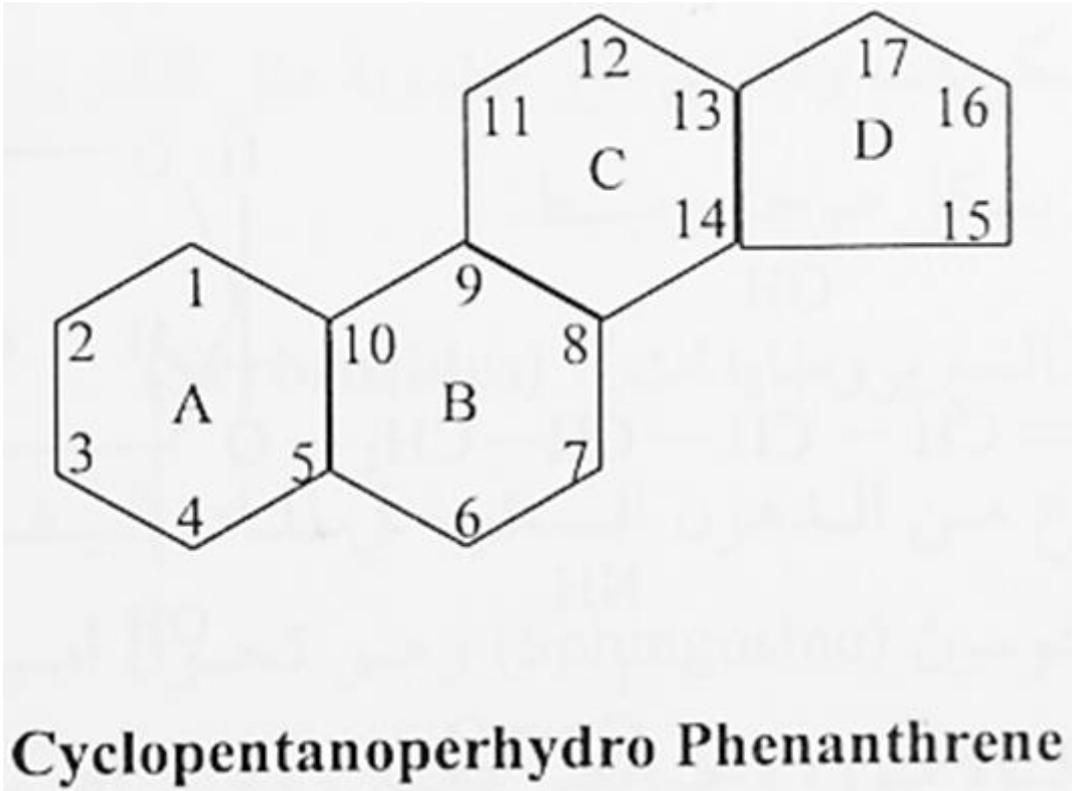


تسمى الاحماض الشحمية وفق النظام العالمي (IUPAC) وفق اسم مصدرها الهيدروكاربوني واضعين المقطع (ويك) بعد الاسم الهيدروكاربوني على ان يسبق ذلك كلمة حامض. واعتماداً على هذه الاسس فيكون اسم الحامض الشحمي الذي يحتوي على (18) ذرة كربون : (حامض أوكتا ديكانويك) وحقيقة الأمر ان تسمية الاحماض الشحمية في الكيمياء الحياتية هي الاسماء الشائعة، وتعتمد التسمية حسب الاسماء الشائعة بكتابة أزاء الاسم، رقمان، يمثل الرقم الأول عدد ذرات الكربون بينما يمثل الرقم الذي يكتب على اليسار عدد الاواصر المزدوجة التي يحويها الحامض الشخصي، فالرمز (18 : 0) مثلاً يعني ان لدينا حامضاً شحمياً يحتوي على (18) ذرة كربون والرمز الذي على اليسار يعني ان هذا الحامض لا يحوي على اية اواصر غير مشبعة (اي انه حامض شحمي مشبع) بينما يمثل الرمز (18 : 2) حامضاً شحمياً يحتوي على (18) ذرة كربون وفيه أصرتين مزدوجتين.

أما موقع الأصرة المزدوجة فإنه يمثل عادة بالرمز يعقبه رقم ذرة الكربون التي ترتبط بالذرة اللاحقة لها بأصرة مزدوجة، كما يكتب أيضاً ان كان الترتيب الهندسي من نوع (Cis، سز) أو (Trans، ترانس). ولنأخذ المثال يعني المثال ان الترتيب الهندسي لهذا الحامض الشحمي هو (سز) ترتبط ذرة الكربون رقم (9) فيه بأصرة مزدوجة مع ذرة الكربون رقم (10). اما الرمز (18 : 3 سز⁹ Δ، سز¹² Δ، سز¹⁵ Δ). فانه يمثل حامضاً شحمياً يحتوي على (18) ذرة كربون وفيه ثلاثة أواصر مزدوجة ويكون الترتيب الهندسي حولها جميعاً من نوع (سز) وتتشأ الأصرة المزدوجة الأولى بين ذرة الكربون (9) و (10) والثانية بين الذرتين (12 و 13) والثالثة بين الذرة (15) والذرة (16). يتأين عادة الحامض الشحمي عند الرقم الهيدروجيني الفسيولوجي (PH = 7) لذلك فغالباً ما تكتب اعتماداً على مجموعتها الكربوكسيلية المتأينة، فيسمى حامض البالتيك بالياتات (Palimitate)، وحامض الخليك بالخلات (Acetate) وهكذا بالنسبة لبقية الأحماض الشحمية.

: مواد مشتركة في صفاتها مع الستيرويدات

ويحبذ البعض اطلاق تسمية الستيرويدات المشتقة للتعبير عن هذا النوع من الدهون، وهي تشمل المركبات الستيرويدية (Steroids)، وهي طائفة مهمة تم استخلاصها من النباتات والحيوانات، وتقوم هذه المركبات بوظائف فيسيولوجية مهمة في (التنظيم الحيوي) وتؤدي الى تأثيرات كبيرة اذا تناولها الإنسان. تكون المركبات الستيرويدية عادة مصاحبة للدهون بسبب قابلية ذوبانها في المذيبات العضوية غير القطبية، وبالإمكان فصلها عن الدهون بعملية الصوبنة، اذ تبقى الستيرويدات مع المواد غير القابلة للتصويب. تتكون الستيرويدات من التركيب الكيميائي العام الذي يتألف من ثلاثة حلقات سداسية واخرى خماسية متلاصقة مع بعضها وكما هو موضح في التركيب التالي :



وتتميز معظم الستيرويدات الطبيعية باحتوائها على مجموعة مثيلية مرتبطة بذرة الكربون رقم (10) ومجموعة مثيلية اخرى ترتبط بذرة الكربون رقم (13)، كما ان العديد من هذه المركبات تحتوي على مجموعة هيدروكسيلية او أكثر يرجع اليها السبب في تسمية الستيرويدات بالستيرول (Sterol) وقد وجد

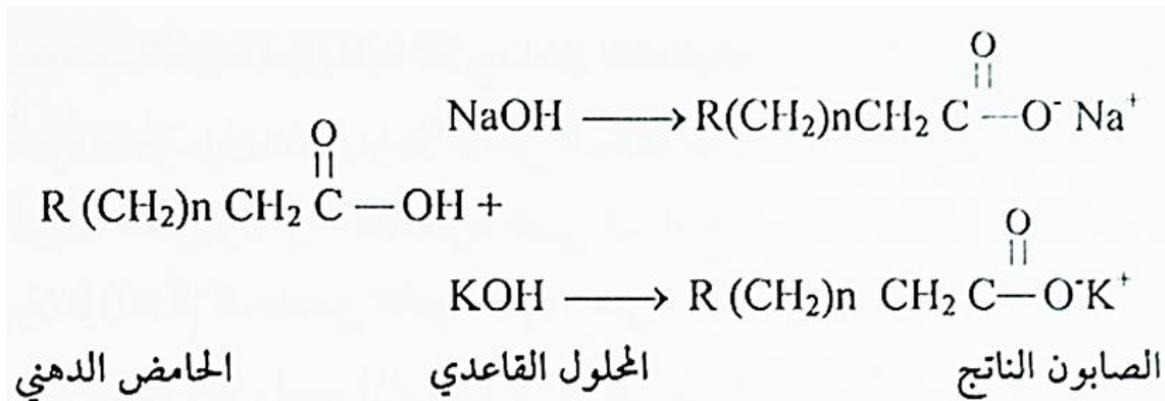
الكثير من المركبات المهمة حيويًا تنتمي إلى صنف مركبات الستيرويد، مثل أحماض المرارة والهرمونات الذكورية والأنثوية وهورمونات الأدرينوكورتيكوتروبين، وهورمونات قشرة الكظر، ومنتشطات القلب، وبعض أنواع السموم والستيرويدات.

الخصائص الكيميائية للأحماض الدهنية :

تعتمد التفاعلات الكيميائية للأحماض الشحمية على ثلاث نقاط رئيسية وهي : وجود المجموعة الألكيلية (الجزء الهيدروكاربوني)، والمجموعة الكربوكسيلية، والأواصر غير المشبعة. وفيما يلي سوف نوجز أهم التفاعلات الكيميائية لهذه الأحماض :

1. التفاعل مع الهيدروكسيدات :

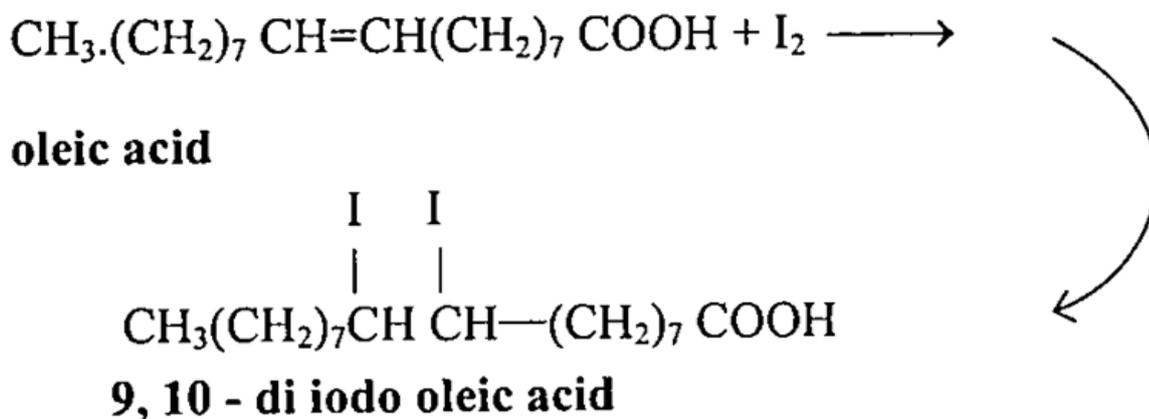
تتحول الأحماض الشحمية في المحاليل القلوية، محاليل هيدروكسيد الصوديوم والبوتاسيوم إلى أملاح ذائبة في الماء وتعرف بالصابون، والصابون هو الملح الصوديومي، أو البوتاسيوم للأحماض الشحمية.



وللصابون قدرة على أحداث المستحلب (Emulsion) حيث يذيب الدهون في الماء.

: التفاعل مع الهالوجينات.2

تتفاعل الاحماض الدهنية غير المشبعة مع الهالوجينات، حيث يضاف الهالوجين الى الرابطة المشبعة (المزدوجة) بسهولة ويسر، فعلى سبيل المثال يتفاعل حامض الأوليك مع محلول اليود ليكون المركب 9 : 10 ثنائي أيودأوليك (9،10- diodo oleic acid).



: التفاعل مع الاوكسجين.3 (Rancidiy)

تعاني الاحماض الشحمية الطبيعية الحاوية على رابطتين مزدوجتين او أكثر عند تعرضها الى الهواء من عمليات معقدة تسمى بالاكسدة الذاتية (Autoxidation) وتبدأ العملية بقيام الاوكسجين في مهاجمة الرابطة المزدوجة منتجاً سلسلة من المركبات التي تتبلر لتكون في النهاية موارد راتجية صلبة. ومثال ذلك، استخدام زيت بذور الكتان (Linseed Oil) وزيت فول الصويا (Soya bean oil) كأساس في صناعة الدهانات (Paints) وكل من هذين النوعين من الزيوت النباتية غنية بالأحماض الدهنية غير المشبعة التي تتأكسد عند جفافها.

ومن التفاعلات العامة للمركبات الليدية تحطمها بفعل الانزيمات التي تفرزها بعض أنواع البكتيريا، لتعطي الاحماض الدهنية الحرة والكليسول، اذ تتفاعل الزيوت مع الأوكسجين عند تعرضها للهواء فترة طويلة من الزمن، وينتج جراء هذا التفاعل مركبات الدهيدية وكيوتونية قصيرة السلسلة والذي يكسب الزيت الرائحة والطعم غير المستساغين تتزنخ الاحماض الدهنية بوجود أيونات الرصاص والنحاس. وتقاوم عملية التزنخ بإضافة مانعات الأكسدة مثل فيتامين (E) او إزالة الأيونات المعدنية او بحجب الزيوت من الاتصال بالواوكسجين الحيوي.

الخصائص الفيزيائية للأحماض الدهنية :

تزداد درجات انصهار الاحماض الدهنية ذات العدد الزوجي بانتظام مع زيادة عدد ذرات الكربون في الحامض، فهي تتراوح بين (-7.9°) م للحامض الرباعي الكربون و(90)م للحامض الذي يحتوي على (28) ذرة كربون.

ان دخول الأواصر المزدوجة الشحمية يتسبب عادة في خفض درجة الانصهار مقارنة بالأحماض الدهنية المشبعة فدرجة انصهار حامض الستيريك (Stearic) على سبيل المثال هي (96.6)° م في حين تنخفض هذه الدرجة لتصل الى (13.4)° م لحامض الأوليك (Oleic) الذي يحتوي على أصرة مزدوجة واحدة، علماً بان الحامضين يمتلكان نفس العدد من ذرات الكربون (18 ذرة). اضافة الى ذلك فان درجات انصهار الاحماض الدهنية ذات الترتيب (سز Cis) أقل من درجات انصهار الأحماض الدهنية ذات الترتيب (ترانس Trans).

يذوب كل من حامض الخليك وحامض البيوتيريك في الماء. ولكن بازدياد عدد ذرات الكربون في السلسلة الهيدروكربونية للحامض الدهني تنخفض الذائبية في الماء. وتعتبر المذيبات العضوية وخصوصاً غير القطبية منها مذيبات جيدة للأحماض الدهنية.

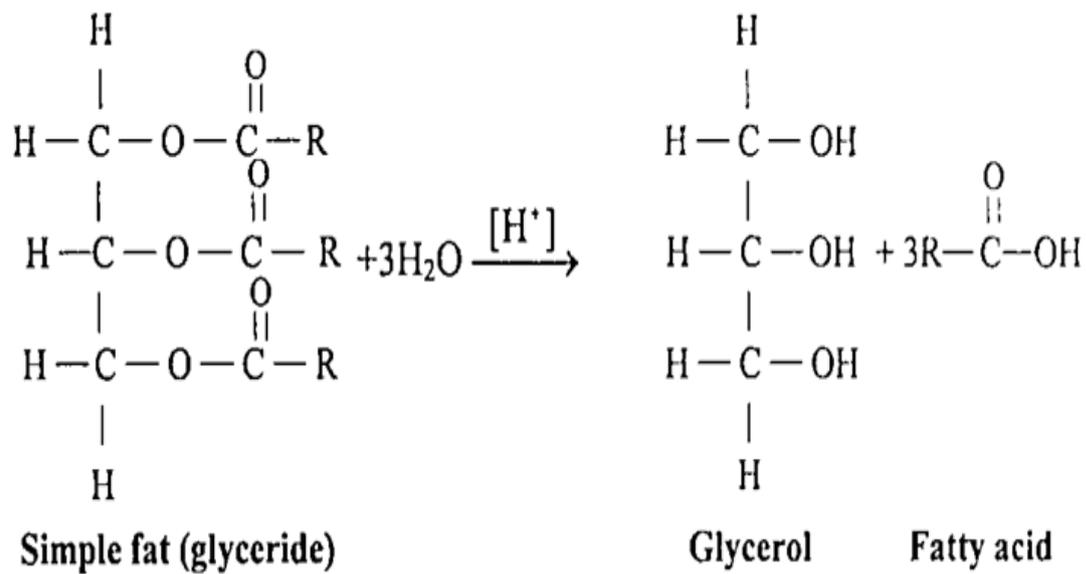
الخصائص الكيميائية للشحوم المتعادلة : (Simple Fats) :

تعتمد تفاعلات الشحوم المتعادلة (Neutral Fats) البسيطة على الطبيعة المجاميع الفعالة الموجودة فيها، فهي وبشكل اساس تعتمد على الأواصر الاسترية بين الحامض الشحمي والكليسرول، اضافة الى التفاعلات المعتمدة على الاحماض الشحمية الداخلة في تركيب الشحوم البسيطة مثل الأواصر المزدوجة الموجودة في الأحماض الشحمية الداخلة في تركيب الشحم البسيط (Simple Fats)، فإن مثل هذه الشحوم تكون لديها القدرة على التفاعل مع الهيدروجين والهالوجينات او التآثر بالاكسجين.

اما الشحوم البسيطة التي تحتوي على الاحماض الشحمية المشبعة فإن تفاعلاتها سوف تقتصر فقد على الرابطة الاسترية، اذ تتعرض هذه الشحوم الى عملية التحلل المائية او التحلل بواسطة الانزيمات، وسوف نستعرض بشكل موجز أهم تفاعلات الشحوم البسيطة :

1. التحلل المائي (Hydrolysis)

تتحلل الكليسيريدات المتعادلة الى مكوناتها من الاحماض الشحمية والكليسرول، عند تسخينها مع الماء تحت ضغط عال وبوجود عوامل مساعدة مثل الاحماض.



2. تفاعلات الهدرجة (Hydrogenation)

يضاف الهيدروجين الى الأواصر المزدوجة في الكليسيريدات الثلاثية بوجود عنصر النيكل كعامل مساعد.

اما عند هدرجة الزيوت النباتية بشكل كامل فإنها ستتحول الى دهون غير مستحبة وذات طعم غير مقبول.

3. التفاعل مع الهالوجينات:

يضاف الكلور والبروم واليود الى الأواصر المزدوجة في الكليسيريدات غير المشبعة، بحيث تضاف ذرة واحدة فقط من الهالوجين الى كل طرف من الاصرة المزدوجة. فمثلا الأوليين (Olein) يشبع بإضافة (6) ذرات من الهالوجين بسبب ان هذا الحامض يحتوي على ثلاثة أواصر مزدوجة، بينما يحتاج اللينولينين (linolenin) الى (18) ذرة. وبما أن كمية الهالوجين المضافة الى الدهون غير المشبعة يمكن قياسها بصورة دقيقة فقد استعملت هذه الطريقة لمعرفة درجة التشبع في اللبيدات.

ويعرف الرقم اليودي بأنه عدد غرامات اليود المضاف الى الأواصر المزدوجة في (100) غرام من اللبيد. وبذلك يكون الرقم اليودي للكليسيريدات المشبعة يساوي صفرًا، ولحامض الأوليك يساوي (90) ولحامض اللينوليك يساوي (181).

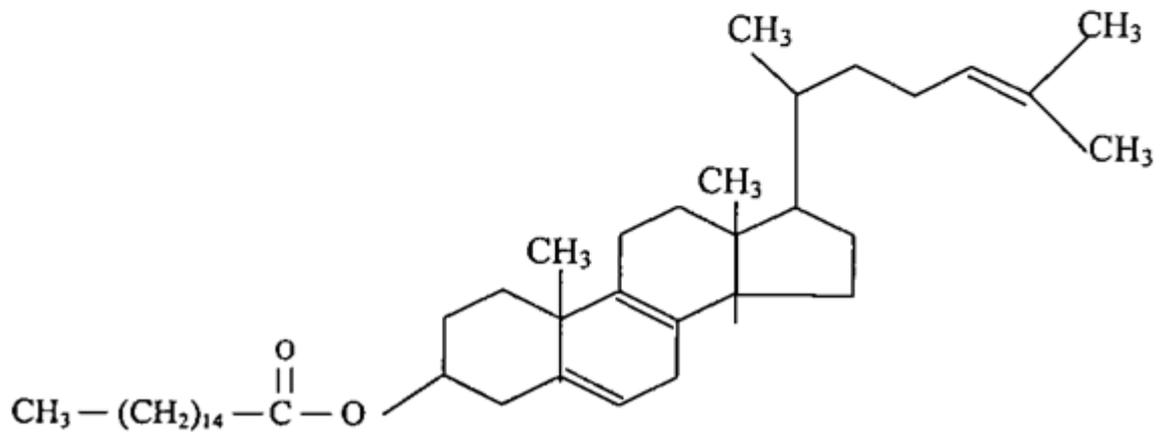
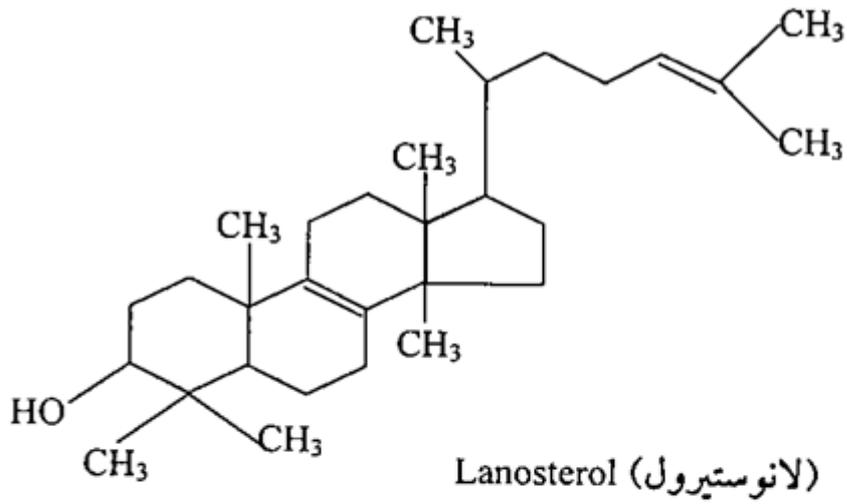
4. التصوبين (Saponification):

تتمياً الدهون الحيوانية (Tallow) او الزيوت النباتية في وسط قاعدي، كما يحدث عند التفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم مع التسخين لتعطي مزيجاً من أملاح الصوديوم للأحماض الدهنية وهو ما يعرف بالصابون والكليسروول. ينتج العالم سنوياً ملايين الأطنان من الصابون. ان ثلاثي الكليسرايد، يهضم داخل جسم الإنسان أثناء عمليات الايض الى الكليسروول والأحماض الدهنية بفعل أنزيم اللاببيز الذي تفرزه غدة البنكرياس

الجدول التالي يوضح بعض الثوابت الكيميائية لبعض الدهون الشائعة :

اسم اللييد	الرقم الحامضي	رقم التصوين	الرقم اليودي
شحم الخنزير	0.8 - 0.5	203 - 195	66.5 - 47
الشحم الإنساني	-	198 - 194	69 - 65
شحم البقر	0.25	200 - 196	42 - 35
زيت الزيتون	1 - 0.3	196 - 185	88 - 79
زيت بذور القطن	0.9 - 0.6	196 - 194	111 - 103
زيت بزر الكنان	3.5 - 1	195 - 188	202 - 175
زيت الخروع	0.8 - 0.12	183 - 175	84
زيت جوز الهند	1.9 - 1.1	262 - 253	10 - 6

تعرف الشموع بأنها استرات الكحوليات أحادية الهيدروكسيل ذات السلسلة الهيدروكربونية الطويلة مع الاحماض الشحمية ذات السلاسل الطويلة، وتشبه الشموع في خواصها الفيزيائية والكيميائية للدهون، وأحياناً يكون الجزء الكحولي في الشموع أحد الكحوليات السترويدية مثل اللانوستيرول (Lanosterol) الموجود في شمع الصوف، واللانولين (Lanolin) والكوليسترول (Cholesterol) الذي يكون الأستر بالميتان الكوليستيرول، وهو من الشموع في بلازما الدم. وتوجد الشموع كغطاء واق على البشرة والريش والفراء في الحيوانات وعلى سطوح الثمار والأوراق في النباتات، ومن الأسترات التي فصلت من المواد الشمعية بالميتات الميريسيل (Myricyl Palmitate) المكون الرئيسي لشمع النحل ودرجة انصهاره (72)°م.



الدهون المتعادلة : Neutral Fats

وهي أسترات الاحماض الدهنية العالية مع الكليسرول وتنتشر هذه الدهون بصورة واسعة في الطبيعة على هيئة كليسيريدات ثلاثية (Triglycerides) كما توجد على هيئة كليسيريدات ثنائية او احادية (Mono or Di-glyeerides) وقد سميت بالمتعادلة لأنها لا تحمل شحنات كهربائية، وتوجد بكميات كبيرة في النسيج الشحمي عند الإنسان والحيوان الفقارية، حيث تشكل الشحوم عند الإنسان حوالي (10-20%) من وزن جسمه تقريباً. لا تتحلل الكليسيريدات الثلاثية في الماء، بل تتحلل في المذيبات وكذاقتها النوعية اقل من الواحد الصحيح، قد تكون سائلة او صلبة في درجة حرارة الغرفة معتمدة على طبيعة الاحماض الدهنية الداخلة في تركيبها الكيميائي. معظم الزيوت النباتية تحتوي على الاحماض الدهنية غير المشبعة، لذلك فهي دهون سائلة في درجة حرارة الغرفة، اما الزيوت الحيوانية فهي تحتوي على الاحماض الدهنية المشبعة فهي مركبات صلبة او شبه صلبة في درجة حرارة الغرفة.

تتكون الكليسيريدات الثلاثية من ارتباط ثلاثة جذور مع الاحماض الدهنية مع المجموعات الكحولية الثلاثة في الكليسرول بواسطة ثلاثة روابط استرية. وأهم الاحماض الشحمية التي تدخل في تركيب الكليسيريدات الثلاثية هي حامض البالماستيك (حامض النخيل) Palmatic Acid، وحامض الأستاريك (حامض الشحم) Stearic Acid، وحامض الأوليك (حامض الزيتيك) Oleic Acid وغيرها. ويطلق على الكليسيريدات الثلاثية تسمية ثلاثي أسيل الكليسرول (Triacyl glycerol).

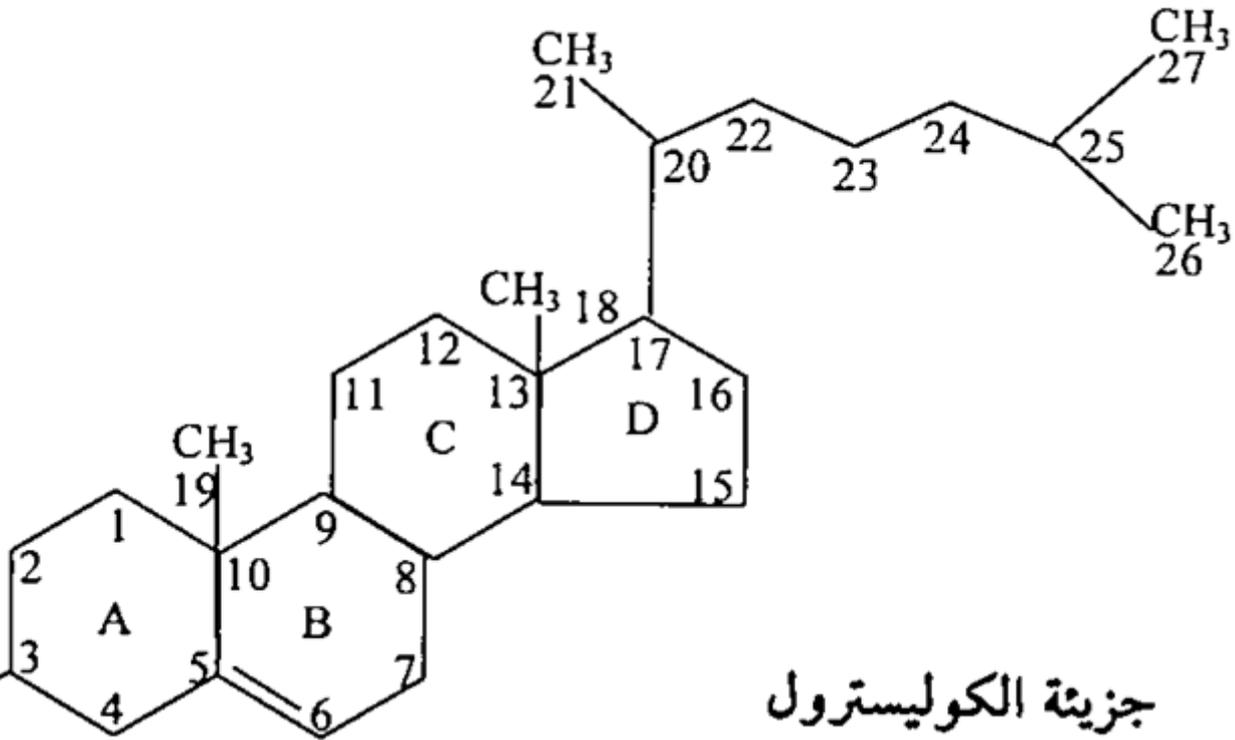
تسمى الجزيئات الدهنية المشابهة للستيرين الثلاثي (Tristearin) أي التي تحتوي على ثلاث وحدات متماثلة من الحامض الدهني بالكليسيريدات الثلاثية البسيطة (Simple triglycerides). اما الجزيئات

التي تحتوي على وحدات مختلفة من الاحماض الدهنية، والتي تتألف منها معظم الدهون الموجودة في الطبيعة فتسمى بالكليسيريدات الثلاثية المختلطة (Mixed triglycerides).

الستيرولات (Sterols)

هي عبارة عن مركبات كحولية حلقة ذات أوزان جزيئية عالية، توجد في الطبيعة مرتبطة مع الاحماض الدهنية مخلطة مع المركبات اللبيدية، وتتواجد هذه المركبات في الطبيعة في جميع أنواع الكائنات الحية، فبالإمكان العثور عليها في الحيوانات مثل الكوليستيرول (Cholesterol) او في النباتات الراقية مثل السيتوستيرول (Sitosterol) كما نجدها في الفطريات مثل الأركوستيرول (Ergosterol)، وكذلك توجد في الخمائر.

يعتبر الكوليستيرول احد أهم الستيرولات في جسم الإنسان ويوجد في جميع أغشية الخلايا، ويكثر تواجده في الدماغ، وقشرة الكظر والمبيض والخصية، وكذلك في أغشية الدم اذ يحتوي جسم الإنسان على حوالي (140) غم من هذه المادة، والتركيب الكيميائي التالي يمثل البنية الكيميائية لجزيئة الكوليستيرول :



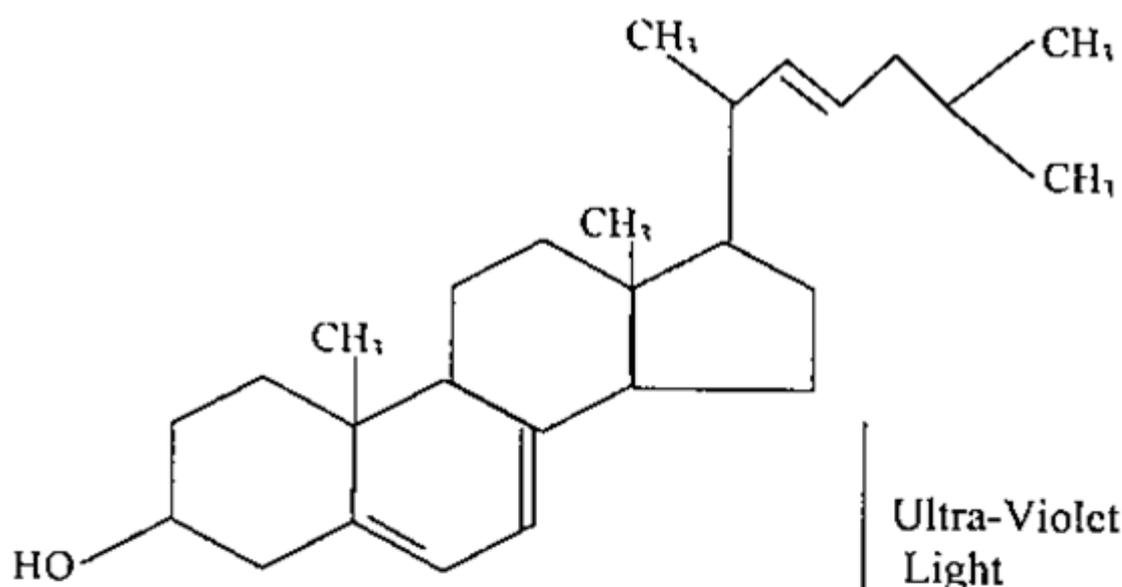
عند النظر الى البنية الكيميائية للكوليستيرول نلاحظ انه مركب كحولي يحتوي على (27) ذرة كربون ومجموعة هيدروكسيلية واحدة على ذرة الكربون رقم (3) وأصرة مزدوجة واحدة بين ذرتي الكربون رقم (5) ورقم (6). جزيئة الكوليستيرول لا تذوب الا في المذيبات العضوية غير القطبية، ويوجد في كافة

الانسجة الحيوانية ولكنه ينعدم في النباتات. ويتبلور الكوليسترول كمادة بيضاء لا طعم لها ولا رائحة، وينصهر عند درجة الحرارة (149 - 150 ° م)، ويتأكسد الكوليسترول تدريجياً إذا ما ترك في الضوء والهواء ليتحول الى مزيج من المركبات.

ان الخواص الكيميائية للكوليسترول تعتمد بشكل أساسي على مجموعة الهيدروكسيل الثانوية في ذرة الكربون رقم (3)، والأصرة المزدوجة بين ذرتي الكربون (5 و 6).

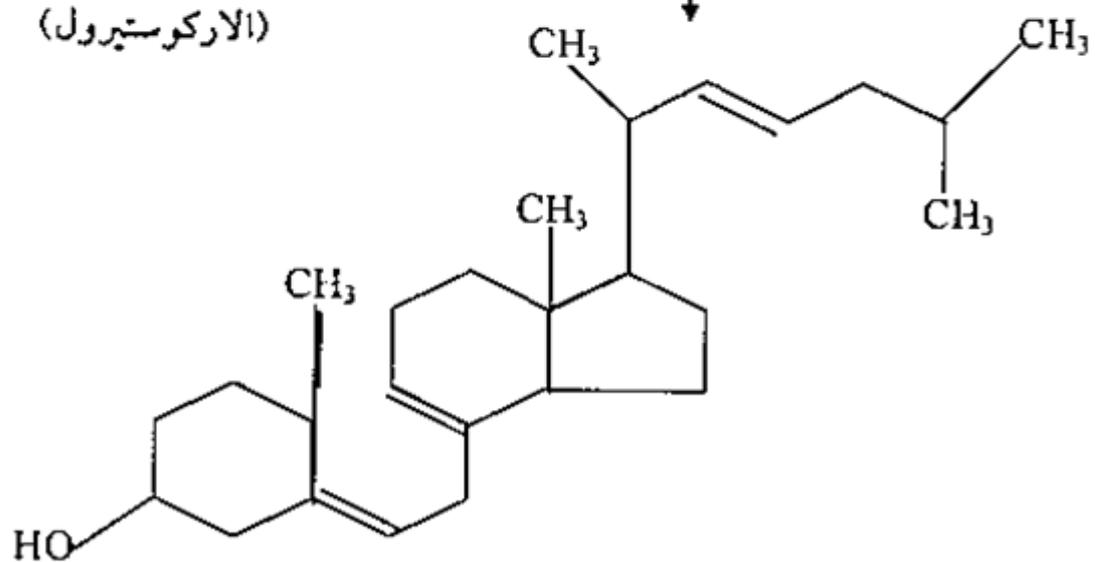
يصنع الكوليسترول داخل جسم الإنسان من الأستيل - كوانزيم A (Acetyl CoA)، ومن جزيئة الكوليسترول تصنع الاحماض الصفراوية والهورمونات الستيرويدية، وفيتامين (D3)، ويدخل الكوليسترول في تكوين حصى المرارة (Gallstones) كما أن له علاقة بتصلب الشرايين (Atherosclerosis) اذ يؤدي ترسبه على جدران الشرايين الداخلية الى فقدان مرونتها، وعند تجمع هذه الترسبات الكوليستيرية، نرى ان القلب يعمل بصورة أشد ليحافظ على تدفق الدم بكميات كافية مما يشكل جهداً اضافياً على القلب مما قد يؤدي للإصابة بالنوبة القلبية.

ان مركب الأركوستيرون (Ergosterol) يشبه الكوليسترول، والذي يتحول الى فيتامين (D2) المسمى بالكالسيفرول (Calciferol) اثر تعرض هذا المركب الى الاشعاع، وكما هو موضح في التراكيب الكيميائية التالية :



Ergosterol
(الارکوستیروول)

Ultra-Violet
Light



Vitamin D₂ (D₂ فیتامین)

يرتبط الكوليسترول مع بروتينات مصلى الدم، والمركبات الناتجة من هذا الارتباط تلعب دوراً مهماً في عملية الأيض، لذلك يوجد الكوليسترول في صورتين الأولى الصورة الحرة والصورة الثانية المرتبطة، وقد يرتبط الكوليسترول مع أحد الأحماض الدهنية ليشكل جزيئة الكوليسترول الأسترية.

يتميز الكوليسترول والستيرولات الأخرى بإمكانية التفاعل مع بعض المركبات لإعطاء مركبات ملونة، ففي تفاعل سالكوفسكي (Salkowski Test) يعطي محلول الكوليسترول المذاب في الكلوروفورم بعد معاملته مع حامض الكبريتيك لوناً أحمرًا ويمكن بواسطة هذه التفاعلات التعرف على وجود جزيئة الكوليسترول.

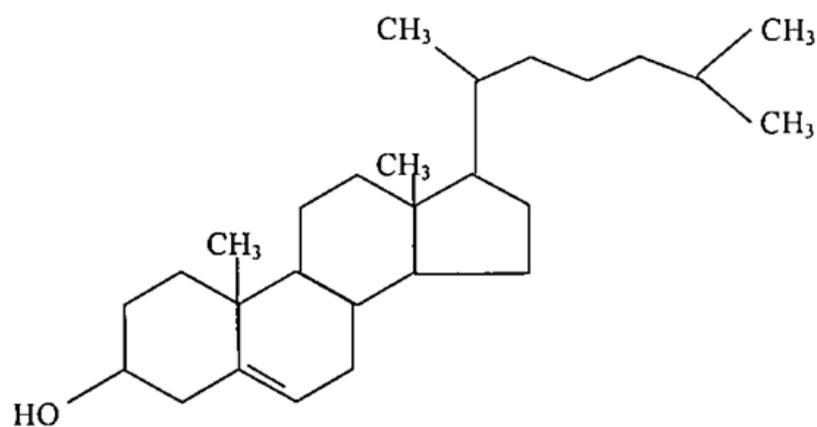
in chloroform + H₂SO₄ → Red Colour لون أحمر

أو في تفاعل ليبرمان - بورد خارد (Lieberman-Burchard reaction) والمتضمن إضافة الأستيك أنهيدريد (Acetic anhydride) الى محلول من الكوليسترول في الكلوروفورم وكمية من حامض الكبريتيك وبعد مزج المحلول نلاحظ ظهور اللون الأخضر المزرق دلالة على وجود جزيئة الكوليسترول.

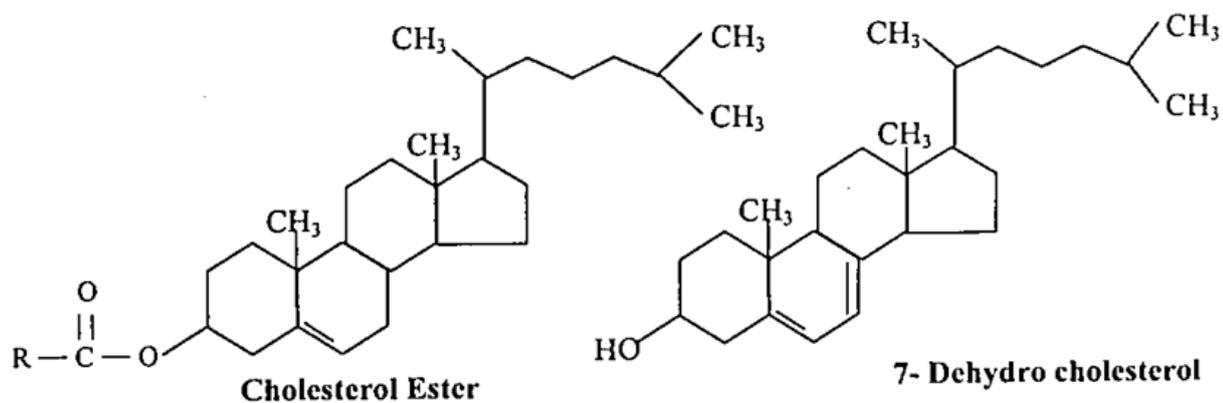
chloroform + Acetic anhydride + H₂SO₄ → Bluish green colour

لون أخضر مزرق

وكما أسلفنا بأن جزيئة الكوليسترول توجد في الطبيعة حرة او مرتبطة، في أدناه الصيغ التركيبية الكيميائية مشتقات الكوليسترول :



Cholesterol

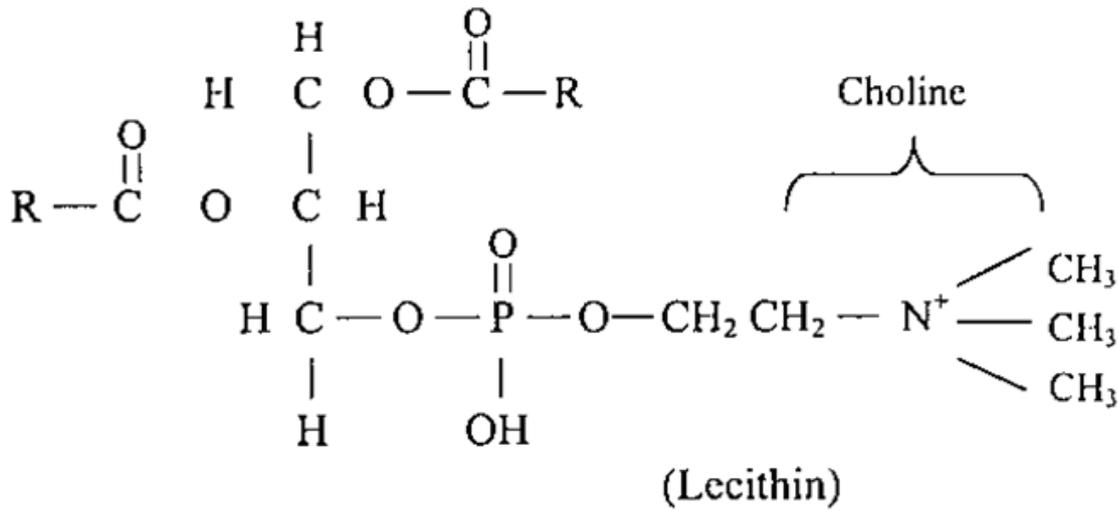


Cholesterol Ester

7-Dehydro cholesterol

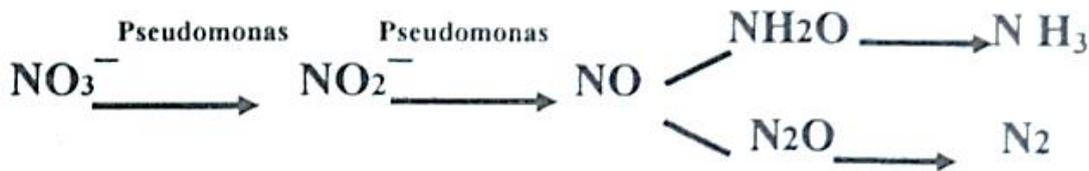
الفوسفاتيديل كولين (Phosphotidyl Colines)

وهو أكثر الفوسفوليبيدات انتشاراً بالطبيعة، حيث يوجد في الحيوانات والنباتات كافة وبعض انواع البكتريا، وتوجد هذه المركبات في الدماغ والغدة الكظرية، في كريات الدم الحمراء، وصفار البيض، وتعرف تحت مصطلح الليثينات (Lecithins)، وفي أدناه الصيغة التركيبية لهذه المركبات :



3- فوسفاتيديل كولين

وهي تتألف من الكولين وحامض الفوسفوريك والكليرول وأحماض دهنية، والكولين عبارة عن مركب كحولي يحتوي على مجموعة أمينية تكون منها ذرة النتروجين مرتبطة بثلاث مجاميع مثيلية :



الأحماض الشحمية في الليسيثينات تكون من نوع الاحماض الشحمية المشبعة او غير المشبعة او كليهما معاً. فالليسيثينات الموجودة في الكبد تحتوي على الاحماض المشبعة مثل حامض البالميتيك وحامض

الستيريك واخرى غير مشبعة مثل حامض الأوليك واللينوليك والاراشيدونك، اما الليسيثينات الموجودة في فول الصويا، فهي تحتوي على أحماض الستيريك والبالمتيك والأوليك، واللينوليك، واللينولينك.

تتميز الليسيثينات النقية بلونها الأبيض الذي سرعان ما يتحول الى البني عند تعرضها للضوء والهواء بسبب حدوث التفكك فيها، تذوب في المذيبات العضوية باستثناء الاسيتون، ومن الممكن ان تمزج مع الماء لتنتج محلولاً غروباً.

وتتحل الليسيثينات الى مكوناتها الأساسية من حامض الفوسفاتيديك، والكولين وذلك عند معاملة محلولها المائي مع حامض الكبريتيك.

