاونات تدخل ضمن ميكانيكية تفاعل التنشيط كما أنها توجد غير عند نهاية التفاعل الإنزيمي الأمر الذي يميزها عن السبسترات . ويجب ملاحظة أنه في بعض الحالات فإن مادة ما ممكن أن تعمل كمعاون إنزيمي لنظام يتكون من إنزيمين وفي الوقت نفسه تعمل كسبسترات حقيقي لكل من الإنزيمين ومن أمثلة ذلك Co I , Co II حيث يعملان كمعاون إنزيمي في أنظمة نزع الهيدروجين المرتبط Linked dehydrogenase system وكسبسترات حقيقي لكل من الإنزيمين .

والـ Coenzymes كلها عبارة عن Vitamins فيتامينات أو يدخل في تركيبها الفيتامينات - لذلك نجد أنه توجد علاقة تربط الفيتامينات خاصة الذائبة في الماء مثل فيتامينات B والتمثيل الغذائي

تسمية الإنزيمات Nomenclature

أول اكتشاف للإنزيم كان في الخميرة وتسمى الخميرة باللغة اللاتينية Zyme وبإضافة المقطع - En أى "فى" إلى الاسم سصبح إسمها Enzyme (أى داخل الخميرة) والإنزيمات بالعربية معناها خمائر inyeast = enzyme وتسمى الإنزيمات بعدة طرق :

(١) التسمية التجارية : Uninformation name

وهذه التسمية لا تخضع لنظام معين وهى تسمية غير علمية ولا تدل على فعل الإنزيم ولا على المواد التى يعمل عليها الإنزيم ومن أمثلتها إنزيمات Ptyline الإنفرتيز Invertase - بيسين »

(٢) الإسم الدارج : Substrate - Trival name

وهذا الإسم يشتق من إسم المادة التى يعمل عليها الإنزيم وهى السبسترات مضافا إليها المقطع (-ase) ومن أمثلتها : Urease (يعمل على اليوريا) ، Sucrase (يعمل على السكروز) - Maltase (يعمل على المالتوز) ، Lactase (يعمل على اللاكتوز) .

(٣) التسمية العلمية : Systematic names

تدل على أسماء المواد التى تدخل فى التفاعل ونوع التفاعل والمقطع (-ase) .
فمثلا : Glutamic - Pyruvic transaminase (GPT) يقوم بنقل

مجموعة الأمين بين حامض الجلوتاميك والبروفيك ، وكذلك إنزيم (GOT) Glutamic - Oxaloacetic transaminase يقوم بنقل مجموعة الأمين بين حامض الأوكسالوخليك والجلوتاميك .

٤) التسمية الحديثة : Numbering (Code) name

ويطلق عليها أيضا Enzymatic code حيث يعطى لكل إنزيم رقم كودى (E.C.) ويدل هذا الرقم على نوع التفاعل ويعطى رقم ثانى ليبدل على تحت القسم والرقم الثالث يدل على تحت تحت القسم والرقم الرابع يدل على اسم الإنزيم المعين فمثلا E.C. 2. 7.1.1 يدل على أن الإنزيم يتبع القسم الثانى (Trans ferase) وهى الإنزيمات الناقلة وتحت قسم ناقل للفوسفات والرقم الثالث يدل على تحت تحت القسم حيث يستعمل الكحول كمستقبل للفوسفات والرقم الرابع يعطى للإنزيم وهو Hexokinase- الذى يقوم بنقل مجموعة الفوسفات من الـ ATP (ادينوزين ثلاثى فوسفات) إلى مجموعة الهيدروكسيل على ذرة الكربون رقم (٦) للجلوكوز .

هناك إصطلاحات تستعمل بكثرة أثناء دراسة الأنزيمات ذكر إسم بعضها وسنتناول فى السطور التالية أيضا ذكر البعض منها :

Catalytic site : لى يحدث فصل إنزيم ، نجد أن الإنزيم يوجد عليه مناطق معينة وهو الجزء المسنول عن التفاعل التى تقوم بالفعل الإنزيمى وهى تكون قريبة من مناطق إرتباط الإنزيم بالسبسترات أى تكون قريبة من الـ Binding site وأحيانا تكون بعيدة عن مناطق الإرتكاز (Binding site) وفى هذه الحالة يلف الإنزيم حول نفسه حتى تقرب الـ Catalytic site مع الـ Binding site ثم يقوم بالتفاعل .

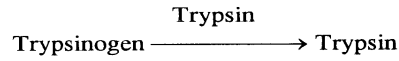
ومناطق الارتكاز Binding site مع الـ Catalytic site يكونا معا مركز نشاط الإنزيم Active site of enzyme .

Pro - Enzyme

ترتبط الأحماض الأمينية مع بعضها في السلسلة الببتيدية بواسطة الروابط الببتيدية وترتبط هذه السلاسل مع بعضها مكونة جسم الإنزيم البروتيني ويعتبر هذا البناء الأول والثاني للبروتين وهذا البناء لا يظهر المجاميع الفعالة للإنزيم وبهذا يكون الإنزيم بهذا الوضع غير فعال لعدم ظهور الـ Active center ويسمى في هذه الحالة بالـ Proenzyme Proenzyme = Enzyme - active center وعليه فإن الـ Proenzyme هو الجزء البروتيني الذي سيتكون عليه مراكز النشاط الإنزيمي .

Zemogen

وهو عبارة عن إنزيم كامل وعليه الـ active site ولكن مناطق الارتباط Binding site غير كامله أي أنه إنزيم كامل ولكن غير نشط ومن أمثلة ذلك الإنزيمات التي تحلل البروتين فإنها تخلق في صورة Zymogen (غير نشط) حتى لا تحلل بعضها البعض ثم بعد ذلك يتم تنشيطها وتتحول إلى الصورة النشطة عند الحاجة إليها ويكون هذا التنشيط إما عن طريق تحلل بعض الروابط كما في الـ Binding site - أو تكوين بعض الروابط أو إحداث توزيع فراغي معين تتكون بعدها مناطق الارتكاز كاملة ونشطة وهذا التنشيط يحتاج إلى منشطات معينة وغالبا ما يكون الإنزيم نفسه هو المنشط أي أن الإنزيم نفسه منشط الـ Zymogen ليصبح الإنزيم في الصورة الفعالة .



isozymes :

هى عبارة عن المكونات التركيبية للإنزيم ككل وتعريفها على أنها إنزيم مشابه للإنزيم الأصيل تعريف خاطئ بل هى كل مكونات الإنزيم الأساسية للإنزيم الكلى والتي تقوم كلها بنفس التفاعل فمثلا إنزيم لاكتك ديهيدروجينيز Lactic dehydrogenase وجد أن تركيبه يتكون من تحت وحدات (subunits) فى البناء الثالث هى H , M ونشاط M أكثر من نشاط التحت وحدة H والوزن الجزيئى لكل منها يساوى ٢٥,٠٠٠ والبناء الرابع لهذا الإنزيم مكون من ٤ وحدات من الـ H , M وعليه يكون هناك خمس احتمالات لتركيب هذا الإنزيم :

1- HHHH 2 - HHHM 3- HHMM
4 - HMMM 5 - MMMM

فإن كل واحد من الصور السابقة يعتبر Isozyme إذن الـ isozyme هى مجموعة تحت الإنزيم المكونة للإنزيم الأصيل ولا يعتبر إنزيم مشابه مثلا وجد أن الخمس احتمالات السابقة توجد فى الهيدروجينيز الخاص بعضلة القلب بينما توجد أربعة احتمالات فى الهيدروجينيز الخاص بالكبد (١ ، ٣ ، ٤ ، ٥) ويوجد ثلاثة احتمالات فى الهيدروجينيز الخاص بالمخ (١ ، ٣ ، ٥)

مثال آخر: يوجد فى إنزيم الكتاليز : وجد أن البناء الثالث له نشاط ويتكون من وحدة واحدة من (A) والبناء الرابع مكرن من 4A فقط بالتالى فإن هذا الإنزيم ليس له isozymes لأن التحت وحدات التى يتكون منها الإنزيم متشابهة.

تخصص الإنزيمات : Specificity of Enzymes

من أهم خصائص الإنزيمات فى التفاعلات الإنزيمية هو تخصصها لسببترات معينة ويرجع ذلك إلى الخصائص التركيبية للإنزيم حيث أن لكل إنزيم

تركيب خاص به يميزه عن الأخر وعموما يرجع الاختلافات بين الإنزيمات وبعضها إلى ما يأتي :

- ١ - نوع ونسب الأحماض الأمينية الداخلة في تكوين الإنزيم .
- ٢ - كيفية تتابع الأحماض الأمينية داخل السلسلة البيبتيدية .
- ٣ - البناء الثانى والثالث والرابع لجزئ البروتين (الإنزيم) حيث تلتف السلسلة أو السلاسل البيبتيدية حول بعضها بنظام خاص ودقيق بواسطة العديد من الروابط الثانوية (راجع تركيب البروتينات) ولكل إنزيم نظامه الخاص الذى يميزه عن الإنزيمات الأخرى . ويلاحظ أن أى تغير فى هذا النظام نتيجة كسر بعض الروابط الثانوية مثلا يؤدي إلى فقد الإنزيم لنشاطه وذلك نتيجة حدوث تغير فى التركيب الطبيعى للبروتين Denaturation.
- ٤ - يوجد على جزئ البروتين (الإنزيم) مواضع معينة Specific location تسمى بمراكز النشاط Active centers عن طريقها يتم ارتباط جزيئات المواد المتفاعلة مع الإنزيم كأول مرحلة من مراحل التفاعل الإنزيمى .

وتختلف الإنزيمات عن بعضها فى طبيعة المراكز النشطة الخاصة بكل إنزيم حيث أن مركز النشاط للإنزيم هو المكان المحور بطريقة خاصة ودقيقة لتلائم سبسترات معينة . وعموما قد تتكون مراكز النشاط هذه من مجموعة OH - (الأحماض الأمينية الهيدروكسيلية) مجموعة الأמידازول (حمض الهستدين) - مجموعة السلفوهيدريل SH - رابطة ثنائى الكبريتيد - S - S - (الأحماض الأمينية الكربوكسيلية) - مجموعة الكربوكسيل COOH , COO⁻ (الأحماض الأمينية الكربوكسيلية) - مجموعة الأمين NH₂ - NH₃⁺ - ومجموعة الجوانيدو

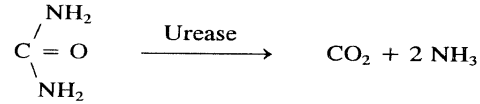
(الأحماض الأمينية القاعدية) . ويرتبط الإنزيم بالمادة المتفاعلة في ثلاث مواقع على الأقل .

$$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}, \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{C} \\ || \\ \text{NH} \end{array}$$

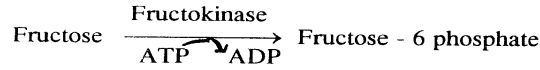
ويمكن تقسيم الإنزيمات حسب نوع تخصصها إلى الأقسام التالية :

١ - تخصص مطلق Absolute specificity

وهي إنزيمات شديدة التخصص حيث يؤثر الإنزيم على مادة واحدة ولا يؤثر على غيرها مثل إنزيم اليورياز الذي يحلل اليوريا إلى CO_2 , NH_3



وإنزيم فركتوكيناز Fructokinase الذي ينقل مجموعة الفوسفات إلى سكر الفركتوز .



٢ - تخصص نسبي Relative specificity

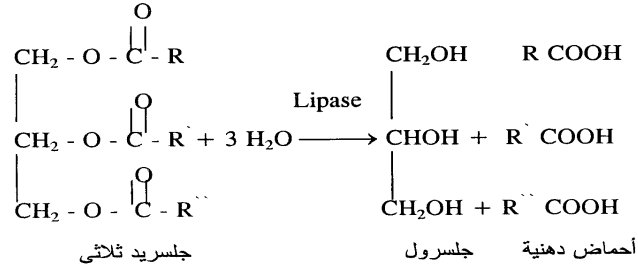
وهي إنزيمات تؤثر على مجموعة من المركبات ذات أصل كيميائي واحد فمثلا إنزيم الهكسوكيناز Hexokinase ينقل مجموعة الفوسفات إلى السكريات السداسية كما يلي :



لذلك متخصص هذا الإنزيم نسبيا أى أقل تخصصا من الإنزيم السابق
فركتوكينيز وقد يؤثر هذا الإنزيم على وجود مجموعة خاصة على جانبي
الرابطه وفى حالة عدم وجودها لا يؤثر على هذه الرابطه مثل إنزيم
aminopeptidase يؤثر على الرابطه الببتيدية من الطرف الأمينى بينما
إنزيم Carboxypeptidase يؤثر على الرابطه الببتيدية من الطرف
الكربوكسىلى ولكن إنزيم التربسين Trypsin يهاجم الرابطه الببتيدية
الداخلية المشترك فى تكوينها مجموعة الكربوكسيل الخاصة بالأحماض
الأمينية القاعدية مثل اليسين والأرجنين .

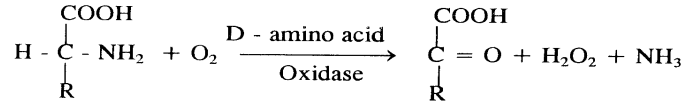
٣ - تخصص رابطه : Linkage specificity

وهذه إنزيمات ضعيفة التخصص ويؤثر على نوع معين من الرابطه بغض
النظر عن نوع الوحدات البنائية لتلك الرابطه ومن إنزيمات هذه المجموعه
إنزيم الليباز Lipase الذى يؤثر على روابط الإستر فى الزيوت والدهون
مهما اختلف نوع الأحماض الدهنية المتحدده مع الجلسرول .



٢ - إنزيمات متخصصة بالنسبة لنوع معين من المشابهات Stereospecificity

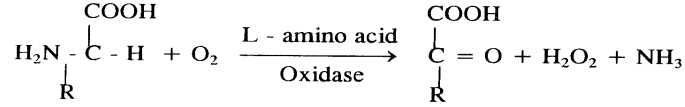
ومن هنا إنزيمات تعمل وتؤثر على إحدى صور المركب (D,L) أى إحدى المشابهين الضوئيين Optical isomers بينما لا تؤثر على الصور الأخرى مثل :



D - amino acid

α - Keto acid

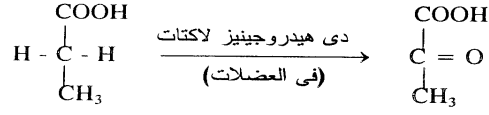
أما الصورة L - فيؤثر عليها إنزيم آخر



L - amino acid

α - Keto acid

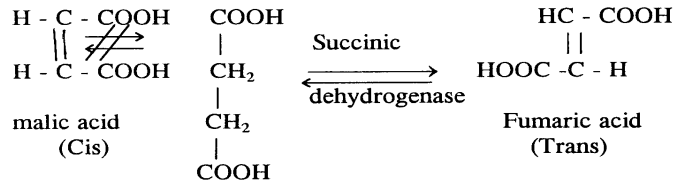
وكذلك أيضا إنزيم دى هيدروجينيز لاكتات الذى يعمل على الصورة (+) L حمض لاكتيك ولا يؤثر على الصورة (D) ويعرف ذلك النوع من التخصص بالتخصص الضوئى Optical Specificity



حمض لاكتيك

حمض بيروفيك

ويتبع هذه المجموعة أيضا الإنزيمات التي لها القدرة على إنتاج إحدى المشابهات الهندسية (Cis , Trans) ولا تعمل على المشابه الآخر . مثال ذلك إنزيم سكسينيك ديهيدروجينيز الذي يوكسد حمض السكسينيك إلى حمض الفورميك (Trans) ولا يتكون حمض المالك (Cis) وعرف هذا النوع بالتخصص الهندسي . Geometrical specificity



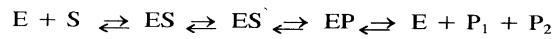
طبيعة أو ميكانيكة عمل الإنزيم Mechanism of enzyme action

تعددت الآراء في تفسير ميكانيكة تأثير الإنزيم على المادة المتفاعلة ومن أهمها رأى Baylise القائل بأن هذا التفاعل عبارة عن عملية إدمصاص Adsorption للمادة المتفاعلة على سطح الإنزيم حيث يأخذ التفاعل مجراه وبعد ذلك ينفرد الإنزيم مع مكونات المادة المتفاعلة . إلا أن المدرسة الحديثة تؤيد رأى Michaelis فى أن التفاعل الإنزيمى يتم بالاتحاد بين الإنزيم والمادة المتفاعلة لتكوين مركب وسطي معقد غير ثابت سرعان ما يتفكك إلى نواتج التفاعل وينفرد الإنزيم ليعيد الدورة من جديد .

ولزيادة التفسير نقول أن إستنادا إلى أن الإنزيمات عبارة عن مواد بروتينية فمن المحتمل أن يكون سطح الجزئ الإنزيمى مهينا بمراكز نشاط خاصة Activated centers تجبر جزئ المادة المتفاعلة Substrate على أن يتحد معها إتحادا مؤقتا مكونا المركب الوسطى المسمى (ES) Activated complex .

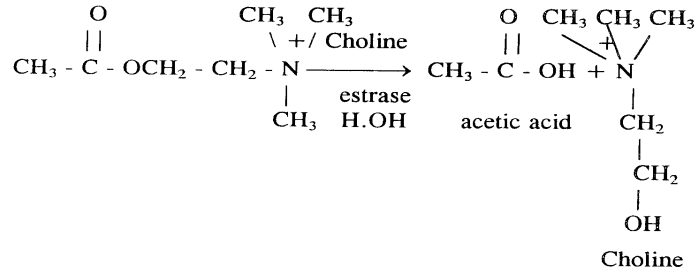
ويتسبب عن هذا الإتحاد حدوث حالة إنضغاط Strain فى الرابطة الموجودة بين مكونات المادة المتفاعلة ، سرعان ما تجعلها تنفجر إلى مكوناتها الأصلية مع إنطلاق جزئ الإنزيم إلى حالته الأولى مرة أخرى .

وإذا أشرنا إلى الإنزيم بالرمز (E) والمادة المتفاعلة بالرمز (S) ونواتج التفاعل بالرموز P_1 , P_2 فإن تتابع العمليات المشار إليها ممكن أن توضح على النحو التالى



ففى الخطوة الأولى يتم إرتباط الإنزيم (E) مع المادة المتفاعلة (S) وتكوين مركب وسطى (ES) غير ثابت -
وفى الخطوة الثانية يحدث التفاعل الإنزيمى أثناء إرتباط المادة المتفاعلة على الإنزيم ويتكون مركب معقد من الإنزيم والنواتج .
وفى الخطوة الثالثة ينفصل الإنزيم عن النواتج ولا يستهلك الإنزيم فى التفاعل لأنه ينفرد من التفاعل كما هو .

والمثل التالى يوضح كيفية عمل الإنزيم :



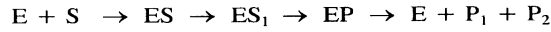
إنزيم الكولين إستيريز Choline esterase عبارة عن بروتين بسيط -
تتركز في مركزه الفعال أربعة أحماض أمينية حيث تمثل نهايات هذه الأحماض
(R - groep) وهي السيرين - الجلوتاميك - التيروسين والهستيدين مركز النشاط
لهذا الإنزيم active site

١ - نجد أن حامض الجلوتاميك يوجد بصورة متأينة وبالتالي يكون عليه شحنة
سالبة ويتم إرتباط هذه الشحنة السالبة مع الشحنة الموجبة الموجودة على ال-
acetyl choline ($N^+ \leftarrow$) وهي التي تمثل السبسترات في هذا التفاعل
ويعتبر هذا تنشيط للسبسترات ويتكون معقد ال- ES .

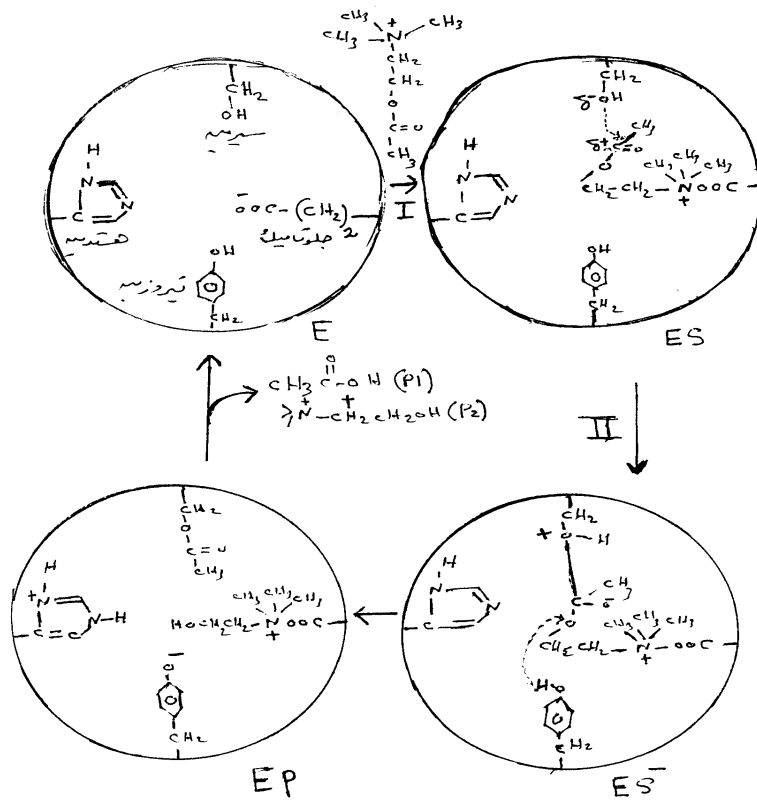
٢ - يحدث تجاذب بين الأكسوجين (O) على السيرين وبين كربون مجموعة
الكربونيل ($-C-$) للخلات في السبسترات وفي نفس الوقت يحدث
إنتقال للهيدروجين من مجموعة الهيدروكسيل (-OH) إلى ذرة النتروجين
الموجودة على حلقة الهستيدين وتحول الحلقة إلى الشكل الكيتوني
ويصبح على النتروجين شحنة موجبة N^+ Quinon
ويتكون المعقد EP

٣ - تنتقل ذرة الهيدروجين من مجموعة الهيدروكسيل للحمض الأميني تيروزين
إلى ذرة الأكسوجين في إستر الخلات فتنتقل مجموعة الخلات المرتبطة مع
السيرين وتحول إلى حمض خليك وتتفرد نواتج التفاعل (حمض خليك +
كولين) .

ويصبح الإنزيم كما كان أي يرجع كما هو دون تغير وذلك عن طريق إنتقال
هيدروجين من القاعدة هستيدين إلى التيروسين مرة أخرى .



والشكل التالي يوضح ميكانيكية عمل إنزيم الكولين إستيريز والتي سبق ذكرها



ميكانيكية عمل إنزيم الكولين إستيريز

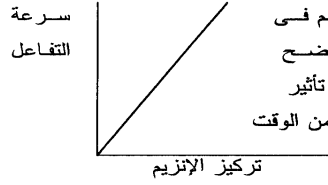
العوامل التي تؤثر على نشاط الإنزيمات :

هناك عوامل عديدة تؤثر على معدل التفاعلات الإنزيمية ويمكن أهم هذه العوامل ما يلي :

- ١ - تركيز الإنزيم
- ٢ - درجة الحرارة
- ٣ - درجة الـ pH
- ٤ - المرافقات الإنزيمية
- ٥ - المنشطات الأيونية
- ٦ - تركيز المادة المتفاعلة (السبسترات)
- ٧ - وجود المثبطات الإنزيمية

أولا : تأثير تركيز الإنزيم Enzyme concentration

تتناسب سرعة التفاعل الإنزيمي تناسباً طردياً مع تركيز الإنزيم أى أن سرعة التفاعل تزداد كلما زاد تركيز الإنزيم فى المحلول والعكس صحيح . والرسم البياني يوضح هذه العلاقة إلا أن زيادة تركيز الإنزيم ليس لها تأثير على إتجاه نقط إتران التفاعل بل أنها فقط تقلل من الوقت اللازم للوصول إليها معنى ذلك أن التفاعل

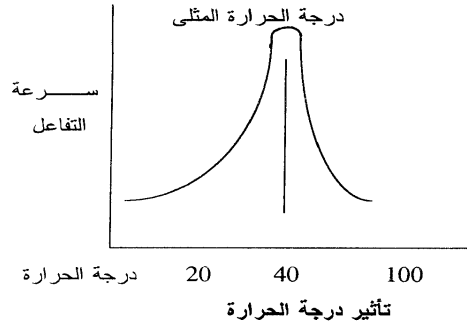


يصل الى نقط الأتران بكمية قليلة من الأنزيم لو أفسح له الوقت الكافى مع بقاء الظروف مناسبة .

ثانيا : تأثير درجة الحرارة Effect of temperature

تزداد سرعة التفاعلات الأنزيمية بارتفاع درجة الحرارة حتى تصل الى أقصى حد عند درجة حراره معينة تسمى بدرجة الحرارة المثلى . $Optimum\ tempe$ وهى درجة الحرارة التي عندها يكون نشاط الأنزيم أعلى مايمكن ولكل أنزيم درجة حرارة

مثلى خاصة به وهى تتراوح بين ٣٧ - ٥٠ حسب نوع كل أنزيم . وأى ارتفاع فى درجة الحرارة عن الدرجة المثلى يودى الى فقد الأنزيم لنشاطه حتى يندم فى النهايه ويصبح غير نشط inactive أو عموما تفقد الأنزيمات نشاطها كلية قبل الوصول الى درجة ٧٠ م . ولو أن هناك بعض الإنزيمات التى تتحمل درجات الحرارة العالية دون ان تفقد نشاطها . فمثلا انزيم الأميليز المتبلور الذى أمكن فصله من بعض أنواع البكتيريا يتحمل التسخين على درجة ٩٠ م لمدة ساعة . ويرجع السبب فى تثبيط نشاط الإنزيم بالحرارة الى حدوث تغير فى التركيب الطبيعى Denaturation نتيجة لكسر بعض الروابط الثانويه والضعيفة فى الجزئ مثل الروابط الأيدروجينية ومايتبع ذلك من تغير فى البناء الثانى والثالث والرابع لجزئ الإنزيم . وتقاوم الإنزيمات درجات الحرارة المنخفضة وتحتفظ بغاعليتها لمدة طويلة . وقد تصبح غير نشطة على درجة الصفر المئوى ولكنها تستعيد نشاطها مرة أخرى برفع درجة الحرارة الى الدرجة المثلى ومن الأمثلة المعطية لذلك إحتفاظ البذور بقدرتها على الإنبات حتى لو عرضت للسقيع لمدة طويلة . وعموما فإن الإنزيمات تكون أكثر مقاومة للحرارة فى الحالة الجافة عنها لو كانت فى صورة محلول .



ثالثاً: تأثير تركيز أيون الأيدروجين Effect of pH

بصفة عامة تكون الإنزيمات نشطة في مدى معين من رقم الحموضة pH وفي معظم الحالات يمكن ملاحظة رقم حموضة أمثل محدد Optimum pH وهي درجة الـ pH التي يحدث عندها أقصى نشاط أنزيمي ، ونشاط الإنزيمات يقل تدريجياً لو حدث أي تغيير في رقم الـ pH عن المثلى زيادة أو نقصاناً وتأثير رقم الحموضة على نشاط الإنزيمات يرجع للتغيرات في حالة التآين في أجزاء النظام لتغيير رقم الحموضة ويشمل مايلي :

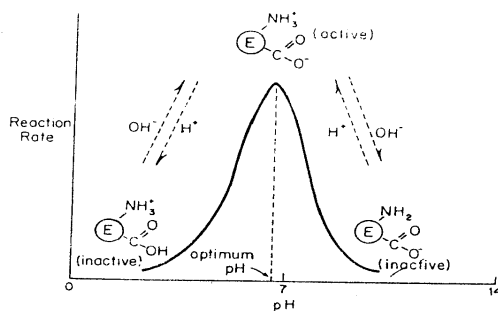
أ - التغيير في درجة تآين المجموعات القابلة للتآين في المركز النشاط للإنزيم .

ب - التغيير في التركيب التكويني للإنزيم Conformation نتيجة التغيير في الـ pH

ج- تأثير الـ pH على المادة المتفاعلة وشحناتها .

د- تأثير الـ pH على قرائن الإنزيمات والمنشطات

وعند درجة الـ pH المثلى للإنزيم يكون عندها شكل الإنزيم أنسب مايمكن للأرتباط مع السبسترات وأحسن توافقاً وعند تغيير الـ pH في بيئة التفاعل عن المثلى فإن محصلة الشحنات على سطح الإنزيم إما موجبة أو سالبة تختلف ويتبعه نقص في النشاط الإنزيمي وقد وجد أيضاً أن تغير الـ pH عن المثلى سواء بالحامض أو القلوى يقلل من قدرة مقاومة البروتين للتترسيب أو التجلط لذلك يرسب الإنزيم بسرعة في الـ pH البعيدة بالزيادة والنقصان عن الدرجة المثلى نظراً لوصول البروتين الإنزيمي إلى Iso electric point (I.E.P.) فيرسب ولايتفاعل مع السبسترات . وذلك لحدوث الـ Denaturation للإنزيم سواء نتيجة المعاملة للإنزيم بالقلوى أو بالحامض ، ومنحنى تأثير درجة الـ pH يأخذ شكل الناقوس كما هو موضح بالشكل التالي :



رابعاً : تأثير المرافقات الإنزيمية Effect of Co - enzyme

هناك بعض المركبات العضوية التي يلزم وجودها حتى يحتفظ الإنزيم بنشاطه حيث فصل تلك المركبات من وسط التفاعل الإنزيمي يؤدي إلى فقد الإنزيم لنشاطه وعند إضافتها إليه مرة أخرى يصبح الإنزيم نشط مرة أخرى . وأغلب هذه المركبات مقاوم للحرارة وينتمي إلى النيكلوتيدات البسيطة .

كذلك يمكن تعريف المرافق الإنزيمي بأنه إحدى المواد المتفاعلة التي تدخل التفاعل الإنزيمي وهي تختلف عن المواد التي تتفاعل الأخرى في أنها مرتبطة بقوة أكبر نسبياً مع apoenzymes قبل وبعد حدوث التفاعل وأنها ترجع إلى حالتها الأصلية بواسطة تفاعل آخر وبالتالي يمكن استخدامها مرة أخرى ويستمر التفاعل الإنزيمي .

وتدخل المرافقات الإنزيمية في كثير من تفاعلات الأكسدة والاختزال الحيوية وتدخل الفيتامينات في تركيب العديد من المرافقات الإنزيمية ومن أمثلتها .

| نوع التفاعل الإنزيمي | إسم المرافق الإنزيمي | إسم الفيتامين |
|---|--|------------------------------|
| نزع CO_2 من الأحماض الألفا كيتونية | ثيامين بيروفوسفات (T.P.P.) | فيتامين (B ₁) |
| تفاعلات الأكسدة والإختزال | فلافين أحادى النيكليوتيد (FMN) | ريبوفلافين (B ₂) |
| تفاعلات الأكسدة والإختزال | فيلافين-أدينين ثنائي اليكليوتيد (FAD) | نياسين |
| ,, ,, ,, | نيكوتين أمين-أدينين ثنائي النيكليوتيد NAD^+ | نيكوتين أمين |
| ,, ,, ,, | نيكوتين أميد ثنائي النيكليوتيد فوسفات $NADP^+$ | نيكوتين أميد |
| نقل مجموعة الأمين من مركب لأخر | بيريدوكسال فوسفات | بيريدوكسين (B ₆) |
| تفاعلات التمثيل الغذائي التي تحتاج إلى نقل مجاميع الأستيل | المرافق الإنزيمي A (COA - SH) | حمض البانتوثيك |
| $\begin{array}{c} O \\ \\ CH_3 - C - \end{array}$ | | |

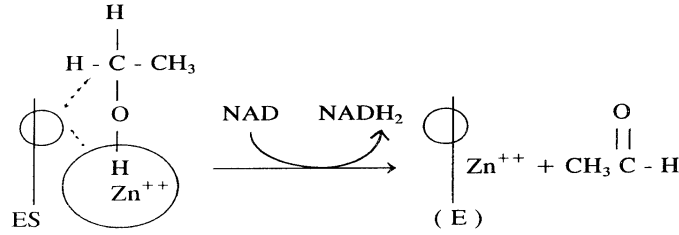
ومن ذلك يتضح أهمية الفيتامينات حيث يؤدي نقصها إلى عدم تكوين المرافق الإنزيمية بالكمية المناسبة وبالتالي حدوث اضطرابات في التفاعلات الحيوية (الإنزيمية) وفي النهاية تظهر العديد من أعراض الأمراض التي يطلق عليها أمراض سوء التغذية .

خامسا: تأثير المنشطات Effect of activators

بعض المركبات الغير عضوية كأيونات المعادن مثل Cu^{++} , Fe^{++} , Zn^{++} , Ca^{++} , Mg^{++} وكذلك الأيونات الأخرى مثل الكلوريد Cl^-

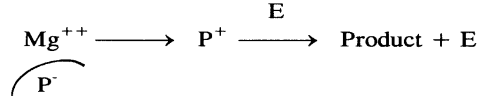
والسيانيد CN^- وبعض المركبات الأخرى مثل $-SH$ وأشياء أخرى مثل الضوء تعمل كمنشطات للإنزيمات وتعمل على تنشيط التفاعلات الإنزيمية. ويمكن توضيح فعل وتأثير المنشطات على الإنزيمات فى النقاط التالية :

- ١ - قد تعمل هذه المنشطات على إستحلاب السبسترات إلى الإنزيم كما فى حالة إنزيم الليباز الذى يحلل الجلسريدات الثلاثية إلى أحماض دهنية وجليسروول وحيث أن الإنزيم ذات طبيعة بروتينية وسطها مائى والجلسريدات وسطها دهنى فيكون تأثير المنشط على المواد الدهنية حيث يعمل على تجميعها حول الإنزيم لزيادة المسطح الإنزيمى لكى يحدث تأثيره.
- ٢ - تهيئة مركز نشاط الإنزيم للإرتباط مع السبسترات فقد يكون ضمن تركيب ال Prosthetic group فى الإنزيم مثل الزنك Zn^{++} فى إنزيم الدهيدروجيناز الخاص بتحويل الكحول إلى أسيتالدهيد فوجود الزنك يجعله يرتبط مع كحول الإيثايل كما هو مبين فى الشكل التالى :



- ٣ - تهيئة السبسترات فى صورة أيونية للإرتباط بالإنزيم كما هو الحال فى إنزيمات التحلل المائى للبروتينات فالإنزيم عليه شحنات والبروتين أيضا عليه شحنات (سبسترات) قد تكون أكبر أو أقل من الشحنات التى على الإنزيم فوجود أيونات مثل الماغنسيوم تلعب كمنشط فى بيئة التفاعل حيث

أنها تحول شحنات السبسترات إلى أحسن صورة للإرتباط بالإنزيم وبالتالي
تتشط سرعة التفاعل الإنزيمى :

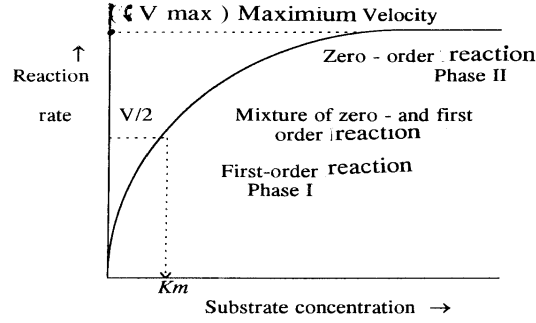


٤ - إزالة السموم من وسط التفاعل الإنزيمى مثل إنزيم Urease والذى يثبط
بإضافة أيونات المعادن الثقيلة ويمكن إزالة ذلك التأثير بإضافة بعض
المنشطات وهى تلغى تأثير هذه المثبطات مثل (SH₂ -) فتعمل كمنشطات
للـ Urease وذلك عن طريق الإرتباط مع المثبط .

٥ - تعمل كحامل للإلكترونات فى تفاعلات الأكسدة والإختزال مثل أيونات
الحديدك Fe³⁺ فى مركب السيتوكروم والذى تختزل إلى أيونات حديدوز
Fe²⁺ ومن الجدير بالذكر أن أيونات المعادن تعمل فى التركيزات
المنخفضة كأيونات منشطة إلا أن التركيزات العالية تعمل كمثبطات كما أن
قد يعمل أيون معين منشط لتفاعل معين - ومن الجانب الأخر يعمل كأيون
مثبط فى تفاعل أخر . فمثلا أيون CN⁻ (HCN) يعمل كمنشط لإنزيمات
التحليل المائى للمواد البروتينية بينما يعمل كمثبط على إنزيم الزيميز
Zymase وهو الإنزيم الخاص بتحويل الجلوكوز إلى كحول إيثايل وحمض
خليك .

سادسا : تأثير تركيز المادة المتفاعلة

عند المحافظة على تركيز ثابت من الإنزيم وتغيير تركيز المادة المتفاعلة مع
ثبات كل الظروف فى بيئة التفاعل من درجة حرارة والـ pH... إلخ فإنه
يمكن وصف التغيير فى السرعة الإبتدائية للتفاعل بالمنحنى التالى :

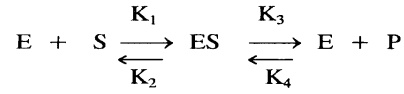


Effect of substrate concentration on reaction rate assuming that enzyme concentration is constant

ويلاحظ أنه عند التركيزات المنخفضة من المادة المتفاعلة يتناسب معدل التفاعل طردياً مع التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة أي أن التفاعل من الدرجة الأولى First order reaction ويزيادة تركيز المادة المتفاعلة نحصل على السرعة القصوى Maximum velocity (V_{max}) لا تتغير بتغيير التركيز أي يصبح التفاعل من درجة الصفر Zero order reaction بالنسبة للمادة المتفاعلة . وقد لاحظ ميكاليس - مانتن Menten Michaelis أن نشاط الإنزيم يكون كبير جداً . أي أن نشاط الإنزيم يتغير بتغير تركيز المادة المتفاعلة ويزيادة عدد الجزيئات للمادة المتفاعلة يقل نشاط الإنزيم حيث يثبت تقريباً عندما يصل تركيز المادة المتفاعلة في المحلول إلى درجة التشبع . ويرجع ذلك إلى أن الإنزيم يحتوي على مراكز نشطة active centers ترتبط مع المادة المتفاعلة Substrate وتكون مركب معقد يلي ذلك تحلل هذا المعقد ليعطي ناتج

التفاعل والإنزيم . ونظرا لأن المراكز النشطة بالإنزيم ثابتة فزيادة التركيز حتى درجة التشبع للمواد المتفاعلة نجد أن نشاط الإنزيم يظل ثابت (المرحلة صفر) .

ويمكن التعبير عن هذه العلاقة الرياضية بأن الإنزيم يتحد مع المادة المتفاعلة إتحادا مؤقتا ثم ينفصل ثانية إلى إنزيم ومواد ناتجة .



حيث E = الإنزيم ، S = المادة المتفاعلة ، P = المادة الناتجة ، k_1 ، k_2 ، k_3 ، k_4 ثوابت لكل تفاعل معين .

وقد عبر ميكاليس عن هذه العلاقة بالمعادلة فى التركيزات المنخفضة بالمعادلة التالية:

$$v = \frac{V_{\max}(S)}{K_m + (S)}$$

حيث أن v = السرعة التى يمكن ملاحظتها فى التفاعل عند تركيز معين من المادة المتفاعلة ويرمز لها (S)

K_m = ثابت ميكاليس ووحداته (مول / لتر) .

V_{\max} = السرعة القصوى عند التشبع بالمادة .

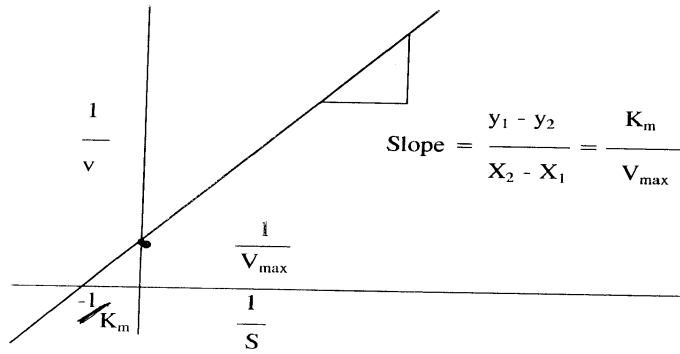
وعند وجود تركيزات مرتفعة من المادة المتفاعلة تكون قيمة S أكبر من K_m ويمكن عندئذ إختصار معادلة ميكاليس - منتن إلى $V_{\max} = v = K_3E$ وهذه هى السرعة القصوى للتفاعل الإنزيمى ويكون التفاعل عندئذ من درجة الصفر Zero order بالنسبة للمادة المتفاعلة وعند تساوى المادة المتفاعلة مع ثابت

ميكايليس فإن المعادلة تصبح $v = \frac{V_{max}}{2}$ وهذا هو التعريف الرياضى لثابت ميكايليس كتركيز المادة المتفاعلة الذى يعطى نصف السرعة القصوى للإنزيم .

ومن الجدير بالذكر أن ثابت ميكايليس (K_m) يعبر عن مدى جاذبية الإنزيم للمادة المتفاعلة وهذه القيمة مميزة وثابتة للإنزيم تحت الظروف العادية أما فى الحالات المرضية أو abnormal يحدث تغير فى هذه القيمة .

وللحصول على معادلة الخط المستقيم ترسم العلاقة بين ($1/v$), ($1/S$) وبهذه القيم المتحصل عليها يمكن رسم أفضل خط مستقيم يمر بهذه النقط ويكون ميله ($\text{Slope} = \frac{K_m}{V_m}$) كما أن نقطة تقاطعه تساوى $\frac{1}{V_{max}}$ وتعرف هذه

الطريقة بمنحنى Line weaver - Burk plots . وتفيد هذه الطريقة للتعرف على نوع التثبيط عند وجود مثبط ما فى بيئة التفاعل كما سيأتى ذكره عند دراسة أنواع التثبيط المختلفة .



يقصد بالمثبطات : المركبات التي تقلل النشاط الإنزيمي - ومثبطات الإنزيمات قد تكون عكسية reversible أو غير عكسية Irreversible والمثبطات العكسية هي التي يستعيد الإنزيم نشاطه بزوالها (لعملية الـ Dialysis مثلاً) وفيها يصل النظام بسرعة إلى حالة إيزان وتتوقف درجة التثبيط على تركيز المثبط حيث أنه في هذه الحالة يرتبط المثبط مع الإنزيم ويتكون معقد قابل للتحلل ($E + I \rightarrow EI$) أما في حالة المثبطات الغير عكسية فإن الإنزيم يتحد مع المثبط ويعطى مركب غير متحلل ($E + I \rightarrow EI$) ويكون التثبيط العكسي متزايداً ويصبح التثبيط كاملاً في النهاية . ويمكن للمثبط أن يتحد مع الإنزيم بأحد الطرق الأربعة التالية :

١ - **Isosteric** : يتحد كل من المثبط والمادة المتفاعلة بنفس المكان على الإنزيم وحيث أن الإنزيم في أي لحظة يكون متحداً إما بجزئ المادة المتفاعلة أو بجزئ المثبط فقط فإن جزيئات المادة المتفاعلة تتنافس مع جزيئات المثبط على مكان الإتحاد ونحصل على تثبيط يطلق عليه تثبيط متنافس **Competitive inhibition** .

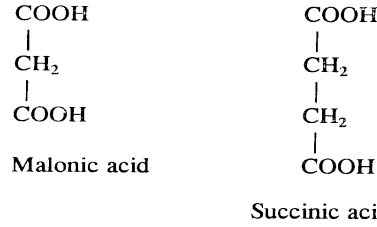
٢ - **التثبيط المتراكب أو المتداخل : Overlap inhibition** : وفيه توجد نقطة أو أكثر من نقاط إتحاد الإنزيم متماثلة لكل من المادة المتفاعلة والمثبط ونحصل أيضاً في هذه الحالة على تثبيط بالتنافس .

٣ - **تثبيط غير متراكب : non - overlap inhibition** : وفيه المثبط يؤثر على السرعة عن طريق إحداث تغيير في التركيب التكويني .

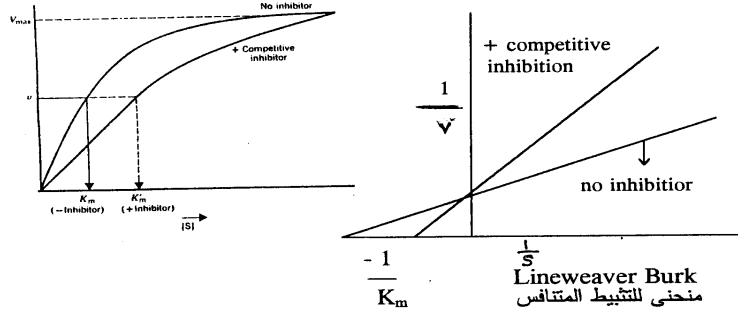
٤ - **تثبيط غير وضعي : Allo-steric inhibition** : يتحد المثبط بمكان آخر غير مكان إتحاد الإنزيم بالمادة المتفاعلة ولكن بإتحاده بالإنزيم قد يحدث نوع من التثبيط .

وبناء على ما تقدم يمكن تقسيم المثبطات إلى الأقسام التالية:

١ - التثبيط بالتنافس : **Competitive inhibition** : يطلق إصطلاح التثبيط المتنافس على الحالات التي يكون فيها المادة المثبطة مشابهة في التركيب للمادة المتفاعلة وتتنافس معها على المركز النشط للإنزيم مما يؤدي إلى زيادة تركيز المادة المتفاعلة اللازم للحصول على نصف سرعة السرعة القصوى للإنزيم أى لزيادة قيمة ثابت ميكاليس K_m وفى وجود تركيز ثابت من المثبط يؤدي زيادة تركيز المادة المتفاعلة إلى تقليل أثر المثبط بحيث تكون السرعة القصوى ثابتة فى وجود أو غياب المثبط بالتنافس . ومن الأمثلة الشائعة فى هذا النوع هو تثبيط إنزيم سكسينيك ديهيدروجينيز **Succinic dehydrogenase** بواسطة حامض المالونك حيث لا يمكن للإنزيم التمييز بين هاتين المادتين



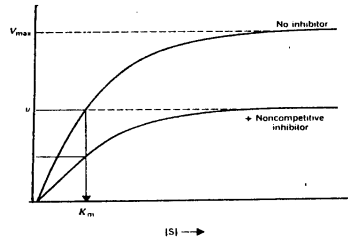
ويطلق على النوع السابق شرحه التثبيط بالتنافس الكامل **Fully competitive inhibition** وذلك بالمقارنة بالتثبيط بالتنافس الجزئى **Partially competitive inhibition** وفى النوع الثانى يتحد المثبط بمكان آخر على الإنزيم بخلاف مركز النشاط ولكنه قريب منه بما يكفى للتأثير على جاذبية الإنزيم للمادة المتفاعلة . ويلاحظ فى هذا النوع من التثبيط أن مقدار K_m تتأثر بينما لا تتأثر السرعة القصوى للتفاعل الإنزيمى V_{max} ويمكن توضيح ذلك بالرسومات التالية :



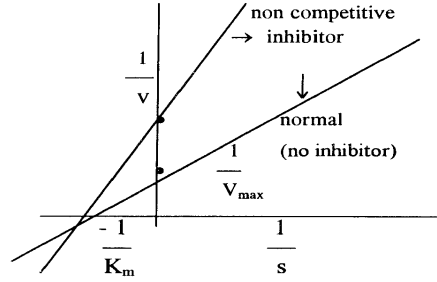
٢ - التثبيط الغير متنافس : non competitive inhibition

يطلق هذا الإصطلاح على الحالات التي لا يؤثر فيها المثبط على قيمة ثابت ميكاليس K_m ولكن يؤثر على السرعة القصوى V_{max} وفي أبسط الحالات لهذا النوع من التثبيط هو تكوين معقد الإنزيم والمثبط والمادة المتفاعلة (E - S - I) ولا يتحلل هذا المركب ويكون التثبيط هنا راجعا إلى خفض التركيز الفعال للإنزيم ومثال هذا النوع هو تثبيط إنزيم الأرجيناز Arginase بواسطة الأحماض الأمينية الأحادية الأمين وكذلك في كثير من الأحيان يكون التثبيط بأيونات المعادن من هذا النوع. والشكل

الآتي يوضح تأثير المثبط الغير متنافس على قيم V_{max} , K_m

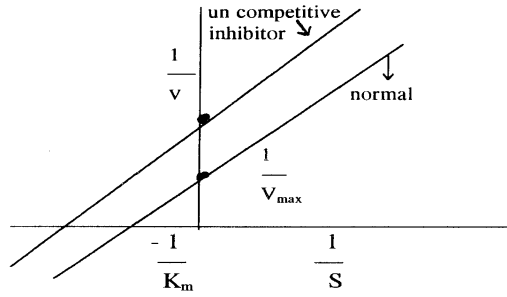


٢٠٣



Lineweaver and Burk plots
منحنى للتثبيط الغير متنافس

Uncompetitive inhibition: وفي هذه الحالة تتغير قيمة كل من V_{max} و K_m والمنحنى الذي نحصل عليه هو منحنى خطى موازى للمنحنى الطبيعى (فى حالة Lineweaver Burk) ويلاحظ من المنحنى أن قيمة K_m تزداد وقيمة V تقل عن القيم الأصلية .



التثبيط Uncompetitive

الباب الخامس

الفيتامينات Vitamins

يمكن تعريف الفيتامينات على أنها المركبات العضوية التي يحتاجها الكائن الحي بكميات بسيطة . ويجب أن يحصل عليها من الغذاء وذلك لأنه لا يستطيع تخليقها وللفيتامينات أهمية كبيرة في حفظ وإستمرار الوظائف الفسيولوجية للكائن الحي بصورة طبيعية . وأى نقص فيها يؤدي إلى إختلال وإضطرابات العمليات الحيوية المختلفة وبالتالي ظهور أعراض الكثير من الأمراض والتي تسمى بأمراض سوء التغذية (نتيجة نقص الفيتامينات في الغذاء)

وتقسم الفيتامينات حسب قابليتها للذوبان إلى :

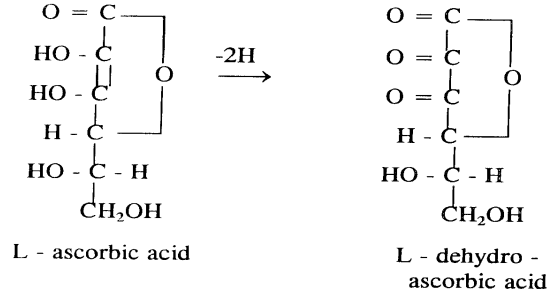
- ١ - فيتامينات قابلة للذوبان في الماء water soluble vit ومنها فيتامين C,B
- ٢ - فيتامينات قابلة للذوبان في الدهون والمذيبات العضوية fat soluble مثل مجموعة A, D, E, K .

أولا : الفيتامينات الذائبة في الماء Water soluble vitamins

سنتناول في الدراسة التالية بعض الفيتامينات الذائبة في الماء .

١ - حامض الأسكوربيك : (Vitamin C) - ascorbic acid L

يوجد هذا الفيتامين في صورتين إحداهما مختزلة والأخرى مؤكسدة كما يلي:

مصادره:

الموالح - الخضروات مثل الطماطم والفلفل الأخضر والكرنب والبطاطس ويلاحظ أن الخضروات الجافة تفقد قيمتها الغذائية من ناحية Vit.C نظرا لسهولة أكسدة هذا الفيتامين في الهواء الجوى إلى الصورة الغير فعالة .

دوره الحيوى :

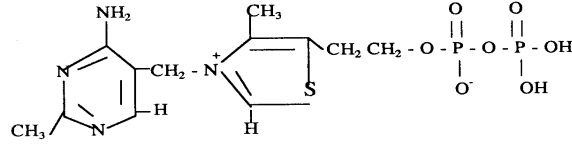
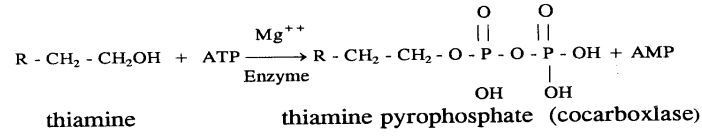
- ١ - له أهمية فى تكوين العظام وحفظ الأسنان حتى لا تتآكل وكذلك النمو .
- ٢ - نقصه يودى إلى الإصابة بمرض الإسقربوط (تقرح اللثة وتصبح إسفنجية مع حدوث نزيف فى مواضع القرحة وتورم المفاصل .
- ٣ - يدخل فى تفاعلات الأكسدة والإختزال الحيوية .

٢ - فيتامين (B) المركب

مجموعة فيتامينات "B" المركب عبارة مجموعة من العوامل الغذائية القابلة للذوبان فى الماء ومرتبطة مع بعضها لحد ما من حيث المصادر الطبيعية - ويطلق عليها مجموعة B - Complex .

فيتامين ب₁ (Thiamine Vitamin B₁)

يتكون الفيتامين من اتحاد حلقتين إحداهما نيتروجينية من نوع البريميدين والثانية تحتوى على الكبريت (حلقة السيازول) يتصلا مع بعضهما برابطة ميثيلية وهو من الفيتامينات الذاتية فى الماء - ويوجد فى الطبيعة إما حرا أو يرتبط مع الفوسفات مكونا إنزيم الكربوكسيليز Carboxylase أو على هيئة بيروفوسفات المغنسيوم البروتينى وهذان الأخيران موجودان فى المملكة الحيوانية .



thiamine pyrophosphate (cocarboxylase)

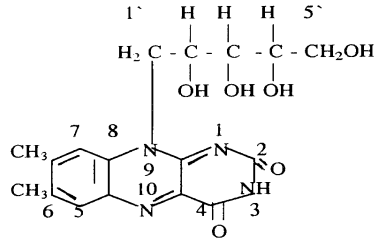
مصادره : يوجد فى الكبد والكلية وفى الكثير من النباتات مثل الفول والعدس ورجيع الكون وهناك بعض انواع الخميرة التى تسطيع تخليقة داخل جسمها .

وظائفه :

- ١ - يدخل فى تركيب المرافق الإنزيمى ثيامين بيرو فوسفات الذى يعاون الإنزيمات الخاصه بنزع CO₂ من الأحماض الألفا كيتونية .
- ٢- يؤثر فيتامين B₁ على تكوين استيل كولين الذى له علاقه بالنبضات العصبية .

٣- لفيتامين B₁ علاقه بتنظيم العمليات الحيويه للمواد الكربوهيدراتيه والبييدات .

فيتامين ب_٢ (Vitamin B₂)



Riboflavin

6,7 - dimethyl - 9 (D-1' - ribtyl) - isoalloxazine

ويعرف أيضا بالريبوفلافين riboflavin وذلك لإحتوانه على سكر الريبوز - كما يسمى أيضا باللاكتوفلافين lactoflavin وذلك لإكتشافه فى أول الأمر من اللبن وهو موجود فى الطبيعه فى حاله حره أو متجدا مع البروتينات مكونا كواينزيم (FMN and FAD) .

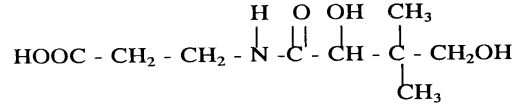
مصادره:

تعتبر خميرة البيره من أحسن المصادر ويليها الكبد الذى يحتوى على ٢ - ٣,٥ مجم ثم خلاصة اللحم وتحتوى من ١ - ٢,٥ مجم وكذلك تحتوى الكلى على ١ - ٢ مجم أما اللبن فيحتوى على ٠,٠٦ مجم كما أنه موجود فى كل الخضروات وفى اللحوم وفى الأسماك والبيض .

دوره الحيوى ووظائفه:

١ - يدخل هذا الفيتامين فى تركيب المعاونات الإنزيميه (FMN & FAD) وهى مهمة فى تفاعلات الأكسده والأختزال الحيويه.

٢ - ويؤدى نقصه إلى ضعف النمو وقله إنتاج البيض فى الطيور وإلى ظهور إحمرار وتشقق بجوانب الشفتين فى الإنسان مع خشونة الجلد وإحمرار العين .

حمض البانتوثنيك Pantothenic acidتركيبه :

B - alanine 2,4 dihydroxy , 3,3 dimethyl butric acid

يتركب من إتحاد الحامضين السابقين بواسطة رابطة ببتيدية والحامض زيتى القوام أصفر اللون يذوب فى الماء وحمض الخليك ولا يذوب فى مذيبات الدهون .

مصادره :

الخميرة والكبد والكلى والقلب والطحال والبيض والقمح واللبن والبقول السوداني وبيكتريا الأمعاء تستطيع تكوينه .

والخضروات والفاكهة فقيرة فى محتواها من الفيتامين .

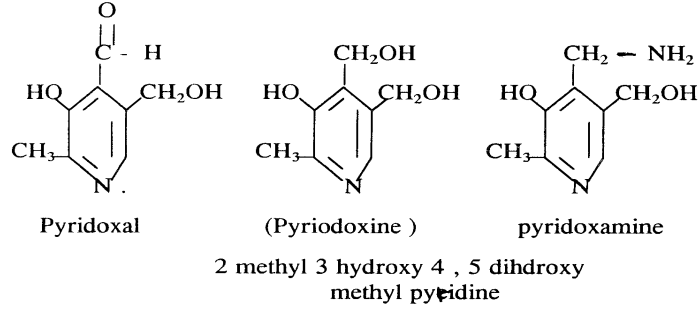
وظائفه :

١ - يدخل هذا الفيتامين فى تكوين المرافق الإنزيمى CO_4 الذى يحتاج إليه فى التفاعلات الحيوية الخاصة بنقل مجاميع الأستاييل ($\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} -$) وفى التخليق الحيوى للأحماض الدهنية وكذلك خلال أكسدة السكريات .

٢ - نقصه يسبب إصابة الكتاكيت بالالتهابات الجلدية .

البيريدوكسين (Vit. B₆)

ويوجد ٣ صور لهذا الفيتامين لها نفس القدرة والقيمة الحيوية وهي



وهي بلورات عديمة اللون تذوب في الماء وتقاوم الحرارة والقلويات ولكنه حساس للضوء .

مصادره : الأسماك - الحبوب - البيض - الخميرة - الكبد

وظائفه :

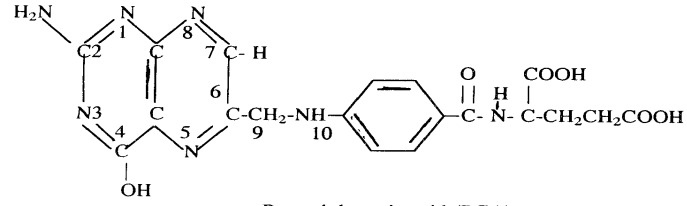
- ١ - المشتق الفوسفاتي لهذا الفيتامين يعمل كمراقب إنزيمي للتفاعلات الخاصة ينقل مجموعة الأمين من مركب إلى آخر .
- ٢ - يقاوم الالتهابات الجلدية ونقصه يؤدي إلى ارتفاع حمض اليوريك في دم بعض الحيوانات .

البيوتين Biotin

يتكون الفيتامين من إندماج حلقة ثيوفين thiophene مع أميرازول ويتصل بسلسلة جانبية من حامض ألفالريك

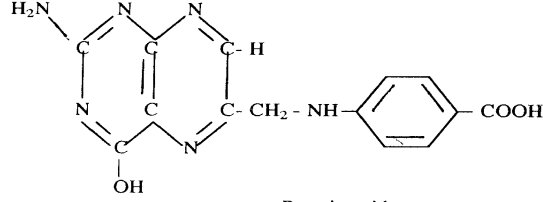
حمض الفوليك Folic acid

يتركب جزئ الفوليك من نواة Benzoyl وحمض جلوتاميك Glutamic acid ويمتاز تركيبه بوجود مركب Xanthopterin وحمض بارامينوبنزويك وجلوتاميك .



P tryptophan (PGA)

Folic acid



Pteric acid

مصادره :

ينتشر في أوراق النباتات وخصوصا السبانخ - الخميرة - الكبد - الكلى .

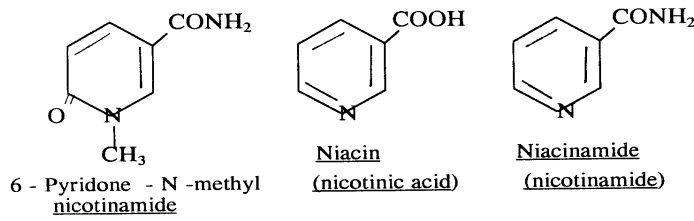
وظائفه الحيوية :

- ١ - ضروري في تكوين الهيموجلوبين ويعتبر عامل ضد فقر الدم كما أن نقصه يؤدي إلى نقص النمو وأنيميا كرات الدم البيضاء .

٢ - يلعب دورا هاما في بناء مركبات الـ Purines والثيمين Thymine وهو ضرورى لحياة الإنسان ويؤدى نقصه إلى الأنيما الشديدة وقلة النوم .

حامض نيكوتينيك (Niacin) Nicotinic acid

يعرف بإسم النيكوتين أميد Nicotin amide أو النياسين Niacin أو p-factor أو الفيتامين الواقى من البلاجرا وهو مشتق من حلقة البيريدين كما هو واضح من الرموز التالية :



[Niacin and related derivatives]

مصادره : حبوب القمح - حبوب الذرة - الكبد - الكلاوى - الخميرة .

وظائفه الحيوية :

- ١ - يدخل حمض النيكوتينيك في عمليات الأكسدة الحيوية حيث أنه فى تكوينه المعونات الإنزيمية (NAD) و CO_1 والمعاون الإنزيمى CO_{11} (NADP) وهما ضروريان فى عمليات التمثيل الغذائى للكربوهيدرات فى الجسم .
- ٢ - يؤدى نقص هذا الفيتامين إلى ظهور أعراض مرض البلاجرا .

فيتامين B₁₂ (Cyano cobalamin)

فيتامين B₁₂ يطلق عليه Cyano cobalamin ويتكون كيميائياً من بورفورين مرتبط مع نيكلوْتيد ويحتوى البورفورين على ذرة كوبالت ومجموعة سيانو ويحتوى النيكلوْتيد على قاعدة أزوتية من البيورين Dimethyl - 6 , 5 Benzimidazol والجزء الباقى بعد فصل مجموعة السيانو - هى كوبالامين بينما الجزء المتبقى من الفيتامين بعد فصل مجموعة سيانو والقاعدة الأزوتية للنيكلوْتيد تسمى كوباميد .

مصادره :

كبد - كلاًوى - الخميرة - البيض

وظائفه ودوره الحيوى :

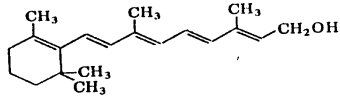
- ١ - فيتامين B₁₂ مضاد للأنيميا الخبيثة .
- ٢ - يعمل عمل كبير فى تكوين البيورين Purines والبيريميدين Pyrimidine وكذلك فى تكوين الأحماض ميثايونين Methionine وسيرين Serine .

ثانياً : الفيتامينات الذائبة فى الدهون Fat soluble vitamins

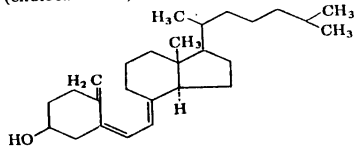
توجد بعض هذه الفيتامينات كمواد مصاحبة للدهون ضمن الدهون المشتقة Derived lipids ، والجدول التالى يوضح التركيب الكيماوى لبعض هذه الفيتامينات ومصادرها وأهميتها البيولوجية .

Some fat soluble vitamins

| Vitamin | Main sources | Biological role |
|---------------------|---------------------------------------|---|
| Vitamin A (retinol) | Fish liver, vegetables, dairy produce | Lack of vitamin A in the diet causes deficient night vision and eventually blindness. The vitamin is also needed for the maintenance of a healthy epithelium and the normal formation of bones and teeth. |

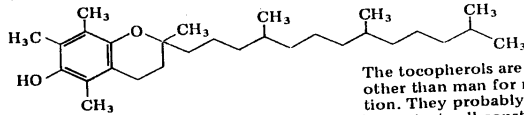


Vitamin D₃ (cholecalciferol)
Fish liver, dairy products



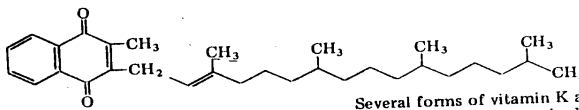
Vitamin D is needed for normal calcium absorption in the gut and the formation of bone from calcium phosphate. Lack of the vitamin causes rickets in children.

Vitamin E (α-tocopherol)
Cereals, green plants



The tocopherols are needed in animals other than man for normal reproduction. They probably act as antioxidants to protect cell constituents from oxidation.

Vitamin K₁ (phylloquinone)
Green vegetables



Several forms of vitamin K are known which appear to be required for normal blood coagulation. A deficiency of this vitamin causes an increase in the clotting time of the blood.