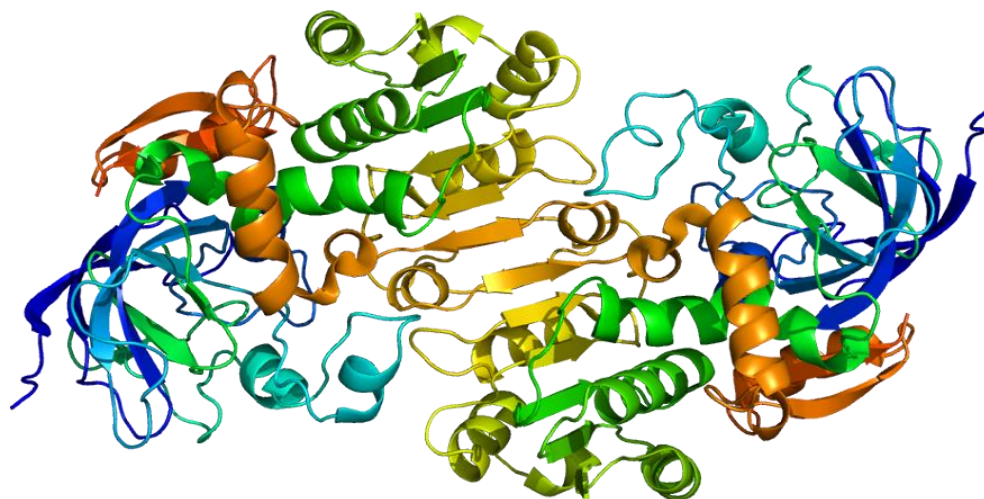


Bio-Chemistry

الكيمياء الحيوية



إعداد

د/ محمد يوسف محجوب

قسم الكيمياء – كلية العلوم

كلية التربية – تعليم أساسي

الفرقة: الثانية

الشعبة: علوم

مقدمة

❖ يهتم علم الكيمياء الحيوية بالتركيب الكيميائي لأجزاء الخلية ومعرفة مجرى التفاعلات الكيميائية الحيوية، كذلك يهتم بالطبيعة الكيميائية والفيزيائية للأنواع المختلفة من المواد الغذائية والوظيفة البيولوجية لهذه المواد من الخلايا وأيضها الوسيطي.

❖ يهتم المقرر الخاص بنا بدراسة المركبات الكيميائية التي تعد من مقومات الخلايا الحية والمواد المقدمة التي يمكن إستخدامها في تخليقها الحيوي وتشمل **الكربوهيدرات والدهون والبروتينات.**

Bio-Chemistry

التمثيل الغذائي

Metabolism

Food

الأكل

Anabolism

بناء

Catabolism

هدم

التمثيل الغذائي هو كل العمليات الحيوية التي تتم داخل الكائن الحي من عمليات هدم وبناء

الأكل

Food

Oxidizable

قابل للأكسدة

CHO الكربوهيدرات

Lipids الليبيدات

Proteins البروتينات

Non-oxidizable

غير قابل للأكسدة

Vitamins الفيتامينات

Minerals المعادن

Water الماء

في هذا المقرر سوف نتطرق للدراسة الكيميائية لكلا من الكربوهيدرات والليبيدات والبروتينات

Carbohydrates

تعريف الكربوهيدرات:

الكربوهيدرات هي مركبات عضوية تتكون من الهيدروجين والاكسجين والكريون وتعرف بأنها مشتقات الدهيديه او كيتونيه لكحولات عديدة الهيدروكسيل (OH)، أو بأنها المركبات التي تعطي هذه المشتقات بالتحلل المائي لها تتميز بشكل عام بطعم حلو لذلك تستخدم في الأطعمة والأشربة للتحلية.

تستخدم كلمة سكر بشكل عام في الحياة اليومية للدلالة على السكر المستخدم يوميا وهو السكرز أحد أنواع السكريات ذات الحلاوة الواضحة. وهو ما يدعى أيضا بسكر الطاولة أو سكر الطعام مشابها لاسم ملح الطعام (كلوريد الصوديوم).

الكربوهيدرات هي عبارة عن ألدهيدات أو كيتونات متعددة الهيدروكسيل لها الصيغة العامة $(CH_2O)_n$

فوائد الكربوهيدرات

1- مصدر كبير للطاقة حيث ينتج عن تحللها وأكسدتها طاقة تستخدم في التفاعلات البيوكيميائية لجميع الكائنات الحية

2- تخزن الطاقة الكيميائية المشتقة من الكربوهيدرات على شكل مركبات غنية بالطاقة مثل أدينوسين ثلاثي الفوسفات ATP وكوانسين ثلاثي الفوسفات GTP

3- الكربوهيدرات في التركيب البنائي لجدار الخلية

4- وقود الجهاز العصبي المركزي : حيث لكي يستطيع الدماغ وبقية أجزاء الجهاز العصبي المركزي القيام بوظائفه في تنظيم الجسم، لا بد من توفر الجلوكوز لأنه مصدر الطاقة الرئيسي لهذا الجهاز الهام، وإن نقص الجلوكوز في الدم يؤدي إلى ضعف عمليات التفكير والتركيز الذهني وبالتالي تكثر الأخطاء في المواقف التي تحتاج إلى سرعة التفكير وحسن التصرف.

Carbohydrates C : (H₂O)

تقسم الكربوهيدرات حسب الوحدات البنائية التي تحتويها إلى الآتي:

Monosaccharides

Disaccharides

Oligosaccharides

Polysaccharides

السكريات الأحادية Monosaccharides

هي السكريات التي لا يمكن أن تتحلل إلى وحدات أصغر منها بواسطة التحلل المائي وتسمى السكريات البسيطة أحياناً.

تشمل السكريات الثلاثية (تحتوي على ثلاث ذرات كربون) Trioses والرباعية Tetroses والخماسية Pentoses والسداسية hexoses وسوف نتعرض لهم بشئ من التفصيل في الصفحات القادمة.

تحتوي على مجموعة كربونيل تقع على ذرة كربون مرتبطة بها رابطة مزدوجة بينما بقية ذرات الكربون المرتبطة بروابط أحادية تحمل مجموعة هيدروكسيل

يسمى السكر الأحادي عديد الهيدروكسي ألدهيدي aldose إذا وجدت ذرة الكربونيل في نهاية سلسلة ذرات الكربون، أما إذا وجدت على إحدى ذرات الكربون الأخرى فتسمى عديد الهيدروكسي كيتوني Ketose

Monosaccharides

Polyhydroxy aldehyde or ketone

ose

Aldoses

Ketoses

According to no. of carbon atom

3

Tri

4

Tetra

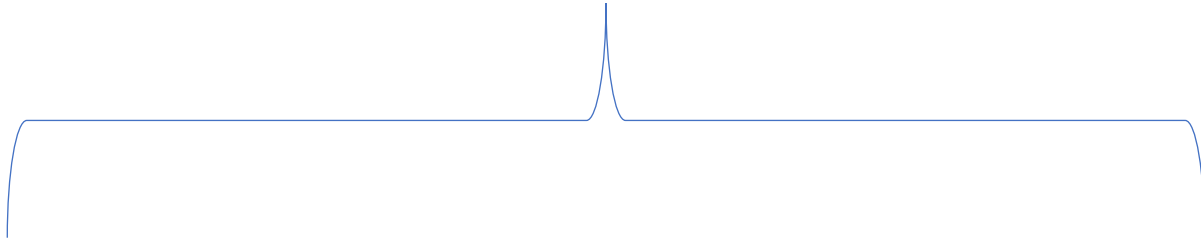
5

Penta

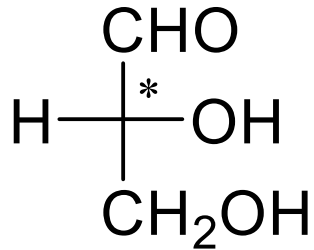
6

Hexa

Trioses



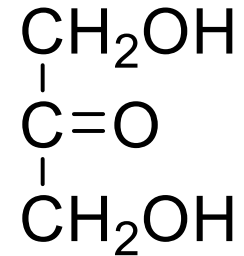
Aldotriose



Glyceraldehyde

جليسرالدهيد

Ketotriose

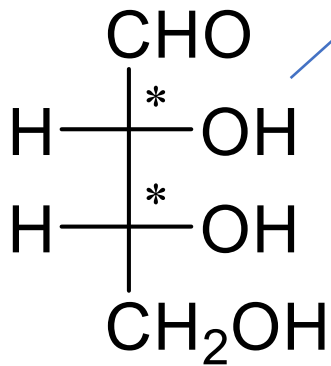


Dihydroxy acetone

ثنائي هيدروكسي أستون

Tetroses

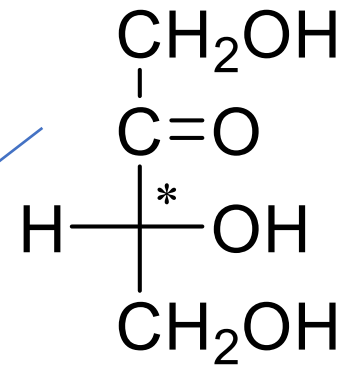
Aldotetrose



Erythro**se**

Assym. C atom = $N - 2$

Ketotetrose

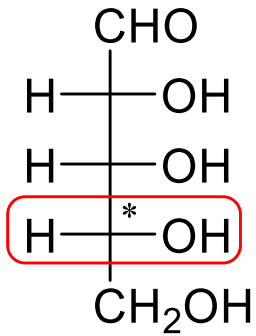


Erythro**lose**

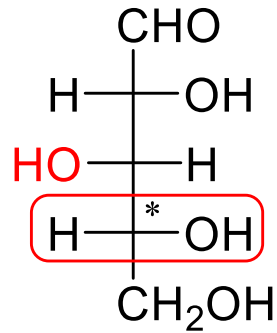
Assym. C atom = $N - 3$

Pentoses

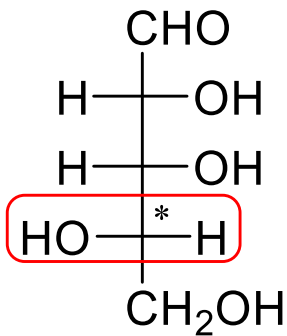
Aldopentose



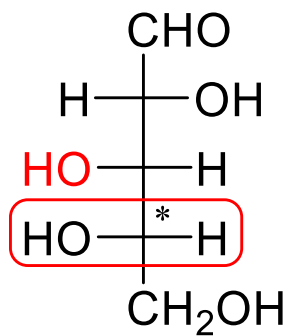
D-Ribose



D-Xylose

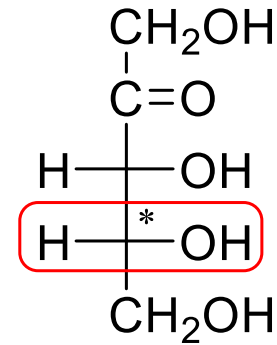


L-Ribose

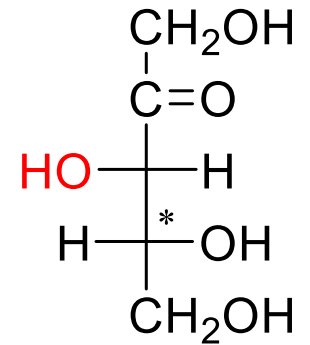


L-Xylose

Ketopentose



D-Ribulose



D-Xylulose

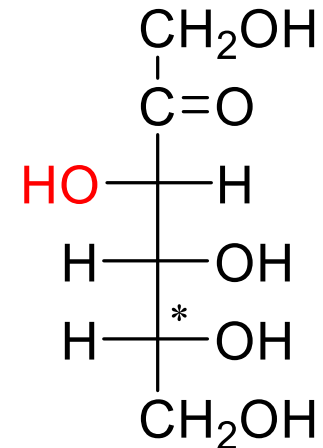
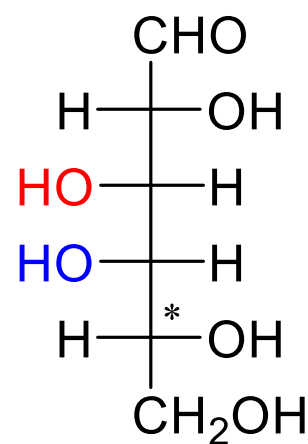
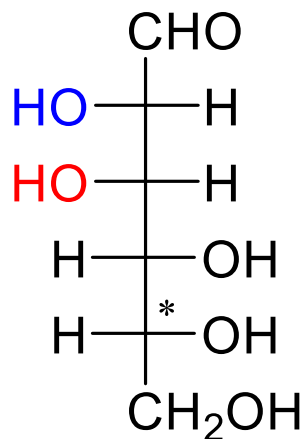
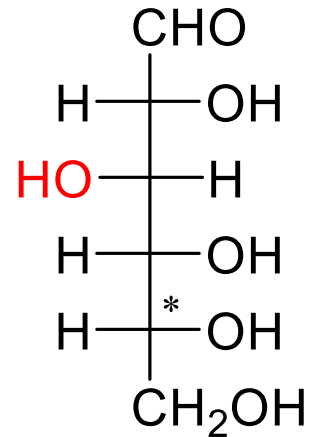


ما هو شكل اليساري لكلا من الريبوز والزيلوز؟

Hexoses

Aldohexose

Ketohexose



D-Glucose

D-Mannose

D-Galactose

D-Fructose

D-جلوكوز

D-مانوز

D-جالاكتوز

D-فركتوز



ماهو شكل اليساري لكلا من هذه السكريات؟

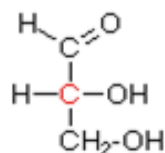
Hexoses سكريات سداسية

D-جلوكوز : مصدر عظيم للطاقة التي تحتاجها الأنسجة وهو مصدر وقود للدماغ وكريات الدم الحمراء والجلد.

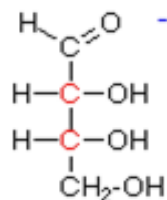
D-فركتوز : يتحول في الكبد والأمعاء إلى سكر الجلوكوز حيث يستفيد الجسم منه في العمليات الأيضية.

D-جلاكتوز : يتحول إلى سكر الجلوكوز في الكبد للعمليات الأيضية ويتم بناؤه في الغدة اللبنية لصنع سكر اللاكتوز في الحليب.

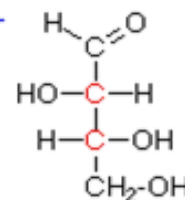
أمثله مختلفة على السكريات الأحادية



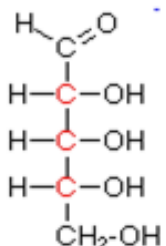
D-(+)-glyceraldehyde



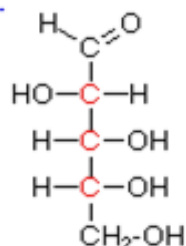
D-(-)-erythrose



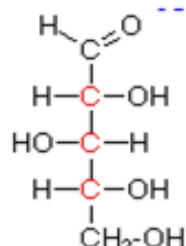
D-(-)-threose



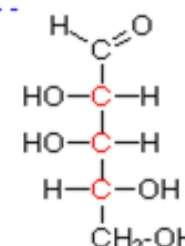
D-(-)-ribose



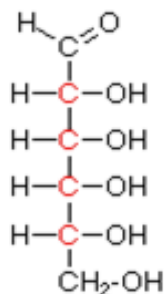
D-(-)-arabinose



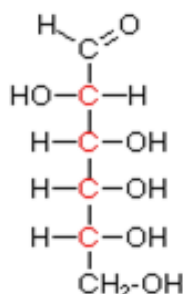
D-(+)-xylose



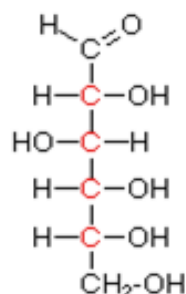
D-(-)-lyxose



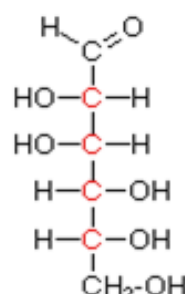
D-(+)-allose



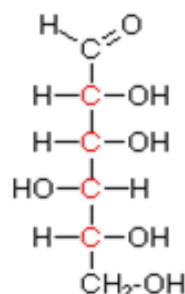
D-(+)-altrose



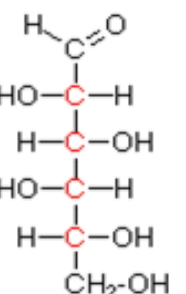
D-(+)-glucose



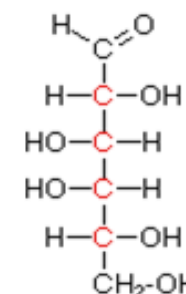
D-(+)-mannose



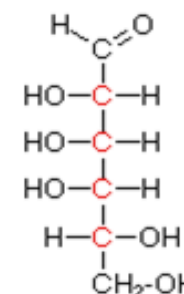
D-(-)-gulose



D-(-)-idose



D-(+)-galactose



D-(+)-talose

الفعالية البصرية للسكريات الأحادية

Optical activity of monosaccharides

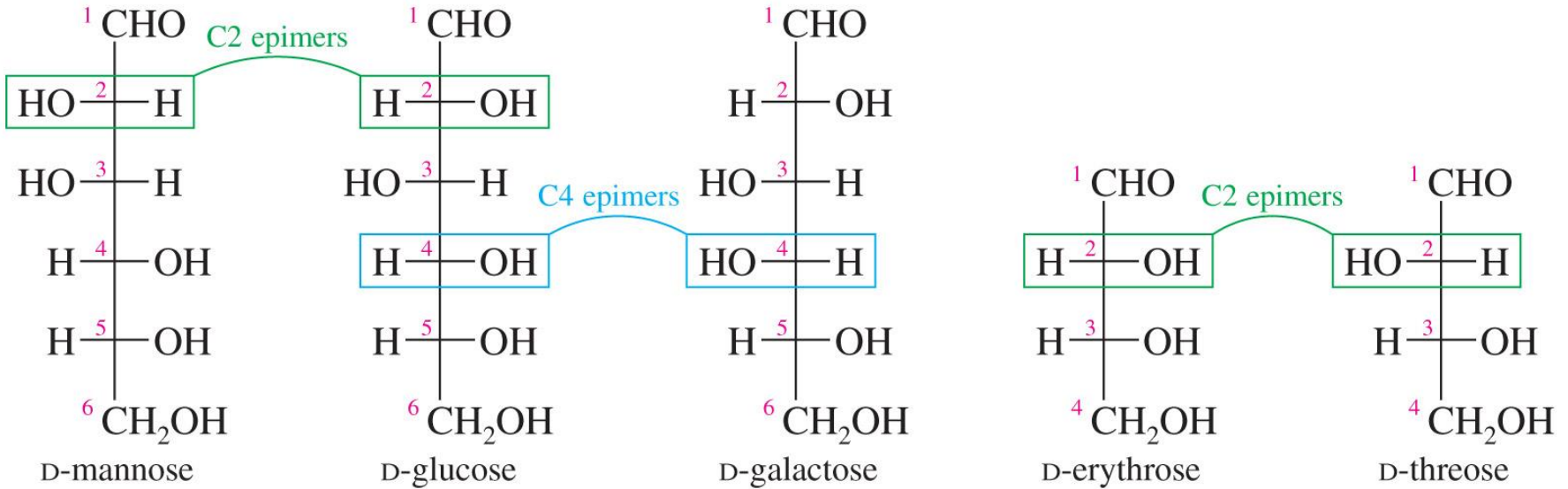
إذا احتوى المركب على ذرة كربون أو أكثر غير متناظرة Asymmetric وتسمى أيضاً كيراليه Chiral (ذرة كربون تحتوى على أربع استبدالات مختلفة) فالمركب يكون فعالاً بصرياً Optically active كما هو الحال فى السكريات الأحادية والأحماض الأمينية.

وعليه فعندما تمر حزمة لضوء مستقطب من جهاز مقياس الأستقطاب polarimeter على المحلول فإن شعاع الضوء المستقطب إما يدور يميناً فيكون المركب أيمن الدوران ويرمز له (+) أو (D) أو يدور يساراً فيكون أيسر الدوران ويرمز له (-) أو (L)

السكر الثلاثي الألهيدي جليسرالدهيد توجد به ذرة كربون واحدة غير متماثلة أو غير متناظرة هي ذرة الكربون رقم 2 (نجمه) والتي باستطاعتها تدوير الضوء المستقطب لذلك يوجد هذا المركب بشكل

إيزومرين Stereo isomers هما D، L

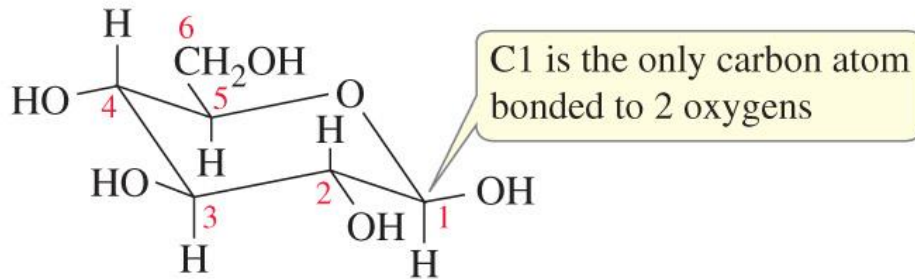
Epimers



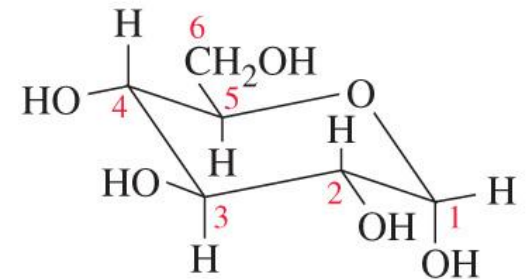
• السكريات التي تختلف في شكلها الفراغي في ذرة كربون واحدة فقط

Chair Conformation for Glucose

شكل الكرسي للجلوكوز

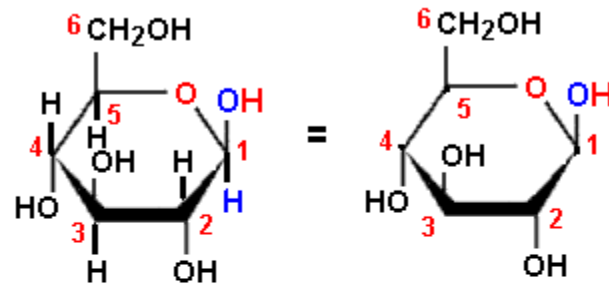
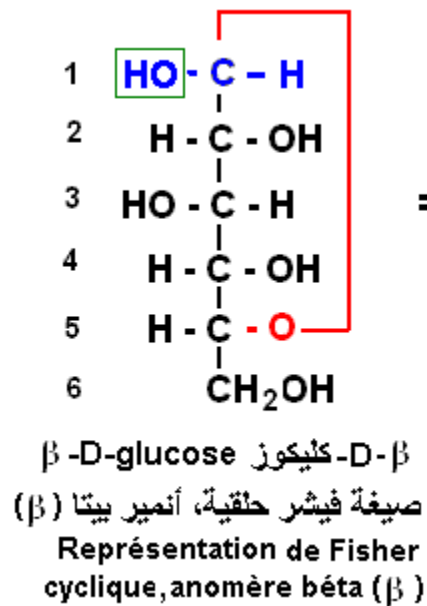
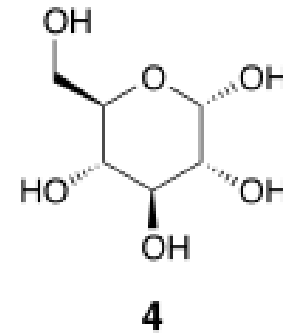
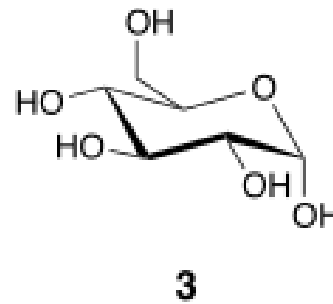
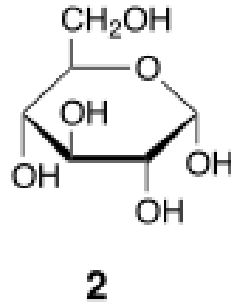
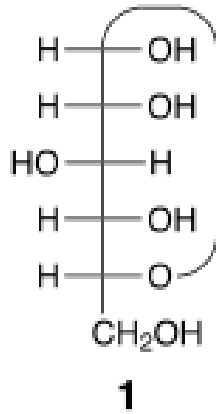


chair conformation (all substituents equatorial)



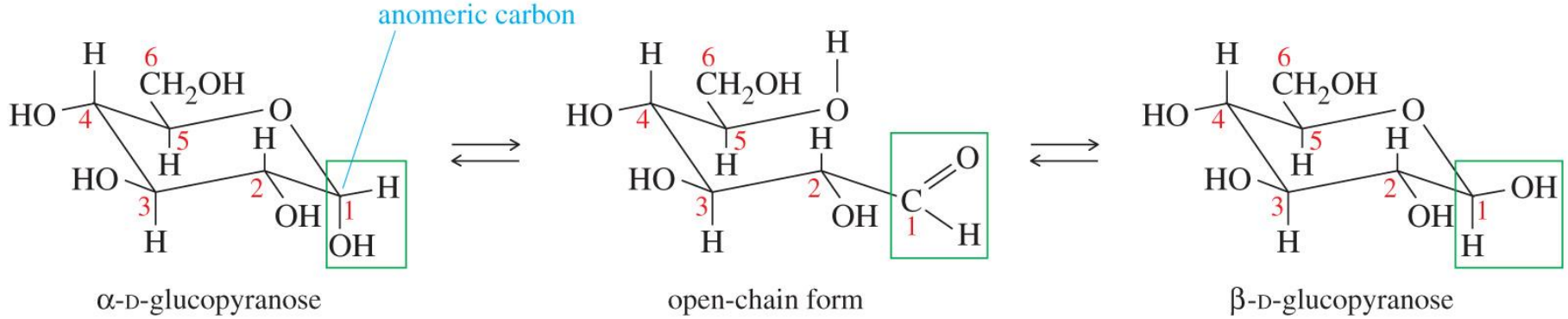
chair conformation (OH on C1 axial)

- لقد أظهرت الدراسات أن الوجود الفعلي لحلقات السكريات في الطبيعه لا تكون مستويه او حلقية مسطحه كما هي ممثله بصيغه هاورث، بل توجد في شكل حلقه البيرانوز الكرسي وشكل القارب.



β-D-glucose كلوكوز D-β
 D-β كلوكوبيرانوز في صيغة هاورث
 β-D-glucopyranose, representation
 de Haworth

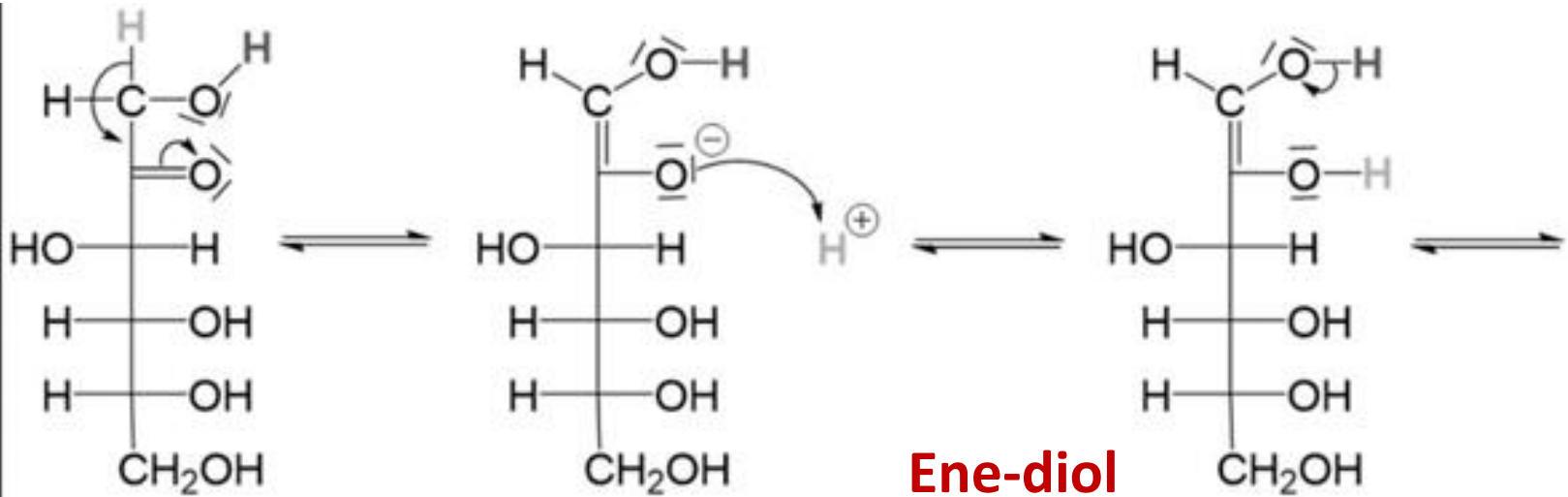
Anomers of Glucose



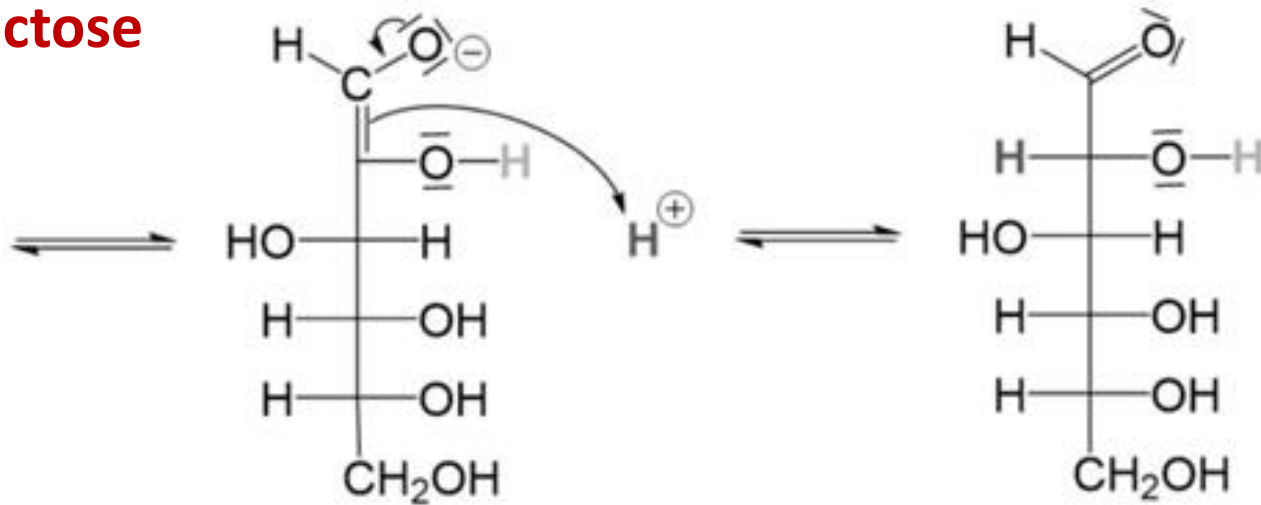
- ❖ تكون مجموعة الهيدروكسيل الموجودة على الكربون غير المتمائل hemiacetal لأسفل (محوري) في انومر α وأعلى (استوائي) في β انومر.
- ❖ يحتوي β anomer للجلوكوز على جميع بدائله في المواقع الاستوائية.
- ❖ يُطلق على الكربون الهيمي أسيتال اسم الكربون الأنومريك، ويمكن التعرف عليه بسهولة على أنه ذرة الكربون الوحيدة المرتبطة باثنين من الأكسجين.

ظاهرة التغير الدوراني (Mutarotation) تعني Interconversion بين المتناظر ألفا أو أنومير ألفا α Anomere و المتناظر بيتا β Anomere بعد اكتشاف التركيب الحلقي للسكريات، أصبح بالإمكان تفسير سلوك السكريات الذ كان غامضا قبل ذلك و الذي كان يتعلق بتغير تدريجي للتدوير الضوئي للجلوكوز. لقد ثبت أن الأمر يتعلق بتحول احد الشكلين الفا α او بيتا β - جلوكوز في المحلول الي الشكل الاخر حتي الوصول الي حاله الاتزان بينهما وهي تكوين مزيج من المتناظرين، أي 35% تقريبا من الشكل الفا و 65% من الشكل بيتا. ثبت كذلك أن التحول بين الأنومير α والأنومير β يمر بالنمط المفتوح الخطي.

Tautomerization

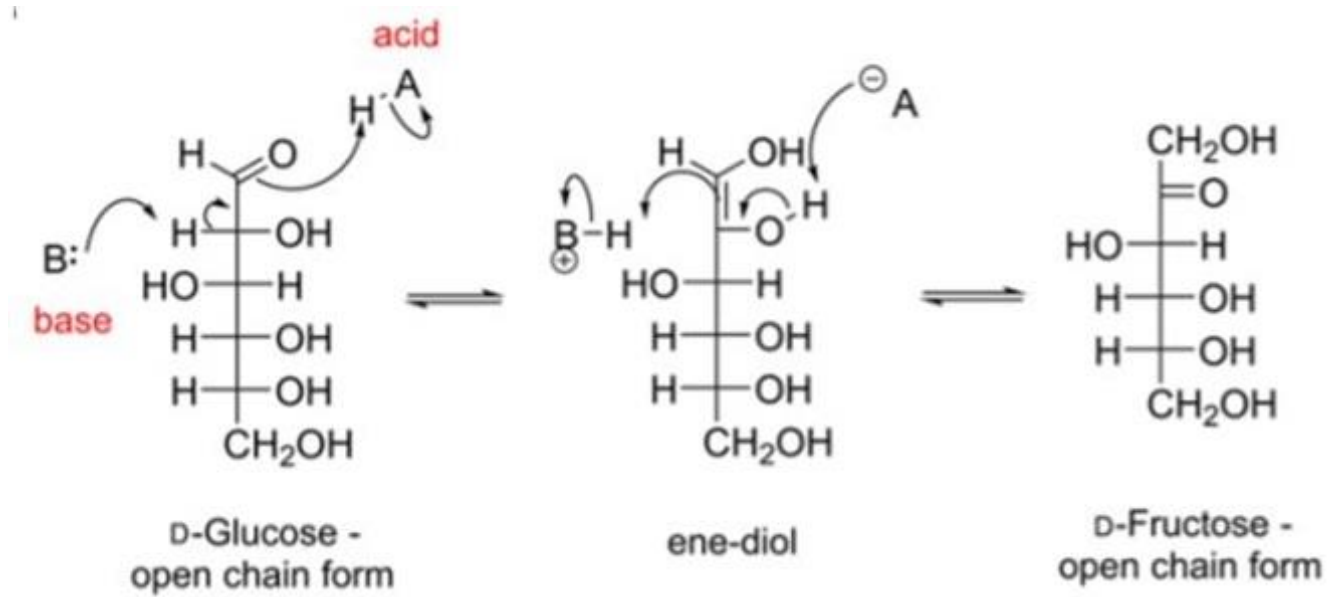


D-Fructose

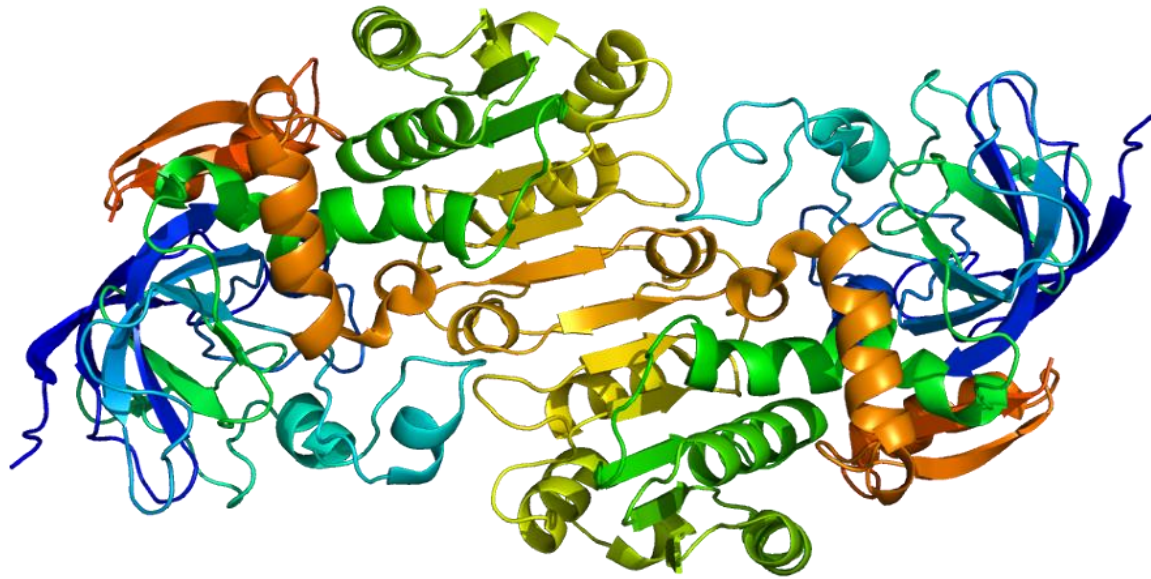


D-Glucose

Tautomerization



Bio-Chemistry



Oxidation and Reduction of monosaccharaides
أكسدة وإختزال السكريات الأحادية

Reactions of Monosaccharides

تفاعلات السكريات الأحادية

تفاعلات السكريات الأحادية

Oxidation
الأكسدة



Sugar acids
الأحماض السكرية

Reduction
الإختزال



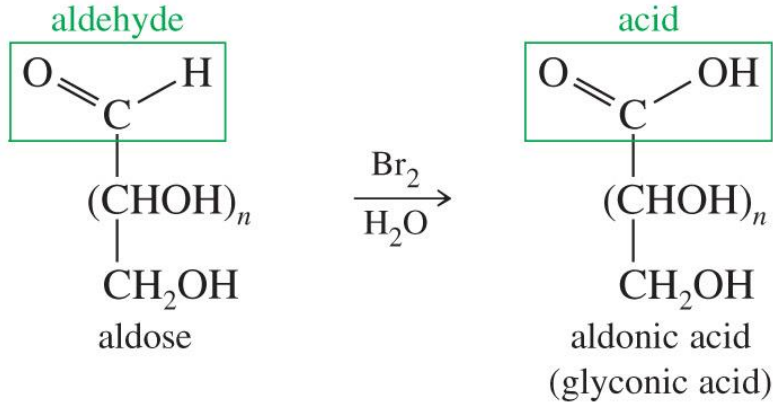
Sugar alcohols
السكريات الكحولية
Or De-oxy sugar

Reaction with NH_3
التفاعل مع الأمونيا

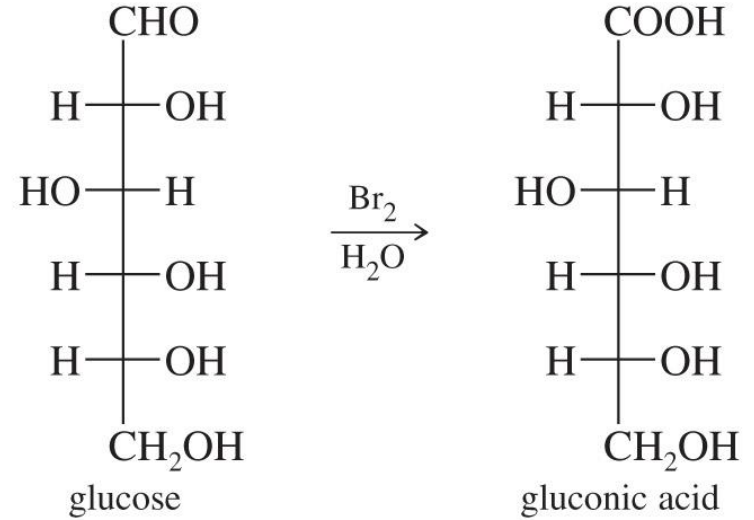


Sugar amine
السكريات الأمينية

الأكسدة بماء البروم



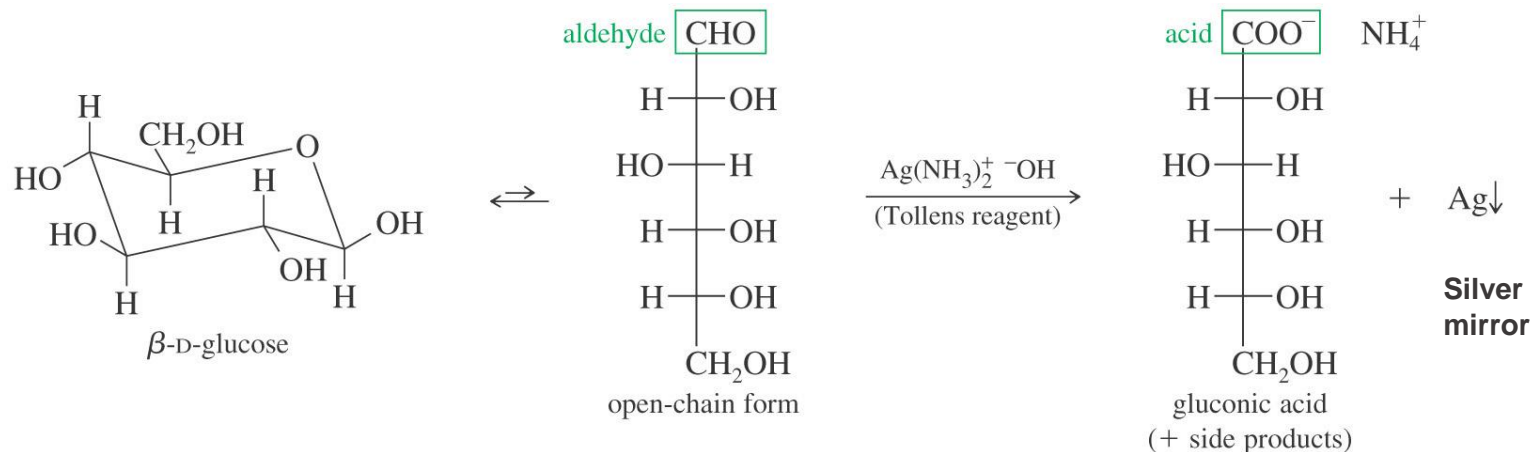
Example



- يتم أكسدة مجموعة الألدريد إلى مجموعة كربوكسيل باستخدام ماء البروم.
- ماء البروم يقوم بأكسدة الألدريد فقط ولا يستطيع أكسدة مجموعات الكحول ولا مجموعات الكيتون.

الأكسدة باستخدام كواشف تولينز وبنديكت

Tollens and Benedict's reagents



- Aldoses have an aldehyde group, which reacts with Tollens reagent to give an **aldonic acid** and a silver mirror.

• يتحول الألدوز إلى حامض الألدونيك عندما يتفاعل مع كاشف تولينز.

- Sugars that reduce Tollens reagent to give a silver mirror are called **reducing sugars**.

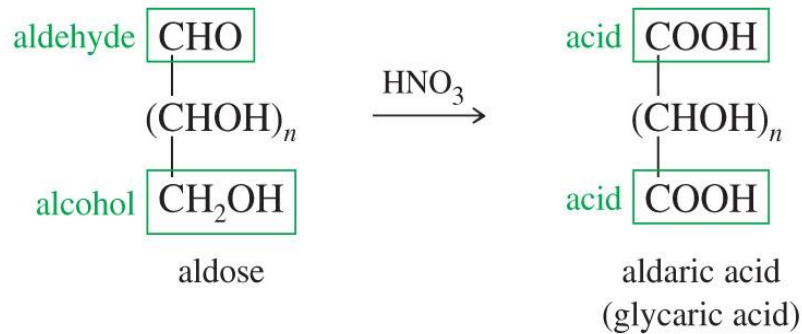
• السكريات التي تختزل كاشف بندكت وتولينز تسمى سكريات مختزله.

- Tollens test is used as a qualitative test for the identification of aldehydes.

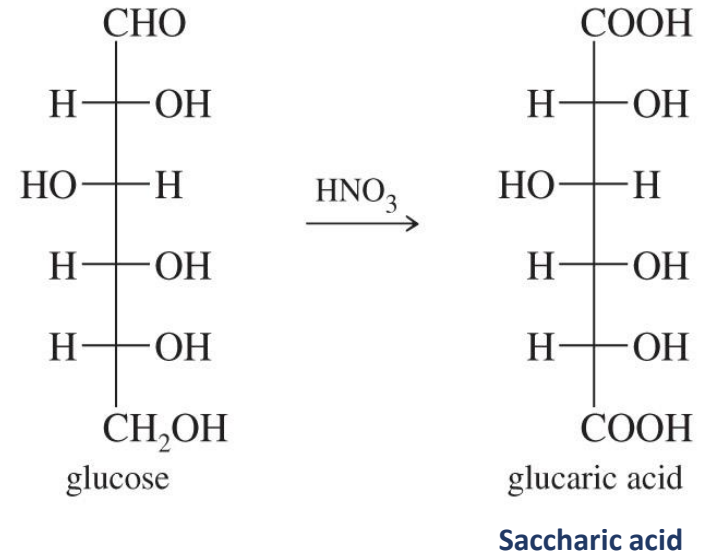
• يستخدم اختبار تولينز للتعرف علي الألهيدات

Nitric Acid Oxidation

الأكسدة باستخدام حامض النيتريك




Example



- يعتبر حامض النيتريك عامل مؤكسد قوي أقوى من ماء البروم، لذا يقوم بأكسدة كلا من مجموعة الألدهيد ومجموعة الكحول الطرفية $-\text{CH}_2\text{OH}$ إلى مجموعات كربوكسيل لكي يُعطي حامض الألداريك Aldaric acid

Reactions of Monosaccharides

Oxidation  Sugar acids

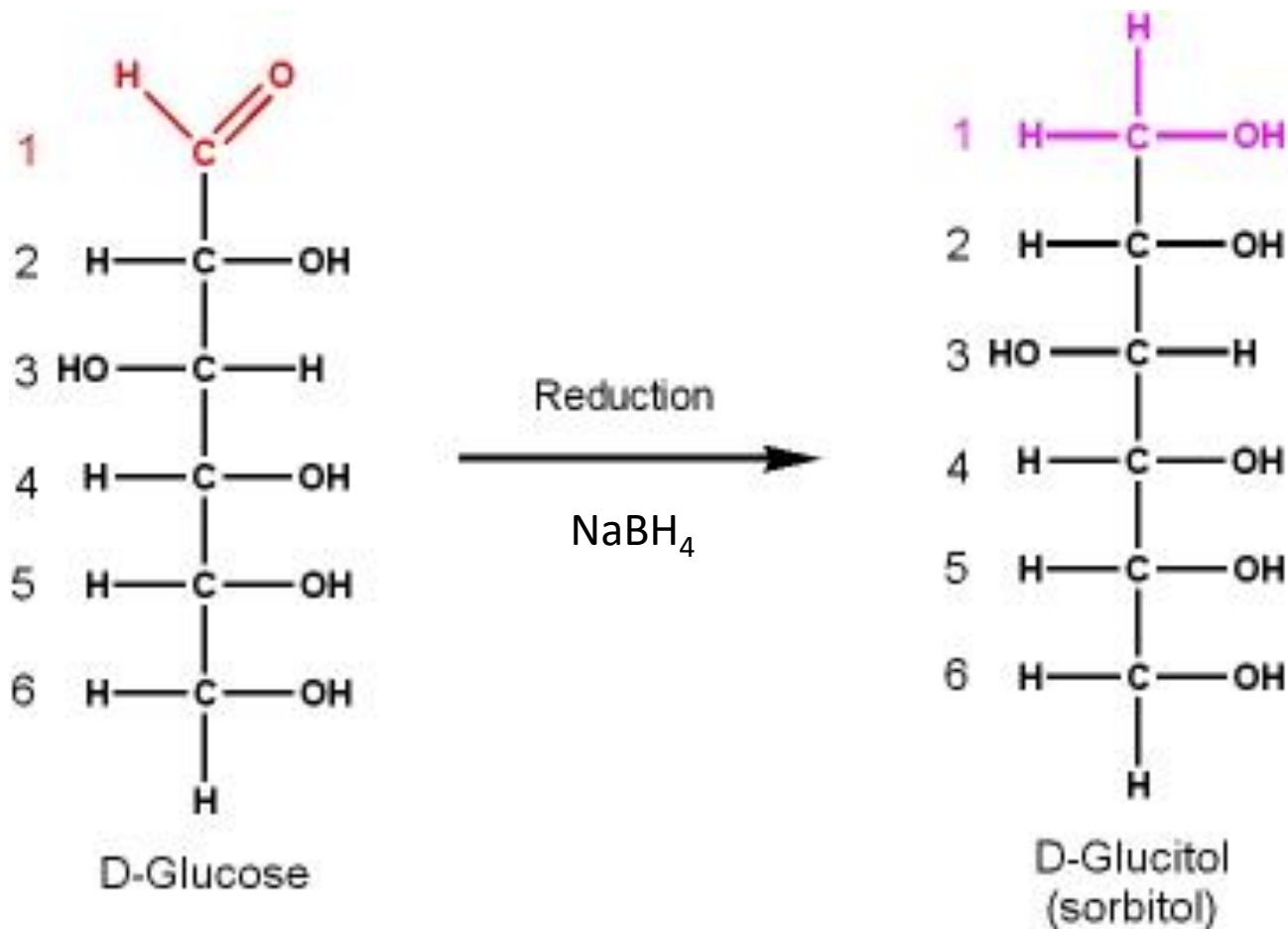
Reduction  **Sugar alcohols**
Or De-oxy sugar

Reaction with NH_3  Sugar amine

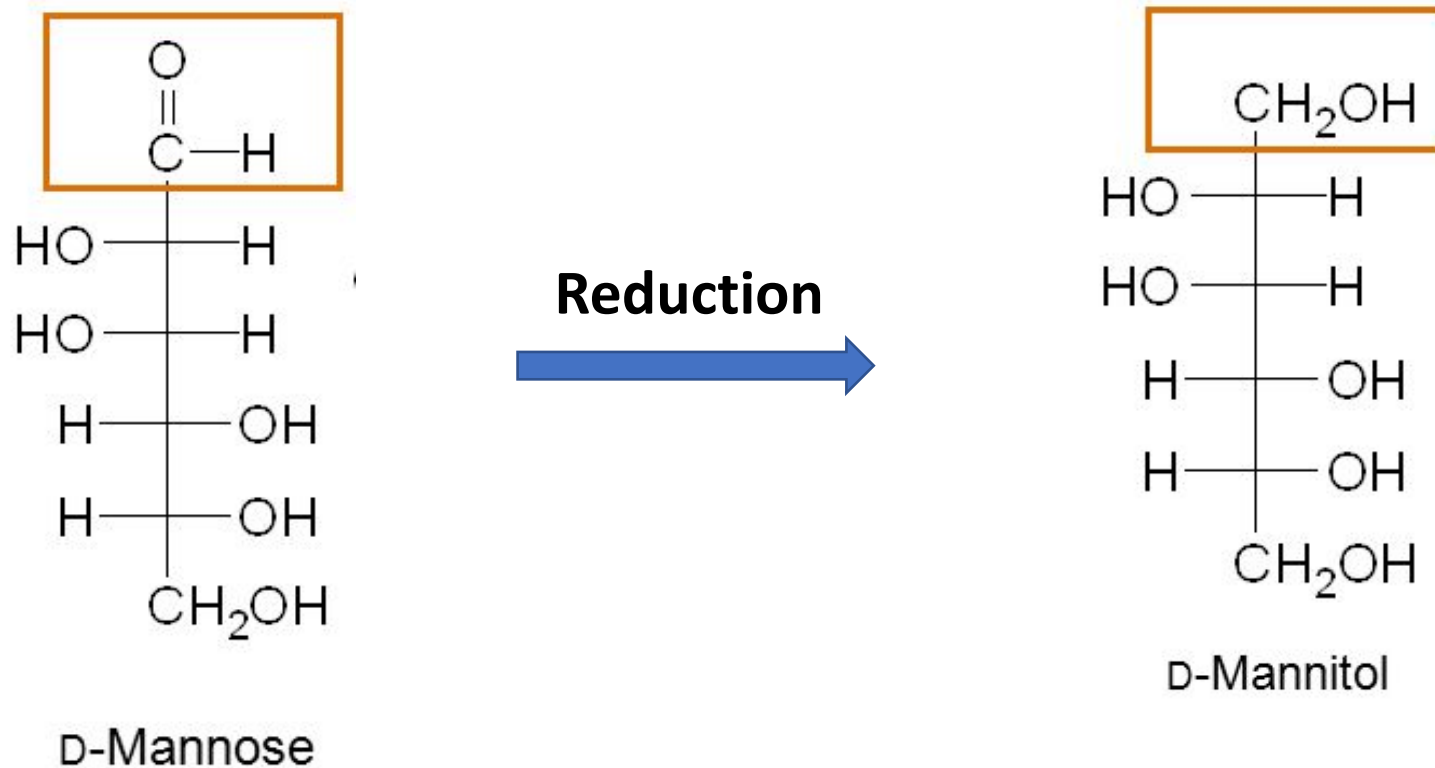
Reduction of Simple Sugars

- C=O of aldoses or ketoses can be reduced to C—OH by NaBH_4 or H_2/Ni .
- Name the sugar alcohol by adding **-itol** to the root name of the sugar.
- Reduction of D-glucose produces **D-glucitol**, commonly called **D-sorbitol**.
- Reduction of D-fructose produces a mixture of **D-glucitol** and **D-mannitol**.

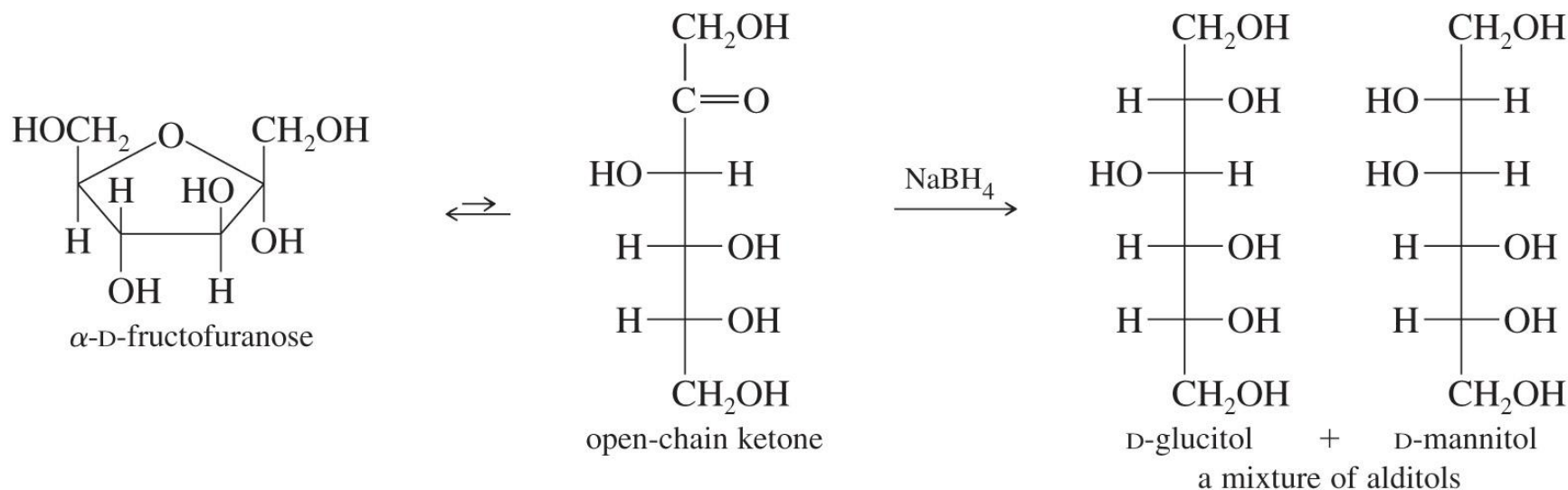
Reduction of Glucose



Reduction of Mannose



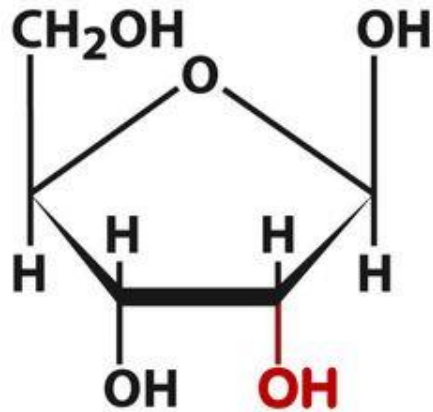
Reduction of Fructose



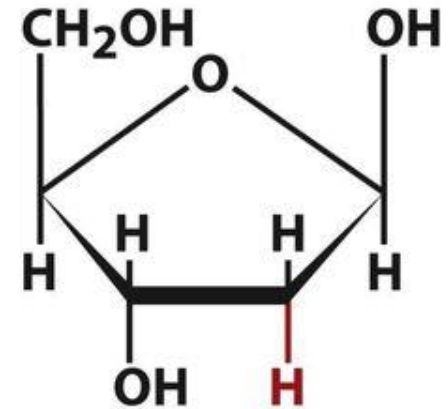
- Reduction of fructose creates a new asymmetric carbon atom, which can have either configuration.
- The products are **a mixture** of glucitol and mannitol.

Write the products of the reductions of **D-ribose** and **ribulose**?

Deoxy Sugars: OH → H



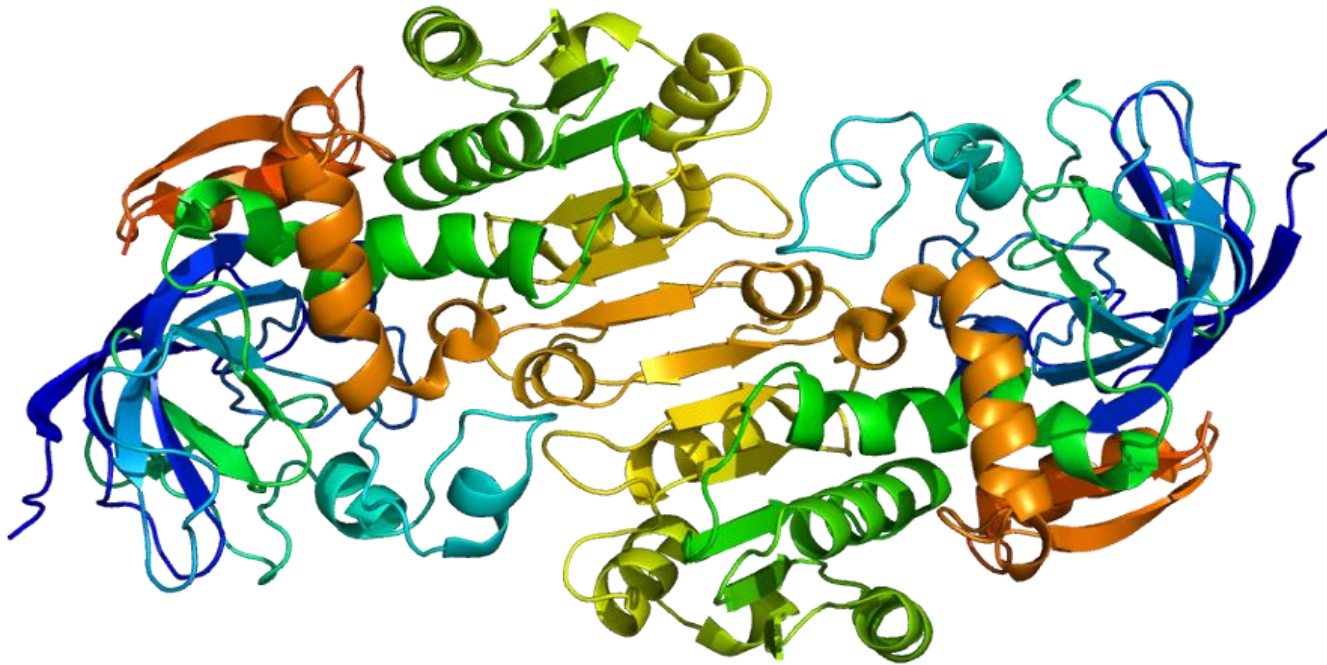
**β-D-Ribose
(RNA)**



**β-D-2-Deoxyribose
(DNA)**

- **Reduction** (via reductases) of an **OH** group to H generates the corresponding deoxy sugar
- Nomenclature based on simply prefixing the sugar with **n-deoxy-**, where n is the position of OH reduced or replaced
- For example, reduction of the OH group at C2 of **ribose** generates **2-deoxyribose**—a component of DNA

Bio-Chemistry



Reactions of monosaccharaides – Part-2

Reactions of Monosaccharides

Oxidation \longrightarrow Sugar acids

Reduction \longrightarrow Sugar alcohols
Or De-oxy sugar

Reaction with NH_3 \longrightarrow Sugar amine

Ruff Degradation \longrightarrow aldose with one less carbon atom

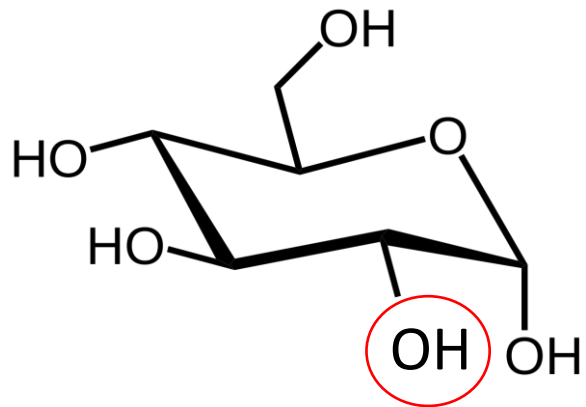
Kiliani–Fischer Synthesis \longrightarrow aldose with one more carbon atom

Reaction with phenylhydrazine \longrightarrow Osazone

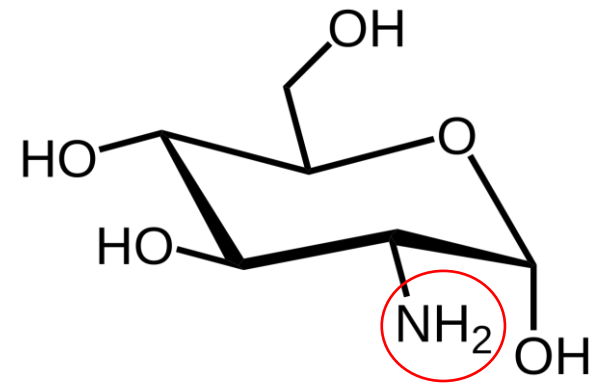
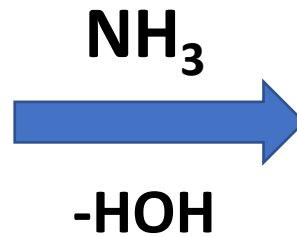
Esterification and etherification

Formation of Glycosides

Reaction with NH_3

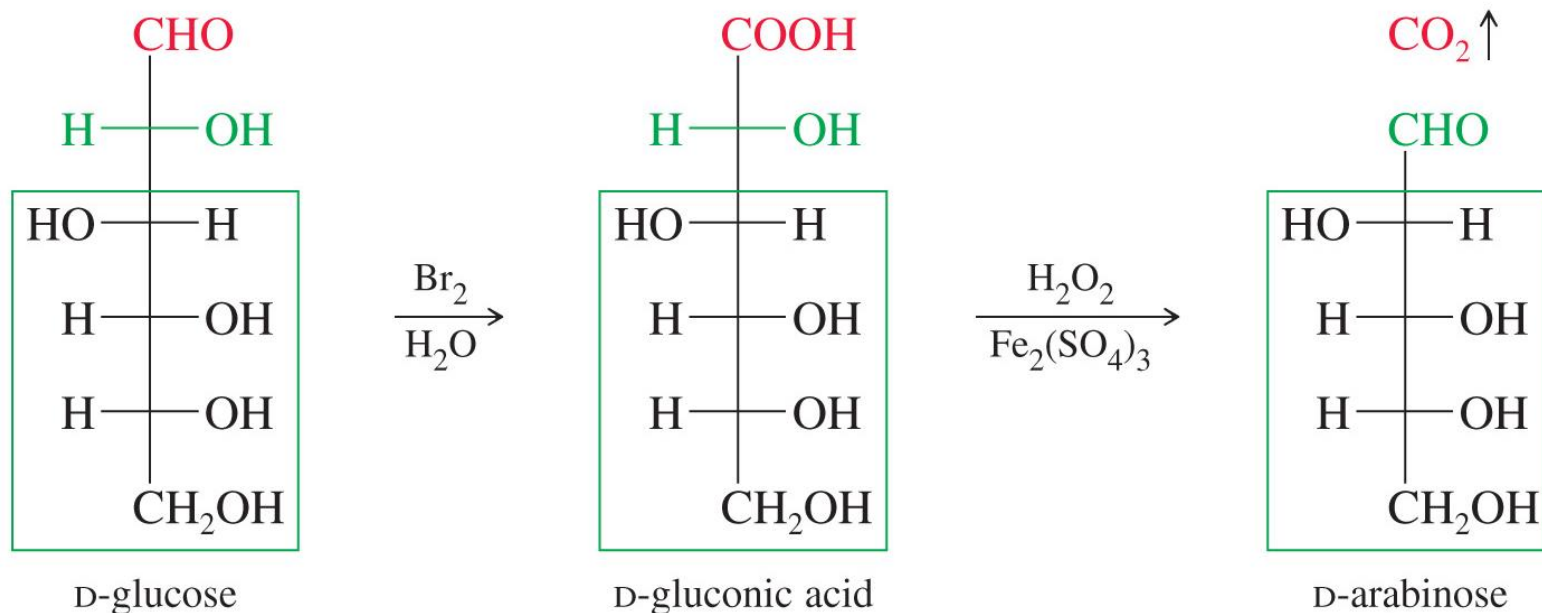


Glucose



Glucosamine

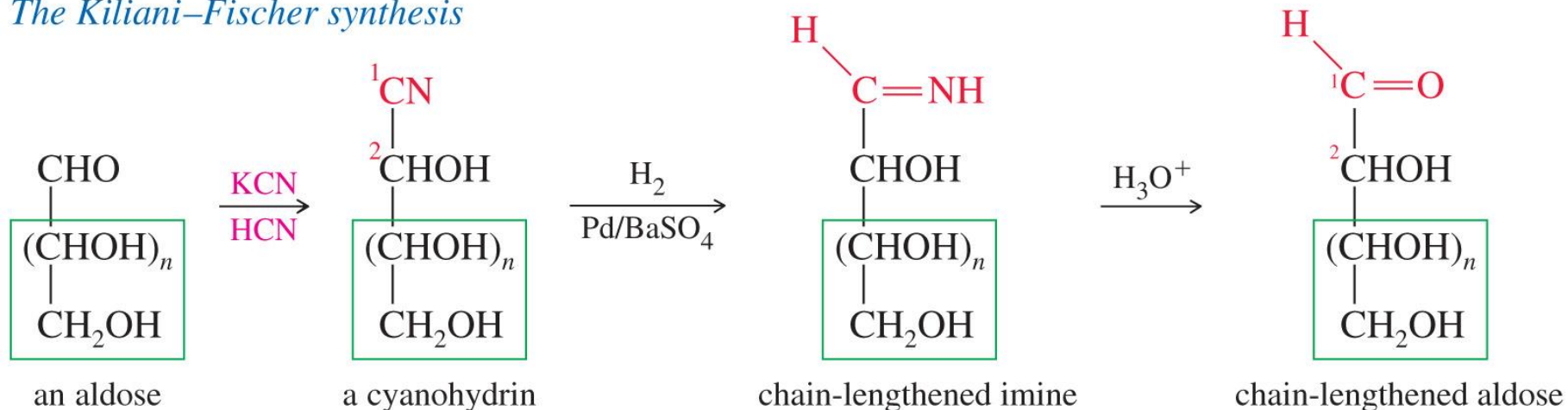
Ruff Degradation



- The **Ruff degradation** is a two-step process that begins with the bromine water oxidation of the aldose to its aldonic acid.
- Treatment of the aldonic acid with hydrogen peroxide and ferric sulfate oxidizes the carboxyl group to CO₂ and gives an aldose with one less carbon atom.

Kiliani–Fischer Synthesis

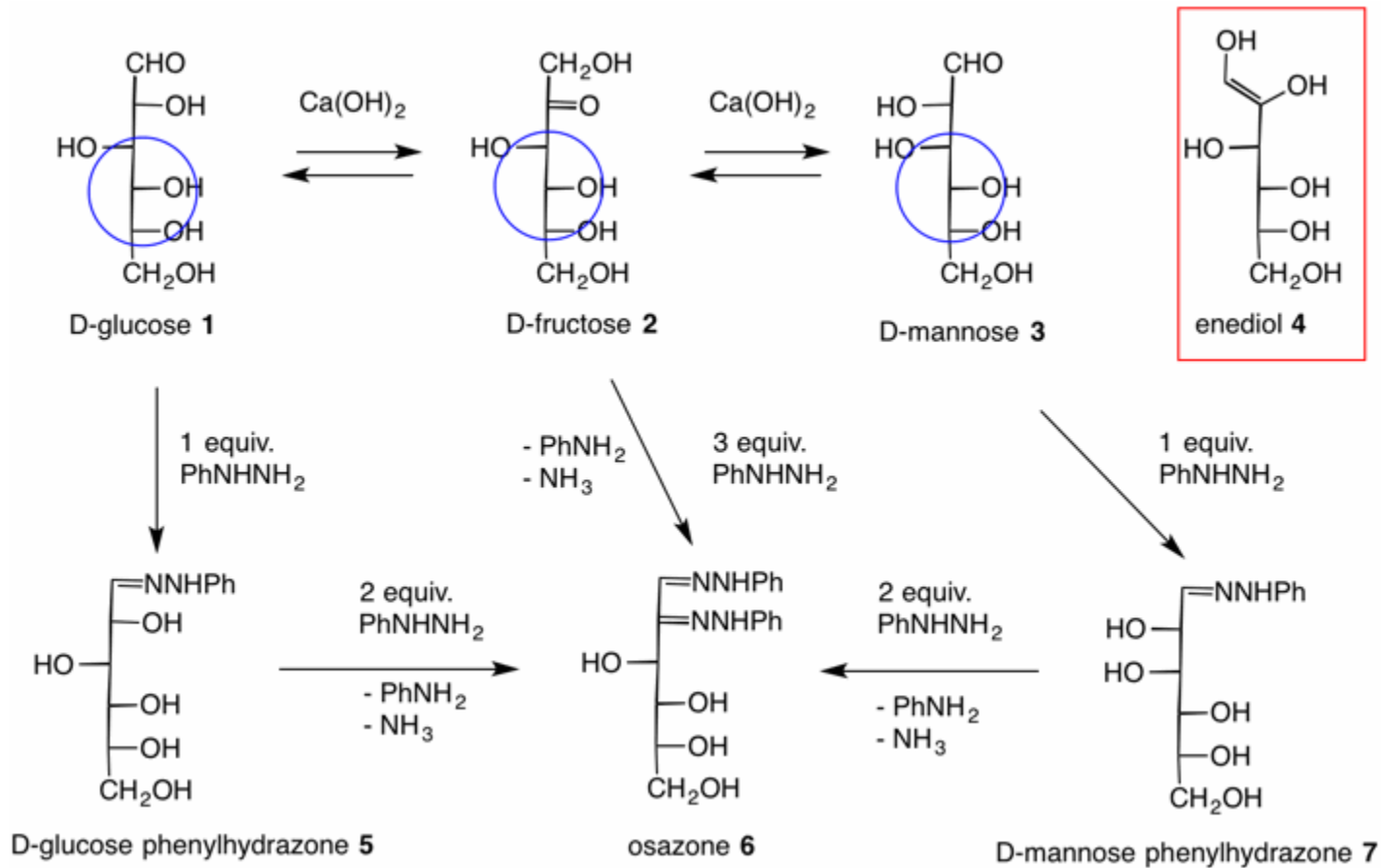
The Kiliani–Fischer synthesis



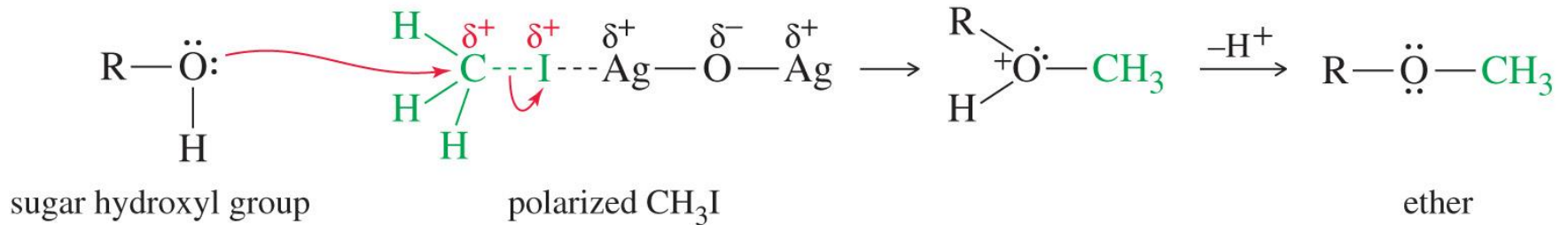
- The **Kiliani–Fischer synthesis** lengthens an aldose carbon chain by adding one carbon atom to the aldehyde end of the aldose.
- This synthesis is useful both for determining the structure of existing sugars and for synthesizing new sugars.

Formation of Osazone

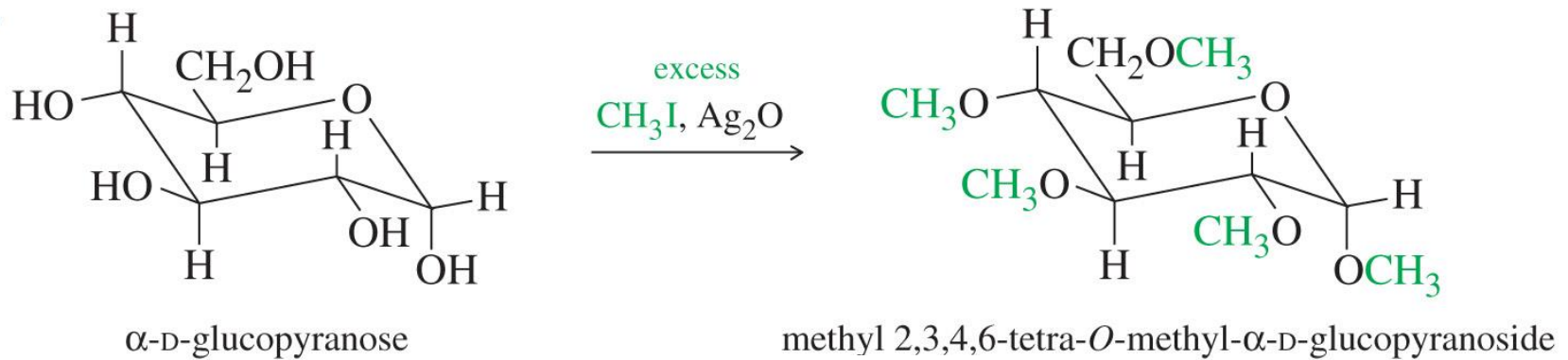
تكوين الأوزازون



Methyl Ether Formation

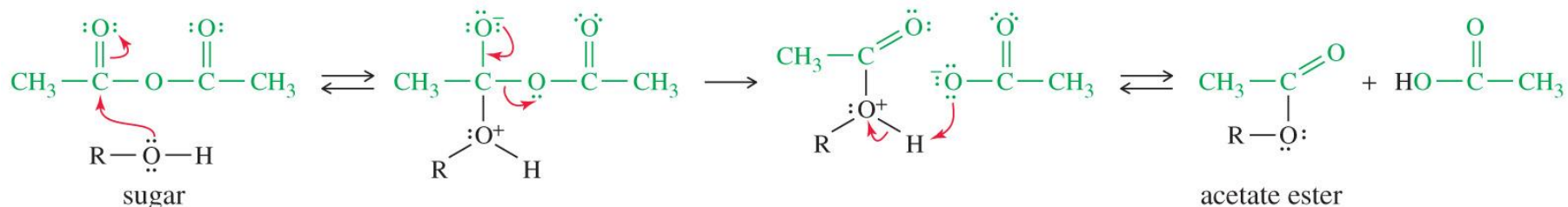


Example

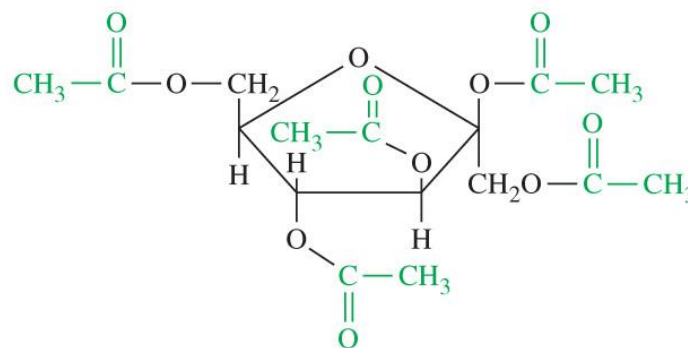
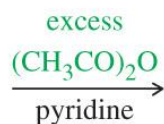
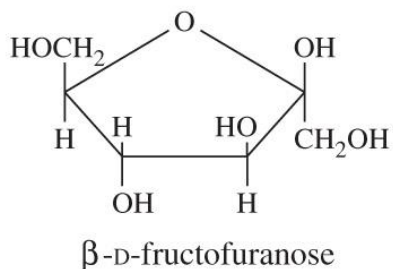


- Reaction of the sugar with methyl iodide and silver oxide will convert the hydroxides to methyl ethers.
- The methylated sugar is stable in base.

Acetate Ester Formation



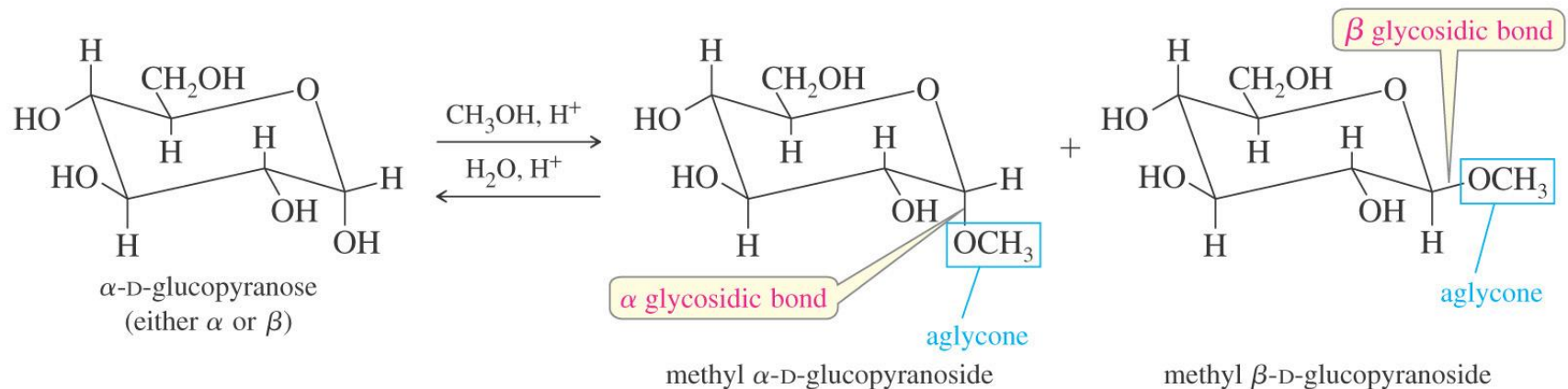
Example



penta-*O*-acetyl- β -D-fructofuranoside

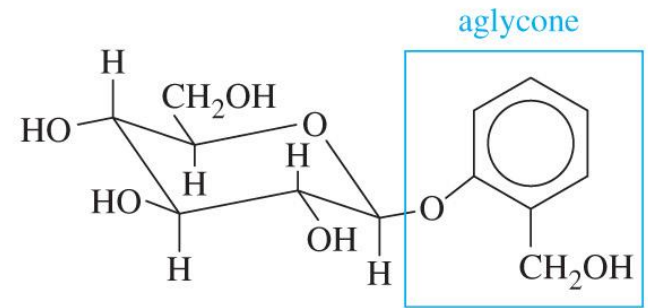
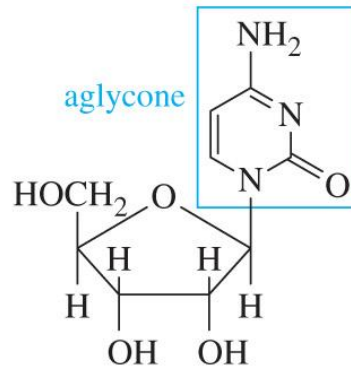
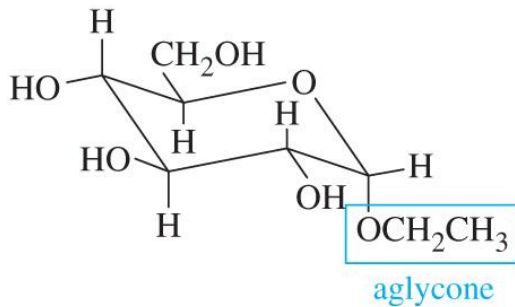
- Acetic anhydride with pyridine catalyst converts all the oxygens to acetate esters.
- Esters are readily crystallized and purified.

Formation of Glycosides



- React the sugar with alcohol in acid.
- Since the open-chain sugar is in equilibrium with its α - and β -hemiacetal, both anomers of the acetal are formed.
- **Aglycone** is the term used for the group bonded to the anomeric carbon.

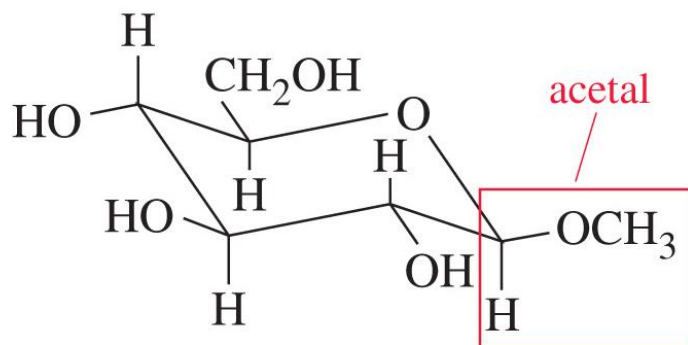
Aglycones



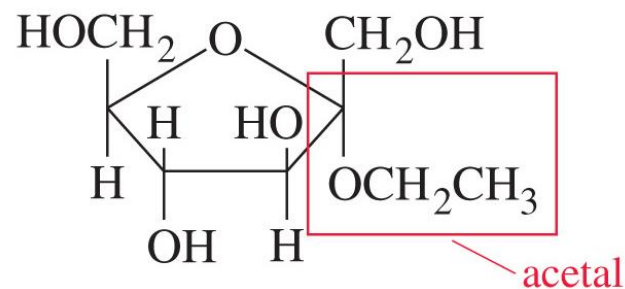
- The group bonded to the anomeric carbon of a glycoside is called an **aglycone**.
- Some aglycones are bonded through an oxygen atom (a true acetal), and others are bonded through other atoms such as nitrogen.

Nonreducing Sugars

Examples of nonreducing sugars



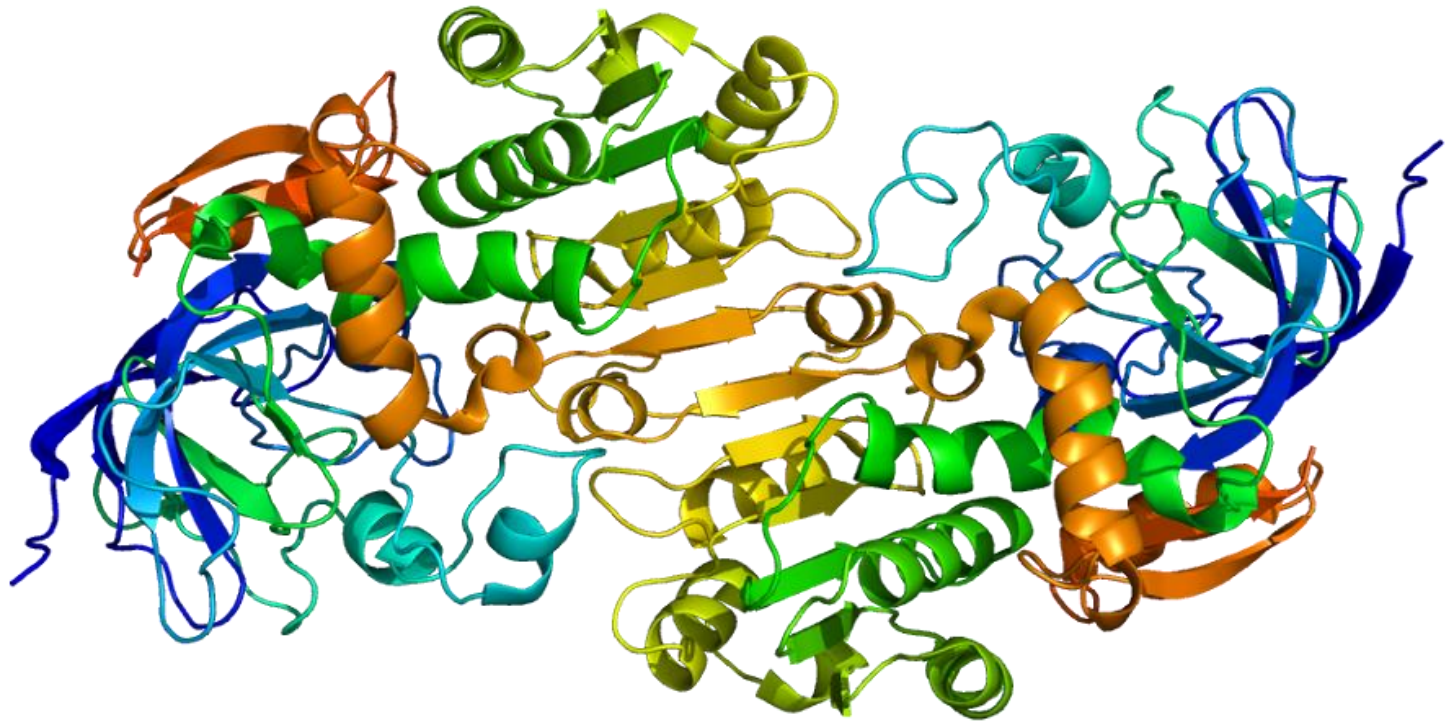
methyl β-D-glucopyranoside
(or methyl β-D-glucoside)



ethyl α-D-fructofuranoside
(or ethyl α-D-fructoside)

- Glycosides are acetals, stable in base, so they do not react with Tollens reagent.
- Disaccharides and polysaccharides are also acetals, nonreducing sugars.

Bio-Chemistry



Di- and polysaccharides

السكريات الثنائية Disaccharides

هي السكريات الناتجة من اتحاد جزأين من السكريات الاحادية.

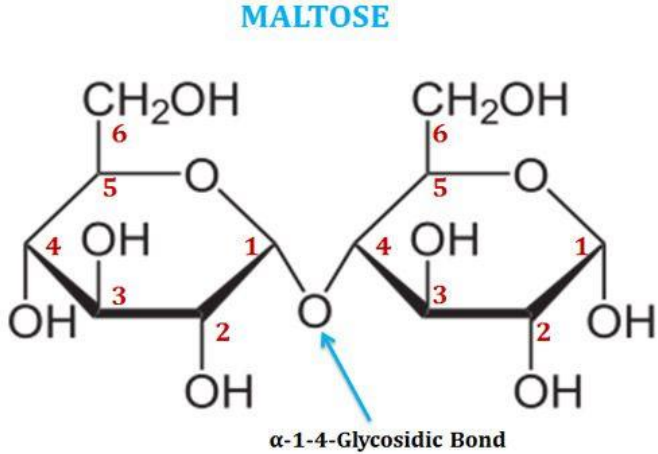
الرمز العام لها $C_{12}H_{22}O_{11}$ وأهمها السكروز والمالتوز واللاكتوز، حيث تتحلل مائياً إلى وحدتين من السكريات الأحادية.

-هي من السكريات الشائعة في المملكة النباتية مثل سكر القصب والعنب كما أنها توجد في الحليب.

Important Disaccharides

- Maltose
- Lactose
- Sucrose

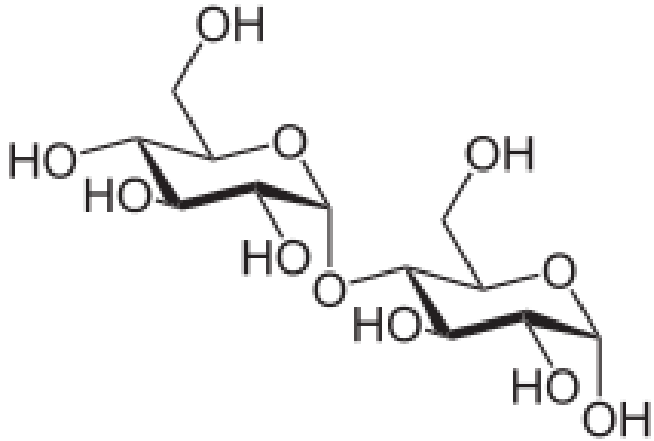
المالتوز (سكر العنب) : maltose



❖ يتكون المالتوز من جزئيتين من الجلوكوز مرتبطتين بواسطة رابطة جليكوسيدية ناتجة من ترابط ذرة الكربون رقم (1) مع ذرة الكربون رقم (4) في الجزئ الآخر وينتج عن هذا الترابط فقد جزئ ماء.

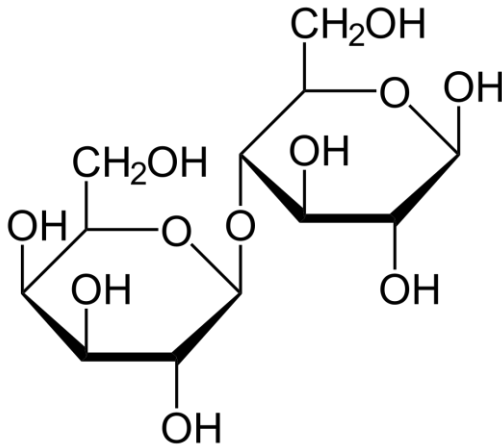
❖ ينتج المالتوز من هضم النشا النباتي والحيواني بواسطة إنزيم الأميليز الموجود في اللعاب والأمعاء ليعطي جزئين من الجلوكوز.

❖ يعتبر المالتوز سكر مختزل لإحتوائه علي ذرة هيمي أستال حره.

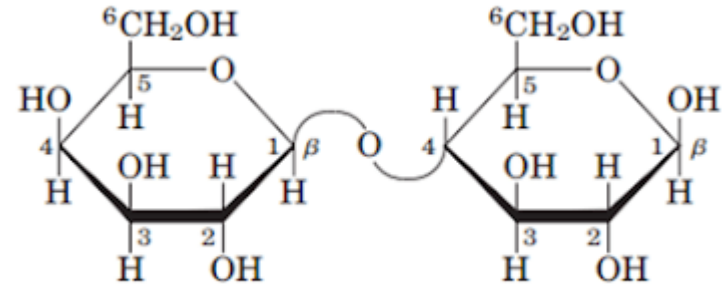
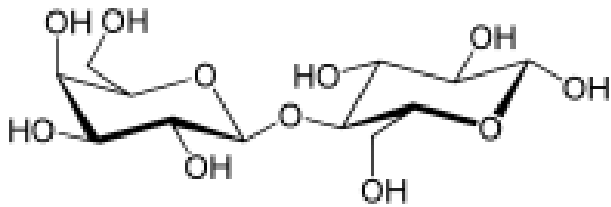


اللاكتوز (سكر الحليب) : Lactose

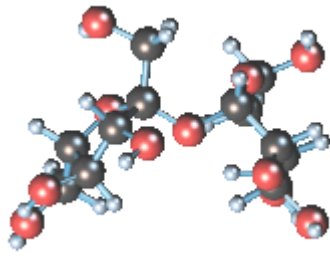
❖ يوجد فقط في الحليب ويمكن تحلله إلى جزئ جلوكوز وآخر جلاكتوز بواسطة إنزيم الأكتيز الموجود في الأمعاء وهو أنزيم نشط لدي الأطفال الرضع.



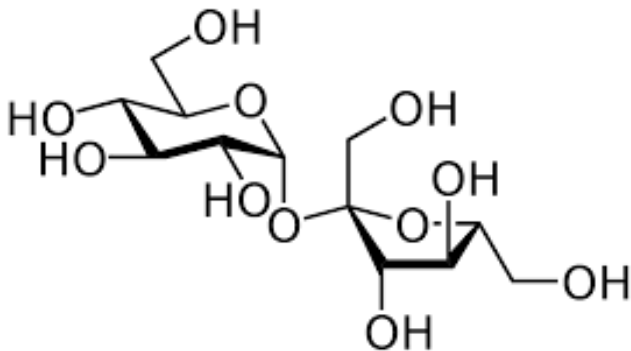
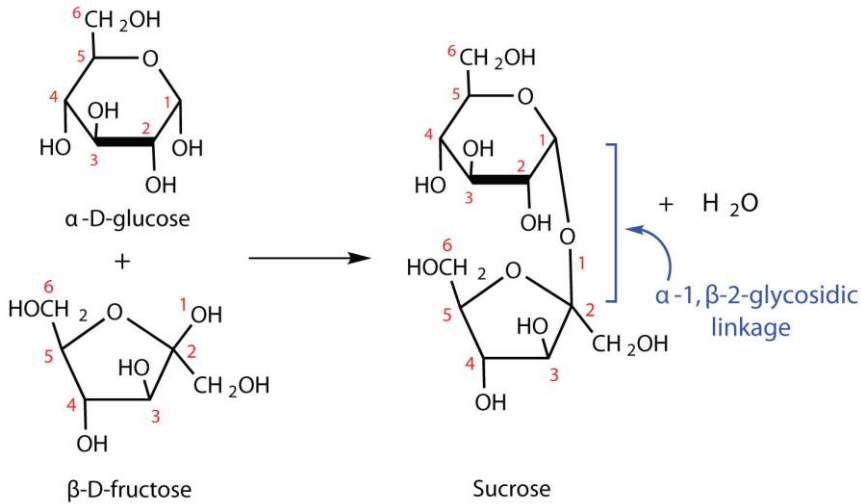
❖ يعتبر اللاكتوز من السكريات المختزلة.



Lactose (β form)



السكروز (سكر القصب/ المائدة) : Sucrose



❖ يتحلل إلى جزئ جلوكوز وآخر فركتوز بواسطة إنزيم السكريز ويطلق عليه أحياناً إنزيم إنفرتيز، ويوجد إنزيم الانفرتيز في الأمعاء.

❖ السكروز حلو المذاق ويذوب في الماء بسرعة جدا

❖ يعتبر سكر السكروز من السكريات الغير مختزلة.

السكريات العديدة polysaccharides

هى عبارة عن سلاسل طويلة مستقيمة أو متشعبة polymer ناتجة عن ترابط نوع واحد من وحدات سكر أحادي متكرر أو أكثر بواسطة رابطة جلايكوسيدية glycosidic bond مع حذف جزئية ماء.

تقسم السكريات العديدة إلى قسمين بناءً على تركيبها الكيميائي إلى:

(1) السكريات العديدة المتجانسة Homopolysaccharides

هى سلاسل طويلة مكونة من نوع واحد من السكريات الأحادية.

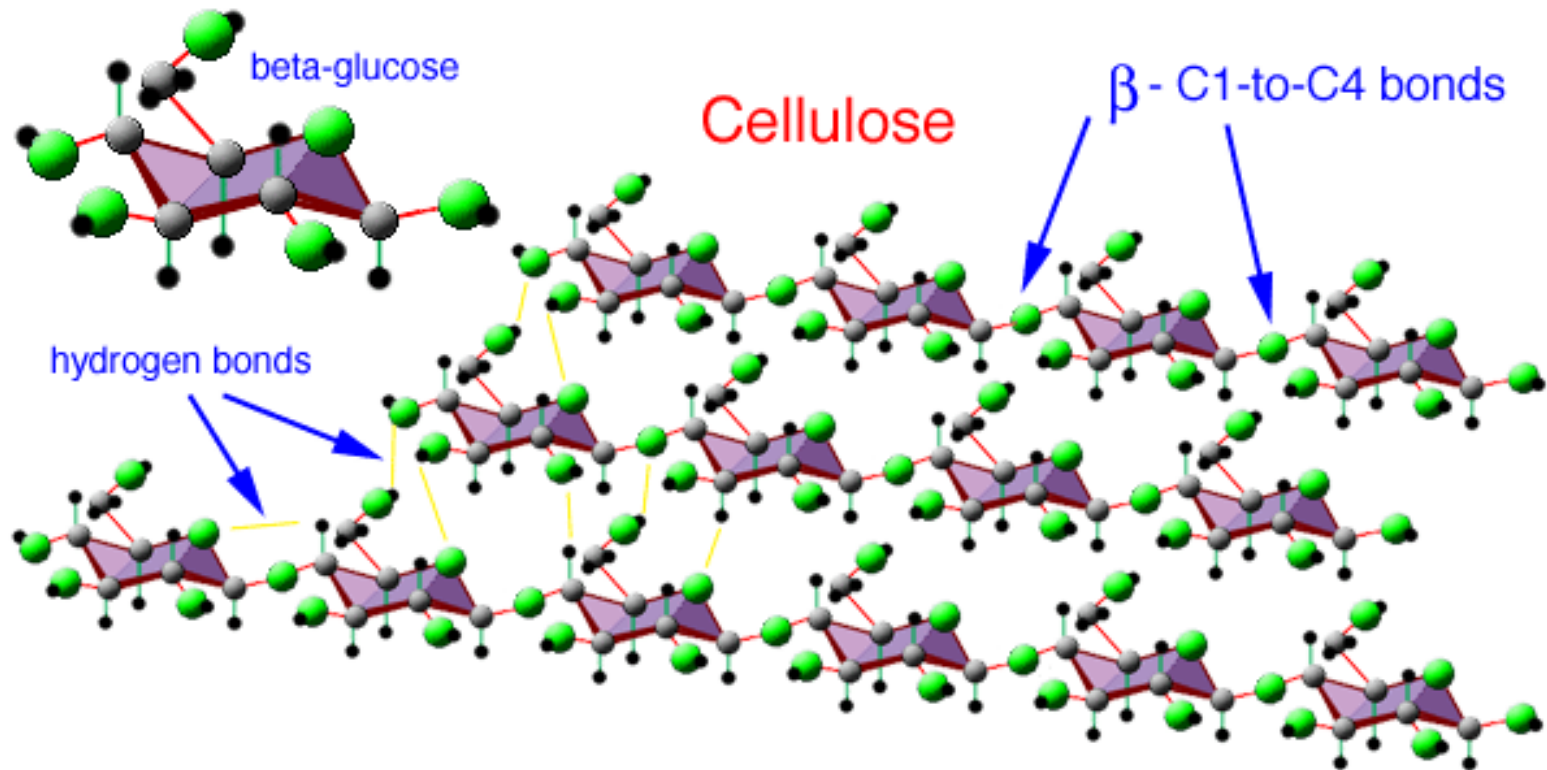
من أمثلتها النشا النباتى (وحدات متكررة من الجلوكوز) والجلايكوجين (النشا الحيوانى)

(2) السكريات العديدة غير المتجانسة Heteropolysaccharides

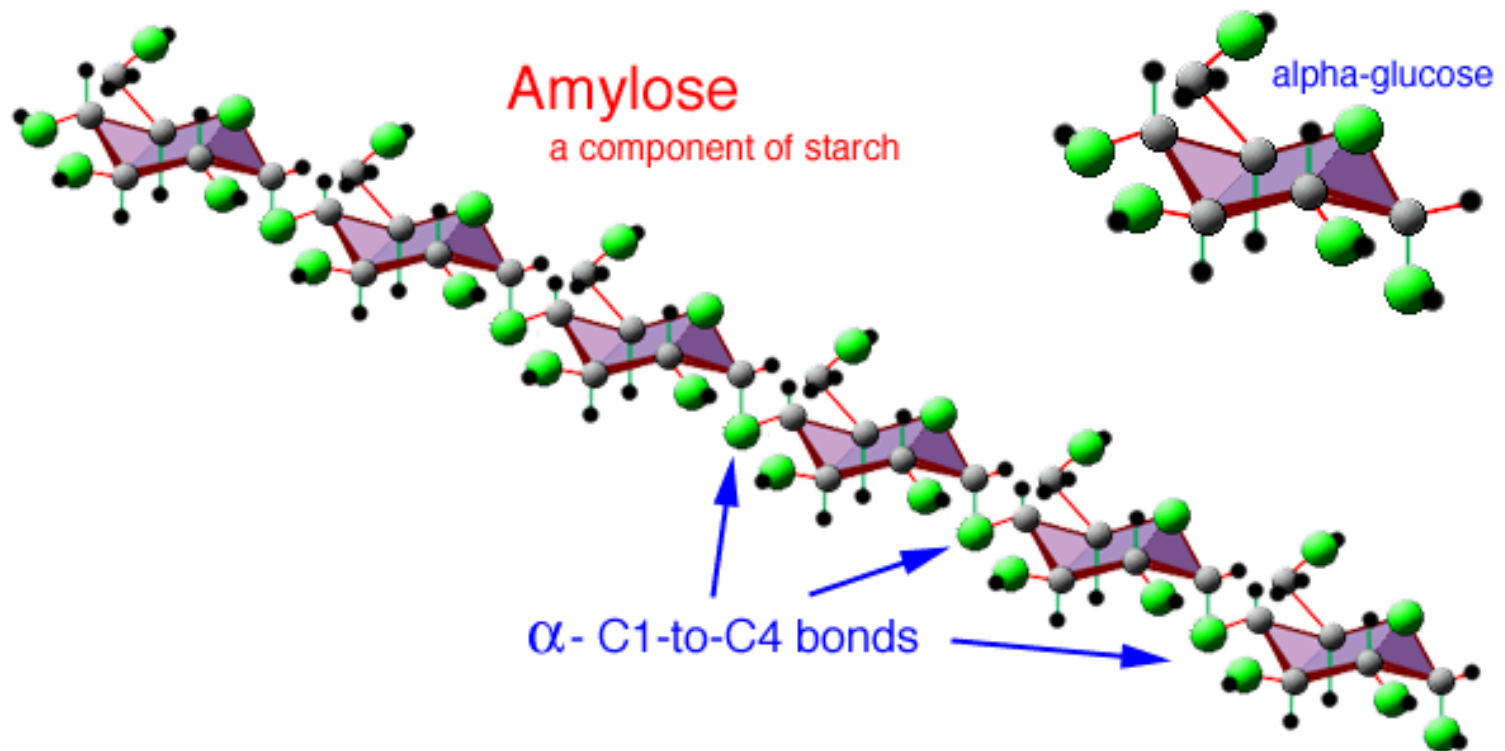
هى سلاسل طويلة تحتوي على أكثر من نوع من وحدات السكر المتعدد.

مثل حامض الهايليورونيك Hyaluronic والهيبارين Heparin

Polysaccharides



Polysaccharides



الليبيدات

Lipids

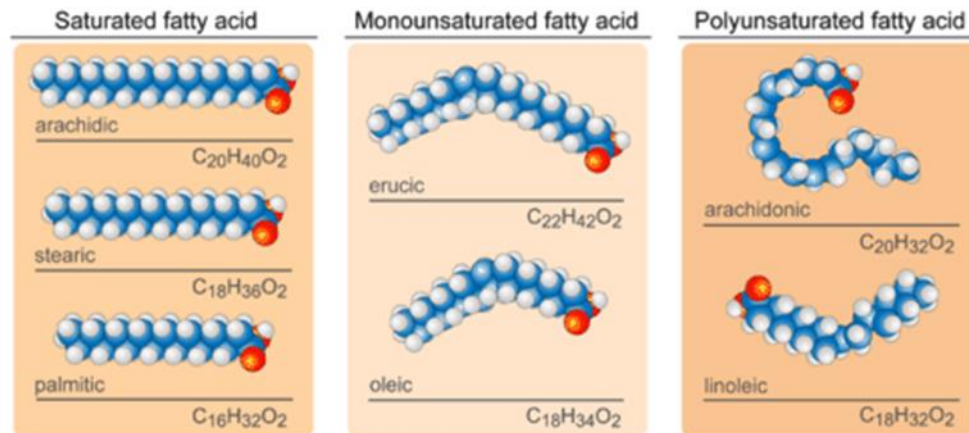
الحمض الدهني:

الليبيد مركب عضوي مثل الدهون أو الزيت. تستخدم الكائنات الحية الدهون لتخزين الطاقة ، ولكن للدهون أدوار مهمة أخرى أيضًا. تتكون الدهون من وحدات متكررة تسمى الأحماض الدهنية. الأحماض الدهنية عبارة عن مركبات عضوية لها الصيغة العامة $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_n \text{COOH}$ ، حيث يتراوح n عادةً من 2 إلى 28 ويكون دائمًا رقمًا زوجيًا.

هناك نوعان من الأحماض الدهنية: الأحماض الدهنية المشبعة والأحماض الدهنية غير المشبعة.

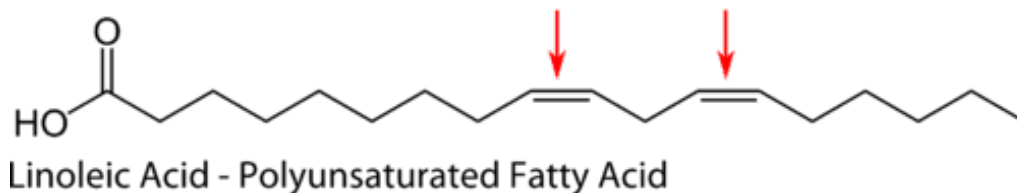
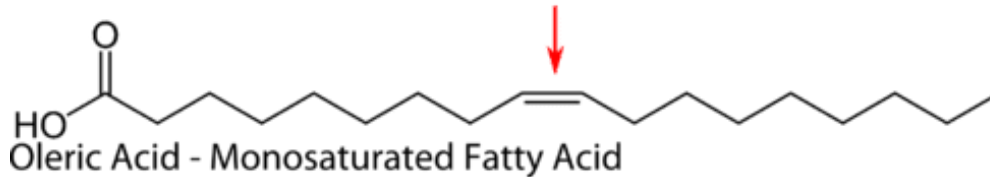
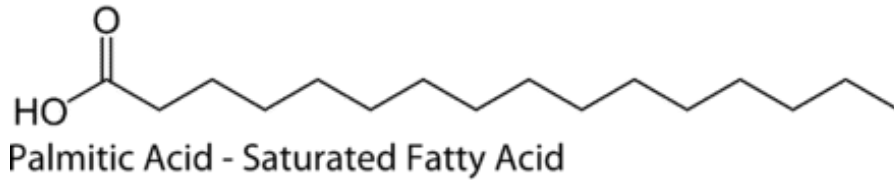
الأحماض الدهنية المشبعة

ترتبط ذرات الكربون بأكثر عدد ممكن من ذرات الهيدروجين. يؤدي هذا إلى تشكيل الجزيئات سلاسل مستقيمة ، كما هو موضح في الشكل أدناه. يمكن تجميع السلاسل المستقيمة معًا بإحكام شديد ، مما يسمح لها بتخزين الطاقة في شكل مضغوط. وهذا يفسر سبب كون الأحماض الدهنية المشبعة صلبة في درجة حرارة الغرفة. تستخدم الحيوانات الأحماض الدهنية المشبعة لتخزين الطاقة.



الأحماض الدهنية غير المشبعة

لا ترتبط بعض ذرات الكربون بأكثر عدد ممكن من ذرات الهيدروجين بسبب وجود واحد أو أكثر من الروابط المزدوجة في سلسلة الكربون. بدلاً من ذلك ، يتم ربطهم بمجموعات أخرى من الذرات. وحيثما يرتبط الكربون بهذه المجموعات الأخرى من الذرات ، فإنه يتسبب في ثني السلاسل (انظر الشكل). لا يمكن تجميع السلاسل المثنية معًا بإحكام شديد ، لذا فإن الأحماض الدهنية غير المشبعة عبارة عن سوائل في درجة حرارة الغرفة. تستخدم النباتات الأحماض الدهنية غير المشبعة لتخزين الطاقة.

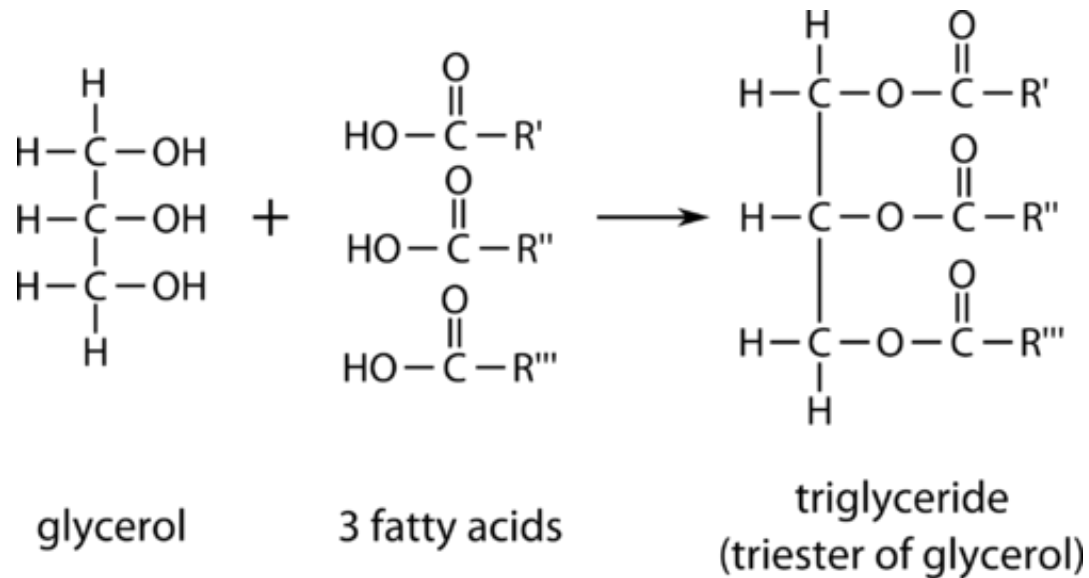


أنواع الليبيدات

قد تتكون الدهون من الأحماض الدهنية وحدها ، أو قد تحتوي على جزيئات أخرى أيضاً. على سبيل المثال ، تحتوي بعض الدهون على مجموعات كحول أو فوسفات. يشملوا:

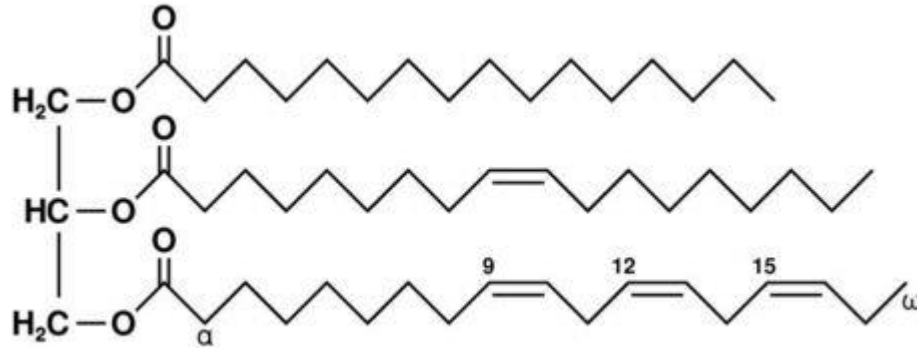
- 1- الدهون الثلاثية (الدهون البسيطة) ثلاثي جليسرید: الشكل الرئيسي للطاقة المخزنة في الحيوانات.
- 2- الفسفوليبيدات: المكونات الرئيسية لأغشية الخلايا.
- 3- استرويدات (المنشطات).

أحد أنواع الدهون يسمى ثلاثي الجليسيريد ، وهو استر مشتق من الجلسرين مع ثلاثة جزيئات من الأحماض الدهنية.



ثلاثي جليسيريد

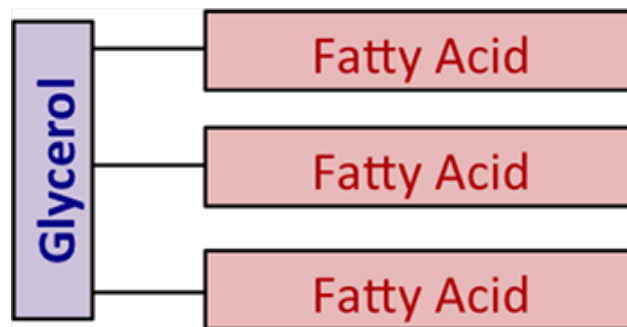
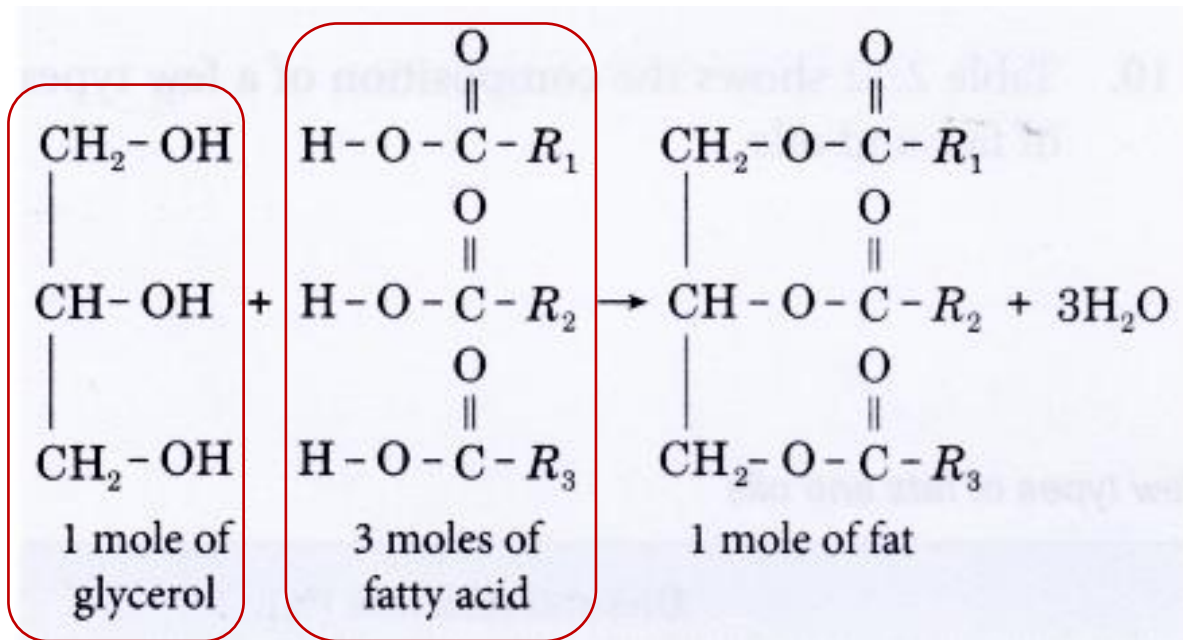
الجلسرين هو تريول ، وهو كحول يحتوي على ثلاث مجموعات وظيفية من الهيدروكسيل. الأحماض الدهنية عبارة عن سلسلة طويلة من الكربون ، يتراوح طولها عمومًا من 12 إلى 24 كربونًا ، مع مجموعة كربوكسيل متصلة. يخضع كل جزيء من جزيئات الأحماض الدهنية الثلاثة لأسترة بإحدى مجموعات الهيدروكسيل في جزيء الجلسرين. والنتيجة هي جزيء كبير ثلاثي الجليسيريد يشار إليه باسم الدهون الثلاثية.



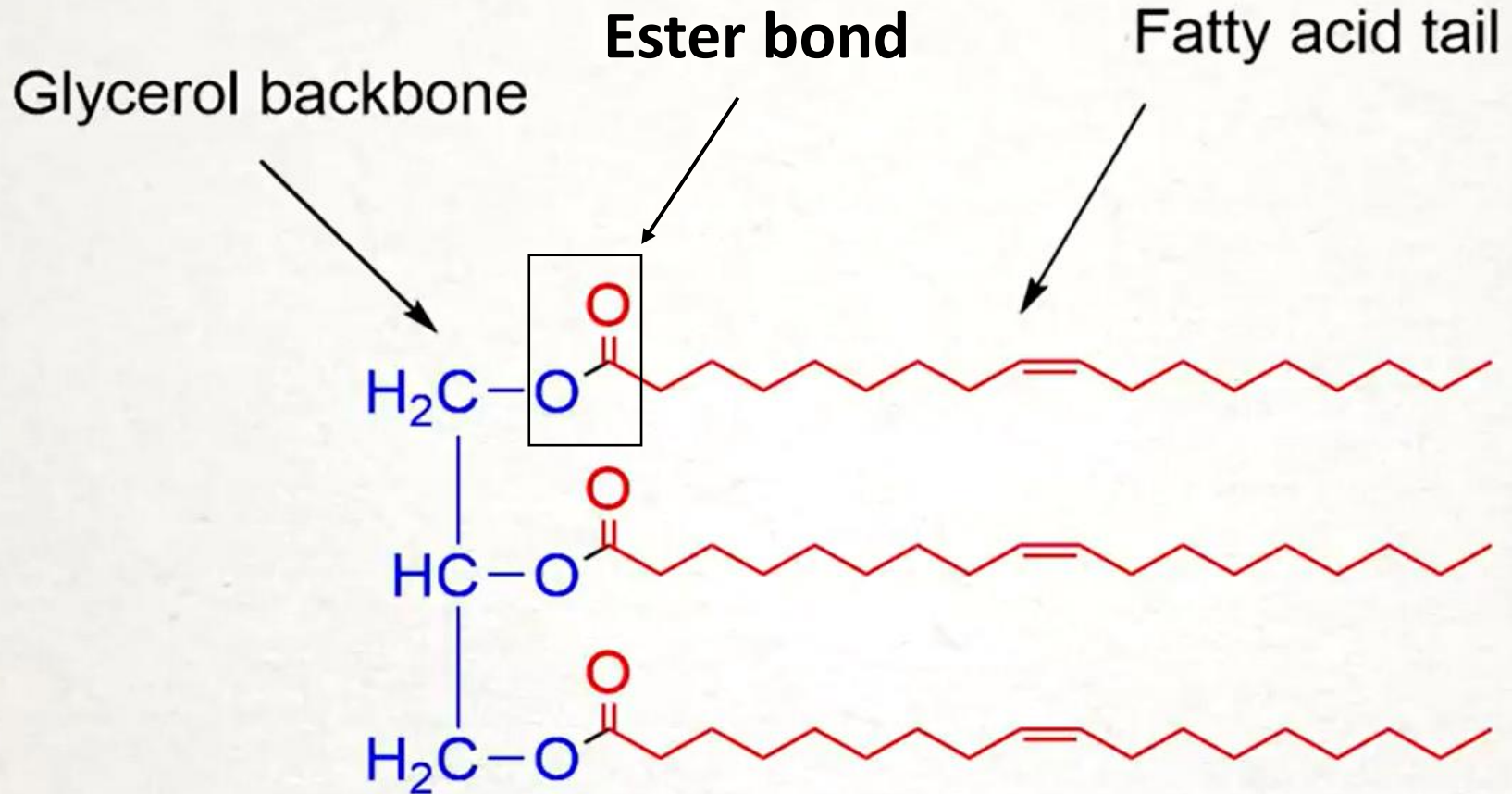
A triglyceride molecule can be formed from any combination of fatty acids.

تطبيقات علي الزيوت والدهون

Esterification : الأسترة

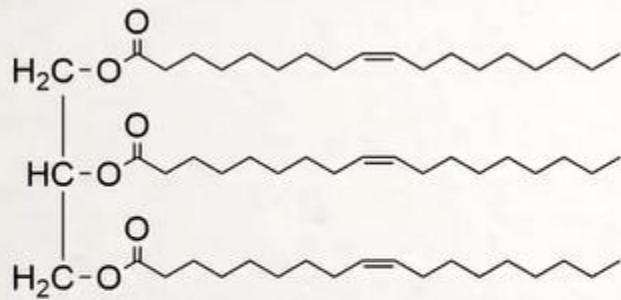


دهن او زيت

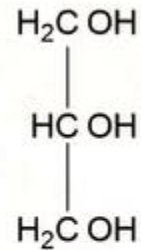


Glycerol Trioleate
(Major Triglyceride in Olive Oil)

Saponification reaction : تفاعل التصبن

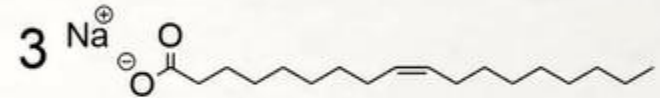


Glycerol Trioleate
(Major Triglyceride in Olive Oil)

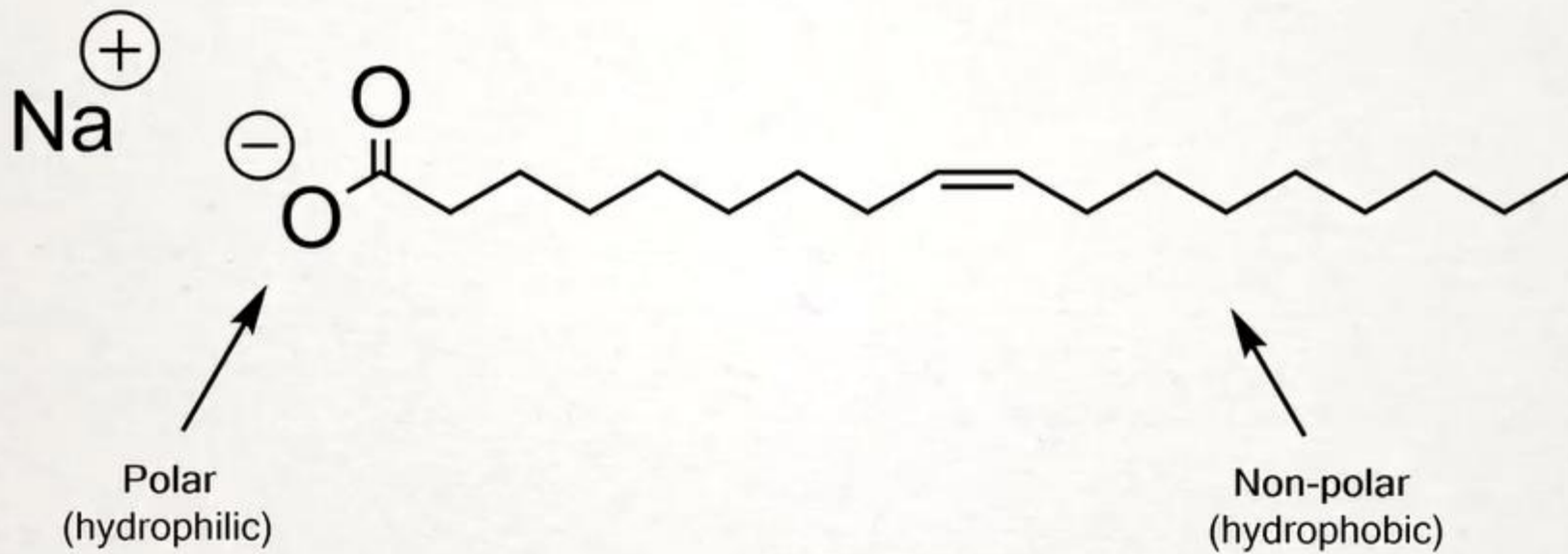


Glycerol

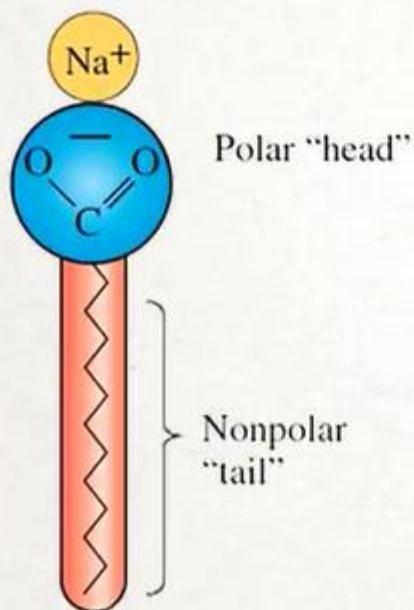
+



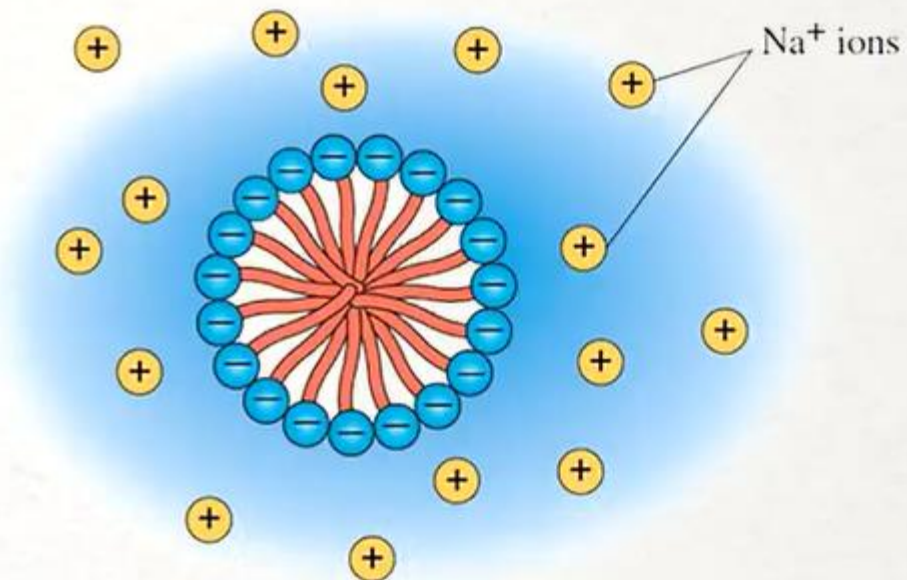
Sodium Oleate



(a) A soap



(b) Cross section of a soap micelle in water



Images from: Organic Chemistry By William Brown

Soap micelle with "dissolved" grease

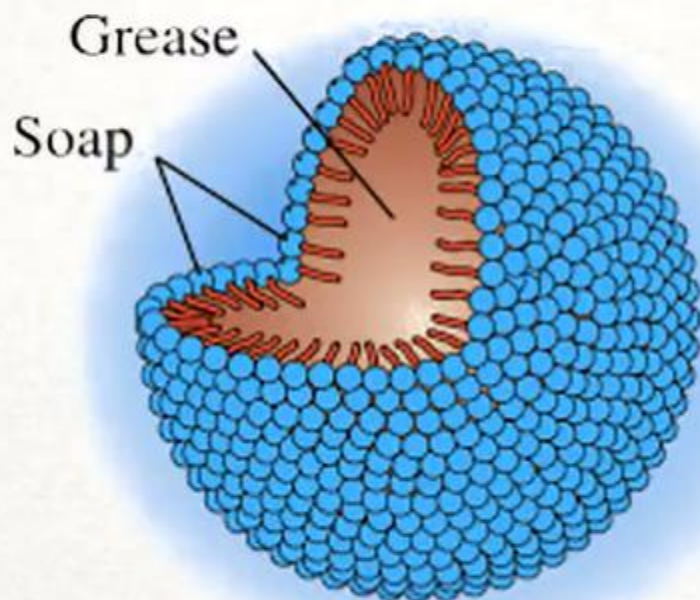
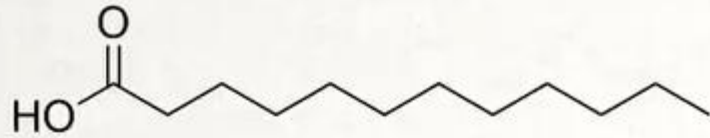


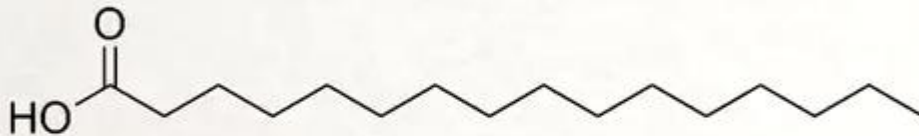
Image from: Organic Chemistry By William Brown



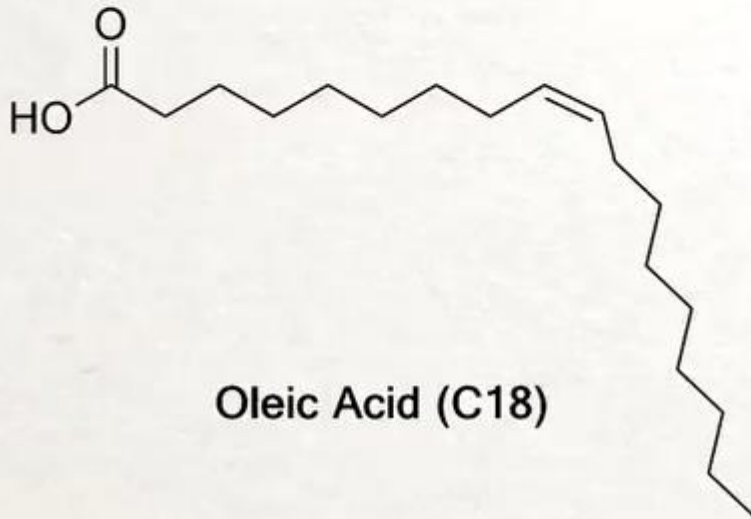
Depending on the base that is used and the source of triglycerides, the final soap can have very different Properties.



Lauric Acid (C12)



Palmitic Acid (C16)



Oleic Acid (C18)

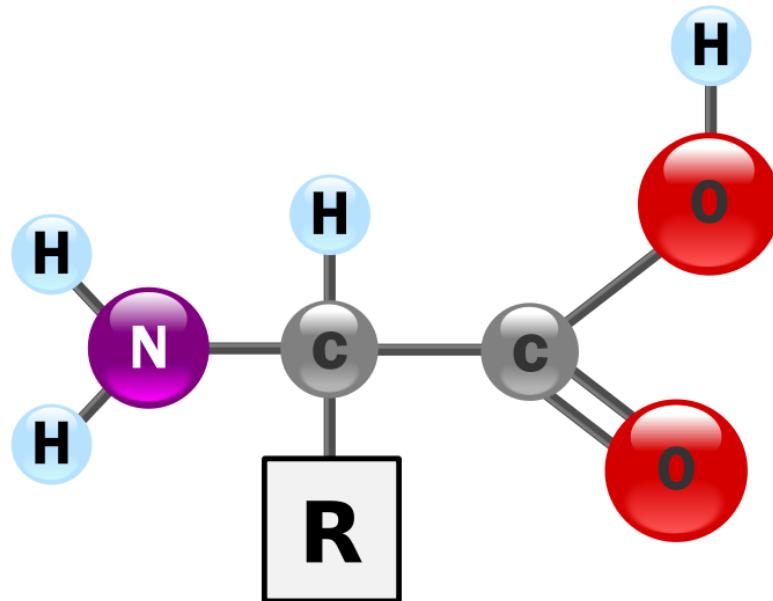
Fatty acid

The most important characteristic is the chain length

Soap with long chain fatty acid is more harder and less soluble in water

الأحماض الأمينية

Amino Acids



الأحماض الأمينية Amino acid:

هي لبنات البناء الرئيسية لبناء البروتين والبيبتيد. فالأحماض الأمينية هي مجموعة من المركبات العضوية متكونة من مجموعة أمين (NH_2) على الأقل مرتبطة مع مجموعة كربوكسيل (COOH).

ينتج التمثيل الغذائي في جسم الإنسان عدداً كبيراً من الأحماض الأمينية المختلفة - وجميعها يتبع التقسيم المذكور أعلاه من جهة تكوينها من طرف أميني وطرف كربوكسيلي. ولكن توجد 10 أحماض أمينية لا يستطيع جسم الإنسان تصنيعها ولا بد من أن يتناولها الشخص من غذائه؛ تلك العشرة أحماض أمينية الأساسية تسمى الأحماض الأمينية الضرورية.

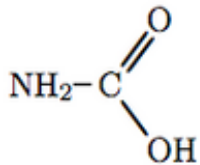
لكي يقوم الجسم بإنتاج ما يحتاجه من أحماض أمينية فهو يقوم بهضم الغذاء - وهنا على الأخص هضم البروتينات - فيحلل البروتين إلى أجزائه الصغرى وهي أحماض أمينية. عشرة أحماض أمينية أساسية مهمة جدا (لا يمكن للجسم البشري أن يصنعها بنفسه) والباقي غير أساسية (يمكن الجسم صنعها داخل الجسم البشري، بشرط التغذية السليمة). على الرغم من قدرة الجسم على تصنيع الأحماض الأمينية غير الأساسية، إلا أنه يحتاج الأحماض الأمينية الضرورية لكي يكون سليما معافيا. توجد ال 10 أحماض أمينية الضرورية في العديد من المواد الغذائية : في اللحوم والأسماك والبيض والحليب والبقوليات. وعادة لا يحدث خلل في الناس لأن غذاء الإنسان متنوع ويحمل في مجموعه الأحماض الأمينية الضرورية، وهي متنوعة وفي المتناول. كما يمكن الحصول على الأحماض الأمينية الضرورية إذا تم اتباع نظام نباتي كامل بشكل مناسب.

تُرقم ذرات الكربون عادة بالأحرف الإغريقية، وتنتمي الحموض الأمينية المكونة للبروتينات إلى فئة ألفا α -Amino Acids وذلك لأن جذري الأمين والهيدروكسيل يرتبطان بذرة الكربون الأولى في السلسلة. وتوجد كذلك حموض أمينية أحيائية من فئة بيتا مثل البيتا-ألانين (بالإنجليزية: β -Alanine) وأخرى من فئة غاما مثل حمض الغاما-أمينوبوتيريك (بالإنجليزية: γ -Aminobutyric acid) أو بالإنجليزية: (GABA). ورغم وجود عدد كبير من الحموض الألفا-الأمينية في الطبيعة إلا أن السلاسل البروتينية لا تحتوي سوى 20 نوعاً منها فقط. وتضطلع الحموض الأمينية بمهام أخرى كلعبة دور نواقل عصبية ومواد أولية لبعض الهرمونات، كما تتكون جزيئات المناعة منها أو كمصدر للطاقة في حالات قصوى. وتتوفر أيضاً مجموعة من الحموض الأمينية المصنعة كيميائياً ولها عدة استعمالات في مجال الصناعة الكيميائية والصيدلانية والغذائية. إذا تنوع غذاء الإنسان من لحوم وأسماك وبيض وحليب وخضروات وفاكهة يضمن حصوله على كل المواد الغذائية الضرورية لجسمه وسلامة صحته.

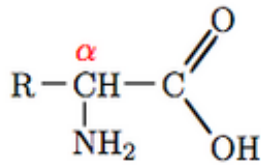
الحمض الأميني هو أحد مركبات عضوية تحمل نوعين من الجذور الكيميائية، وهي طرف قاعدي أميني (نشادري) وطرف حمضي كربوكسيل متحدتين مع ذرة كربون مرتبطة بدورها ببقية عضوية جانبية Side chain R تكون مختلفة من حمض أميني إلى آخر. تُعتبر الأحماض الأمينية وحدات التركيب الأساسي للبروتينات في الكائنات الحية، فهي تكون العضلات والأنسجة والأعضاء والجلد، وتدخل في تركيب الهرمونات والإنزيمات، وكذلك في تركيب خلايا المناعة.

البنية الكيميائية العامة

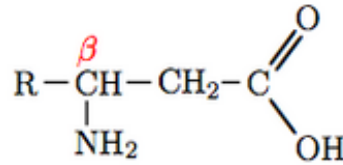
يعتبر هيدروكسي كرب أميد بالإنجليزية: (Hydroxycarbamide) الحمض الأميني الأبسط من حيث التركيب فهو متكون من جذر أميني متصل مباشرة بكاربون جذر الهيدروكسيل . COOH وهذا المركب غير أحيائي. أما في بقية الأحماض الأمينية فتدخل ذرة أو أكثر من الكربون بين هذين الجذرين. ويحدد موقع الأمين في السلسلة الكربونية الفئة (أحمر : ألفا، بيتا، جاما) التي ينتمي إليها الحمض الأميني كما يلي:



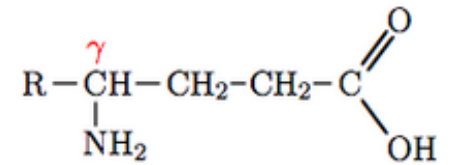
هيدروكسيكارباميد



حمض ألفا-أميني



حمض بيتا-أميني



حمض جاما-أميني

حموض ألفا-أمينية

يتصل جذر الأمين بالكربون رقم 2 بعد كربون جذر الهيدروكسيل ويرقم بألفا

Alpha

يسمى المركب بالحمض 2-أمينوإيثانويك Aminoethanoic acid، أو ما يعرف

بالجلاليسين Glycine، أبسط الحموض الأمينية لدى الكائنات الحية. أما بقية

الأحماض الألفا-أمينية فلها نفس البنية مع اختلاف في السلسلة الجانبية R، فعوضا

عن ذرة الهيدروجين المرتبطة بالكربون ألفا في الجاليسين، تتخذ أنواع مختلفة،

على سبيل المثال، جذر الميثيل Methyl في حالة الألانين Alanine أو جذر

مختلف الحلقة Heterocyclic بالنسبة للتريبتوفان Tryptophan. والدور

الأساسي للأحماض الألفا-أمينية هو بناء مختلف البروتينات.

حموض بيتا-أمينية

يرتبط جذر الأمين بالكربون الثالث بداية من كربون جذر الهيدروكسيل beta وأبسط ممثل أحيائي لهذه الفئة هو البيتا-الانين.

حموض جاما-أمينية

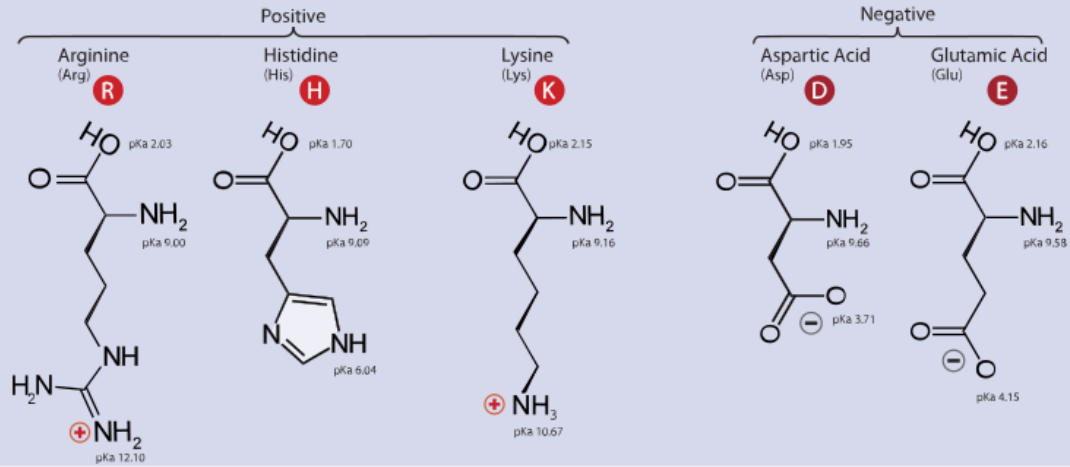
يتحد جذر الأمين بالكربون الرابع بعد كربون جذر الهيدروكسيل gamma، المثال المعروف في هذه الفئة هو حامض الجاما-بيتيريك GABA، وهو ناقل عصبي مثبط.

التمائلية البصرية (التناظر)

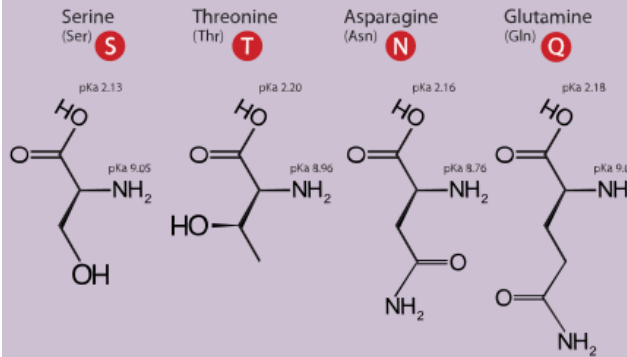
لدى جميع الأحماض الألفا-أمينية، باستثناء الجلايسين، يكون الكربون-ألفا مرتبطاً بجذور مختلفة ومجموعة جانبية R مميزة لذا نقول أنه كيرالي Chiral أو مركز ناشط بصرياً. ونتيجة لهذه الخاصية، فإن كل حمض ألفا-أميني متواجد في الطبيعة على شكل نظيرتين بصريتين Stereoisomers، يمينية Dextrogyre ويرمز لها، في الكيمياء الحيوية، بـ D ، أو يسارية Levogyre ويرمز لها بـ L . معنى ذلك فيزيائياً أنها تقوم بازاحة الضوء المستقطب بزاوية معينة اما باتجاه عقارب الساعة بنسبة للنظير D ، وهو الاتجاه الموجب (+)، أو ضد اتجاه عقارب الساعة بنسبة للنظير L ، وهو الاتجاه السالب (-). وبالنسبة لنظام التسمية R / S ، الأكثر استعمالاً في الكيمياء العضوية، فإن نفس المبدأ يتبع حسب قاعدة "كان إنجولد بريلوج" فـ

$$D == R \text{ و } L == S$$

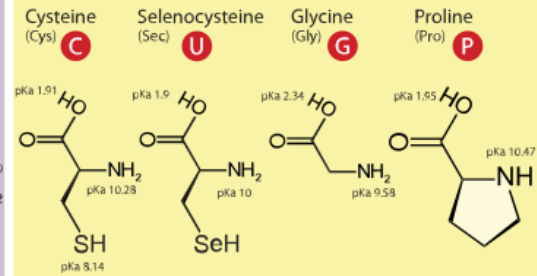
A. Amino Acids with Electrically Charged Side Chains



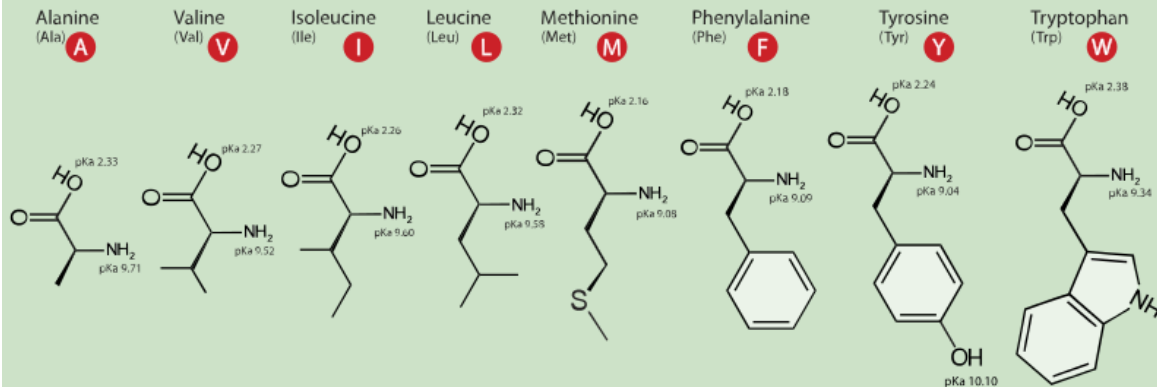
B. Amino Acids with Polar Uncharged Side Chains



C. Special Cases



D. Amino Acids with Hydrophobic Side Chain



تصنيف الأحماض الأمينية

تقسم الأحماض الألفا-أمينية العشرون الموجودة في البروتينات، والمشفرة في الشفرة الوراثية، إلى مجموعات حسب عدد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية والأحيائية :

الطبيعة الكيميائية للسلسلة الجانبية: بما أن المجموعة الجانبية R هي التي تحدد هوية الحمض الأميني، يمكن إذن تقسيم الأحماض الأمينية إلى ذات سلسلة هيدروكاربونية، اما أليفاتية Aliphatic أو أروماتية Aromatic أو مختلفة الحلقة Heterocyclic.

القطبية الكهربائية: تقسم الأحماض الأمينية حسب قطبيتها الكهربائية، وذلك حسب حالة التآين، إلى قطبية Polar سالبة أو موجبة الشحنة أو غير قطبية Nonpolar عديمة الشحنة. تحدد هذه الخاصية المهمة قابلية الأحماض الأمينية للانحلال في الماء، فتكون الأحماض الأمينية ذات المجموعات الجانبية R القطبية متجاذبة مع الماء Hydrophilic، وهي عادة ما تكون على الجزء الخارجي للبروتينات. بينما الأحماض الأمينية ذات السلاسل الجانبية غير القطبية، وغير المتجاذبة مع الماء Hydrophobic، تميل إلى التجمع للداخل.

القاعدية الحمضية :

السلسلة الجانبية R من الممكن أن تكون قاعدية، مثل حمض الليسين Lysine أو الأرجنين Arginine وهو شديد القاعدية، أو حمضية، مثل الجلوتاميك Glutamic acid والأسبارتيت Aspartic acid، أو متعادلة مثل الجليسين والليوسين Leucine. وعادة ما تكون الأحماض الأمينية ذات المجاميع الجانبية القاعدية والحمضية قطبية جداً وهي توجد بصورة كبيرة على سطح البروتينات المماس للماء.

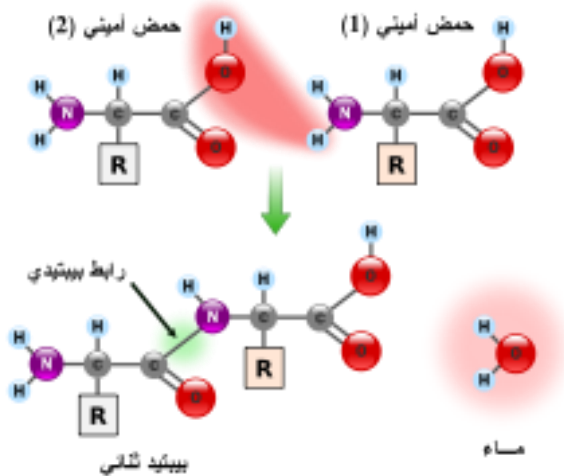
يمكن أيضاً أن نقسم الأحماض الأمينية حسب أهميتها الغذائية وتوفرها الأحيائي إلى :
أحماض أمينية ضرورية Essential لا يصنعها الجسم، ويجب تناولها في الغذاء. مثال، الليوسين والليسين.

أحماض أمينية شبه أساسية Semi-essential يستطيع الجسم تخليقها ولكن ليس بكميات كافية، خاصة في مرحلة النمو؛ ويحبذ أن تتوفر في الغذاء. مثال: الأرجنين والهستيدين. Histidine.
أحماض أمينية غير أساسية Nonessential متوفرة في الجسم السليم بكميات دائمة، ويمكن للجسم تصنيعها، ولا تستلزم حضورها في الغذاء. مثال، الجليسين والبرولين. Proline.

الخواص الكيميائية العامة

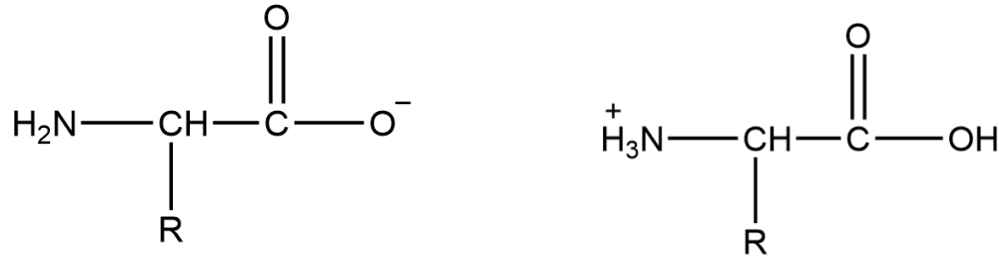
تكون الرابطة البيبتيدية

الروابط البيبتيدية : وهي الروابط التي تتشكل بين جزيئين عندما تتفاعل مجموعة الكربوكسيل للجزيئة الأولى مع مجموعة الأمينو للجزيئة الثانية محررة جزيئة الماء H_2O ويدعى هذا التفاعل بالتآلف الجاف وكذلك يسمى (تفاعل التكثيف) ويحدث بين الأحماض الأمينية. إن الرابطه الناتجة من هذا التفاعل وهي $CO-NH$ تسمى الرابطة البيبتيدية وتدعى الجزيئة الناتجة بالأميد، والأميدات مركبات عضوية تحتوي مجموعة وظيفية تدعى الاميد وهي عبارة عن مجموعة كربونيل متصلة بمجموعة أمين.



التفاعلات الكيميائية

1- الخواص الأيونية للحوامض الأمينية: بالنظر لاحتواء الحوامض الأمينية على مجموعتين الأمين والكاربوكسيل لذا فإنها تعتبر ثنائية القطب أي تعمل كحامض أو كقاعدة وتسمى امفوتيرية أي تفقد وتكتسب بروتون لذلك تكون على صورة ما يسمى بالأيون المزدوج وهو أيون ناتج عن منح مجموعة الكربوكسيل بروتونها لمجموعة الأمين لهذا فإنها إذا وضعت في محاليل حامضية قوية $\text{PH} = 1$ تتقبل بروتون وت شحن (+) وإذا وضعت في محاليل قاعدية قوية تفقد بروتون وت شحن (-) اما في نقطة التعادل الكهربائي هي النقطة التي تتساوى فيها عدد (+) مع (-) وتكون PH معينة لكل حامض أميني.



2- نزع الكربوكسيل تجرد الحامض الأميني من مجموعة الكربوكسيل Decarboxylation عند تجريد المجموعة الكربوكسيلية من الحوامض الأمينية فإنها تتحول إلى الأمينات الأولية وذلك بمساعدة الأنزيمات من نوع Decarboxylation

3- نزع الأمين تجريد المجموعة الأمينية بالإنجليزية: (Deamination) عند تجريد الحوامض الأمينية من مجموعة الأمين تتحول إلى حوامض كربوكسيلية وأمونيا والحوامض الكربوكسيلية تتمثل في الجسم إلى مركبات تستفيد منها الخلية أما الامونيا فإنها تطرح في البول على شكل يوريا بواسطة دورة تسمى بدورة اليوريا والتي تحدث في الكبد وذلك بتخليص الجسم من النتروجين أو من الامونيا السامة

4 - نقل الأمين تفاعل نقل مجموعة الأمين (بالإنجليزية: Transmination) ويتم في هذا التفاعل انتزاع مجموعة الأمين بواسطة الاكسدة ونقلها من مركب إلى آخر من المركبات المتفاعلة، يتم هذا التفاعل بمساعدة انزيمات (Transaminase) حيث تتحول الحوامض الأمينية إلى حوامض كيتونية والتي بدورها تتحول إلى مشتقات كاربوهيدراتية تستفيد منها الخلية

5- نترزة التفاعل مع حامض النتروز يستعمل هذا التفاعل لغرض قياس كمية الحامض الاميني في محلول معين حيث يتفاعل حامض النتروز مع الحامض الاميني محرراً النتروجين الذي يكمل جمعه وحساب حجمه يمكن تصنيف كمية الحامض الاميني

6- التفاعل: (بالإنجليزية: Nihydrin: Nihydrin) مادة مؤكسدة قوية تتفاعل مع الحوامض الأمينية لتعطي مركب أزرق اللون يعتمد هذا التفاعل على وجود مجموعتي الأمين والكاربوكسيل بشكل حر وهذا التفاعل يكون حساساً للكشف عن مركبات قليلة من الحوامض الامينية

7- تفاعل سانكر (بالإنجليزية: Sanger) يستعمل هذا التفاعل لتشخيص الحامض الأميني الموجود في بداية السلسلة الببتيدية (النهاية النتروجينية) يستعمل كاشف (2,4- Dinitro fluoro Benzen) D.VFB حيث يتفاعل هذا المركب مع الحامض الأميني الأول في النهاية النتروجينية من السلسلة الببتيدية مكوناً مركب أصفر اللون حيث يشخص الحامض الأميني المرتبط به بواسطة Chromatogralply في هذا التفاعل تتحرر الأحماض الامينية من السلسلة الببتيدية بشكل حر ويعتبر هذا التفاعل مدمراً للسلسلة الببتيدية وذلك بتحرير الحوامض الأمينية بشكل حر.

8- تفاعل إيدمان (بالإنجليزية: Edman reaction) يستعمل هذا التفاعل لمعرفة تتابع (Sequence) في السلسلة الببتيدية ويعتبر هذا التفاعل مهماً لأنه يحطم السلسلة الببتيدية ويمكن تكراره مع السلسلة الناتجة لحد عشرين حامض أميني أو أكثر يستعمل في هذا التفاعل الكاشف Phenyl iso thioCyngtac.

الخواص العامة للأحماض الأمينية

كربونات ثنائية القطب الحوامض الأمينية مركبات مشابهة للأملاح مثل الأملاح كلها مركبات صلبة ذات درجة انصهار عالية لدرجة انها تحترق بصورة عامة قبل تحولها إلى الحالة المنصهرة انها مركبات غير ذائبة في المذيبات الغير المستقطبة وتذوب في الماء.

المراجع

- مقدمات في كيمياء الحياة، ترجمة الدكتور أحمد سلمان الجنابي.
- أسس الكيمياء العامة والعضوية والحياتية/ تأليف جون ر. هرار ترجمة الدكتور عبد ناجي
- هربت ما يسليش/ تأليف هوارد بنجامكين/ جاكوب شارفكين
- هابر "الكيمياء الحيوية" ترجمة وأشرف أ.د. رويدة أبو سمرة د. نزار حمود / د. عماد أبو علي .

Maitland J Jr (1998). Organic Chemistry. W W Norton & Co Inc (Np). p. 139. ISBN 978-0-393-97378-5.

Stryer L, Berg JM, Tymoczko JL (2007). Biochemistry (6th ed.). San Francisco: W.H. Freeman. ISBN 978-0-7167-8724-2.