وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة البصرة
كلية التربية للعلو م الصرفة
قسم الكيمياء

الكيمياء الحيوية

مدرس المادة
أ. د.
علي عبد الواحد عبد الحسين

منهج الكيمياء الحيوية

١. الكاربوهيدرات.

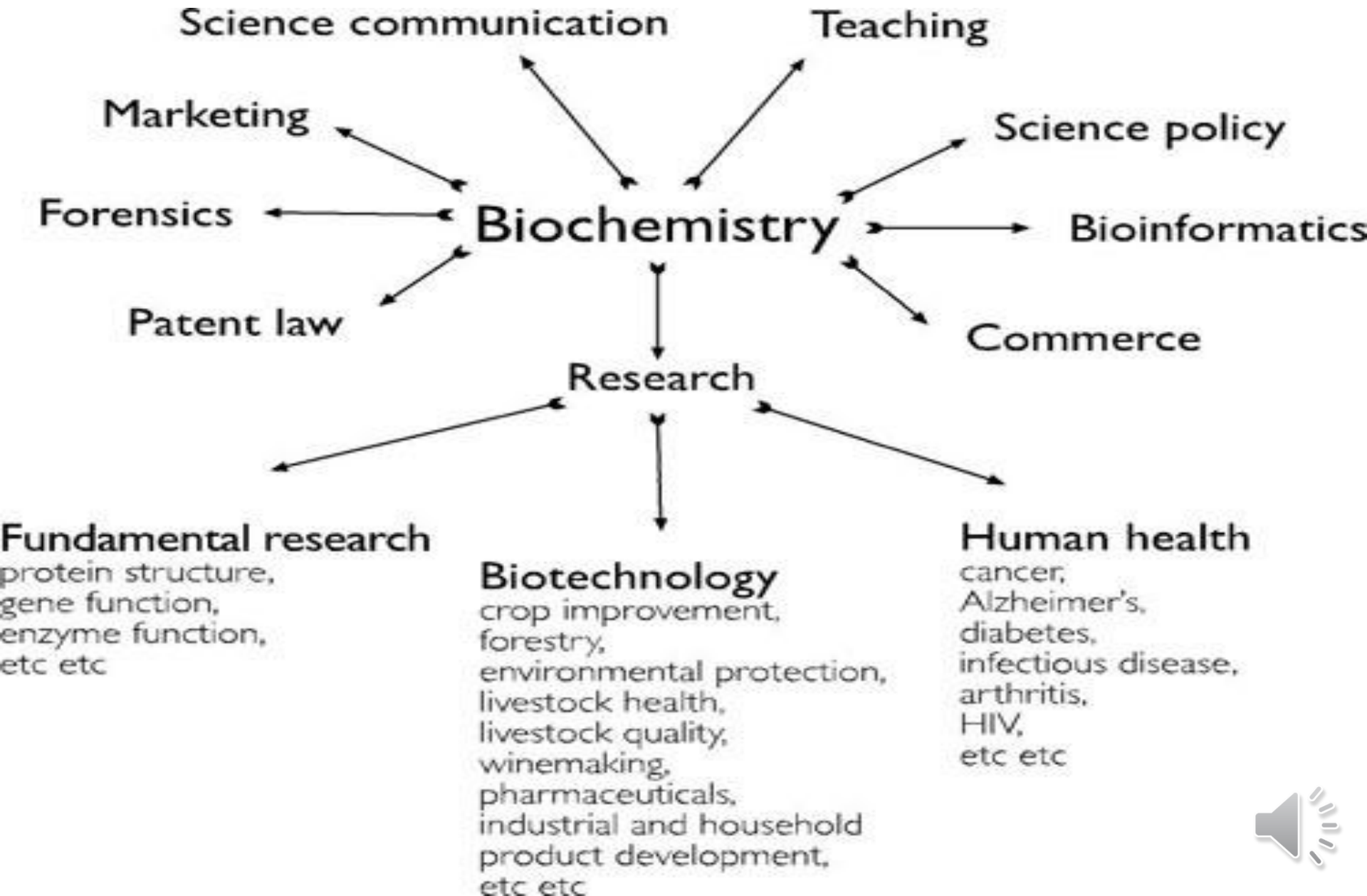
٢. الدهون.

٣. الاحماض الامينية والبروتينات.

٤. الفيتامينات.

٥. الانزيمات.

Why we study Biochemistry:



الكاربوهيدرات

Carbohydrates

المقدمة:

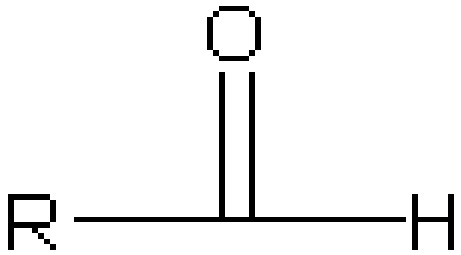
تعتبر الكاربوهيدرات احد اهم مصادر الطاقة للكائنات الحية وتوجد في الطبيعة بكميات تفوق المركبات العضوية وذلك بسبب دخولها في تركيب النباتات كافة اضافة الى وجودها بشكل او باخر في الحيوانات. كذلك هي مركبات عضوية تتكون أساساً من الكاربون والأوكسجين و الهيدروجين لذلك اطلق اسم الكاربوهيدرات والتي تعني الكاربون المائي وتوجد الكربوهيدرات على هيئة سكريات، نشا، سليلوز. أما في الحيوان فتوجد على صورة السكر، كلايكوجين (النشا الحيواني)، بالإضافة إلي وجود كميات منها تكون مرتبطة مع البروتينات والدهون. وتتوافر الكاربوهيدرات في الطبيعة بكميات كبيرة مما أدى إلى رخص أثمانها. بعض المركبات تحتوي كاربون وهيدروجين واوكسجين لكنها لا تصنف ضمن الكاربوهيدرات لذلك يمكن تعريف الكاربوهيدرات بأنها عبارة عن الدهيدات أو كيتونات متعدد الكربوكسيل أو مواد تنتج عند تحلل هذه المركبات تحللا مائي، كما أن بعض الكاربوهيدرات تحتوي على الكبريت والفسفور والنتروجين.

وتمتلك الصيغة الجزيئية التالية:

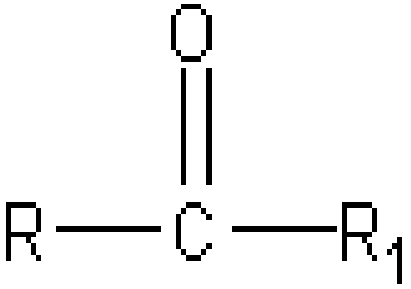
$$C_n(H_2O)_n$$

n = ٣- ٧ ذرات كاربون

الدهيد



كيتون



وتكون نسبة الهيدروجين الى الاوكسجين كنسبة وجودهما في الماء ٢ : ١

اهمية الكاربوهيدرات:

١- مصدر للطاقة من خلال احتراقها.
٢- مصدر للكربون في عملية تكوين مركبات الخلويه الأخرى.
٣- كمخزن كبير للطاقه الكيمائيه .
٤- كعناصر تركيبيه للخلايا و الأنسجه.

تقسم الكاربوهيدرات حسب ذائبيتها الى:

١- كاربوهيدرات ذائبة مثل النشاء.
٢- كاربوهيدرات غير ذائبة مثل السيليلوز.

تصنيف الكربوهيدرات:

تصنف الكاربوهيدرات تبعا لعدد السكريات الاحادية الناتجة من التحلل النهائي:

١- السكريات الأحاديه Monosaccharides

وهي المركبات التي لا يمكن تحليلها الى صورة ابسط حيث تسمى بالسكريات البسيطة مثل الكلوكوز والفركتوز

٢- السكريات قليلة الوحدات Oligosaccharides

تتالف من جزيئتين متشابهتين او مختلفتين من السكريات الاحادية مثل اللاكتوز والمالتوز (سكريات ثنائية مختزلة) او السكروز (سكر ثنائي غير مختزل)

٣- السكريات المتعددة Polysaccharides

وهي المركبات التي تحتوي على اكثر من عشر جزيئات من السكريات الاحادية مثل النشاء والسليلوز

١- السكريات الاحادية:

هي أبسط أنواع الكربوهيدرات (لاتتحلل مائياً إلى وحدات أصغر تحت ظروف معتدلة) حيث تكون عبارة عن الدهايدات أو كيتونات مع مجموعتين أو أكثر من الهيدروكسيل.

تعتبر السكريات الأحادية جزيئات وقود هامة و وحدات بنائية في الأحماض النووية.

وتصنف السكريات الاحادية على اساس عدد ذرات الكاربون التي تحويها الى:

١- سكر احادي ثلاثي الكاربون- ترايوز

٢- سكر احادي رباعي الكاربون- تتروز

٣- سكر احادي خماسي الكاربون- بنتوز

٤- سكر احادي سداسي الكاربون- هكسوز

٥- سكر احادي سباعي الكاربون- هبتوز

أما التصنيف الاخر فيعتمد على مجموعة الكاربونيل (ألديهايد يسمى ألدوز والكيتون يسمى كيتوز).

ويعتبر سكر الكلوكوز من أبسط السكريات الاحادية وتكمن أهميته في:

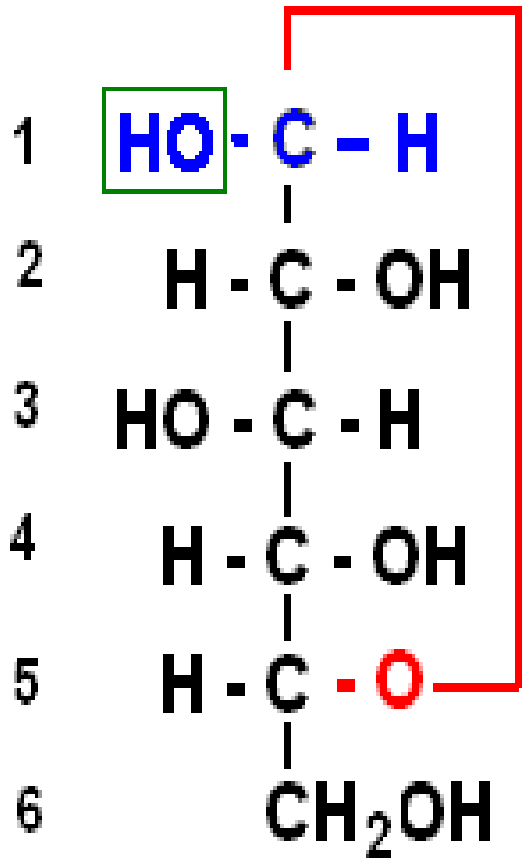
١- مصدر للطاقة للخلايا الحية

٢- وسيط في عملية الأيض

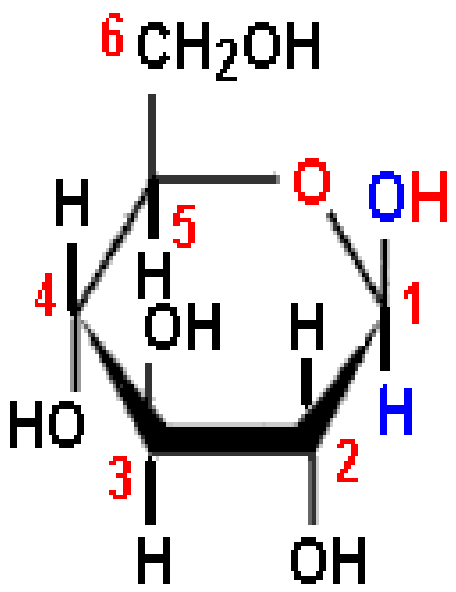
٣- يعتبر الناتج الاساسي لعملية البناء الضوئي

٤- يدخل في عملية التنفس في كل من الخلايا بدائية وحقيقة النواة مثل البكتريا والنباتات

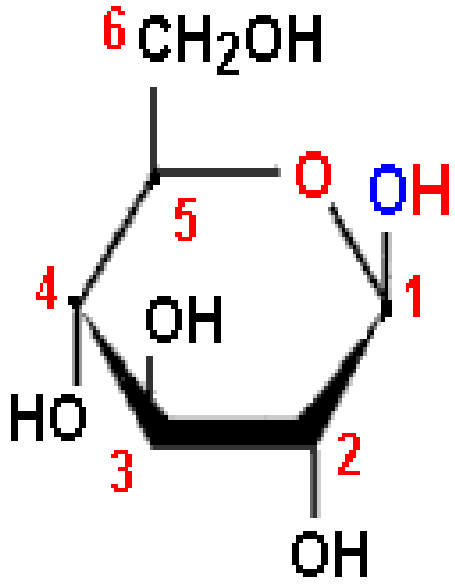
وتكتب السكريات الاحادية بطريقة هاورث او فيشر:



=



=



β -D-glucose كليكوز-D-β

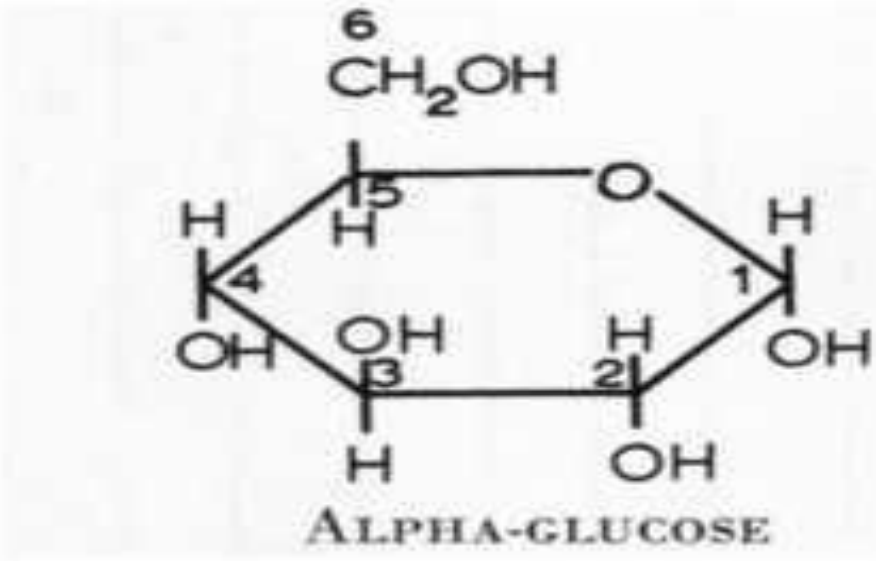
صيغة فيشر حلقية، أنمير بيتا (β)

Représentation de Fisher cyclique, anomère béta (β)

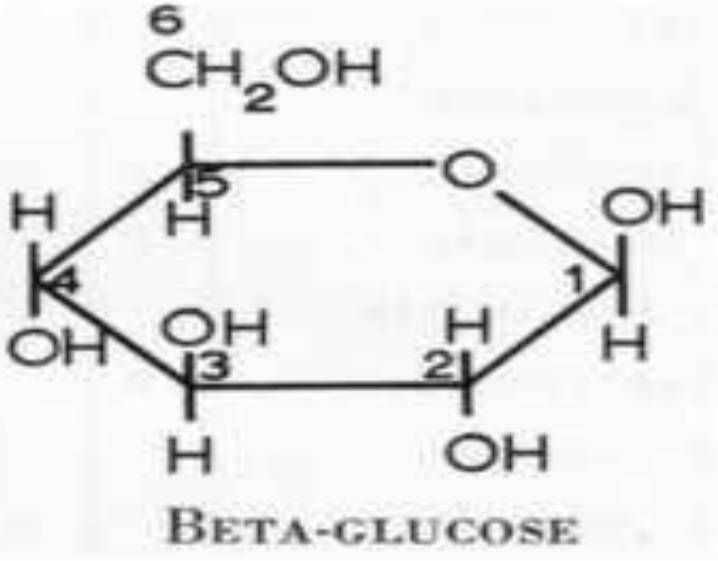
β -D-glucose كليكوز-D-β

كليكوبيرانوز في صيغة هاورث -D-β

β -D-glucopyranose, représentation de Haworth



ALPHA-GLUCOSE



BETA-GLUCOSE

بعض الخواص المهمه عن السكريات الاحادية:

١. تستطيع مجموعة الألدهايد والكيتون كيميائيا اختزال مركبات أخرى لذلك تسمى السكريات الأحاديه بالمختزله

٢. تقسم السكريات الأحاديه الى سكريات يمينية او يساريه على حسب وضع مجموعة الهيدروكسيل على ذرة الكربون المجاوره للكحول وهى الكربون (٥) في الجلوكوز و الكربون (٢) في الجليسر الدهيد

٣. اذا وجدت في اليمين يرمز لها (D)

٤. وإذا وجدت في اليسار يرمز لها (L)

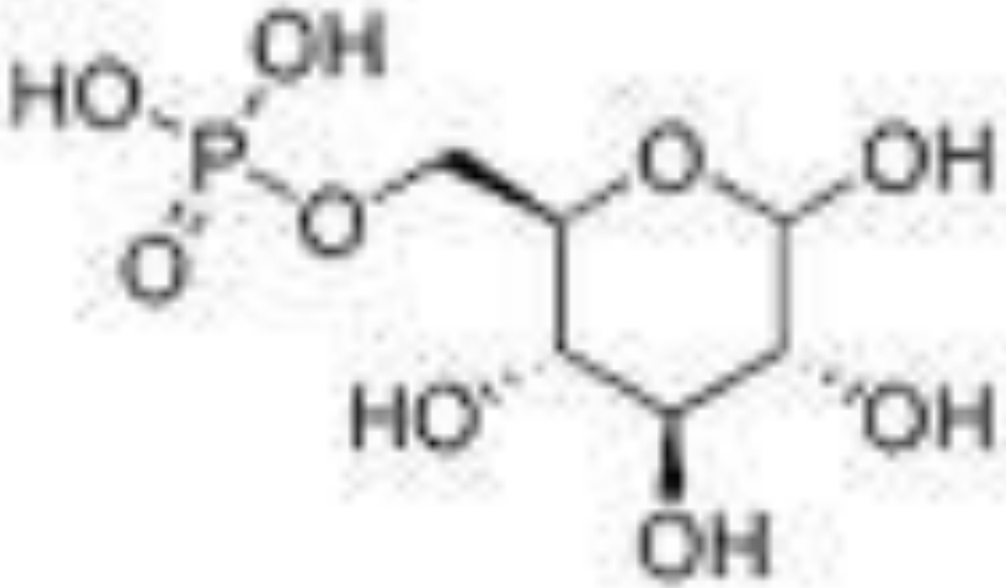
٥. معظم السكريات الاحاديه الموجوده في الجسم وفي الطبيعه تكون يمينيه (D)

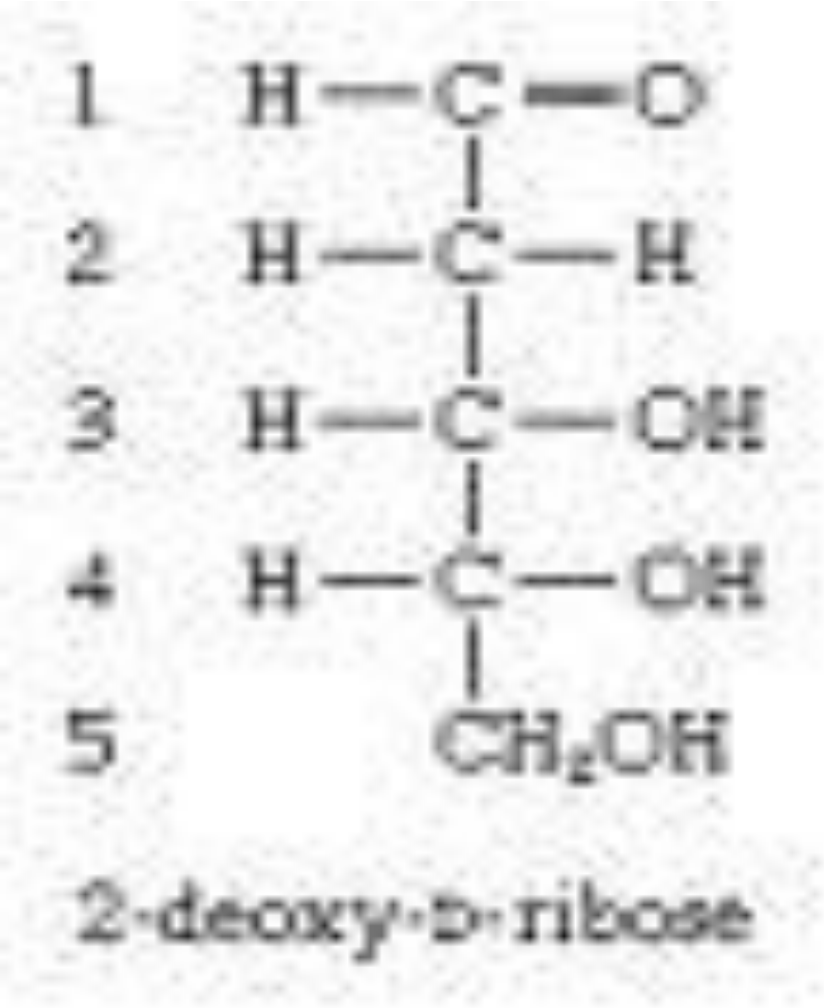
٦- يسمى موقع مجموعة الهيدروكسيل والهيدروجين المتصلتان بذرة الكاربون رقم (١) ألفا (عندما تكون الى الاسفل او بيتا للاعلى) مثل الفا وبيتا كلوكوز اعلاه.

المشتقات الحيويه المهمه للسكريات الأحادية:

١- السكريات الفوسفاتيه : تستخدم كنواتج وسطيه مهمه أثناء التفاعلات الحيويه للكربوهيدرات

مثال ألفا - د - جلوكوز- ٦ - حامض الفوسفوريك



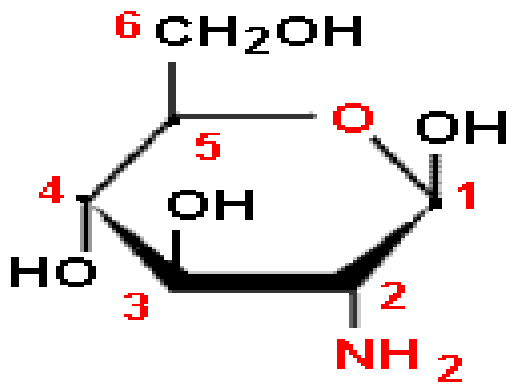


٢- السكريات اللااوكسجينيه (ديوكسى)

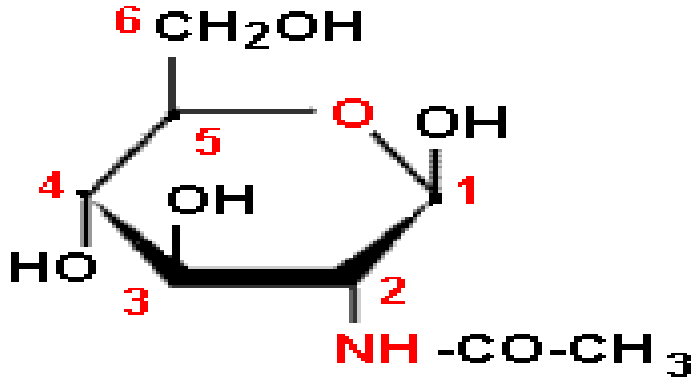
تمثل السكريات التي تستبدل فيها واحدة او اكثر من المجاميع الهيدروكسيلية بذرات هيدروجين حيث تفتقر هذه السكريات ذرة اكسجين او اكثر مثل ٢-ديوكسي رايبوز (يدل الرقم ٢ على رقم ذرة الكاربون التي فقدت ذرة الاوكسجين)

٣- السكريات الأمينية:

ان استبدال المجموعة الهيدروكسيلية بمجموعة امينية يؤدي الى ظهور نوع جديد من السكريات تسمى بالسكريات الامينية وعلى الرغم من امكانية تصنيعها لكن لا يوجد في الطبيعة الا عدد محدود منها مثل كلوكوز أمين و اسيتايل كلوكوز امين حيث تكون مجموعة الأمين في ذرة الكاربون رقم (٢) .



β-D-glucosamine



β-D-N-acétylglucosamine

٤- الحوامض السكريه:

تنتج من أكسدة ذرة الكربون الألديهايديه الى مجموعة كاربوكسيل أو ذرة الكربون الحاملة للكحول الطرفي

حيث تنتج ثلاثة انواع من الحوامض السكرية عند الاكسدة هي:

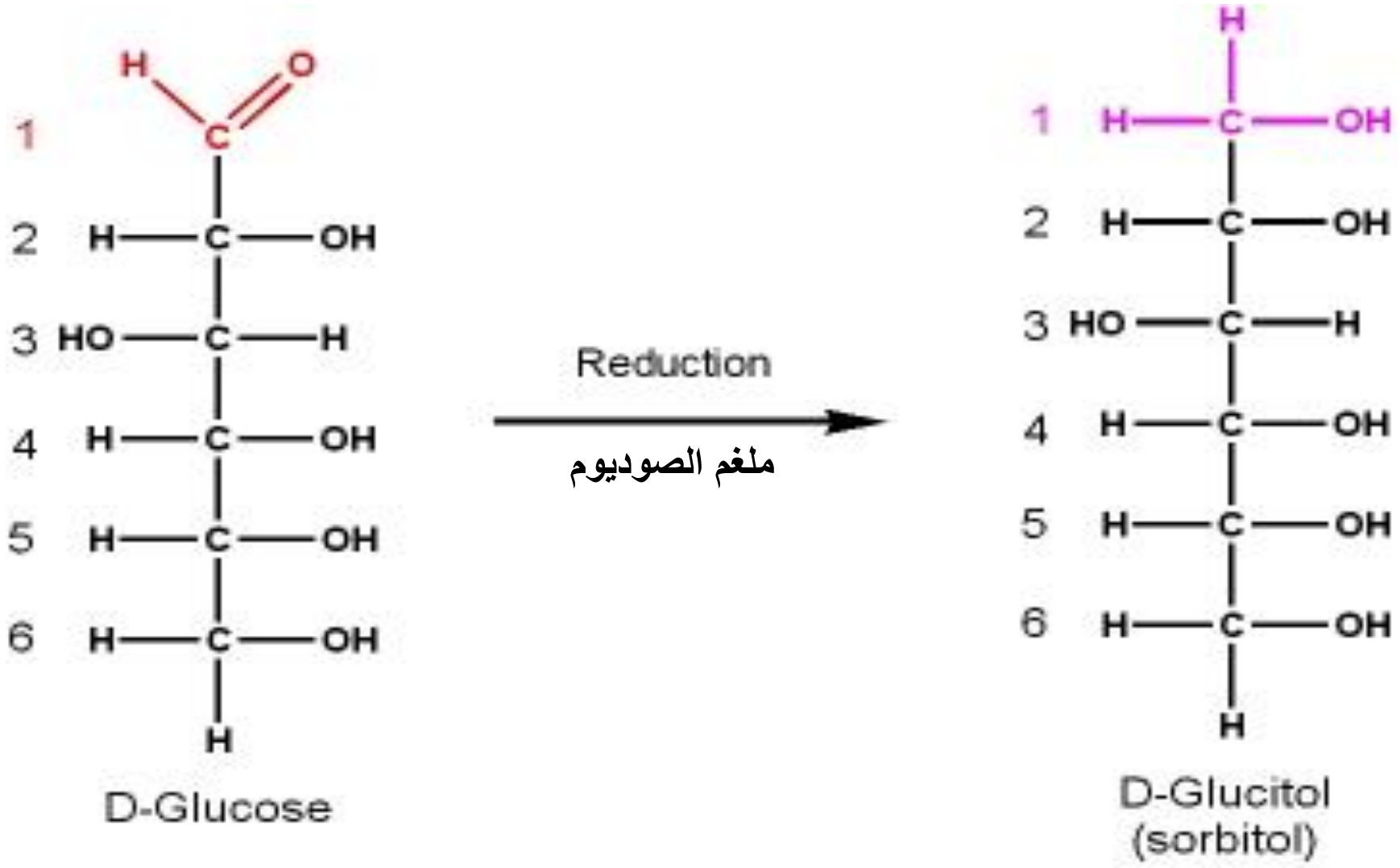
١- يحتوي على مجموعة كاربوكسيل واحدة تستحدث بسبب تأكسد مجموعة الالديهايد

٢- يحتوي مجموعتين كاربوكسيلتين بسبب تأكسد مجموعة الالديهايد والكحول الاولي

٣- ناتج من اكسدة مجموعة الكحول الاولي

٥- سكريات كحوليه:

تنتج من اختزال مجموعة الكربونيل في السكريات الأحاديه تحت ظروف معينه باستخدام ملغم الصوديوم او بالهدرجة تحت ضغط عالي مثل سكر السوربيتول الموضح تركيبه الكيميائي أدناه:

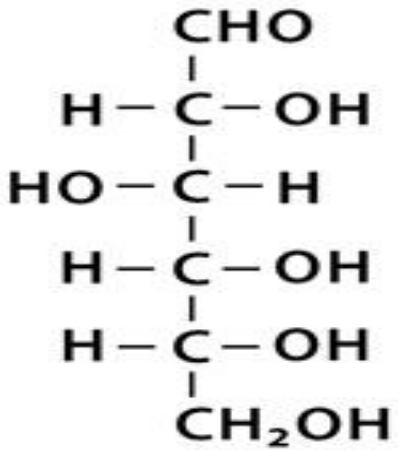


بعض التفاعلات المهمة للسكريات الاحادية:

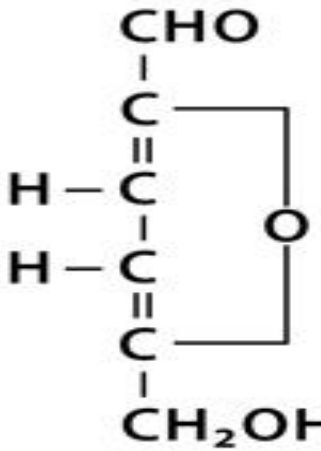
١- تفاعل فقدان الماء:

عند تسخين السكريات الاحادية بشكل عام مع الاحماض المعدنية المركزة تفقد جزيئات الماء لتكون مشتقات الفورفرال وينتج في هذه الحالة المركب هيدروكسي مثيل فورفورال أو فورفورال، حيث يتفاعل الفورفورال مع المركب الفا- نافثول ليعطي لونا" بنفسجيا" ويدعى بكشف مولش وهو كشف عام لوجود الكاربوهيدرات كما يتفاعل الفوفورال مع المركب ريسورسينول ليعطي لونا" أخضر ويسمى بكشف بيال

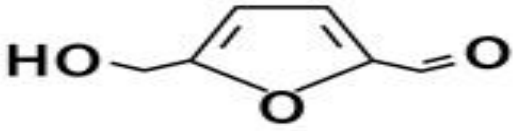
Molisch's Test Reaction



D-Glucose

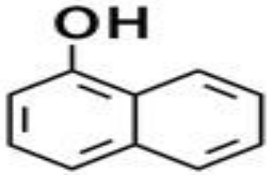


Hydroxymethylfurfural

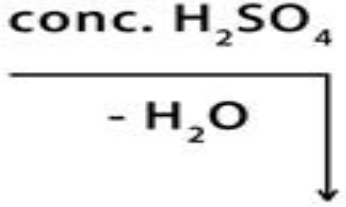


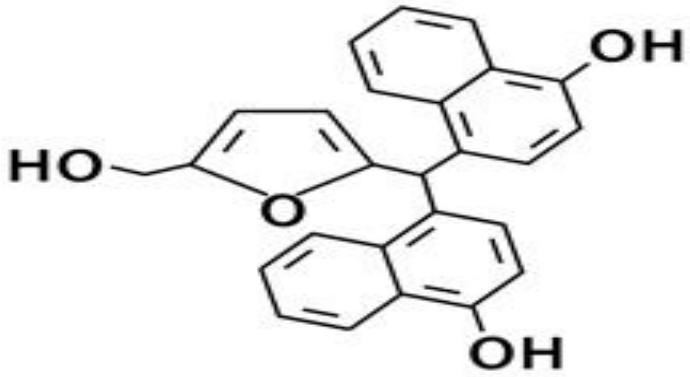
Hydroxymethylfurfural

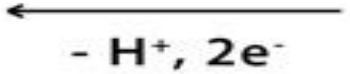
+ 2

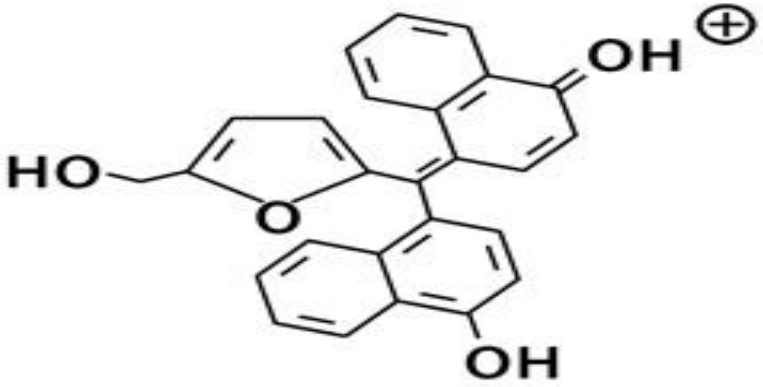


α-Naphthol



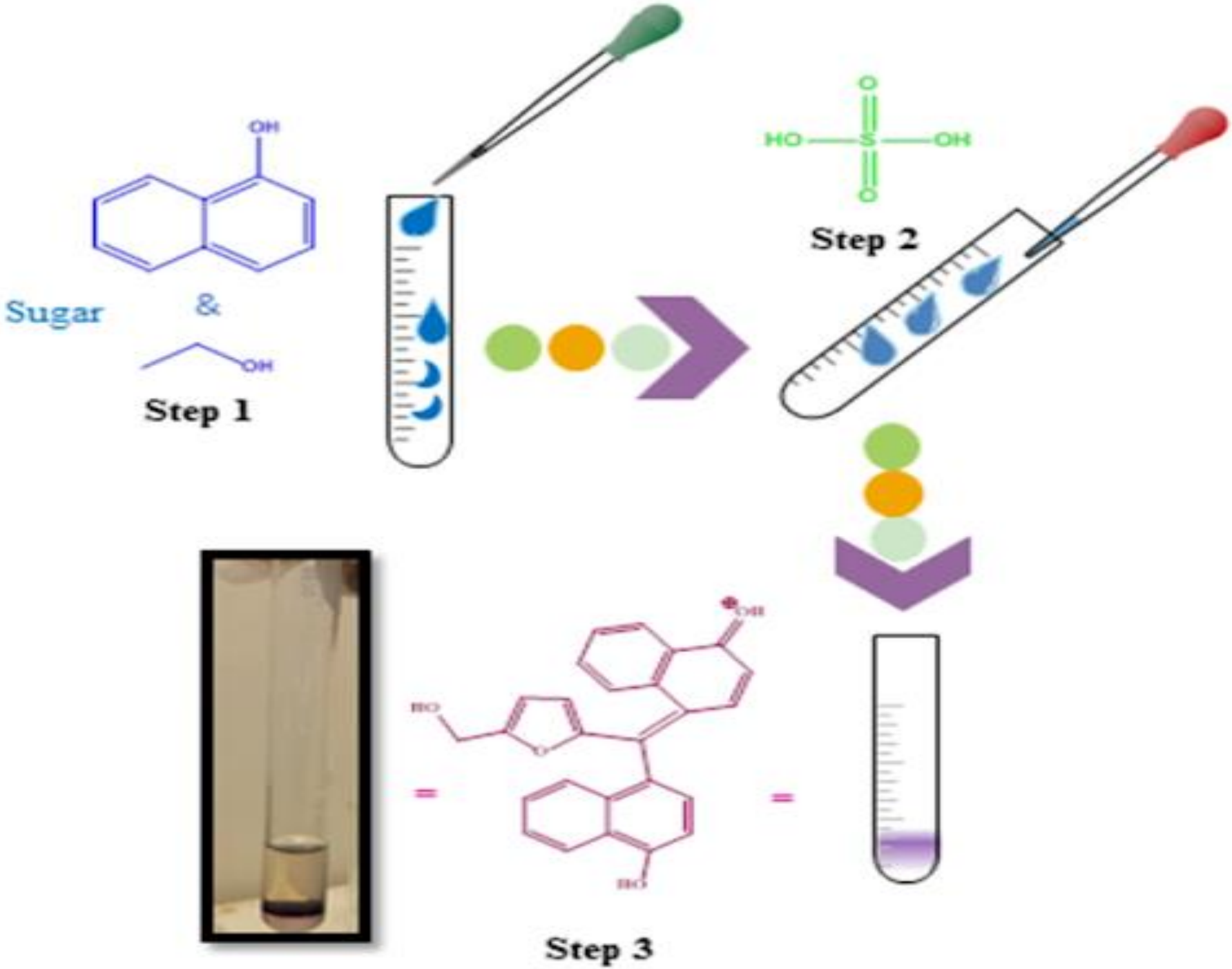




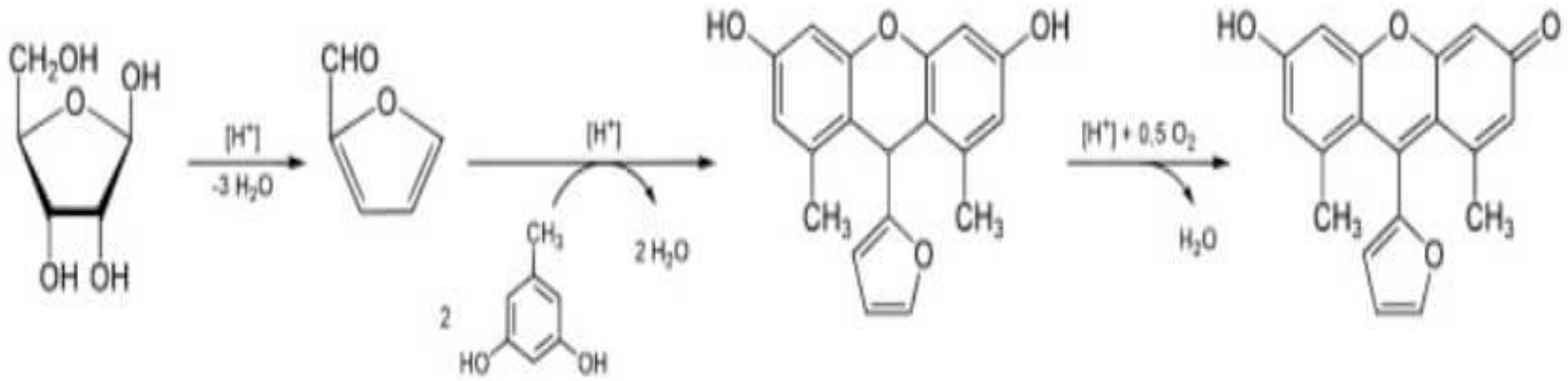


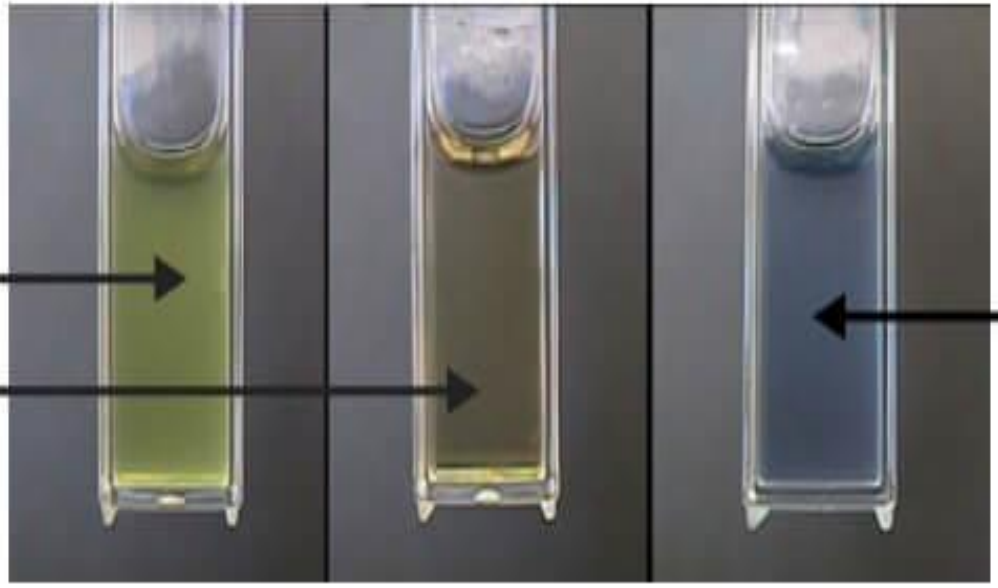
Purple/violet colored complex

ChemistryLearner.com


Sugar
&
Step 1
Step 2
Step 3

Bial's Test- Definition, Principle, Procedure, Result, Uses

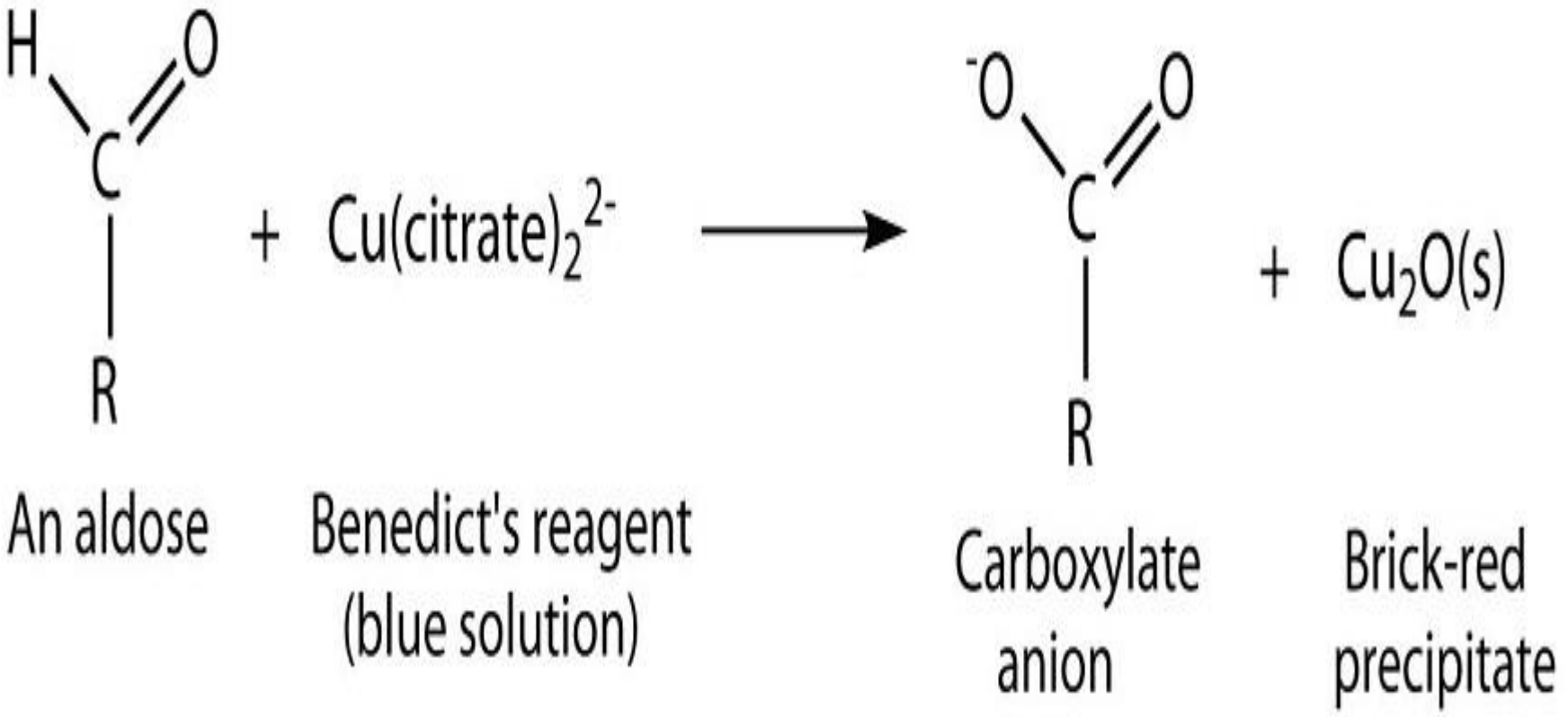




Two negative tests (left, middle) and a positive test (right)

٢- تفاعلات الاكسدة-

ان السكريات الاحادية التي تحتوي مجموعة الديهايد او كيتون حرة تتاكسد في المحاليل - القاعدية بواسطة ايون النحاس او الفضة ويسمى بتفاعل بندكت والذي يستعمل للكشف عن وجود السكريات المختزلة



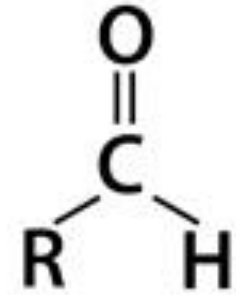
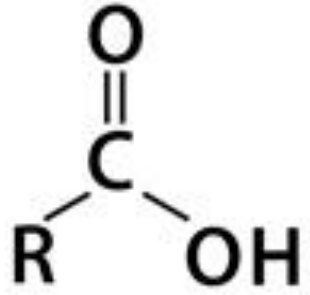
Benedict's Test

A. Preparation of Benedict's Reagent

$CuSO_4.5H_2O$ + Na_2CO_3 + $Na_3C_6H_5O_7$ → **Benedict's Reagent**

Copper sulfate pentahydrate | Sodium carbonate | Sodium citrate

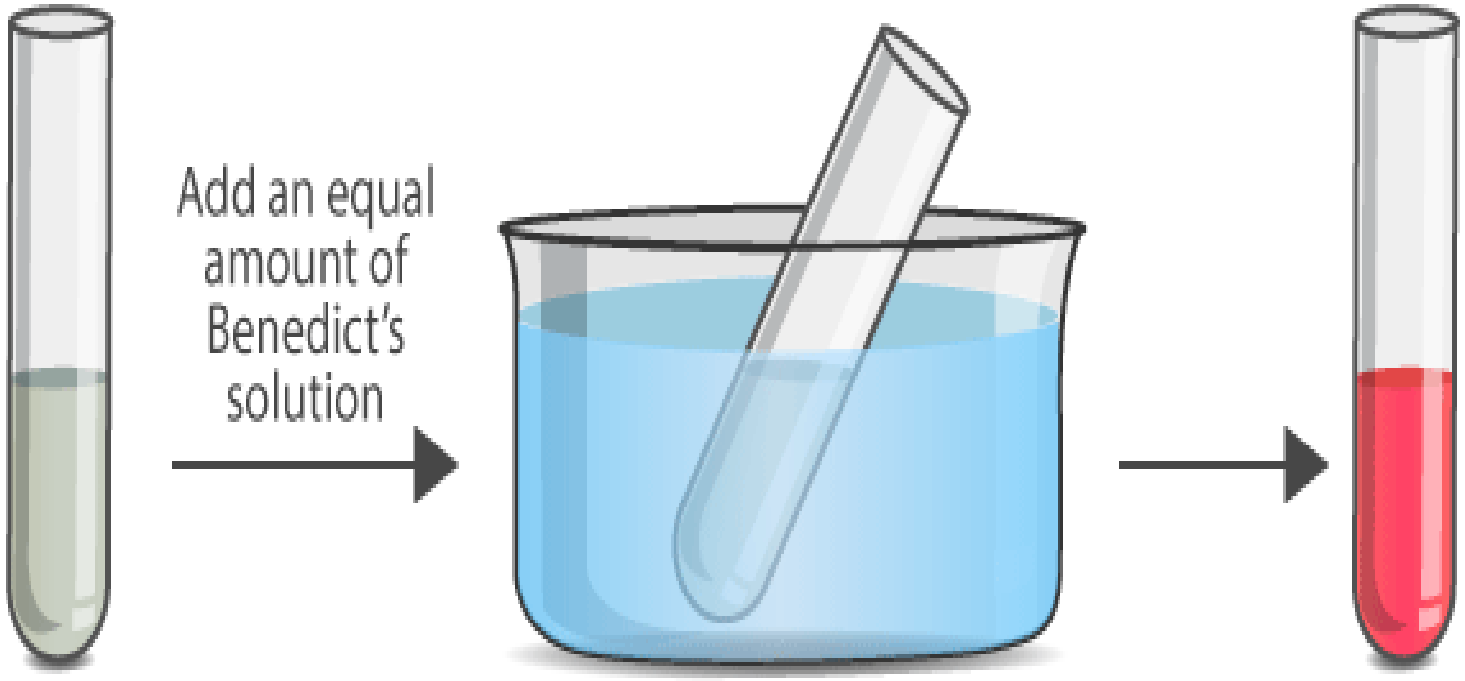
B. Benedict' Test Reaction

Cu^{2+} +  →  + Cu_2O

Cupric ions | Aldehyde | Carboxylic acid | Cuprous oxide (brick-red precipitate)

ChemistryLearner.com

BENEDICT'S TEST



About $2cm^3$ of test solution (e.g. glucose)

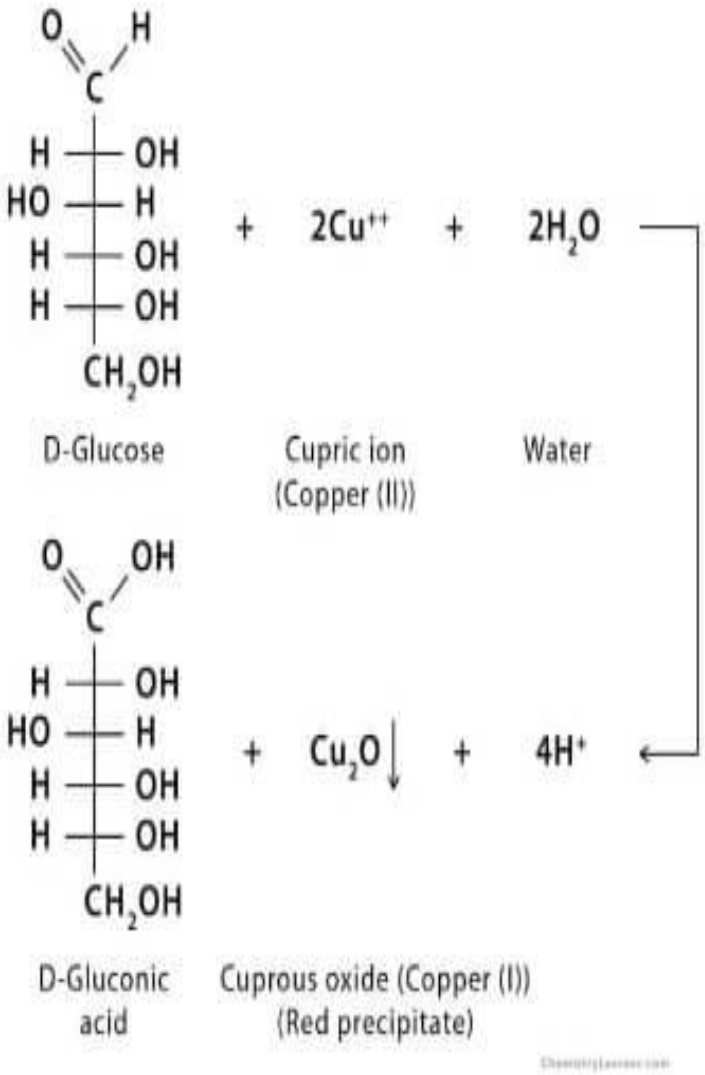
Heat in water bath

Brick-red precipitate

© Byjus.com

Barfoed's Test- Definition, Principle, Procedure, Result, Uses

Barfoed's Test Reaction



Blue Solution

Carbohydrates absent

Red Precipitation

Within few minutes - monosaccharides

After 3 minutes- disaccharides

Seliwanoff's Test- Definition, Principle, Procedure, Result, Uses

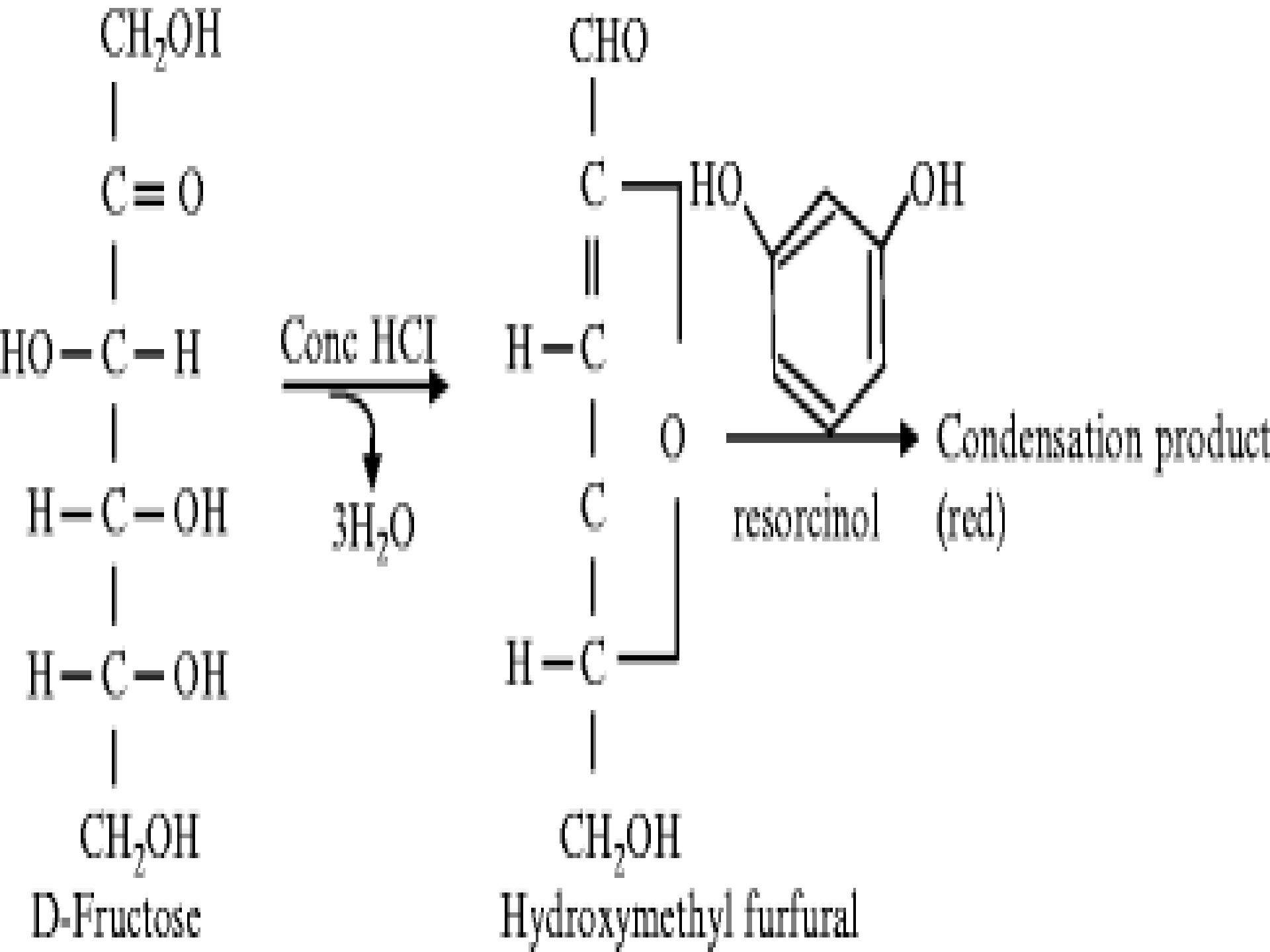
Negative
Seliwanoff's Test

Ketoses Absent

Positive
Seliwanoff's Test

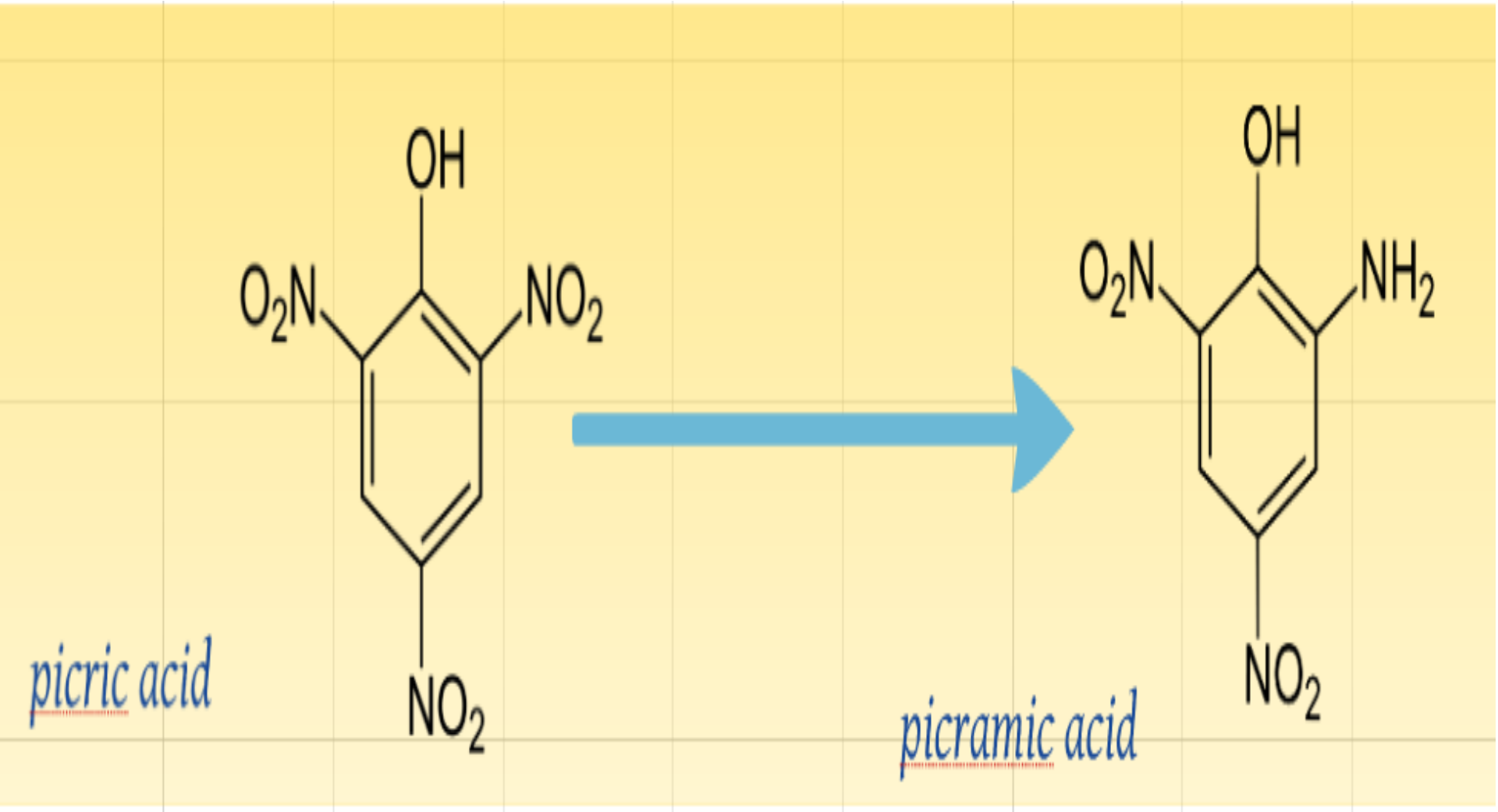
Ketoses Present

cherry red-colored
complex formed


CH2OH
C=O
HO—C—H
H—C—OH
H—C—OH
CH2OH
D-Fructose
Conc HCl
3H2O
CHO
C
HO
OH
H—C
O
C
H—C
CH2OH
Hydroxymethyl furfural
resorcinol
Condensation product
(red)

٣- تفاعل السكريات الاحادية مع حامض البكريك :

جميع السكريات المختزلة لها قابلية اختزال حامض البكريك Picric acid الاصفر وتحويله الى حامض البكراميك البرتقالي المحمر Picramic acid:



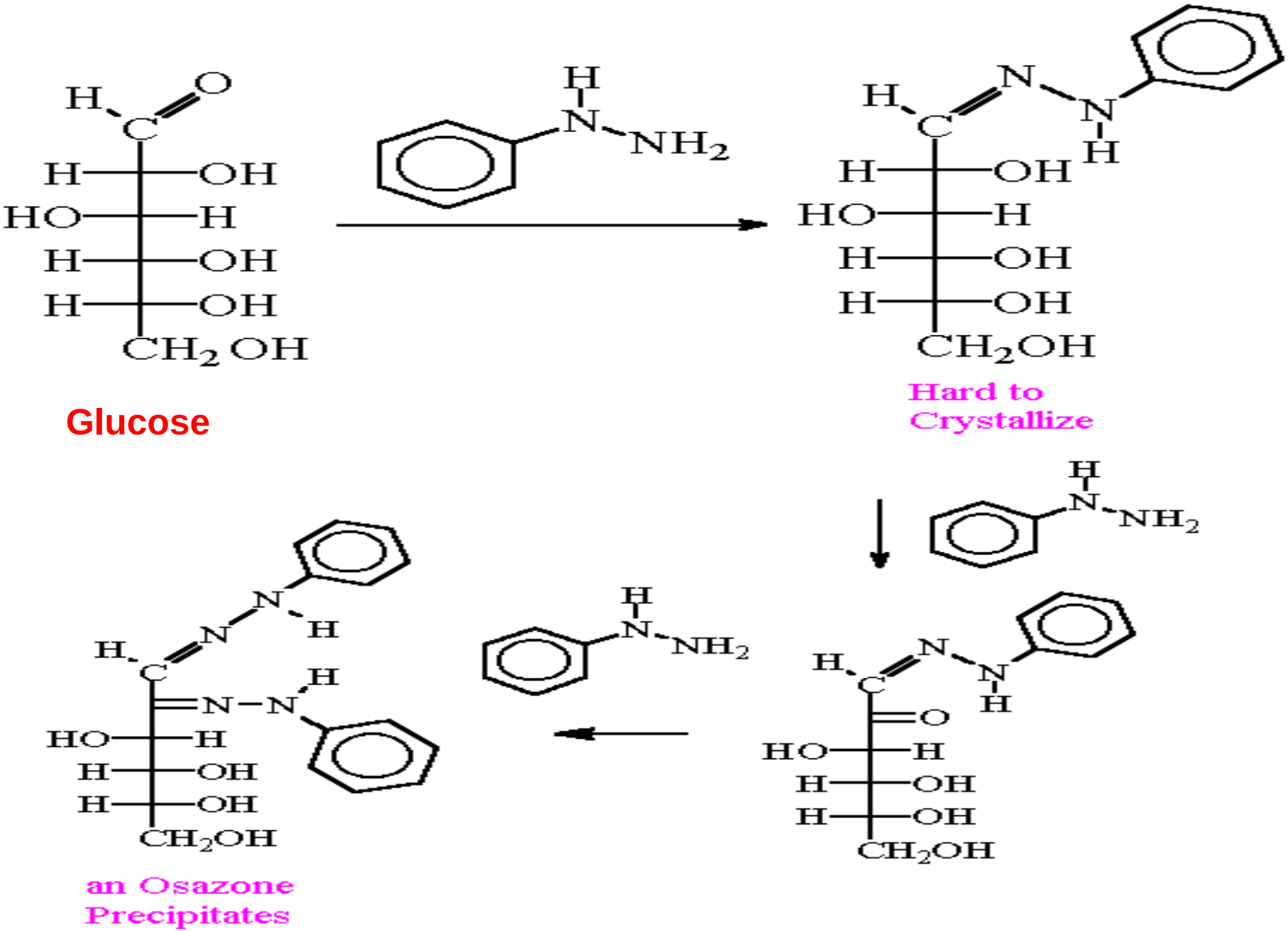
٤- تكوين الاوسازون:

تتفاعل السكريات الاحادية مع زيادة من مشتقات فنيل هيدرازين لتعطي مركبات فينايل اوسازون الصفراء وهي مركبات سهلة التبلور ولها درجات انصهار عالية واشكال بلورية مميزة اعتمادا" على نوع السكر الاحادي وتتكون كل منها بسرع محددة ومختلفة.

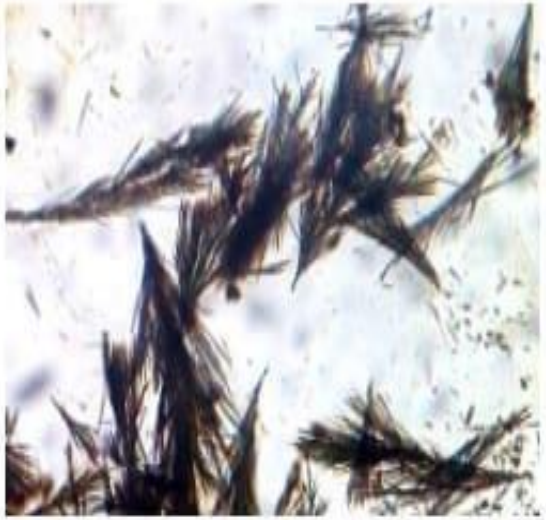
ان مثل هذه الصفات جعلت بالامكان استعمال الاوسازون كمشتقات لغرض تشخيص الكاربوهيدرات لكنه في الوقت الحاضر تستخدم الطرق الفيزياوية الحديثة لأغراض التشخيص ومنها استخدام تقنية الرنين النووي المغناطيسي وكروموتوغرافيا الغاز-السائل لمركبات كاربوهيدراتية معينة.

ويوضح المخطط التالي ميكانيكية تفاعل ثلاث جزيئات من الفنيل هيدرازين الى السكر الاحادي الكلوكوز للحصول على بلورات صفراء لراسب الاوسازون.

Reactions with Phenylhydrazine

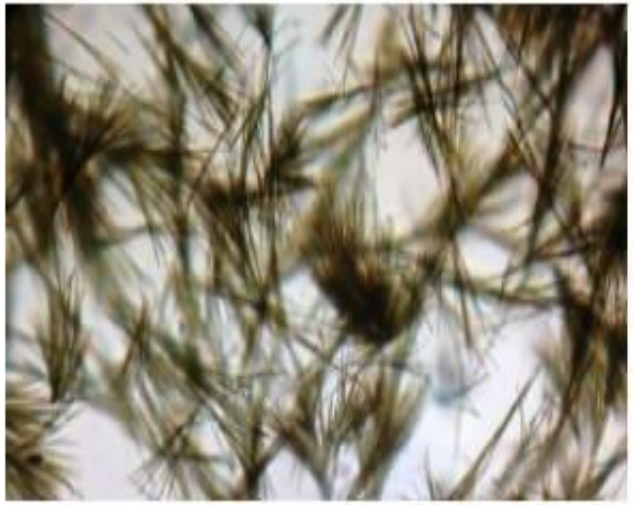


Osazone Test- Definition, Principle, Procedure, Result, Uses



Needle shaped crystals (Glucose)

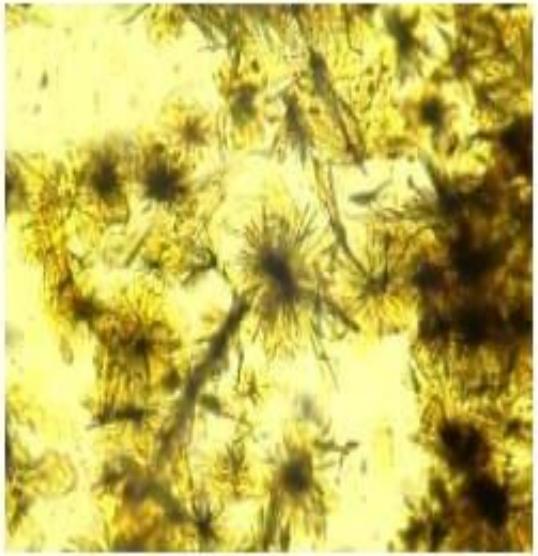
Needle shaped crystals (Fructose)



Needle shaped crystals (Mannose)

Balls with thorny edge shaped crystals (Galactose)

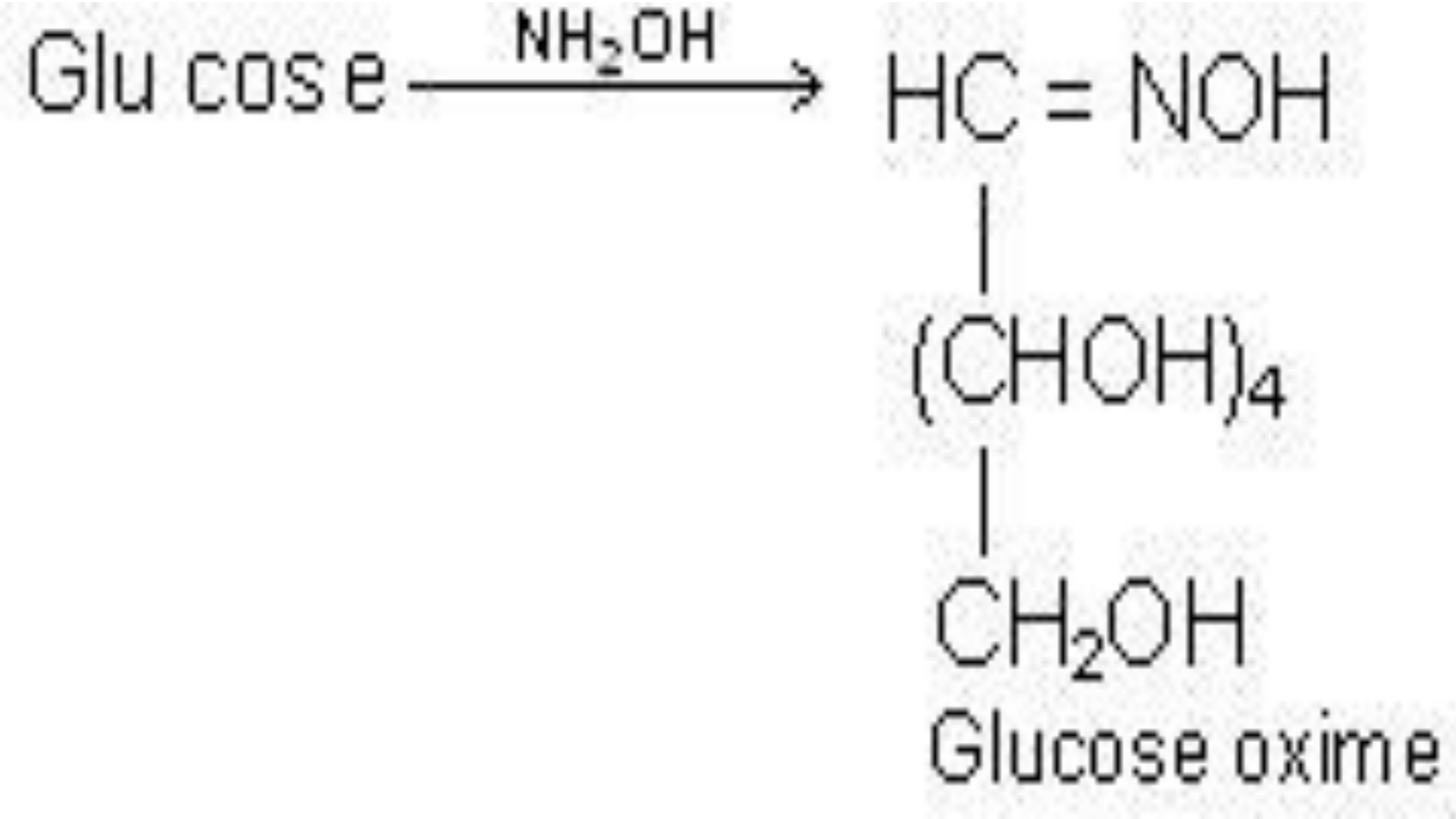
Fine-long needle shaped crystals (Xylose)



Sun flower shaped crystals (Maltose)

ه- تفاعل السكريات الاحادية مع هيدروكسيل امين:

يتفاعل الهيدروكسيل امين NH_2OH مع مجموعة الكاربونيل في الكلوكوز والفركتوز مكونا" الاوكزيم Oxime :



٦- تأثير القواعد المعتدلة والضعيفة على السكريات الاحادية:

عند تعرض السكريات الاحادية الى قواعد معتدلة او ضعيفة مثل $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ المشبع او قاعدة قوية خفيفة بدرجة حرارة الغرفة ولفترة زمنية معينة تحدث عملية Enolization (وهي عملية انتقال ذرة هيدروجين من ذرة كاربون رقم ٢ الى ذرة الاوكسجين في مجموعة الكاربونيل في ذرة الكاربون رقم ١ مكونة مجموعة هيدروكسيل في ذرة كاربون رقم ١ واصرة مزدوجة بين ذرة كاربون رقم ١ و ٢ ويسمى هذا المركب enediol) ونظرا" لكون العملية تحصل بين ذرة كاربون رقم ١ و ٢ وعليه فالسكريات التي تختلف في ذرة كاربون ١ و ٢ وتتشابه في باقي ذرات الكاربون مثل الكلوكوز والمالتوز والفركتوز سوف تعطي خليط من هذه السكريات عند تفاعل اي منها مع قاعدة مخففة.

٧- تأثير القواعد القوية على السكريات الاحادية:

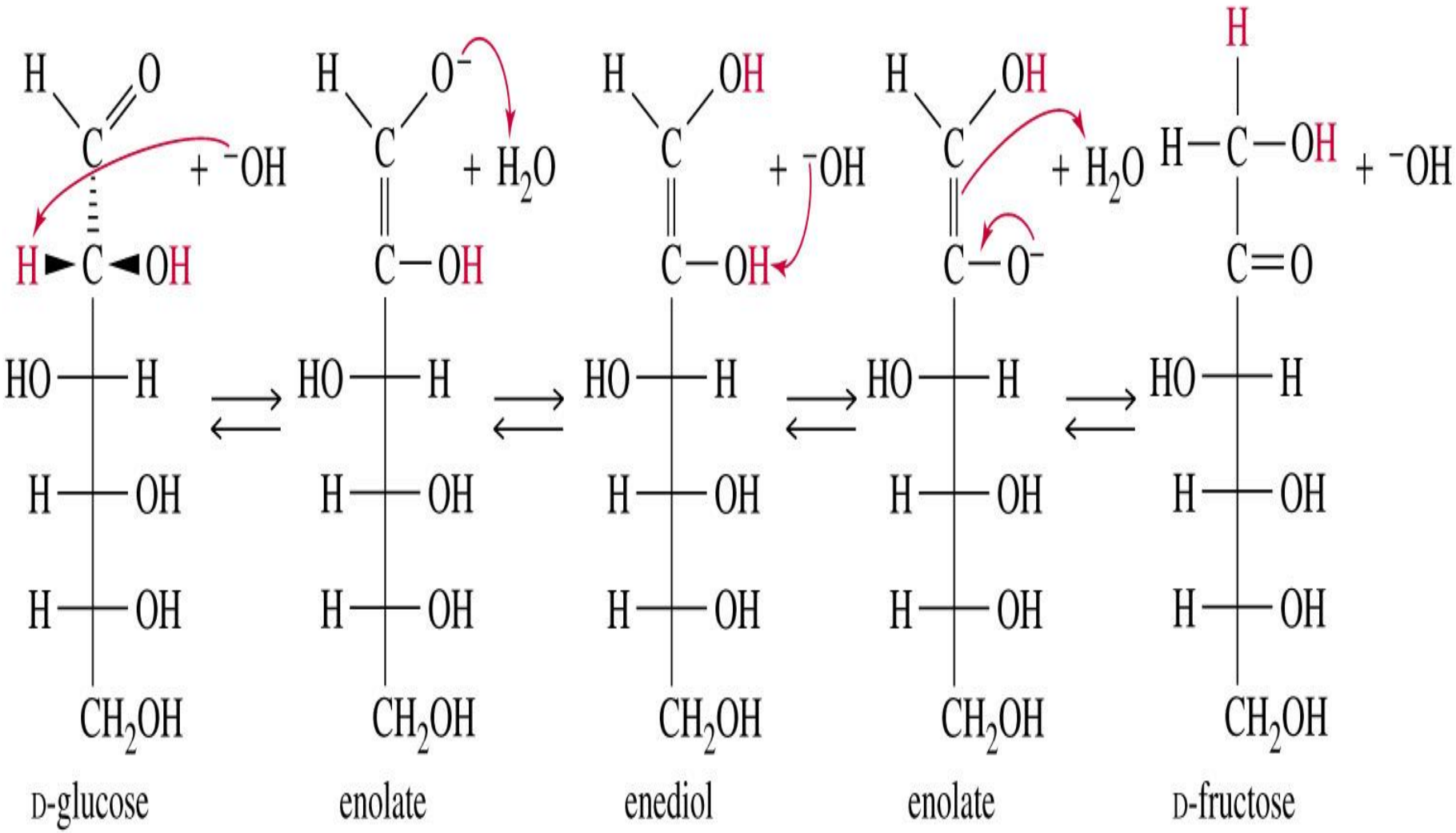
عند تعرض السكريات الاحادية لقواعد قوية مثل هيدروكسيد الصوديوم وهيدروكسيد البوتاسيوم بتركيز اعلى من ٠,٥ نورمالي مع التسخين لفترة طويلة يؤدي الى تكون عدد من الاينولات بحيث تنتقل الاصرة المزدوجة على طول السلسلة حيث تتكون مركبات قلقة ويتفكك المركب الى مركبات تحتوي ذرتين او ثلاث ذرات او اربع ذرات كاربون ويسمى الخليط القهوائي بـ (الكراميل)

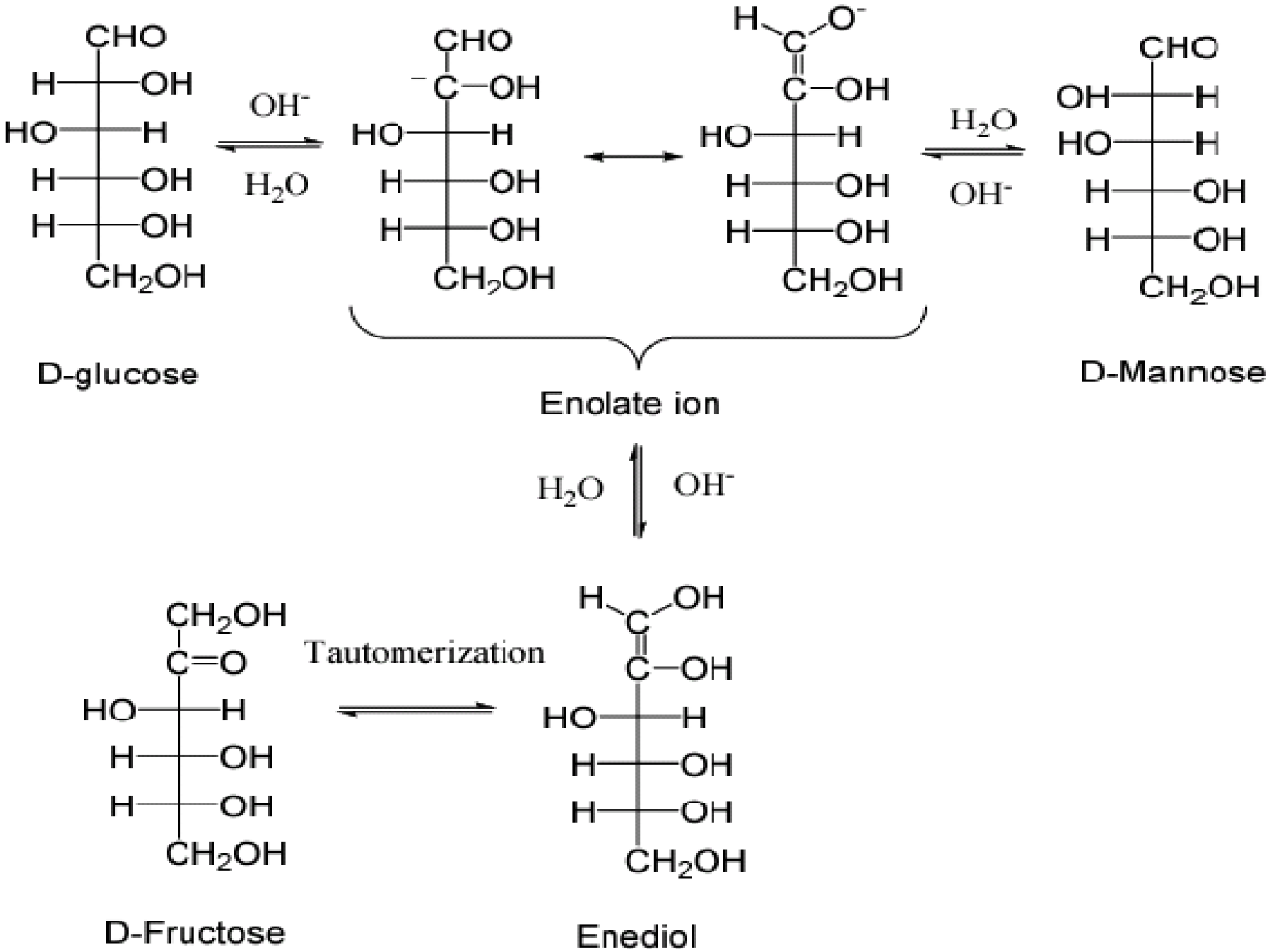
Step 1: Remove the α proton

Step 2: Reprotonate on O

Step 3: Deprotonate the O on C2

Step 4: Reprotonate on C1




D-glucose
Enolate ion
D-Mannose
D-Fructose
Tautomerization
Enediol

٨- تأثير العوامل المؤكسدة على السكريات الاحادية:

عند تعرض السكريات الاحادية الى عامل مؤكسد، نحصل على نواتج تختلف باختلاف العامل المؤكسد (نوعه وشدته) بالاضافة الى ظروف عملية الاكسدة ويمكن اجمال نواتج الاكسدة بما يلي

١- حوامض الدونية:

عند الاكسدة بعامل مؤكسد ضعيف او معتدل مثل ماء البروم في محيط حامضي او معتدل، حيث تتاكسد مجموعة الالديهايد فقط الى مجموعة كاربوكسيل ولا تتاكسد الكاربونيل الكيتونية اي ان هذا التفاعل خاص بالسكريات الالديهايدية

$$\text{HOBr oxidation} \Longrightarrow HOCH_2(CHOH)_nCO_2H \quad \text{(aldonic acid)}$$

٢- حوامض الدارية:

نحصل على هذه الحوامض التي هي ثنائية الكاربوكسيل عند تعرض السكر الالديهايدي فقط لعامل مؤكسد قوي مثل حامض النتريك المركز حيث تتاكسد كلا من مجموعة الالديهايد ومجموعة الكحول الاولية الى كاربوكسيل

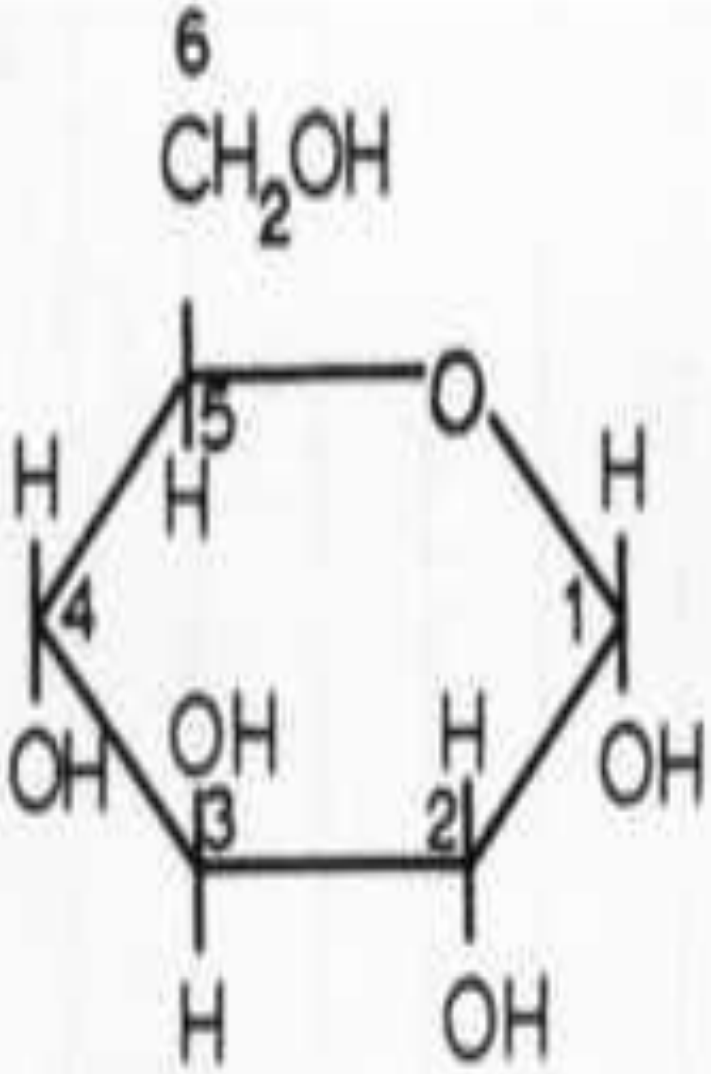
$$HNO_3 \text{ oxidation} \Longrightarrow HO_2C(CHOH)_n CO_2H \quad \text{(aldaric acid)}$$

٣- الاحماض اليورونية:

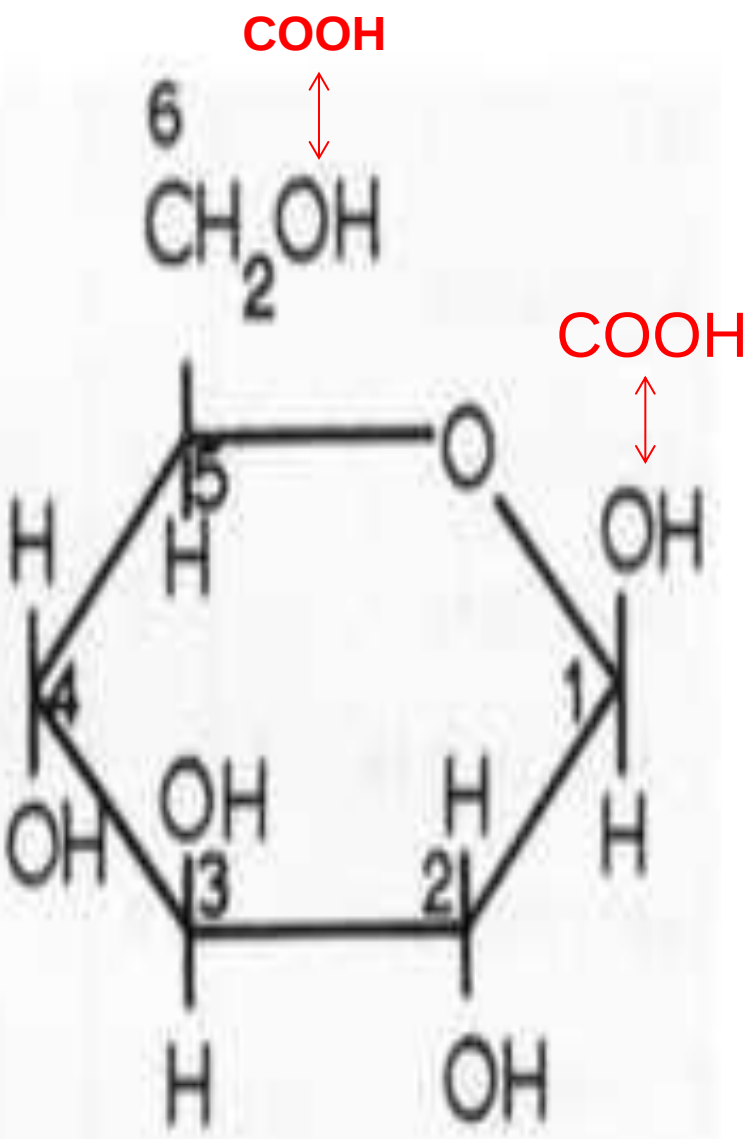
عند اكسدة السكريات الالديهايدية بوجود عامل مؤكسد تتحول مجموعة الكحول الاولية في ذرة كاربون رقم ٦ الى مجموعة كاربوكسيل دون اكسدة الالديهايد (الكاربونيل) بوقايتها عن طريق تحويلها الى كلايكوسيد.

٤- مركبات كاربونيل مختلفة اقصر:

عند معاملة السكريات مع حامض Periodic acid (HIO_4) فان الاواصر التي تربط مجاميع البيريوديك هيدروكسيل على ذرات الكاربون ٢ و ٣ او ٣ و ٤ ، تحصل فيها عملية تكسر تأكسدي للسكر



ALPHA-GLUCOSE



BETA-GLUCOSE

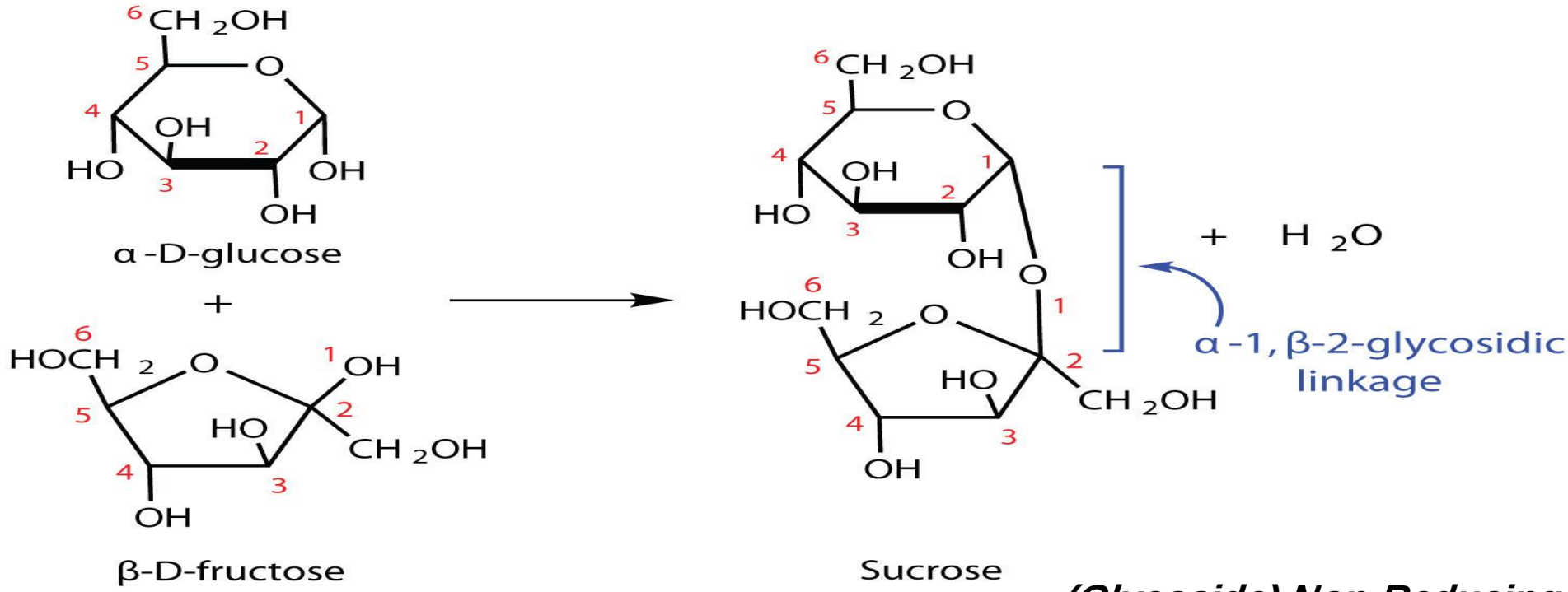
٩- تكوين الكلايكوسيدات :

الكلايكوسيدات هي مركبات سكرية مشتقة متصلة باصرة ايثرية في ذرة كاربون رقم (١) للالدوزات وذرة كاربون رقم (٢) للكيتوزات مع مجموعة اخرى كاربوهيدراتية او غير كاربوهيدراتية تسمى بالاكليكون

وتنتج الكلايكوسيدات من تفاعل السكر الاحادي مع الكحول المثيلي (العملية هي تكوين الكلايكوسيد، مثيلة او ايثرة) وهو عبارة عن اسيتال (يعتبر غير مختزل):

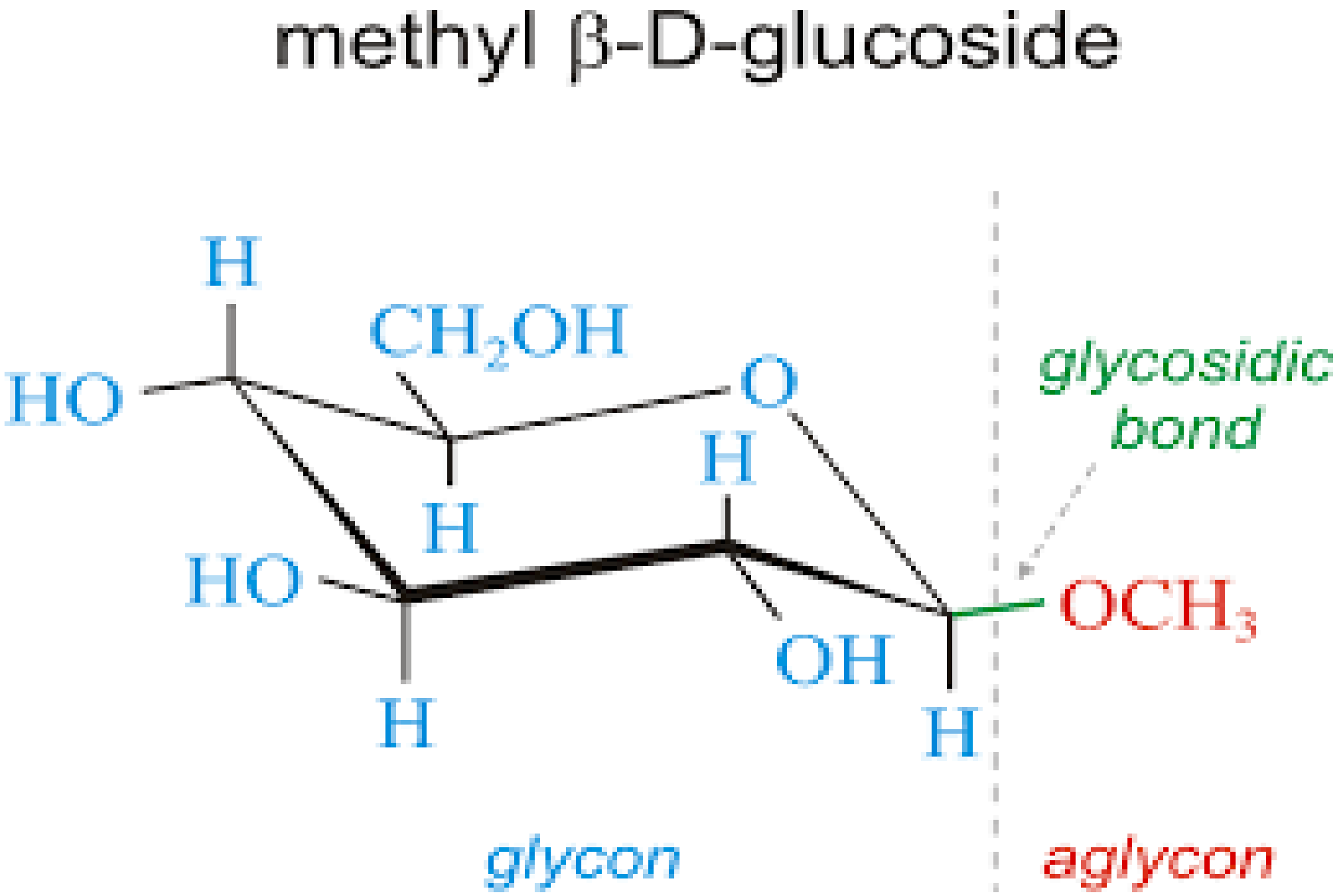
(سكر – اوكسجين – سكر) يسمى كلايكوسيد Glycoside

(سكر – اوكسجين – جزيئة غير سكري) يسمى اكليكون Aglycone



(Glycoside) Non-Reducing

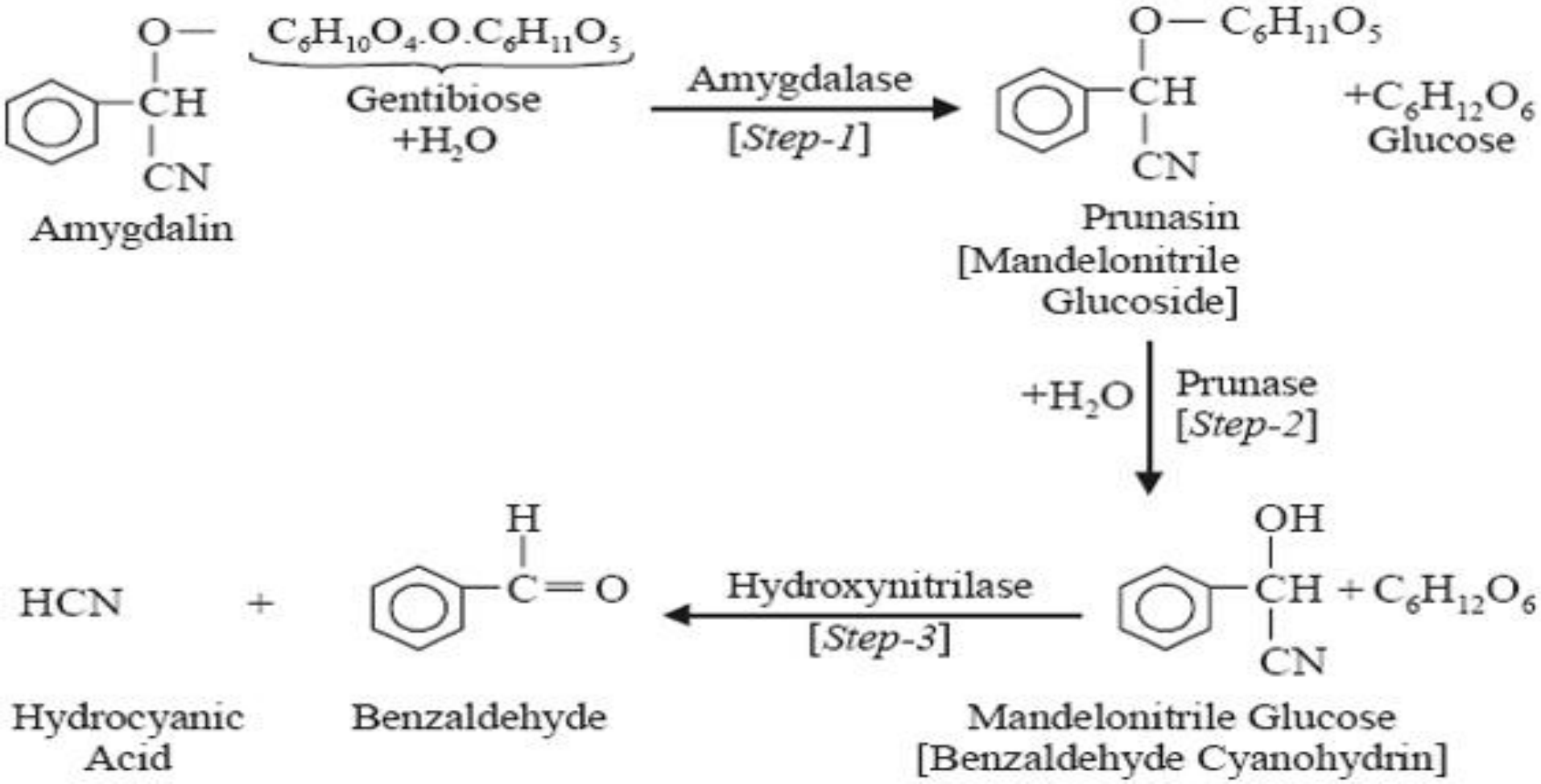
Aglycon Non-Reducing



للكلايكوسيدات اهمية طبية فهي تحضر من بعض النباتات مثل الديجيتوكسين لمعالجة بعض امراض القلب والذي يتكون من (الكلوكوز والكلاكتوز والديجوكسين Digitoxigenin)

لزيادة قوة تقلص عضلة القلب. ومن اهم العقاقير الكلايكوسيدية هو Amygdalin حيث يوجد في اللوز المر كما ان تناول كمية كبيرة منه يؤدي الى تسمم الجسم نتيجة تحرر حامض السيانيد HCN .

Amygdalin = (G – O – G) + HCN + benzaldehyde



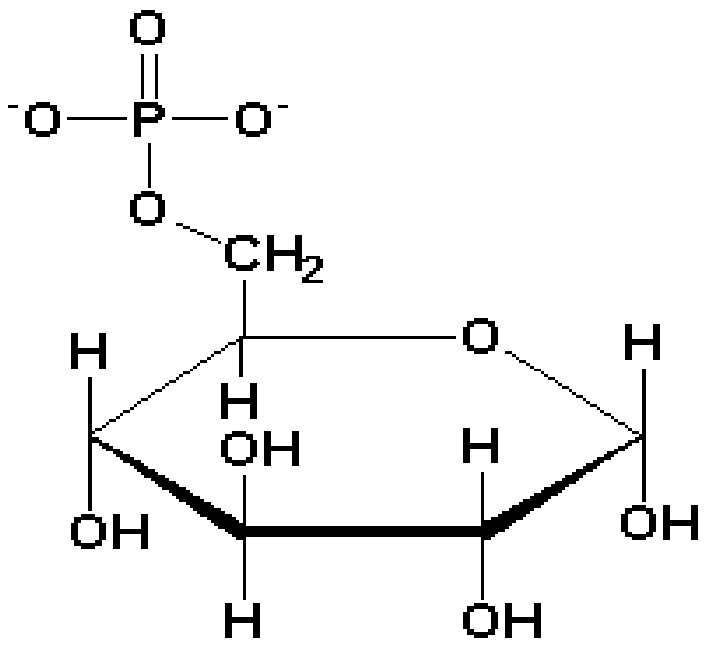
١٠ – استرات حامض الفسفوريك:

تحتل استرات حامض الفسفوريك اهمية كبيرة في الكيمياء الحياتية ضمن الاسترات السكرية بسبب وجودها ضمن السكريات الثلاثية الى السكريات السباعية وكذلك السكريات المشتقة مثل الحوامض والكحولات السكرية. وتكمن اهمية استرات حامض الفسفوريك في ان فسفرة كل السكريات تمثل مرحلة او خطوة اولية في عملية تمثيلها الغذائي (الايض). حيث يتحول الكلوكوز الى (د – كلوكوز – ٦ – فوسفات) الذي يمكن ان يتحول لاحقا" الى:

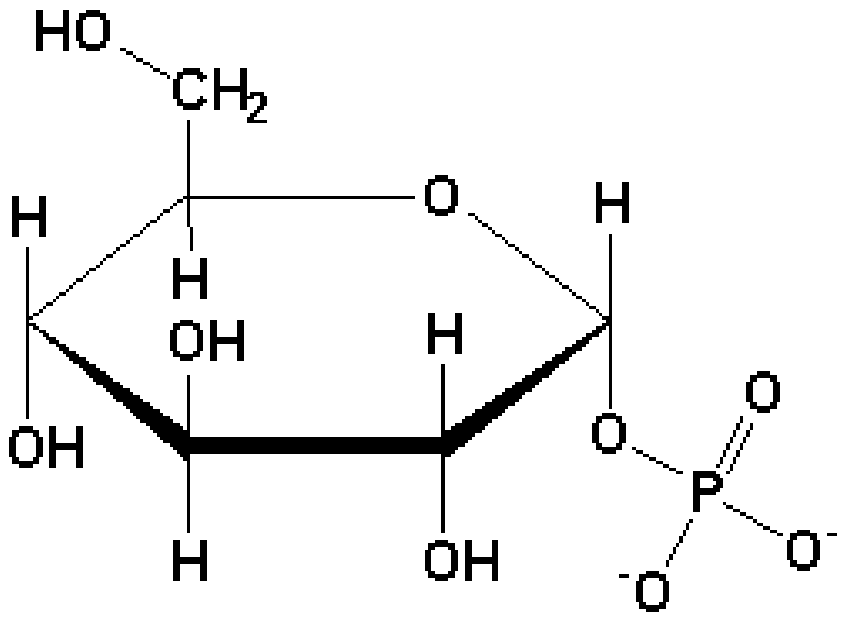
١- فركتوز – ٦ – فوسفات (الذي يمكن ان يعاني فسفرة اضافية ليتحول الى فركتوز – ١ ، ٦ – ثنائي الفوسفات).

٢- د – كلوكوز – ١ – فوسفات

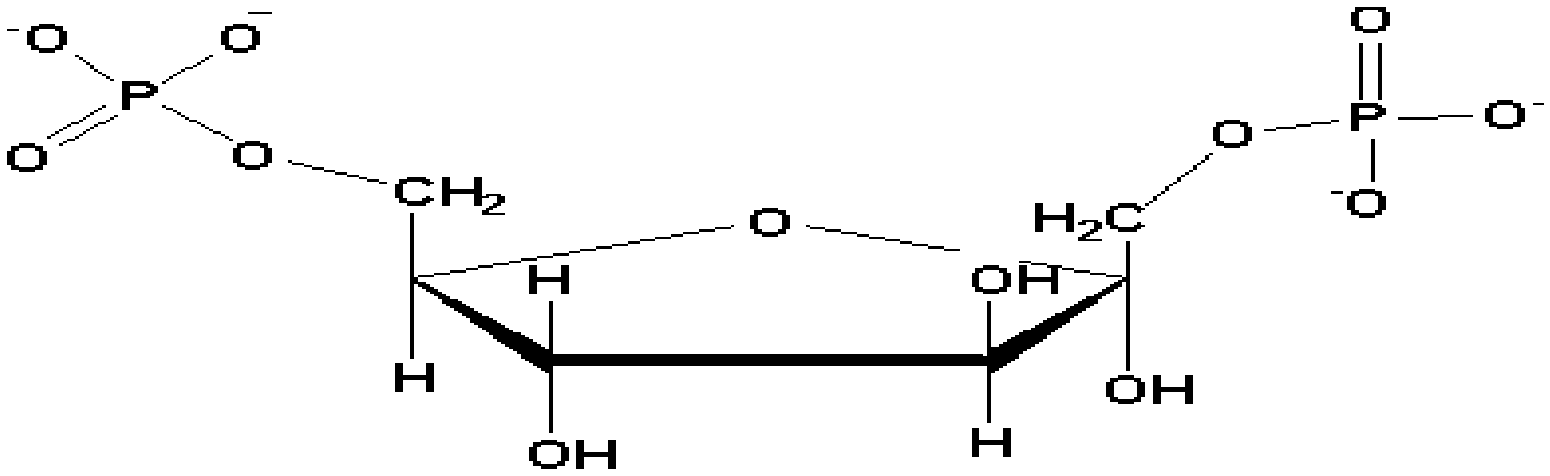
ويمكن تسمية استرات حامض الفسفوريك بالسكريات الفوسفاتية وهي نواتج وسطية في عملية تمثيل السكريات الاحادية لتوليد الطاقة التي يحتاجها الجسم في العمليات الحياتية، حيث يتحول د- كلوكوز الى د-كلوكوز -٦-فوسفات بوجود انزيم هيكسوكينيس Hexokinase في الجسم.



Glucose-6-Phosphate (G6P)



Glucose-1-phosphate



Fructose-1,6-bisphosphate

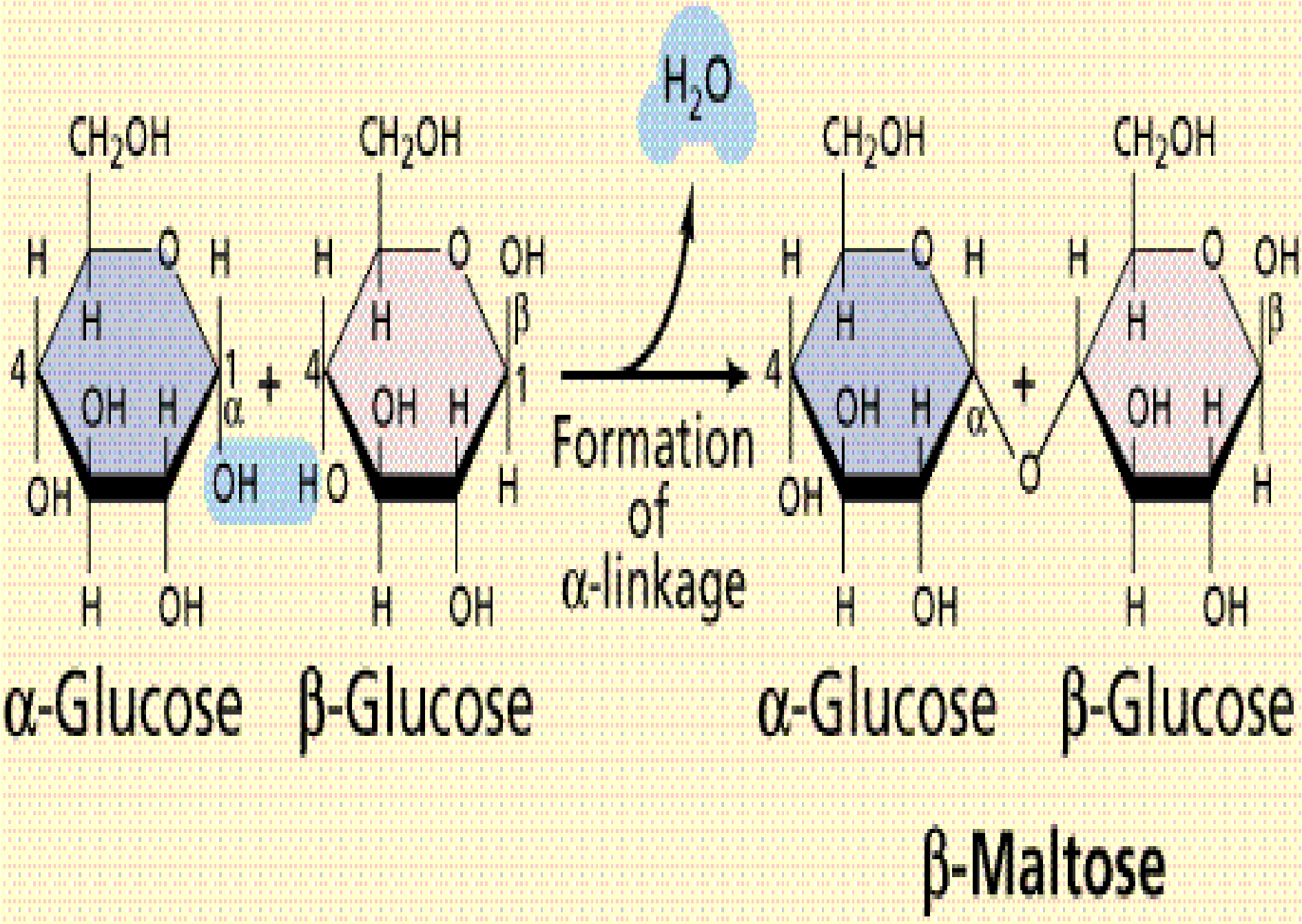
٢ـ السكريات قليلة الوحدات:

وتتالف من اتحاد السكريات الاحادية المرتبطة فيما بينها برباط اوكسجيني او جسور اوكسجينية اعتمادا على عدد السكريات الاحادية المرتبطة وعدد جزيئات الماء المفقودة، حيث تتضمن مجموعة كبيرة ومهمة من الكاربوهيدرات التي قد توجد بصورة حرة في الطبيعة او متحدة مع مواد اخرى ويشكل سكر السكروز واللاكتوز اهم السكريات المعدودة الموجودة في الطبيعة.

الاصرة الاوكسيجينية :

تنشأ الاصرة الاوكسيجينية بين اي سكرين احاديين بمشاركة مجموعة هيدروكسيلية من ذرة الكاربون المختزلة من احد السكرين مع اي مجموعة هيدروكسيلية من السكر الاحادي الاخر مع فقدان جزيئة ماء. وقد تنشأ الاصرة الاوكسيجينية بين مجموعتين هيدروكسيلتين تعودان الى ذرتين من الكاربون مختزلتين ليتكون نتيجة ذلك سكر ثنائي غير مختزل.

وبسبب الشكل الثلاثي الأبعاد للسكريات الاحاديه فان الرابطه الاوكسجينية ممكن ان تعمل عند اي من الزاويتين تسمى ألفا و بيتا ، كما موضح في المثال التالي:


H2O
CH2OH
Formation of α-linkage
α-Glucose
β-Glucose
α-Glucose
β-Glucose
β-Maltose

وتقسم السكريات القليلة الوحدات الى:

أ- السكريات الثنائية:

تتالف السكريات الثنائية من جزيئتين متشابهتين او مختلفتين من السكريات الاحادية ترتبطان فيما بينها برباط اوكسجيني وقد تكون مختزلة كما في اللاكتوز والمالتوز او غير مختزلة كما في السكروز.

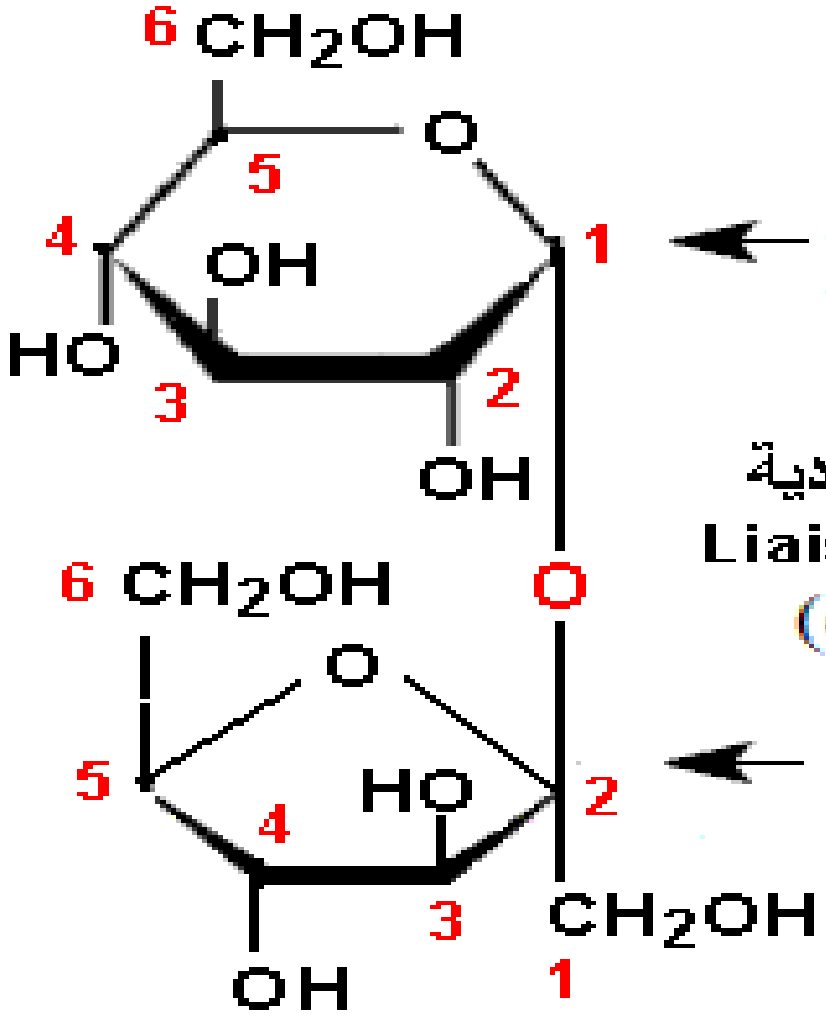
وتتشابه خصائص السكريات الثنائية مع الاحادية حيث تختزل محاليل املاح النحاس القاعدية (مثل محلول بندكت) وتتمتع بظاهرة تغير التدوير الضوئي اضافة الى تفاعلها مع الفنيل هيدرازين لانتاج الاوسازون ومع ذلك فان هناك فرقا اساسيا بين السكرين يتمثل في عدم امكانية السكريات الثنائية المختزلة من اختزال خلات النحاس في المحيط المتعادل او القليل الحامضية (تفاعل بارفويد) في وقت قصير كما تفعل السكريات الاحادية وتتجزأ السكريات الثنائية الى سكرين احاديين بمساعدة الانزيمات او الحوامض.

ومن الامثلة على السكريات الثنائية:

١- السكروز:

ويدعى بسكر القصب وهو السكر الاعتيادي المستعمل في الاغراض المنزلية ويكون موجودا في نباتات متعددة منها نبات البنجر وسكر القصب. ويتكون السكروز من ارتباط جزيئة واحدة من الكلوكوز وجزيئة واحدة من الفركتوز بطريقة تتضمن ارتباط المجاميع المختزلة في كل من السكرين الاحاديين المرتبطين حيث ترتبط ذرة الكاربون رقم (١) من الكلوكوز مع ذرة كاربون رقم (٢) للفركتوز بواسطة رباط اوكسجيني ينتج عند فقدان جزيئة ماء.

ان تجزأ السكروز بواسطة الحوامض او انزيم الانفرينز يتضمن تحول الفركتوز من الشكل الخماسي فيورانوز الى الشكل السداسي بيرانوز لتتحول تبعا لذلك درجة التدوير الضوئي من الموجب الى السالب، ويعتبر سكر السكروز غير مختزل (لماذا)؟ ويوضح الشكل التالي التركيب الكيميائي لسكر السكروز:



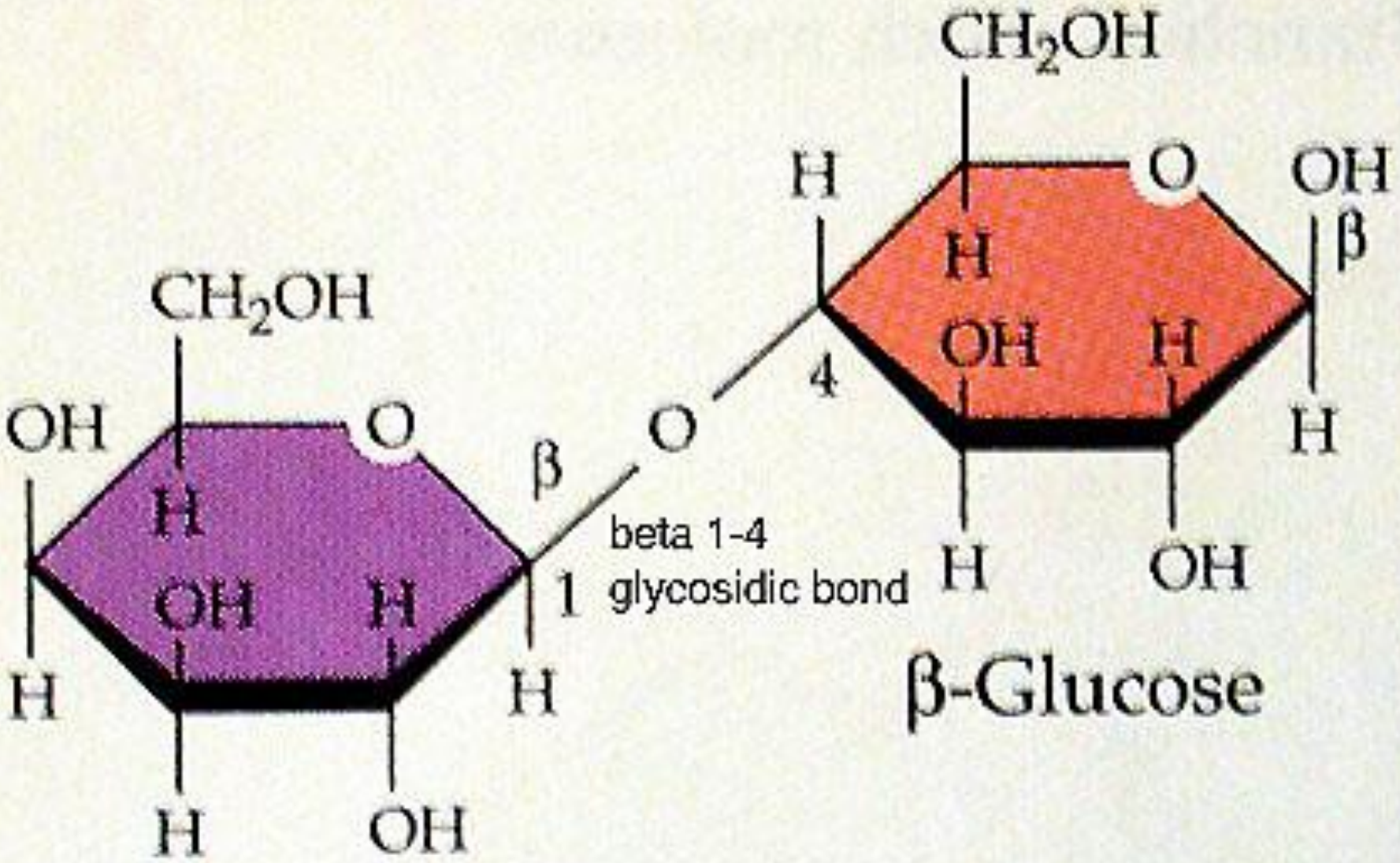
كليـــكوز
α D-glucose

رابطـــة كليكوزيدية
Liaison glycosidique
(α 1 → β 2)

فريكـــتوز
β D-Fructose

D-glucopyranosido (α 1 → β 2) D-fructofuranoside
(= Glc (α 1 → β 2) Fru)

سكـــر القصب (سكروز ، Saccharose)


CH2OH
H
O
OH
β
H
4
OH
H
H
H
OH
CH2OH
OH
O
β
O
H
beta 1-4
glycosidic bond
OH
H
1
H
H
H
OH
β-Glucose
β-Galactose

Lactose

٢- اللاكتوز:

يوجد في الحليب (يحضر في غدد الحيوانات اللبنية من سكر الكلوكوز الموجود في الدم) وعند تميؤ سكر اللاكتوز حامضيا او بمساعدة انزيم اللاكتيز فانه ينتج جزيئة واحدة من الكلوكوز والكلاكتوز ويعتبر اللاكتوز من السكريات المختزلة لان الكلوكوز الذي يكون على شكل بيرانوز يرتبط من خلال ذرته الرابعة بجسر اوكسجيني الى النهاية المختزلة في الكلاكتوز الذي يتخذ ايضا شكل البيرانوز وبذلك يبقى المركب محتفظا بالنهاية المختزلة في جزيئة الكلوكوز وبخلاف السكروز فانه يمكن كتابة اللاكتوز على شكل الفا او بيتا اعتمادا على موقع المجموعة الهيدروكسيلية في النهاية المختزلة ويوضح الشكل اعلاه التركيب الكيميائي لسكر اللاكتوز.

٣- المالتوز:

يتالف من جزيئتين من الكلوكوز (ترتبط ذرة الكاربون رقم ١ في احدهما مع المجموعة المختزلة في ذرة الكاربون رقم ٤ في الجزيئة الثانية) مكونة سكرا مختزلا ويمكن الحصول على المالتوز في داخل الجسم الحيواني نتيجة تجزؤ النشاء اثناء عملية الهضم وكما في سكر اللاكتوز يتواجد المالتوز على شكلين الفا وبيتا اعتمادا على موقع المجموعة الهيدروكسيلية المختزلة، ويوضح المثال في الاصرة الاوكسجينية التركيب الكيميائي لسكر المالتوز.

ب - السكريات الثلاثية:

تتالف من ارتباط ثلاث جزيئات من السكريات الاحادية بواسطة روابط اوكسجينية مثل سكر الرافينوز

(الذي يتالف من جزيئة واحدة من الكلوكوز والكلاكتوز والفركتوز) حيث يرتبط الفركتوز مع الكلوكوز

كارتباطهما في السكروز بينما ترتبط ذرة كاربون في الكلاكتوز مع ذرة الكاربون

في الكلوكوز بواسطة جسر اوكسجيني، ويعتبر سكر الرافينوز سكر غير مختزل (لماذا) ؟ وكما موضح تركيبه الكيميائي في الشكل التالي

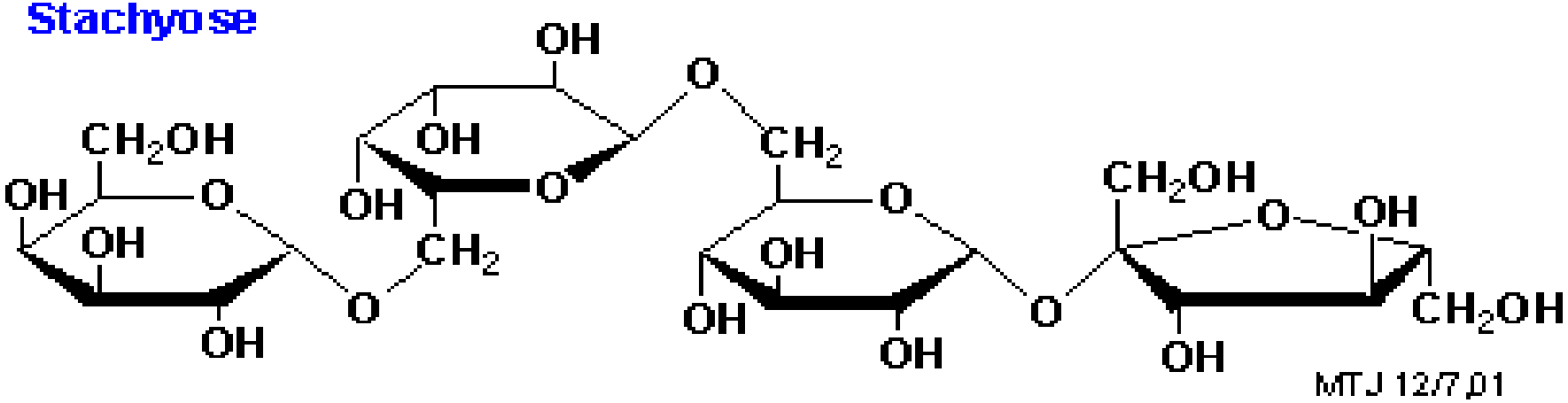
ت - السكريات الرباعية والخماسية:

هناك سكران رباعيان معروفان في الطبيعة وهما Stachyose and Scrodose

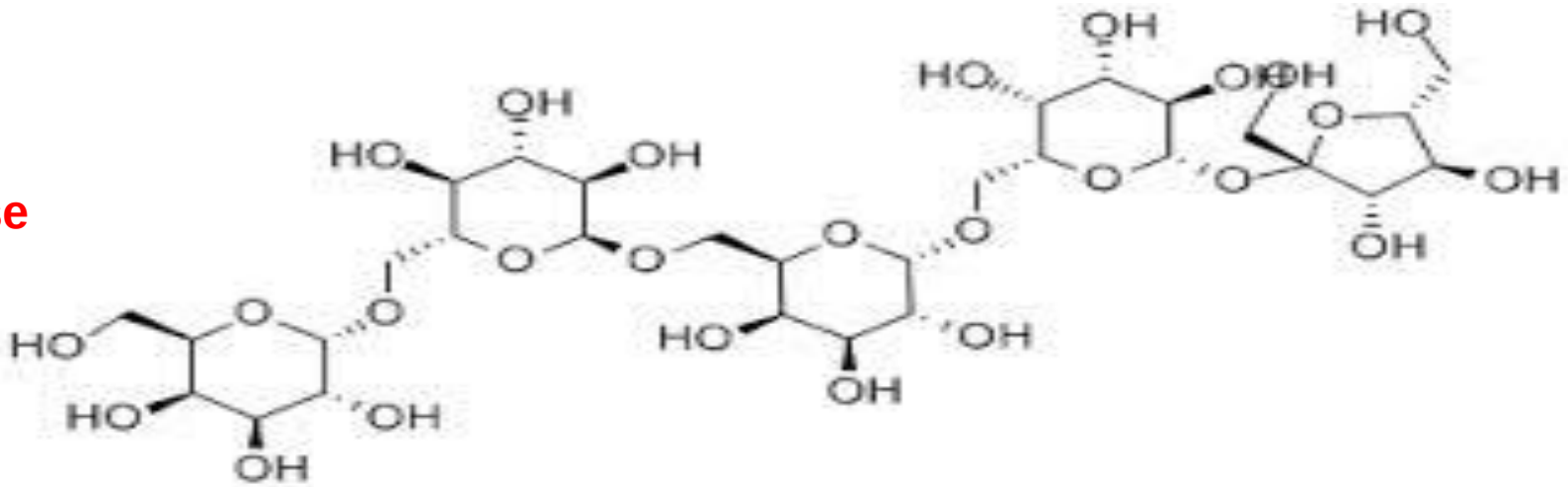
وسكر خماسي واحد هو Verbascose

وتعتبر جميعا من السكريات غير المختزلة، وكما موضح تركيبها الكيميائي في الاشكال التالية

Stachyose



Verbascose



٣- السكريات المتعدده:

السكريات المتعددة هي مركبات كاربوهيدراتية تتالف من عشرة وحدات سكرية احادية وأكثر حيث تعتبر مركبات بوليمرية من السكريات الاحادية ذات اوزان جزيئية عالية وتتميز بكونها مصادر جيدة للطاقة بسبب سهولة تحويلها الى سكريات مهضومة عند الحاجة اليها وتقسم الى نوعين:

١. **سكريات متعددة متجانسة**: وهي التي تحتوي على وحدات متكررة ترتبط مع بعضها بجسور اوكسيجينية من سكر احادي معين.

٢. **سكريات متعددة غير متجانسة**: وهي التي تحتوي على نوعين او اكثر من السكريات الاحادية المختلفة.

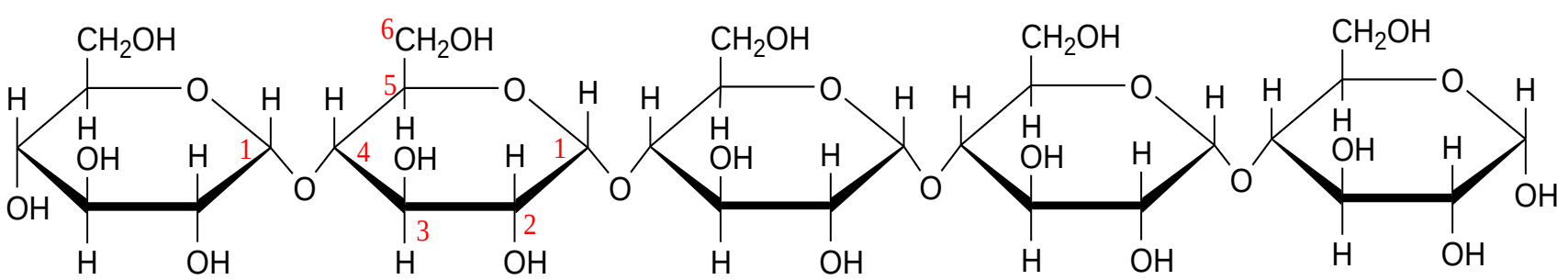
وتوجد السكريات المتعددة على شكل سلسلة متفرعة مثل الكلايكوجين او غير متفرعة مثل السليلوز .

ومن الامثلة على السكريات المتعددة هي:

١. **النشاء**: تقوم النباتات بواسطة عملية التركيب الضوئي بتصنيع الكلوكوز وتخزنه على شكل نشاء كخزين للطاقة التي قد تحتاجها النباتات او كمصدر غذائي للانسان الذي يتغذى على هذه النباتات ويوجد النشاء بشكل خاص في الجذور النباتية البطاطا ويقسم النشاء الى نوعين:

أ- الامايلوز: ويتالف من وحدات من سكر الكلوكوز ترتبط ببعضها بالرباط الاوكسجيني ألفا ١:٤ ضمن سلاسل مستقيمة غير متفرعة وقد تعتبر امتدادا" لتركيب المالتوز وتحتوي على مجموعة سكرية حرة في احدى نهاياتها ويتراوح الوزن الجزيئي ٤٠٠٠-٤٠٠,٠٠٠ .

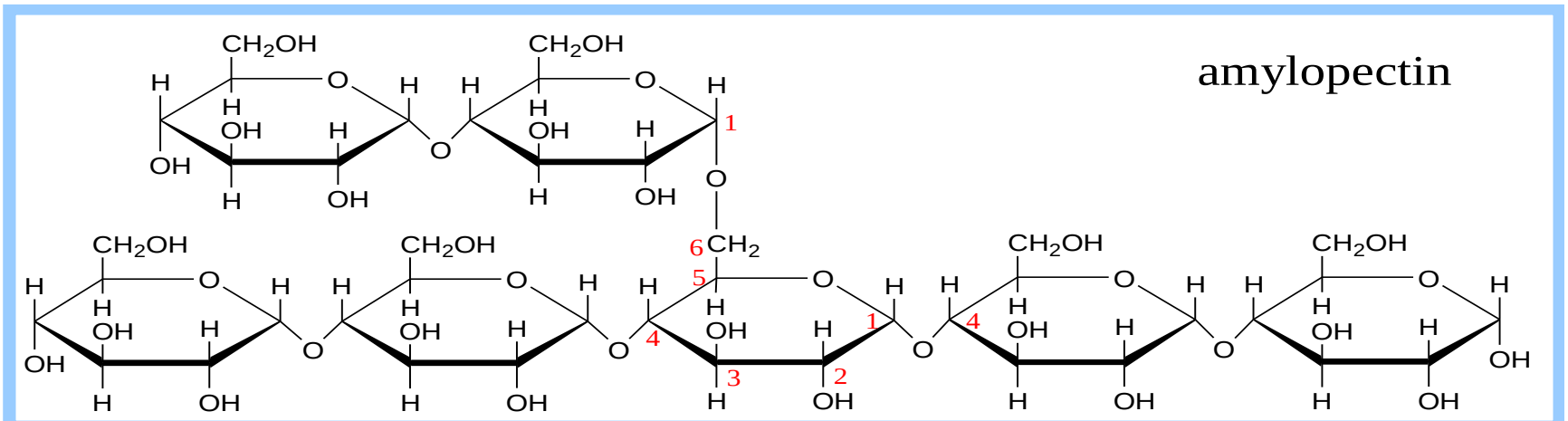
عند اتحاد الامايلوز مع اليود يعطي لون ازرق، وكما موضح تركيبه الكيميائي في الشكل التالي



ب- الامايلوبكتين:

اضافة الى احتوائه وحدات من سكر الكلوكوز تترتب بما يشبه الامايلوز فان هذه السلاسل ترتبط مع بعضها بواسطة الارتباط الفا ١:٦ ليشكل تركيبا متفرعا، ويتراوح الوزن الجزيئي ٥٠ مليون.

وعند اتحاده مع اليود يعطي اللون الاحمر البنفسجي، وكما موضح تركيبه الكيميائي في الشكل التالي:



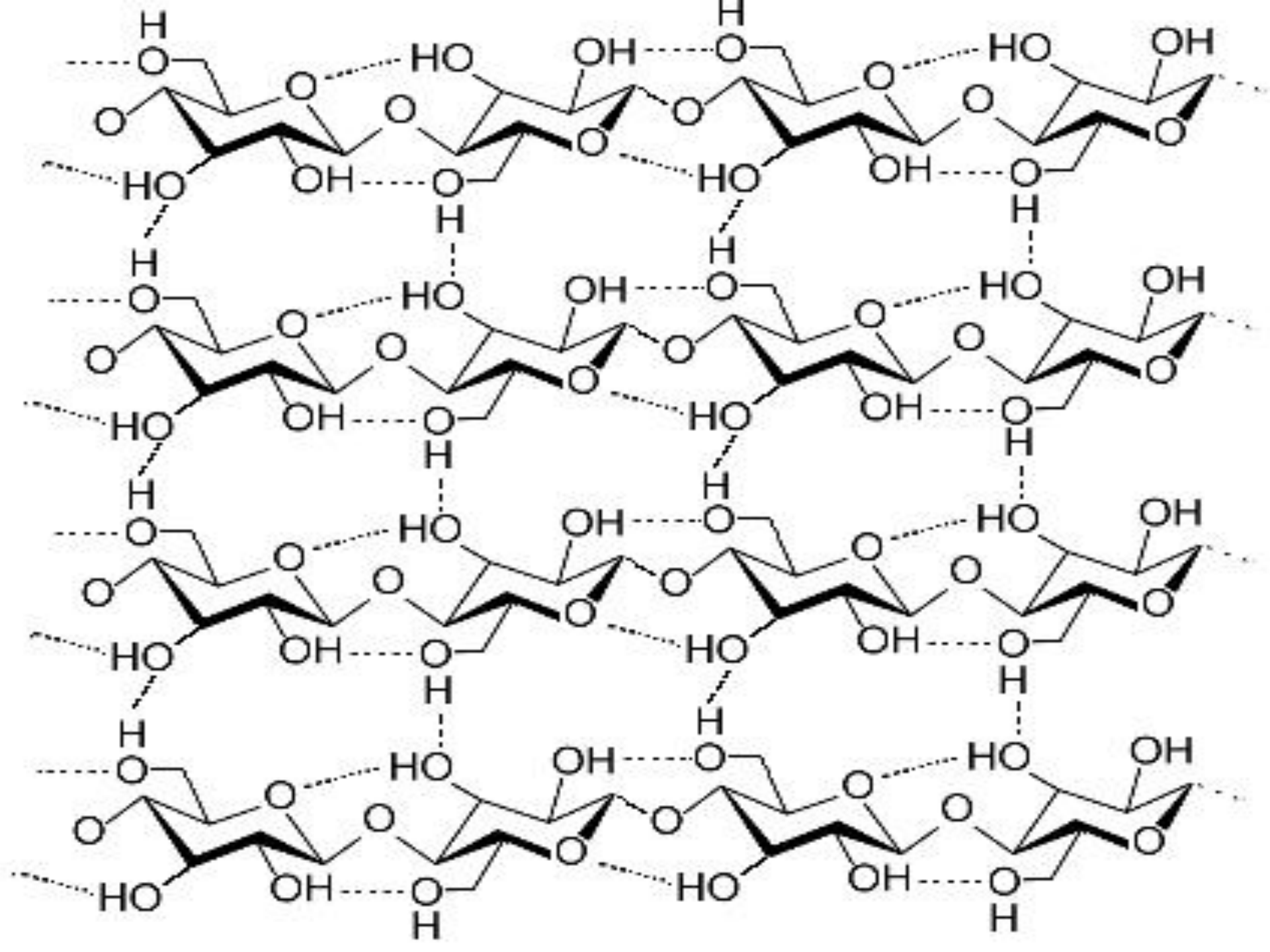
٢- الكلايكوجين:

يوجد في الانسجة الحيوانية وخاصة في الكبد والانسجة العضلية، حيث يتشابه مع الامايلوبكتين من ناحية احتوائه على سلاسل متفرعة من وحدات متكررة من الكلوكوز الا ان السلسلة الافقية الواحدة في الكلايكوجين تكون اقصر مما هي عليه في الامايلوبكتين اذ يتراوح عدد جزيئات الكلوكوز في السلسلة الافقية الواحدة بين ١٢-١٨ جزيئة وبالاضافة الى ذلك فان عدد الارتباطات المتفرعة الفا-٦,١ في الكلايكوجين تكون اكثر من الامايلوبكتين، يحتوي الكلايكوجين ١٥٠٠-٥٠٠ وحدة كلوكوز في تركيبه وله وزن جزيئي عالي ١-٣ بليون وهو ذائب في الماء ويعطي الكلايكوجين لون احمر او قهوائي غامق مع اليود خاصة بوجود ملح الطعام وكما موضح تركيبه الكيميائي في الشكل التالي

٣- السليلوز:

هو ليس من اكثر السكريات المتعددة وجودا فحسب وانما ايضا من اكثر المواد العضوية وجودا في الطبيعة ويتميز بمقاومته الشديدة للذوبان في معظم المذيبات عدا الحوامض المعدنية القوية التي تقضي على تركيبه البوليمري ويتكون السليلوز من سلاسل غير متفرعة من وحدات من سكر الكلوكوز وترتبط ببعضها بواسطة الارتباط بيتا-١,٤ لتؤلف تركيبا بوليمريا ذا وزن جزيئي يزيد على ١٥٠,٠٠٠.

كما لا يهضم في القناة الهضمية لجسم الانسان (لماذا)؟ لكن بعض الحيوانات مثل الحشرات (الماشية ، العث) التي تتغذى على الاعشاب تحتوي على الانزيم الهاضم سليلوليز او بيتا مالتوز (ايمولسن) لذلك تستطيع هضمه، كما يكون السليلوز المركب الرئيسي لجدار الخلية السميك والاخشاب . وكما موضح تركيبه الكيميائي في الشكل التالي



٤- الدكسترين:

يتسبب التحلل الجزئي للنشويات بواسطة الحوامض او الانزيمات من نوع الامايليز بظهور مركبات من نوع الدكسترينات وتتالف هذه المركبات من خليط معقد من الجزيئات ذات تركيب واحجام مختلفة.

فالدكسترينات الناتجة عن الامايلوز تتالف من سلاسل غير متفرعة بينما تتالف الدكسترينات المتكونة من الامايلوبكتين من سلاسل متفرعة.

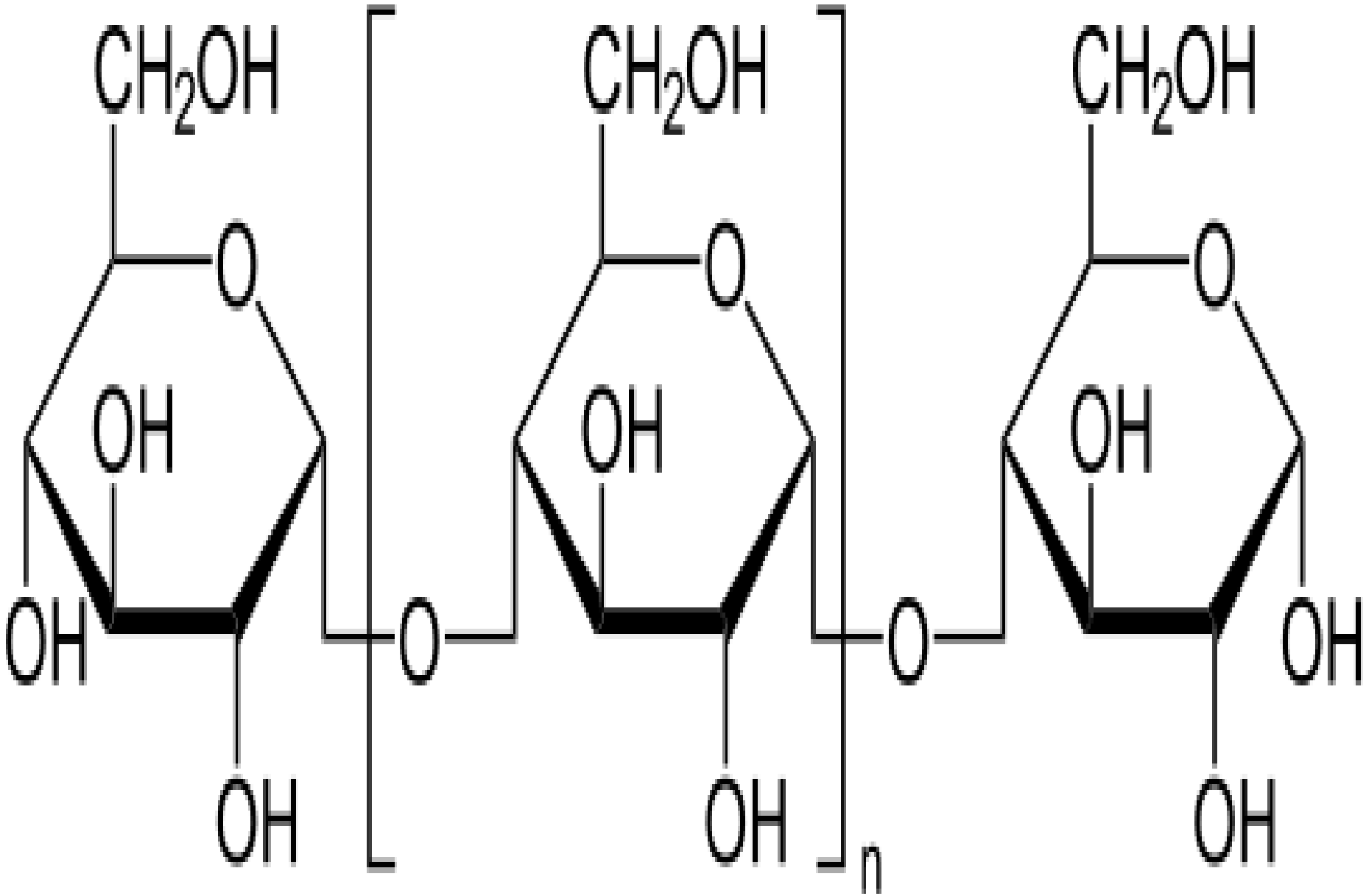
تتحد الدكسترينات العالية التفرع مع اليود لتعطي لونا احمر.

وتتميز الدكسترينات عموما بذائبيتها بالماء وبمذاقها الحلو اضافة الى احتوائها على مجاميع سكرية حرة تجعل منها مركبات مختزلة لمحاليل النحاس القاعدية، وكما موضح تركيبه الكيميائي في الشكل التالي

من فوائد الدكسترينات:

١- استخدامها في صناعة الاصماغ (الصمغ البريطاني) الذي يحضر من تسخين النشاء مع كمية قليلة من حامض الهيدروكلوريك المخفف.

٢- تساعد على نمو البكتريا النافعة في القناة الهضمية مثل اللاكتوز لذلك يستعملان معا" كغذاء جيد للامعاء



الدكسترين

٥- الانيولين:

وهو سكر متعدد يتالف من وحدات من سكر الفركتوز ويتميز بسهولة تحلله بواسطة الحوامض ويذوب بصورة جيدة في الماء الحار ولا ينتج لونا متخصصا عند اتحاده مع اليود ولا يتحلل بانزيم الامايليز بينما يتجزأ بانزيم الانيولنيز ويتالف من سلسلة غير متفرعة ترتبط فيها وحدات الفركتوز بالرباط بيتا-٢,١

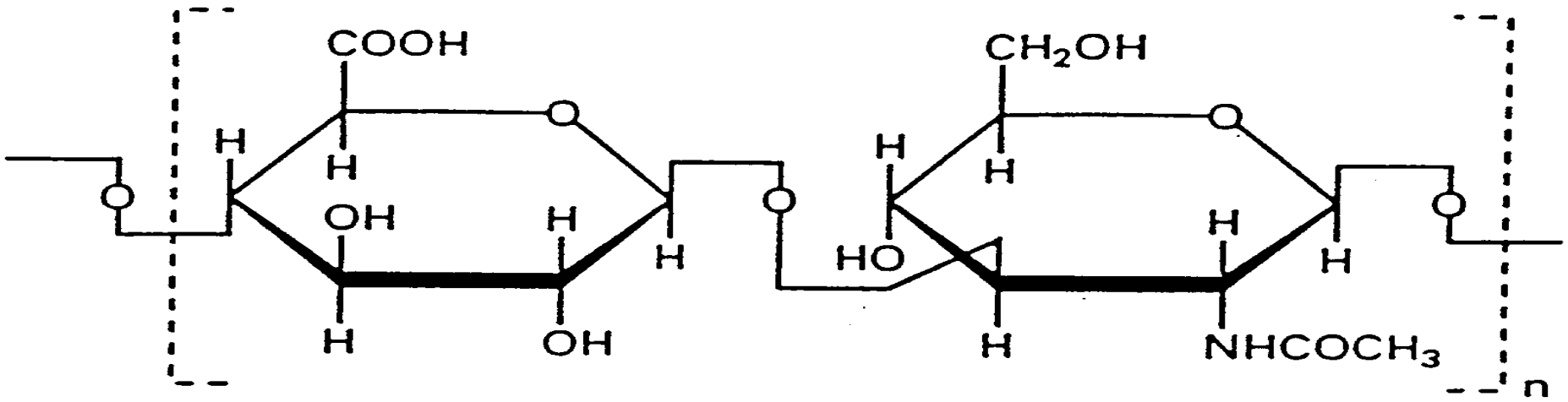
ويبلغ الوزن الجزيئي حوالي ٥٠٠٠ ولا يمكن تحليله بانزيم القناة الهضمية لذلك فانه لا يتمتع باية قيمة غذائية، وكما موضح تركيبه الكيميائي في الشكل التالي

سكريات متعددة غير متجانسة:

وهي سكريات ناتجة من تكرار خليط من سكريات احادية مع مواد مشتقة اخرى مثل الاصماغ، الهيبارين، الكوندرويتين، حامض الهياليورونك (سكريات متعددة مخاطية).

١- **حامض الهياليورونك**: وهو سكر متعدد غير متجانس يتكون من تكرار الوحدة البنائية (N- Acetylglucosamine + Glucuronic acid) ترتبط فيما بينها باواصر بيتا (١-٣)

Hyaluronic Acid



Alternating units of 1,4-linked
N-acetylglucosamine and glucuronic acid

٢- الكوندروتين:

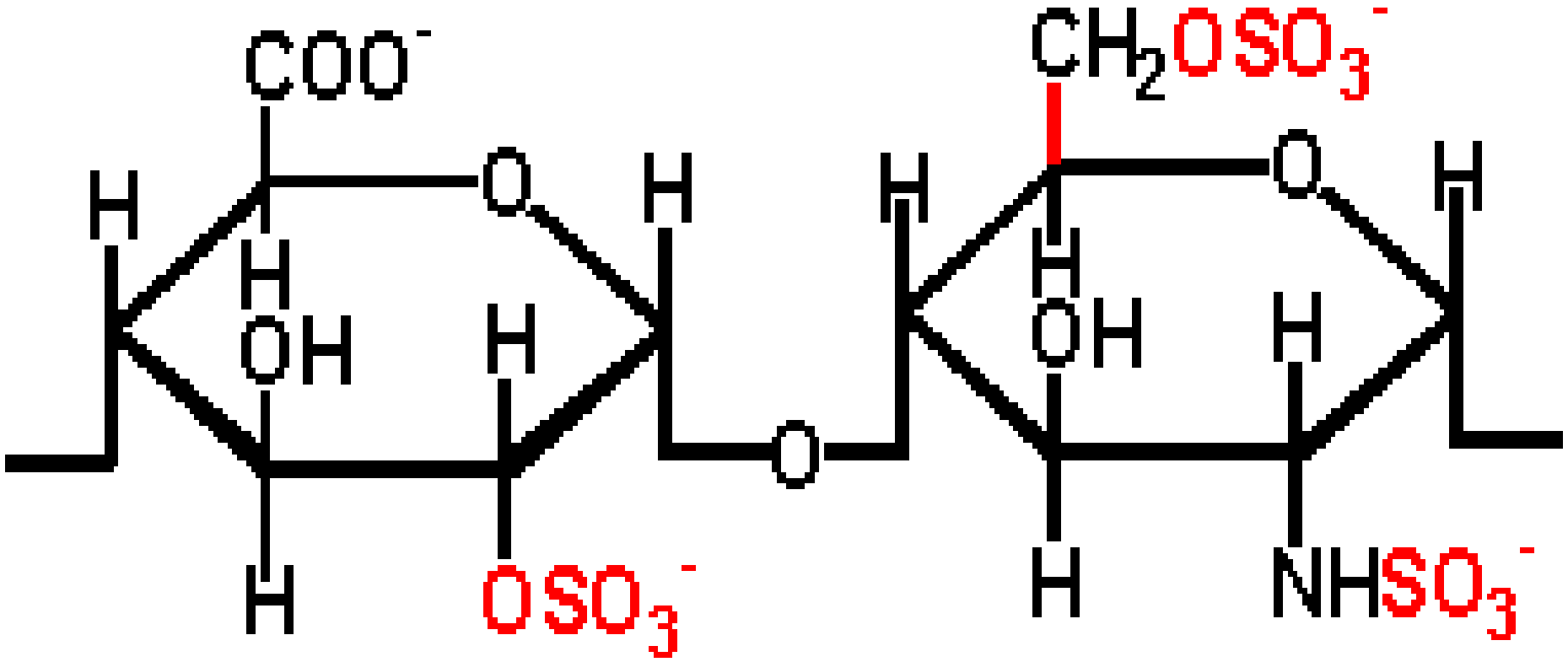
سكر متعدد مخاطي يوجد في الغضاريف، الجلد، العظام، قرنية العين، وصمامات القلب متحدا" مع البروتينات. وهو عبارة عن بوليمر لوحدة بنائية هي استيل كلاكتوز امين مع حامض كلوكورونيك على شكل كبريتات

Chondroitin Protein ⟹ Protein + Chondroitin Sulfate

Chondroitin Sulfate ⟹ Galactose amine +Uronic acid +Acetic acid +H_2SO_4

سكريات متعددة مخاطية Mucopolysaccharides

هي عبارة عن سكريات متعددة تحتوي على سكر احادي اميني وحامض يوروني مثل الهيبارين ووحامض الهياليورونك والكوندرويتين وتدخل في تركيب الغضاريف والانسجة الرابطة والجلد وقرنية العين.



HEPARIN

الدهون

Lipids

المقدمة:

الدهون هي مركبات عضوية ذات طبيعة دهنية تتكون من ذرات الكاربون والهيدروجين والأوكسجين والأخيرين لا يوجدان بنسبة وجودهم في الماء بل تكون نسبة الهيدروجين كبيرة. والدهون لا تذوب في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية، مثل الكلوروفورم والبنزين والأثير ولذلك تسمى في بعض الأحيان بمستخلص الأثير. وقد تحتوي على مجموعات متأينة مثل الفوسفات والكولين غير ان الجزء الاكبر من جزيء الدهن يكون غير مستقطب وتكون الوحدات البناء الاساسية غالبا من الاحماض الدهنية، الكليسيرول، السفينجوسين، ومركبات الستيرول. كما يوجد ٤٠-٥٠ نوع من الجزيئات الدهنية في الخلية وتؤلف ٥% من المواد العضوية الداخلة في تركيب الخلية. وتوجد الدهون في مواد العلف المختلفة وكذلك في الأنسجة الحيوانية

.

أهمية الدهون:

١- تشكل مصدر للطاقة اي انها تعطي أكثر من ضعف الطاقة التي تعطيها البروتينات والكاربوهيدرات.

٢- تزود الجسم بالاحماض الامينية الاساسية التي لا يستطيع الجسم تصنيعها والتي تفيد في نمو الطفل وتطوره العقلي.

٣- تزود الجسم بالفيتامينات الذائبة بالدهون A, D, E, K.

٤- تشكل مصدر لتزويد الجسم بالفسفور عن طريق الدهون الفوسفاتية.

٥- وجودها تحت الجلد يشكل عازل للجسم من تأثيرات الطقس كما أنها تحمي الاعضاء الداخلية كالقلب والكلية.

٦- هامة لانتاج فيتامين (د) واملاح الصفراء وحليب الام

الاحماض الدهنية:

تعتبر الاحماض الدهنية من مشتقات الدهون لانها تدخل في تكوين الانواع المختلفة للدهون ، كما تحتوي جزيئات الاحماض الدهنية الموجودة في الطبيعة على عدد زوجي من ذرات الكاربون وهي عادة احماض كاربوكسيلية ذات سلاسل هيدروكاربونية مستقيمة مشبعة وغير مشبعة، وتقسم الى صنفين هما:

١ـ الاحماض الدهنية المشبعة:

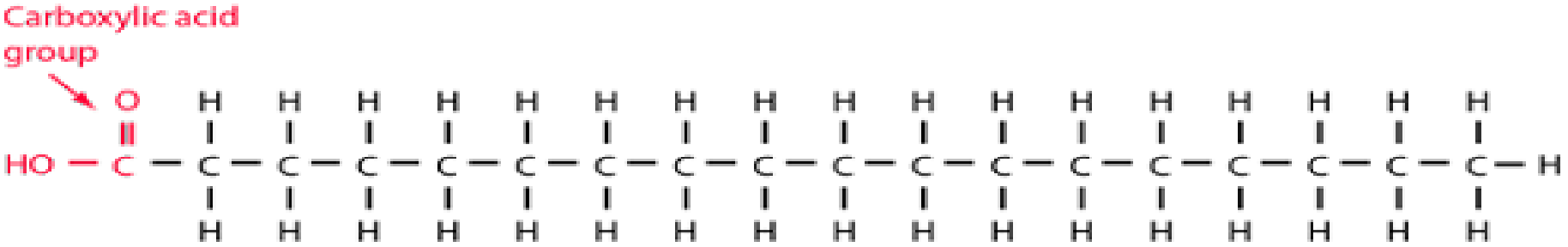
وهي من المكونات المميزة للدهون الصلبة والتي لا تحتوي في تركيبها على اصرة مزدوجة مثل حامض بالمتيك وكما موضح تركيبه الكيميائي التالي:

$$CH_3\text{-}(CH_2)_{14}\text{-}COOH$$

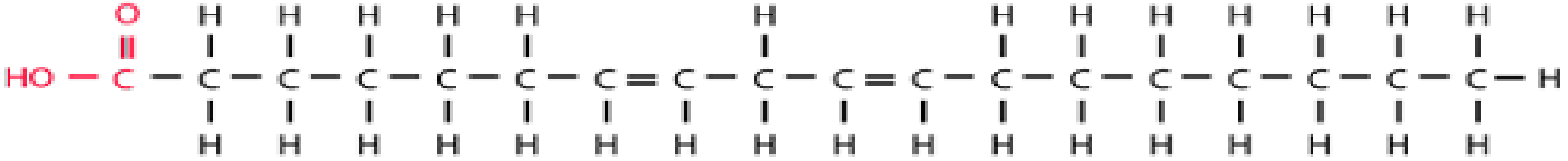
٢ـ الاحماض الدهنية غير المشبعة:

وهي من المكونات المميزة للدهون السائلة والتي تحتوي في تركيبها على اصرة مزدوجة مثل حامض اوليك وكما موضح تركيبه الكيميائي التالي:

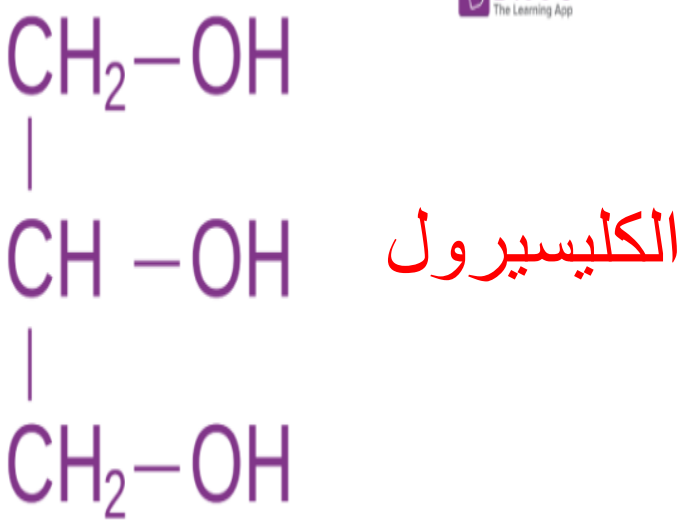
$$CH_3\text{-}(CH_2)_7\text{-}CH{=}CH\text{-}(CH_2)_7\text{-}COOH$$



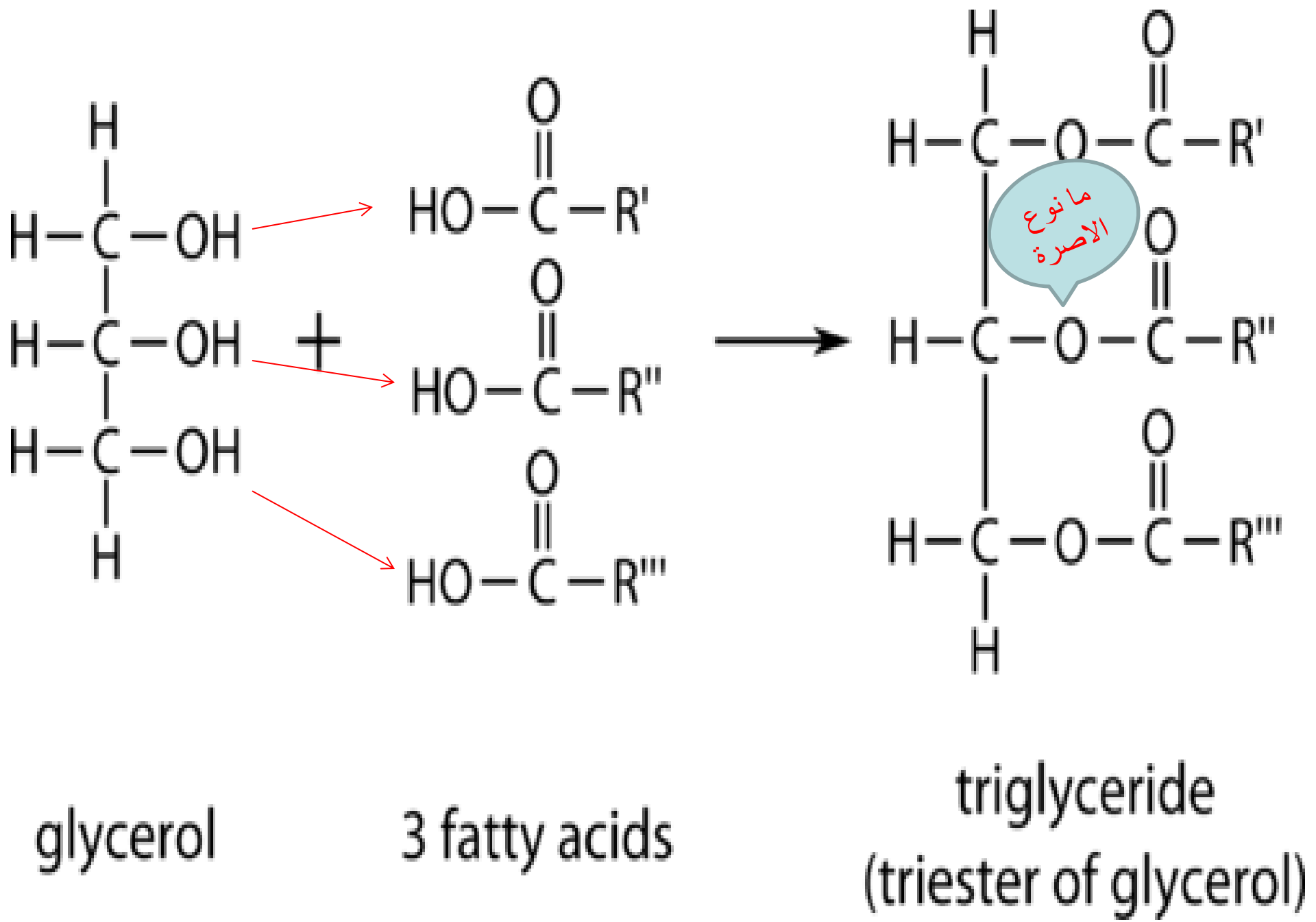
Stearic acid, an example of a saturated fatty acid



Linoleic acid, an example of an unsaturated fatty acid



الكليسيرول



glycerol

3 fatty acids

triglyceride
(triester of glycerol)

تصنيف الدهون:

تصنف الدهون اعتمادا على تركيبها الكيميائي الى:

١- الدهون المتعادلة Neutral Lipids

وهي مركبات استر لكليسيرول واحماض دهنية وتدعى ايضا بمركبات ثلاثي اسايل كليسيرول او ثلاثي كليسريد وذلك عندما تكون مجاميع الهيدروكسيل الثلاثة في الكليسيرول متأسترة مع ثلاثة احماض دهنية من نفس الحامض الدهني حيث اذا كانت الاحماض الدهنية من نوع حامض الستيريك فان الدهن يدعى بثلاثي الستيرين اما من نوع حامض البالمتيك فيدعى بثلاثي البالمتين، توجد الدهون المتعادلة في الشحوم والزيوت المخزونة في داخل الحيوان والانسجة الدهنية والنبات، حيث تكون الشحوم صلبة في درجة حرارة الغرفة بسبب احتوائها على نسبة عالية من الاحماض الدهنية المشبعة بينما تكون الزيوت سائلة بدرجة حرارة الغرفة بسبب احتوائها على نسبة عالية من الاحماض الدهنية غير المشبعة.

وتمتلك الدهون المتعادلة الصيغة العامة التالية:

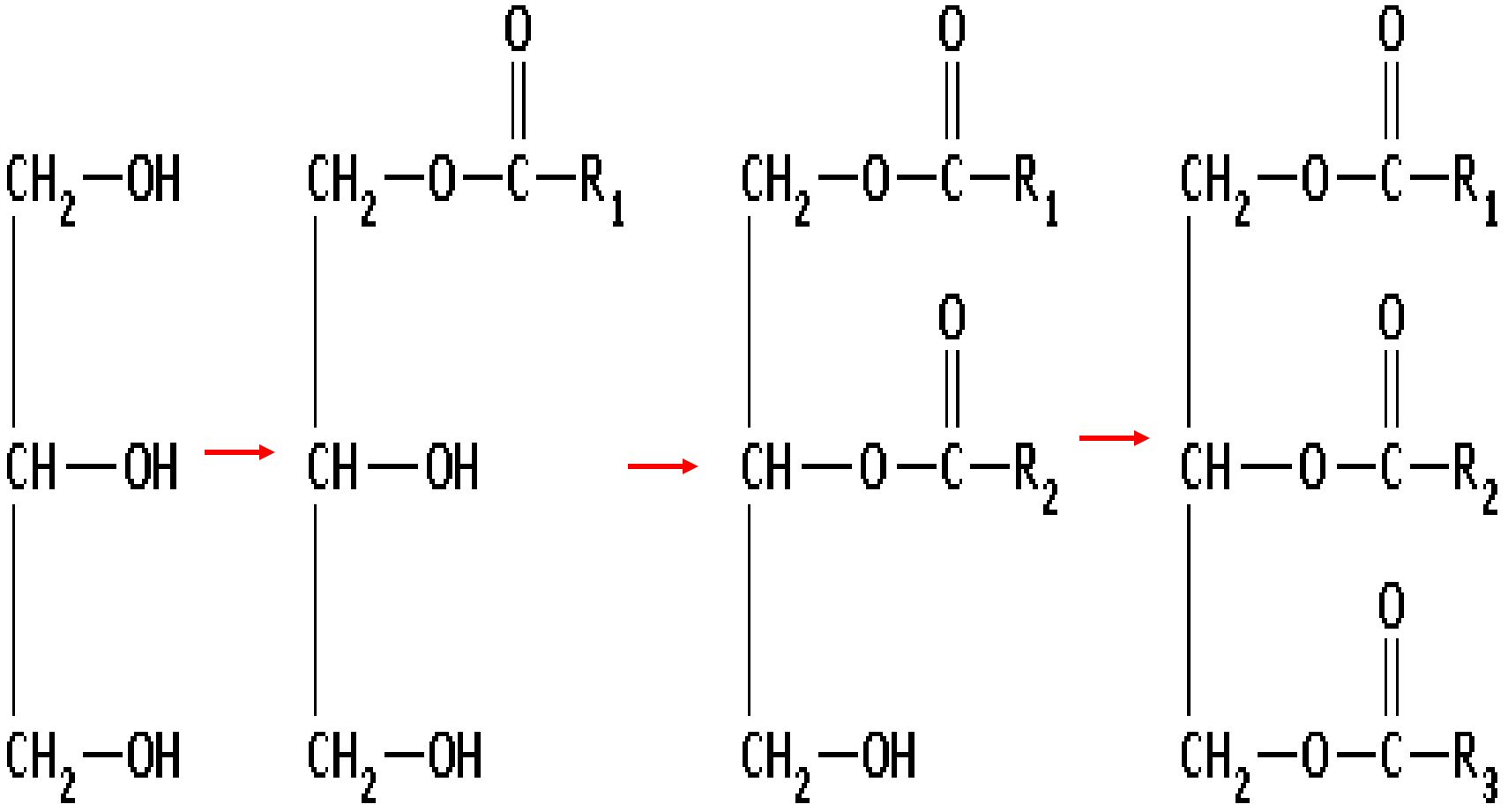


Figure 4 : Glycérides

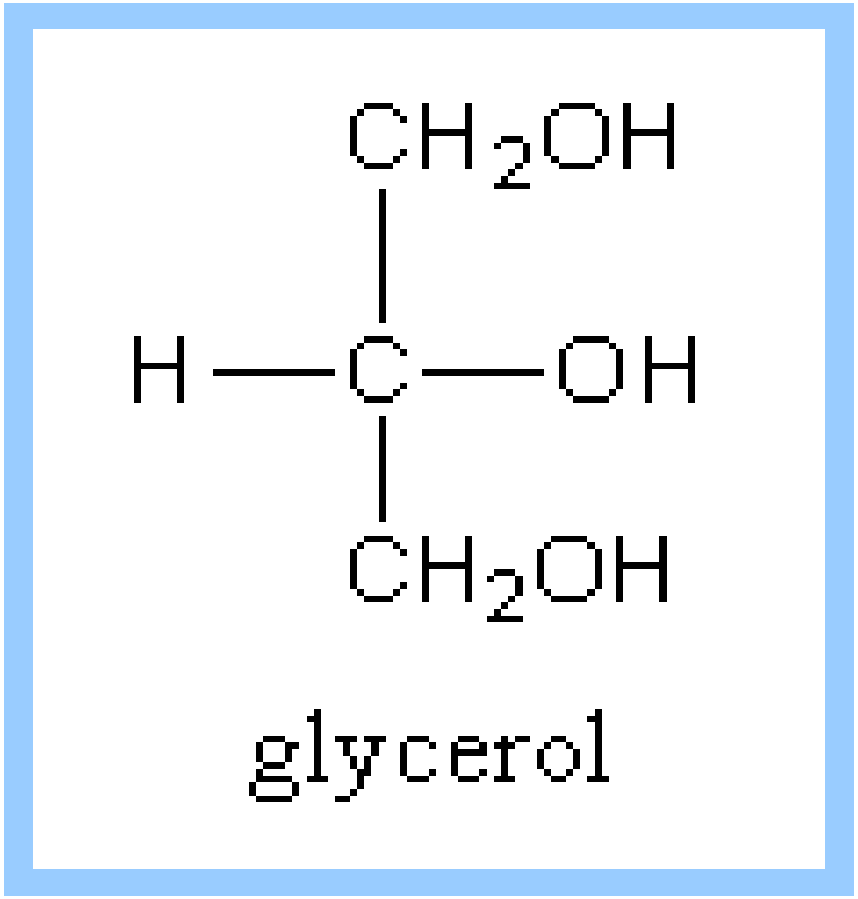
التفاعلات المهمة للدهون المتعادلة:

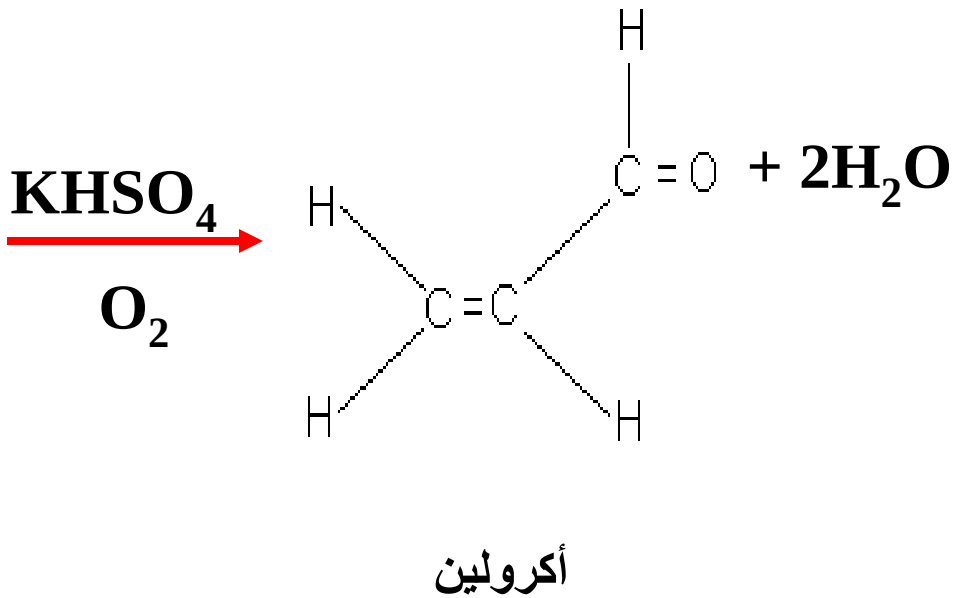
١ـ كشف أكرولين:

يتفاعل الدهن المتعادل بسبب احتوائه على الكليسيرول مع $KHSO_4$

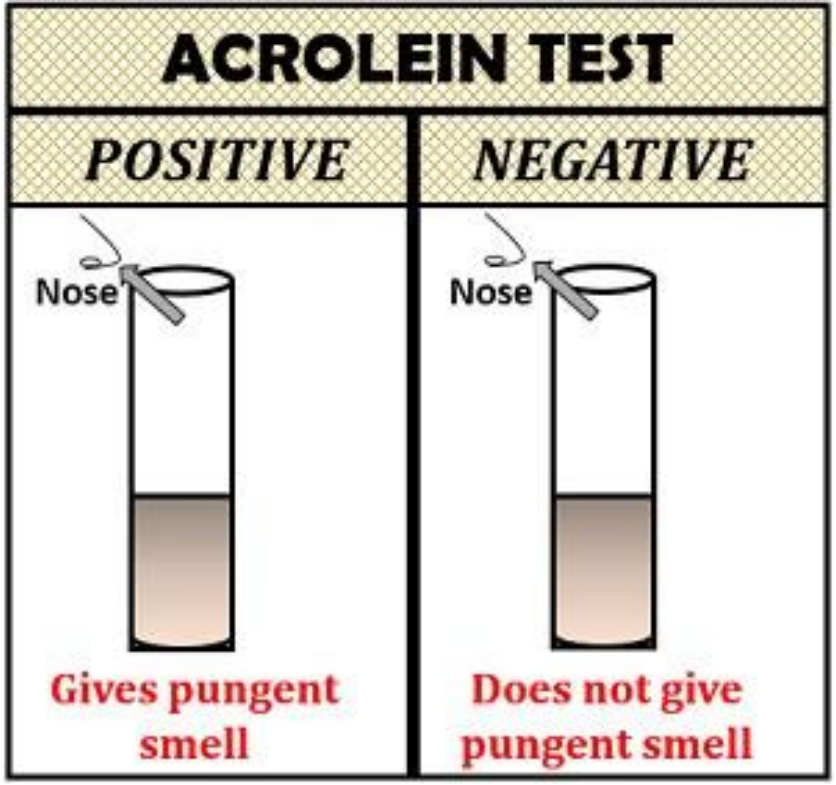
ليعطي المركب أكرولين الذي له رائحة مميزة وغالبا ما يستعمل هذا التفاعل للكشف عن هذا النوع من الدهون

وكما موضح في المعادلة التالية:





أكرولين



$$\text{Oil or fat} \xrightarrow{\Delta} \text{Glycerol} + \text{Fatty acid}$$

$$\begin{array}{lcl} CH_2OH & & CH_2 \\ | & KHSO_4 & || \\ CHOH & \longrightarrow & CH + 2H_2O \\ | & \Delta & | \\ CH_2OH & & CHO \end{array}$$

(Glycerol) (Acrolein)

٢- الحمث او الزنخ (الاكسدة الفوقية للدهون) Peroxidation

ويقصد بها التاكسد التلقائي الذاتي وهو تفاعل متواصل ينتج الجذور الحرة خلال تكون RO. ; ROO. ; OH البيروكسيدات من الاحماض الدهنية غير المشبعة وهذه الجذور تحث بدورها عملية الاكسدة الفوقية للدهون حيث تنشأ بوجود الاوكسجين عندما يتعرض الدهن للهواء وفي درجة حرارة الغرفة مما يؤدي الى تكون طعم ورائحة غير مقبولة للدهن والذي يسبب التهابات مختلفة والشيخوخة ومرض السرطان. وهناك طريقتان مختلفتان تفسر عملية حدوث الاكسدة الفوقية للدهون هما:

١- طريقة التحلل:

تتحلل الدهون نتيجة عمل انزيمات او كائنات مجهرية لتنتج احماض دهنية ذات سلاسل هيدروكاربونية قصيرة مثل حامض البيوتريك والتي لها رائحة كريهة كما هو الحال في حمث الزبدة.

٢- طريقة الاكسدة:

تتاكسد الاحماضرالدهنية غير المشبعة الموجودة في الدهون للتحول الاواصر المزدوجة الى بيروكسيد وبالتالي الى مركبات الديهايد او كيتون او احماض طيارة لها روائح كريهة ويساعد وجود الحرارة والضوء وكذلك الرطوبة على التعجيل من عملية الاكسدة الفوقية للدهون.

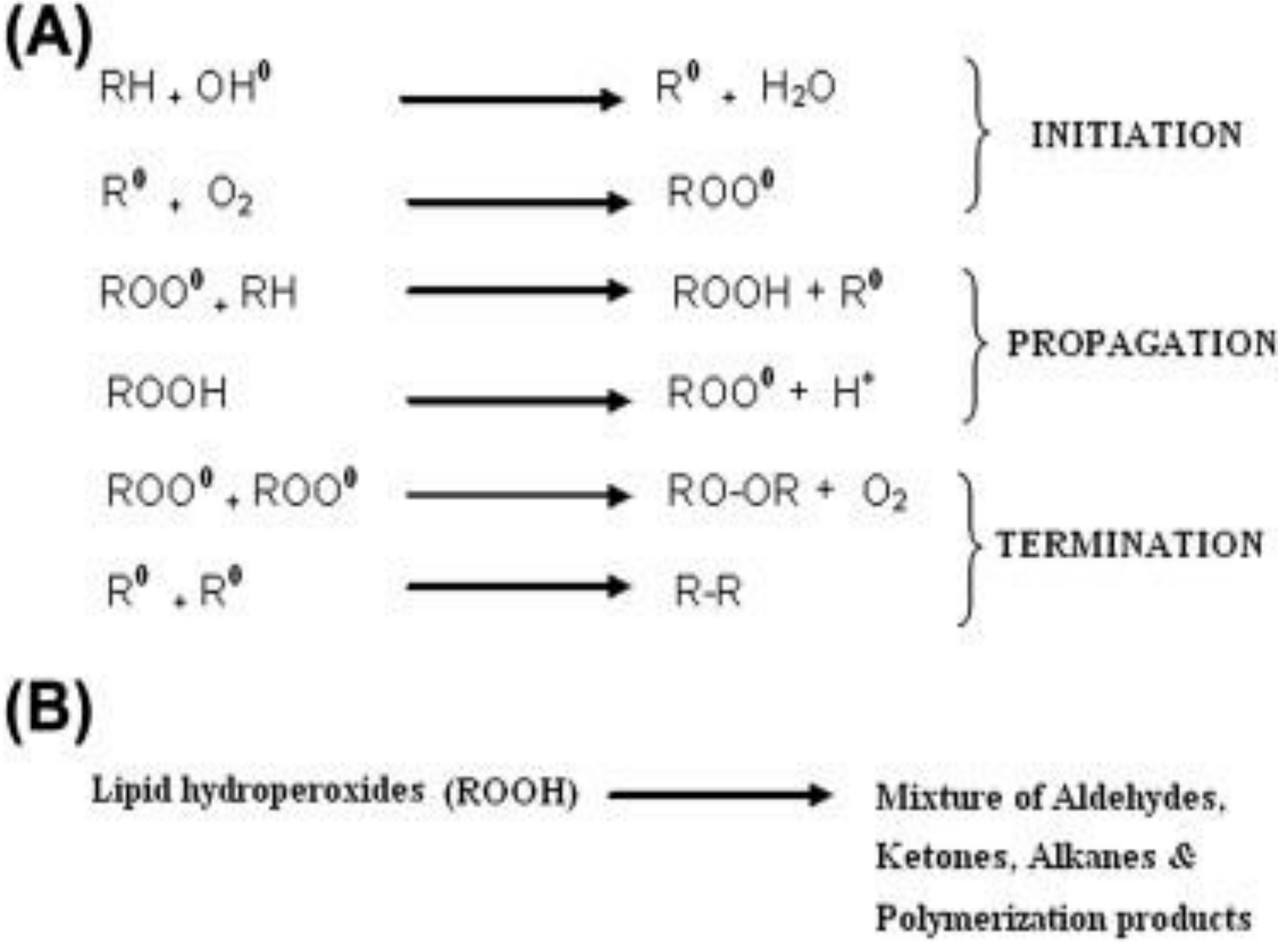
طرق منع الاكسدة الفوقية للدهون:

تضاف مواد طبيعية مثل:

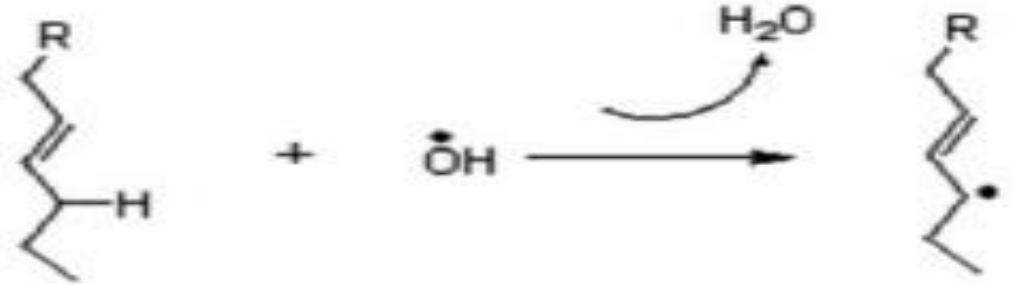
١- فيتامين اى : لمنع حدوث الاكسدة الفوقية للدهون حيث يعمل في واساط دهنية وهو يحمي الاغشية الخلوية خاصة

٢- فيتامين سي : ويعمل في الوسط المائي وهو يخمد الجذور الحرة المتكونة من الاكسدة.

٣- يوريت احادى الصوديوم: يعتبرمن المواد الطبيعية المضادة للاكسدة حيث يقتنص الجذور الحرة المتولدة من تاكسد الدهون.


(A)
RH + OH⁰ → R⁰ + H₂O
R⁰ + O₂ → ROO⁰
INITIATION
ROO⁰ + RH → ROOH + R⁰
ROOH → ROO⁰ + H⁺
PROPAGATION
ROO⁰ + ROO⁰ → RO-OR + O₂
R⁰ + R⁰ → R-R
TERMINATION
(B)
Lipid hydroperoxides (ROOH) → Mixture of Aldehydes, Ketones, Alkanes & Polymerization products

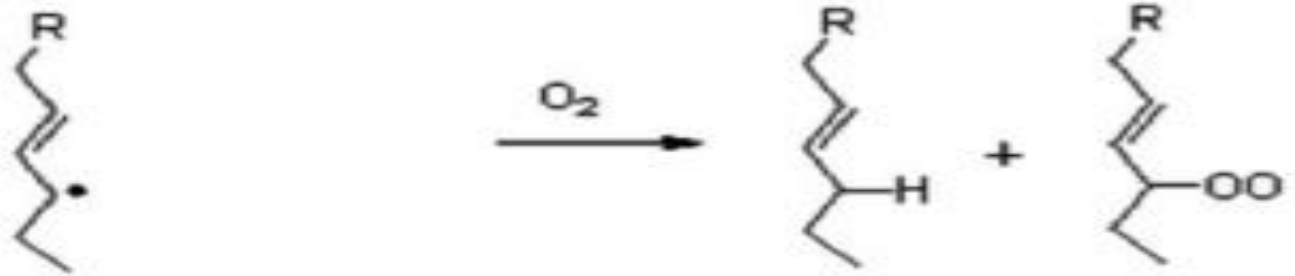
Inititiation



Unsaturated lipid

Lipid radical

Propagation

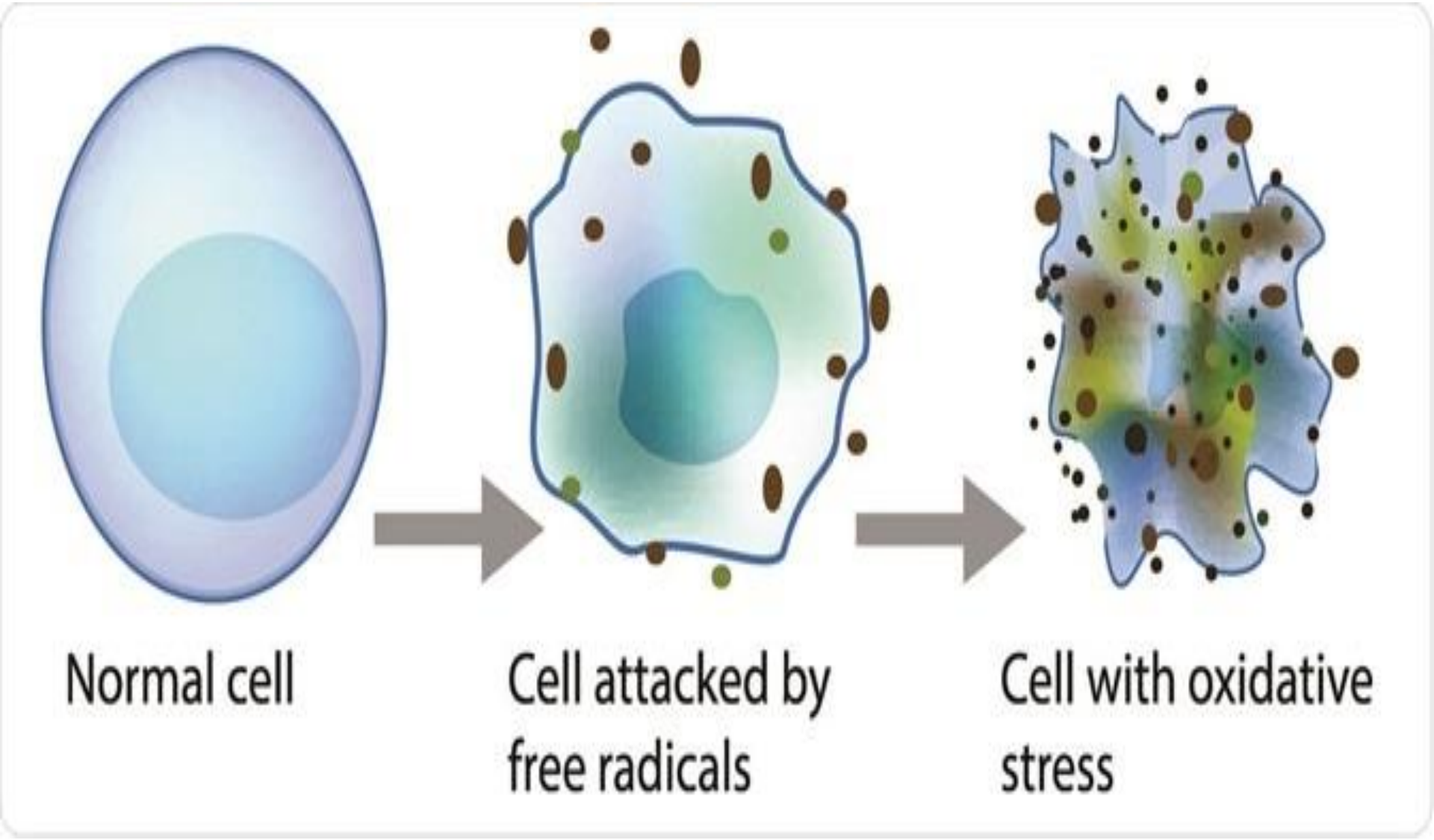


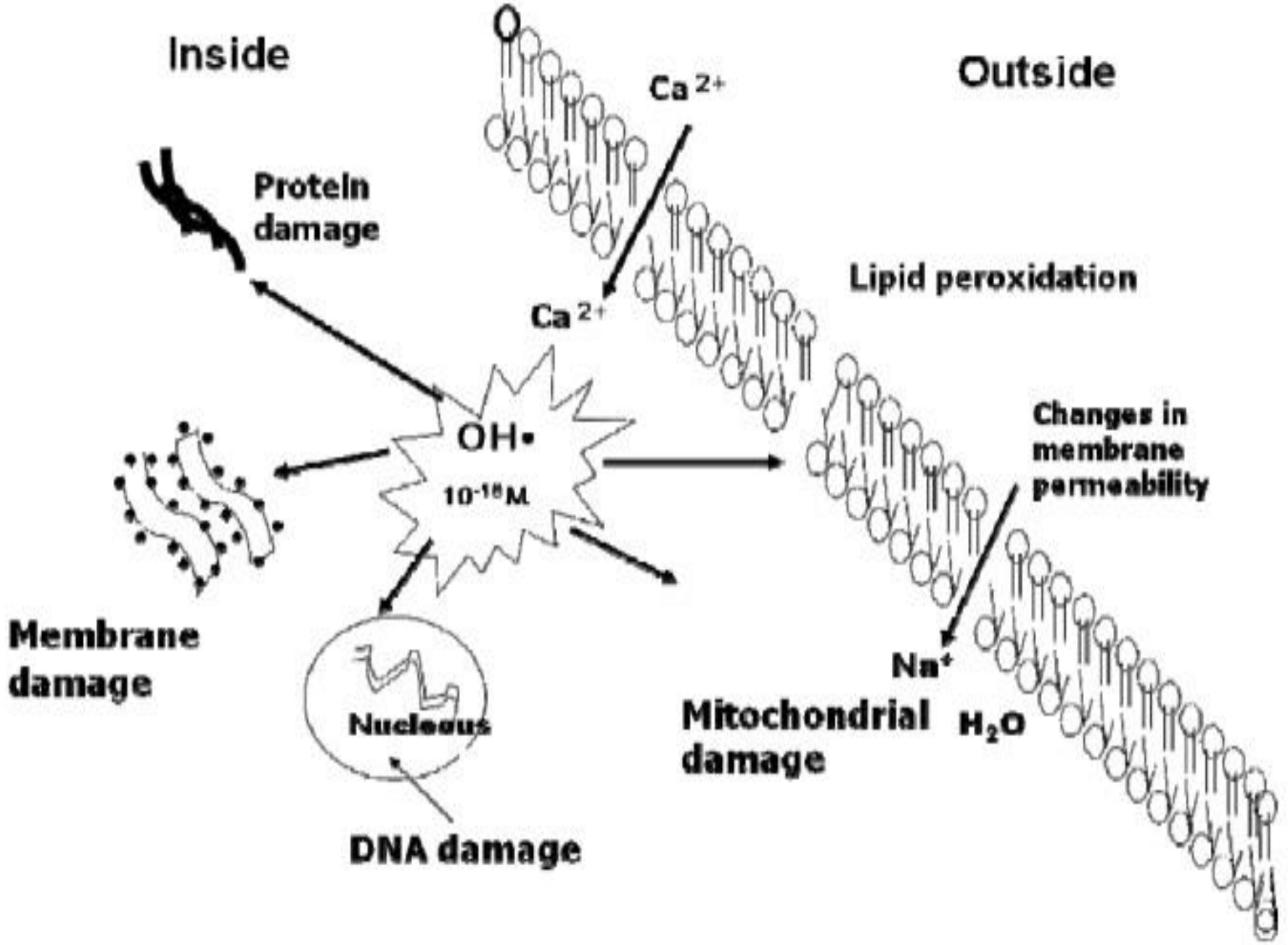
Lipid radical

Lipid peroxyradical

Termination

Lipid peroxide


Normal cell
Cell attacked by free radicals
Cell with oxidative stress


Inside
Outside
Ca 2+
Protein damage
Lipid peroxidation
Ca 2+
OH•
10-15M
Changes in membrane permeability
Membrane damage
Nucleous
Na+
Mitochondrial damage
H2O
DNA damage

٣- التصبن Saponification:

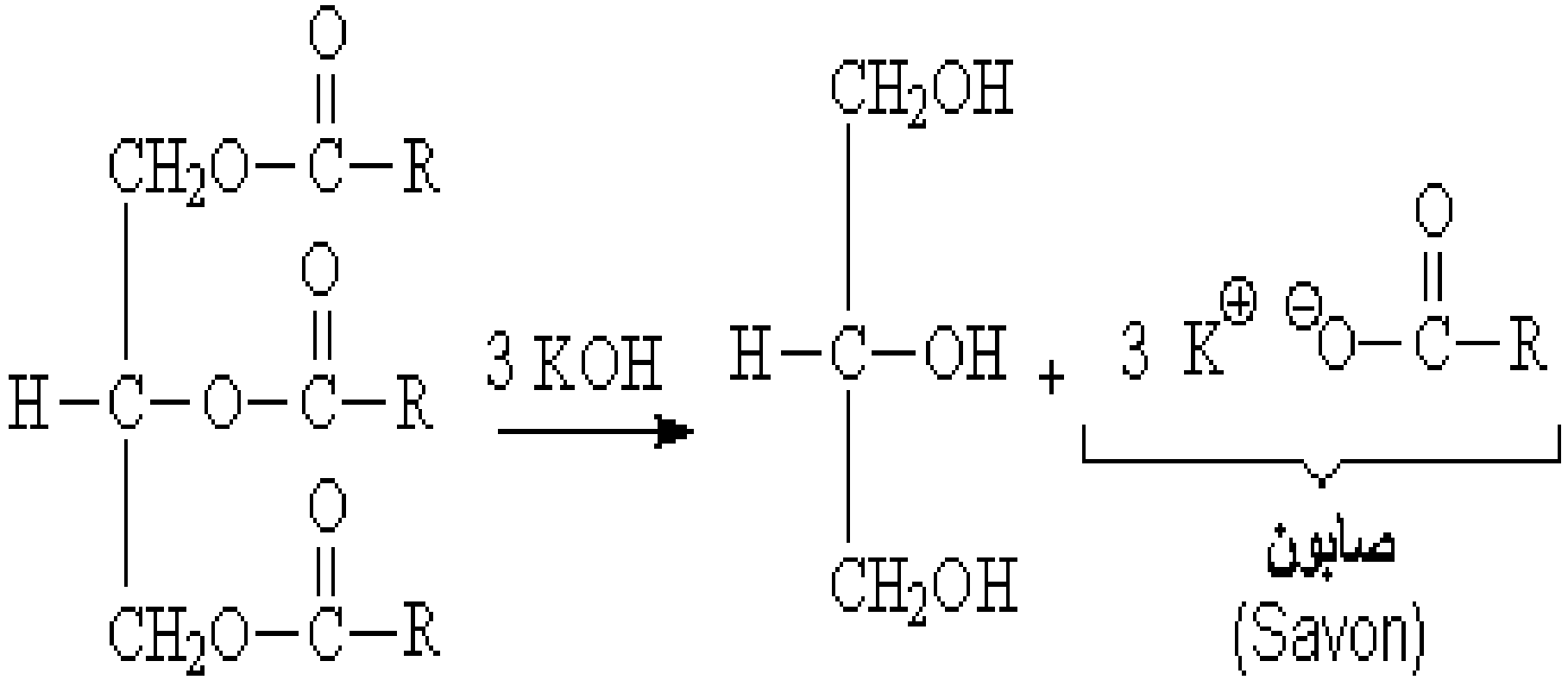
تتحلل الدهون بواسطة القواعد الى املاح الحامض الدهني وكليسيرول وتدعى هذه الاملاح بالصابون حيث ان املاح الحامض الدهني لها صفات الدهون المستقطبة لانها تكون تجمعات في الماء تسمى المذيلات. حيث يستفاد من عدد التصبن (ويقصد به عدد ملغرامات هيدروكسيد البوتاسيوم التي تستلزم لتصبن واحد غرام من الدهن) في ايجاد التقدير النوعي والكمي لحامض دهني معين وتستخدم الان تقنيات كروموتوغرافيا الغاز-السائل وكروموتوغرافيا الطبقة الرقيقة للاغراض التحليلية لانواع الدهون كافة.

المذيلات Micelles:

وهي عبارة عن دقائق بحجم الدقائق الغروية تكون فيها المجاميع المستقطبة للجزيئات متجهة الى السطح الخارجي في حين تكون السلاسل الهيدروكاربونية الغير مستقطبة متجهة نحو الداخل حيث تكون في حالة توازن مع الجزيئات الحرة المستقطبة وتكون متباعدة عن بعض بسبب تنافر الشحنات السالبة الموجودة على سطح المذيلات.

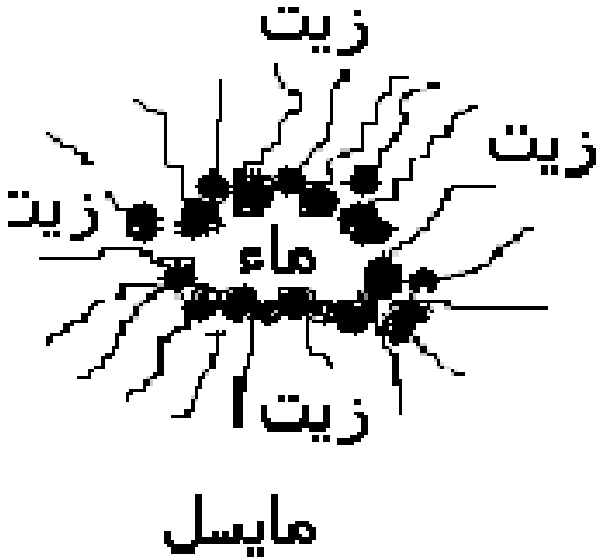
في الانسان:

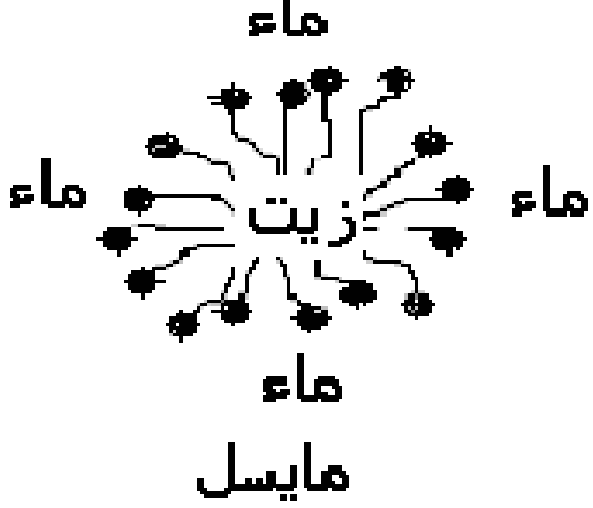
تتحلل الدهون المتعادلة الى كليسيرول واحماض دهنية حرة بفعل انزيمات اللايبيز وفي حالة التهاب البنكرياس فان هذا الانزيم المتحرر من البنكرياس الى مجرى الدم يحلل الكليسيريدات الثلاثية الى احماض دهنية حرة وهذه تقترن بايونات الكالسيوم فتنشأ املاح الكالسيوم للاحماض الدهنية وتكون عديمة الذوبان وليس بالامكان امتصاصها.

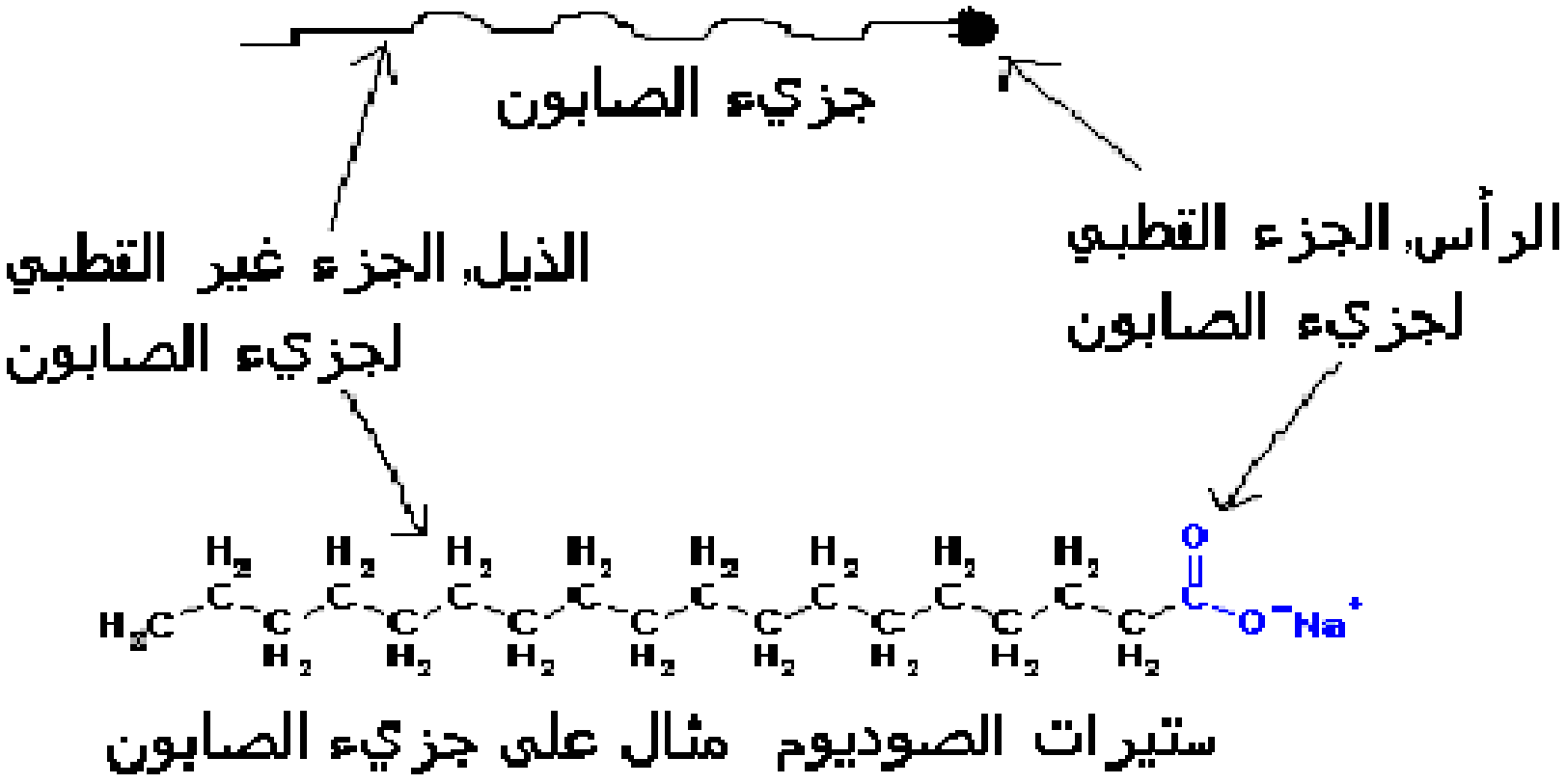


تفاعل تصبن كليسيريد ثلاثي بسيط ب KOH

Réaction de saponification d'un triglycéride simple par KOH



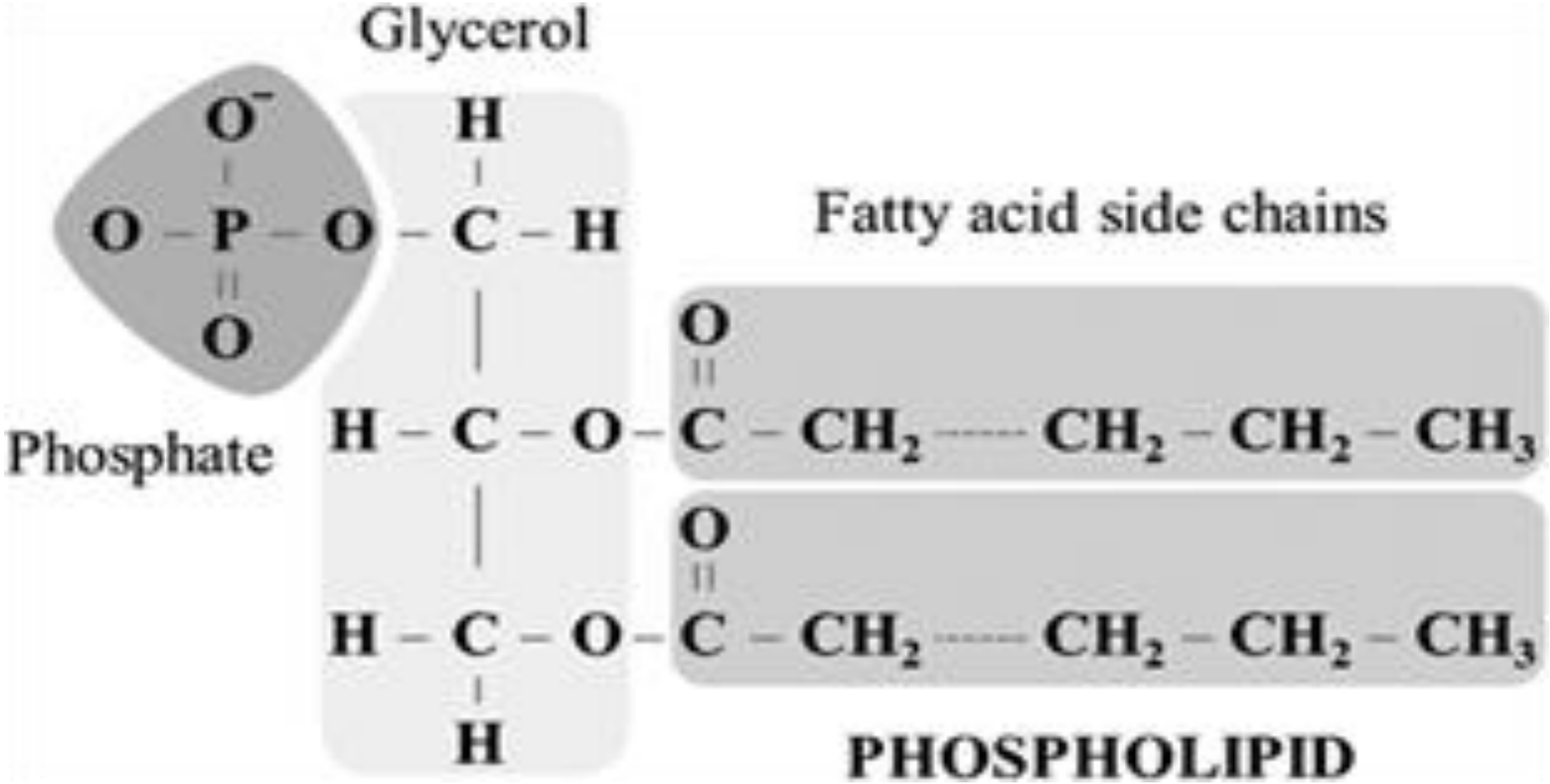




ستيرات الصوديوم مثال على جزيء الصابون

٢- الدهون الفوسفاتية (الكليسيريدات الفوسفاتية):

وهي مركبات استر فوسفات لكليسيريدات ثنائية ،ويعد المركب كليسيرول -٣- فوسفات الوحدة التركيبية الاساسية للكليسيريدات المفسفرة، حيث تتأستر جزيئات من الحامض الدهني مع كليسيرول -٣- فوسفات لتنتج احماض فوسفاتيدية والتي هي مركبات وسطية في تكوين ثلاثي الكليسيرول وفي تكوين كليسيريدات فوسفاتية اخرى كما ان الدهون الفوسفاتية عموما لا تذوب في المحاليل المائية، وكما موضح تركيبها التالي:



ومن الامثلة على الدهون الفوسفاتية:

١- مركبات فوسفاتيدايل كولين (الليسيثين):

عند تاستر الكولين او ثلاثي مثيل ايثانول امين مع طرف حامض الفوسفوريك للحامض فوسفاتيديك تنتج مركبات فوسفاتيدايل كولين المسماة بالليسيثين والموضح تركيبها الكيميائي في الشكل التالي:

حيث تلعب دورا اساسيا في:

١- تقليل التوتر السطحي لخلايا الحويصلات الهوائية في الرئة فهي تعمل كطبقة سطحية وبدونها يحدث ضيق في عملية التنفس.

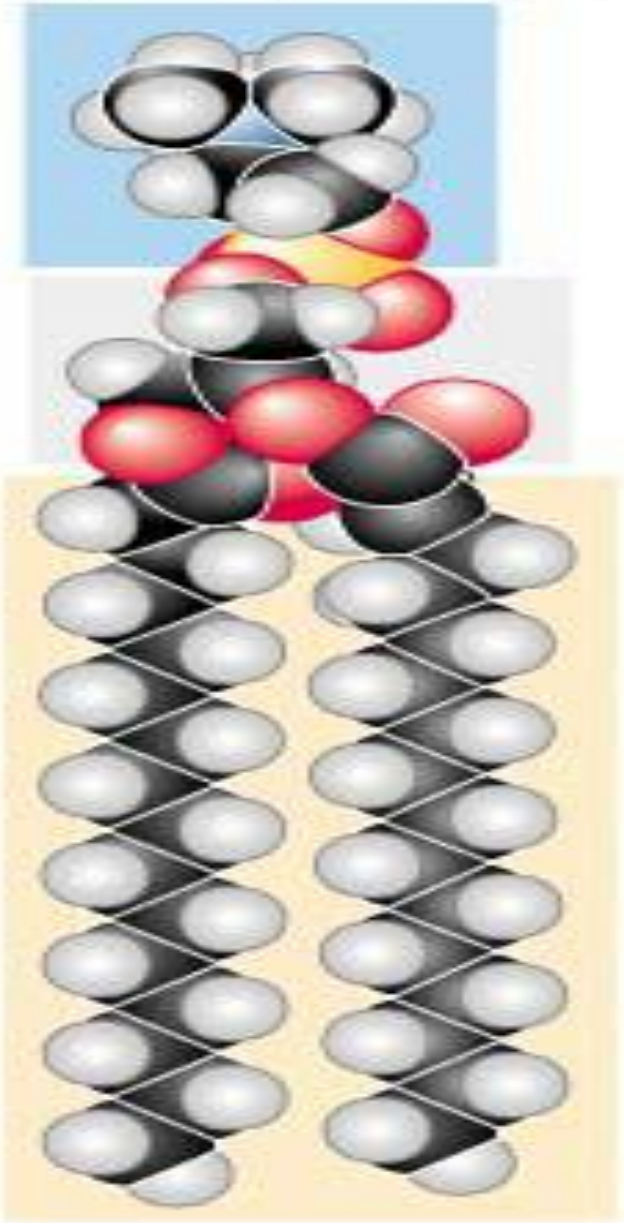
٢- تكون مكونات للدماغ والانسجة العصبية وتوجد في مح البيض.

٣- تعد مكونات اساسية لمادة البروتوبلازم لجميع خلايا الجسم

٤- يعد الفوسفاتيدايل كولين مركبا" لخزن الكولين في الدماغ.

* يموت الانسان عند تعرضه للدغة الافاعي والحشرات السامة، لماذا؟

(a) **Phosphatidyl choline**



Choline

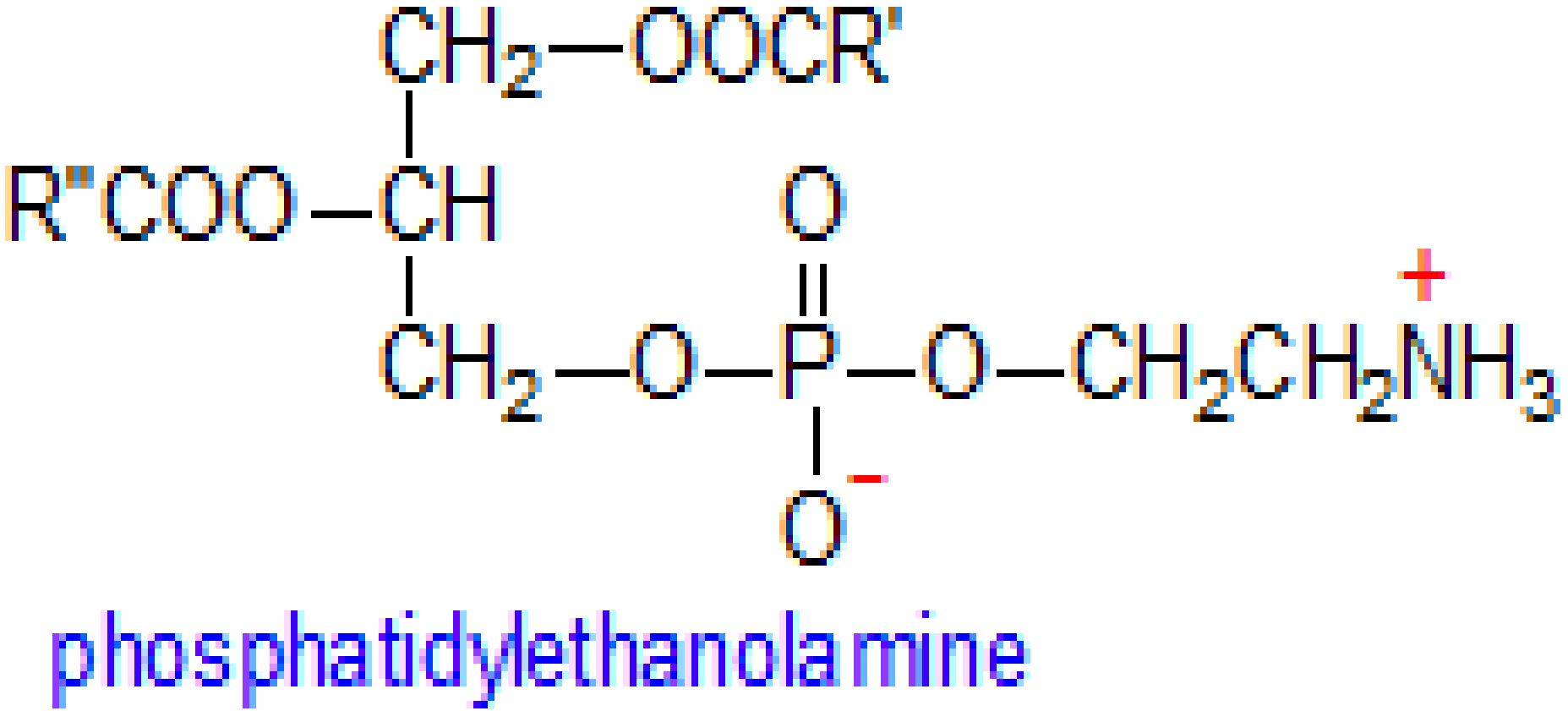
Phosphate

Glycerol

© 2001 Sinauer Associates, Inc.

٢- مركبات فوسفاتيدايل ايثانول امين (السيفالين):

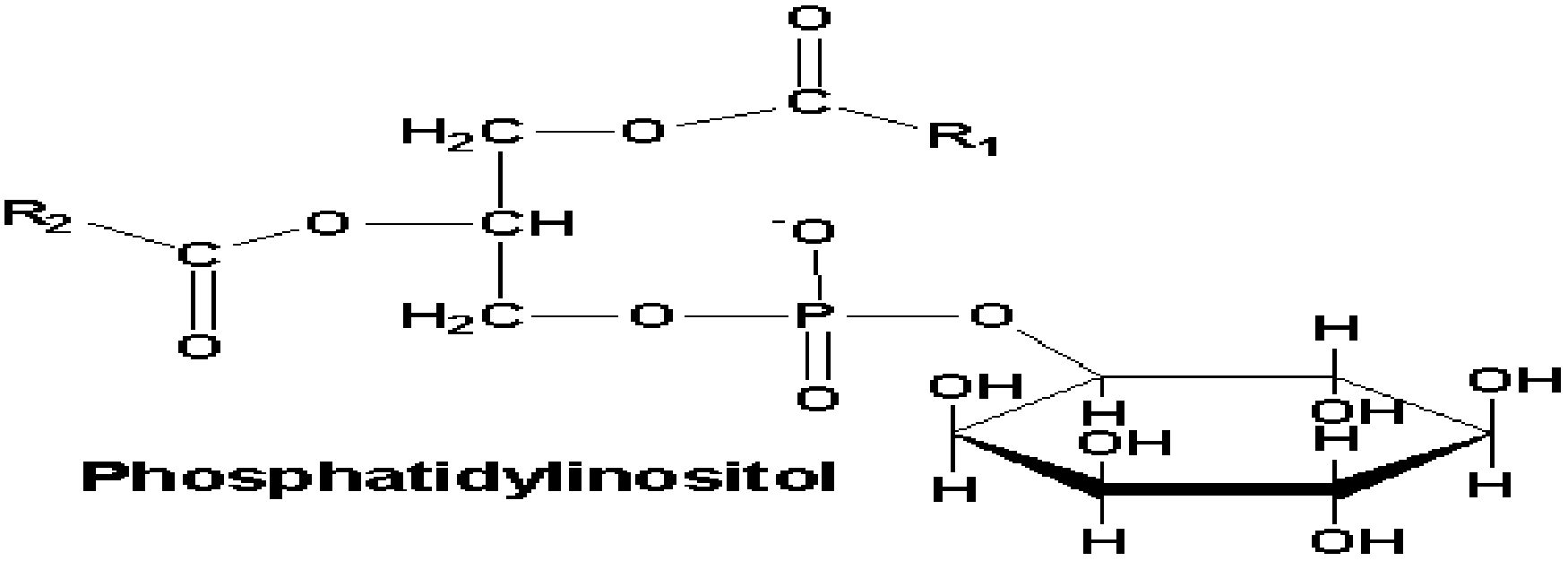
توجد في انسجة الدماغ وممتزجة مع مركبات فوسفاتيدايل سيرين وتشترك في عملية تخثر الدم وتمتلك التركيب الكيميائي التالي:



* تعمل مركبات السيفالين على تثبيت الدهون مع مجموعات البروتين والكاربوهيدرات المستقطبة في الاغشية الخلوية، لماذا؟

٣- فوسفاتيدايل اينوسيتول:

يعد المركب فوسفاتيدايل اينوسيتول ثلاثي الفوسفات مركبا" اوليا" لتوليد المركب اينوسيتول ثلاثي الفوسفات والمركب ثنائي اسايل كليسيرول وهما من الرسل الكيمياوية الثانية التي تتوسط عمل الهرمونات، ويمتلك التركيب الكيميائي التالي:

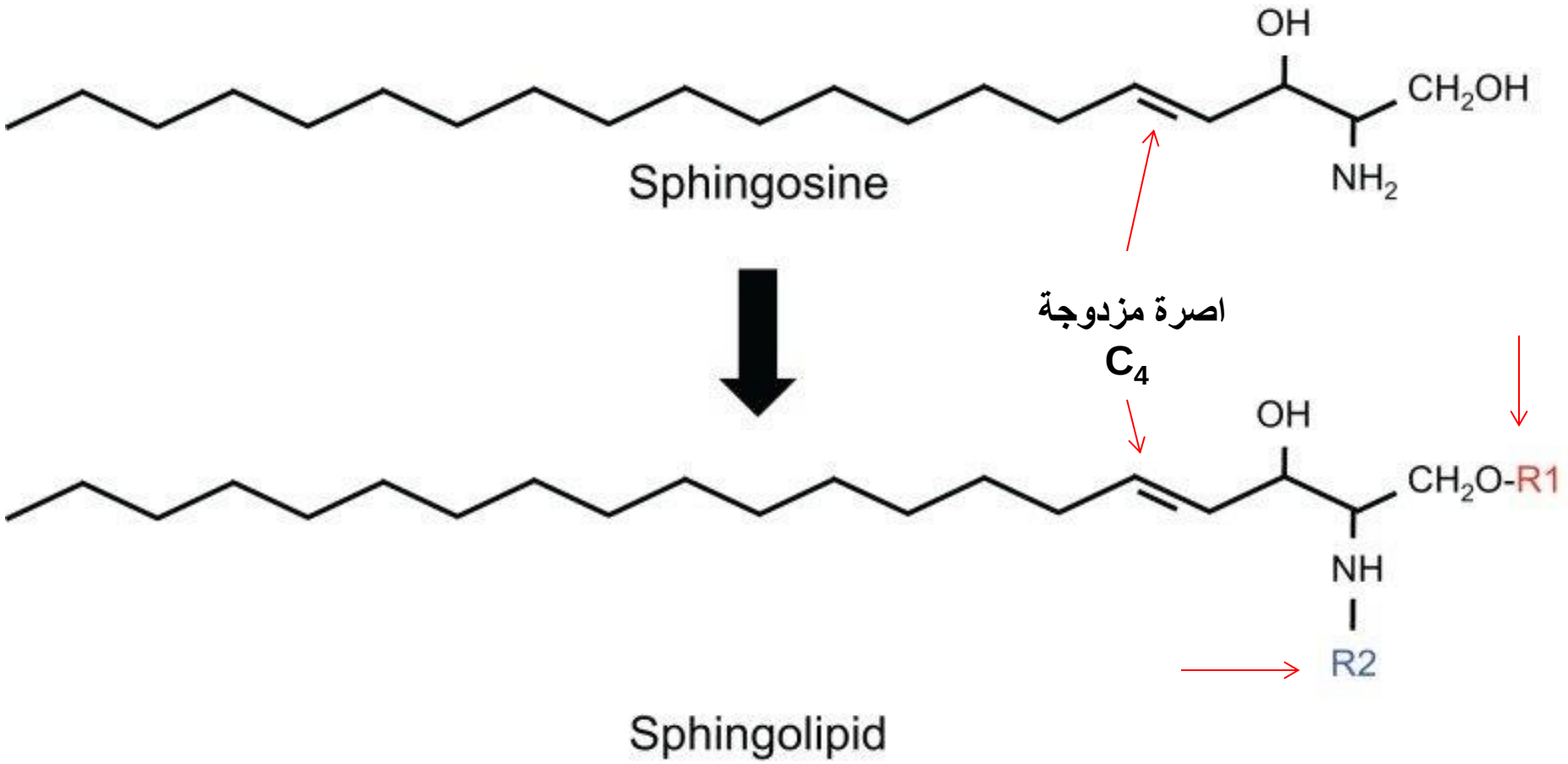


* تمتاز الدهون الفوسفاتية بامتلاكها خاصية قطبية - لاقطبية المزدوجة، لماذا؟

* تتداخل الدهون الفوسفاتية مع المحاليل المائية مكونة المذيلات، لماذا؟

٣- الدهون الاسفنجية:

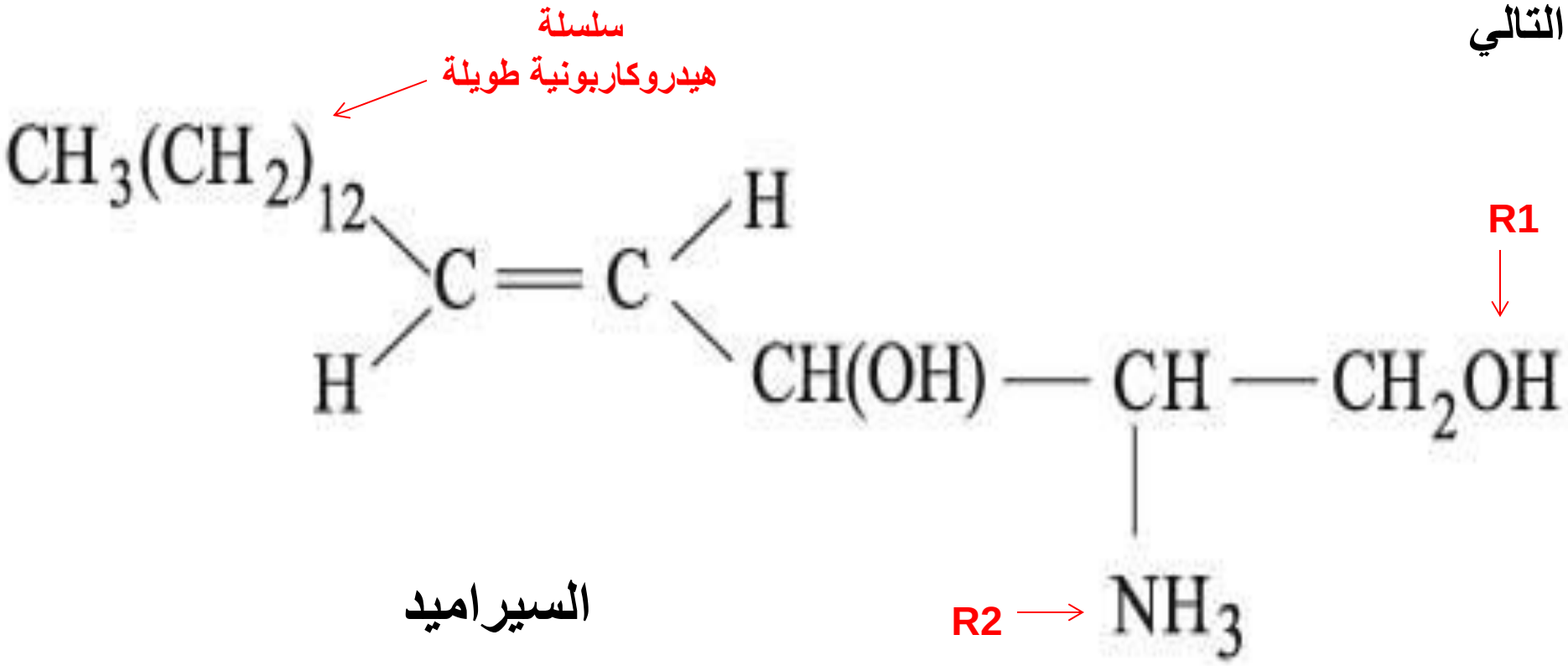
سميت بهذا الاسم لاحتواء جميع الدهون على المركب سفنجوسين او احد مشتقاته، حيث يعد المركب سفنجوسين (٤- سفنجوسين) كحول غير مشبع مرتبط بالمركب ايثانول امين وتحتوي ايضا على الحامض الدهني ويوضح الشكل التالي التركيب الكيميائي للسفنجوسين



ومن الامثلة على الدهون الاسفنجية:

١- مركبات السيراميد:

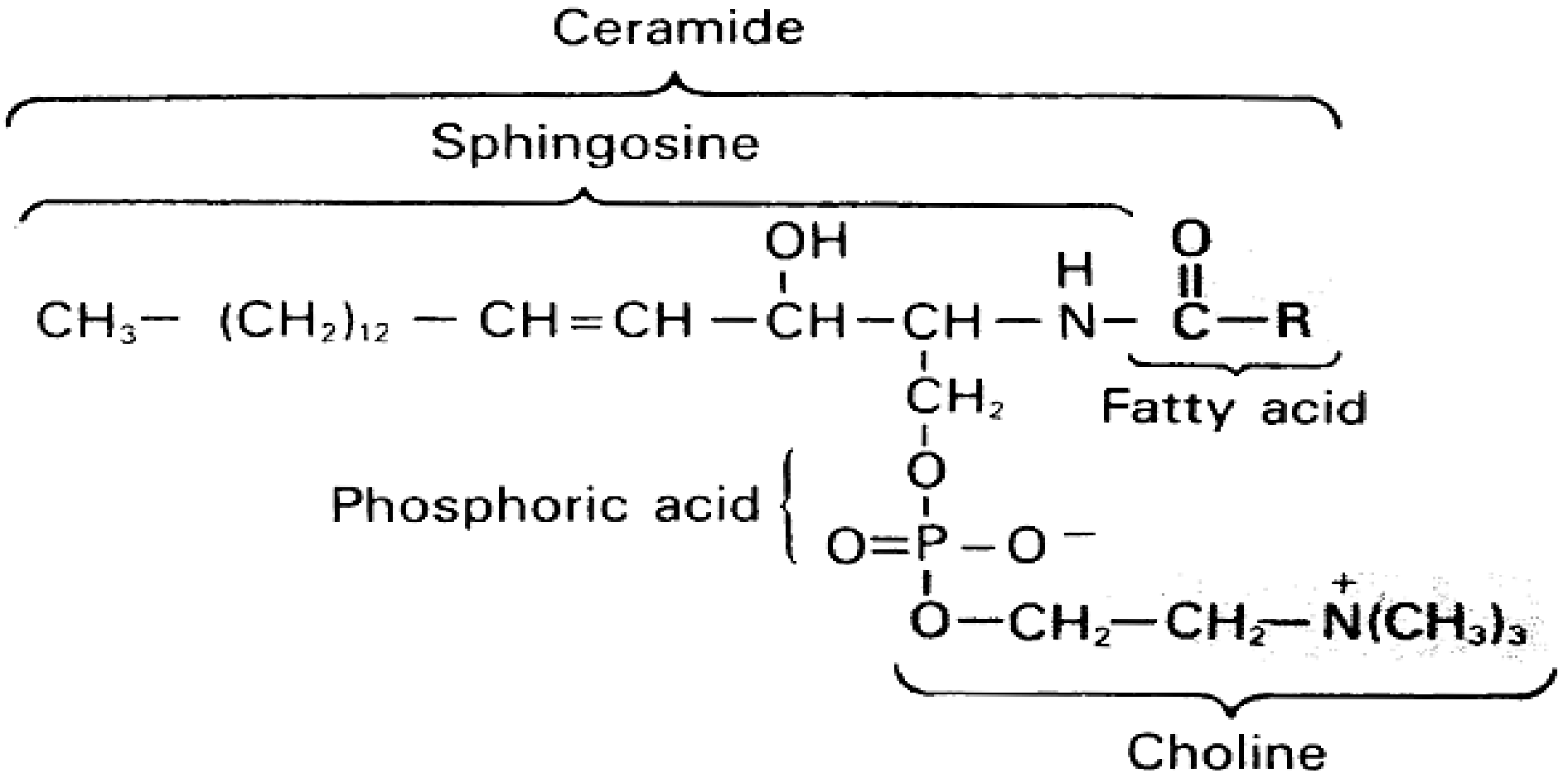
تعد من ابسط انواع الدهون الاسفنجية وتتالف من حامض دهني مرتبطا مع سفنجوسين وتحتوي جميع مركبات الدهون الاسفنجية على وحدة سيراميد، في الانسان يعمل السيراميد كمركب وسطي في تكوين الدهون الاسفنجية الاخرى ويمتلك السيراميد التركيب الكيميائي التالي



السيراميد

٢- مركبات سفنجومايلين:

تتالف من ارتباط وحدة سيراميد مع فوسفات الكولين او فوسفات ايثانول ثلاثي مثيل امين وهي من المكونات المهمة لغلاف النخاعين (مايلين يعد مادة عازلة للانسجة العصبية) كما تعد من المكونات الاساسية لبروتوبلازم الخلية وتمتلك التركيب الكيميائي التالي:



٤- الدهون السكرية:

تحتوي الدهون السكرية على مجموعة سكرية لكنها لا تحتوي على حامض فسفوريك_وتقسم الى ثلاثة مجاميع هي:

١- مجموعة كلاكتوسيل ثنائي اسيل كليسيرول: توجد في النباتات والكائنات الحية.

٢- مجموعة مركبات سيريبروسيد:

تتالف من سكر سداسي مثل الكلوكوز او الكلاكتوز مرتبطا مع سيراميد وتعد من مكونات النخاعين الاساسية حيث يعتبر من المكونات الرئيسية للاغلفة الدماغية والنخاع الشوكي والخلايا العصبية.

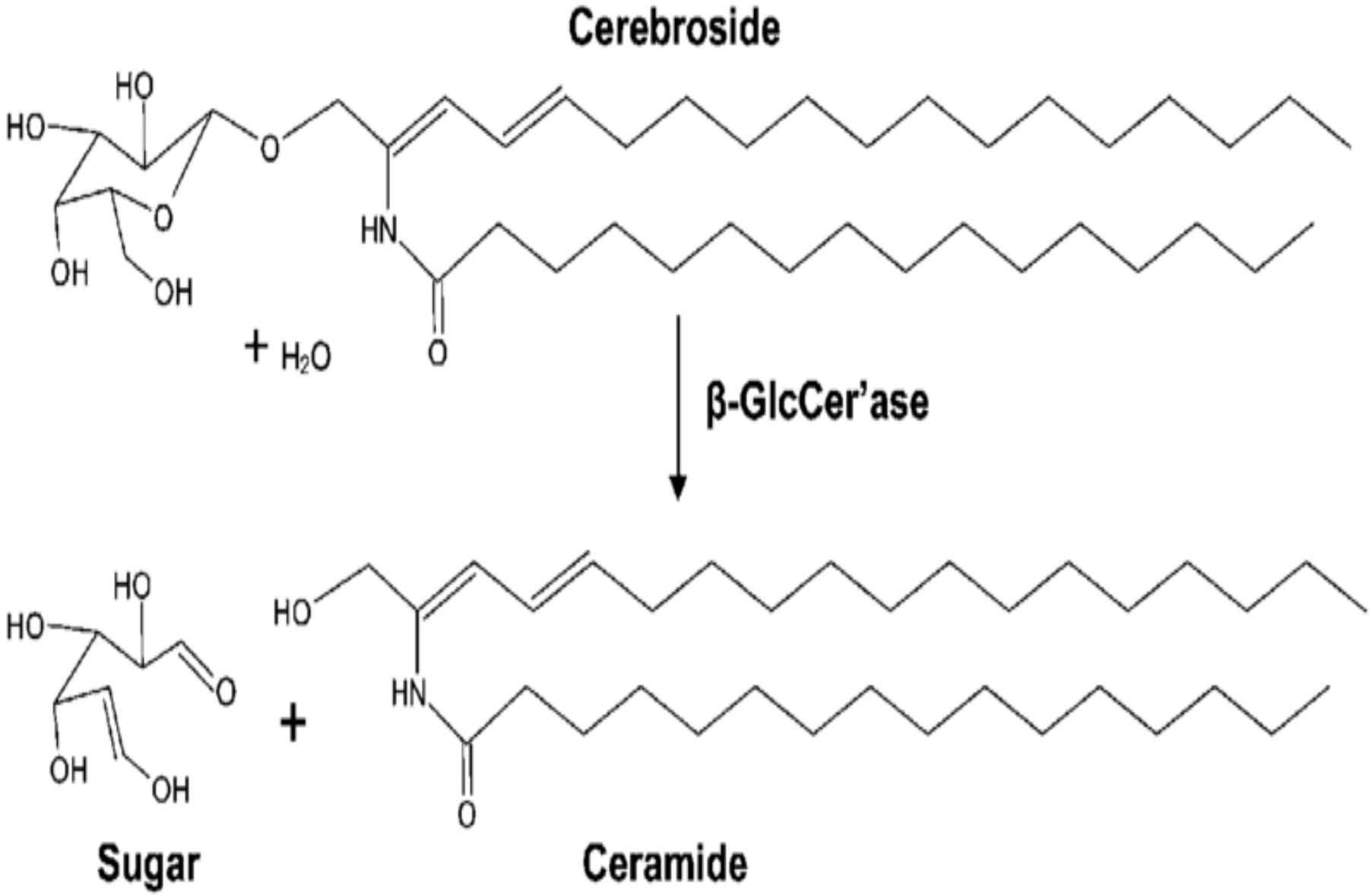
٣- مجموعة مركبات جانكليوسيد:

تختلف هذه المركبات عن السيريبروسيد في احتوائها على بضع وحدات من سكر سداسي وحامض السياليك في المادة الرمادية للدماغ وبسبب تواجده بكثرة في نهايات الاعصاب لذا فمن المعتقد انها تشارك في نقل النبضات العصبية عبر التشابك العصبي وهي من المكونات الرئيسة لاغلفة الالياف العصبية.

* تعتبر مركبات سيريبروسيد من الدهون السكرية الاسفنجية، لماذا؟

* تمتلك الدهون السكرية خاصية قطبية-لاقطبية المزدوجة، لماذا؟

ويوضح التركيب الكيميائي التالي مثال على المجموعة الثانية وهي مركبات سيريبروسيد


Cerebroside
HO
HO
O
O
OH
OH
HN
O
+ H2O
β-GlcCer'ase
HO
HO
O
OH
OH
+
HO
HN
O
Sugar
Ceramide

٥- الدهون البروتينية:

تتالف من اتحاد بعض الدهون مع البروتينات حيث ان الجزء المتحد مع البروتين هو ثلاثي اسيل كليسيرول ودهن فوسفاتي وكوليسترول حر بنسب معينة. وتوجد في تركيب اغشية الخلايا وعضياتها ومن اكثرها شيوعا هي تلك الموجودة في بلازما دم اللبائن حيث تقوم بعملية نقل الدهون (بسبب خاصية قطبية-لاقطبية المزدوجة) من الامعاء الدقيقة الى الكبد ثم الانسجة الدهنية والانسجة الاخرى، وتصنف اعتمادا" على كثافتها التي تمثل المحتوى الدهني الذي يتراوح نسبته ٣٠-٧٠% حيث كلما زاد المحتوى الدهني قلت كثافة الدهن البروتيني.

وهناك اربعة من الدهون البروتينية امكن عزلها وتشخيصها بتقنيات الطرد المركزي ذو السرعة الفائقة والهجرة الكهربائية وهي:

١- دهون بروتينية ذات كثافة عالية: تقوم بنقل الكوليسترول والدهون البروتينية الاخرى من الانسجة المختلفة الى الكبد.

٢- دهون بروتينية ذات كثافة واطئة: تقوم بنقل الكوليسترول من الكبد الى الانسجة الاخرى.

٣- دهون بروتينية ذات كثافة واطئة جدا": تقوم بنقل الدهون المتعادلة المتكونة في الكبد والامعاء الى الانسجة الاخرى.

٤- الدقيات الكيلوسية (كايلومايكرون): تقوم بنقل الدهون المتعادلة الخارجية والتي منشأها الغذاء من الامعاء الدقيقة الى الكبد والانسجة الاخرى.

٦- Wax الشمع :

وهي مركبات استر لاحماض دهنية وكحولات احادية الهيدروكسيل وذات سلاسل هيدروكاربونية طويلة غير مستقطبة موجودة في الطبيعة بشكل مزيج من الدهون تغطي سطح الجلد والفرو والريش واوراق النباتات وكذلك موجودة في كيوتكل الهيكل الخارجي لعدة انواع من الحشرات .

يتكون الشمع من عدة أنواع:

١- شموع حيوانية وحشرية:

الشمع الحيواني ينسب إلى السيريديات وهي أستر الحموض الدسمة، هي صلبة في الحرارة الاعتيادية إلا أنها لدنة مع الحرارة. يستخدم وحده أو يخلط بشمع النفط، لصنع الشموع والمواد الملمعة والمنتجات الأخرى. أهم شمع حيواني هو شمع النحل ثقله النوعي ٠,٩٦ وحرارة انصهاره ٦٥م وينتج النحل شمع النحل عندما يكوِّن قرص العسل. ويستخرج شمع الصوف من طبقة شحمية توجد على الصوف غير المعالج. ويستخدم دهن صوف الغنم وهو نوع من شمع الصوف في صنع مستحضرات التجميل. شمع النحل الخام أصفر اللون مسمر قليلاً، ويستخدم الشمع النقي بعد إزالة لونه بالفحم الحيواني. بعض أمثلة من الشموع الحيوانية:

١- شمع النحل من نحل العسل. ٢- شمع صيني ٣- شمع شيلاك. ٤- شمع العنبرية.

٥- لانولين (شمع الصوف)

٢ - شموع نباتية

نسب إلى السيريدات وهي أستر الحموض الدسمة، ؛هي صلبة في الحرارة الاعتيادية إلا أنها لدنة مع الحرارة. أهم أنواع الشموع النباتية الشمع الكارنوبي الذي تفرزه شجرة بلح الاستوائية، ثقله النوعي ٠,٩٨ وحرارة انصهاره ٨٥ م. الكثير من النباتات طبقة شمع طبيعية تحميها من الحرارة والرطوبة. وتكتسي أوراق نخيل الكرنوبية الشمع الكرنوبى وهو من أصلب أنواع الشمع النباتي وأكثرها استخداما. ويظل هذا الشمع صلبا في الجو الحار. وهو أحد المكونات المهمة في شمع السيارات وغيره من الملمعات. وتضم الأنواع الأخرى من الشمع الغار الشمعي وشمع كانديليلا وشمع اليابان وشمع قصب السكر.

شمع الشمعاء.

شمع الفربيون.

شمع الخارنوبا

المهدرج صناعيا زيت الخروع. - شمع الخروع

منتج ثانوي لصناعة الورق من عشبة الإسبارتو. -شمع إسبارتو

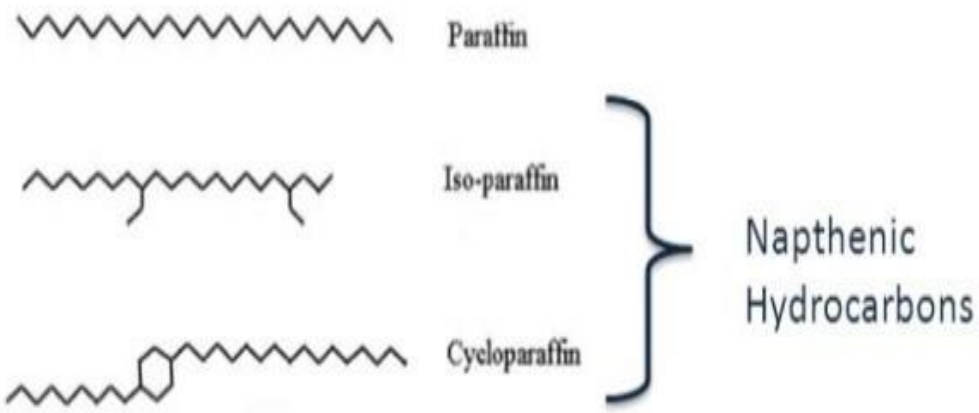
شمع اليابان

زيت الجوجوبا

شمع الأوريكورى

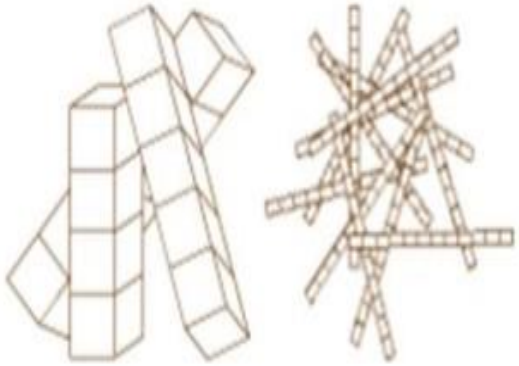
شمع نخالة الرز.

Wax



$$C_nH_{2n+2}$$

General Formula of Paraffin



Paraffin Wax Microcrystalline Wax

٣- شموع معدنية

شمع سيريسين

شمع مونتان

الأوزوكريت.

شمع الخث.

٤- شموع نفطية

شمع البارافين.

شمع دقيق التبلور

٥- شموع صناعية

شمع بولي إيثيلين

شمع فيشر-تروبش

شمع معدل كيميائيا

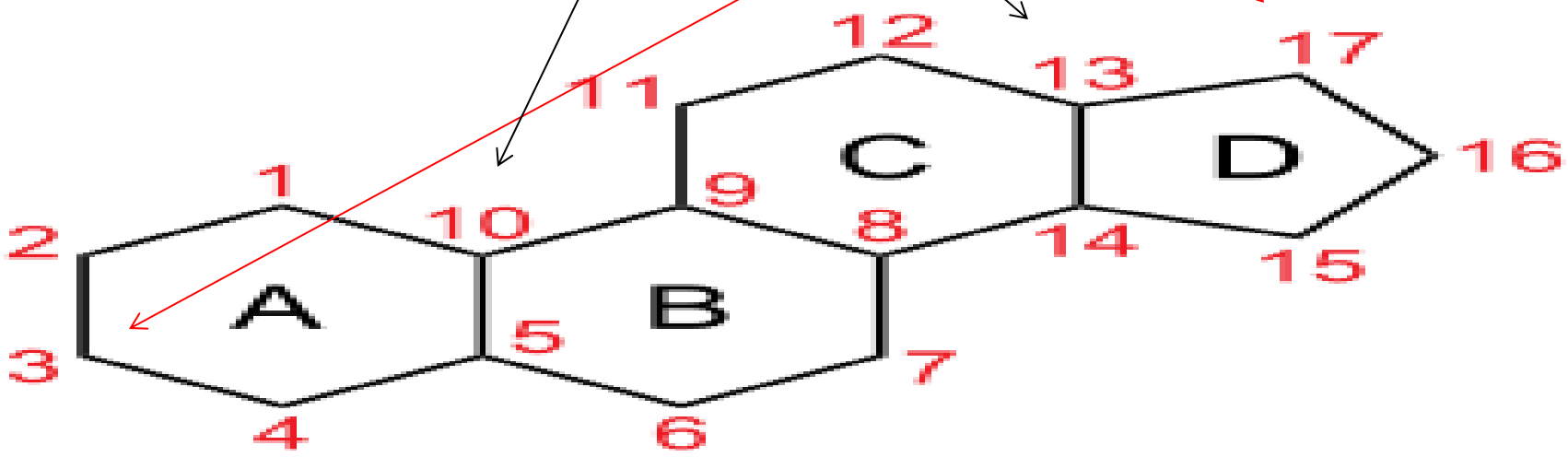
شموع مبادلة الأميد

بولي أولفينات.

٧- Steroid الستيرويد :

تعتبر مركبات الستيرويد من الدهون المشتقة وتشتمل على الهرمونات الستيرويدية ومركبات الستيرول وكذلك املاح الصفراء وهي من الدهون الغير قابلة للتصبن وتعد مشتقات لمركبات كحول حلقية حيث تتالف النواة الاساسية لهذه المركبات من مجموعة حلقات هيدروكاربونية مختزلة تدعى بنواة الستيرويد.

ان مجموعة مركبات الستيرويد التي تمتلك ٨-١٠ ذرات كاربون كسلسلة جانبية في الموقع (١٧) وتمتلك مجموعة هيدروكسيل في الموقع (٣) كما تمتلك مجموعتي مثيل عند المواقع الزاوية (١٠، ١٣) تدعى بمركبات الستيرول. وكما موضح تركيبها الكيميائي العام التالي



نواة الستيرويد

الكوليسترول:

احد انواع الستيرول الشائعة الوجود في الحيوان وهو مركب وسطي في تكوين جميع الهرمونات الستيرويدية واملاح الصفراء وفيتامين د ويعتبر من المكونات الرئيسة لكل من غشاء البلازما والبروتينات الدهنية في البلازما وهو ايضا موجود بتركيز عالي في الدماغ ولا يتواجد في الدهون النباتية ويرتبط معظم الكوليسترول في الدم مع احماض دهنية غير مشبعة عبر مجموعة هيدروكسيل عند الموقع (٣) ليكون مركبات كوليسترول استر.

مختبريا":

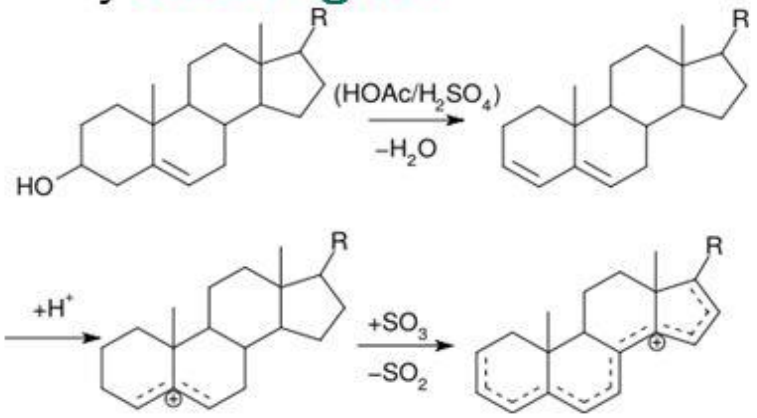
يتفاعل الكوليسترول مع خليك لامائي وحامض الكبريتيك في محلول الكلوروفورم لينتج لونا" اخضر ويستعمل كطريقة كشف عن الكوليسترول وتقديره كميا" ويدعى بتفاعل ليبرمان-بوركارد. ويمتلك التركيب الكيميائي التالي

2-Qualitative estimation of Cholesterol by Liebermann - Burchard Test

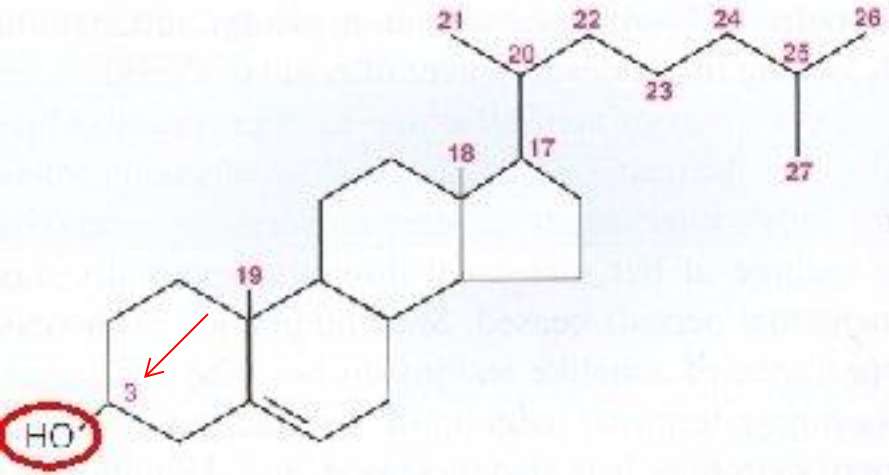
Principle:

- Liebermann - Burchard Test , is a chemical estimation of cholesterol, the cholesterol is react as a typical alcohol with a strong ,concentrated acids; the product are colored substances.

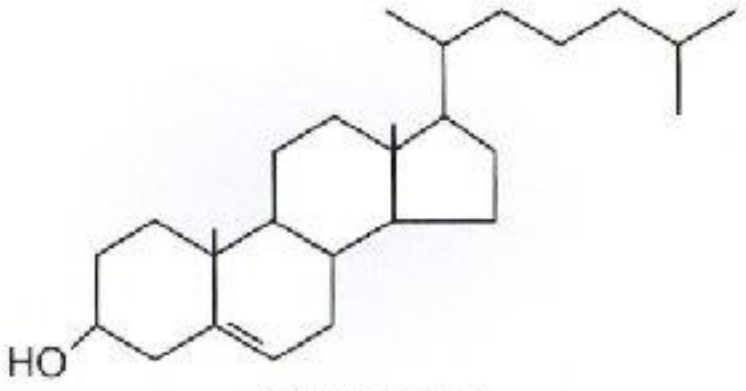
- Acetic anhydride are used as solvent and dehydrating agents, and the sulfuric acid is used as dehydrating and oxidizing agent .
- A positive result is observed when the solution becomes red or pink , then purple , blue, and finally bluish –green color.



Cholesterol - structure



27 carbons

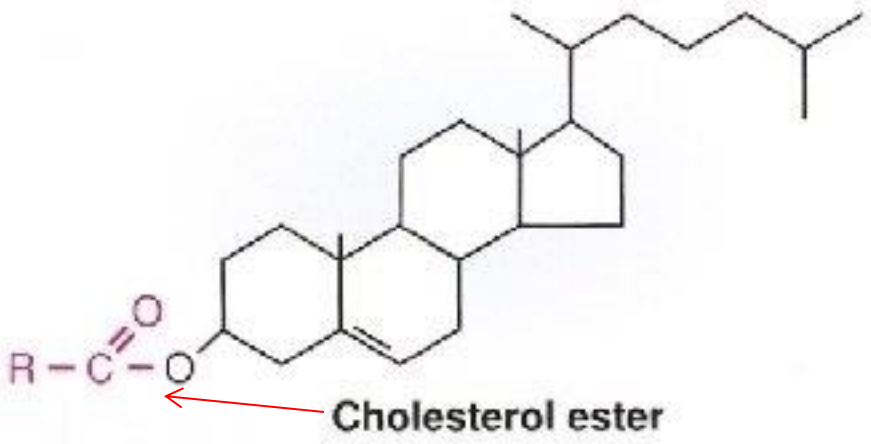


Cholesterol

ACAT
(Acyl CoA-cholesterol acyl transferase)

Acyl-CoA

CoA

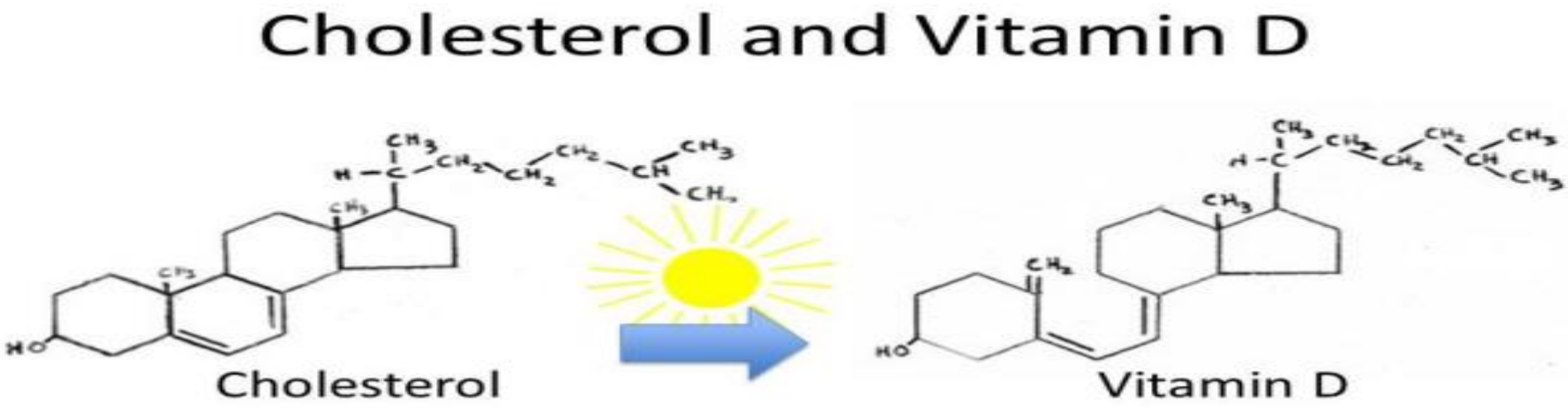


Cholesterol ester

اهمية الكوليسترول:

١- يدخل في بناء الاغشية الخلوية ويدخل في تكوين هرمونات مثل هرمونات القشرة الكظرية مثل الالدوستيرون Aldosterone.

٢- ينظم ميزان الماء والملح ويدخل في تركيب التيستوستيرون Testosterone وهو هرمون ذكري وفي تركيب فيتامين D3 .

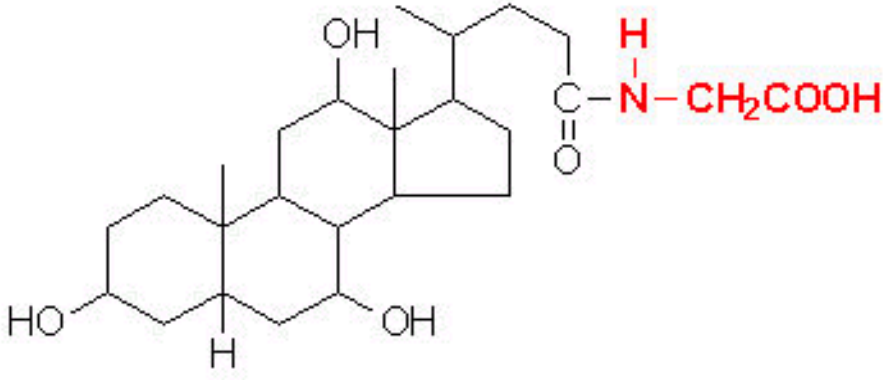


٣- انتاج املاح صفراء مثل حامض الكوليك

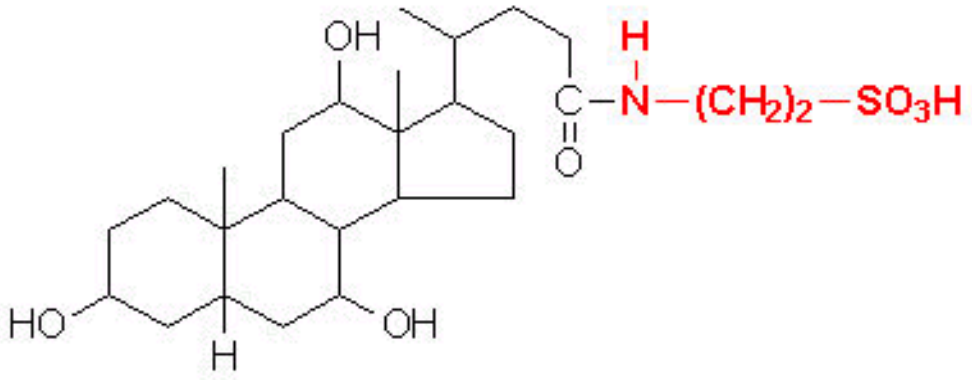
الاملاح الصفراء:

وهي مواد استحلاب طبيعية موجودة في الصفراء وتتكون في الكبد وتخزن في حويصلة الصفراء (المرارة) حيث تتحرر على دفعات لتساعد في عملية الهضم وامتصاص الدهون مثل حامض الكوليك ودي اوكسي كوليك اللذان يقترنان بالمركب كلايسين او ثايورين بواسطة اصرة اميد ليكونا املاح الصفراء.

وكما موضح في التركيب الكيميائي التالي:



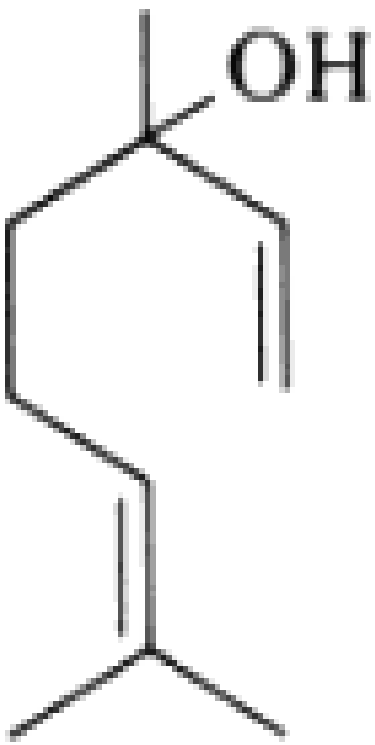
Glycocholic acid



Taurocholic acid

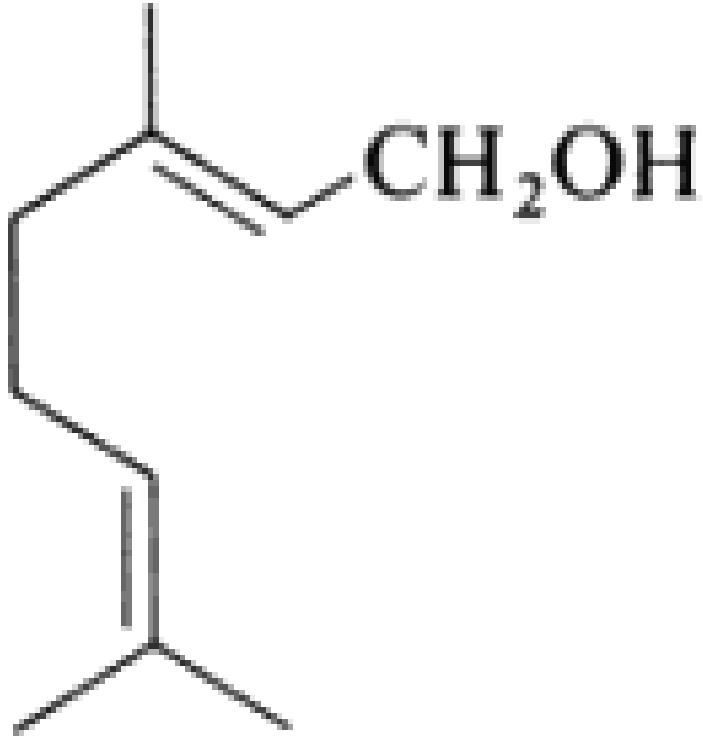
٨- Terpens مركبات التيربين:

وهي مشتقات لبوليمرات مكونة من وحدات ايزوبرين غير قابلة للتصبن، وتشتمل على مركبات لينالول ونيرول وجيرانول التي تعد مركبات وسطية لتكوين الكوليسترول كما تشمل ايضا على المركب بيتا- كاروتين الذي يعد مركبا وسطيا لفيتامين أ.



Linalool

Nerol



Geraniol

الفيتامينات

Vitamins

Food

- Carbohydrates
- Lipids (Fats)
- Proteins
- Vitamins
- Minerals
- Fibre
- Water

المقدمة:

الفيتامينات هي مركبات عضوية ضرورية لانجاز الوظائف الحيوية في الجسم بصورة صحيحة وتشبه الاحماض الامينية الاساسية من حيث:

(١- عدم امكانية تكوينها بواسطة الجسم الحيواني. ٢- احتواءها على النتروجين. ٣- يجب ان تكون موجودة ضمن غذاء الحيوان). ولكنها تختلف عن الاحماض الامينية من حيث: (المقادير اللازمة يوميا" والتي تكون حوالي ٥٠ ملغرام باليوم). ان نقص الفيتامينات يؤدي الى الامراض والافراط في تناول الفيتامينات الذائبة في الدهون يؤدي الى تراكمها في شحوم الجسم وغالبا ما تصل الى تركيز معين يؤدي الى التسمم.

١- مرافقات الانزيم Co-Enzyme:

وهي مركبات غير عضوية بروتينية تقترن بالانزيم لتساعد في عملية نقل مجموعات وظيفية معينة ضمن العمليات الحياتية المختلفة وهي لا تقترن بالانزيمات بقوة لذا من السهل فصلها عنه. حيث في حالات عديدة تعمل الفيتامينات الذائبة في الماء مكونات حيوية لبعض مرافقات الانزيم والمجموعات المترابطة للانزيمات لذا فهي تساهم في تحفيز الافعال الحيوية الضرورية المختلفة.

٢- العامل المرافق Co-A Factor:

عبارة عن ايون معدني وليس جزيئا عضويا حيث يتغير تركيب او تكافؤ مرافقات الانزيم بالعوامل المساعدة خلال عمليات نقل المجموعات الوظيفية المختلفة ضمن العمليات الحياتية لكنها تعود لحالتها الاصلية مرة اخرى مثل ايون الحديد الموجود في السايتوكرومات وايون المغنيسيوم كعامل مساعد لانزيمات تستخدم ATP.

انواع الفيتامينات:

تقسم الفيتامينات حسب ذائبيتها الى مجموعتين رئيسيتين هما:

١- الفيتامينات الذائبة فى الماء:

تتضمن جميع فيتامينات المعقد B وفيتامين C وتعمل كمرافقات انزيمات او كمركبات وسطية لمرافقات الانزيم. ان فيتامينات المعقد B وجدت جميعها مذابة في الجزء المائي المستخلص من الحليب وهي:

١- فيتامين الثيامين B1 Thiamine:

اهميته:

١- يعتبر ضروريا في غذاء معظم الفقريات.

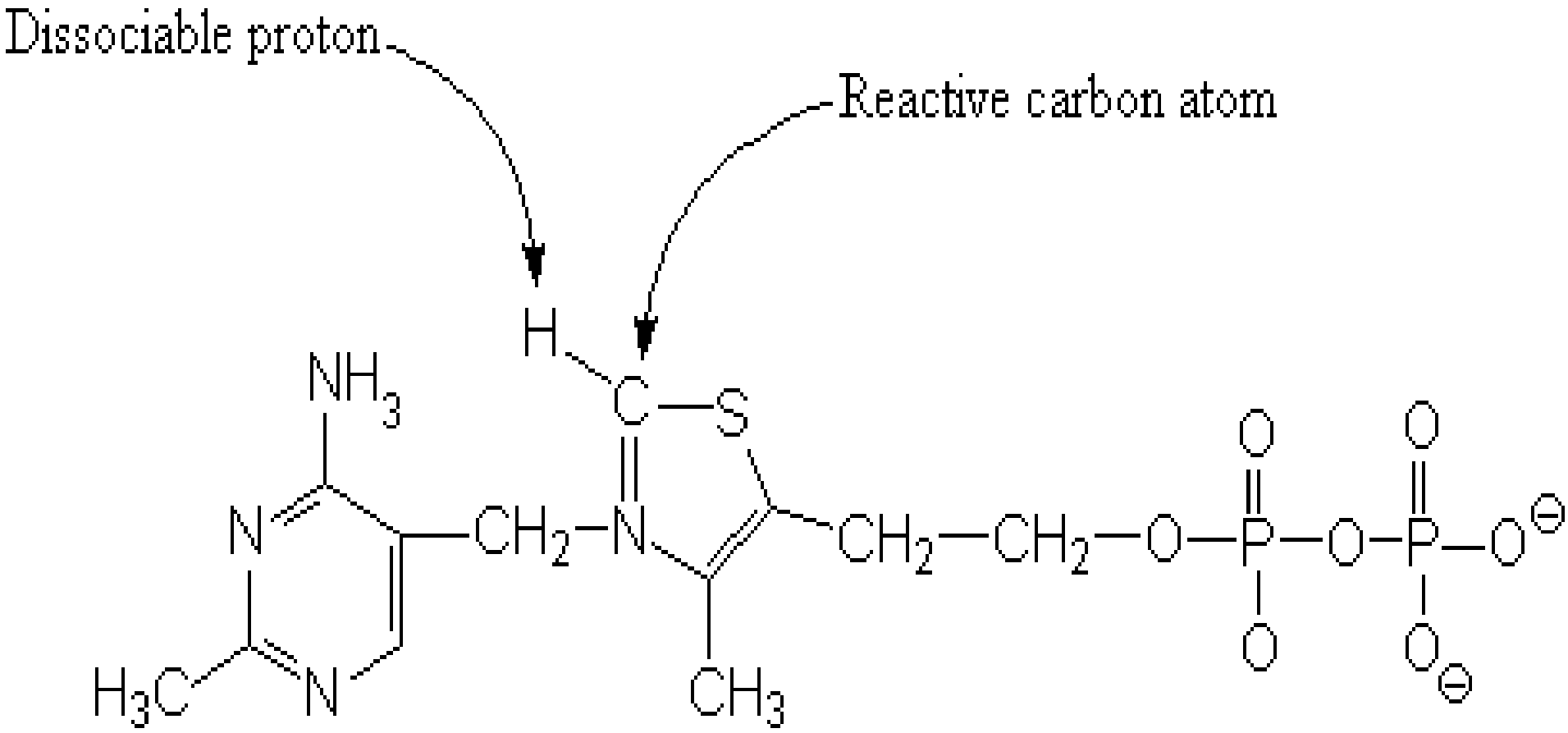
٢- ان نقصه في الغذاء يؤدي الى مرض BERI-BERI

٣- يعمل مع حامض الليبويك مرافقا للانزيمات التي تحفز عمليات الانتزاع الكاربوكسيلي من الاحماض الكيتونية الفا ومن سكريات الكيتوز.

تركيبه الكيميائي:

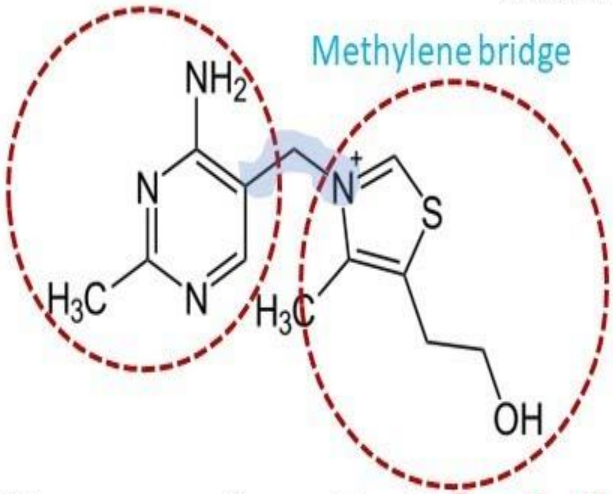
ويمتلك التركيب الكيميائي Thiamine PyroPhosphate (TPP) يوجد في الحبوب غير المقشورة كما يدعى التالي:

غير مطلوب



Thiamine pyrophosphate

(TPP)



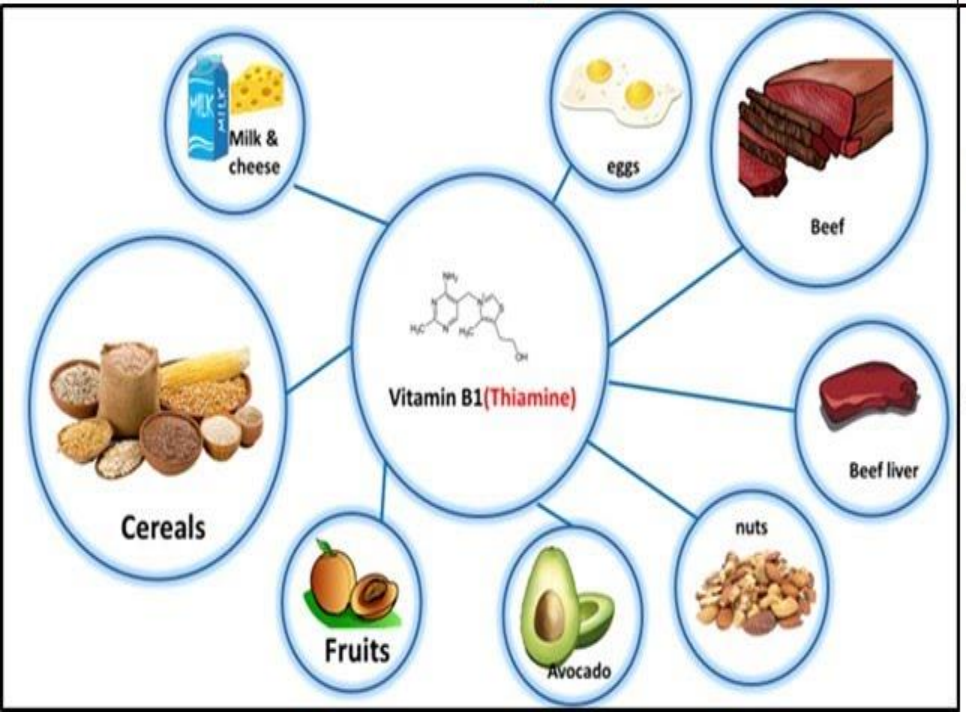
Vitamin B1(Thiamine)

Wet Beriberi

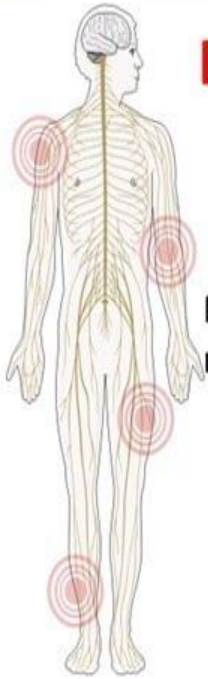
Swelling of legs

Fast heart rate and cardiac problems

shortness of breath



Dry Beriberi



Peripheral neuritis

Severe leg pain

paralysis

٢- فيتامين رايبوفلافين Riboflavin B2 :

اهميته:

١- يعتبر ضروريا لنمو جميع الفقريات.

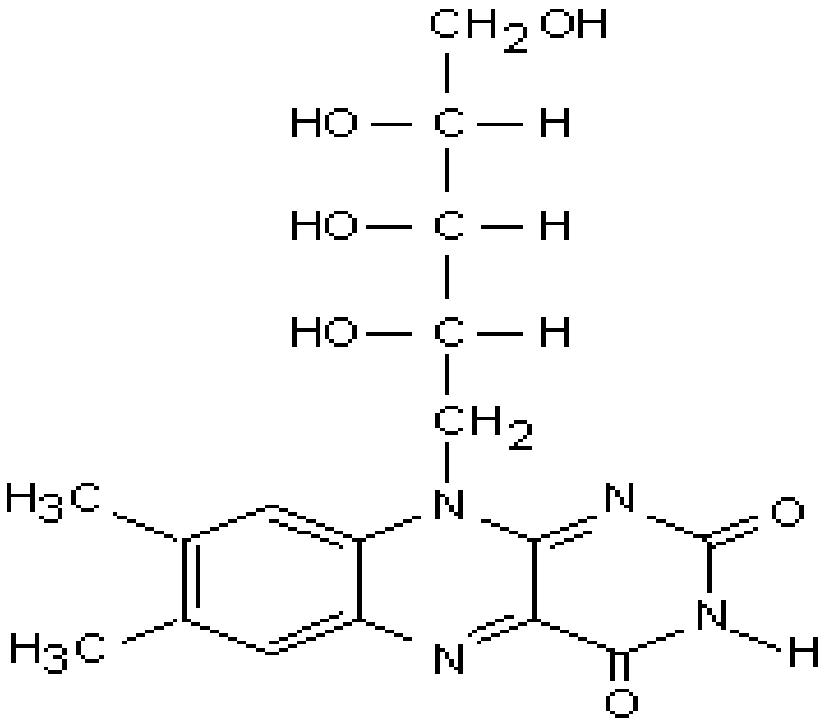
٢- ان نقصه في الغذاء يؤدي الى تشقق الشفاه وزوايا الفم وظهور بقع على الوجه فيها قشور والتهابات في اللسان.

تركيبه الكيميائي:

يوجد في الخميرة والحليب ومشتقاته والخضروات واللحوم ويمتلك الكريب الكيميائي التالي:

Figure 1. Chemical structure of riboflavin

غير مطلوب



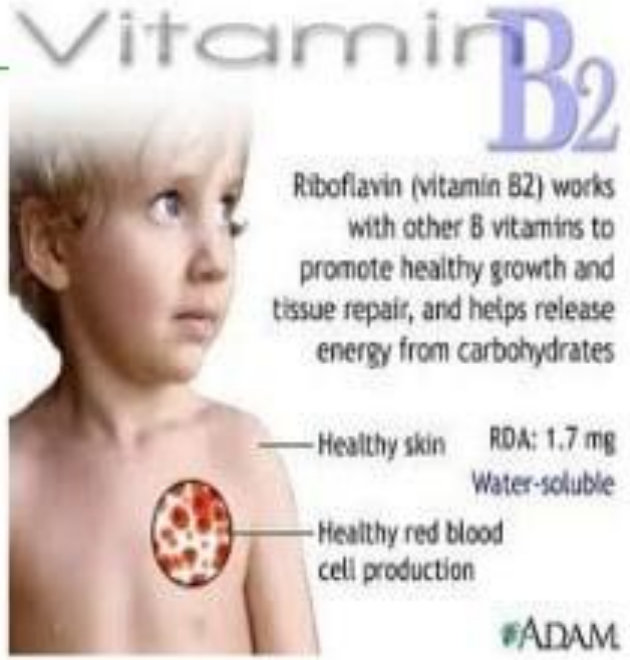
Vitamin B2 =Riboflavin

Function: Growth, nerve function, digestion, works with protein for maintenance, energy metabolism.

Sources: Milk, grains, green vegetables, meat, fish

Prevents Premature aging; Cheilosis

No known TOXICITY



٣- فيتامين بايريدوكسين Pyridoxine B6 :

اهميته: ان نقصه في الغذاء يؤدي الى اضطرابات في الجهاز العصبي.

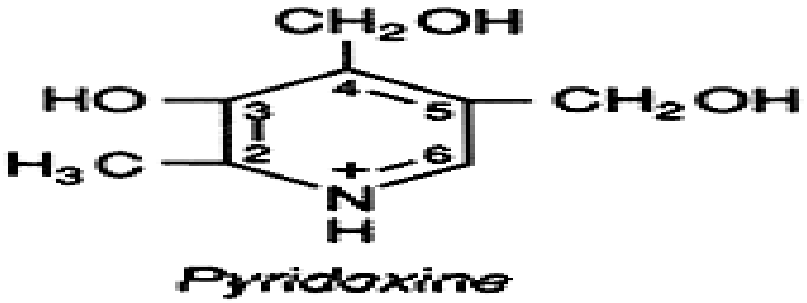
تركيبه الكيميائي:

يوجد بكثرة في الطبيعة مثل اللحوم وصفار البيض والموز والخضروات، يتضمن الفيتامين المركبان بايريدوكسين وبايريدوكسال وان المرافقات الانزيمية العائدة لهذه الفيتامين هي بايريدوكسال فوسفات وبايريدوكسامين فوسفات وبايريدوكسين، حيث يتحول المركبان الاخيران الى بايريدوكسال فوسفات داخل الجسم.

ويستخدم بايريدوكسال فوسفات في:

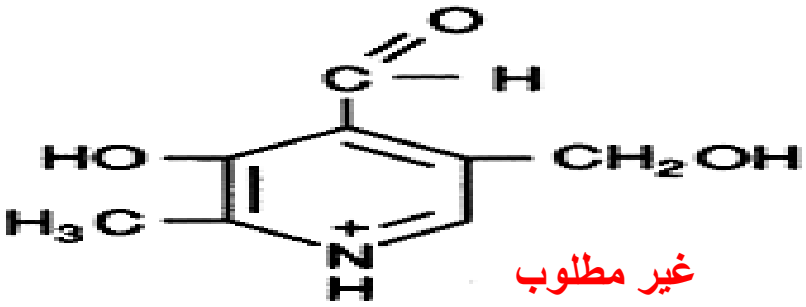
١- لنقل مجاميع الامين في تفاعلات تحويل مجاميع الامين.

٢- حذف مجاميع الكاربوكسيل من الاحماض الامينية حيث يجعل الاحماض الامينية في تماس مع الانزيمات اللازمة للعمليات الايضية لها وكما موضح تراكيبها الكيميائية التالية:



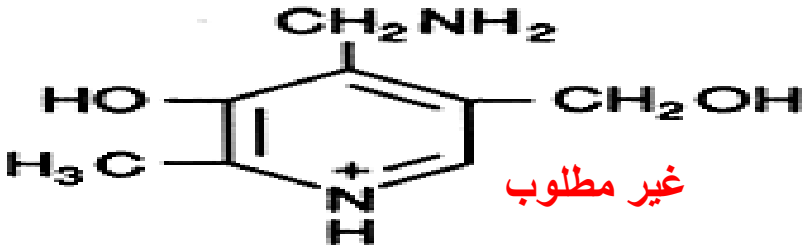
Pyridoxine

غير مطلوب



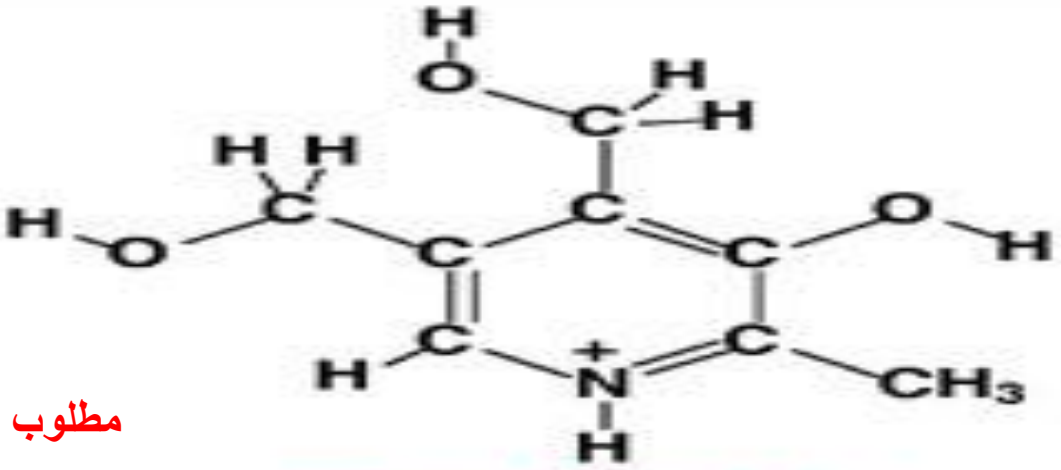
Pyridoxal

غير مطلوب



Pyridoxamine

غير مطلوب



مطلوب

pyridoxine
(Vitamin B_6)

Vitamin B6

Vitamin B6 (pyridoxine) is important for maintaining healthy brain function, the formation of red blood cells, the conversion of protein and the synthesis of antibodies in support of the immune system.

Recommended daily allowance:
1.3mg for adult men and adult women

Water-soluble

A.D.A.M.

٤- فيتامين سيانوكوبالامين Cyanocobalamine B12 :

اهميته:

١- ان عدم قدرة امتصاص الفيتامين يسبب فقر الدم الخبيث.

٢- يعتبر ضروريا لعمل ونمو جميع خلايا الجسم.

٣- ان نقصه يسبب حالة مرضية تتميز بخلو العصارة المعدية من حامض HCl .

تركيبه الكيميائي:

تفتقر النباتات لهذا الفيتامين ما عدا النباتات البقلية التي فيها العقيدات المحتوية على بكتريا لتكوين هذا الفيتامين ويستطيع الحيوان الحصول عليه بواسطة الكائنات المجهرية او تناول اللحوم الاخرى وهو موجود في البيض والحليب.

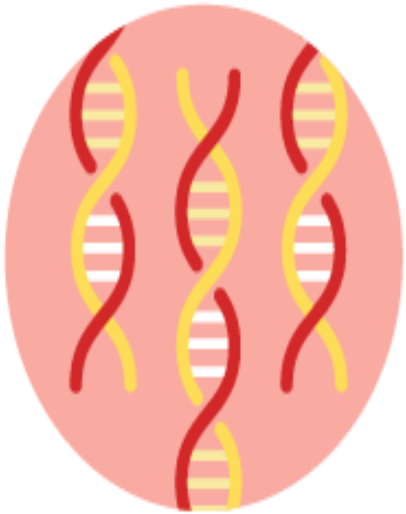
كما يمتلك الفيتامين تركيب معقد حيث بعد امتصاص السيانوكبالامين تحذف مجموعة السيانيد ليتحول الى اثنين من المرافقات الانزيمية الفعالة والتي تعرف بمرافقات كوبامايد Co-bamide وهما Methyl cobalamine and Deoxy adenosyl cobalamine .

functions of vitamin B12

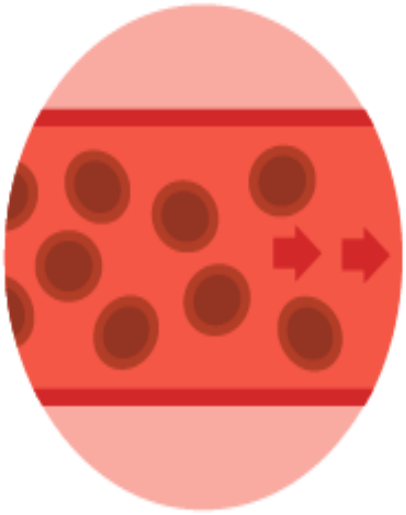
eufic.org

keeps the healthy function of our brains & nervous system

helps form our red blood cells



helps form our genetic material (DNA & RNA)

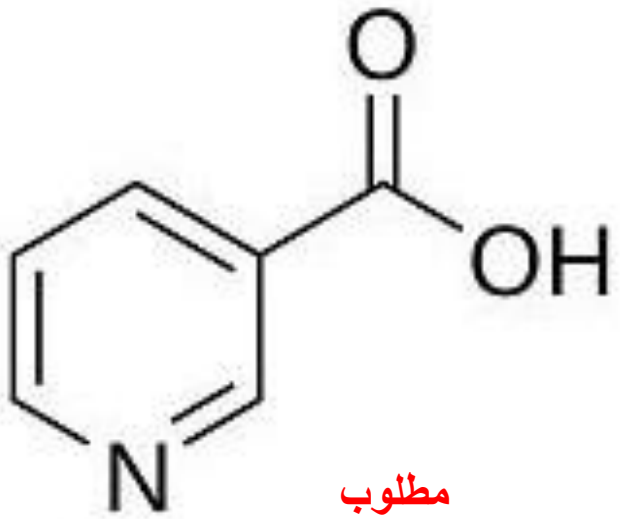


helps balance levels of homocysteine in the blood

٥- نيكوتين امايد Nicotin amide:

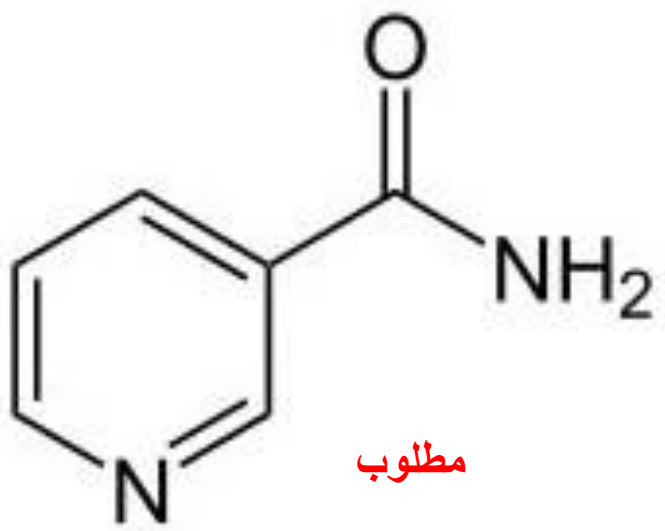
اهميته: ان نقصه في الغذاء يؤدي الى اعراض مرض Pellagra واللسان الاسود.

تركيبه الكيميائي: يوجد في اللحم كمصدر مهم له كما لوحظ ان جسم الانسان يستطيع تخليقه من الحامض الاميني تريبتوفان ولكن بنسبة قليلة. حيث يستطيع الانسان تحويل فيتامين B المسمى نياسين Niacin الى نيكوتين امايد Nicotin amide حيث يكون جزء" من المرافق الانزيمي NAD^+ ومشتق لفوسفات العائد له $NADP^+$ وتعرف هذه المرافقات الانزيمية بالمرافقات البايريدينية Pyridine Co-factor، وكما موضح تركيبه الكيميائي التالي:



مطلوب

Niacin



مطلوب

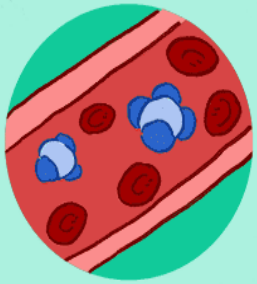
Nicotinamide

What Conditions Can Niacinamide Help?

Pellagra

Hyperpigmentation and melasma

Osteoarthritis



Hyperphosphatemia (reduces phosphate in blood)

Early stages of type 1 diabetes

Skin cancer

Acne

verywell

٦- حامض الفوليك Folic acid:

اهميته:

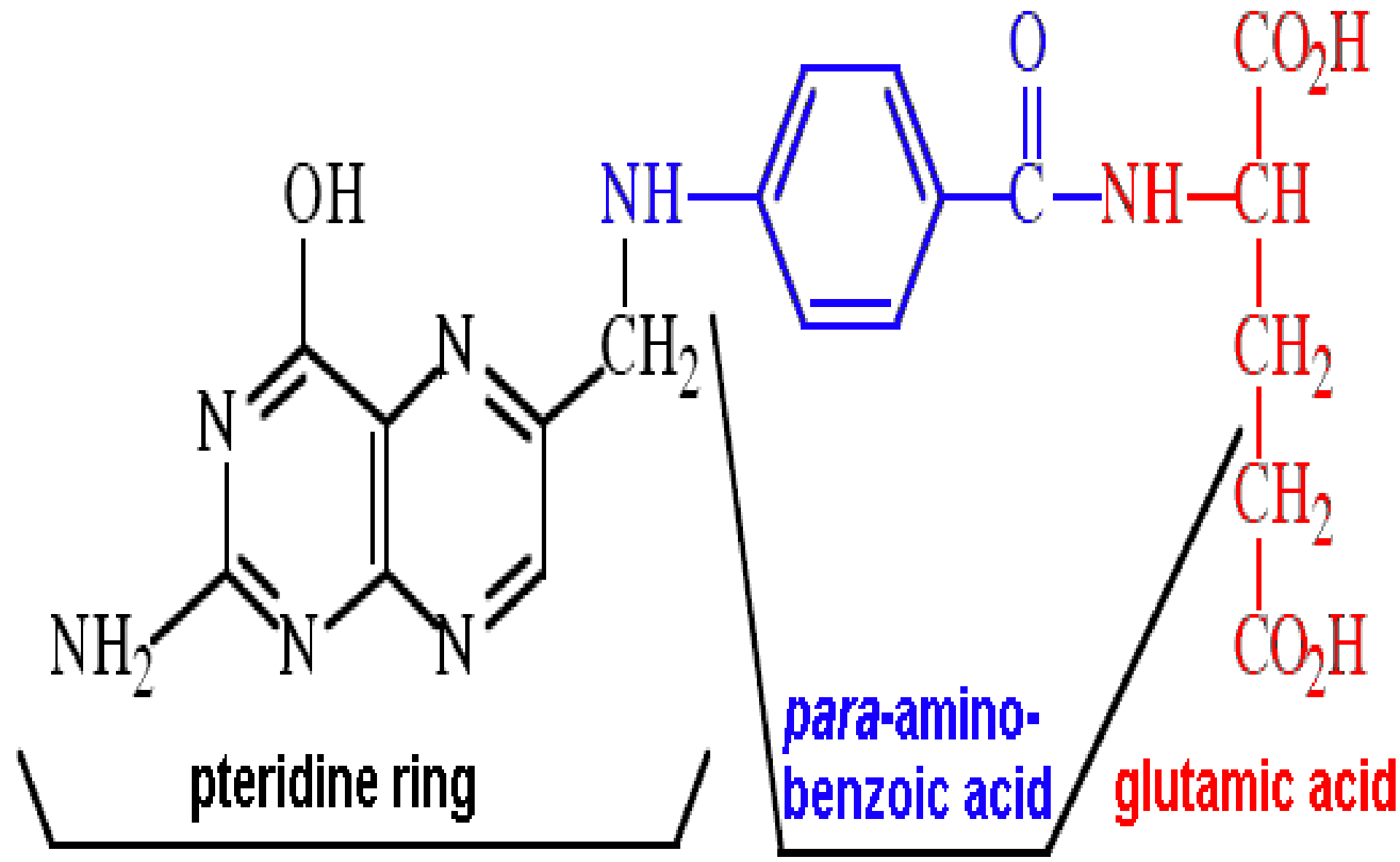
١- ان نقصه في الغذاء يؤدي الى حدوث نوع خاص من فقر الدم الذي يتميز بوجود كريات دم حمراء كبيرة الحجم في الدم وكذلك تراكم كريات دم حمراء غير مكتملة النمو في نخاع العظم.

٢- ان نقصه يسبب التهابات اللسان والاسهال واضطرابات في الجهاز الهضمي وتستطيع بكتريا الامعاء تخليقه.

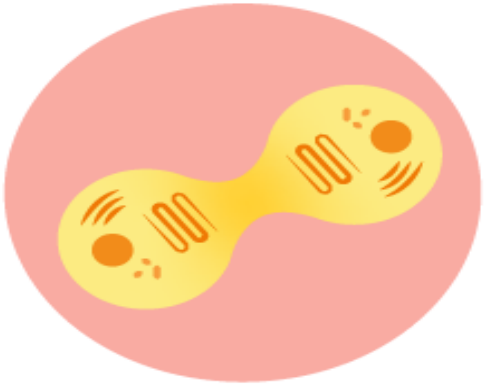
تركيبه الكيميائي:

يعتبر الكبد افضل مصدر وكذلك الخضروات والخميرة وهو فيتامين B ويدعى ايضا بـ Pteroylglutamic acid كما يحتوي حلقة Pteridine و P-aminobenzoic acid و Glutamate حيث يختزل حامض الفوليك في جسم الانسان الى المرافق الانزيمي (THFA) الذي يشارك في نقل الوحدات التي تحتوي على ذرة كاربون واحدة مثل Tetrahydro folic acid كما يعمل ايضا اكسدة واختزال المجموعات المحتوية على B12 وهو يشبه عمل فيتامين (CH3, CH=NH) ذرة كاربون واحدة، ويمتلك التركيب الكيميائي التالي:

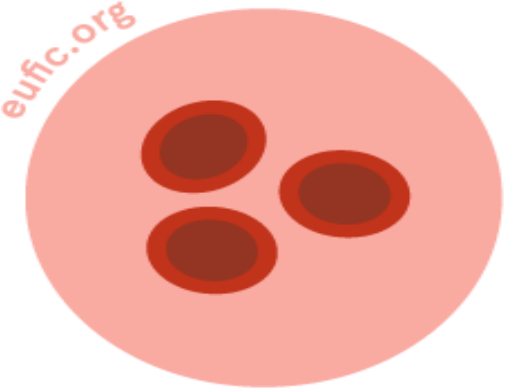
مطلوب


OH
NH
O
C
NH
CH
CO2H
N
CH2
CH2
N
CH2
NH2
N
N
CO2H
pteridine ring
para-amino-
benzoic acid
glutamic acid

functions of folate



helps our cells
grow & multiply

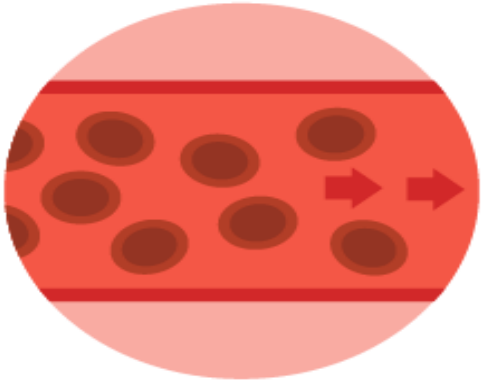


helps form our
red blood cells

helps form our
genetic material
(DNA & RNA)

keeps the healthy
function of our brain
& nervous system

supports brain
development during
pregnancy & infancy



balances levels
of homocysteine
in the blood

٧- فيتامين حامض بانتوثينيك Pantothenic acid:

اهميته:

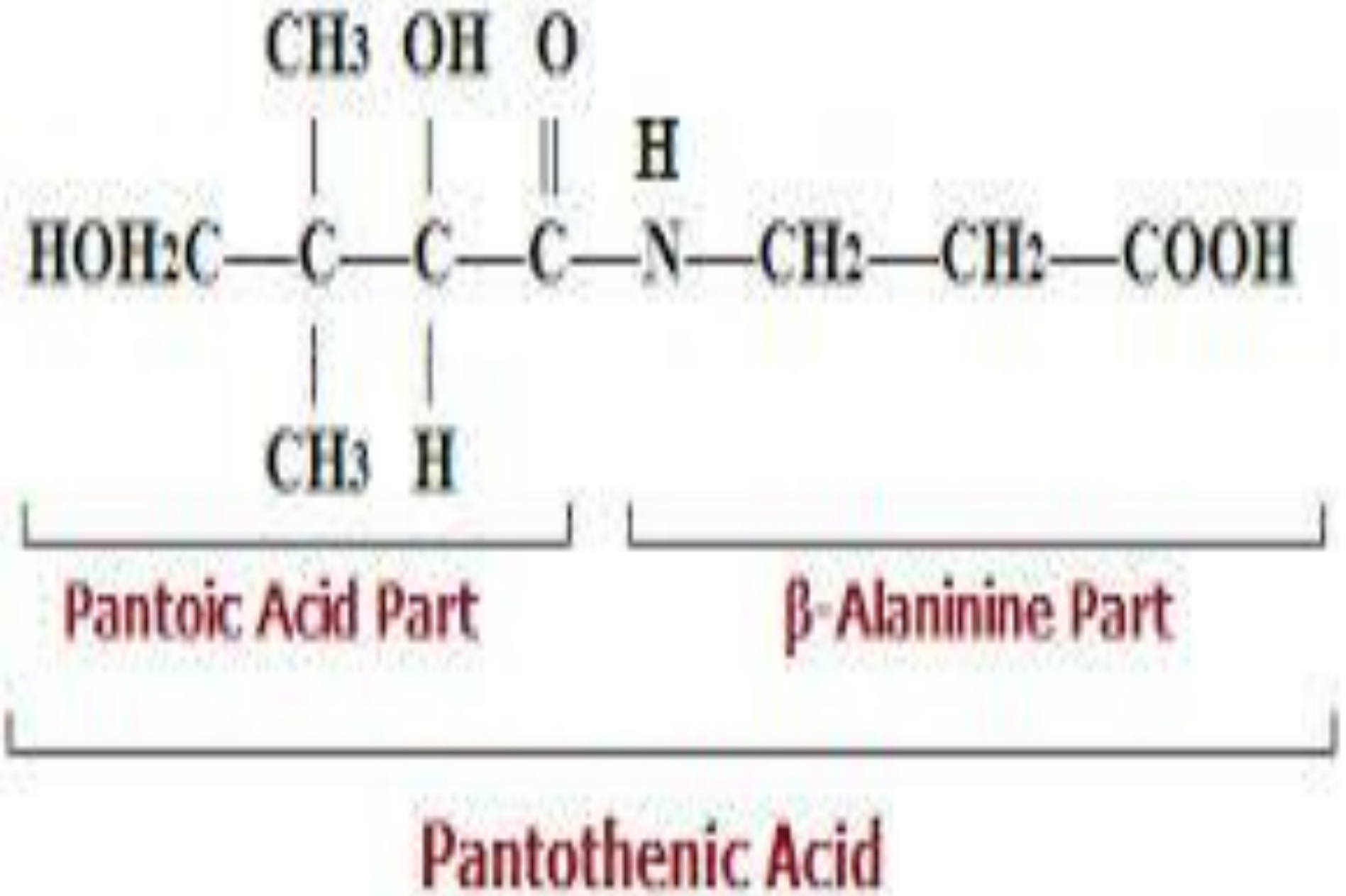
١- ان نقصه في الغذاء يؤدي الى تغير في لون الجلد الطبيعي وتثخن وتقشر الجلد وتساقط الشعر وظهور بقع خالية من الشعر في اماكن مختلفة من الجسم (داء الثعلبة).

٢- تتأثر غدة الادرينال بنقص هذا الفيتامين حيث يتلف الغشاء الخارجي لهذه الغدة مؤديا الى النزف ويصاحب ذلك اقبال الشخص على تناول الاملاح بكثرة.

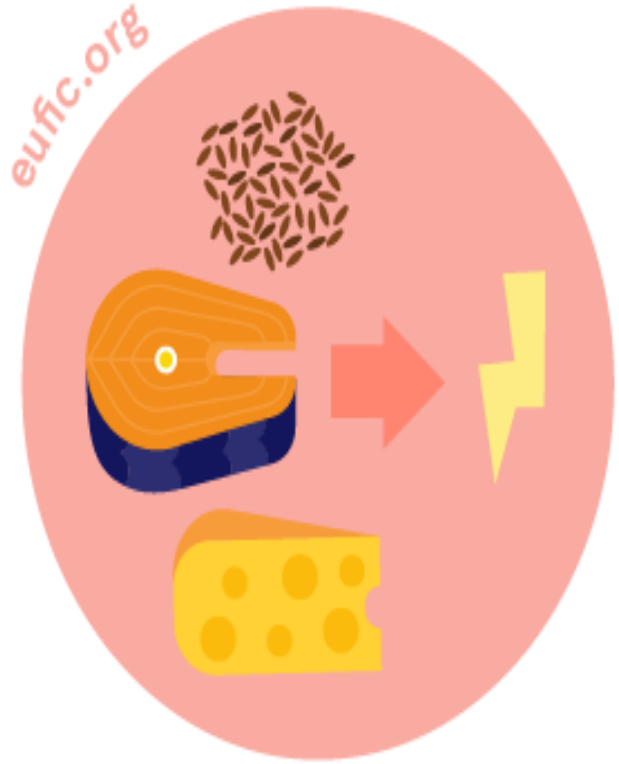
تركيبه الكيميائي:

يعتبر لحم البقر والحليب والحبوب والبطاطا والطماطا والقرنابيط من المصادر الجيدة له، ويمكن تكونه داخل الجسم عن طريق بكتريا القولون. حيث يقترن الفيتامين مع ATP و Cysteine في الكبد ليكون مرافق انزيمي Co A- SH، وكما موضح تركيبه الكيميائي في الشكل التالي:

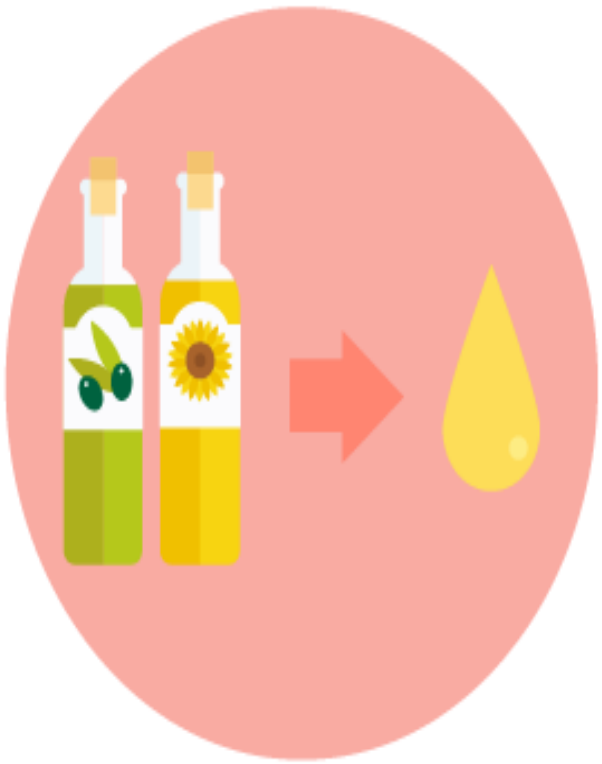
مطلوب


CH3 OH O
H
HOH2C—C—C—C—N—CH2—CH2—COOH
CH3 H
Pantoic Acid Part
β-Alaninine Part
Pantothenic Acid

functions of pantothenic acid



helps our bodies convert
nutrients into energy



helps our bodies
make & break down fats

٨- فيتامين حامض الاسكوربيك Ascorbic acid C :

اهميته:

١- ان نقصه في الغذاء يؤدي الى حدوث مرض الاسقربوط الذي يتميز بحدوث ورم ونزيف وتغيرات فسيولوجية في اللثة واللسان.

٢- يعمل مانعا للاكسدة (مادة مختزلة) لمركبات حيوية عديدة مثل السايتوكرومات.

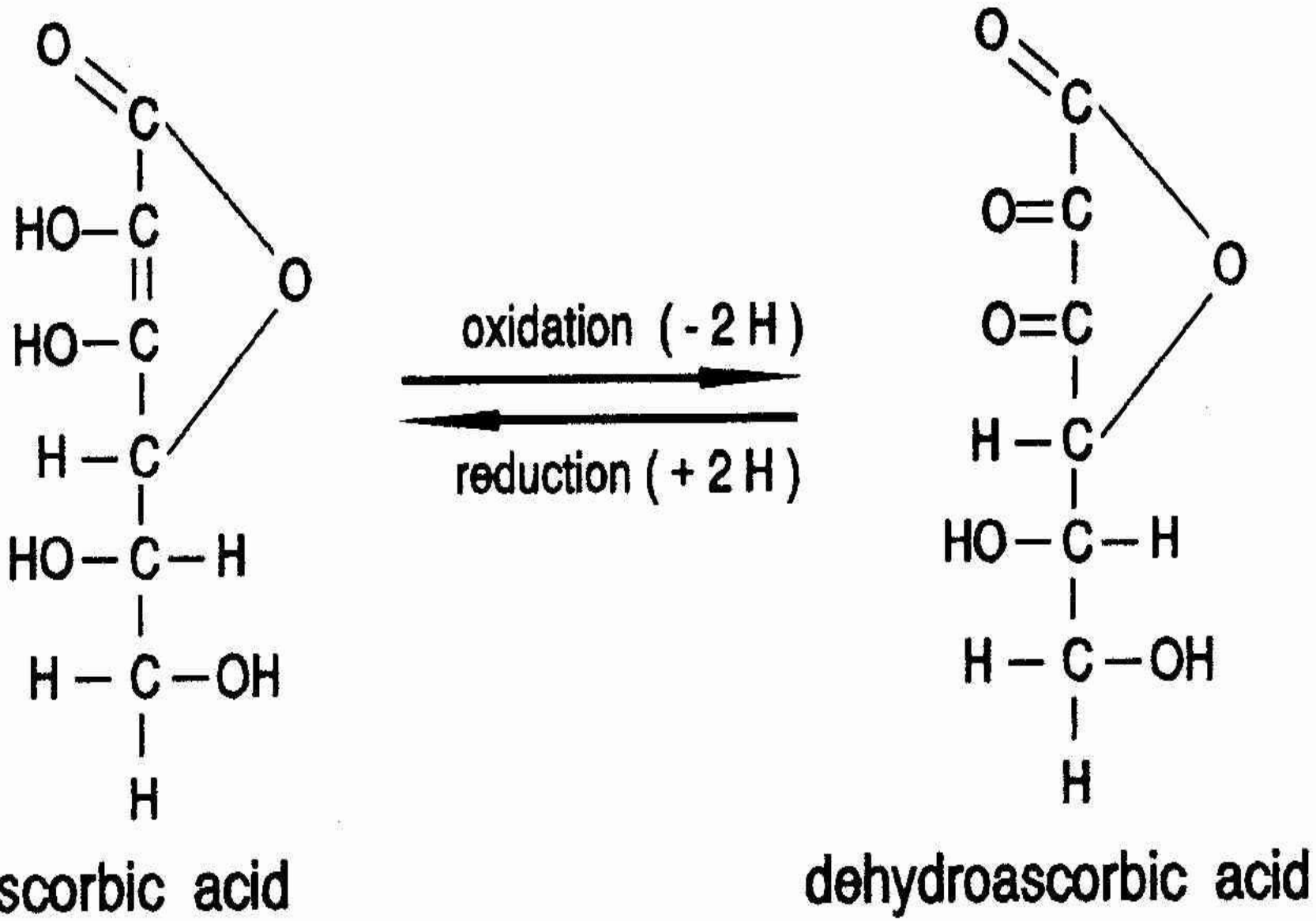
٣- يعمل مرافقا انزيميا في تفاعلات ادخال جزيء اوكسجين الى المادة الاساس.

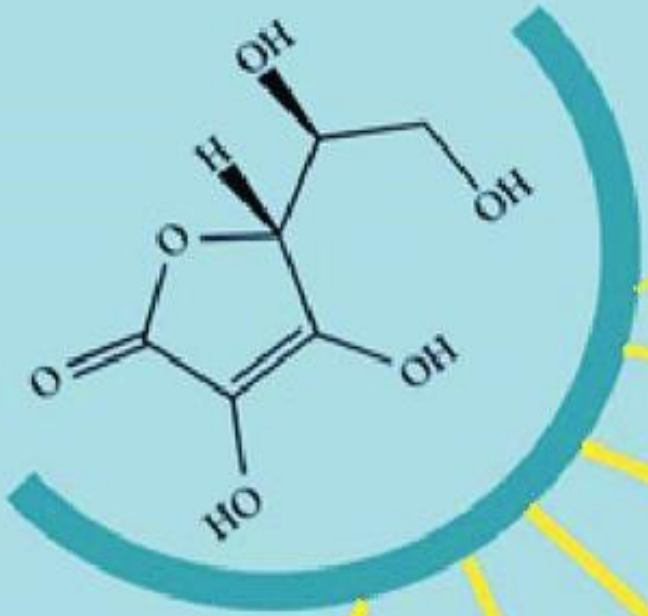
٤- يعمل في تعزيز عملية امتصاص الحديد في المعي الاثني عشري.

تركيبه الكيميائي:

تعتبر الحمضيات من اغنى مصادره ويمكن تكوينه عند بعض الحيوانات من السكريات السداسية ولا يكونه جسم الانسان ويمتلك التركيب الكيميائي التالي:

مطلوب


oxidation (- 2 H)
reduction (+ 2 H)
ascorbic acid
dehydroascorbic acid



Enhances Immune System

Upregulates Neutrophils, T cells, NK cells, T lymphocytes and B lymphocytes

DNA and Histone Methylation

Epigenetic regulation

Antioxidant Property

Neutralizes free radicals

Collagen

Toughens teeth, bones, ligaments, tendons, blood vessels & skin

Carnitine

Thrives metabolism

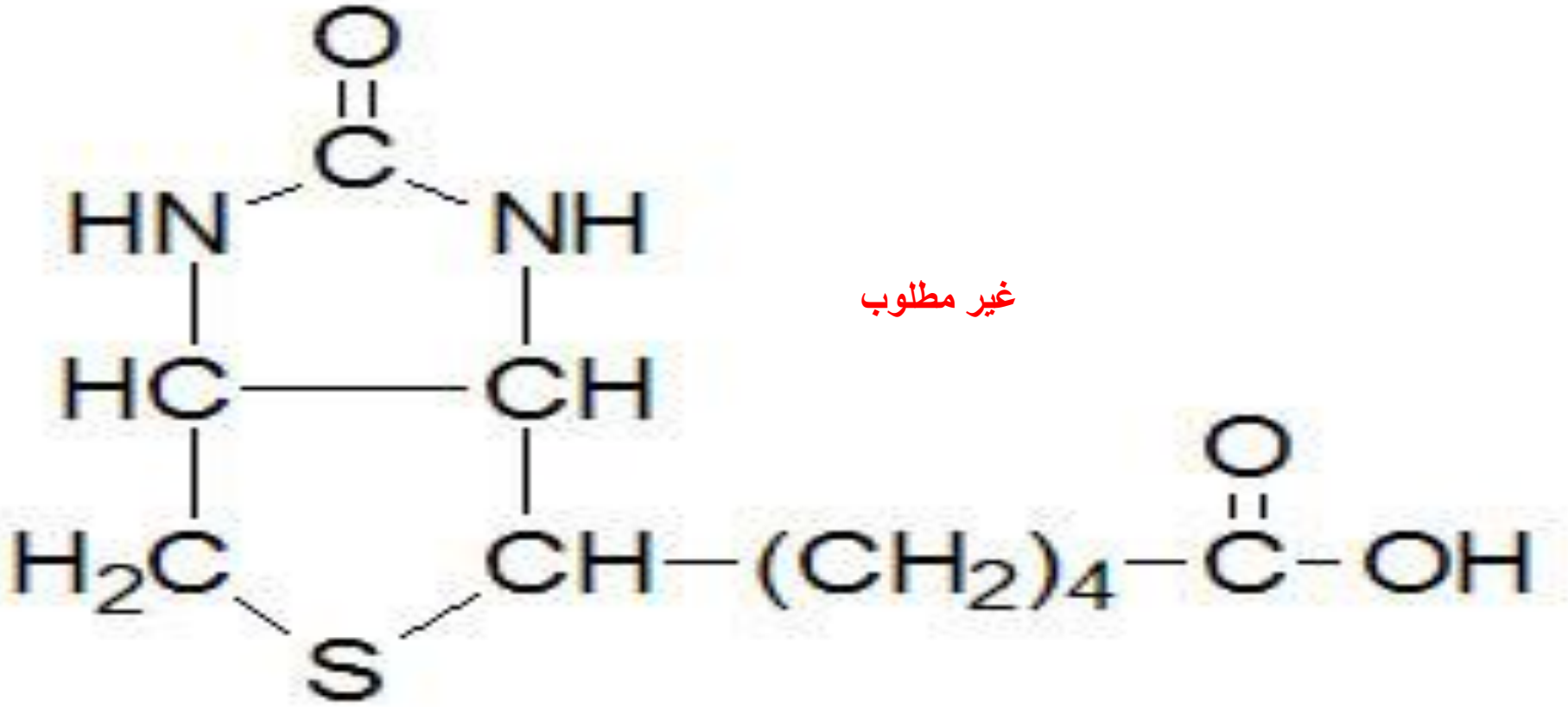
Catecholamines

Regulates hormonal system

٩- فيتامين بايوتين Biotin :

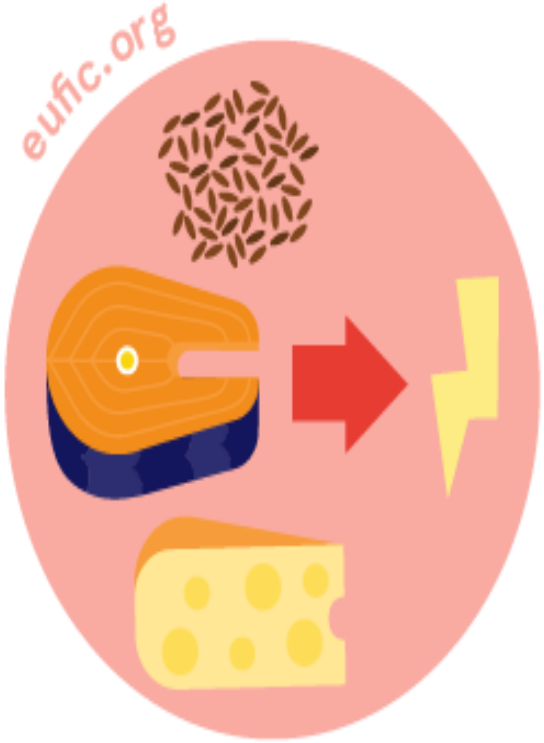
اهميته: ان نقصه في الغذاء يؤدي الى تقشر الجلد واعياء شديد وفقدان الشهية والالام في العضلات وكابة وعدم انتظام ضربات القلب.

تركيبه الكيميائي: يوجد بكثرة في فستق الحقل والحليب وصفار البيض والكبد والموز ومعظم الخضروات والكاكاو ويمتلك التركيب الكيميائي التالي:



غير مطلوب

functions of biotin



helps our bodies
convert nutrients
into energy

helps our bodies
make fatty acids
& glucose

٢- الفيتامينات الذائبة فى الدهون:

١- فيتامين الريتينول Retinol A :

اهميته:

ان كل جزيئة بيتا كاروتين تتحلل في الامعاء الى جزيئيتين من فيتامين A وتكمن اهميته في:

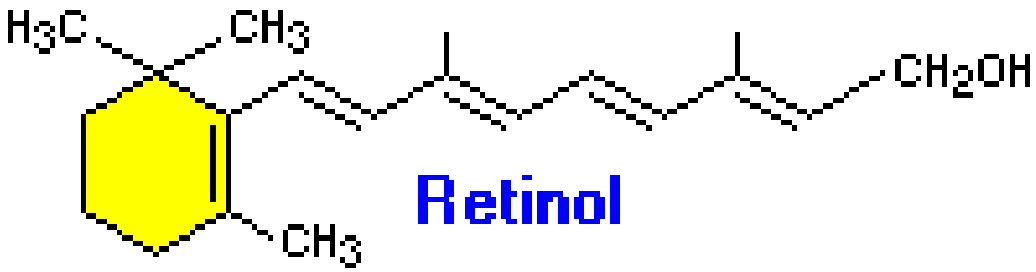
١- يلعب دورا مهما في عملية الابصار حيث يتحول الريتينول (منزوع الهيدروجين) الى الشكل الفعال ريتينال او فيتامين A1 الديهايد الذي يقترن مع البروتين OPSIN ليكون RHODOPSIN وهي الصبغة الحساسة الموجودة في شبكة العين لهذا فان نقصه يسبب العشو الليلي.

٢- يعتبر محفزا للتناسل وعامل من عوامل النمو لهذا في نقصه يعيق النمو والتكاثر.

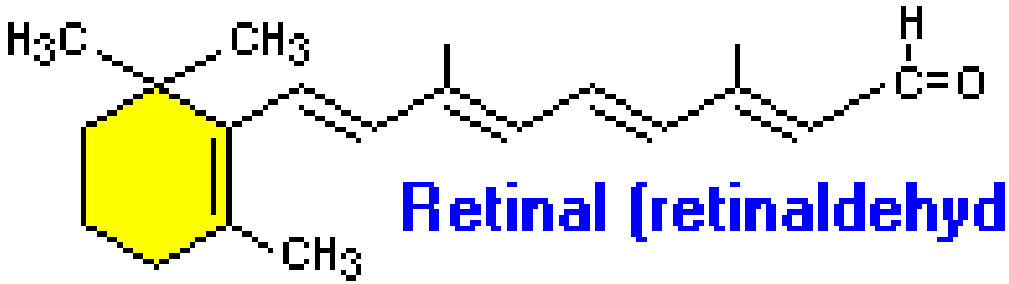
تركيبه الكيميائي:

يوجد في الخضروات بشكل اولي يسمى بيتا كاروتين ومن المصدر الحيواني بشكله النهائي الريتينول ويكثر وجوده في الجزر والخضروات الصفراء والبرتقالية والحليب ومشتقاته والكبد والبيض ويمتلك التركيب الكيميائي التالي:

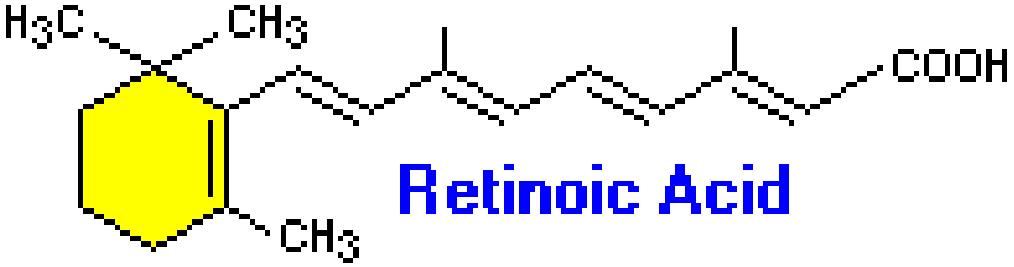
التراكيب الكيميائية الأربعة مطلوب



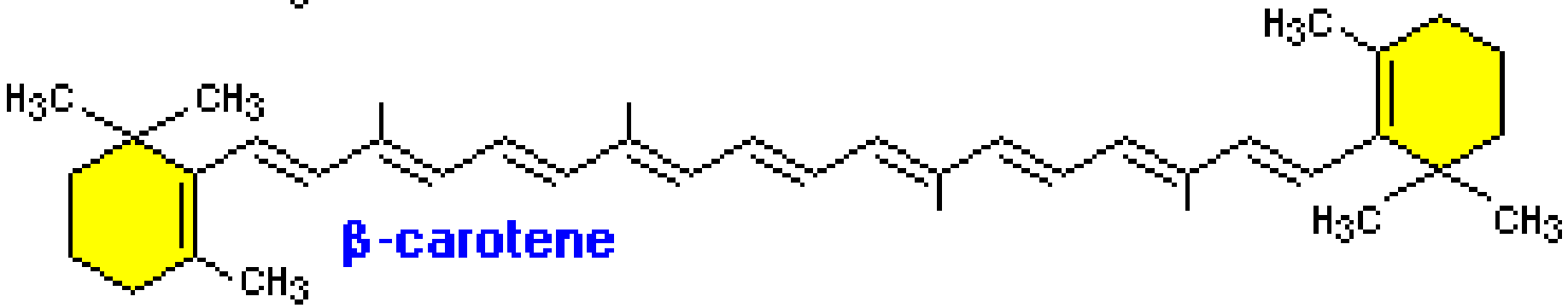
Retinol



Retinal (retinaldehyde)

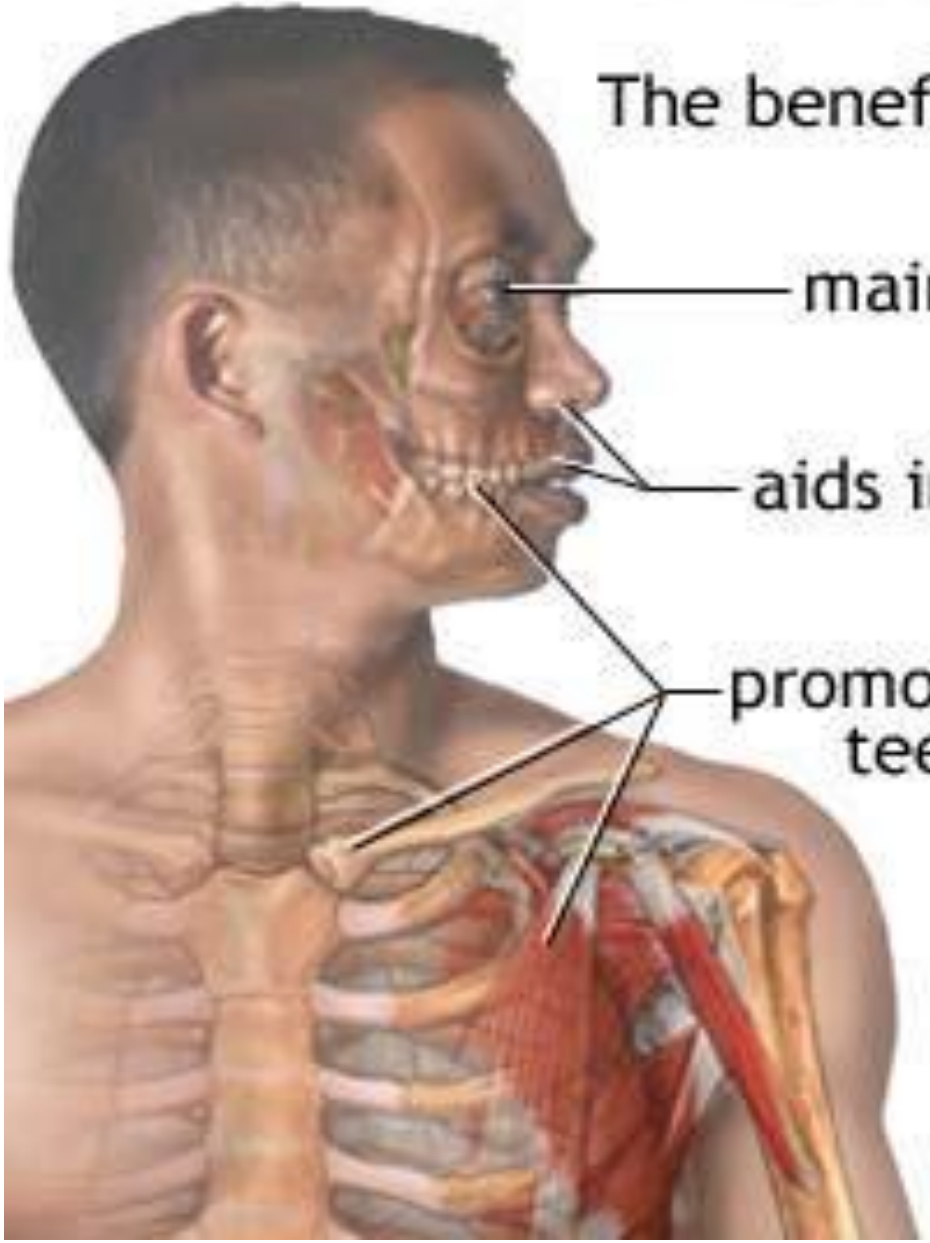


Retinoic Acid



β-carotene

Vitamin A



The benefits of vitamin A:

- maintains health of specialized tissues such as the retina
- aids in growth and health of skin and mucous membranes
- promotes normal development of teeth, soft and skeletal tissue

Adult RDA: 1000 µg RE

Fat-soluble

A.D.A.M.

٢- فيتامين D :

اهميته:

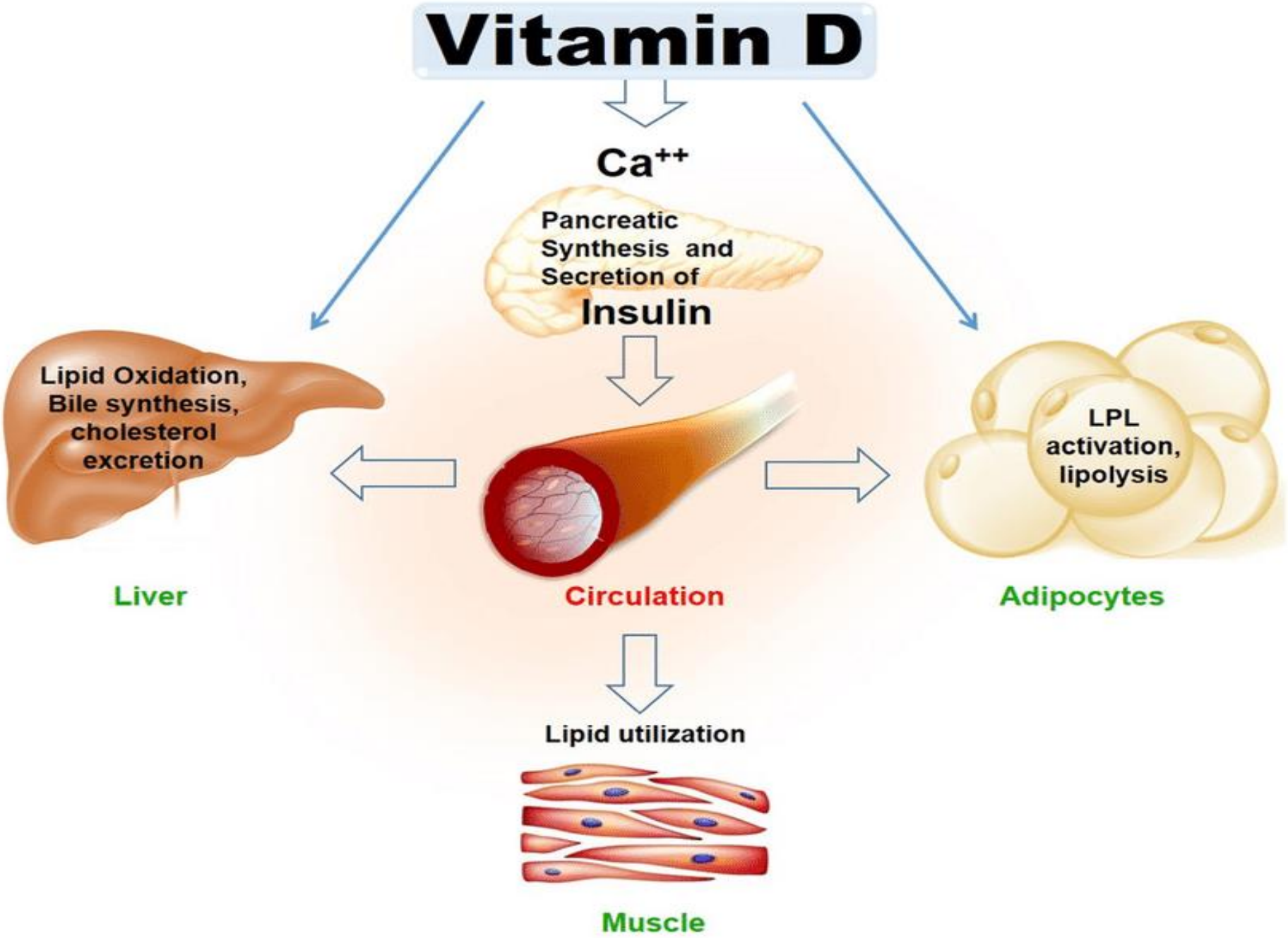
١- لهذا الفيتامين تاثير مباشر على تكلس العظام والاسنان وهو يحفز عملية امتصاص الكالسيوم من الامعاء اذ يحفز تكون بروتين ناقل يدعى Calcium binding protein كما يحفز عملية الامتصاص الكلوي للكالسيوم والفوسفات.

٢- ان نقصه يؤدي الى انخفاض في معدل الكالسيوم والفوسفات في الجسم وزيادة افراز الفوسفات بواسطة الكلى لهذا فان اعراضه هي ليونة العظام عند الكبار ومرض الكساح عند الصغار.

تركيبه الكيميائي: يوجد بكثرة في زيت كبد الحوت والحليب وصفار البيض ويمتلك التركيب الكيميائي التالي (D3):

غير مطلوب

Beneficial role of Vitamin D in glycemic control and lipid metabolism in diabetes mellitus



٣- فيتامين الفا توكوفينول Alfa-Tocophenol E :

اهميته:

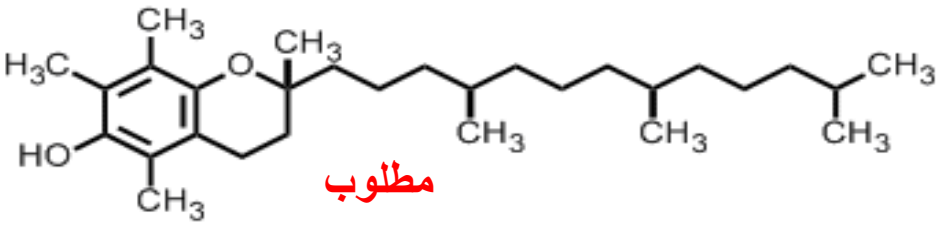
يتم امتصاصه عن طريق الامعاء الدقيقة وينقل عن طريق الدم الى الكبد بواسطة البروتين الدهني (الدقيات الكيلوسية) ومنه الى انسجة الجسم المختلفة وتكمن اهميته في:

١- ان نقصه يسبب ضمور العضلات والعقم في الحيوانات.

٢- يعتبر عاملا فعالا لمنع الاكسدة اذ يعمل على حماية او منع الاحماض الدهنية غير المشبعة والدهون الاخرى من الاكسدة والتحول الى بيروكسيدات الدهون المتلفة للاغشية الحيوية وحماية فيتامين A من التاكسد.

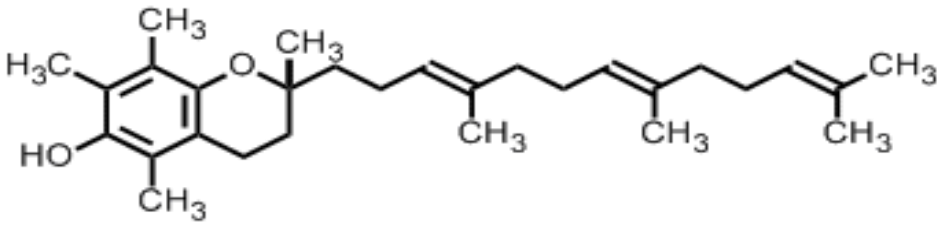
تركيبه الكيميائي:

يوجد بكثرة في الخضروات والبيض والكبد والفستق وفي اجنة الحنطة والرز وبذور القطن ويمتلك التركيب الكيميائي التالي:

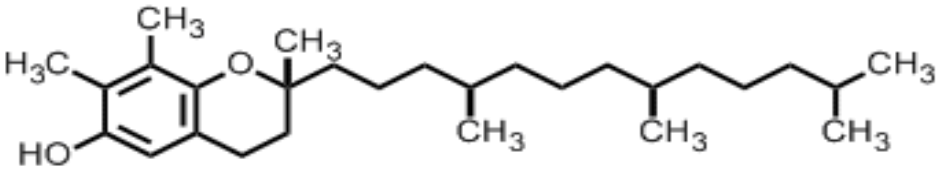


مطلوب

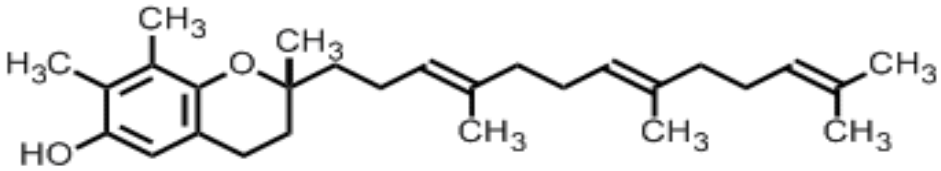
alpha-Tocopherol
"Vitamin E"



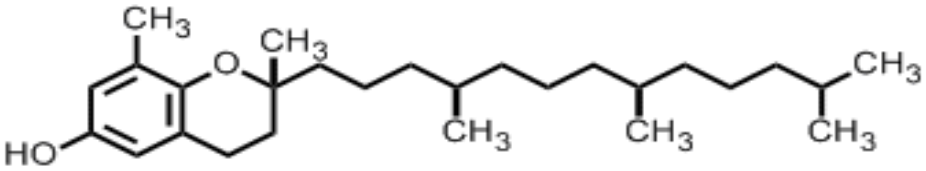
alpha-Tocotrienol



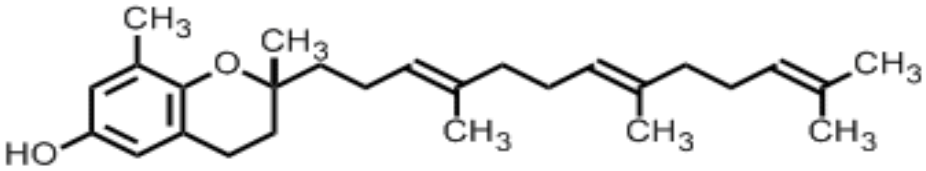
gamma-Tocopherol



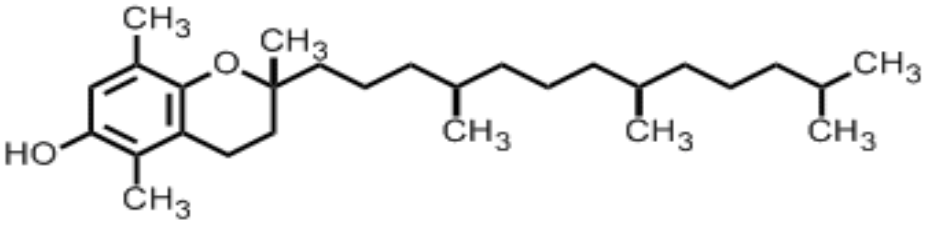
gamma-Tocotrienol



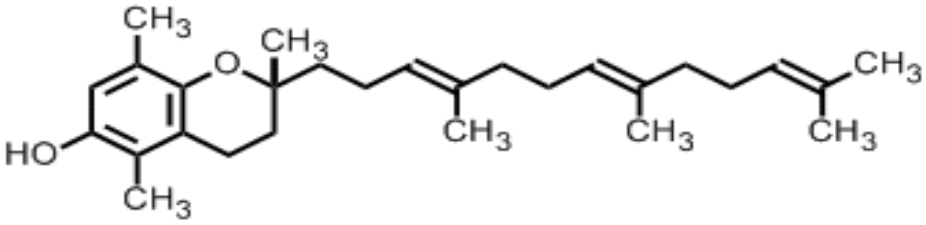
delta-Tocopherol



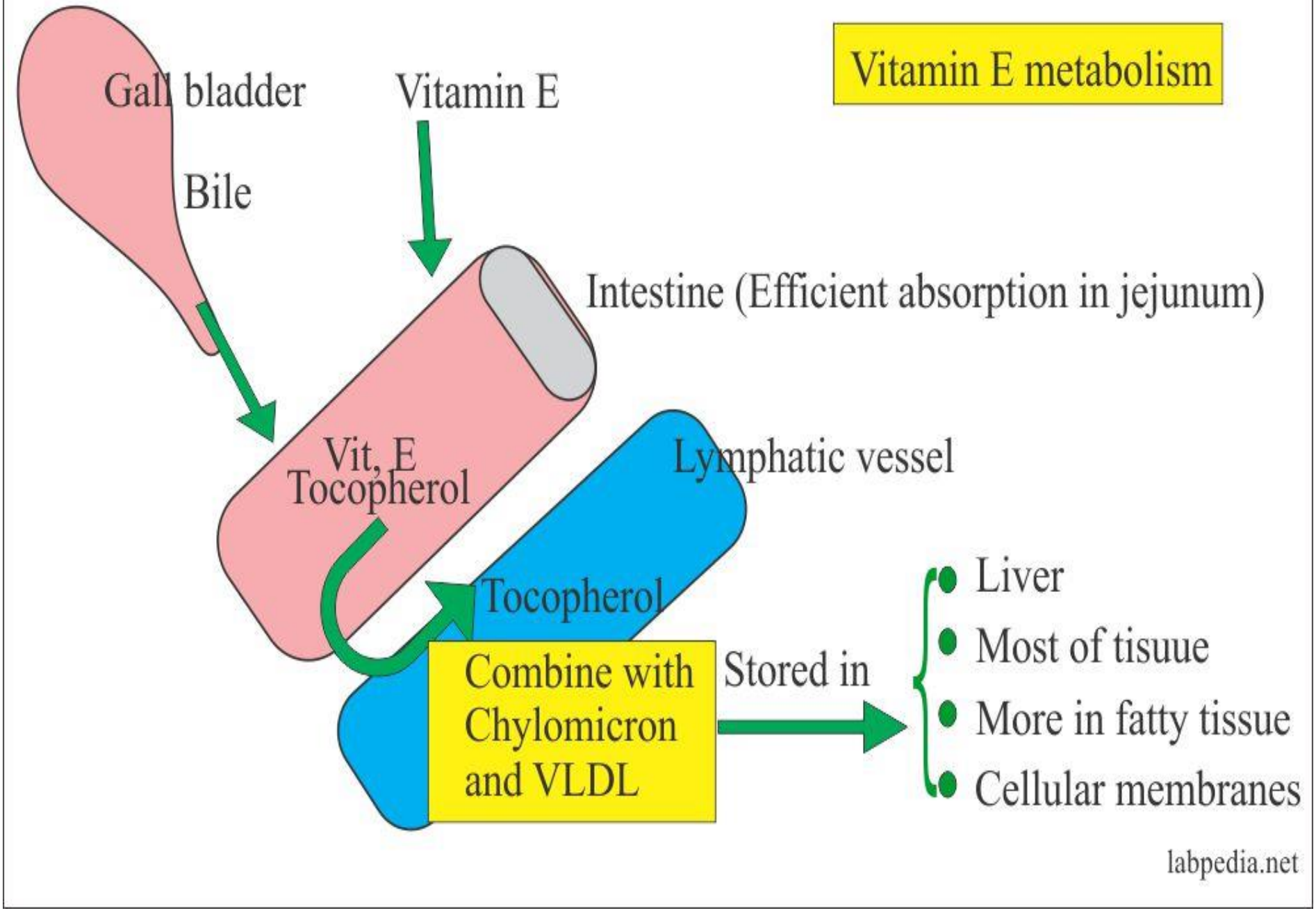
delta-Tocotrienol

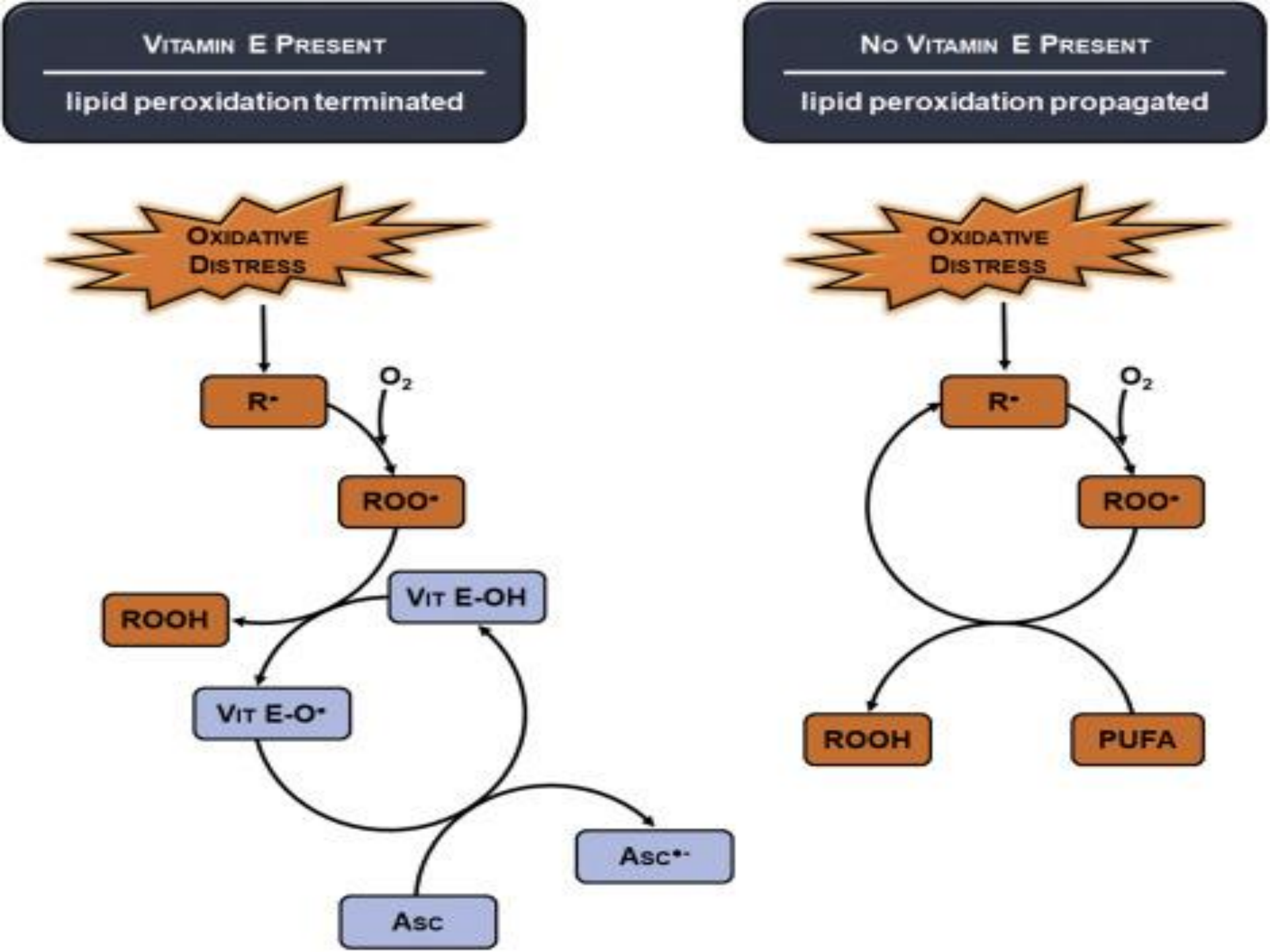


beta-Tocopherol



beta-Tocotrienol


Vitamin E metabolism
Gall bladder
Vitamin E
Bile
Intestine (Efficient absorption in jejunum)
Vit, E
Tocopherol
Lymphatic vessel
Tocopherol
Combine with
Chylomicron
and VLDL
Stored in
Liver
Most of tisuue
More in fatty tissue
Cellular membranes
labpedia.net


Vitamin E Present
lipid peroxidation terminated
Oxidative Distress
R•
O2
ROO•
ROOH
Vit E-OH
Vit E-O•
Asc•-
Asc
No Vitamin E Present
lipid peroxidation propagated
Oxidative Distress
R•
O2
ROO•
ROOH
PUFA

٤- فيتامين K :

اهميته:

١- يعد عنصرا مهما في عملية تخثر الدم حيث يحفز انتاج عوامل التخثر Clotting factors وهي X, IX, III (Thrombin).

٢- ان نقصه يسبب تاخير في عملية تخثر الدم وكذلك مرض الرعاف Hemorrhage.

تركيبه الكيميائي:

يوجد في الخضروات والكبد وتقوم البكتريا الموجودة في الامعاء بتكوين مجموعة فيتامينات K2، ويمتلك التركيب الكيميائي التالي:

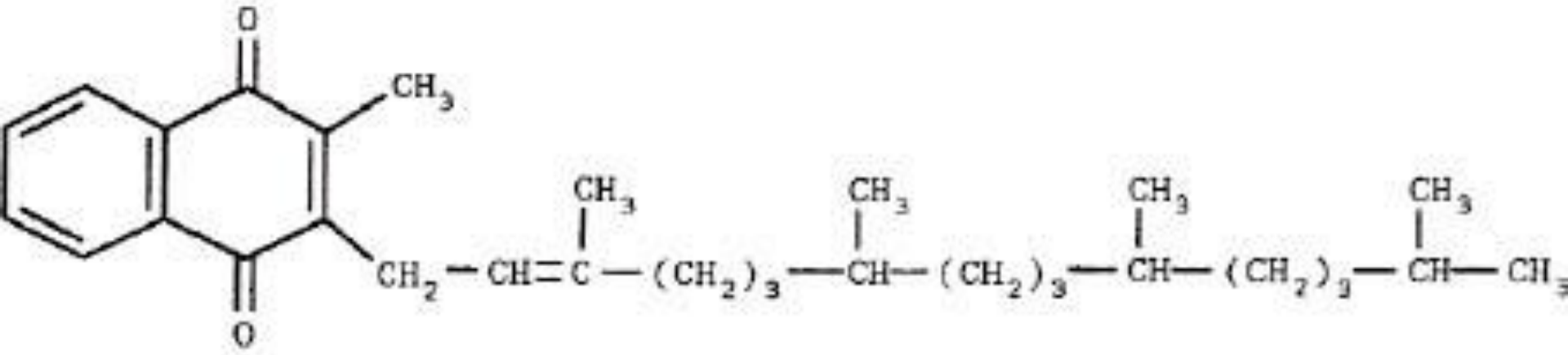
مرافقات انزيمية لا تحتوي فيتامينات:

ليست جميع مرافقات الانزيم هي فيتامينات مثل:

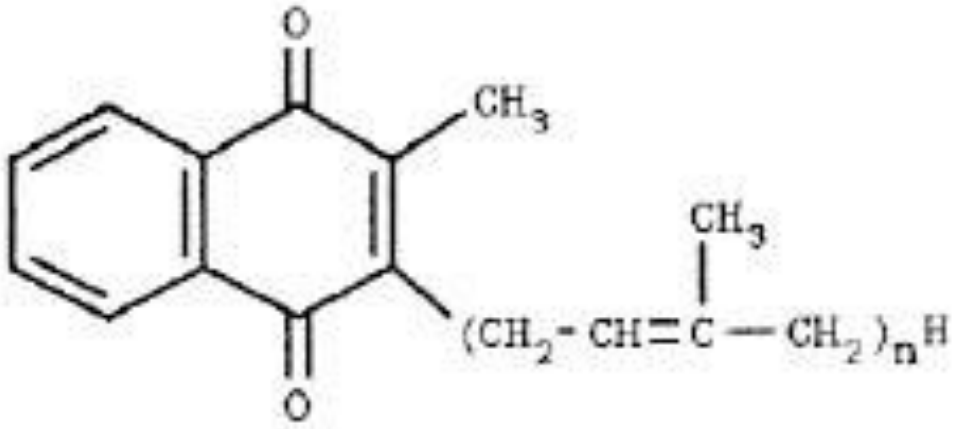
Coenzyme Q: وهو مرافق انزيمي لا يحتوي فيتامينات يدخل في عملية نقل ذرات الهيدروجين والالكترونات في السلسلة التنفسية.

Lipoic acid : وهو مرافق انزيمي لا يحتوي فيتامينات حيث يكون في شكله المختزل حامض دهني ذو سلسلة قصيرة فيها مجموعتان SH وفي شكله المؤكسد تكون مجموعتا SH مرتبطتين مع بعضهما باصرة ثنائية الكبريت.

غير مطلوب



phylloquinone (vitamin K_1)



menaquinone-n (MK-n, vitamin K_2)

Functions of Vitamin K

Apollo HOSPITALS

- Helps in wound healing
- Improve bone density
- Prevents prostate cancer
- Restore oral health
- Anti- Aging process
- Alzheimer fighting properties

internationalcare@apollohospitals.com

الفصل الرابع

الأحماض الامينية

والبروتينات

الاحماض الامينية - (٢٠ حامض اميني اساسي)

البيبتيدات - (٤٠-٥٠ حامض اميني)

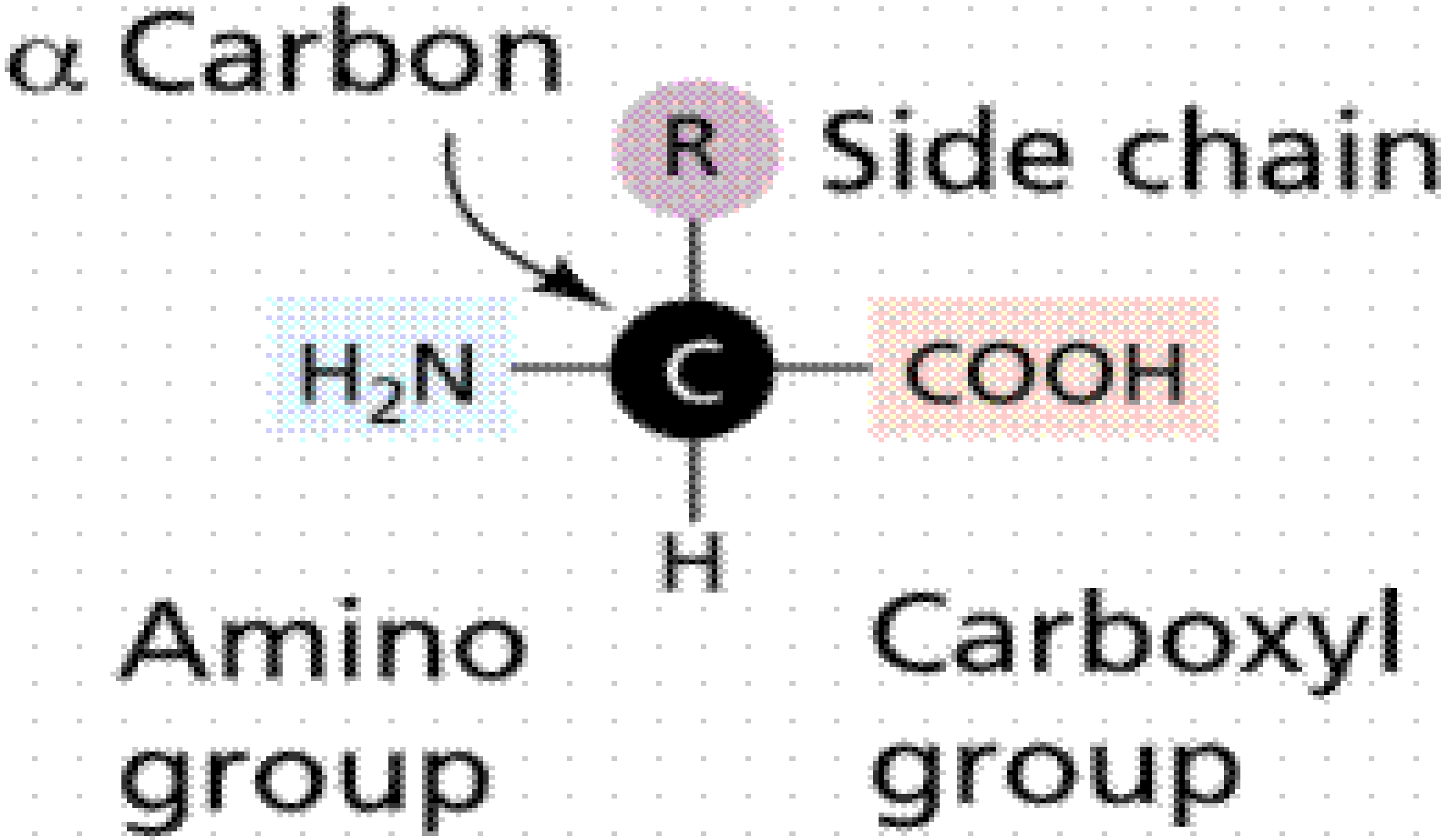
البروتينات - (٥٠- عدد غير محدد من الاحماض الامينية)

الاحماض الامينية Amino Acids :

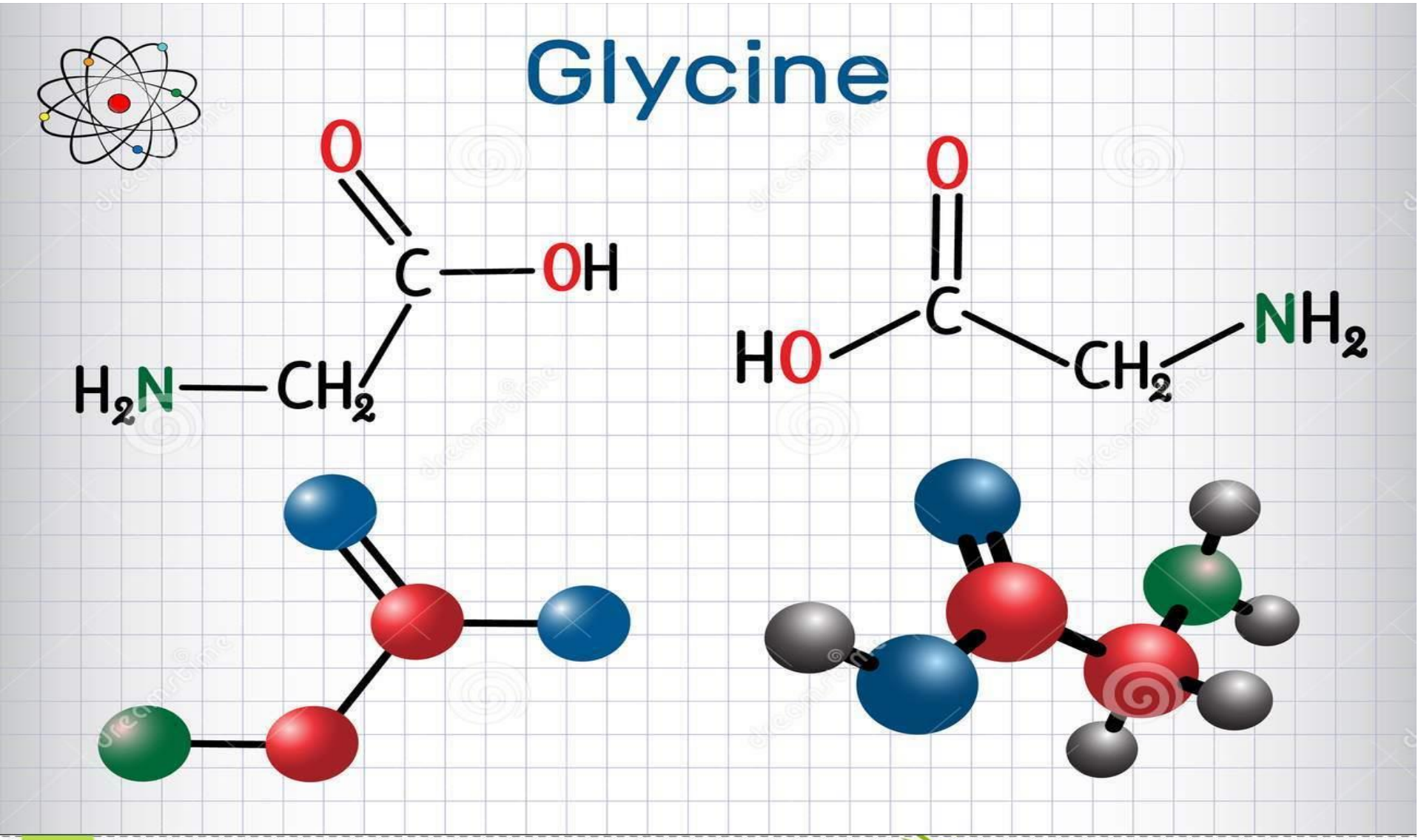
تعرف الاحماض الامينية على انها الوحدة الأساسية لتكوين جزي البروتين و تتكون من مجموعة أمين NH_2 ومجموعة كاربوكسيل COOH حيث ان الأحماض الأمينية الاساسية التي توجد في البروتينات عددها ٢٠ حامض أميني من نوع ألفا (α).

ان الأحماض الأمينيه تحتوي على الكاربوكسيل ومجموعة الأمين مرتبطه بذرة الكربون من نوع الفا وسلسله جانبيه مميزه تسمى (R) تكون مختلفه من حامض أميني لأخر وكما موضح في الشكل التالي:

Conventional depiction



تكون مجموعة الأمين ألفا طليقه غير مستبدله في جميع الأحماض الأمينيه ماعدا حامض اميني واحد وهو البرولين، كما ان ابسط انواع الاحماض الامينيه هو الكلايسين والموضح تركيبه الكيميائي التالي:



Download from
Dreamstime.com
This watermarked comp image is for previewing purposes only.
ID 116696982
Liliya623 | Dreamstime.com

أما بقية الأحماض الألفا-أمينية فلها نفس البنية مع اختلاف في السلسلة الجانبية *R*، فعوضا عن ذرة الهيدروجين المرتبطة بالكاربون ألفا في الكلايسين، تتخذ أنواع مختلفة، على سبيل المثال: جذر المثيل Methyl في حالة الانين Alanine أو جذر مختلف الحلقة Heterocyclic بالنسبة للتريبتوفان Tryptophan، وايضا" توجد احماض امينية الفاتية واروماتية وقاعدية وحامضية وتحتوي كبريت وغير متجانسة الحلقة حيث توضح التراكيب الكيميائي التالية امثلة للاحماض الامينية الاساسية:

مطلوب

Twenty standard Amino Acids

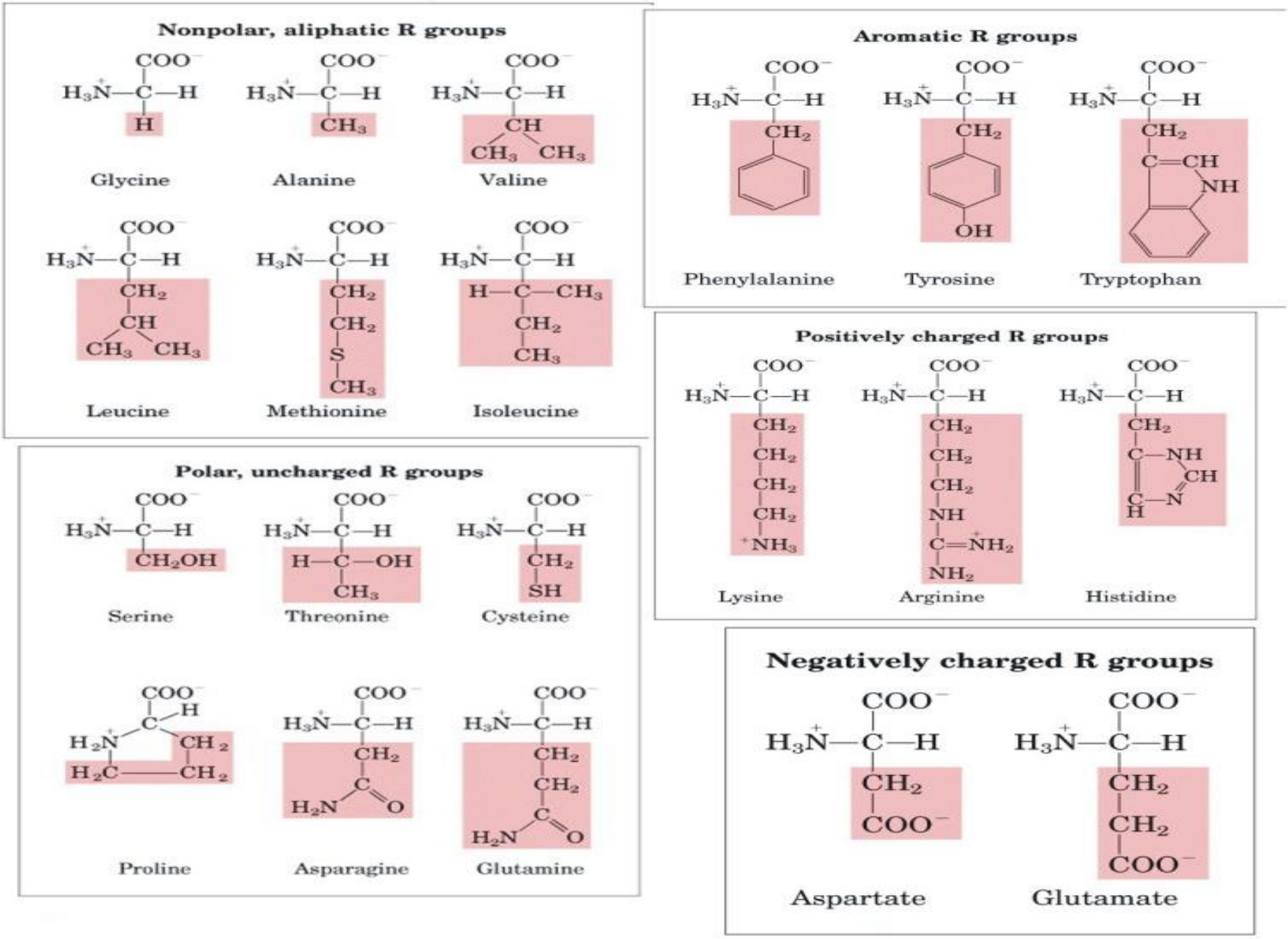


Table 14.1 The 20 Amino Acids Commonly Found in Proteins

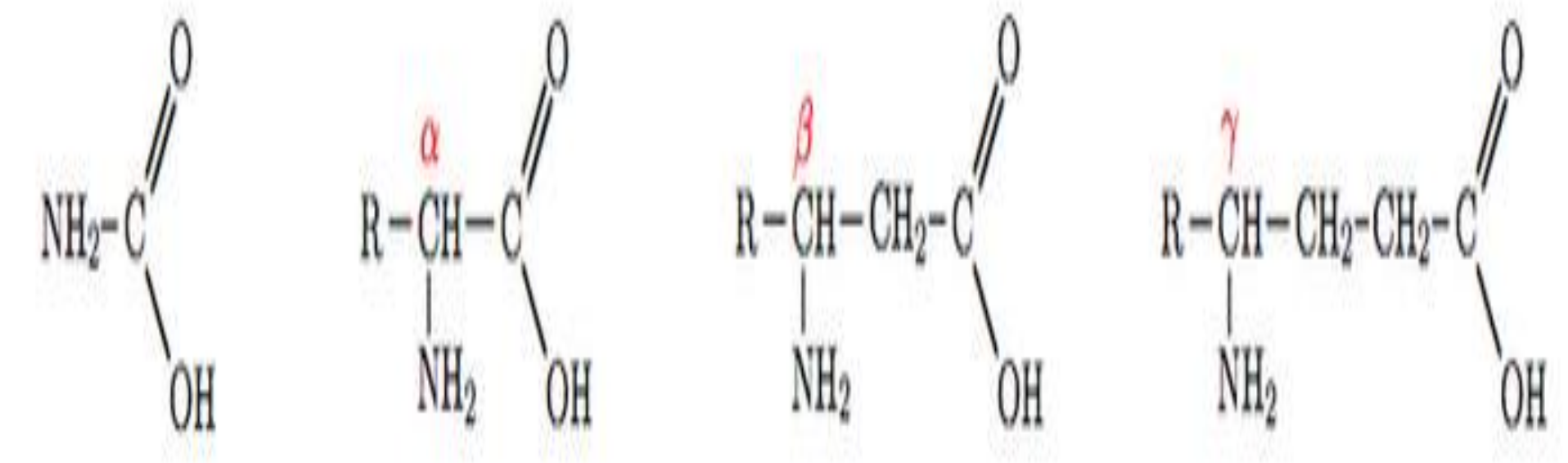
Name	3-Letter Abbreviation	1-Letter Abbreviation	Isoelectric Point
Alanine	Ala	A	6.01
Arginine	Arg	R	10.76
Asparagine	Asn	N	5.41
Aspartic acid	Asp	D	2.77
Cysteine	Cys	C	5.07
Glutamic acid	Glu	E	3.22
Glutamine	Gln	Q	5.65
Glycine	Gly	G	5.97
Histidine	His	H	7.59
Isoleucine	Ile	I	6.02
Leucine	Leu	L	5.98
Lysine	Lys	K	9.74
Methionine	Met	M	5.74
Phenylalanine	Phe	F	5.48
Proline	Pro	P	6.48
Serine	Ser	S	5.68
Threonine	Thr	T	5.87
Tryptophan	Trp	W	5.88
Tyrosine	Tyr	Y	5.66
Valine	Val	V	5.97

يحدد موقع الأمين في السلسلة الكاربونية الفئة التي ينتمي اليها الحامض الأميني وكما يلي:

١- احماض ألفا-أمينية: حيث يتصل جذر الأمين بالكاربون رقم ٢ بعد كاربون جذر الهيدروكسيل و يرقم بألفا C_{α}.

٢- احماض بيتا-أمينية: يرتبط جذر الأمين بالكاربون الثالث بداية من كاربون جذر الهيدروكسيل C_{β}.

٣- احماض كاما-أمينية: يتحد جذر الأمين بالكاربون الرابع بعد كاربون جذر الهيدروكسيل C_{γ}.



تختلف مجاميع R بالتركيب و الحجم وفي ميلها للاتحاد و التفاعل مع الماء اعتمادا على:

١- الطبيعة الكيميائية للسلسلة الجانبية:

بما أن المجموعة الجانبية *R* هي التي تحدد هوية الحامض الأميني، اذن يمكن تقسيم الأحماض الأمينية ذات سلسلة هيدروكاربونية الى أليفاتية Aliphatic، وأروماتية Aromatic، ومختلفة الحلقة Heterocyclic.

٢- القطبية الكهربائية:

تقسم الأحماض الأمينية حسب قطبيتها الكهربائية، وحالة التأين الى:

١- الأحماض الأمينية غير قطبية Nonpolar (عديمة الشحنة)

٢- قطبية Polar غير مشحونه

٣- قطبية Polar سالبة الشحنة (حامضيه)

٤- قطبية Polar موجبة الشحنة

٣- القاعدية \ الحامضية:

السلسلة الجانبية *R* من الممكن أن تكون:

١- قاعدية: مثل حامض الليسين Lysine أو الأرجنين Arginine و هو شديد القاعدية،

٢- حامضية: مثل Glutamic acid و Aspartic acid،

٣- متعادلة: مثل الكلايسين و الليوسين Leucine.

وعادة ما تكون الأحماض الأمينية ذات المجاميع الجانبية القاعدية و الحامضية قطبية جدا وهي توجد بصورة كبيرة على سطح البروتينات الملامسة للماء.

تصنيف الاحماض الامينية حسب اهميتها الغذائية:

١- أحماض أمينية أساسية Essential: لا يصنعها الجسم، و يجب تناولها في الغذاء. مثال، الليوسين و الليسين .

٢- أحماض أمينية شبه-أساسية Semi-essential: يستطيع الجسم تخليقها ولكن ليس بكميات كافية، خاصة في مرحلة النمو، و يحبذ أن تتوفر في الغذاء. مثال، الأرجنين و الهستيدين Histidine.

٣- أحماض أمينية غير أساسية Nonessential: متوفرة في الجسم السليم بكميات دائمة، و لا تستلزم حضورها في الغذاء، مثال: الكلايسين و البرولين Proline.

بالاضافه الى الاحماض الامينيه الشائعه في البروتين هناك انواع قليله اخرى توجد كعناصر ثانويه بسيطة لبعض انواع البروتينات وهذه الاحماض الامينيه مشتقه من احدى الاحماض الامينيه الشائعه في البروتين مثل ٥-هيدروكسي لايسين المشتق من اللايسين الموجود في البروتين الليفي الكولاجين وكما موضح تركيبه الكيميائي التالي: $NH_2\text{-}CH_2\text{-}CHOH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CHCOOHNH_2$

كما توجد احماض امينيه بصوره طليقه او مرتبطه و لكنها لا توجد مطلقا في البروتين حيث ان هذه الاحماض الامينيه مشتقه من احدى الاحماض الامينيه الشائعه في البروتين مثل السترولين و الاورنثين المشتقين من الحامض الاميني ارجنين والتي تسلك سلوك العامل الوسطي في تكوين اليوريا.

تصنيف الاحماض الامينية حسب مصدرها في الجسم:

١- احماض امينيه - كلوكوجينيه: وهي التي تعطي الجلوكوز مثل ارجنين وحامض الكلوتاميك.

٢- احماض امينيه - كيتوجينيه: وهي التي تعطي الاجسام الكيتونيه مثل الليوسين.

٣- احماض امينيه - جلوكوجينيه و كيتوجينيه: وهي التي تعطي كلا من الجلوكوز و الاجسام الكيتونيه مثل الليسين وفينايل الانين وتريبتوفان.

التفاعلات المهمة للاحماض الامينية:

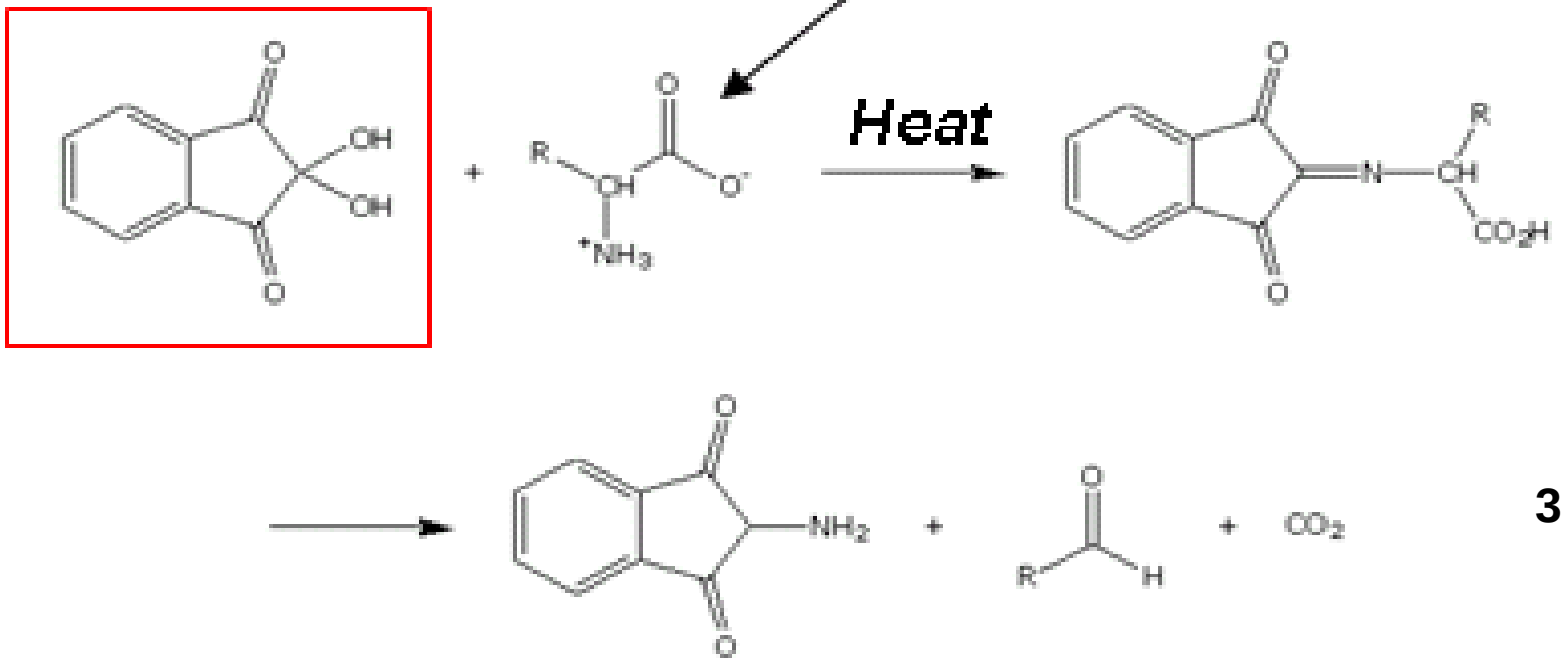
١- التفاعل مع المادة الكاشفة النينهايدرين:

تتفاعل الاحماض الامينية مع النينهايدرين لتكون الالديهايد و NH_3 و CO_2 حيث ان كمية CO_2 المتحررة من هذا التفاعل يمكن ان تستعمل في التقدير الكمي للاحماض الامينية اما NH_3 المتكونة في التفاعل نفسه فانها ترتبط بجزيئيتين من النينهايدرين لتكون مركبا" ازرق اللون وهذا يشكل الاساس للطريقة اللونية المستعملة في التقدير الكمي للاحماض الامينية وكما موضح في الميكانيكية التالية:

Ninhydrin

(1,2,3-indanetrione monohydrate)

Amino acid

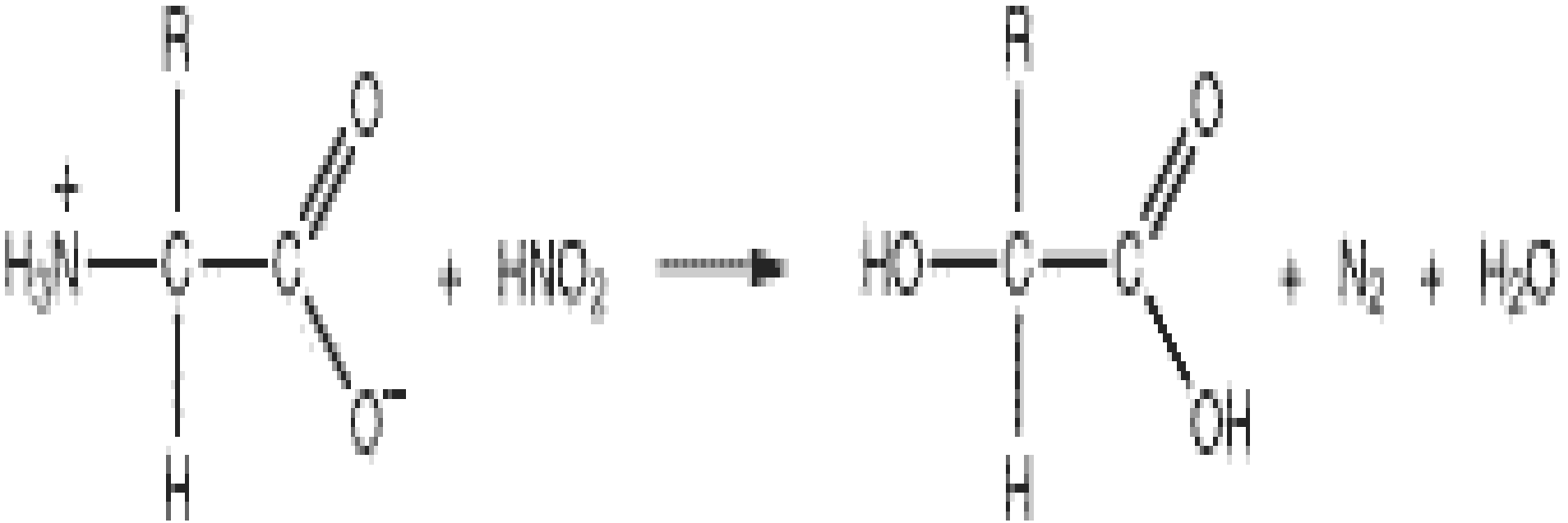


Blue-colored Reaction product

- With all amino acid will give purple or deep blue with exception Proline gives yellow not violet (why)

٢- التفاعل مع حامض النتروز:

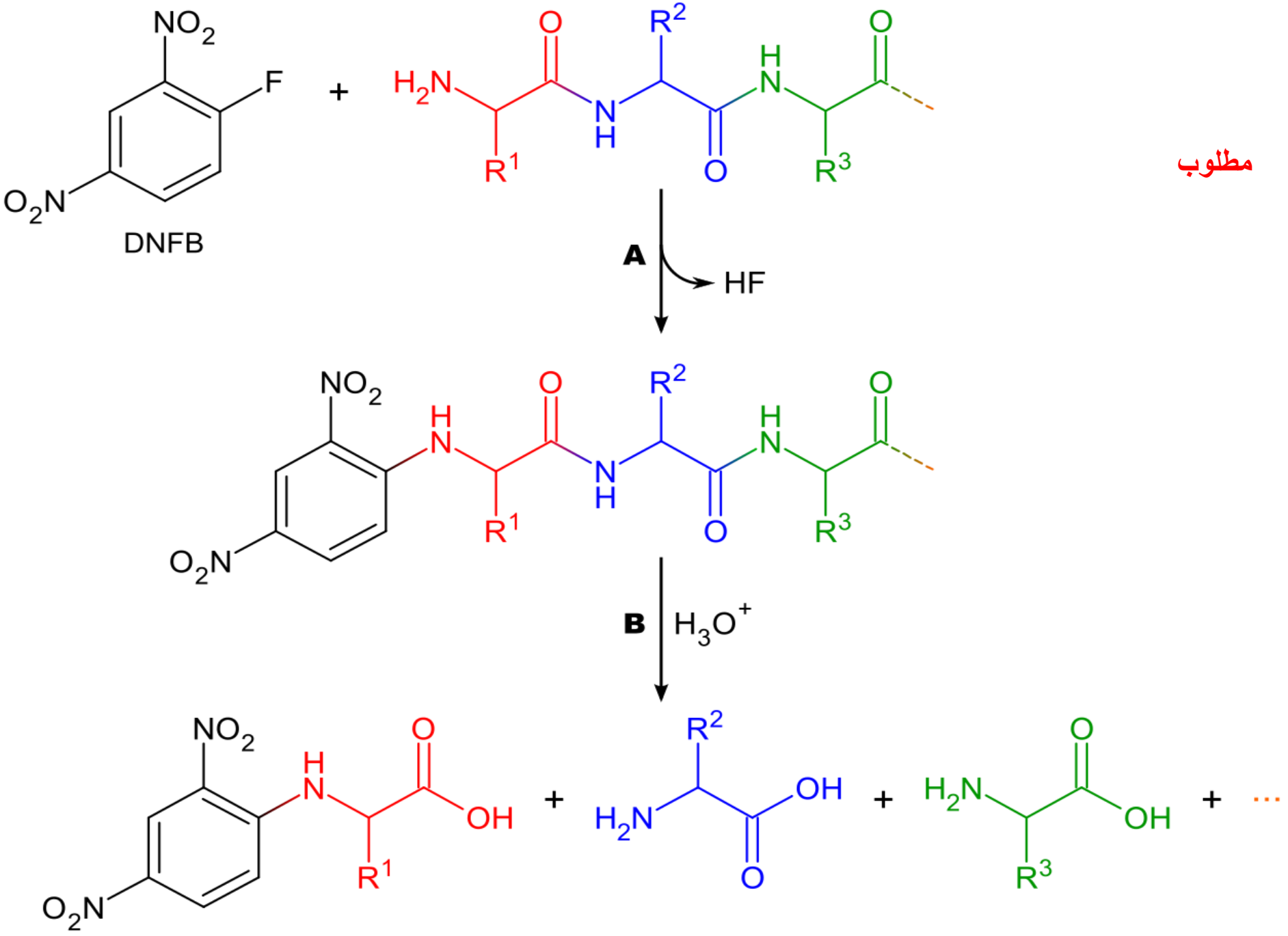
يعد هذا التفاعل الاساس لطريقة **Van Slyke** المستخدمة في تقدير مجموعات الامين الحرة للحامض الاميني وان غاز النتروجين المتحرر في هذا التفاعل يجمع ويقدر حجمه حيث ان نصف حجم النتروجين هذا ينتج من الحامض الاميني وكما موضح في التفاعل التالي:



٣- التفاعل مع ١- فلورو- ٢,٤- ثنائي نتروبنزين:

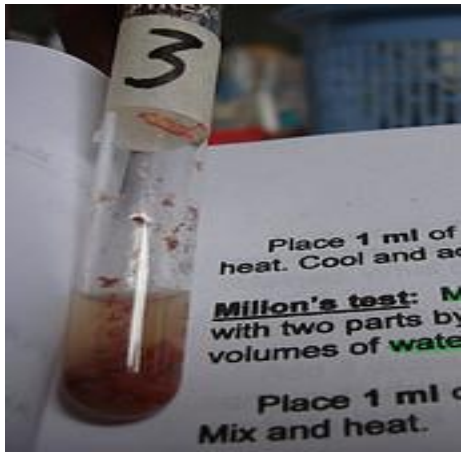
وتدعى هذه المادة الكاشفة بكاشف سانكر وتتفاعل مع مجموعة الامين الحرة للحامض الاميني لتكون مركبا" اصفر اللون DNP ويعد هذا التفاعل مهما جدا في ايجاد تركيب البروتين حيث ان هذه المادة تتفاعل مع مجموعة الامين الحرة للحامض الاميني النهائي في بروتين معين فيسهل تشخيص ذلك الحامض الاميني وكما موضح في التفاعل التالي:

يمكن أن نستخلص و نتعرف على هذا الحامض الأميني المرتبط بـ DNPالموجود على هيئة DNP – AA عن بقية الأحماض الأمينية الأخرى الموجودة حرة في المحلول الغير مرتبطة بـ DNP- بواسطة تقنية الكروماتوكرافي Chromatography وذلك بسبب إختلاف ذوبانية هذا الحامض الأميني المرتبط بالـ DNPعن ذوبانية بقية الأحماض الأمينية الأخرى الموجودة في المحلول.


NO2
F
O2N
DNFB
+
H2N
O
R2
N
H
N
H
O
R1
O
R3
مطلوب
A
HF
NO2
H
N
O
R2
N
H
N
H
O
O2N
R1
O
R3
B
H3O+
NO2
H
N
O
OH
O2N
R1
+
R2
H2N
OH
O
+
H2N
O
OH
R3
+
...

٤- تفاعلات لونية لاحماض امينية معينة:

١- تفاعل Millon: ويستعمل للكشف عن التايروسين حيث يتكون معقد احمر اللون للتايروسين والزئبق.



٢- تفاعل Hopkins- Cole : ويتضمن تفاعل التريبتوفان مع حامض الكلايوسيليك ليتكون لون بنفسجي.

٣- تفاعل Sakaguchi : ويتضمن تفاعل مجموعة كوانيدين للأرجنين مع الفا نافثول وصوديوم هايبوكلورات ليتكون لون احمر.

فصل الاحماض الامينية وتشخيصها:

ان الاحماض الامينية الحرة الناتجة من التحلل الكامل للبيبتيد او البروتين يمكن فصلها وتشخيصها باستخدام تقنيات عديدة مثل:

١- كروموتوكرافيا الورقي. ٢- كروموتوكرافيا الطبقة الرقيقة. ٣- كروموتوكرافيا التبادل الايوني. ٤- كروموتوكرافيا الغاز-السائل. ٥- الهجرة الكهربائية.

الاهمية البايولوجية للاحماض الامينية:

١- عند معرفة عدد وتسلسل الاحماض الامينية في متعدد البيبتيد المستخلص من المصادر الطبيعية فانه بالامكان تصنيع ذلك البيبتيد في المختبر بطريقة كيمياوية حيث بالامكان تصنيع اي بروتين كيمياويا لاغراض صناعية.

٢- التحكم بالجين الذي يقوم بتصنيع البروتين من خلال ادخال برنامج يوجه الجين لتوليد بروتين سليم وبهذه الطريقة يمكن التغلب على حدوث الطفرات التي تنجم عنها الامراض الوراثية.

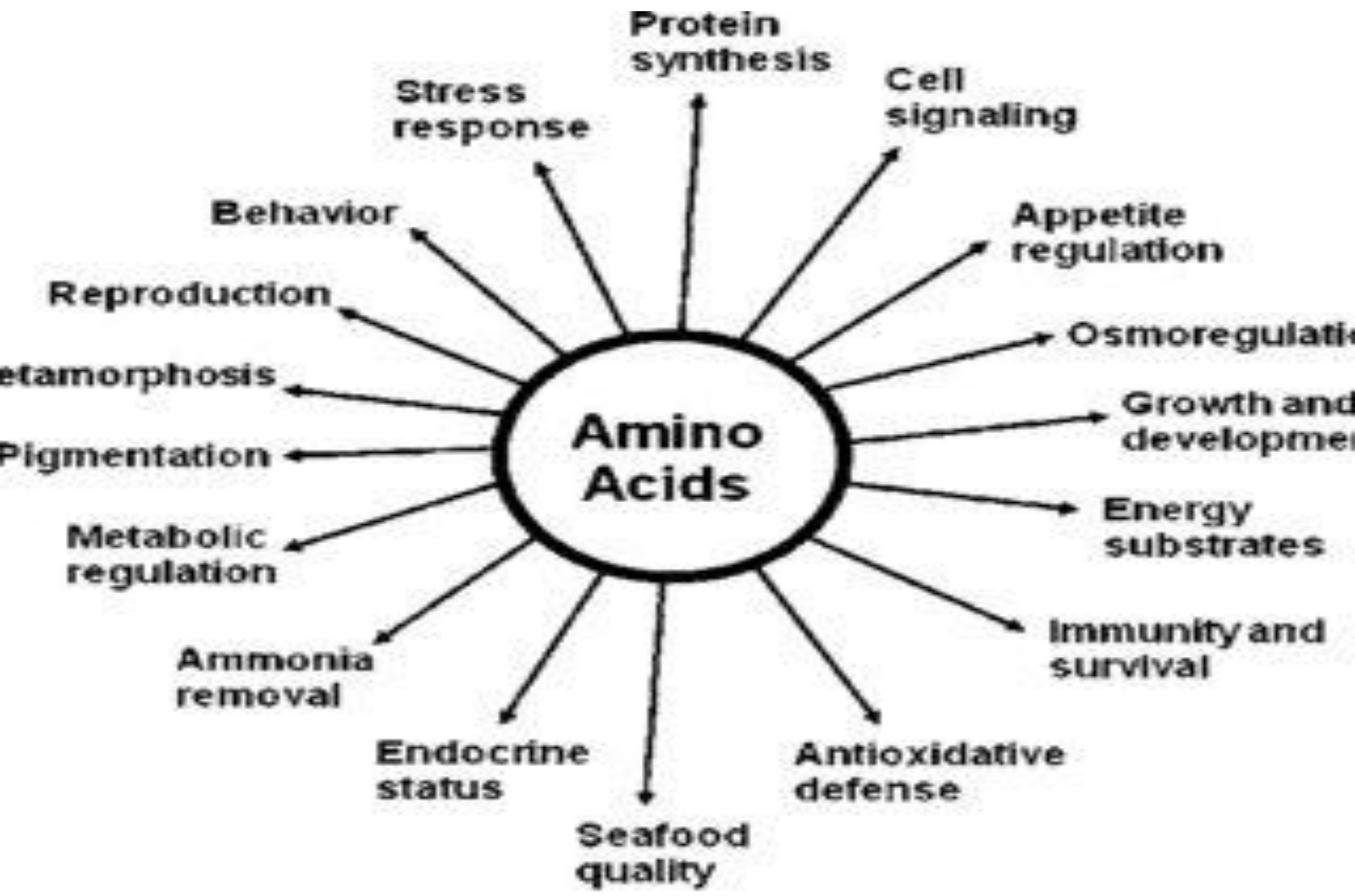
٣. ان فقر الدم الهلالي عبارة عن مرض وراثي ناجم عن طرفة وراثية ادت الى استبدال وحدة الحامض الاميني الطبيعي كلوتاميك في الموقع (٦) من السلسلة بيتا لجزيئة الهيموكلوبين السليمة عند البالغين والذي يعبر عنه بـ (HbA) بوحدة الحامض الاميني فالين فينتج عن هذا الاستبدال بان تاخذ كريات الدم الحمراء شكلا منجليا او هلاليا ويعبر عنه بـ (HbS) وتتميز كريات الدم المريضة بقلة استعيابها للاوكسجين عندما تتحد به مقارنة بكرية الدم الحمراء الطبيعية السليمة، اذن من معرفة عدد ونوع وتسلسل الاحماض الامينية لجزيئة الهيموكلوبين ادخلت علما" جديدا لمعرفة تسلسل الاحماض الامينية للبروتينات الاخرى في الجسم.

Amino acids make up 20% of the human body

Other
5%

Fat
15%

Water
60%



g. 1 Roles of amino acids in growth, development and health

L AMINO ACIDS
VERSUS
D AMINO ACIDS

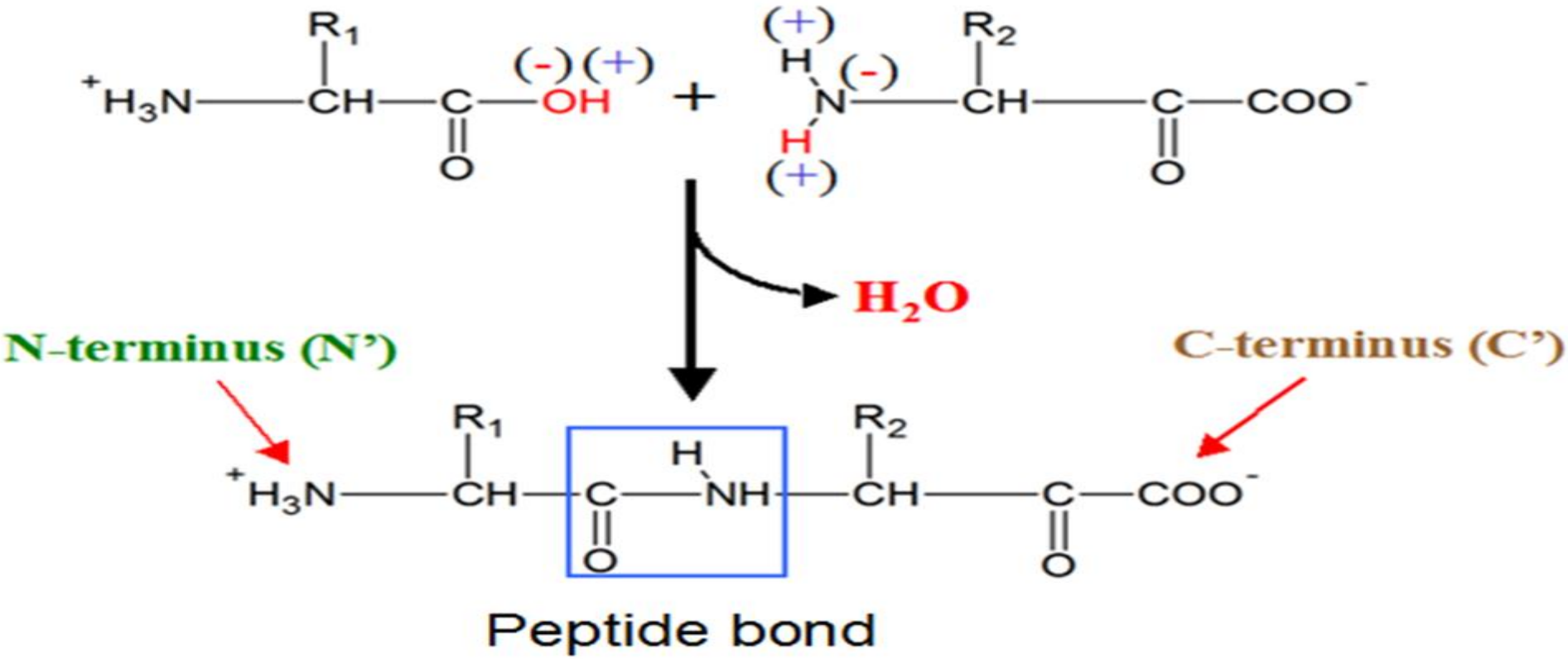
L AMINO ACIDS	D AMINO ACIDS
A stereoisomer of a particular amino acid whose amino group is on the left side in its Fisher projection	A stereoisomer of the amino acid whose amino group is on the right side in its Fisher projection
Can rotate plane-polarized light counterclockwise in a process called levorotation	Can rotate plane-polarized light clockwise in a process called dextrorotation
Superseded by R notation	Superseded by S notation
Used by the cell to produce proteins	Occur in the cell wall of bacteria

Visit www.PEDIAA.com

Precursor Amino Acid	Bioactive Compound	Biological Function
Arg	Nitric oxide	Signaling molecule [34], vasodilation [35].
Asp, Gly and Glu	Nucleotides	DNA biosynthesis [36].
Gly	Porphyrins (heme)	Cofactor of hemoglobin which is responsible to supply oxygen to tissue [37], CNS inhibition [38].
Glu	Glutathione	Antioxidant [39].
	GABA	Inhibition of nerve transmission [40].
His	Tetrahydrofolic acid	Carbon metabolism [41], oxidative DNA degradation [42].
	Histamine	Gastric acid secretion [43], vasodilation [44], allergic reaction [45].
Met	S-adenosylmethionine/Choline	High energy metabolism [46].
Pro	Hydroxyproline	Stability of collagen [47].
Phe and Tyr	Dopamine, epinephrine and norepinephrine	Motivational salience [48], fight or flight response [49].
	Phenylethylamine (human) and phenylpropanoids (plants)	CNS stimulant (human) [50], protection from UV light and pathogens (plants) [51].

البيبتيدات Peptides:

البيبتيدات عبارة عن مركبات حيوية فعالة بايولوجيا" تتكون من تفاعل الاحماض الامينية مع بعضها وتتالف من ٤٠-٥٠ حامض اميني اما اكثر فيطلق عليها بالبروتينات. ان الاصرة الناتجة من تفاعل مجموعة الامين الفا للحامض الاميني الاول مع مجموعة الكاربوكسيل الفا للحامض الاميني الثاني يطلق عليها بالاصرة البيبتيدية او اصرة اماید حيث يتكون بيبتيد ثنائي وثلاثي ورباعي ومتعدد البيبتيد وكما موضح في الشكل التالي:



تحضير البيبتيدات:

تحضر البيبتيدات في الطورين السائل والصلب (اي في حالة كون الاحماض الامينية سائلة او صلبة).

١- في حالة الطور السائل:

اعتمادا" على التركيب الكيميائي اعلاه لتفاعل تحضير الاصرة البيبتيدية (الاصرة الامايدية) فانه توجد اربع شروط يجب توفرها قبل الشروع بتحضير البيبتيدات وهي:

١ – اختيار مجموعة حماية لمجموعة الكاربوكسيل في الحامض الامينى الاول:

تستخدم مجموعة الحماية Methyl ester لحماية مجموعة الكاربوكسيل في الحامض الاميني في الغالب وايضا استخدام Allyl ester :

٢ – اختيار مجموعة حماية لمجموعة الامين في الحامض الامينى الثاني:

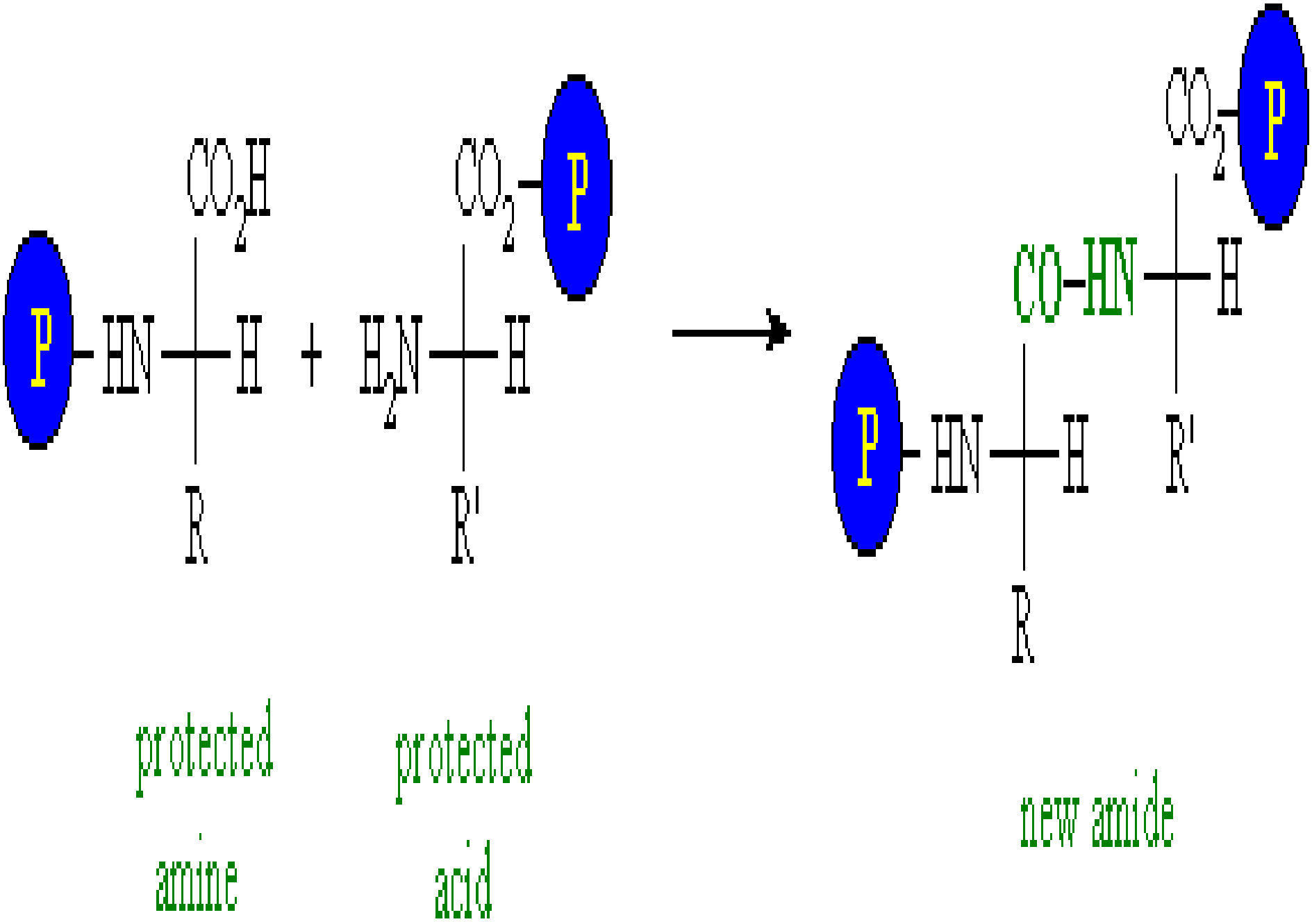
تستخدم مجموعتان قياسيتان هما Boc and Fmoc لحماية مجموعة الامين في الحامض الاميني :

٣ – اختيار مجموعة حماية لمجموعة R في الحامض الامينى الاول والثاني:

تستخدم عدة مجاميع حماية مختلفة لحماية مجموعة R في الحوامض الامينية قبل عملية الربط بينها مثل

Hydroxyl group (Ser) ; Thiol group (Cys) ; Amines (Lys) ; Carboxylix acids (Asp)

ففي حالة كون مجاميع الحماية متحسسة (متاثرة) بالقواعد فانه يستخدم مجموعة الحماية N-Boc .
بينما في حالة كون مجاميع الحماية متحسسة (متاثرة) بالحوامض فانه يستخدم مجموعة الحماية
N- Fmoc وكذلك تستخدم مجاميع t-Butyl or Trityl


protected
amine
protected
acid
new amide

ان اختيار مجموعة الحماية للحامض الاميني تعتمد على:

١ - نوع تفاعل الربط بين الاحماض الامينية.

٢ – نوع الاحماض الامينية المستخدمة في التفاعل.

٤– اختيار كواشف الربط بين الحامض الامينى الاول والحامض الامينى الثانى للحصول على الاصرة البيبتيدية:

من الكواشف المستخدمة في تفاعل ربط (ازدواج) الاحماض الامينية مع بعضها هي:

. DCC ; DMAP ; EDC ; HOBt ; HOAt ; HBTU ; HATU ; PyBrOP ; PyBOP ; BOP

ومن مجاميع الحماية الاخرى المستخدمة في تفاعلات الاحماض الامينية هي Cbz والاكثر استخداما" في الوقت الحالي هي Nosyl group، وكما موضح في التفاعل التالي:

فوائد ومساوىء تحضير البيبتيدات فى حالة الطورالسائل:

الفوائد:

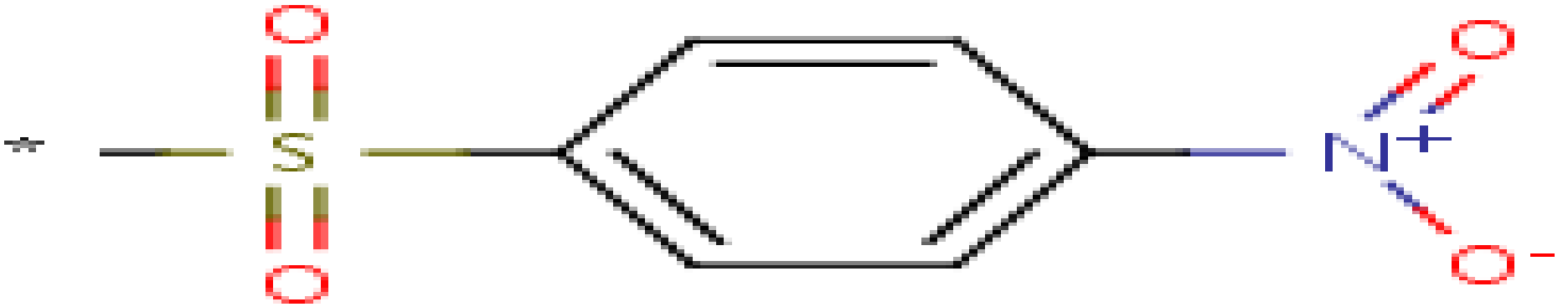
١ – سهلة التحول من mg to Kg .

٢ – لا تحتاج الى زيادة في المواد المتفاعلة او معدات غالية.

المساوىء:

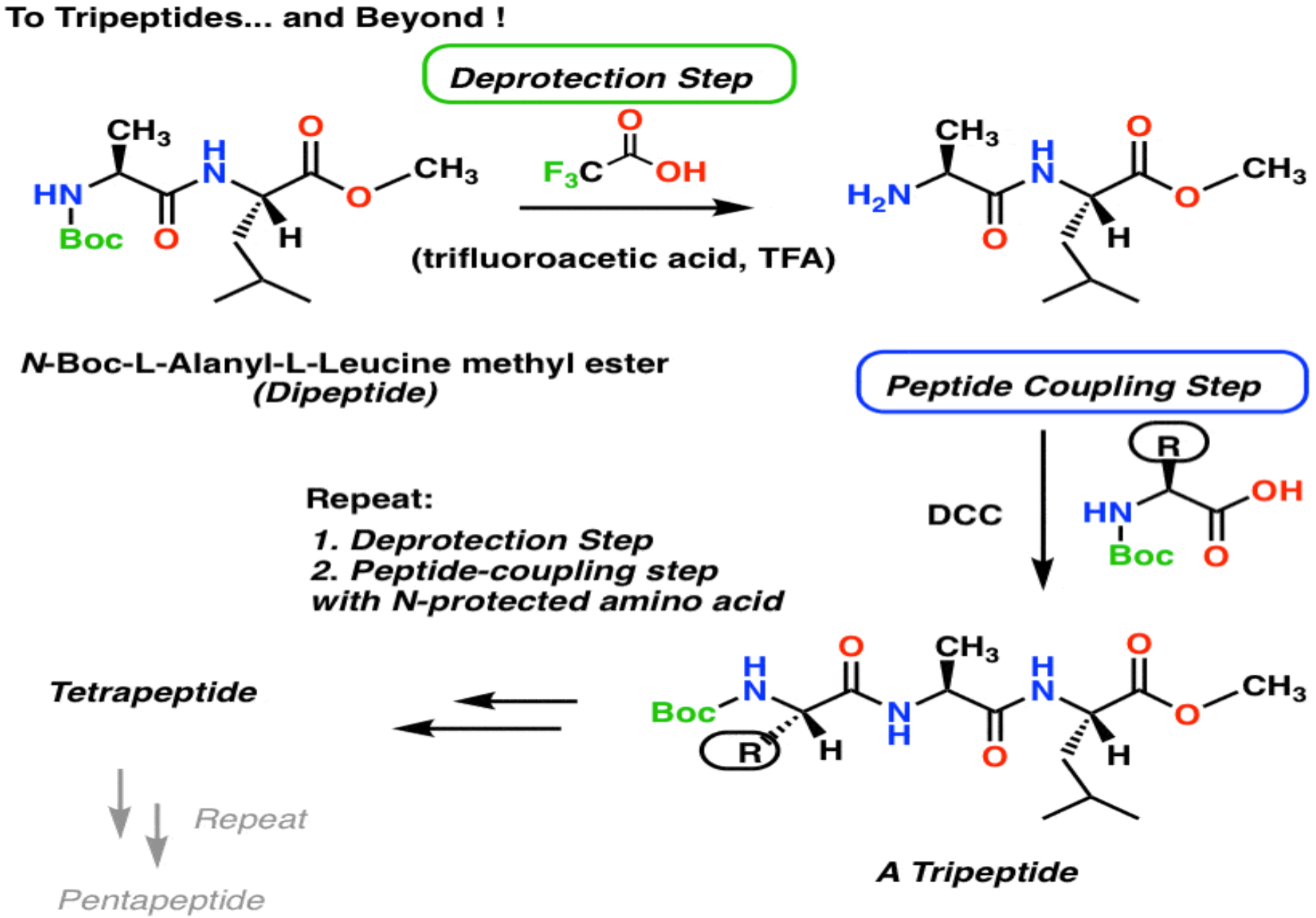
١ – صعبة جدا" للتنقية.

٢ – وقت طويل للتفاعل.



مطلوب Nosyl group

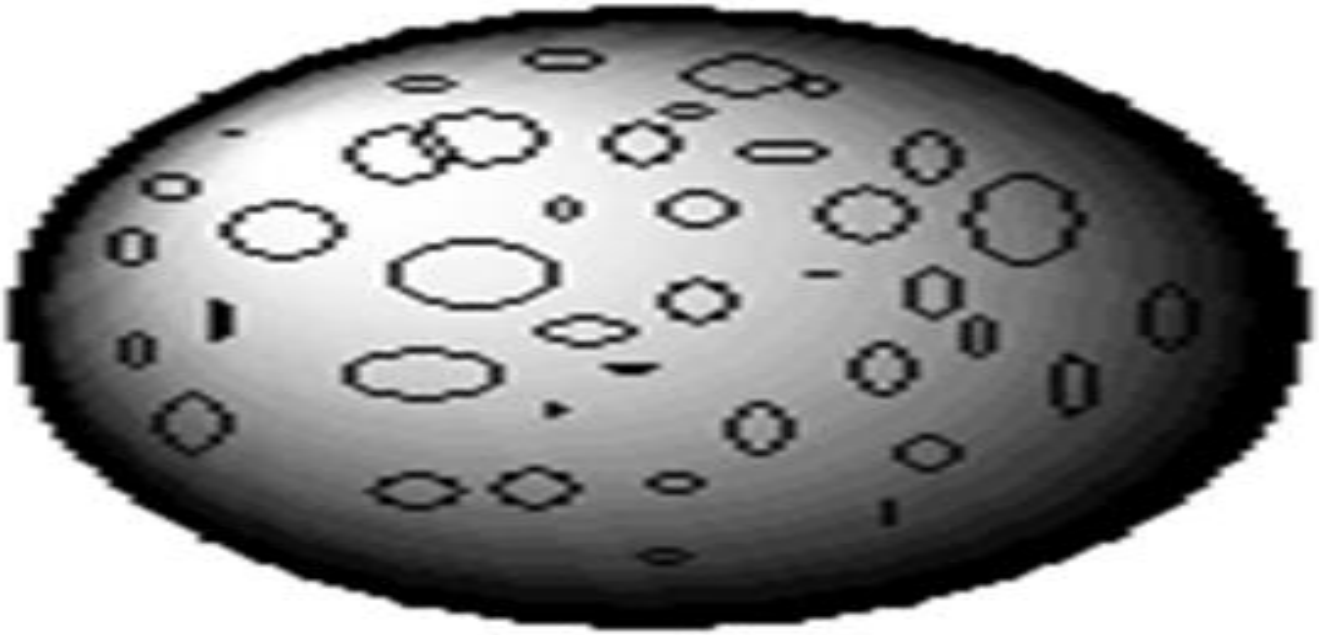
والمثال التالي يوضح عمل احد كواشف الربط (DCC) اثناء تفاعلات الاحماض الامينية:

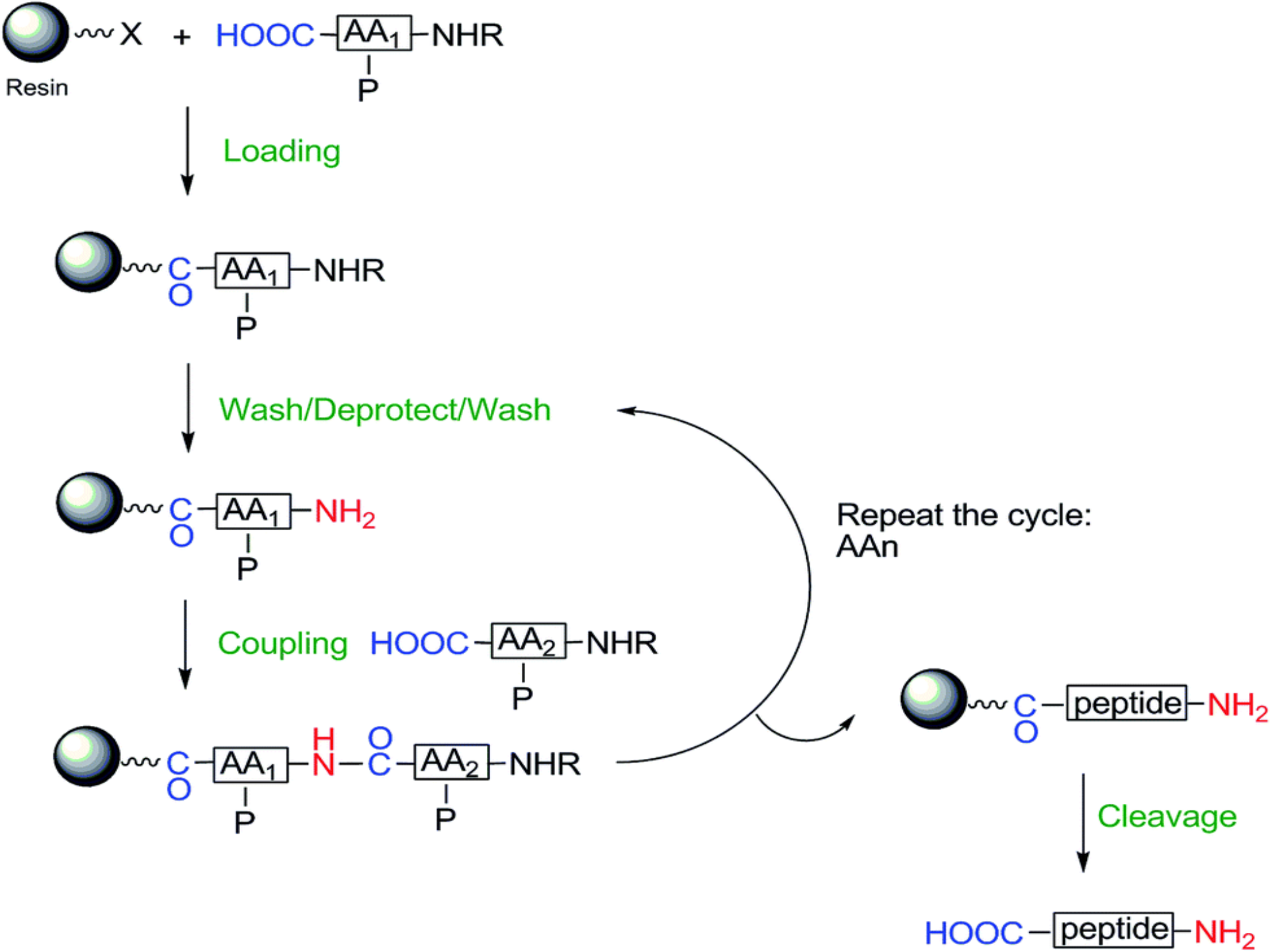


في حالة الطور الصلب:

تستخدم عادة في الكيمياء والكيمياء الحيوية، حيث ان الخطوة الاولى في التفاعل هي منع حماية مجموعة الامين لانتاج امين حر، ومن ثم يمكن ربطها بحامض اميني محمي، بعدها منع حماية مجموعة الامين الاخيرة وفصل (انشقاق) البيبتيد من الراتنج بعد اكمال استطالة سلسلة البيبتيد وباستخدام ظروف انقسام مناسبة، بعدها يعزل البيبتيد، وكما موضح في التفاعل التالي:

ان الراتنج المستخدم في التفاعل ليس كرويا" بشكل كامل ، حيث يحدث التفاعل على سطح الراتنج. توجد كهوف في الراتنج التي هي مكان حدوث عملية الارتباط (تفاعل الاحماض الامينية مع بعضها لتكوين البيبتيد او الاصرة البيبتيدية)، لذا فان انتفاخ الراتنج مهم جدا" قبل حصول عملية الارتباط وكما موضح في الشكل التالي:




Resin
X
+
HOOC
AA1
NHR
P
Loading
C
O
Wash/Deprotect/Wash
NH2
Coupling
AA2
H
N
Repeat the cycle:
AAn
peptide
Cleavage

انواع الراتنجات:

١ – شراء راتنجات متوفرة تجاريا".

٢ – راتنجات مختلفة يمكن عزلها بتأثير ظروف قاعدية N-Boc او ظروف حامضية N-Fmoc

٣ – اعتمادا" على نوع الراتنج فان البيبتيد النهائي يجب ان يحتوي على نهاية امينية او كاربوكسيلية.

ويمكن توضيح مثال على ذلك هو طريقة العالم ميريفيلد بابلير Merrifield Bubbler الذي نشر اول طريقة عمل في عام ١٩٦٢ لتحضير البيبتيدات في حالة الطور الصلب والتي اثبتت فوائدها بسرعة من خلال الوقت والعمل وكما يلي:

١ – اضافة الراتنج الى العمود Column.

٢ – انتفاخ الراتنج باستخدام DMF وعمل فقاعات مع N_2.

٣ – ازالة المذيب باستخدام Vacuum.

٤ –اضافة كاشف ازالة مجموعة الحماية لعزل اول مجموعة حماية امينية.

٥ – عمل فقاعات لـ N_2 ثم ازالة المذيب تحت Vacuum وبعدها نغسل باستخدام DCM.

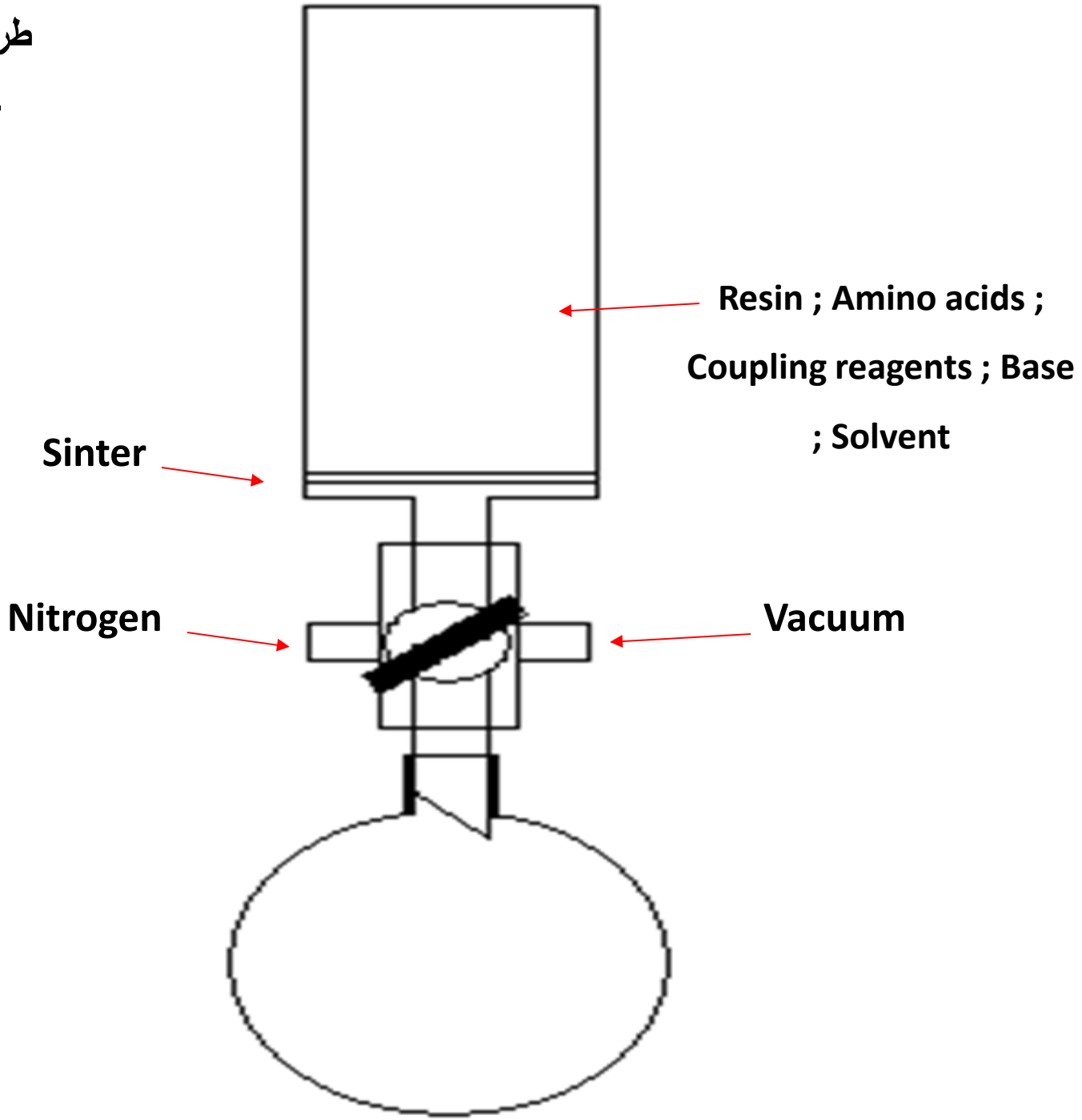
٦ – اضافة DMF مع كواشف الربط (الازدواج) ، قاعدة ومجموعة حماية الامين للحامض الاميني.

٧ – عمل فقاعات لـ N_2 الى ان يكتمل التفاعل (الحصول على البيبتيد النهائي).

٨ – ازالة المذيب وغسل ناتج التفاعل مع DCM.

طريقة العالم ميريفيلد بابلير

Merrifield Bubbler



مطلوب

فوائد ومساوىء تحضير البيبتيدات فى حالة الطور الصلب:

الفوائد:

١ – اكثر كفاءة وسرعة انتاج سلسلة بيبتيدية طويلة بزيادة كميات المواد المتفاعلة.

٢ – سهولة وسرعة التنقية بالترشيح Filteration.

٣ – طريقة تحضير اوتوماتيكية للبيبتيد بشكل كامل.

٤- من الممكن تحضير بيبتيد لطول سلسلة تتكون من ٥٠ حامض اميني.

٥- التحضير من الكاربوكسيل الى الامين النهائية.

٦- مجموعة الحماية المستخدمة لحماية مجموعة الفا-امين هي قاعدة Fmoc بينما كل مجاميع الحماية للسلاسل الجانبية هي حامضية النوع.

المساوىء:

١ – الكلفة العالية للراتنج والحاجة الى معدات خاصة.

٢ – تحول محدد (مقيد).

البيبتيدات الفعالة بايولوجيا":

تحتوي خلايا الحيوان والنبات والبكتريا على مركبات متعدد البيبتيد ذات وزن جزيئي واطيء ولها فعالية فسيولوجية مهمة مثل:

١- الكلوتاثيون Glutathione:

وهو بيبتيد ثلاثي يتكون من الكلايسين والسايستيين والكلوتاميل وهو موجود في جميع الكائنات الحية وفي الانسان والحيوان ويمتلك التركيب الكيميائي التالي:

وتكمن اهميته في:

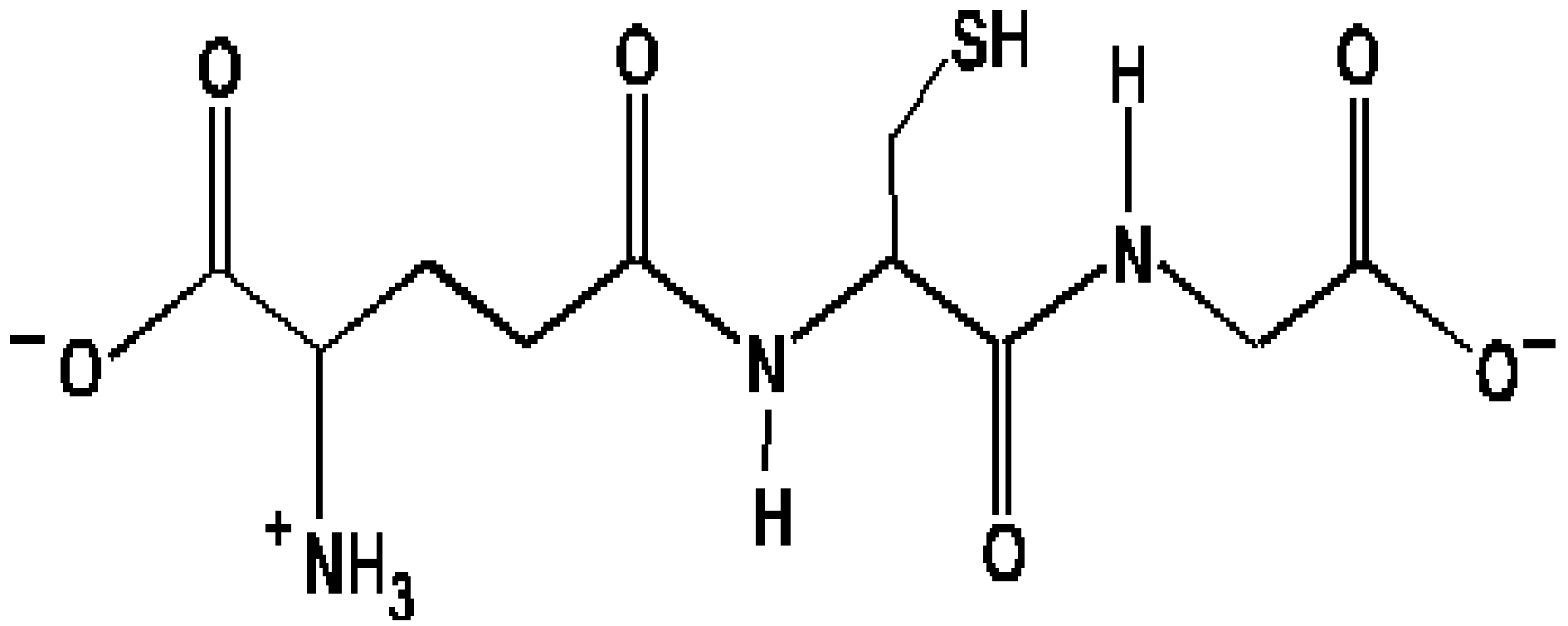
١- ان وجوده ضروري لعمل العديد من الانزيمات وكذلك عمل الانسولين.

٢- يعمل كمضاد للتاكسد حيث يحافظ على وجود مجموعات SH الموجودة في الانزيمات والبروتينات الاخرى بشكلها المختزل.

٣- يعمل الكلوتاثيون مع انزيم كلوتاثيون بيروكسيديس على ازالة مركبات البيروكسيدات العضوية السامة.

glutathione (GSH)

مطلوب



glutamate

cysteine

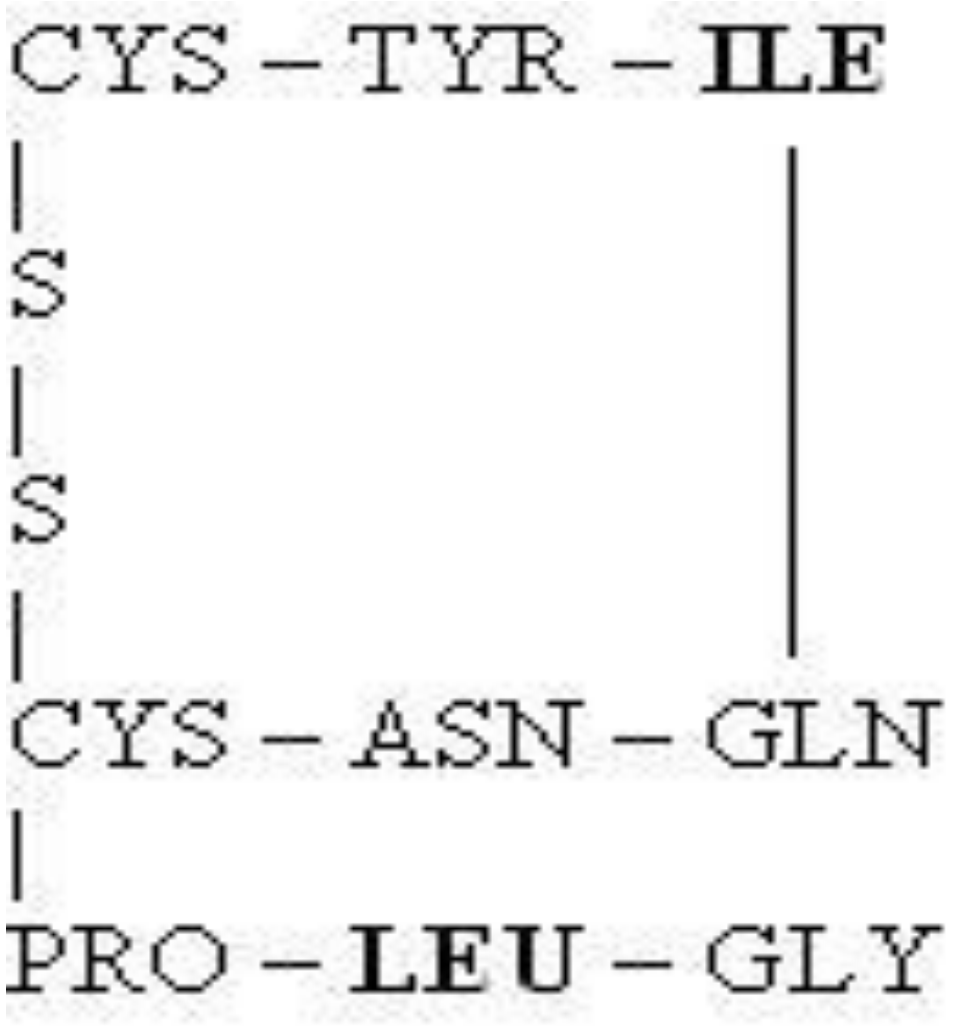
glycine

٢- اوكسيتوسين Oxytocine :

وهو عبارة عن بيبتيد حلقي كبير يفرز من الفص الخلفي للغدة النخامية ويعمل على تقلص العضلات الملساء

ويمتلك التركيب الكيميائي التالي:

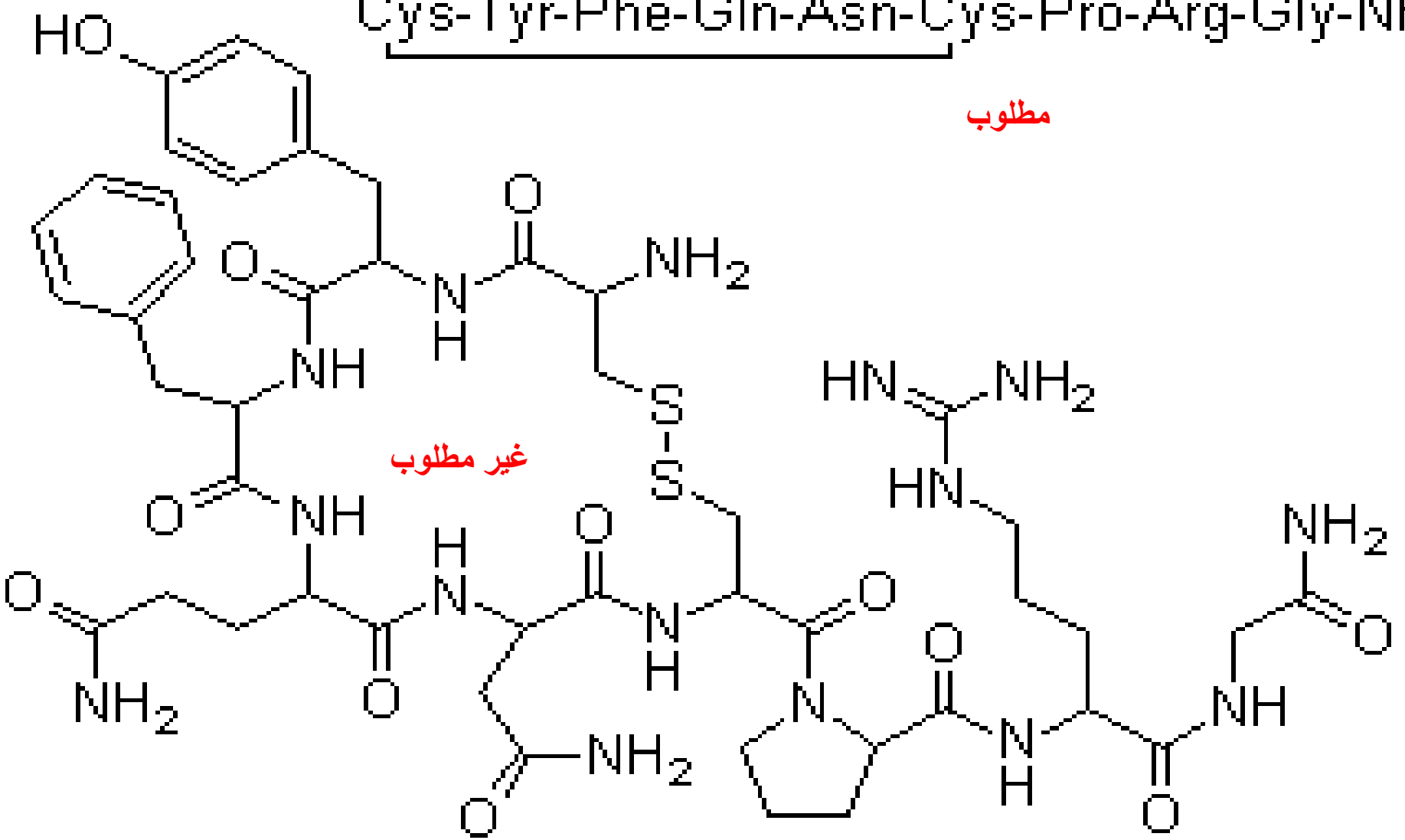
مطلوب



٣- فاسوبريسن Vasopressin :

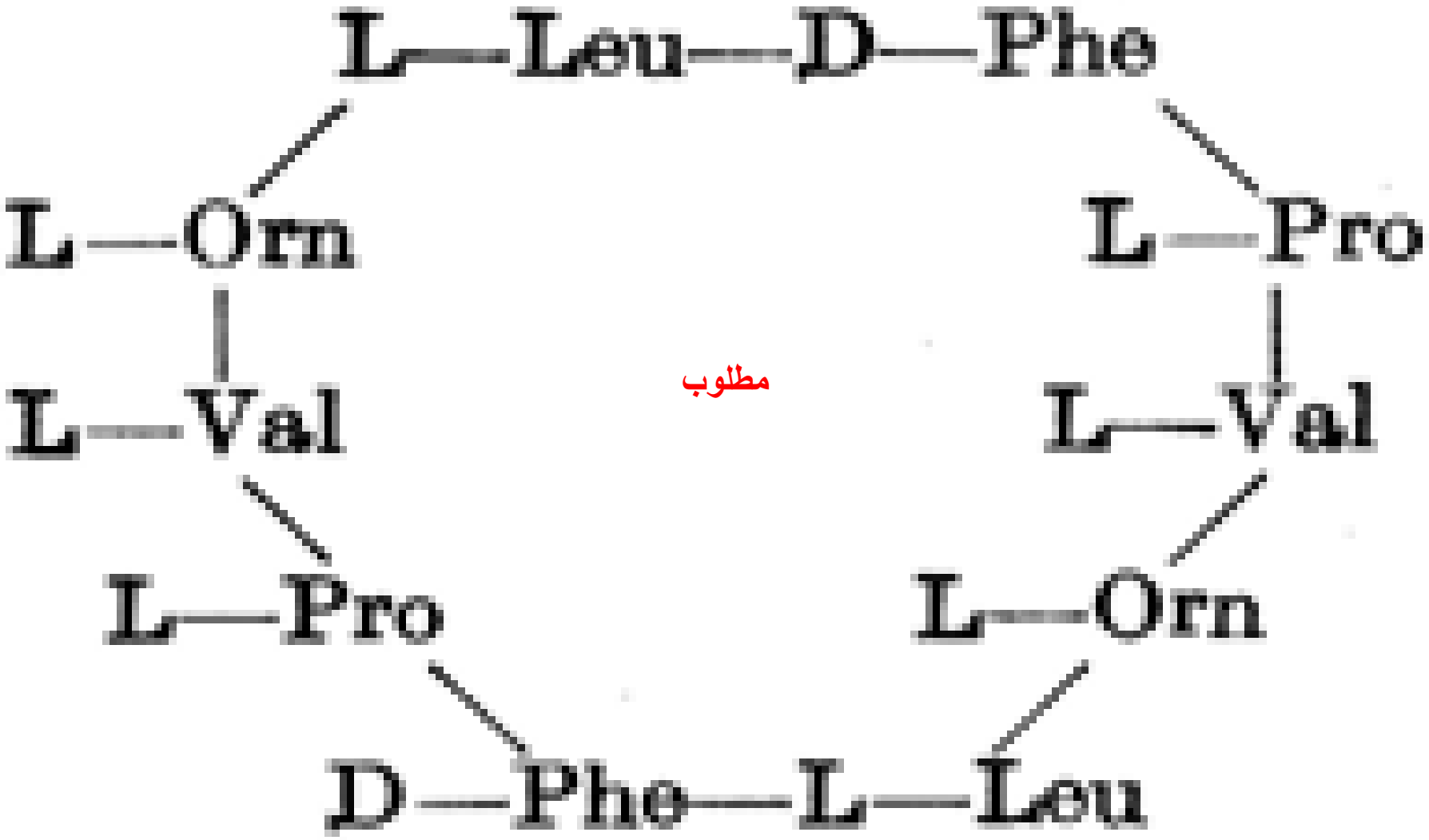
وهو عبارة عن بيبتيد حلقي كبير يفرز من الفص الخلفي للغدة النخامية ويعمل على تقلص الاوعية ويمتلك التركيب الكيميائي التالي:

Cys-Tyr-Phe-Gln-Asn-Cys-Pro-Arg-Gly-NH_2



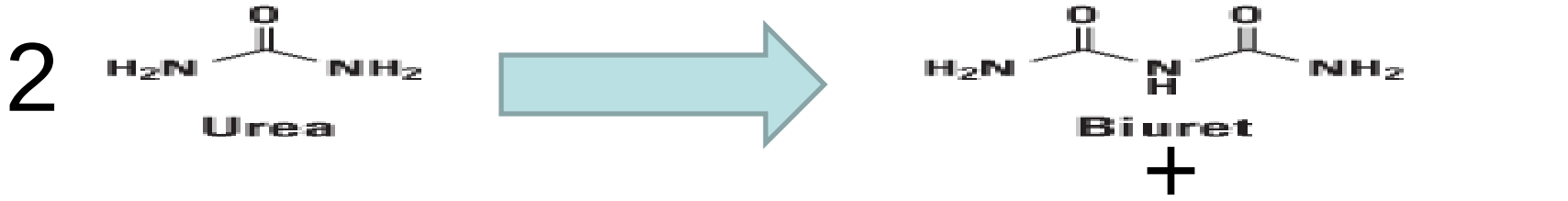
٤- كراميسيدين Gramicidine :

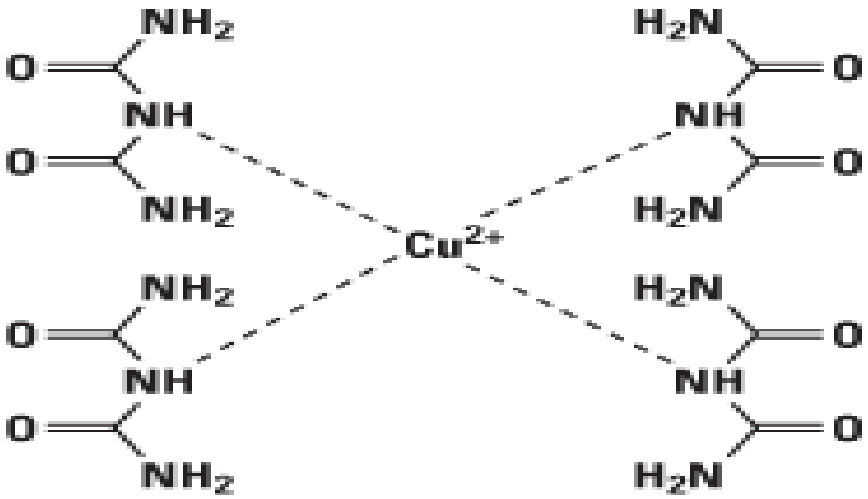
وهو ببيتيد حلقي يتكون من عشرة احماض امينية وينتج من قبل البكتريا ويعتبر من المضادات الحيوية ويمتلك التركيب الكيميائي التالي

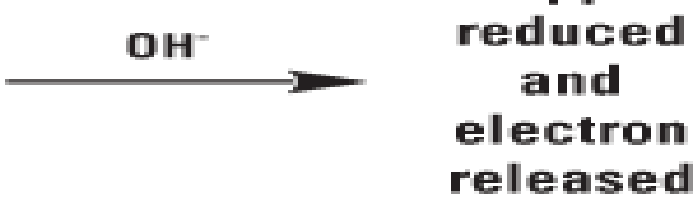


مطلوب

كشف بايوريت: عبارة عن **كبريتات النحاس** مذابة في **محلول قاعدي قوي** وهو **البايوريت** (يتكون من اتحاد جزيئتين من اليوريا) ويستخدم للببيتيدات التي تحتوي على اكثر من **اثنين من الاواصر بيتيدية** وكذلك **البروتينات** حيث تكون معقد **النحاس الازرق البنفسجي** ويمتص الضوء عند ٥٤٠ نانومتر بينما البيبتيد الثنائي لا يتفاعل مع كشف بايوريت وبالتالي لا يكون معقد النحاس.

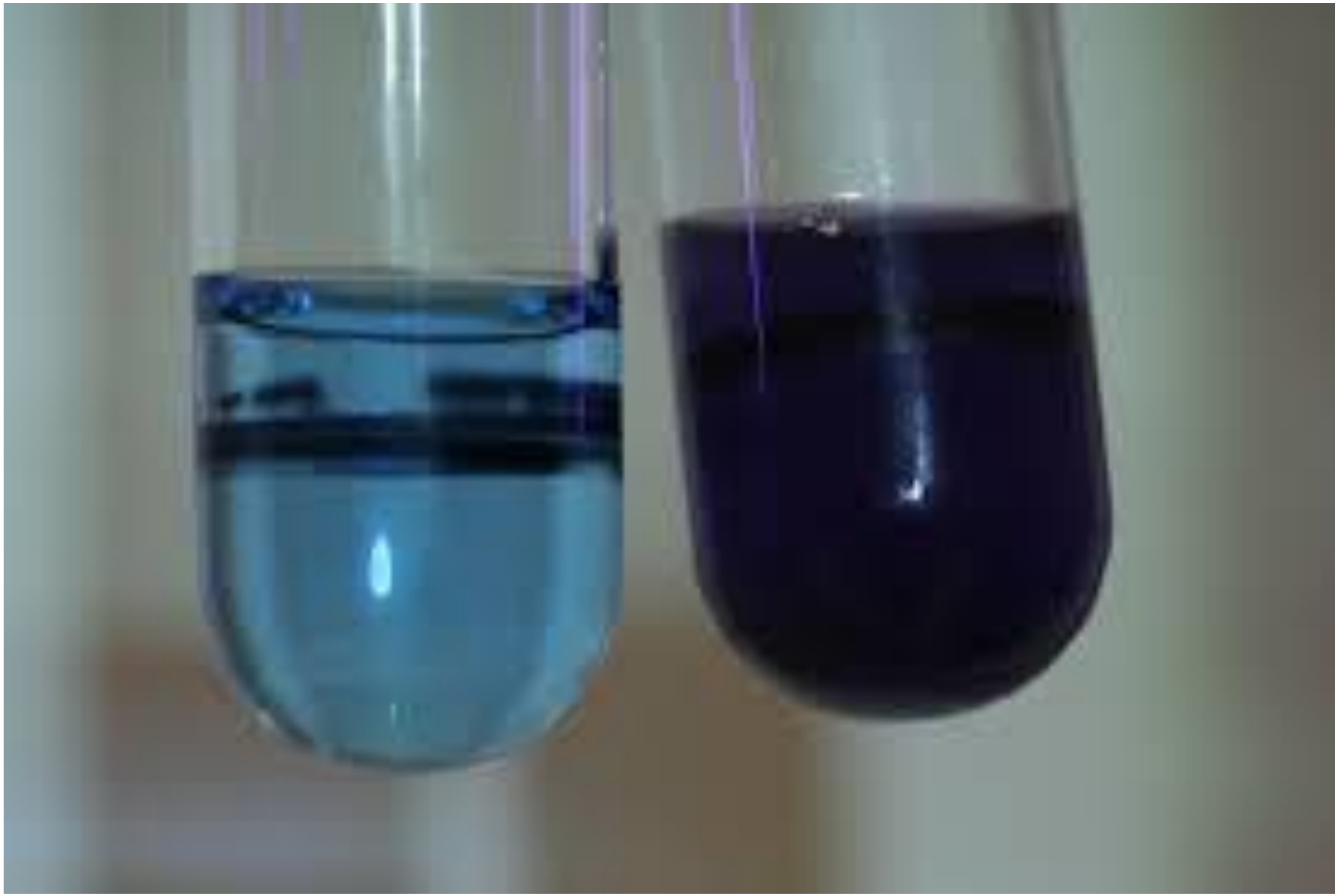


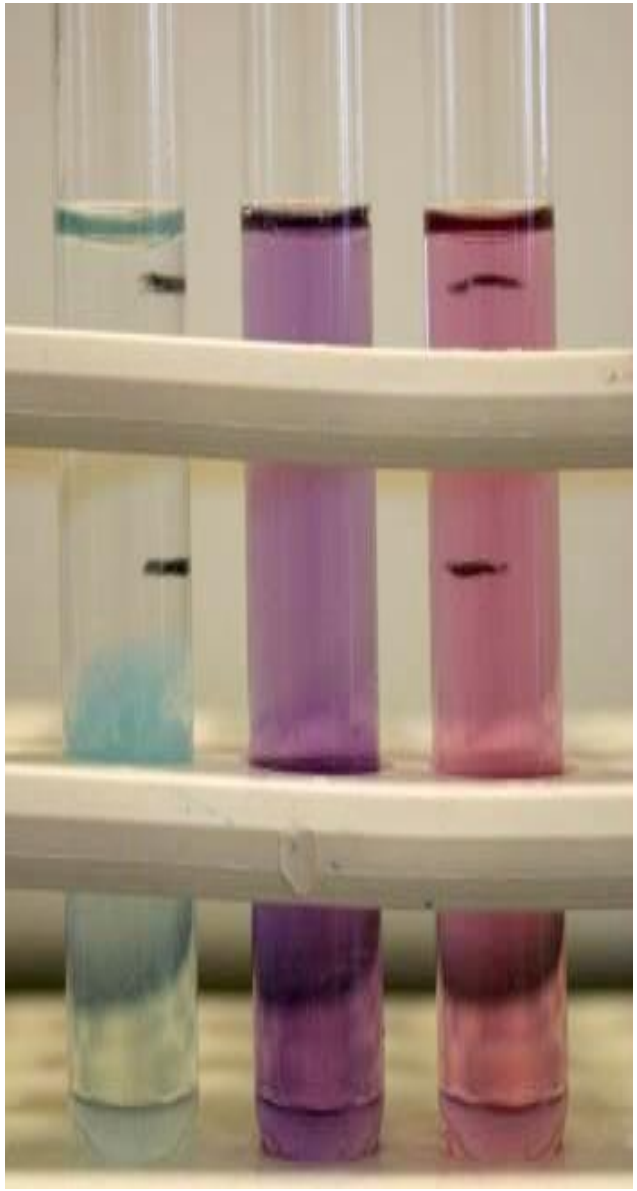




مطلوب

Blue to violet complex known as the “**biuret complex**”.





Observations	**Interpretation**
1- No change (solution remains blue)	Proteins are not present
2- The solution turns from blue to violet(purple)	Proteins are present
3- The solution turns from blue to pink	Peptides are present

البروتينات Proteins:

الأصل اليوناني لكلمة بروتين يعني الأول أهمية أو الأساس، حيث ان البروتينات تدخل في تركيب جميع الخلايا الحية وتحتوي الخلية على ٣٠٠٠ نوع من البروتينات المختلفة، وتعتبرالبروتينات أساسية في غذاء الإنسان لأنه المصدر الأول للحوامض الأمينية لنمو الإنسان. توجد البروتينات في اللحوم والبيض واللبن والبقوليات، كما ان المصدر الأساسي لأي بروتين هو الأجسام الحية. وترتبط عن طريق الاواصر البيبتيدية وتمثل صيغة المعلومات الوراثية المترجمة كما لا يمكن فصل البروتينات عن بعضها البعض بالطرق الكيميائية البسيطة وذلك لتشابه خواصها الفيزيائية والكيميائية لذلك يمكن فصلها باستخدام الطرق الممكنة لفصل البروتينات وهي أجهزة التحليل الكروماتوكرافي وأجهزة الطرد المركزي. ان العناصر الأساسية التي تدخل في تركيب البروتينات هي الكاربون – الهيدروجين – الأوكسجين- النيتروجين أما العناصر الثانوية فهي اليود (مثل بروتين الغدة الدرقية) والفسفور (مثل بروتين الحليب) والحديد (مثل هيموكليوبين الدم). وتختلف البروتينات بعضها عن بعض في عدد ونوع وترتيب الاحماض الامينية حيث يوجد مالا يقل عن (٢٠ حمض أميني) تنتج عدداً هائلاً من البروتينات المختلفة حيث ان اصغر جزيء بروتيني يحتوي على اكثر من ٤٠ وحدة من هذه الاحماض الامينية، ووظيفة البروتين في الجسم تعتمد على نوع وترتيب الاحماض الامينية المكونة للبروتين. وتقوم البروتينات بدور حيوي في جسم الكائن الحي وان أشهر المواد الحيوية البروتينية في أجسامنا هي الإنزيمات والهرمونات والهيموكلوبين في الدم .

أهمية البروتينات:

١- كمحفزات حيوية. ٢- كعناصر تركيبية. ٣- بروتينات ناقلة. ٤- هرمونات.

٥- عوامل دفاعية. ٦- بروتينات خازنة. ٧- بروتينات متقلصة. ٨- مصدر للطاقة.

تصنيف البروتينات:

تصنف البروتينات على :

أ- التركيب الكيميائي الى:

١- البروتينات البسيطة:

وهي البروتينات التي عند تحللها تنتج احماض امينية او مشتقاتها وتختلف فيما بينها باختلاف خواصها الفيزياوية والكيمياوية تبعا لنوع مكوناتها من الاحماض الامينية وصنفت انواعها على اساس الذوبانية مثل البروتامينات والهستونات والالبومينات.

٢- البروتينات المقترنة:

وهي بروتينات تتالف من سلسلة او سلاسل متعدد البيبتيد المرتبطة مع مركبات ذات طبيعة كيمياوية مختلفة كالسكريات والدهون والمعادن مثل الفوسفوبروتينات والبروتينات النووية والبروتينات المعدنية.

ب- الصفات الفيزيائية الى:

١- البروتينات الليفية:

وهي بروتينات عديمة الذوبان في الماء وتقاوم عمل الانزيمات المحللة للبروتينات ولها وظائف تركيبية او وقائية مثل الكيراتين والكولاجين.

٢- البروتينات الكروية:

وهي بروتينات تذوب في الماء والمحاليل الملحية وتمتاز بكثرة التفافها مكونة اشكالا كروية وتشمل الانزيمات وبروتينات الدم كالالبومين والبروتينات الي تكون معقدات مع الاحماض النووية كالهستون.

التنظيم البنائى للبروتين:

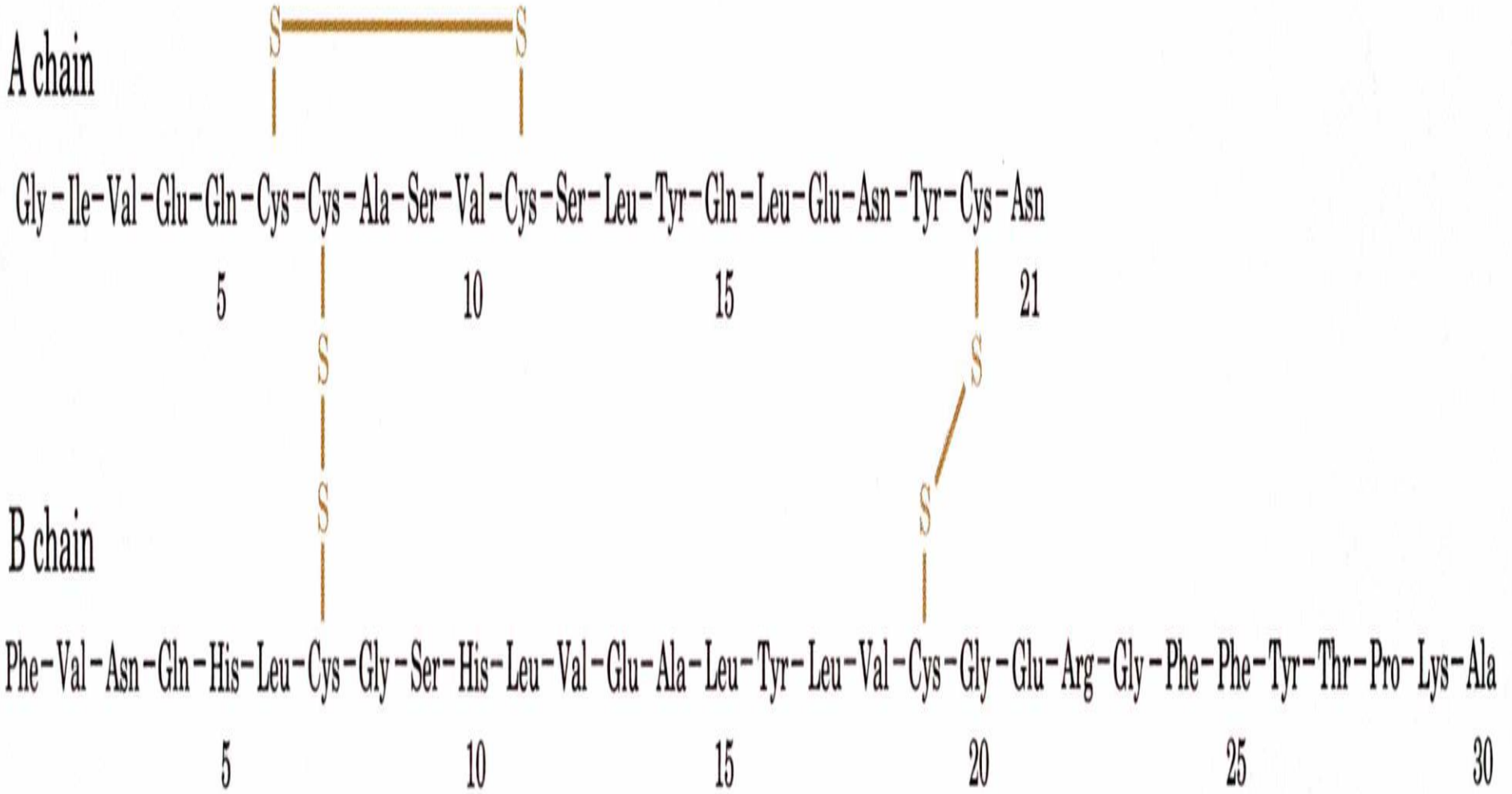
تمتلك جزيئات البروتين تنظيمات تركيبية مختلفة وتشمل:

١- التركيب الاولى للبروتين Primary structure of protein:

يشير التركيب الاولي للبروتين الى عدد ونوعية وتسلسل متخلفات الاحماض الامينية في السلسلة البيبتيدية التي تؤلف البروتين ويعتبر الانسولين اول بروتين تم ايجاد تركيبه الاولي عام ١٩٥٠ من قبل العالم الانكليزي Sanger ، وكما موضح في الشكل التالي:

الانسولين

غير مطلوب



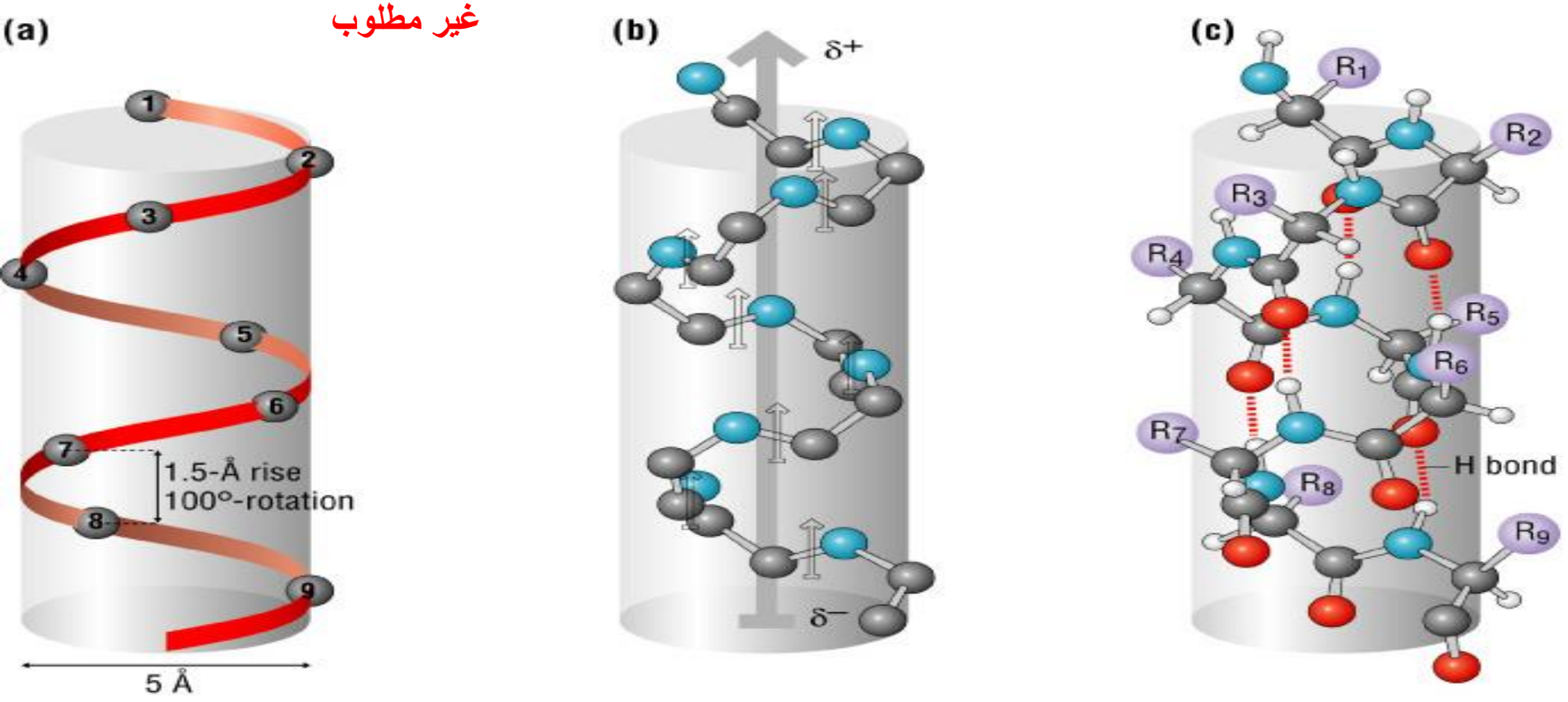
٢- التركيب الثانوي للبروتين Secondary structure of protein :

يشير التركيب الثانوي للبروتين الى كيفية التواء او انطواء السلاسل البيبتيدية للبروتينات في الحالة الطبيعية على امتداد محور واحد ويثبت بالاواصر الهيدروجينية واواصر ثنائية الكبريت. تم تحليل العديد من البروتينات باستخدام حيود الاشعة السينية من قبل العالمين بولينك وكوري والمتمثل بانواع مختلفة مثل:

١- المنحنى الحلزوني- الفا (الفا- كيراتين):

مثل الهرمونات البيبتيدية والبروتين السكري في الفايروس الذي يسبب العوز المناعي والموضح تركيبه في الشكل التالي:

غير مطلوب



٢- منحنى حلزوني ثلاثي:

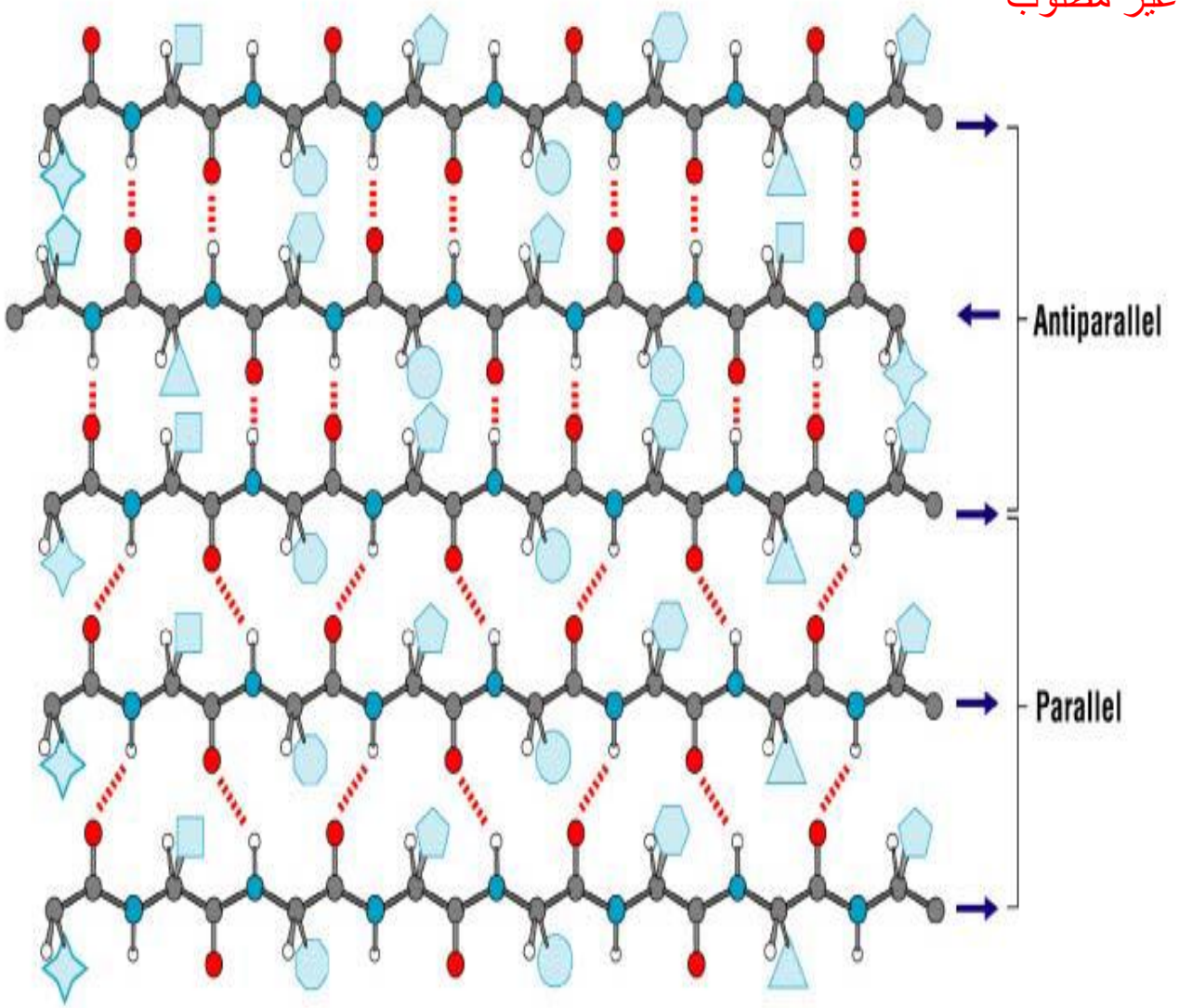
مثل البروتين الليفي كولاجين ويكون غنيا بوحدات البرولين والكلايسين التي تقع في مناطق الانحناءات والموضح تركيبها في الشكل التالي:

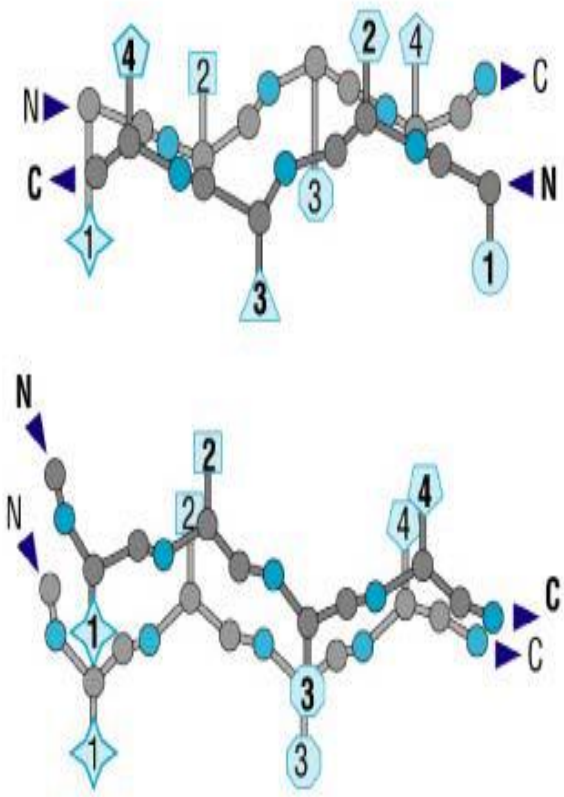
غير مطلوب

٣- الصفائح المسطحة- بيتا (السطح المطوى):

مثل البروتين الليفي للحرير حيث يحتوي عدد كبير من احماض امينية صغيرة مثل الكلايسين والالانين والموضح تركيبه في الشكل التالي:

غير مطلوب





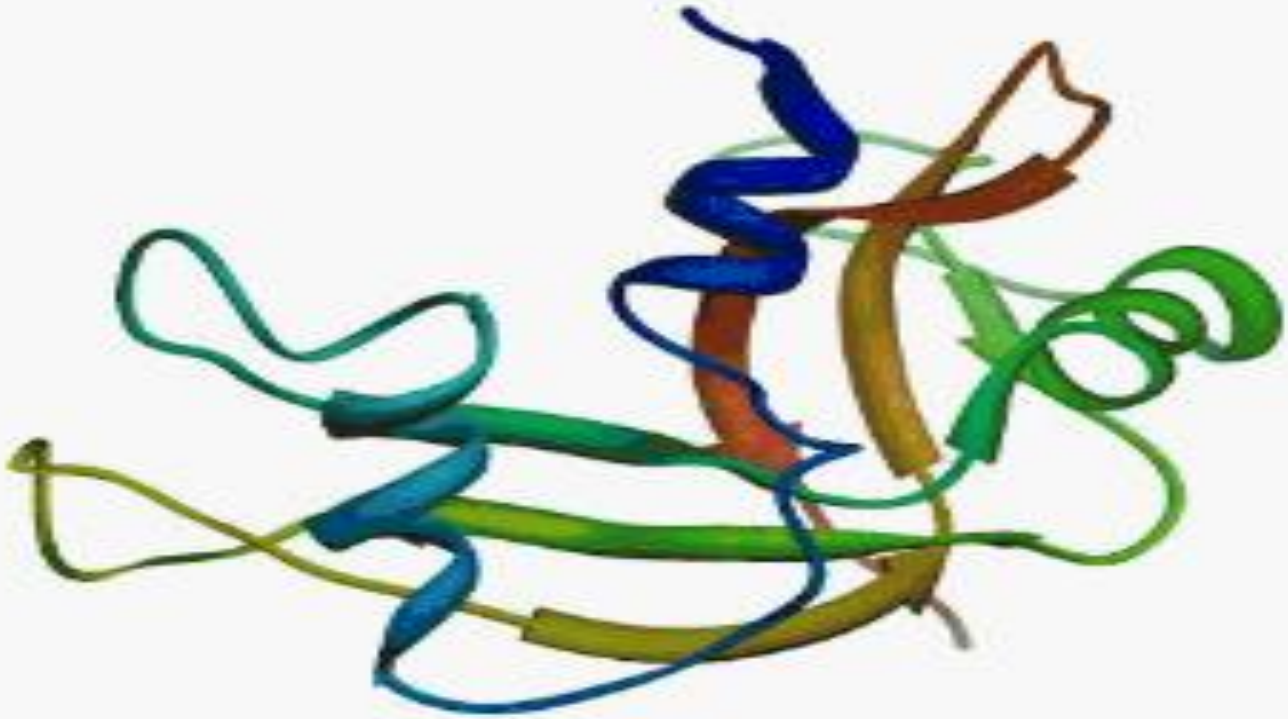
٣- التركيب الثلاثي للبروتين Tertiary structure of protein :

يحدد التركيب الثلاثي الشكل الكلي لجزيء البروتين الكروي، وتوضح فيه التفافات اخرى اضافة الى التفافات التركيب الثانوي وعلى امتداد اكثر من محور واحد لسلسة متعدد الببتيد المكونة لجزيء البروتين مثل انزيم

Pancreatic ribonuclease

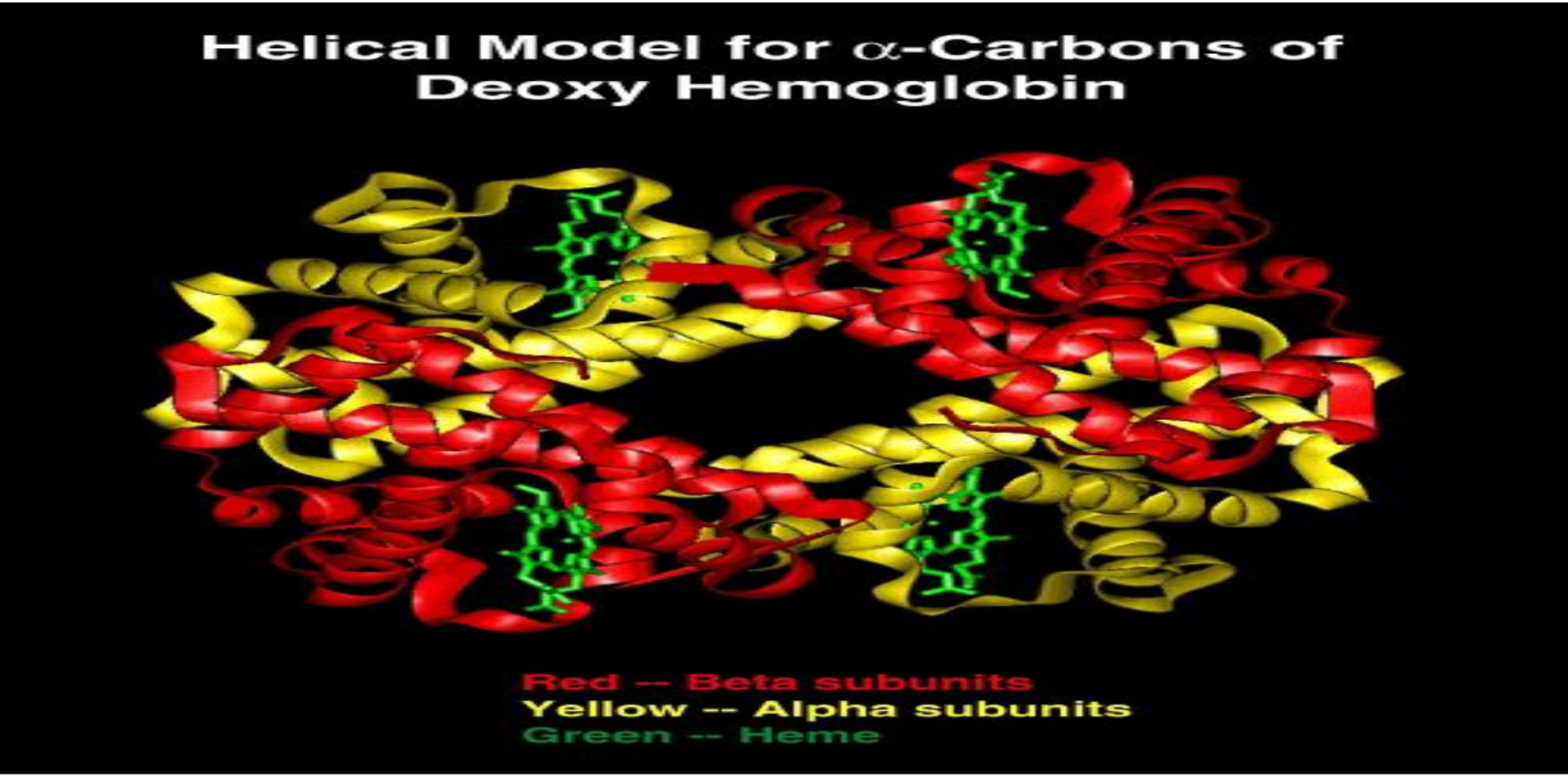
غير مطلوب

الموجود في البنكرياس وكما موضح في الشكل التالي



٤- التركيب الرباعي للبروتين Quaternary structure of protein :

يشير هذا التركيب الى الطريقة التي تنتظم فيها عدد من السلاسل البيبتيدية مع بعض لتكوين وحدة كبيرة كجزيء بروتين معين، فجزيئة الهيموكلوبين مثلا تتالف من اربعة سلاسل بيبتيدية (اثنان الفا واثنان بيتا) وهذه السلاسل تنتظم مع بعضها بطريقة معينة لتكون جزيئا كاملا للهيموكلوبين وكما موضح في الشكل التالي



غير مطلوب

اعتمادا" على الفرضيات الاربعة لتفسير الهيكل البنائي للبروتين فان تركيب البروتين يعتبر ثابتا" ومستقرا" بسبب ارتباط الاحماض الامينية الداخلة في تركيب السلسلة البيبتيدية او البروتينية عن طريق:

١- الاواصر ثنائية الكبريت : تنشأ من ارتباط مجموعة كبريت لحامض اميني معين مع مجموعة كبريت لحامض اميني اخر.

٢- الاواصر الهيدروجينية: وهي رابطة تنشأ بين هيدروجين مجموعة الامين واوكسجين من مجموعة الكاربوكسيل في السلاسل الجانبية للاحماض الامينية حيث تكون عادة بارزة على السطح لصفتها الغالبة وهي المحبة للماء (هيدروفيلي).

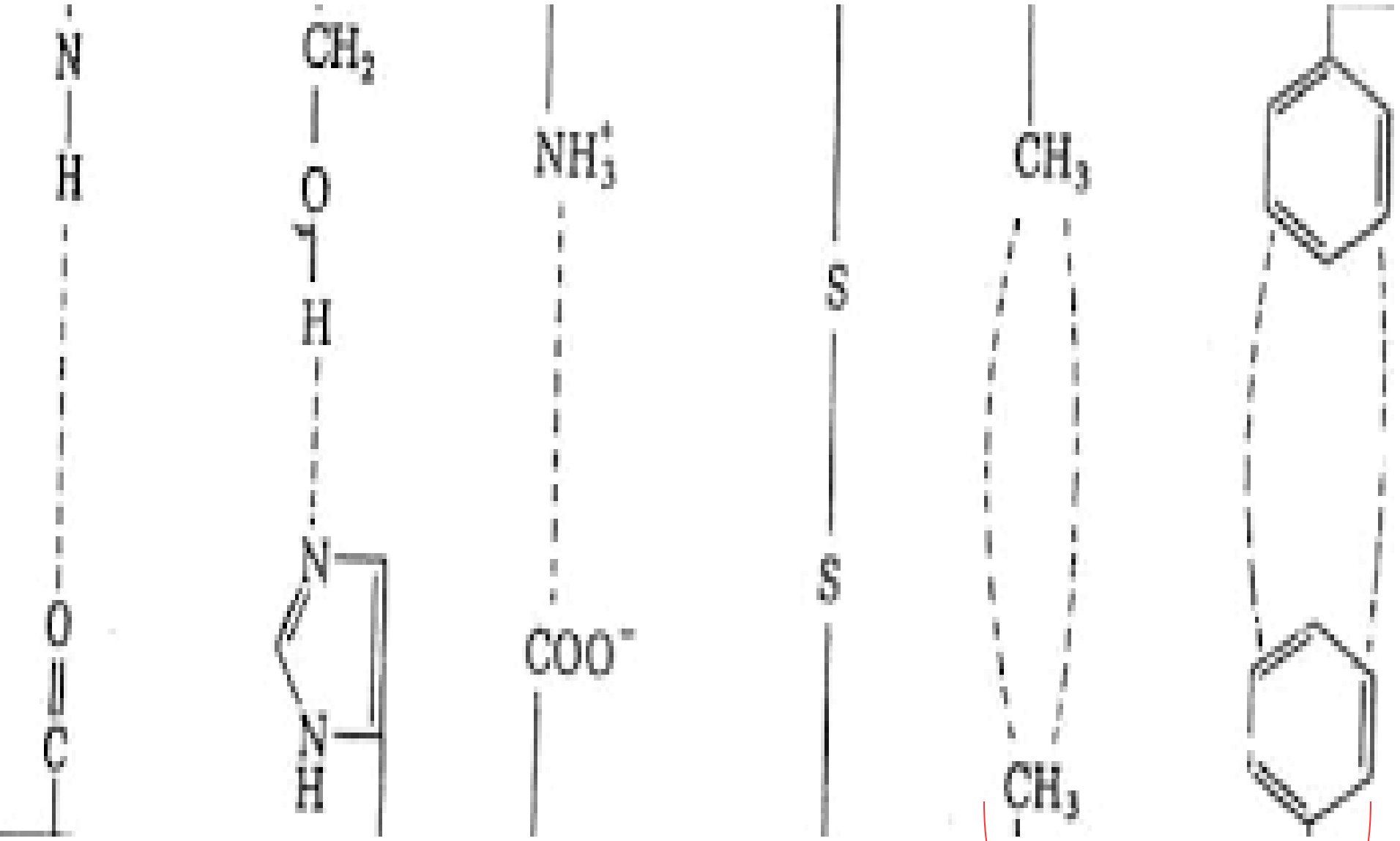
٣- الاواصر الايونية: تتكون من ارتباط مجاميع الامين ومجاميع الكاربوكسيل المتأينة في السلاسل الجانبية للاحماض الامينية المشحونة.

٤- قوى فاندرفال : هي تلك القوى او الروابط التي تنشا بين زوج من الاقطاب الكهربائية، متساويين في القوى ومتضادين في الشحنة والمفصولين (القطبين) عن بعضهما بمسافة قصيرة.

٥- اواصر هيدروفوبية : وهي الرابطة التي تتكون بين السلاسل الجانبية للاحماض الامينية المتعادلة الغير قطبية، حيث تتنافر المجاميع الغير قطبية مع الماء وتتجاذب مع بعضها البعض مثل مجموعات الفنيل او المثيل وتكون في جزء البروتين (الكروي) الداخلي الهيدروفوبي الكاره للماء.

والشكل التالي يوضح انواع الاواصر التي تعطي ثبات واستقرار عالي في البروتينات

مطلوب



اواصر هيدروفوبية

ثنائية الكبريت

اواصر ايونية

قوى فاندرفالز

اواصر هيدروجينية

فقدان الصفات الطبيعية للبروتين:

يفقد البروتين صفاته الطبيعية نتيجة تغير في التركيب الذي يؤدي الى تغير الصفات الفيزيائية للبروتين وذلك بسبب:

١- المحيط حامضي او قاعدي.

٢- الرج والتحريك المستمر.

٣- المذيبات العضوية.

٤- المنظفات.

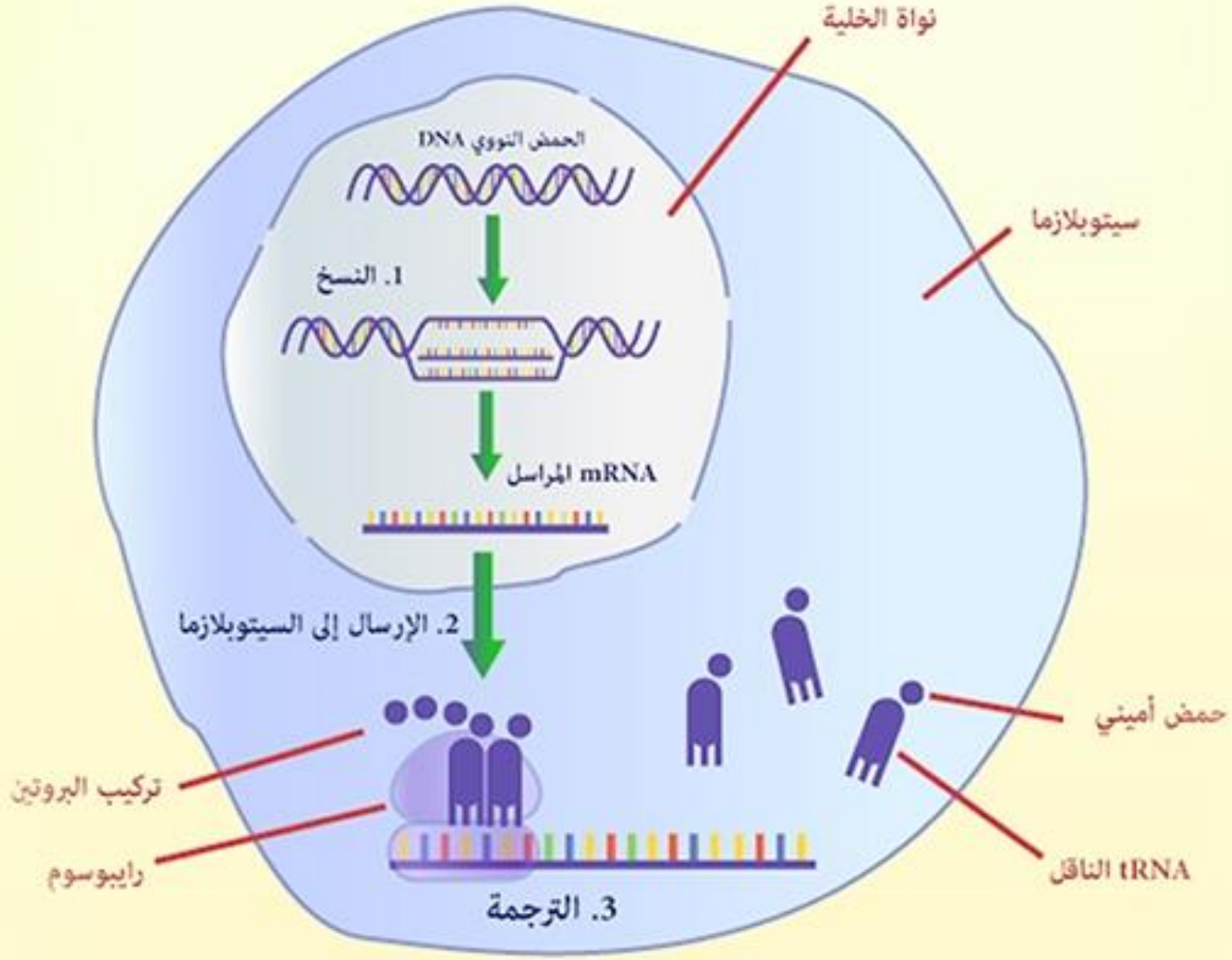
٥- التسخين او وجود مواد مختزلة.

٦- التعرض للاشعة السينية والموجات الفوق الصوتية.

ان الظروف اعلاه تؤدي الى فقدان البروتين لوظيفته الحيوية والتقليل من قابلية ذوبانه عند نقطة التعادل الكهربائي وقد تسترجع بعض البروتينات فعاليتها الحيوية بعد زوال المؤثر وتحت ظروف معينة مثل الهيموكلوبين كما ان عملية المسخ ليس لها اي تأثير على الاواصر الببتيدية.

استخلاص وتنقية البروتينات:

من المتطلبات الرئيسة في عمليات تنقية البروتين هي تحرير البروتينات من الخلية دون تلف نشاطها بطرق المزج الميكانيكي والتجانس للانسجة الحية في المحلول المنظم حيث يعمل هذا على تكسير جدران الخلايا وتحرير مكوناتها وقد تستعمل تقنية الموجات الفوق السمعية Ultrasonic لهذا الغرض. وقد يكون البروتين المراد فصله وتنقيته مرتبطا بجزء خلوي معين لذا ينبغي عزل الجزء الخلوي باستعمال تقنية النبذ المركزي.



عملية تركيب البروتين داخل الخلية

الانزيمات

Enzymes

المقدمة:

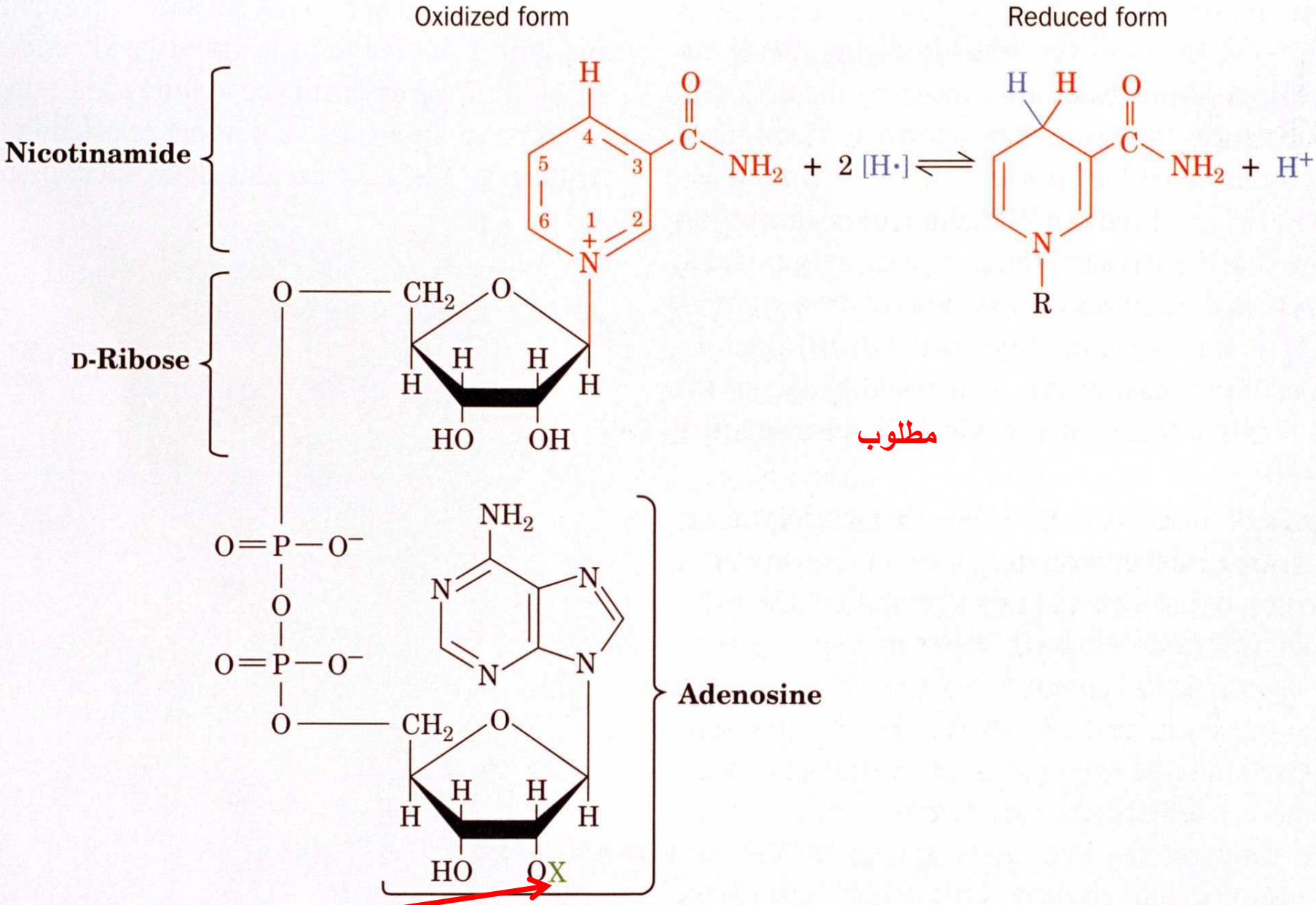
الانزيمات هي بروتينات (معظم الانزيمات هي بروتينات) تتالف من الاحماض الامينية نفسها الموجودة في البروتين ومن صفاتها:

١- تتكون من سلسلة او عدة سلاسل بيبتيدية. ٢- تتكون بواسطة الخلايا الحية. ٣- تستطيع ان تعمل بصورة مستقلة خارج الخلايا الحية. ٤- تعمل على اتمام التفاعلات الكيميائية داخل جسم الكائن الحي دون أن تستهلك. تحوي الخلية الحية ما يقارب ١٠٠٠ من الأنزيمات المختلفة تعمل بدرجة عالية من التخصص على جزيء معين أو مجموعة جزيئات تنتمي لعائلة واحدة. كما يحتوي البعض منها على مكونات ضرورية اخرى لفعالية الانزيم وتسمى بالعوامل المرافقة (المساعدة) Cofactor وتكون بشكل معادن مثل المغنيسيوم والحديد او تكون بشكل جزيئات عضوية معقدة وتسمى بمرافقات الانزيم وعند ارتباط العوامل المرافقة مع الانزيم بقوة فتسمى بالمجموعة الرابطة Prosthetic group. كان دكتور جميس بي سمنر وهو أمريكي الجنسية المتخصص في الكيمياء الحيوية أول من عزل إنزيماً خالصاً على شكل بلورات في عام ١٩٢٦م حيث قام باستخلاص إنزيم البوليز وهو إنزيم محلل للبول من الفاصوليا. وأثبت أن الإنزيمات هي جزيئات بروتينية وفي عام ١٩٦٩م قام العلماء ولأول مرة بتصنيع إنزيم كيميائياً من الأحماض الأمينية والذي يقوم بتفكيك حامض إلى جزيئات أحماض أمينية أخرى.

ويوضح التركيب الكيميائي التالي مثال على احد الانزيمات وهو

Yeast alcohol dehydrogenase

:


Oxidized form
Reduced form
Nicotinamide
D-Ribose
Adenosine
+ 2 [H·]
+ H+
R
مطلوب
X = H
Nicotinamide adenine dinucleotide (NAD+)
X = PO3 2−
Nicotinamide adenine dinucleotide phosphate (NADP+)

وهناك ثلاث انواع من الانزيمات هي:

١- الانزيمات الاحادية Monoenzymes : وهي انزيمات تتالف جزيئاتها من سلسلة بيبتيدية واحدة وهذا النوع يساعد في تفاعلات التحلل المائي مثل انزيم Trypsin.

٢- الانزيمات المعدودة Oligoenzymes: وهي انزيمات تتالف جزيئاتها من ٢-٦٠ سلسلة بيبتيدية وتدعى كل سلسلة بيبتيدية بوحدة ثانوية مثل انزيم Hexokinase .

٣- الانزيمات المتعددة Polyenzymes: وهي مجموعة انزيمات مرتبطة مع بعضها وتشترك جميعا في مسار ما لتحويل مادة او مواد الاساس الى ناتج مثل المعقد Pyruvate dehydrogenase المكون من ثلاثة انزيمات تشترك في تحويل البايروفات الى Acetyl CoA.

اهمية الانزيمات:

تستخلص الانزيمات من الانسجة الحيوانية والنباتية ثم تنقى وتستعمل للاغراض التالية:

١- دراسة المسارات الايضية وتنظيم التفاعلات الجارية في ذلك المسار.

٢- دراسة تركيب والية عمل الانزيمات.

٣- تستعمل في الصناعة كعوامل مساعدة بايولوجية :

الانزيمات المنتجة من قبل البكتيريا والفطريات في العديد من التطبيقات الصناعية والتي تشمل صناعة المشروبات والاغذية والمنظفات وكذلك العقاقير الطبية وغيرها مثل:

١- انزيم الاميليز: وينتجه فطر Aspergillus الذي يستعمل في صناعة الغراء وصابون الملابس.

٢- انزيم الايبيز: وتنتجه بكتيريا Bacillus الذي يستعمل في دباغة الجلود وصناعة المنظفات وفى إنتاج الجبن.

٣- انزيم البوتييز: وينتجه الفطر Aspergillus الذي يستعمل في صناعة المنظفات والحبر والغراء والجبن وملين اللحم ومنظف الجرو..

٤- انزيم ستربتوكاينيز: وتنتجه البكتيريا Streptococcus الذي يستعمل كعقار مذيب للجلطة الدموية.

٥- انزيم المنفحة (الرينين): وتنتجه بكتيريا E. Coli المهندسة وراثيا والذي يستعمل في تصنيع الجبن.

تستخدم دراسة فعالية الانزيمات الموجودة في مصل الدم سريريا كمؤشرات لمعرفة حالة مرضية (عند تعرض نسيج او عضو معين داخل الجسم الى ظرف معين يؤدي الى تحرر الانزيمات الى الدم وبالتالي فعند تحليل الدم وتحديد الانزيمات الموجودة فيه يمكن تحديد نوع المرض او النسيج المتاثر).

تصنيف الانزيمات:

تصنف الانزيمات حسب طبيعة التفاعل المحفز الى ستة اصناف هي:

١- الانزيمات المؤكسدة – المختزلة Oxido-Reductase enzymes:

وهي انزيمات تشمل جميع الانزيمات التي تعمل في تفاعلات الاكسدة مثل انزيم

Alcohol NAD$^+$ oxidoreductase والمرقم ١.١.١.١ .

٢- الانزيمات الناقلة Transferase enzymes:

وهس انزيمات تشمل جميع الانزيمات التي تنقل مجموعة كيمياوية من مادة اساس لاخرى مثل نقل مجاميع الامين او المثيل او نقل مجاميع تحتوي الفسفور والكبريت مثل انزيم

Creutin phosphor transferase والمرقم ٢.٧.٣.٢ .

٣- الانزيمات المميئة Hydrolases :

وهي انزيمات تشمل جميع الانزيمات التي تعمل في تفاعلات التحلل المائي مثل الانزيمات الهاضمة Lipase and Amylase ويشار له بالرقم ٣.١.١.٣ حيث ان رقم ٣ يشير الى ان الانزيم مميء وهو يعمل على الاواصر الاسترية ٣,١ وهي اواصر كاربوكسيلية.

٤- الانزيمات الفاصلة بدون تميؤ Lyases:

وهي انزيمات تشمل جميع الانزيمات التي تعمل على حذف مجاميع كيمياوية بدون تميؤ حيث تزيح مجموعة من المادة الاساس لتكوين اصرة ثنائية او تضيف مجموعة الى الاصرة الثنائية للمادة الاساس لينتج اصرة مفردة وتعمل هذه الانزيمات على الاواصر (C-C, C-N, C-S, C-O) مثل انزيم

2- Oxoacid carboxy lyase (Pyruvate decarboxylase) والمرقم ٤,١,١,١

وهو يعمل على الاواصر ٤,١ (C-C) حاذفا مجموعة كاربوكسيل ٤,١,١ .

٥- الانزيمات المناظرة (المتماثلة) Isomerase :

وهي انزيمات تشمل جميع الانزيمات التي تعمل على تغير احد متناظرات مركب ما الى متناظر اخر له مثل انزيم Retinol isomerase والذي يتعلق بعملية الابصار والمرقم ٥,٢,١,٣ .

٦- الانزيمات المكونة Ligase:

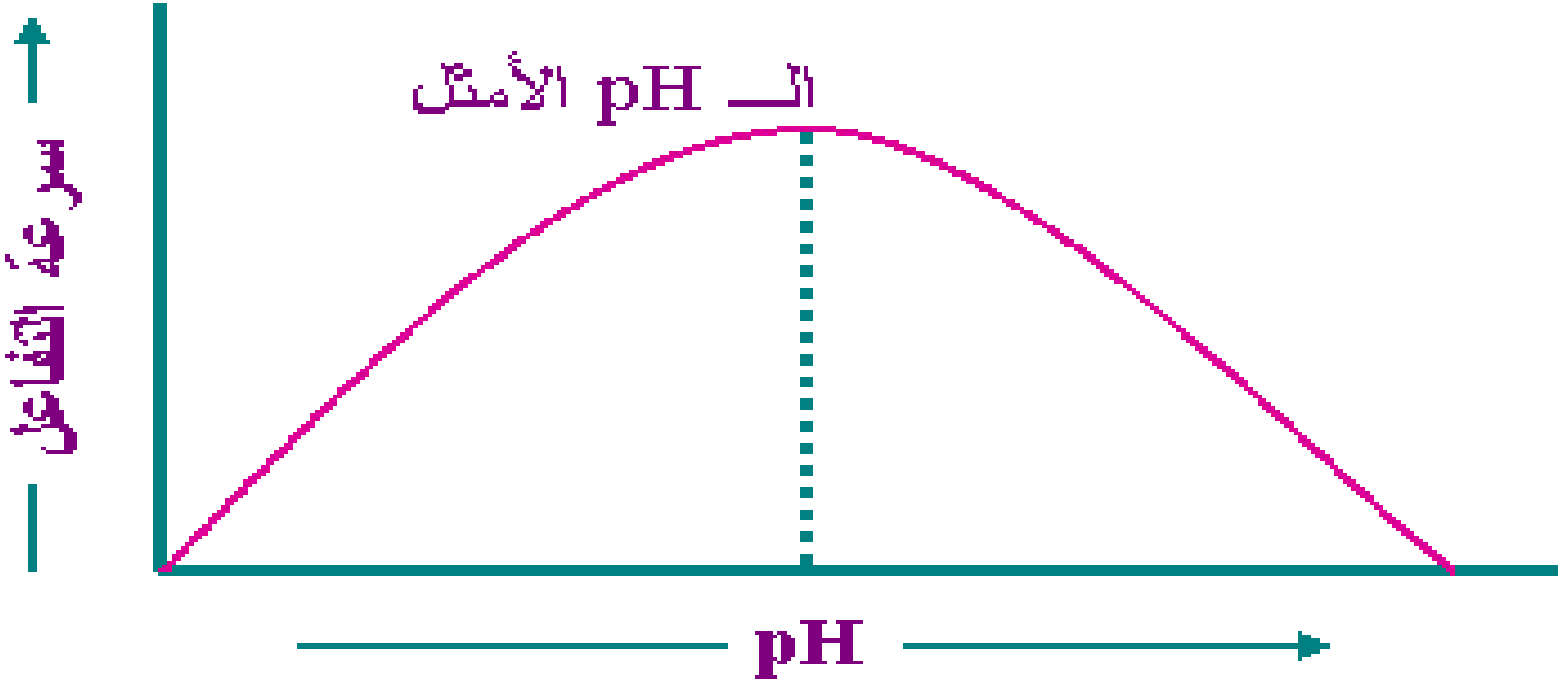
وهي انزيمات تشمل الانزيمات التي تعمل على تكوين اصرة بين جزيئتين معا او ربط نهايتي جزيء واحد لتكوين شكل حلقي وتقترن التفاعلات المحفزة بهذه الانزيمات بتكسر اصرة بايروفوسفات لـ ATP مثل انزيم Tyrosyl itRNA synthetase الذي يربط جزيئتين معا مكونا اواصر ٦,١ (C-O) .

الخواص الحركية للانزيمات:

ان دراسة سرع التفاعلات الانزيمية والعوامل المؤثرة عليها يطلق عليه بعلم الحركية للانزيمات، وهناك عدة عوامل تؤثر على فعالية الانزيم اهمها:

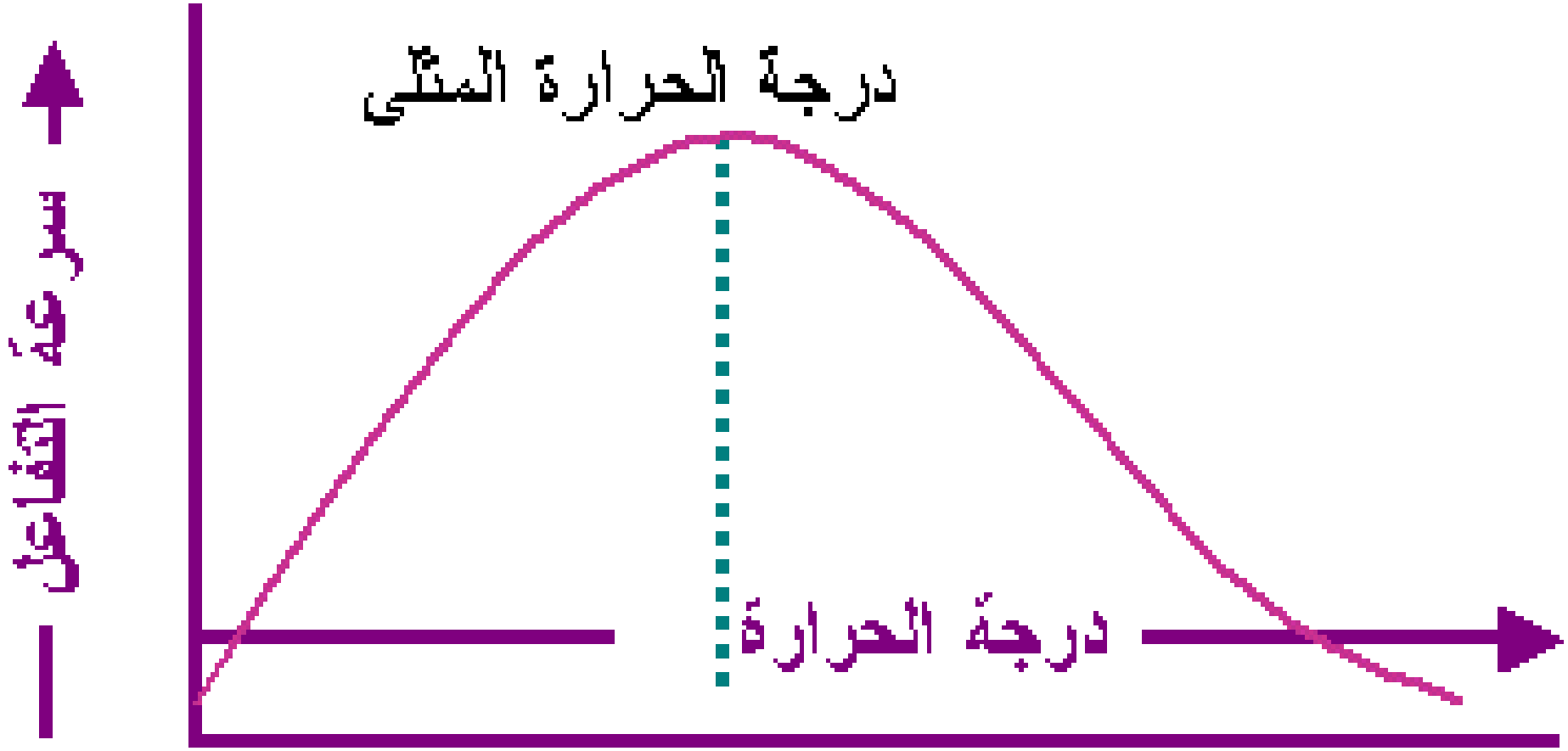
١- تاثير الدالة الحامضية:

لكل انزيم دالة حامضية معينة تدعى بالرقم الهيدروجيني الامثل للانزيم، حيث تكون عنده فعالية الانزيم بدرجتها القصوى، وتقل فعالية الانزيم فوق او تحت الرقم الهيدروجيني مثل انزيم بيبسن الذي يفرز داخل المعدة وله دالة حامضية مثلى قيمتها حوالي ٢ وقيمة الدالة الحامضية للمعدة هو ٣,٢ وكما موضح في المخطط التالي:



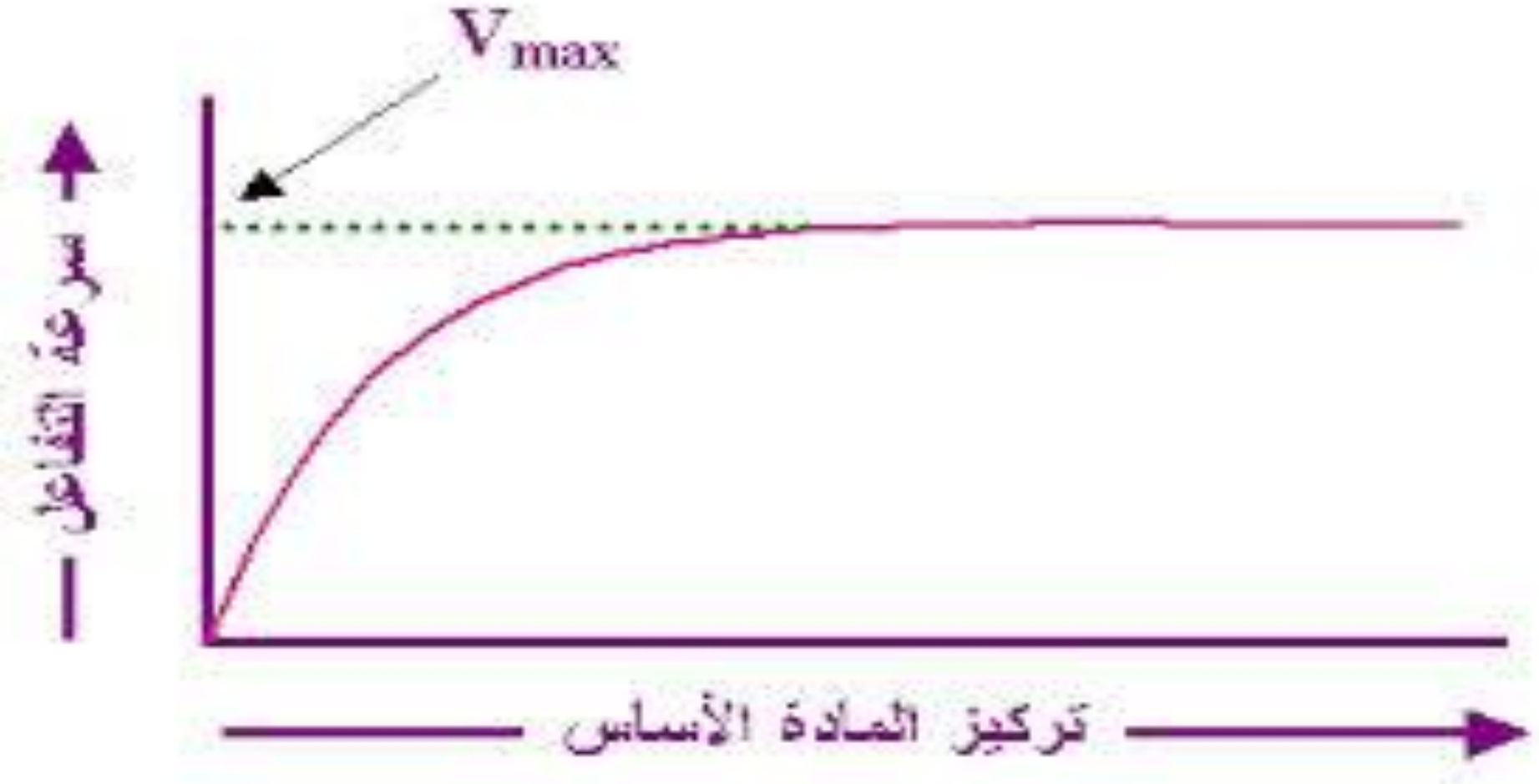
٢- تأثير درجة الحرارة:

ان ارتفاع درجة الحرارة يزيد من فعالية الانزيم بشرط ان لا يصل هذا الارتفاع الى الحد الذي يؤدي الى مسخ الانزيم، وان فعالية الانزيم تقع بين ١٠-٥٠ درجة مئوية، كما ان الدرجة الحرارية التي يكون عندها التفاعل الانزيمي في سرعته القصوى يطلق عليها بالدرجة الحرارية المثلى للانزيم وكما موضح في المخطط التالي:



٣- تأثير تركيز المادة الاساس:

عند ابقاء تركيز الانزيم ثابتا او عند التركيز الواطيء للمادة الاساس فان سرعة التفاعل الانزيمي (السرعة الاولية) تزداد بازدياد تركيز المادة الاساس لكنه عند الاستمرار في زيادة تركيز المادة الاساس فان الزيادة في معدل السرعة تتباطيء الى ان تصبح السرعة ثابتة بالرغم من زيادة تركيز المادة الاساس ويطلق على هذه السرعة الثابتة عند التركيز العالي للمادة الاساس بالسرعة القصوى وكما موضح في المخطط التالي:

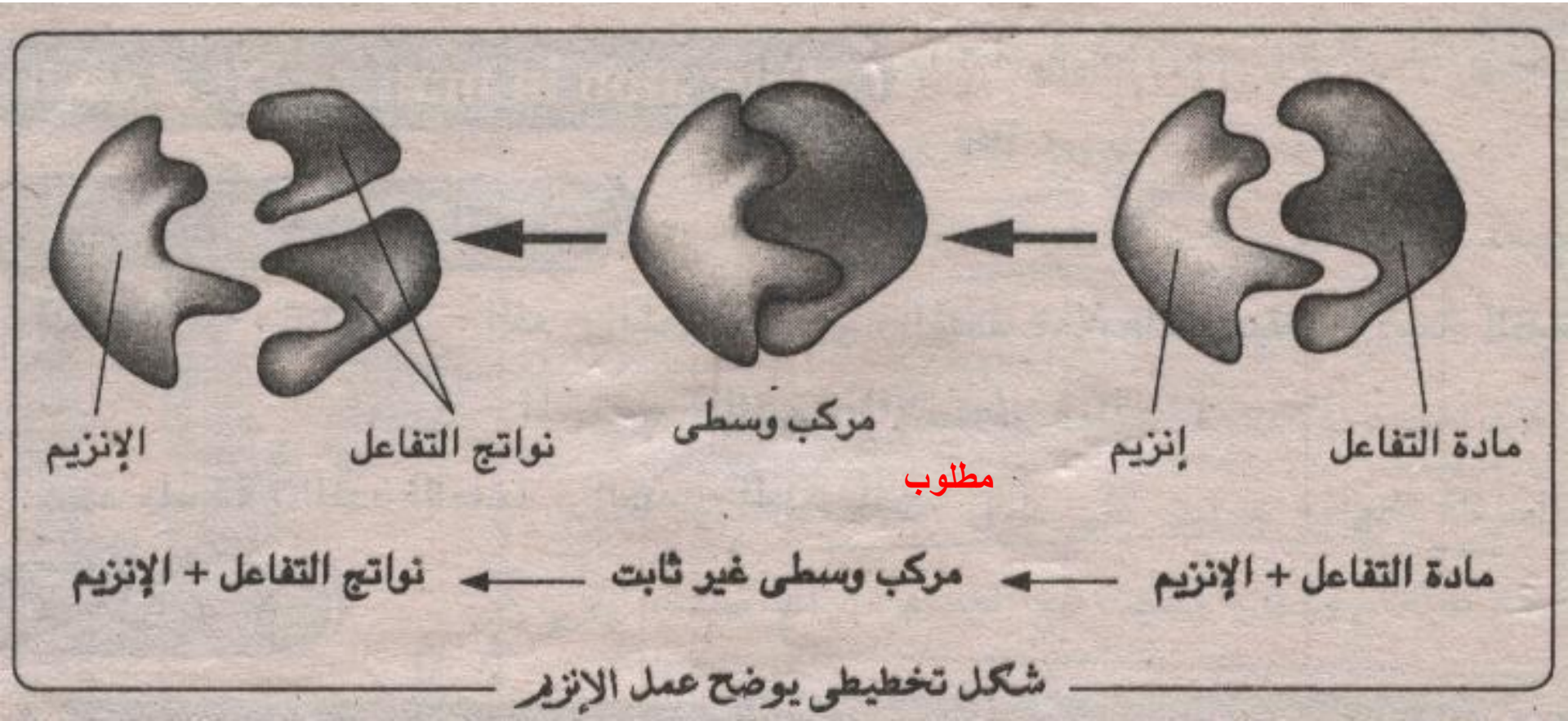


٤- تأثير كمية الانزيم:

ان سرعة التفاعل تتناسب طرديا مع كمية الانزيم ضمن مدى واسع لذا ينبغي استعمال تركيز ثابت من المادة الاساس وبمقدار فائض عن حاجة الانزيم ويمكن استخدام هذه العلاقة لقياس كمية انزيم معين في مستخلص لنسيج معين او في سائل بايولوجي معين.

الية (ميكانيكية) عمل الانزيم:

لكل انزيم تركيب خاص ودقيق يميزه عن غيره، وفي كل انزيم مركز منشط او اكثر مسؤول عن قيام الانزيم بعمله حيث يتلاءم **الموقع الفعال** هذا مع نوع مادة الاساس (substrate) التي يعمل عليها الانزيم ، حيث ترتبط المادة الاساس في هذا المكان. في البدايه ترتبط مادة الاساس بالانزيم فيتكون مركبا "معقدا" مؤقتا (Enzyme-Substrate Complex). ثم يتحلل المركب المعقد المؤقت ليكون نواتج ويتحرر الانزيم وكما موضح في الشكل التالي :

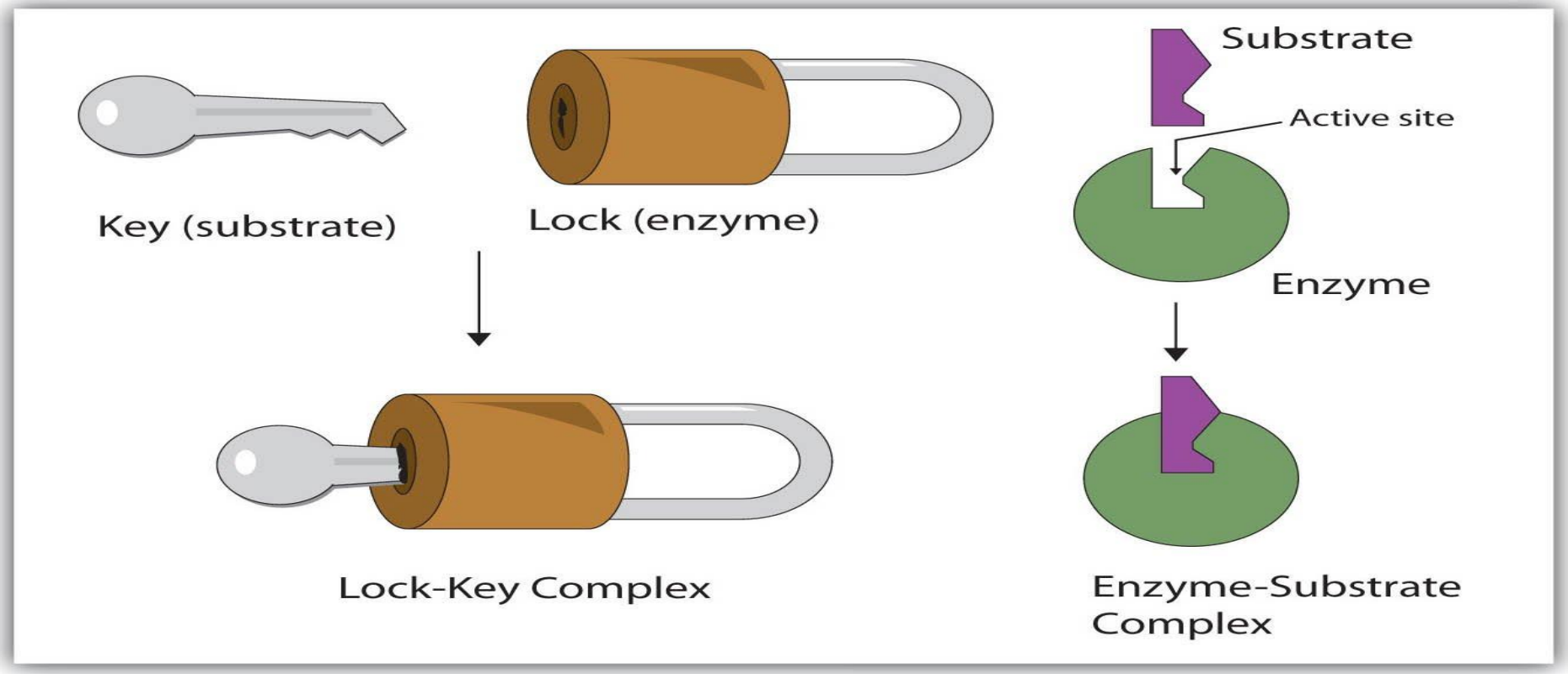


شكل تخطيطي يوضح عمل الإنزيم

وهناك فرضيتان وضعتا لتفسر الية عمل الانزيمات وهما:

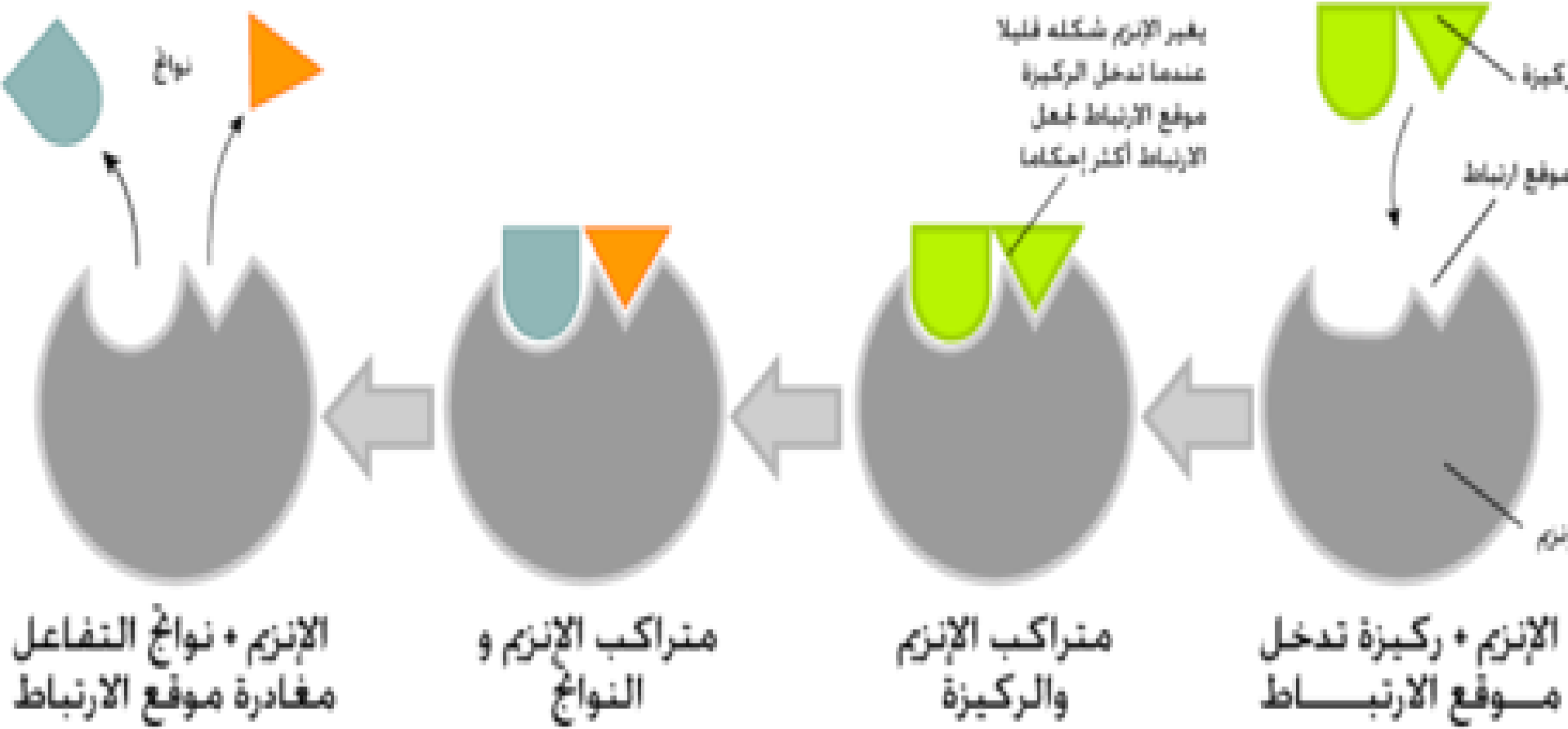
١- فرضية القفل والمفتاح:

اقترح العالم Fischer عام ١٨٩٠ انه في التخصص الانزيمي يتوجب وجود تراكيب مكملة واحد للاخر بين الانزيم والمادة الاساس حيث يقترن الانزيم بالمادة الاساس اثناء عملية التحفيز بشكل يكون فيه الموقع الفعال للانزيم موافقا تماما للمادة الاساس وهو يشبه توافق عمل القفل والمفتاح واثناء هذه العملية يصبح معقد انزيم – مادة اساس له تركيب فضائي مجسم جديد وفعال حيث تتحرر المادة الاساس لتصبح مادة جديدة تتحرر بعدها من الانزيم الذي يستعيد شكلة الاصلي وكما موضح في الشكل التالي:

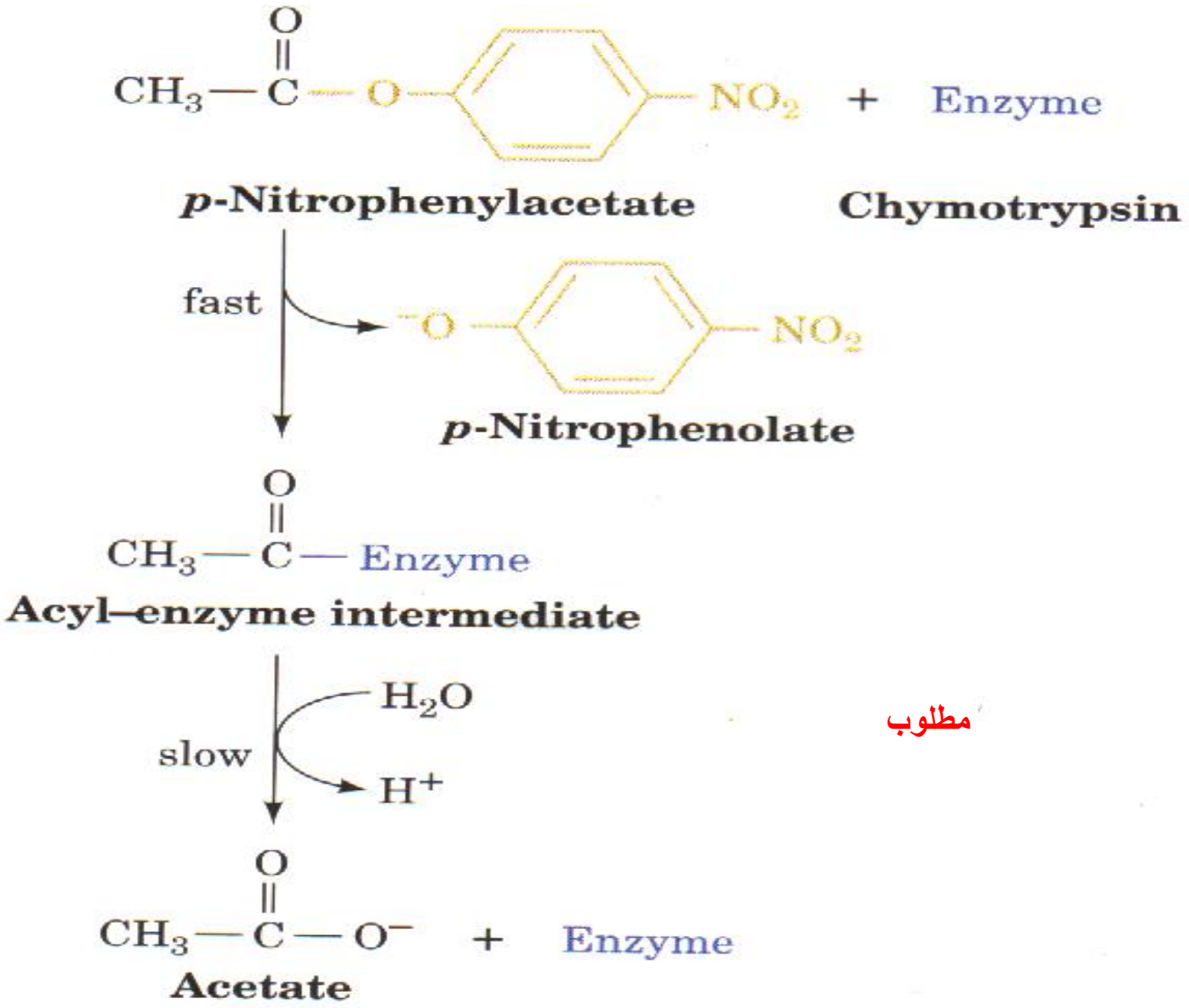


٢- فرضية كوشلاند:

اقترح كوشلاند عام ١٩٥٨ فرضية التوافق المستحث وهي تحوير لفرضية القفل والمفتاح حيث يفترض بان كلا من الموقع الفعال والمادة الاساس تمتلك نوعا من المرونة وان تركيب الموقع الفعال يكون مقاربا فقط لتركيب المادة الاساس وعند حدوث الاتحاد لتكوين معقد انزيم-مادة اساس يحدث تغير طفيف للهيئة المجسمة للانزيم حيث يحسن من التلاؤم مع المادة الاساس ويؤدي الى تحويل معقد انزيم-مادة اساس الى صورة اكثر فعالية فتؤدي الى تكوين الناتج الذي يتحرر من الانزيم حيث يستعيد الانزيم شكله الاصلي ،ويوضح الشكل التالي مثال على الفريضيتين:



كما يوضح المخطط التالي مثال على ميكانيكية عمل الانزيم:



مطلوب

الانزيمات المنظمة Allosteric enzymes :

للانزيمات المنظمة موقع اخر منظم يختلف عن الطرف المحفز للموقع الفعال ترتبط فيه المواد المؤثرة وتتكون عادة اصرة تساهمية بين المادة المؤثرة والانزيم حيث تتالف الانزيمات المنظمة من عدة وحدات لسلاسل بيبتيدية وتعمل هذه الانزيمات على تنظيم سرعة المسارات الايضية وحسب حاجة الخلية ولهذا تسمى بالانزيمات المنظمة.

الانزيمات المتماثلة الاصل Isoenzymes :

وهي الانزيمات التي تحتوي على عدد من الوحدات لسلاسل بيبتيدية من نوعين او اكثر والتي يمكن ان تتواجد باكثر من شكل جزيئي واحد مثل انزيم Lactate dehydrogenase .

تثبيط الانزيم Enzyme Inhibition:

يمكن تثبيط الانزيم من خلال خفض سرعة التفاعل الانزيمي بواسطة:

١- رفع درجة الحرارة.

٢- تغير الدالة الحامضية.

٣- اضافة احدى مرسبات البروتين المختلفة

٤- اضافة مواد كيمياوية معينة تسمى بالمثبطات.

المثبطات Inhibitors :

وهي مواد كيمياوية معينة تعمل على خفض سرعة التفاعل الانزيمي من خلال تاثيرها على مجاميع معينة لنظام الانزيم

وتكمن اهميتها في:

١- التعرف على المجاميع الوظيفية الموجودة في الموقع الفعال للانزيم.

٢- التعرف على الية عمل الانزيم في تحفيزه لتفاعل معين.

٣- تعطي معلومات مفيدة في توضيح المسارات الحياتية المختلفة.

٤- توضح عمل بعض العقاقير والمواد السامة والمبيدات.

انواع التثبيط:

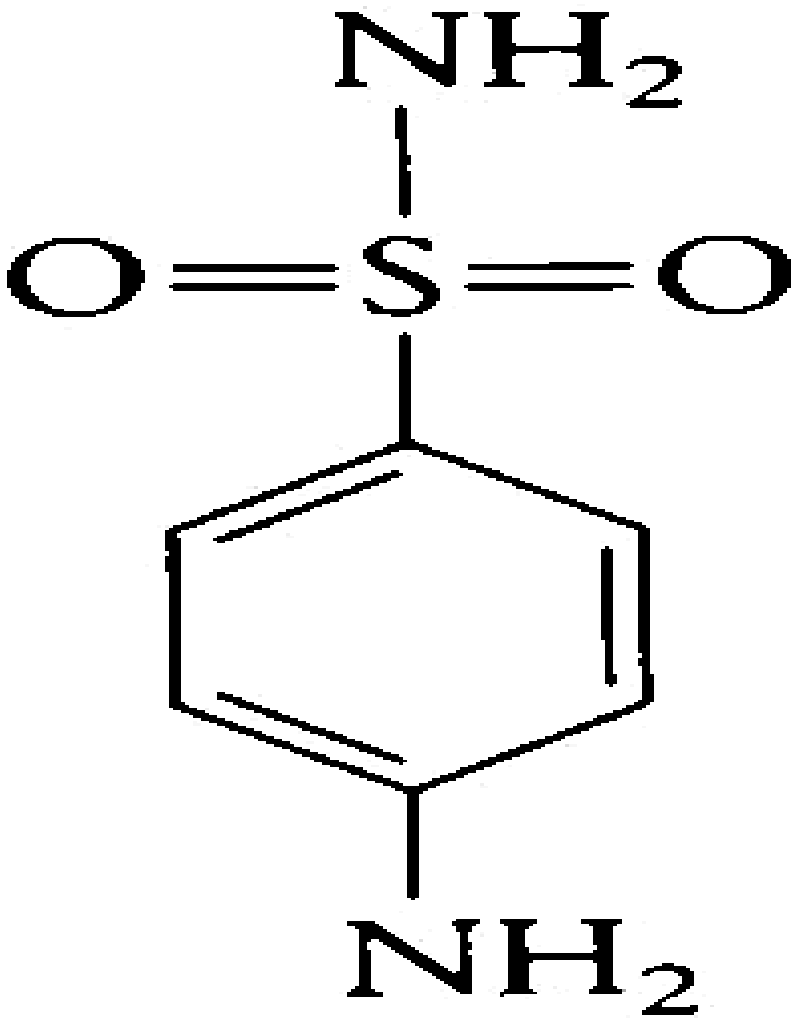
١- التثبيط العكسي Reversible Inhibition :

وهي المثبطات التي تتحد مع الانزيم مباشرة ويمكن ازالتها بعملية الفرز الغشائي او بالتخفيف ليسترجع الانزيم فعاليته.

ومن انواعها:

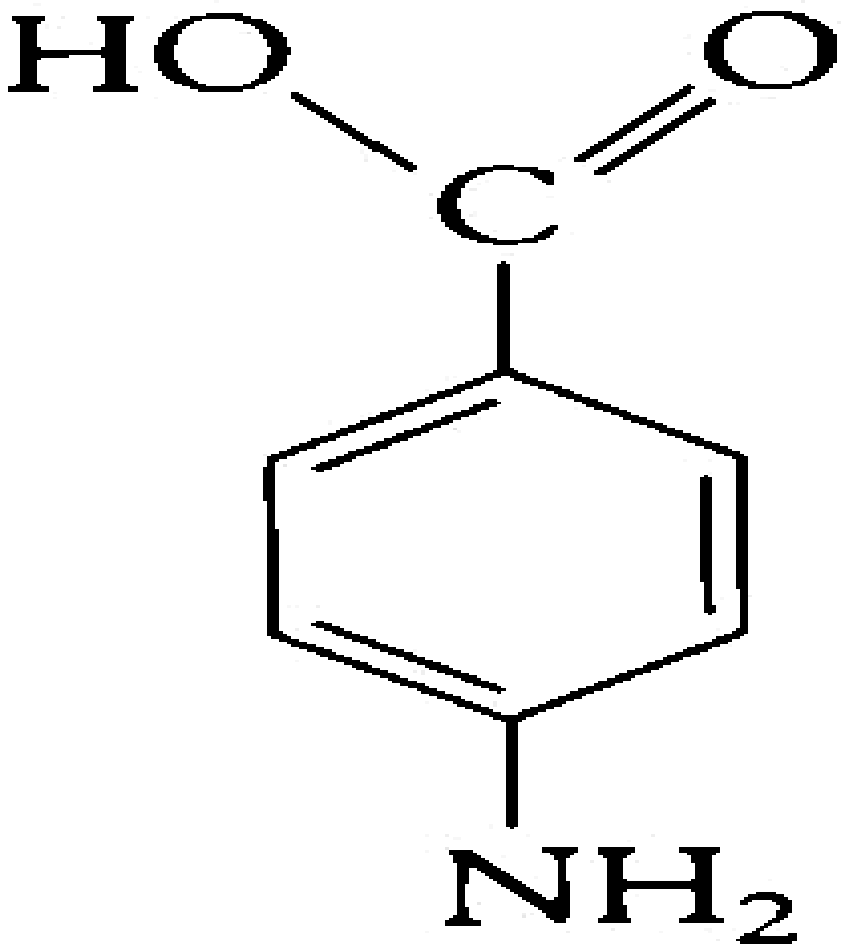
١- التثبيط التنافسي Competitive Inhibition :

وهو التثبيط الذي يكون فيه التركيب الكيمياوي للمثبط مشابها لتركيب المادة الاساس لذلك الانزيم وبالتالي فان هذا المثبط يتنافس مباشرة مع المادة الاساس لاحتلال الموقع الفعال للانزيم وتكوين المعقد EI مثل المثبط Sulfanilamide الذي يكون تركيبه مشابها للمركب P- amino benzoic acid وهو عامل لنمو البكتريا لذا يستخدم هذا المثبط كعلاج للحد من نمو البكتريا:



Sulfanilamide

مطلوب



PABA

ومن الامثلة الاخرى على المثبطات التنافسية:

١- طبيعية المصدر (المصدر والاهداف):

1- Digitalis (fox glove; Na,KATPase)

2- Tetradotoxin (puffer fish; Na-Channel)

3- Cytochalasin B (fungi; glucose transporters)

4- Atropine (deadly nightshade; Acetylcholine receptor)

٢- صناعية (اهدافها واستخدامها):

1- Ibuprofen (cyclo-oxygenase inhibitor - antiinflammatory)

2- Sulfanilamide (dihydropteroate synthetase; antibacterials - inhibit folate synthesis)

3- Neostigmine (acetylcholinesterase; prolong neuromuscular transmission - treat myasthenia gravis)

4- Indinavir (HIV protease II inhibitor; prevent HIV transmission and full-blown AIDS)

٢- التثبيط غير التنافسي العكسي Reversible noncompetitative inhibition :

وهو التثبيط الذي يكون فيه التركيب الكيمياوي للمثبط لا يشابه تركيب المادة الاساس او قد يشابه قليلا حيث يرتبط مع الانزيم في موقع اخر يختلف عن الموقع الفعال بغض النظر فيما اذا كان ذلك الانزيم حرا او مرتبطا بمادة اساس وفي هذه الحالة يمكن تكوين كلا من المعقد EI , EIS.

٣- التثبيط اللاتنافسي Uncompetitive inhibition:

وهو التثبيط الذي يتحد فيه المثبط مع المعقد ES فقط لتكوين المعقد EIS حيث يعد المثبط اللاتنافسي جزءا من المثبط غير التنافسي العكسي لان كلاهما يحتويان المعقد EIS.

ومن الامثلة على التثبيط اللاتنافسي:

١- طبيعية المصدر (المصدر والاهداف):

1- Caffeic Acid (tomato; lipoxygenase)

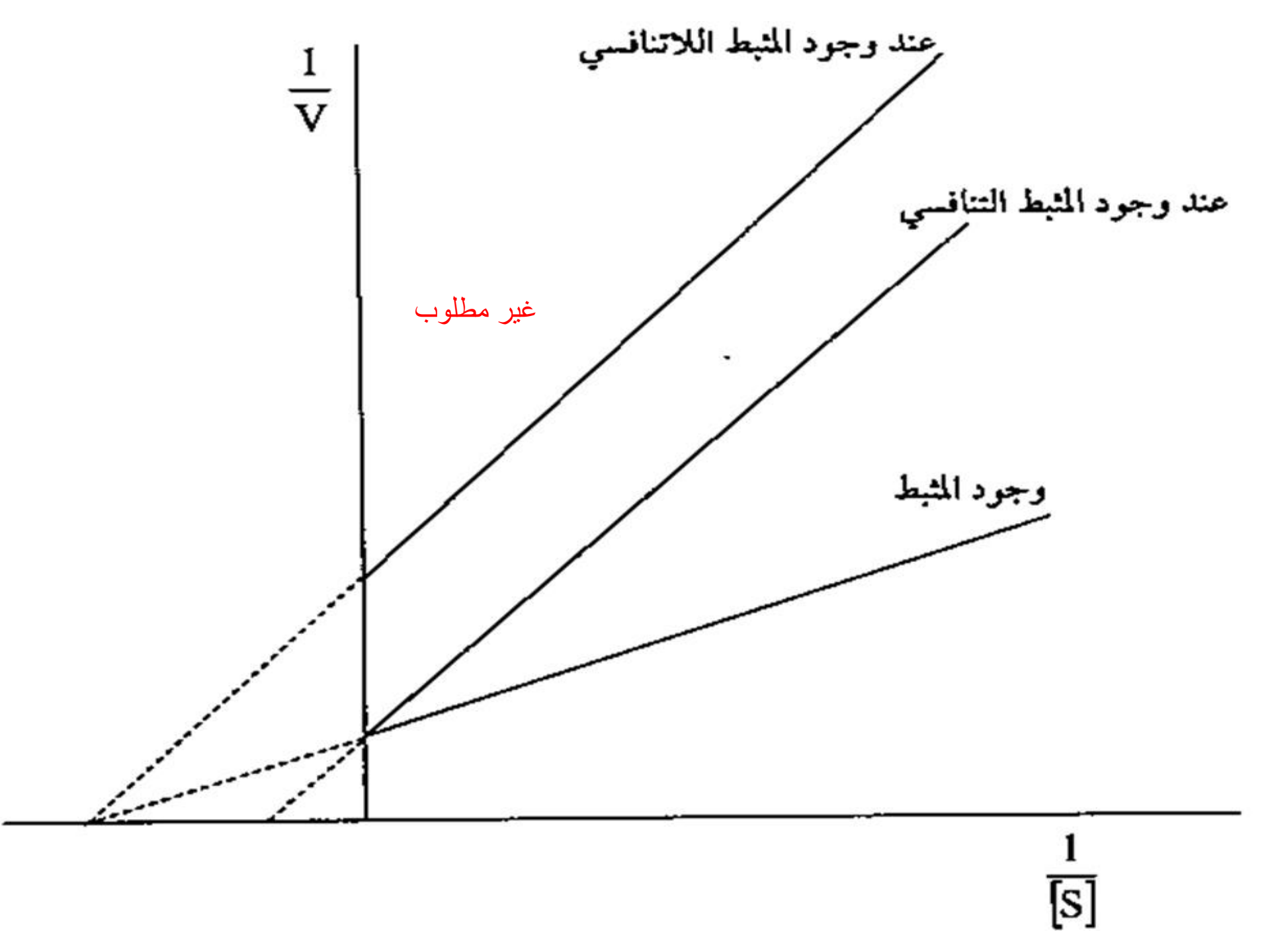
2- Caffeine (tea, coffee; Camp phosphodiesterase, glucose transporters)

٢- صناعية (اهدافها واستخدامها):

1- Haloperidol (brain & endothelial cell Nitric Oxide Synthase inhibitor – anti-psychotic)

2- Trichostatin A (Histone DeAcetylase; anti-cancer)

3- Mycophenolic acid (Inosine monophosphate transferase; Dengue virus)


عند وجود المثبط اللاتنافسي
عند وجود المثبط التنافسي
وجود المثبط
غير مطلوب
1/V
1/[S]

٢- التثبيط غير العكسي (تسمم الانزيم) Irreversible inhibition :

وهو التثبيط الذي يكون فيه تركيب المثبط لا يشابه تركيب المادة الاساس حيث تتحد المثبطات بقوة مع الانزيم ولا يمكن فصلها عنه بالتخفيف او بعملية الفرز الغشائي حيث يؤدي هذا الارتباط الى خفض فعالية الانزيم ثم توقفها كليا ويطلق عليه بتسمم الانزيم. كما ان زيادة تركيز المادة الاساس لا يلغي تاثير عمل هذه المثبطات مثل ايونات المعادن الثقيلة وIodo acetamide التي تتحد بقوة مع مجاميع ثايول لبعض الانزيمات.

الفحص الكمي لفعالية الانزيم:

يمكن قياس فعالية الانزيم في محلول او مستخلص نسيجي معين بواسطة الفحص الكمي نسبة الى التاثير المحفز الذي ينتجه ذلك الانزيم. كما من الضروري معرفة المعادلة الكلية للتفاعل المحفز لذلك الانزيم ومعرفة طريقة تحليلية بسيطة لتعيين اختفاء المادة الاساس او ظهور نواتج التفاعل، حيث تفحص الانزيمات عادة عند درجة الرقم الهيدروجيني ودرجة الحرارة المثليين وكلك التركيز الاشباعي بالمادة الاساس.

وحدة قياس فعالية الانزيم: ويقصد بها كمية الانزيم التي تسبب في تحويل مايكرومول واحد من المادة الاساس خلال دقيقة واحدة عند درجة حرارة الغرفة وتحت ظروف مثالية للقياس وتستعمل الوحدة Katal (kat) لقياس فعالية الانزيم وهي تشير الى كمية الانزيم اللازمة لتحويل مول واحد من المادة الاساس في الثانية وان العلاقة بين وحدة الانزيم و الكاتال هي:

$U\ 10^7 \times 6 = 1\ kat$

الفعالية النوعية للانزيم: ويقصد بها عدد وحدات الانزيم لكل ملغرام من البروتين ويستفاد منه لقياس نقاوة الانزيم.

عدد التحول: ويقصد به عدد الجزيئات المتحررة من التفاعل لكل وحدة زمن بواسطة جزيئة واحدة من الانزيم عندما يكون الانزيم هو العامل المحدد للسرعة مثلا عدد التحول لانزيم Carbonic anhydrase هو 136×10^6 جزيئة / دقيقة وهو اعلى عدد تحول معروف.

تخصص الانزيم:

تكون درجة تخصص الانزيم مع مادة اساس واحدة واكثر متفاوتة حيث تعتمد طبيعة تخصص الانزيم على عدد من العوامل المشتركة في ارتباط المادة الاساس بالانزيم وهي:

١- تجاذب المجموعات المشحونة للمادة الاساس مع مثيلتها في البروتين.

٢- تداخل المجموعات الكارهة للماء مع مثيلتها في البروتين.

٣- التاصر الهيدروجيني مع البروتين.

٤- التداخل مع المجموعات المترابطة للبروتين.

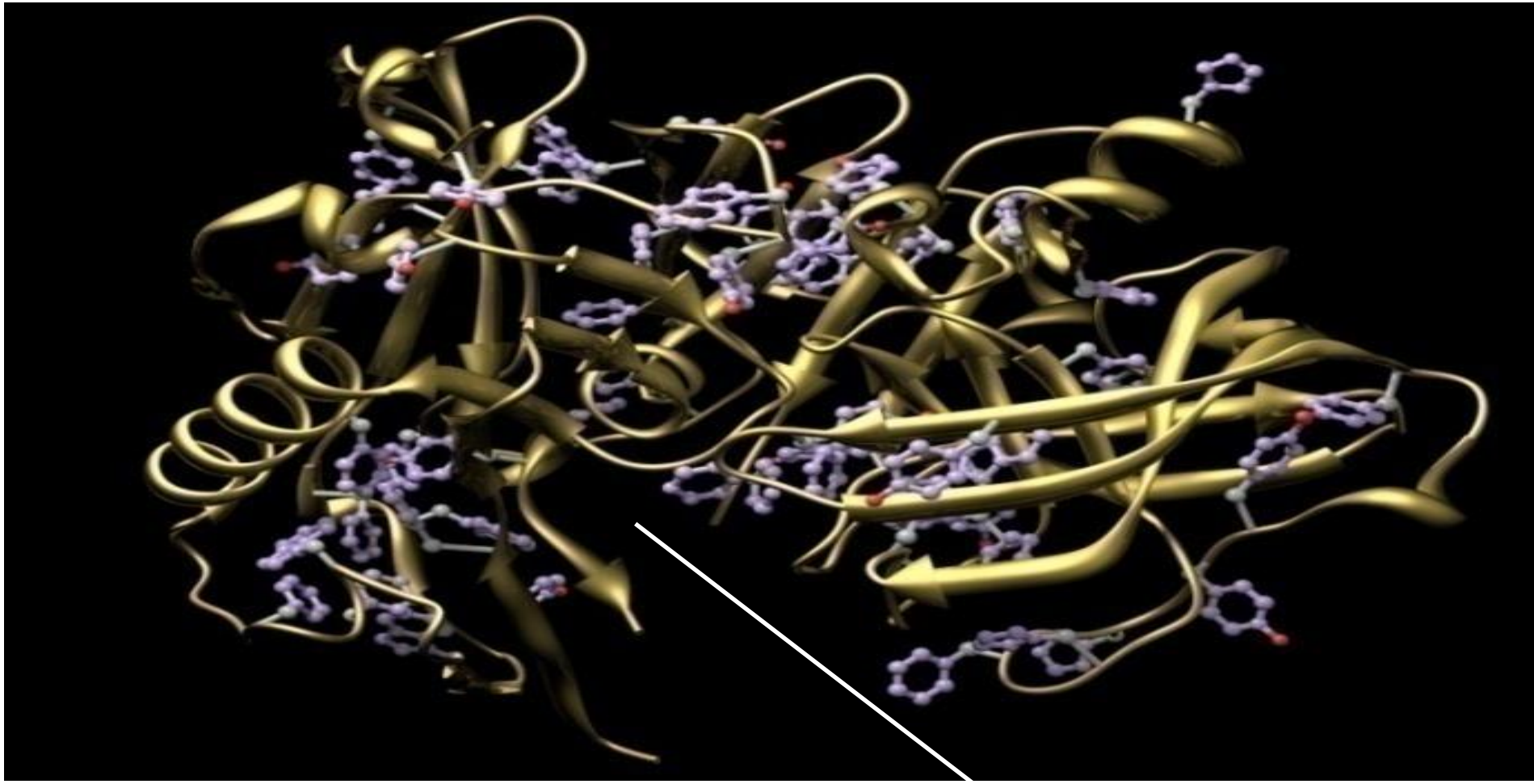
النشاط السليم للانزيمات ضروري من أجل حفظ الاتزان البدني في الجسم، أي خلل في عمل الانزيمات في أعقاب عيوب وراثية ام غير وراثية يؤدي الى أمراض صعبة. أمثلة :

مرض تي- زاكس : يحدث في أعقاب نقص إنزيم (إنزيم هيكسوزامينيداز أ) مسؤول عن تنشيط تفاعل كيميائي لتحليل دهنيات في خلايا الدماغ. يؤدي تراكم الدهنيات التي لم تتحلل في خلايا الدماغ الى مرض صعب ينتهي بالموت في سن مبكرة.

مرض فنيل- كيتنوريا : يحدث في اعقاب نقص انزيم (إنزيم الفينيل ألانين هيدروكسيلاز) مسؤول عن تنشيط تفاعل كيميائي لتحليل الحامض الأميني فنيل-الانين. يُسبب تراكم هذا الحامض الى تخلف عقلي.

هيدوجيناز غلوكوز -٦- فوسفاتاز: وينتج عن نقص هذا الأنزيم مرض الفولية، وهو من أكثر الأمراض الأنزيمية انتشاراً في العالم، وهو داء وراثي مرتبط بالجنس، يصيب عادة الذكور، لكنه يمكن أن يطاول النساء أحياناً. ونقص الأنزيم يجعل الكريات الحمر قابلة للتكسر بسهولة قبل موعد وفاتها (يبلغ عمر الكرية الحمراء حوالى ١٠٠ يوم)، فتكون النتيجة حصول هبوط حاد في مستوى هيموغلوبين الدم مع زيادة في تركيز المادة الصفراء بحيث يعجز الكبد عن تصفيتها في شكل سريع فيعاني الشخص المصاب من الصفار في الجلد والعينين. ويمكن أن يلوح المرض في الأفق في أي مرحلة من العمر، لكنه يندلع عادة بعد تناول الفول أو اي نوع من البقوليات أو حتى بعد التهاب فيروسي حاد أو عقب تناول أحد العقاقير. ما العلاج؟ لا علاج يشفي من داء الفولية، ولكن يجب تثقيف الأهل والمرضى حول طبيعة المرض، والمهم تفادي الأغذية والأدوية التي تساهم في إشعال فتيله، خصوصاً الفول والبقوليات وبعض العقاقير كالأسبيرين والكلورأمفينيكول ومضادات الملاريا.

مجسم للانزيم بيتا- سكرتاز والذي يعمل في خلايا الدماغ، أحد أنواع مرض الزهايمر مرتبط بنشاط مفرط وغير سليم لهذا الانزيم. في هذه الصورة، يُعرض جزيء الانزيم على أنه خيط طويل ومتعرج. لكنه عملياً مكوَّن من سلسلة أحماض أمينية.



© iStockphoto.com/ Martin McCarthy