كيمياء الشحميات

الشحميات (الليبيدات) هي مركبات طبيعية غير متجانسة، تتوافق على خصائصها الفيزيائية أكثر من توافقها على الخصائص الكيميائية، قابلة للانحلال في المذيبات العضوية(كالبنزين، والكلوروفورم، والكحول الإتيلي والكحول الميتيلي والأسيتون). وهي إما صعبة الانحلال في الماء أو غير قابلة للانحلال فيه، وعليه فإن نقل الشحوم داخل جسم الكائن الحي يتم من خلال اتحادها مع البروتينات وتكوين ما يعرف بالبروتينات الشحمية (lipoprotines).

تعطي صفات الانحلال سابقة الذكر المميزات العامة لهذه المجموعة من المركبات العضوية.

تدخل الليبيدات في تركيب نسج الإنسان والحيوان والنبات، وتوجد إما على هيئة شحوم بروتوبلاسمية (مواد دسمة تدخل في تركيب بروتوبلاسما الخلية)، أو على هيئة شحوم احتياطية (نسيج تحت جلدي، نسيج الكليتين، نسيج القلب، نسيج الجهاز الهضمي، نسيج العينين . . .الخ)

وتشتمل الشحميات على الدهون (الدسم) والزيوت والشموع وكذلك الستيروئيدات والكاروتينات و الفوسفوليبيدات والدهون البروتينية والدهون السكرية .

ومن جهة ثانية يمكن تصنيف الدهون على أساس التركيب الكيميائي (مراعاة المواصفات العامة من خلال تركيبها الكيميائي والهدم إلى مركبات وسطية) إلى:

أولا: الشحوم البسيطة: الشحوم الثلاثية (الدهون والزيوت)، الشموع.

ثانيا: الشحوم المعقدة: الفوسفوليبيدات، والليبيدات السكرية.

ثالثا: الستيروئيدات والكاروتينات.

* تؤدي الليبيدات من الناحية البيولوجية عددا كبيرا من الوظائف نذكر منها:

١- تعد الدهون من خلال أكسدتها مصدرا من مصادر الطاقة الأساسية لعضوية الكائن الحي (حرق اغ من الشحوم يعطى٩،٣كيلو كالوري)، مع العلم أن ما

يقارب من ٢٠%من وزن جسم الإنسان يتكون من ليبيدات. يبين الجدول التالي مخزون الطاقة في الأنسجة الدهنية، في الكبد وبلازما الدم عند شخص وزنه ٥٠كغ، وحاجة الشخص من الطاقة يوميا مقدرة بالكيلو كالوري (مقدار الدهون ٤، ٦كغ).

٢- تناول الدهون بكميات معتدلة أمر ضروري، لأن الدهون تقوم بدور حيوي في حل مجموعة من الفيتامينات القابلة للذوبان بالدهون : D,A,K.E

٣- تعتبر بعض الدهون ضرورية للكائن الحي، كالحموض الدسمة غير المشبعة ESSENTIAL FATTY ACIDES فهي تحقق مجموعة من الوظائف الحيوية.

٤- تساعد الطبقة الشحمية التي تقع تحت الجلد في الحفاظ على نعومة الجلد وطراوته (استيرات الكولسترول) وكذلك تقي الجسم من البرودة والصدمات. وفيما يتعلق بالحيوانات التي تعش ضمن بيئة باردة (كالحيتان مثلا) فإن النسيج الشحمي تحت الجلدي له دور فعال في مقاومة ظروف البيئة الباردة.

والنسج الدهنية لكل من الكليتين والعينين والمفاصل لها وظيفة هامة تكمن في الوقاية من الصدمات. تبدأ عملية نمو الأنسجة الدهنية خلال فترة النمو الجنيني، ونسبة المواد الدهنية عند حديثي الولادة ترتبط بنوعية الكائن الحي فقد لوحظ أن الانسان يملك نسبة عليا من هذه المواد، في حين تمتلك الخنازير، والفئران النسبة الدنيا (نسبة مئوية من وزن الجسم).

٥-تكوّن الدهون مع البروتينات معقدات يطلق عليها اسم الليبيدات البروتينية والتي تدخل في جدران الميتاكوندريا، والأغشية الخلوية، وبلاسما الدم. الوظيفة الأساسية لهذه المادة هي نقل المواد الدهنية ضمن جسم الكائن الحي.

٦-يمثل الكولسترول عامل أساسي في تكوين أملاح الصفراء والهرمونات الجنسية وهرمونات قشرة الأدرنالين وطلائع الفتامين (D).

7-تدخل الدهون أيضا في تركيب الخلايا العصبيه، مثل السفنغوفوسفاتدات...الخ.

لنتعرف أولا على الحموض الدهنية

الاحماض الدهنية : FATTYACIDS

توجد الأحماض الدهنية ضمن جسم الكائن الحي إما على هيئة حرة أو مرتبطة (الرابطة الاستيرية والببتيدية) .

الشكل الاسترى يلاحظ في غالبية التراكب للمواد الليبيدية كما في الشحوم المتعادلة (NEUTRAL FATS) والشكل الببتيى والاسترى يكثر وجودها في الليبيدات المعتدلة كما في السيراميدات).

من مميزات الأحماض الدهنية أنها أحادية الكاربوكسيل وذات سلسلة كربونية غير متفرعه وتملك عددا زوجيا من ذرات الكربون (مع احتمال وجود بعض الشواذ).

بعض هذه الأحماض مشبع وبعضها الآخر غر مشبع.

الأحماض الدهنية المشبعة

يعبر عنها بالتركيب البنائي التالي $CNH_{2N+1}COOH$

الأحماض الدهنية غير المشبعة

يعبر عنها بالتركيب البنائي $CNH_{2N-1}COOH$.

وبالإضافة إلى الأحماض الدهنية غير المشبعة المحتوية على رابطة مضاعفة واحدة يوجد بالطبيعة بعض الأحماض المحتوية على أكثر من رابطة مضاعفة واحدة.

كل من حمض الخل، البروبيونيك والبوتريك تمثل الأحماض الدهنية المحتوية على سلسلة كربونية قصيرة ولها دور هام جدا في عمليات الاستقلاب الحيوي. في حين تتواجد الأحماض المشبعة المحتوية على ١٤، ١٦، و١٨ذره كربون لدى أجنة الحيوانات الرضيعة. بالاضافة إلى هذه الأحماض تحتوي الزبدة على الكابروئيك، الكابريك، واللوريك. هذا وقد بلغت نسبة الحمض المشبع بالميتيك ٢٤% من مجمل الأحماض الدهنية الداخلة في تكوين الدهون المتعادلة عند الإنسان.

والأحماض الدهنية ذات السلسلة الكربونية القصيرة تتمتع بقدرة الامتزاج بالماء، وتنعدم هذه القدرة ابتداء من حمض الكابربليك الأحماض المحتوية على أقل من عشر ذرات من الكربون تعد سائلة في درجة الحرارة العادية (الكابريك درجة ذوبانه +١٠م).

مع زيادة عدد ذرات الكربون تزداد درجة الصلابة الحمض ويصبح غير قابل للذوبان في درجة الحرارة العادية. مع زيادة طول السلسلة الكربونية ترتفع درجات الذوبان والغليان لهذه الأحماض.

من المميزات الأساسية لهذه الأحماض أنها غير أساسية NONESSENATIAL FATTYACIDS ولا تقبل إضافة اليود والنيكل والهيدروجين.

الجدول (٦-٣)

Symbol	Common Name	Systematic Name	Structure	mp(C)
Saturated fatty acids				
12:0	Lauric acid	Dodecanoic	CH3(CH2)10COOH	44.2
14:0	Myristic acid	Tetradecanoic	CH3(CH2)12COOH	52
16:0	Palmitic acid	Hexadwcanoic acid	CH3(CH2)14CO	63.1
18:0	Stearic acid	Octadecanoic acid	CH3(CH2)16COOH	69.6
20:0	Arachidic acid	Eicosanoic acid	CH3(CH2)18COOH	75.4
22:0	Behenic acid	Docosanoic acid	CH3(CH2)20COOH	81
24:0	Lignoceric acid	Tetracosanoic acid	CH3(CH2)22COOH	84.2
Unsaturated fatty acids(all double bonds are cis)				
16:1	Palmitoleic acid	9-Hexadecenoic acid	CH3(CH2)5CH=CH(CH2)7 COOH	-0.5
18:1	Oleic acid	Octadecenoic acid	CH3(CH2)7CH=CH(CH2)7 COOH	13.4
18:2	Linoleic acid	9,12-Octadecadienoic acid	CH3(CH2)4 (CH=CHCH2)3(CH2)6 COOH	-9
18:3	*a*-Linolenic acid	9,12,15-Octadecatrienoic	CH3(CH2)5CH=CH(CH2)7 COOH	-17
18:3	*γ*-Linolenic acid	6,9,12- Octadecatrienoic acid	CH3(CH2)4 (CH=CHCH2)3(CH2)3 COOH	
20:4	Arachidonic acid	5,8,11,1٦Eicosatetraenoic acid	CH3(CH2)4 (CH=CHCH2)4(CH2)2 COOH	-49.5
20:5	EPA	5,8,11,14,17- Eicosapentanoic acid	CH3CH2 (CH=CHCH2)5(CH2)2 COOH	-54
24:1	Nervonic acid	15-Tetracosenoic acid	CH3(CH2)7 CH=CH(CH2)13COOH	39

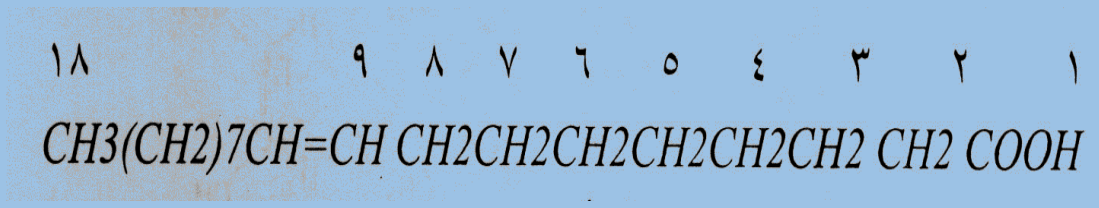
أما أهم الأحماض الدهنية غير المشبعة والمحتوية على رابطة مضاعفة واحدة والداخلة في تركيب الليبيدات هي: البالميتوليليك وحمض الزيت.

يشكل حمض الزيت وحده ما يقارب من ٤٨% من مجمل الحموض الأمنية الداخلة في تركيب الدهون المتعادلة عند الإنسان.

بعض هذه الأحماض يحتوي على أكثر من رابطة مضاعفة، فاللينوليك مثلا يحتوي إلى رابطتين، ويحتوي حمض اللينولينيك على ثلاث روابط مضاعفة وحمض الأراشيدونيك على أربع روابط مضاعفة.

من الصفات الأساسية لهذه الأحماض أنها قابلة لإضافة اليود والهيدروجين وبعضها ضروري لجسم الكائن ESSENTIAL FATTY ACIDS.

- بداية ترقيم ذرات الكربون للأحماض الدهنية يبدأ من مجموعة الكربوكسيل، حيث تأخذ الرقم واحد، وذرة الكربون المجاورة لمجموعة الكربوكسيل تأخذ الرقم اثنين ويطلق عليها بالكيمياء الحيوية التعبير ألفا(@) والذرة المجاورة تأخذ الرقم ثلاثة وتعرف باسم بيتا (B). وهكذا حتى ذرة الكربون رقم ١٨، كما هو وارد بالسبة لحمض الأوليبك:



يمثل الحمض الدسم بكتابة عدد ذرات الكربون متبوعة بنقطة في الحموض الدسمة المشبعة، أما في الحموض الدسمة غير المشبعة فيمثل بكتابة عدد ذرات الكربون متبوع بنقطتين ثم نكتب بعدها عدد الروابط غير المشبعة وبعدها فاصلة منقوطة ومن ثم نكتب أرقام ذرات الكربون التي تبدأ عندها الروابط غير المشبعة ونفصل بينها بنقط.

مثال : حمض الزيت (حمض الأوليئيك)

صيغته $CH_3(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$

18:1;9 أو ١٨ : ١ ; ٩

نظام الترقيم أوميغا: تخص تسمية الحموض الدسمة غير المشبعة تعتمد على موضع الرابطة المضاعفة من كربون متيل لـCH3 الطرفي.

وبالتالي لدينا الحموض الدسمة أوميغا ٦، و٣ وهما بالترتيب حمض اللينوليئيك، وحمض اللينولينيك وغيرهم.

وان وجود الرابطة المضاعفة الواحدة في الأحماض الدهنية يعطيها خاصة التماكب الهندسي (إمكانية الدوران حول هذه الرابطة). ومن هذا التماكب يوجد نوعان :

الأول ويطلق عليه اسم Cis (مقرون) كما في حالة حمض الماليك Maleic.A الذي تكون فيه الشطران في نفس الجهة بالنسبة للرابطة المضاعفة، مثل حمض الزيت (Oleic.A).

والثاني يطلق عليه اسم Trans (المفروق) كما هو الحال في حالة حمض الفيوماريك Fumaric.A، حيث تكون الشطران باتجاهين متعاكسين من الرابطة المضاعفة مثل حمض الزيتون (Elaidic.A)

غالبية الأحماض الدهنية الطبيعية تحتوي على التماكب من النوع المقرون (سيز).

توجد الأحماض الدهنية غير المشبعة في الطبيعة بالحالة السائلة ويزداد ذوبانها بالمذيبات اللاقطبية. نقاط انصهار هذه الأحماض منخفضة فيما لو قورنت مع الحموض الدسمة المشبعة.

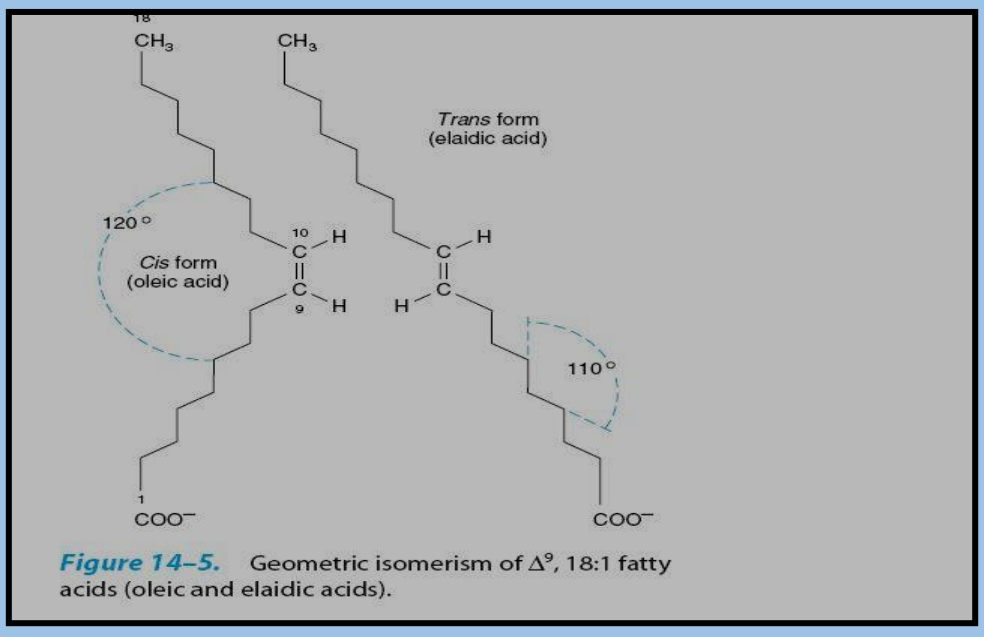


Figure 14–5. Geometric isomerism of Δ^9, 18:1 fatty acids (oleic and elaidic acids).

من أهم الحموض الدسمة المشبعة:

حمض الميرستيك Myristic (حمض جوزة الطيب): ١٤ذرة كربون.

حمض النخيل Palmitic (البالمتيك): ١٦ ذرة كربون.

حمض الشمع Stearic (الستياريك): ١٨ذرة كربون

من الحموض الدسمة غير المشبعة:

أ-الحموض الدسمة أحادية الاشباع: معظمها من النوع مقرون:

حمض الأوليك (حمض الزيت Oleic): 18:1:9 مقرون

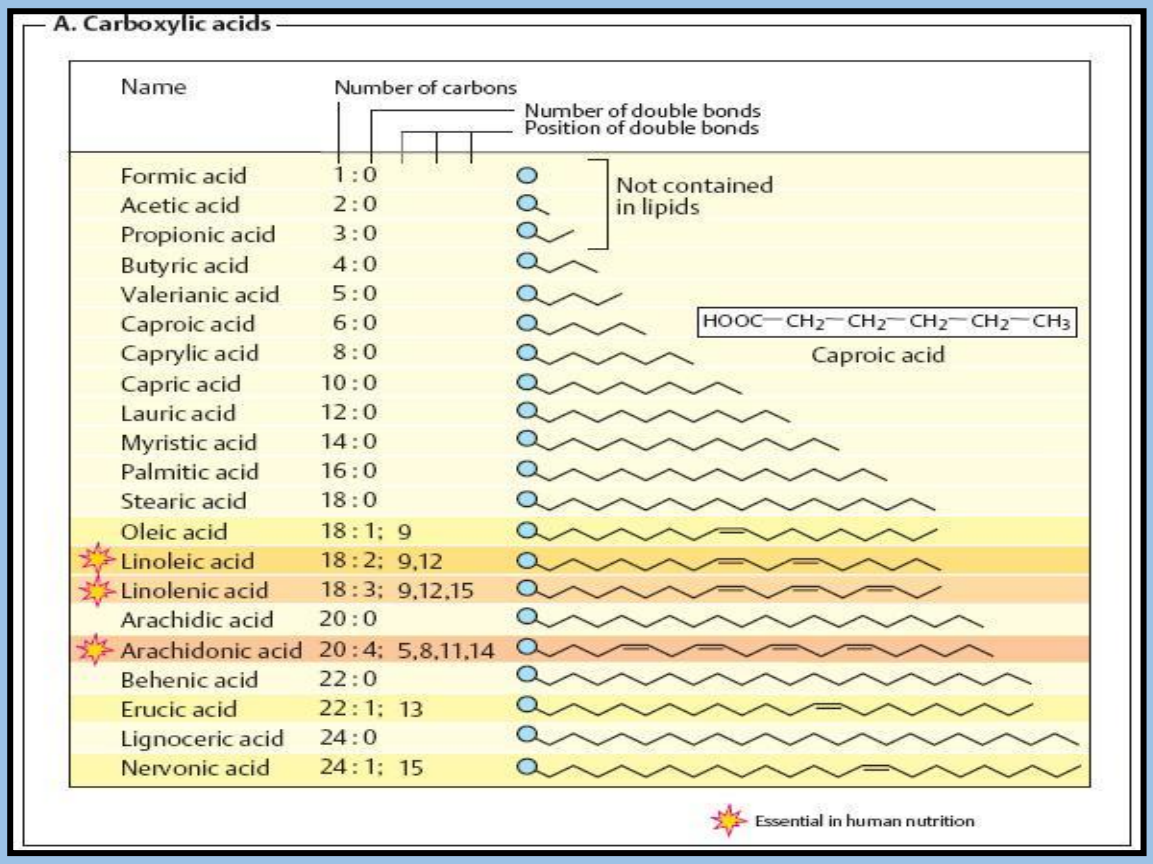
حمض الإلايديك (حمض الزيتونElaidic) : 18:1:9 مفروق

ب-الحموض الدسمة عديدة الاشباع (الضرورية):

حمض اللينوليئيك(حمض زيت الكتان Linoleic): 18:2;9.12

حمض اللينولينيك(حمض بذر الكتان Linolenic): 18:3;9.12.15

حمض الأراشيدونيك (حمض الفستق السوداني Arachidonic): 20:4;5.8.11.14



الشحوم البسيطة:

الشموع : waxes

هي استرات لمركبات كحولية عالية (السيتيل C6H33OH والسيريل C26H53OH والمونتانول C28H57 OH والميريسيل C30H61 OH مع حموض دسة أحادية الكربوكيل حاوية على سلسلة كربونية طويلة (مثل البالميتيك، وحمض الشمع الخشبي، وحمض السيروتيك، وحمض المونتانيك وحمض الميلسينيك).

والجدول التالي يوضح أهم الكحولات والأحماض الدهنية الداخلة في تركيب الشموع.

الجدول رقم (٦-٤)

١- البالميتيك Palmitic (حمض النخيل) CH3(CH2)4 COOH	١-السيتيل Cetyl CH3(CH2)14CH2OH
٢-لينفوسيربك Lingoceric .A (حمض الشمع الخشبي) CH3(CH2)22 COOH	٢-السيريل Ceryl CH3(CH2)24 CH2 OH
٣-سيروتيك Cerotic.A CH3(CH2)24 COOH	٣-المونتانول Mntanol CH3(CH2)26 CH2OH
٦-مونتا نيك Montanic.A CH3(CH2)28 COOH	٦-الميريسيل Myricil CH3(CH)28 CH2OH
٥-ميليسنيك Melissenic.A CH3(CH2)30COOH	

توجد الشموع في المملكة الحيوانية والنباتية» وتغطي السطح الخارجي للأوراق والثمار وتمنعها من التبلل بالماء وكذلك تغطي عند الحيوانات السطح الخارجي للجلد والشعر.

أهم أنواع هذه الفئة من المركبات ما يعرف بشمع العسل، الذي يتألف من أستر حمض بالميتيك مع كحول الميريسيل. تنصهر معظم الشموع ما بين الدرجة ٣٠والدرجة ٩٠ م.

الشحوم الثلاثية –الدهون والزيوت : Netural Fats

وهي أسترات الحموض الدسمة مع الجليسرين.

تشكل الدهون والزيوت الجزء الأساسي من الوجبات الغذائية ولها مصدران: الأول نباتي، والثاني حيواني.

تعرف باسم الشحوم البسيطة لدى الإنسان والحيوان، أما عند النباتات تعرف باسم الزيوت النباتية، وتشكل حوالي ٢٠% من وزن الإنسان، وتزداد هذه النسبة لتصل إلى ما يقارب ٥٠% عند الخنازير، ضمن ظروف فسيولوجية طبيعية وفي حالات التغذية الجيدة يتمكن الرجل البالغ من تخزين نحو ١٠ كغ على هيئة شحوم متعادلة. هذا المخزون يكفي لتزويد الجسم بما يحتاجه من الطاقة والعمليات الحيوية لمدة أربعين يوما من الجوع الشديد.

في حالات الصيام يبنى حوالي ٨٠% من الادينوزين ثلاثي الفوسفات ATP من خلال مساهمة الدهون المتعادلة (Netural Fats) .

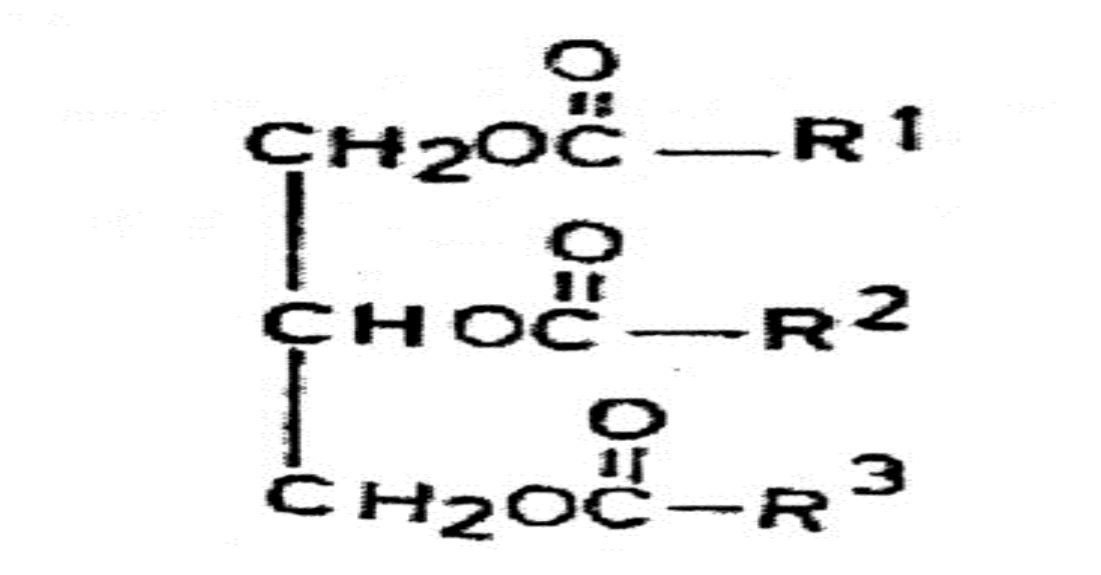
زيادة كمية الدهون المخزنة داخل جسم الكائن الحي تؤدي إلى اضطرابات مرضية نعرض لها في بحث الاستقلاب، علما بأن نسبة ٩٠% من محتويات النسج الدهنية للإنسان هي دهون بسيطة (متعادلة).

الزيوت تعرف بالدهون السائلة وهي تحتوي على كمية كبيرة من الأحماض الدهنية غير المشبعة (حمض اللينوليك واللينولينيك) وتتواجد بشكل أساسي في المملكة النباتية وعند الأسماك.

من أهم الزيوت النباتية: زيت الزيتون، زيت عباد الشمس، زيت الكتان، زيت الذرة، وزيت السلجم.

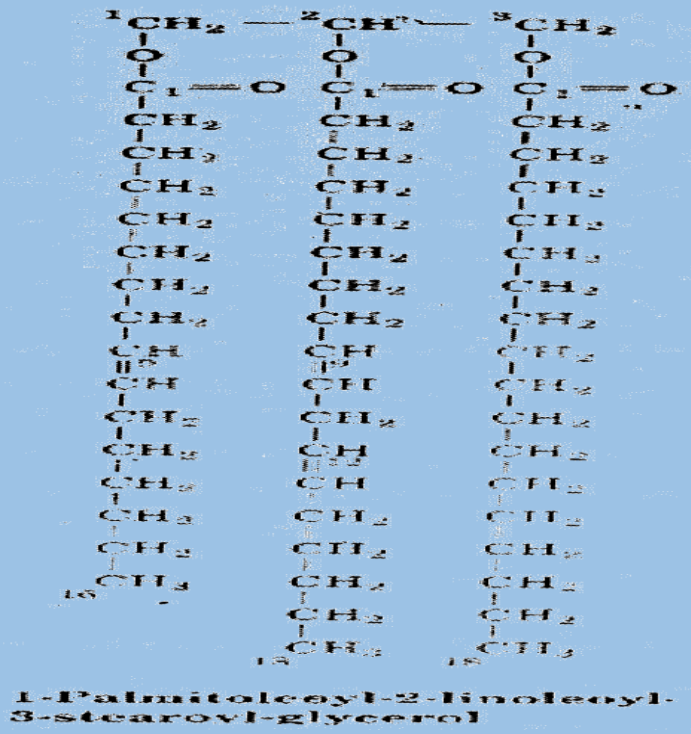
هذا قد لوحظ وجود حمض اللينوليك واللينولينيك عند الطيور والأجنة. يلاحظ لدى أغلب الدهون الطبيعية سترة مجاميع الهيدروكسيل لجليسرين وارتباطها مع أحماض دهنية.

نتيجة لهذا الارتباط يتكون لدينا ما يعرف باسم الجليسريدات (الأحادية، الثنائية، الثلاثية). في الجليسريدات الأحادية **Monoglyceride** تؤستر زمرة هدروكسيل واحدة، بينما في الجليسريدات الثنائية **Diglyceride** والجليسريدات الثلاثية **Triglyceride** تتم أسترة زمرتين أوثلاث زمر هيدروكسيلية.



ومن خلال معرفة نوعية الأحماض الدهنية الداخلة فى تركيب الجليسريدات نتمكن من تحديد هوية الجليسريدات، فهناك جليسريدات متجانسة **homoglyceride**، هناك أيضا جليسردات مختلطة **eteroglyceride**.

فقد نتحدث عن الثلاثي بالميتين (جليسرين مرتبط مع ثلاثي جزيئات من حمض البالميتيك)، وقد نذكر الثلاثى ستيارين (جليسرين مرتبط مع ثلاث جزيئات من حمض السيتاريك).



1-Palmitoleoyl-2-linoleoyl-3-stearoyl-glycerol

الدهون المتعادلة في جسم العضوية تبنى بمساعدة الخلايا الكبدية، والمخازن الدهنية وبالذات عند توفر الامتصاص الكافي من السكريات.

من أجل عملية البناء هذه يحتاج الجسم إلى أحماض الدهنية الحرة، والتي يمكن تأمينها من مصدرين:

الأول: الوجبات الغذائية، حيث ترتبط هذه الأحماض الحرة مع الألبومين وتنقل عبر تيار بلازما الدم إلى أجزاء الجسم المتعددة.

والثاني: من خلال استقلاب الدهون (الدهون المتعادلة) وتحت تأثير الأنزيم (Lipoproteine Lipas).

محتوى الأنسجة الدهنية من الأحماض كان هدف من أهداف الدراسات المهتمة بالدهون واستقلابها. ففي أثناء مراحل التطور الجنيني عند الإنسان لوحظ زيادة في حجم الخلايا الدهنية للأنسجة الدهنية البنية (في منطقة عظام اللوح، منطقة العنق والكلية) وكذلك لوحظ زيادة كبيرة في محتوى الأنسجة من الجليسريدات الثلاثية، الليبيدات الفوسفورية، الكوسترول والبروتين.

من مميزات هذه الأنسجة غنى خلاياها بالسيتوبلاسمإ والميتاكوندريا. عند مقارنة هذه الأنسجة مع الأنسجة الدهنية البيضاء تبين وجود اختلافات في النسبة المئوية للأحماض الدهنية المختلفة الداخلة في تركيب الجليسريدات الثلاثية.

الشحوم المعقدة:

الليبيدات الفوسفورية والسكرية : Phospho and Glycolipids

هاتان المجموعتان من الليبيدات تشتملان على عدد كبير وهام من المركبات الدهنية .

مجموعة الليبيدات الفوسفورية تتكون من: مركب كحولي (جليسرين أو كحول السفنغوزين) وحموض دسمة بالإضافة إلى حمض الفوسفور المرتبط مع أساس آزوتي .

أما الليبيدات السكرية فهي مواد دسمة معقدة يدخل في تركيبها مواد سكرية ولا تحتوي على حمض الفوسفور. ومن أهم أنواعها ما يعرف باسم المواد السيربروزيدية cerebrsides والتي تدخل في تركيب نسج الدماغ.

أما إذا ارتبط السفنغوزين Sphingosines المرتبط أساسا مع الدهون بحمض الفوسفور فإن الناتج يعرف باسم السفنغومايلين Sphingomyeline .

الليبيدات الفوسفورية : Phosphatides

تحتوي هذه المجموعة على المركب الكحولي جليسرين، مجموعتان كحوليتان مع أحماض دهنية ذات سلسلة كربونية طويلة. مجموعة الهيدروكسيل الثالثة ترتبط مع حمض الفوسفور وتكون رابطة الفوسفات الاستيرية والتي بدورها سوف ترتبط بكحول آخر (قواعد نتروجينية) لتكون ما يعرف بالفوسفاتيدات.

القواعد الكحولية الداخلة في تركيب الفوسفاتيدات عديدة، فبعضها يحتوي على الكولين وبعضها الآخر على الكولامين (ايتانول أمين). أو اينوسيتول أو سيرين أو تريونين .

تساهم الليبيدات الفوسفورية في تركيب غلاف الخلايا وتركيب المواد الليبيدية البروتينية وكذلك في تركيب الخلايا العصبية. كميتها في المادة الرمادية ٣% وفي المادة البيضاء ٨% من وزن دماغ الإنسان.

يمكن تحديد نوعية الفوسفاتيدات من خلال معرفة القاعدة النتروجينية الداخلة في تركيبه، فلدينا مثلا:

كولين فوسفاتيديل

وكولامين فوسفاتيديل

وسيرين وتريونين فوسفاتيديل

وكذلك الاينوسيتول فوسفاتيديل .

يعرف الفوسفاتيديل كولين باسم الليستين Lecithine والذي يدخل في تركيب الأغشية الخلوية، وعليه يمكن ملاحظته في كافة أنواع الخلايا.

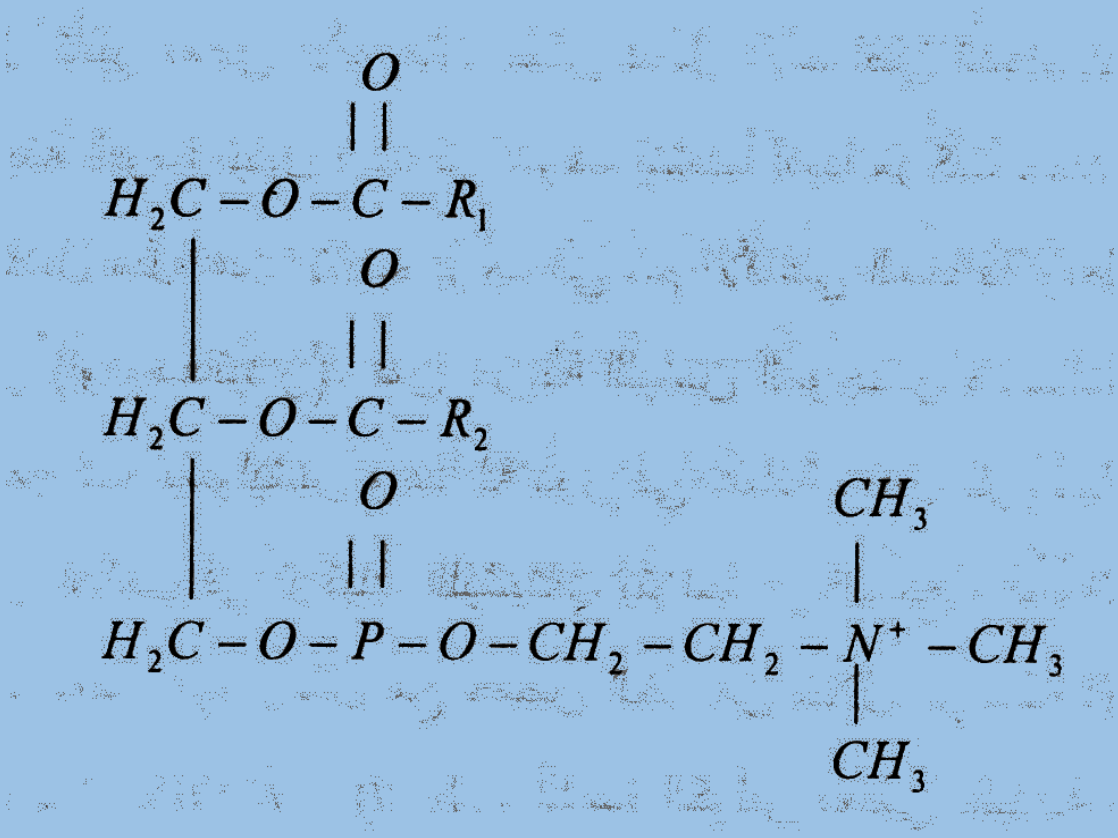
يتواجد الليستين أيضا في بلازما الدم ويرتبط هناك مع بعض البروتينات الخاصة. بالإضافة إلى هذا يكثر وجود الليستينات في: الخلايا العصبية، صفار البيض، وفول الصويا.

في جزيئة الليستين يجب توفر حمض دسم مشبع وآخر غير مشبع، حيث ترتبط بذرة الكربون رقم واحد للجليسرين مع الحمض الدسم المشبع وذرة الكربون رقم اثنين مع الحمض الدسم غير المشبع.

من لليستينات يوجد نوعان:

الأول يعرف باسم الفا_ليستين (القاعدة مع حمض الفوسفور ترتبط بذرة الكربون رقم ثلاثة).

والثاني باسم بيتا _ليستين (القاعدة مع حمض الفوسفور ترتبط بذرة الكربون رقم اثنين).



يعرف الكولامين فوسفاتيديل (ايتانول أمين فوسفاتيديل) أيضا باسم السيفالينات Cephlins. يتواجد منه أيضأ نوعان :

الأول يعرف باسم ألفا_كولامين فوسفاتيدل

والثاني باسم بيتا _كولامين فوسفاتيدل،

يكثر تواجد السيفالينات في الأغشية الخلوية، الجهاز العصبي المركزي، بلازما الدم، صفار البيض والكبد. إضافة إلى ذلك وجد بأن هذه المركبات تشترك في عمليات تخثر الدم، حيث تدخل في تركيب الأنزيم الثرمبوكيناز Thrombokinase (الخاص في عملية تخثر الدم)

كمية السيفالينات بالمقارنة مع الليستينات قليلة.

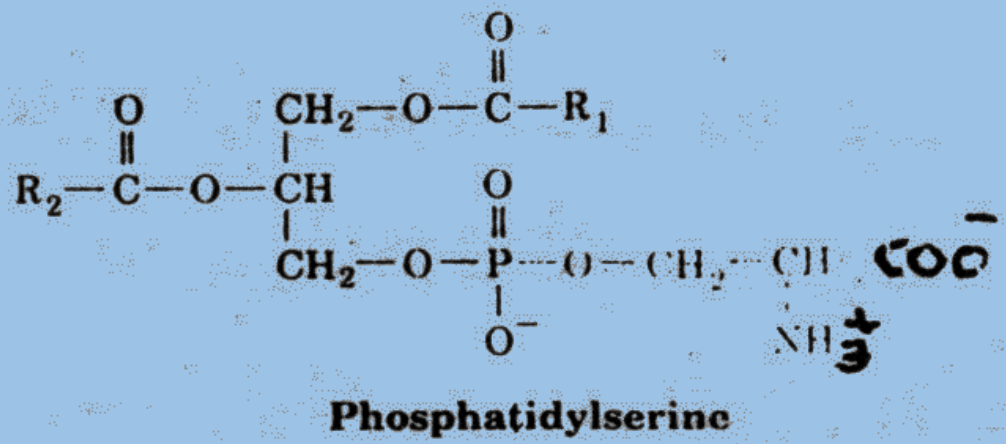
الفوسفاتيديل سيرين والتريونين فوسفاتيديل تحمل نفس صيغة السيفالينات والليستينات مع تغير في نوعية القاعدة الآزوتية. يوجد السيرين فوسفاتيديل في الأماكن التي ذكرت في الفقرة السابقة.

- من خلال تأثير بعض الأنزيمات يمكن فصل الأحماض الدهنية غير المشبعة عن جزيئة الفوسفاتيديل وبالتالي سوف ينشأ لدينا مركب جديد يعرف باسم ليسوفوسفاتيديل. مثل هذا الأنزيم يوجد في سم الأفاعي المختلفة ويطلق عليه اسم فوسفولييباز (أو فوسفاتيداز). فمن جزيئة الليستين الموجودة بالدم يمكن الحصول على المركب ليسوليستين وهذا له دور في عملية تحليل كريات الدم الحمراء .

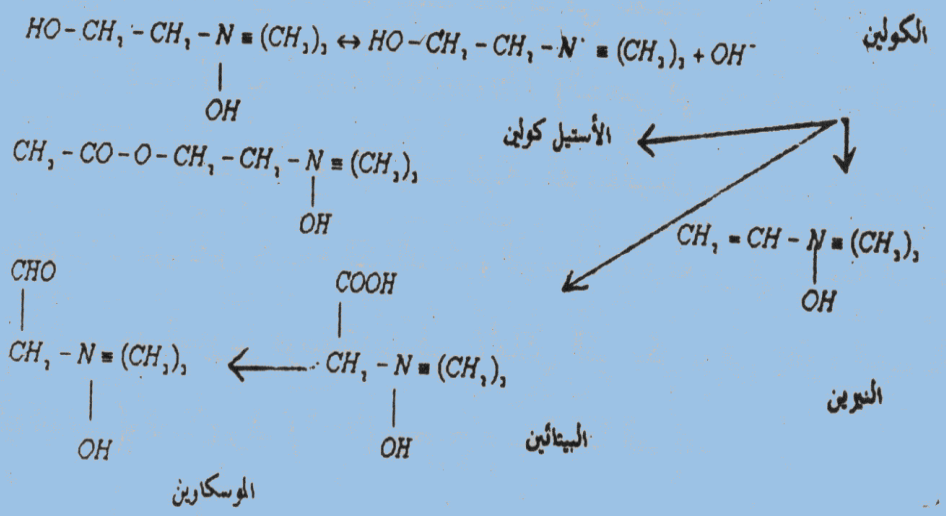
الكولين الداخل في تركيب الليستينات يتواجد في النسج والسوائل الحية بشكليه الحر والمرتبط، فهو يشكل مع حمض الخل من خلال الرابطة الأسيرية مركب الأستيل كولين Acetyl choline.

أكسدة الكولين تعطي بالبداية مركب ألدهيدي يعرف بالموسكارين Muskarine. وبعدها يتحول إلى حمض البتيائين Betaine . كل من الموسكارين و البتائين يدخلان في تركيب النسج الحيوانية والنباتية.

من خلال حذف جزيئة ماء من الكولين يتحول إلى مركب جديد يعرف بالنيرين Neerine والذي يتواجد في تركيب الدماغ والدم والغدد الكظرية



Phosphatidylserine

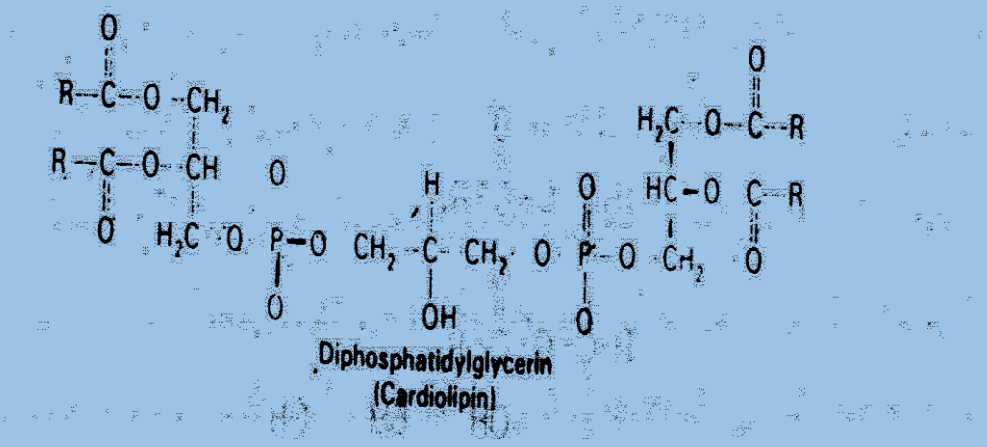


مركب الأينوسيتول فوسفاتيديل يتواجد في الدماغ وفي أجزاء ثانية من الجهاز العصبي المركزي. من الناحية الكيميائية يتكون من الجليسرين وجزيئتين من الحموض الدسمة (كما في المركبات السابقة) وكذلك من جذر الإينوسيتول (حلقة سداسية مرتبطة مع مجاميع الكحول ويعرف أيضا (بسداسي هيدروكسي الهكسان الحلقي) المرتبط مع جذر الفوسفات الذي بدوره يرتبط بذرة الكربون ألفا للجليسرين.

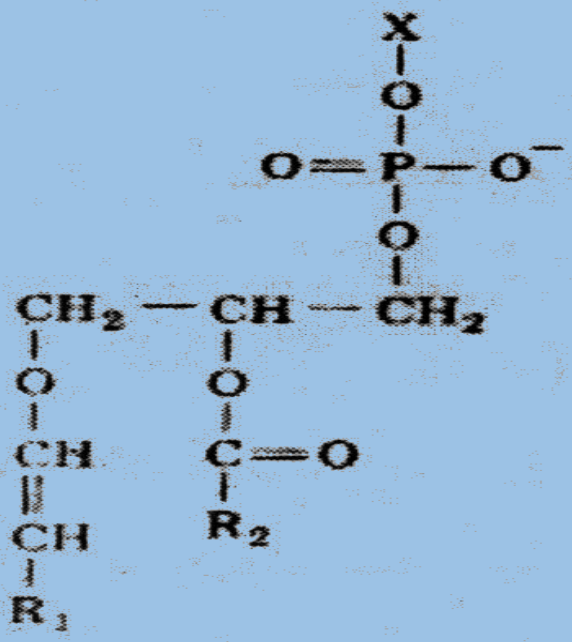
من الأينوسيتول يتواجد عدد كبير من المماكبات، منها المركب ميواينوسيت، Myoinosits والذي يوجد بالغالب في العضلات وشكله الحر.

تم حديثا عزل نوع آخر من الفوسفاتيدات في القلب والعضلات. وهذا النوع يعرف باسم جليسرين ثنائي فوسفاتيديل Diphosphatidyl glycerinأو كارديوليبيد Cardiolipids.

يوجد هذا الليبيد بشكل أساسي في غشاء الميتاكوندريا وكذلك في أغشية الجراثيم.
كيميائيا يتكون من جزيء مركزي من الجليسرين مرتبط مع حمض الفوسفور التابع لجزيئين من الفوسفاتيدات.
بشكل عام نستطيع أن نقول أنه يتكون من: ثلاث جزيئات من الجليسرين ومن أربعة أحماض دهنية وجزيئين من حمض الفوسفور



ثمة نوع آخر هام يتبع هذه المجموعة من الفوسفاتيدات يعرف باسم بلاسمالوجينات Plasmalogens.
أما عن تركيبه فهو يشبه إلى حد كبير كلا من الكولامين فوسفاتيديل والكولين فوسفاتيديل ويختلف عنهما في أن ذرة الكربون الأولى أو الثانية تحتوي بدلا من الحمض الدهني على ألدهيد حمض دهني (على هيئة فينيل أتير Vinylethers).
الأحماض الدهية الداخلة في تركيب البلاسما الوجينات هي أحماض دهنية غير مشبعة .
توجد البلاسما لوجينات بكميات كبيرة في الدماغ والعضلات وتكون نسبة ١٠% من مجموع الفوسفاتيدات الداخلة في تكوين هذه الأنسجة، بالذات الميتاكوندريا.

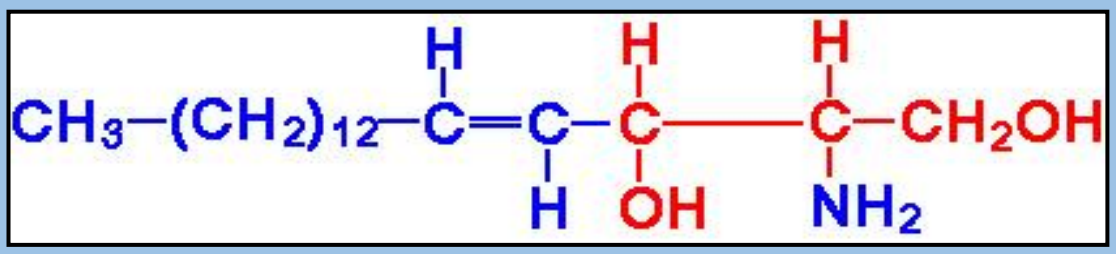


A plasmalogen

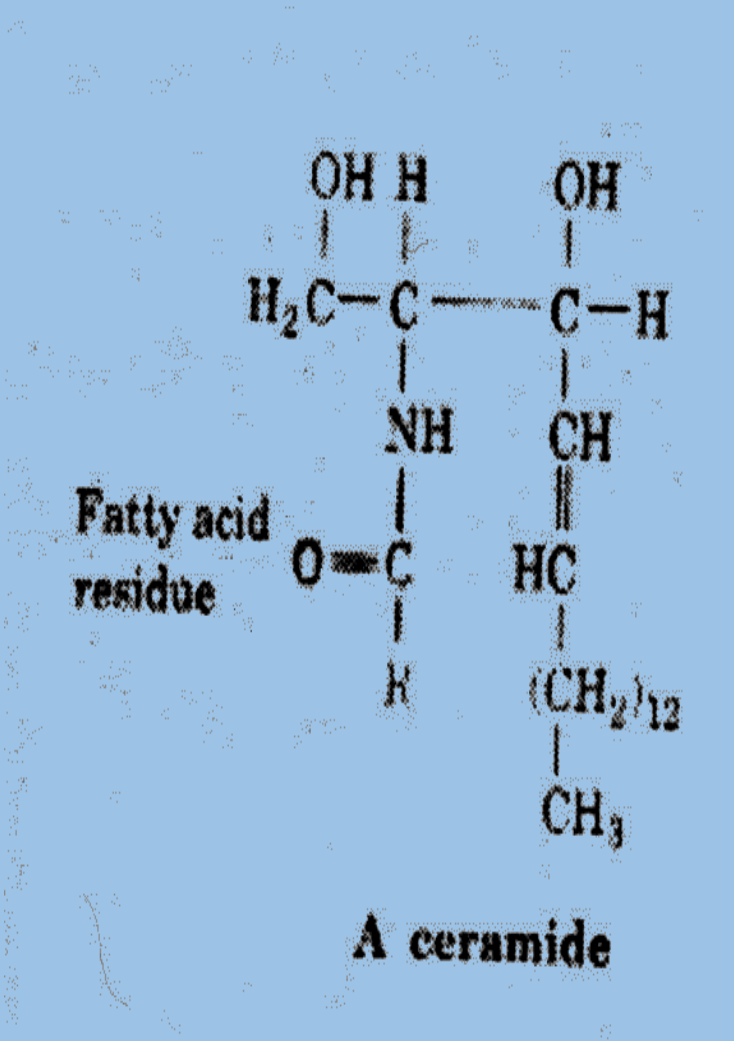
الليبيدات السفنغولية Sphingolipid

أهم الليبيدات الداخلة في تركيب الأغشية الخلوية هي: الليبيدات السفنغولية، الجليسرين فوسفاتيديل والكوليسترول.

الليبيدات السفنغولية لا تحتوي على جليسرين، وإنما تحتوي بدلا منه الكحول الأميني الثنائي الهيدروكسيل غير المشبع والذي يعرف باسم سفنغوزين.



تتمكن مجموعة الأمين في كحول السفنغوزين من الارتباط مع حمض دسم ذي سلسلة كربونية طويلة (رابطة ببتيدية)، وهذا الارتباط يؤدي إلى تكوين مركبات جديدة تعرف بالسيراميدات.



A ceramide

أما الرابطة الثانية في هذه المركبات فتعرف باسم الرابطة الإيترية (رابطة الفوسفات الاستيرية) وهي توجد بين السفنغوزين (مجموعة الكحول) وحمض الفوسفور المرتبط بالقاعدة كولين ويؤدي ذلك إلى تكوين السفغوميلين Sphingomelins.

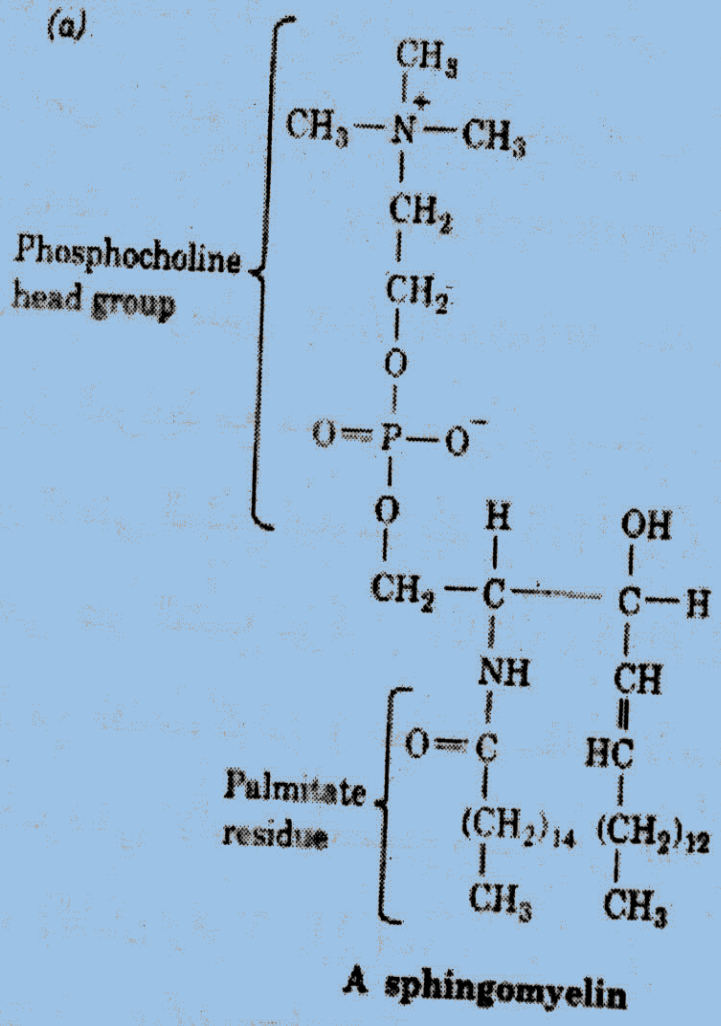
إذا ارتبط كحول السفنغوزين مع سكر بسيط (رابطة جليكوزيدية) أدى ذلك إلى تكوين مركبات جديدة تعرف باسم جلوكوسفنغولييبيدات، كما هو الحال بالنسبة للسيروبروزيدات وإذا ارتبط مع سكر قليل التعدد (رابطة جليكوزيدية أيضا) أدى ذلك إلى تكوين الجانغلي أوزيدات.

هذا وتختلف السفنغوفوسفاتيدات والسيربروزيدات والجانغلي أوزيدات عن بعضها، ولابد من استعراض تركيبها وأماكن وجودها بشيء من التفصيل.

السفنغوفوسفاتيدات : Sphingosphatides

تعرف هذه المركبات أيضا باسم السفنغوميلين Sphingomyelins تتكون هذه المركبات من كحول السفنغوزين المرتبط مع حمض دهني ذي سلسلة كربونية طويلة (أكثرها وجودا الحمض الدهني المشبع لينغوسيريك C23H45COOH وكذلك الحمض الدهني غير المشبع نيرفون C32H45COOH ومن حمض الفوسفور المرتبط مع القاعدة كولين (رابطة الفوسفات الأستيرية).

يوجد السفنغوميلين بكميات كبيرة في الأنسجة العصبية وكذلك في الدماغ، الرئتين، الطحال، وبلازما الدم.

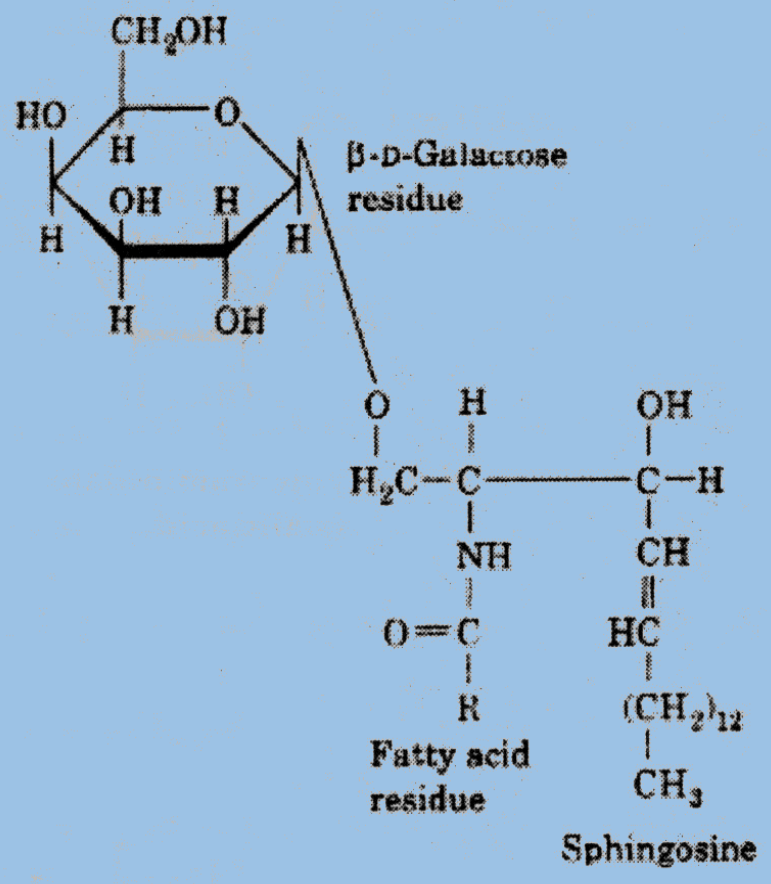


A sphingomyelin

السيروبروزيدات: Cerebrosides

تقع هذه المجموعة تحت عنوان الليبيدات السكرية Glycolipids، حيث لا تحتوي على القاعدة الآزوتية كولين المرتبطة مع حمض الفوسفور، وإنما تحتوي على سكر بسيط مثل الجالاكتوز (جالاكتوسيروبروزيد في الغالب) أوالجلوكوز (جلوكوسيروبروزيد).

الهيدروكسيل الجليكوزيدي للسكر البسيط الموجود بالصورة بيتا يرتبط بالمجموعة الكحولية للسفنغوزين ويؤدي ذلك إلى تكوين رابطة جليكوزيدية من النوع ا –بيتا جلوكوزيد (1–B–Glucoside).



هذا وتختلف السيروبروزيدات عن بعضها بنوعية الحمض الدسم الداخل في تركيبها (لينغوسيريك، هيدروكسي لينغوسيريك، سيربرونيك نيرفونيك، وهيدروكسي نيرفونيك).

من السيربروزيدات يمكن اشتقاق السيربروزيدات الكبريتية، Cerebroside sulfate التي يلاحظ فيها ارتباط جذر الكبريت مع الهيدروكسيل الكحولي على ذرة الكربون رقم ستة من السكر الجالاكتوز.

توجد السيروبروزيدات في غالبية الأنسجة وبالذات الأنسجة العصبية.

الجانغلي أوزيدات : Gangliosides

تشتق من غلوكوريل السراميد وتشبه في بنيتها الغلوبوزيدات ما عدا احتوائها على جزيئة أو أكثر من حمض السياليك (حمض النورأمينيك). وهو الحمض السياليك الرئيسي الذي يوجد في النسج البشرية. وكما ذكر بالنسبة للسفنغوفوسفاتيدات يحتوي الجانغلي أوزيدات على السيراميد وهذا بدوره يرتبط مع سكر قليل التعدد (مكون من: ١ مول من المركب د- جلوكوز، ٢مول من المركب د- جالاكتوز، ١ مول من المركب استيل جالاكتوز أمين و مول واحد أو أكثر من المركب أستيل نيرأمين) من خلال رابطة جليكوزيدية.

في هذا المركب يوجد رابطة ثانية (رابطة ايترية) بين حمض أستيل نيرأمين (ذرة الكربون رقم واحد) والسكر د- جالاكتوز (ذرة الكربون رقم ثلاثة).

تتواجد الجانغلى أوزيدات في مختلف أنحاء الجسم وخاصة النسج العصبية وكذلك في المادة الرمادية للدماغ.

من الجانغلي أوزيدات يمكن اشتقاق مركب الهيماتوزيد الموجود في تركيب كريات الدم الحمراء. والمركب الأخير يتكون من كحول السفنغوزين، حمض دسم، وجلوكوز، وجالاكتوز، وحمض السياليك.

تتواجد في مختلف انحاء الجسم. ابسطها GM3: مكون السيراميد + غلوكوز+ غالاكتوز + جزئية واحدة من حمض السياليك .

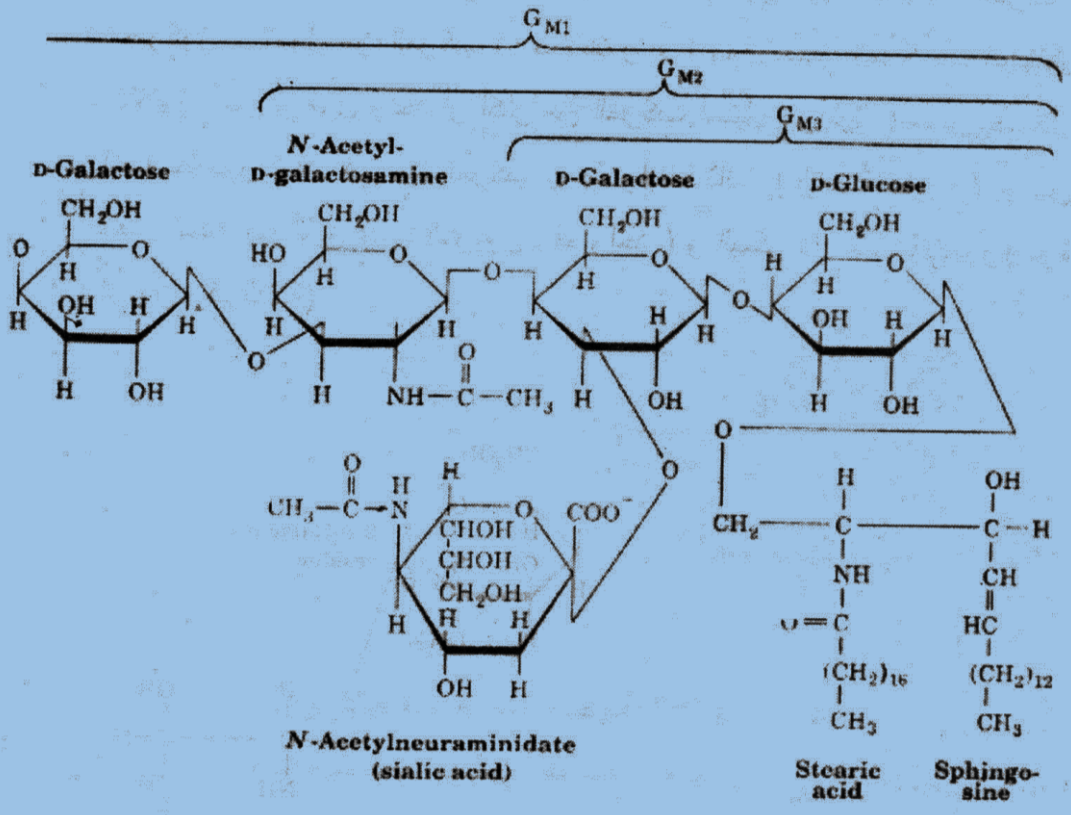
الاكثر تعقيدا GM1، مثال مستقبلة ذيفان الكوليرا في أمعاء الجسم.

تسمى الجانغلوزيدات بحسب عدد جزيئات حمض السياليك فمثلاً.

(GM) يدل على أن هذا المركب يحتوي جزيئة واحدة من الحمض.

(GD) دي: يدل على أن هذا المركب يحتوي على (٢) جزئية من الحمض.

(GT) تري: يدل على هذا المركب يحتوي (٣) جزئية من الحمض.



<u>توضع ووظائف الليبيدات السفينغوزية</u> :

ذكر في الفقرة السابقة أن الليبيدات السفنغوزية تدخل في تركيب الأغشية الخلوية وأكثر هذه المركبات انتشارا السفنغومايلين، بينما يكثر تواجد الليبيدات السفنغوزية السكرية في الأغشية الخلوية للنسج العصبية، ويكثر وجود الجانغلى أوزيدات في عصبونات أغسية البلازما.

السيروبروزيدات العادية والسيروبروزيدات الكبريتية تشارك في تكوين المايلين وكذلك المادة البيضاء للدماغ. من الأمور ذات الأهمية البيولوجية وجود كميات قليلة من الليبيدات السفنغوزية في بقية الأنسجة الحيوانية (بالإضافة إلى الجهاز العصبي). هذا الشيء يمكن تحديده من خلال نتائج الدراسات البيولوجية للأغشية الخلوية .

فقد تبين أن كل نوع من أنواع الخلايا يمكن أن يحتوي على نموذج محدد من نماذج الليبيدات السفنغوزية السكرية، وبالتالي فإن هذا النوع سوف يمتلك خصائص محددة تختلف من حيوان لآخر وارتباطات تميزه عن باقي أنواع الخلايا .

السكريات قليلة التعدد الداخلة في تركيب الليبيدات السكرية والبروتينات السكرية لها تأثير حقيقي على خصائص السطوح الخلوية، فعلى سبيل المثال الجانغلي أوزيدات ونتيجة لتركيبها الخاص يمكن أن تستخدم كمستقبلات لمواد متعددة (ذيفانات الكوليرا والكزاز).

بالإضافة إلى ذلك تلعب الليبيدات السكرية دورا هاما في عملية تمييز الخلايا والتصاقها. عند الإنسان تم إثبات تواجد بعض الأمراض الوراثية والتي تظهر على هيئة زيادة في تخزين بعض المواد الدهنية في أجهزة وأنسجة الجسم المختلفة.

أسباب ظهور هذه الحالة تعود إلى نقصان في النشاط الأنزيمي القادر على هدم هذه الدهون، على سبيل المثال: مرض سيراميدوز Ceramidose ومرض سفنغومايلينوز Sphingo myelinose ومرض Cerebrosidose وجانغلي أوزيدوز Gangliosidose .

<u>الزمر الدموية</u> :

أشهر الزمر الدموية هي .Rh , ABO وهي شحميات سكرية سفنغولية معقدة، H ، السلف لكل من من الزمرتين A . B والسكر السائد مناعيا هو:

١ – الغالاكتوز.

٢ – N– اسيتيل غالاكتوز امين

١- الزمرة الدموية B تشتمل على السكر النهائي غالاكتوز.

٢- الزمرة الدموية A تشتمل على مشتق النهائي السكر N- اسيتيل. غالاكتوز امين .

يتكون السلف H من Ceramid- Glc-GaL- GalNc-GaL FUc

الارتباط بين الغالاكتوز النهائي للزمرة B ، والسلف H هي الفا (١- ٣).

الارتباط بين N- اسيتيل .غالاكتوز امين .

النهائي للزمرة A، والسلف H هي الفا (١- ٣).

٣ الستريوئيدات والكاروتينات : Steroids and carotenes

تنتشر الستريوئيدات بالطبيعة بشكل كبير (عند النبات والحيوان) ولها دور هام في حياة الكائن الحي. هذا وتختلف الستريوئيدات في تركيبها الكيميائي وبشكل واضح عن الليبيدات التي ذكرت حتى الآن. ولكن تتفق معها في الخواص القطبية وقابليتها للأنحلال والذوبان.

جميع الستريوئيدات تشتق من المركب ستيران Steran، والذي يتكون من ثلاث حلقات سداسية من الهكسان الحلقي Cyclopentane (A ;C ;B;) وحلقة خماسية(B) من البنتان الحلقي Cyclopentane.

يطلق على الستيران كيميائيا اسم بنتانو بيرهايدرو فينانترين Penantoperhydro-phenantrene.

حلقات الهكسان الحلقي (C, B, A) في جزيئه الستيران تكون مشبعة وتكون ما يعرف بالفينانترين المهدرج Perhydrophenanthrene.

يبلغ عدد ذرات الكربون في الجزيء الكامل سبعة عشر وترقيم هذه الذرات مع صيغة الستيران الكاملة في أغلب المواد الستيرانية المتوفرة بالطبيعة يلاحظ ارتباط ذرة الكربون رقم عشرة ورقم ثلاثة عشر مع مجاميع ميثيلية أو مع مشتقات ميثيلية.

بالإضافة إلى ذلك ترتبط ذرة الكربون رقم (١٧) مع سلسلة كربونية جانبية مختلفة الطول.

واختلاف آخر ضمن هذه المجموعة من المركبات الستريوئيدية يمكن تمييزه من خلال وجود روابط مضاعفة في الحلقات المغلقة أو السلسلة الجانبية ومن خلال ارتباط ذرات الكربون المختلفة مع مجاميع مختلفة (هيدروكسيل، كيتون، هيدروكسي ميثيل، الدهيد . . . .الخ).

ذرات الكربون الموجودة بحلقات الستيران تملك قدرة فائقة للمحافظة على الشكل رباعي الوجوه Tetrahedron (شكل الهرم الرباعي)، حيث توجد نواة الذرة في مركز الهرم وتمتد منها الروابط التشاركية الأربع مع الذرات الأخرى إلى زوايا الهرم.

من خلال ذلك ثم تطوير شكل فراغي لهذه الحلقات خلال من الشحن الكهربائية.

من مميزات هذه الحلقة أنها مكونه من ست ذرات من الكربون مهدرجه بشكل كامل وتأخذ في الفراغ شكلين مختلفين:

الأول معرف باسم شكل الكرسي Chairform تتوزع ذرات الكربون بمستويين متوازنين .

والثاني معرف بشكل الحوض Boatform كلا من ذره الكربون رقم واحد وأربعه تقع على الجهة نفسها وتثبت من قبل ذرات الكربون الثانية التابعة للحلقة.

غالبيه المركبات الستيرائيه الطبيعية توجد على هيئه شكل الكرسي والذي هو أكثر ثباتا من الشكل الحوضي. إن وجود الرابطة التشاركية (C–H) في الحلقات السداسية للسترات له أهميه كبرى من الناحية الهندسية موجد منها نوعان: الأول عمودي والثاني أفقي. عندما ترتبط المجاميع المختلفة بحلقات الستيران يلاحظ أيضا نوعان من الارتباط، فإما أن يكون هذا الارتباط أفقيا (بمستوى الحلقات) وإما أن يكون في مستوى أقل أو أخفض من مستوى الحلقات (الارتباط العمودي). نذكر هنا أن الارتباط العمودي والأفقي قد لوحظ في المركبات المحتوية على الستيرات.

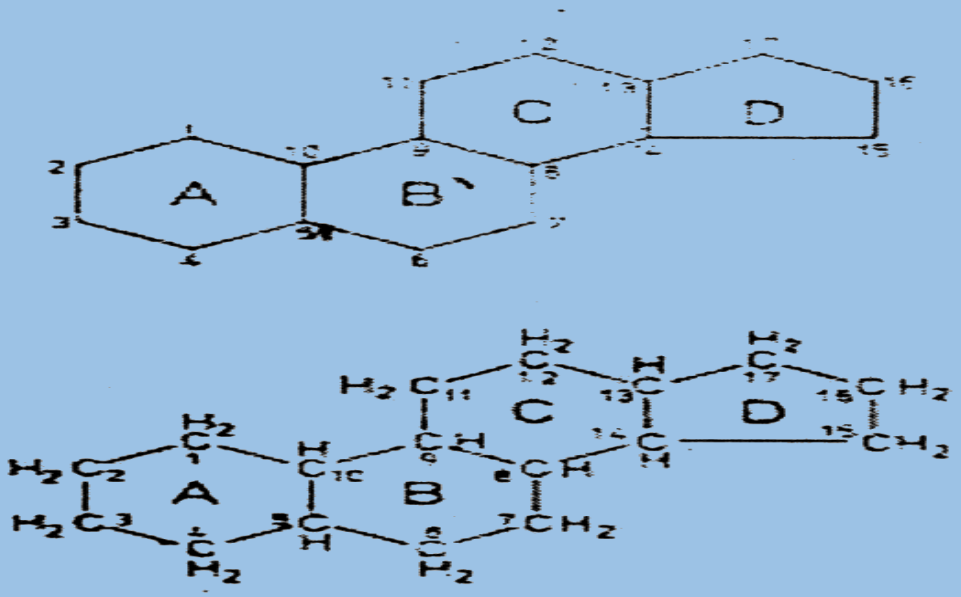
ارتباط الحلقات الأربع (A , B , C , D)مع بعضها يكون بطريقتين مختلفتين، الارتباط الأول معرف بالنوع المقرون Cis والارتباط الثاني معرف بالنوع المفروق Trans.

الشكل المفروق يلاحظ عندما تكون الحلقات السداسية بشكل الكرسي وارتباطها أفقي وذرات الكربون إلى أعلى أو أسفل مستوى الحلقات.

في الشكل المقرون ترتبط الحلقات مع بعضها برابطه أفقيه وأخرى عمودية، وبالتالي فإن كل ذرة هيدروجين في موقع الارتباط تكون أفقي هو عمودية في الوقت نفسه بالنسبة لمستوى الحلقات.

في الستيروئيدات ترتبط الحلقة /A/ مع الحلقة /B/ برابطة من النوع المقرون أو المفروق، بينما ترتبط الحلقة /B/ مع الحلقة /C/ برابطة من النوع المفروق (دوما) وبالغالب ترتبط الحلقة /C/ مع الحلقة /D/ برابطة من النوع المفروق أيضاً.

ارتباط المجاميع وذرات الهيدروحين بذرات الكربون للستيران يكون إما أقرب إلى الناظر (B) ويصل هذا الارتباط بخطوط غير متقطعة أو يكون (A) أبعد إلى الناظر (خلف مستوى الصفحة) ويمثل هذا الارتباط بخطوط متقطعة مما تقدم نستطيع القول إن المركبات الستيريوئيدية تشكل عددا كبيرا من الإمكانيات المختلفة لارتباط الحلقات مع بعضها وترتيب الارتباطات بين المجاميع وذرات الهيدروجين مع الحلقات و كذلك إلى وجود عدم التناظر في جزيئاتها .



Steran

(Cyclopentanoperhydrophenanthren)

الستريوئيدات الهامه بيولوجيا :

يتبع إلى مجموعة الستريوئيدات عدد كبير من المواد التي لها أهمية كبيرة من الناحية البيولوجية. أهم هذه المواد هي: الستيرين، الأحماض الصفراوية والفيتامينات الستريوئيدية، الهرمونات الستريوئيدية، الستريوئيدات المؤثرة على القلب . . .الخ.

من الستيران يشتق الستيرين الحاوي على مجموعة هدروكسيلية مرتبطة بحلقة الهكسان الحلقي (A) . هذه المجموعة تكون إما من النوع ألفا أو بيتا بالنسبة لمجموعة الميثيل على ذرة الكربون رقم عشرة في حلقة الستيران .

في كافة الستريوئيدات الطبيعية تعتبر مجموعة الهيدروكسيل هذه من النوع (B).

بالإضافة إلى ذلك يوجد في مركبات الستيرين مجموعة ميثيل ثانية مرتبطة مع ذرة الكربون رقم ١٣ .

تحدث الاختلافات بين المركبات الستيرينية من خلال التركيب الكيميائي للسلسة الجانبية المرتبطة بذرة الكربون رقم ١٧ وكذلك في عدد ومواقع الرابطة المزدوجة الموجودة في الحلقات السداسية .

ومما ينتمي إلى هذه المجموعة: الكوليسترول cholesterol الكوبروستيرول Goprosterol الأرجوستيرول Erosterrol

الكوليسترول هو أكثر أنواع المركبات الستيرينية الموجودة في جسم الكائن الحي أهمية. نذكر من أشكاله: الشكل الاستيري (ارتباط الكولسترول مع أحماض دسمة) والشكل الحر.

يوجد الكولسترول في كل أنواع الخلايا الحيوانية، فهو يدخل في تركيب الأغشية الخلوية، الميتاكوندريا ، فجوات النواة، والجهاز الشبكي البطاني، من المواقع الهامة المحتوية على الكولسترول أيضاً الأنسجة العصبية، والغدة الكظرية.

يوجد في بلازما الدم على صورة مركب يعرف باسم الليبيدات البروتينية ويساهم أيضاً في بناء القسم الأكبر من الحصيات الصفراوية Gallstone .

في الحالات المرضية يترسب الكوليسترول على جدران الأوعية الدموية ومن مميزات هذا المركب أنه لا يذوب بالماء، بينما يحل بسهولة في الكحول والإيتر والكلوروفورم.

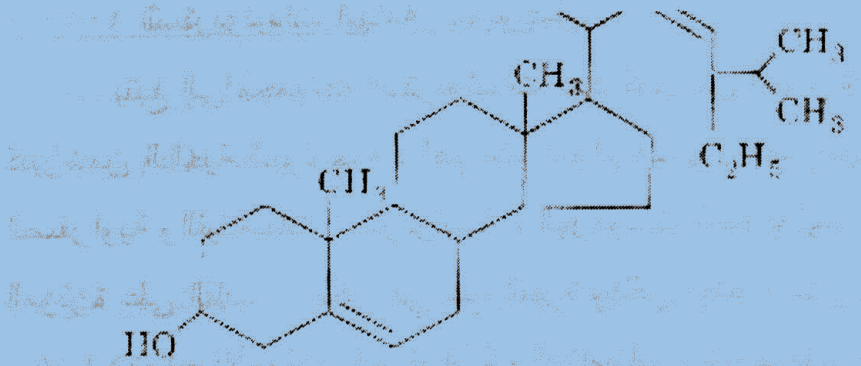
السلسة الجانبية الداخلة في تكوينه مكونة من ثماني ذرات من الكربون غير متناظرة وتحتوي الحلقة (A) على رابطة مضاعفة بين ذرة الكربون الخامسة والسادسة.

من الكوليسترول يمكن اشتقاق ما يلي :

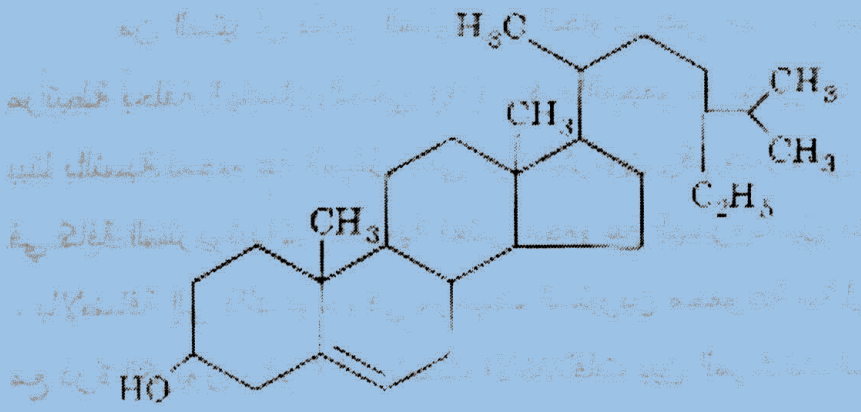
الأحماض الصفراوية والفيتامينات الستريوئيدية والهرمونات الستريوئيدية. المركب الثاني وهو مركب الكوبروستيرول الذي يعد ناتجاً اختزالياً للكولسترول. وذلك تحت تأثير الجراثيم والعصارة الصفراوية المفرزة في الأمعاء.

هذا ويطرد الكوبروستيرول مع الروث خارج الجسم بعد أن تختفي الرابطة المضاعفة الموجودة بالكوليسترول الحلقة /B / وذلك تحت ظروف إشباع هذه الرابطة .

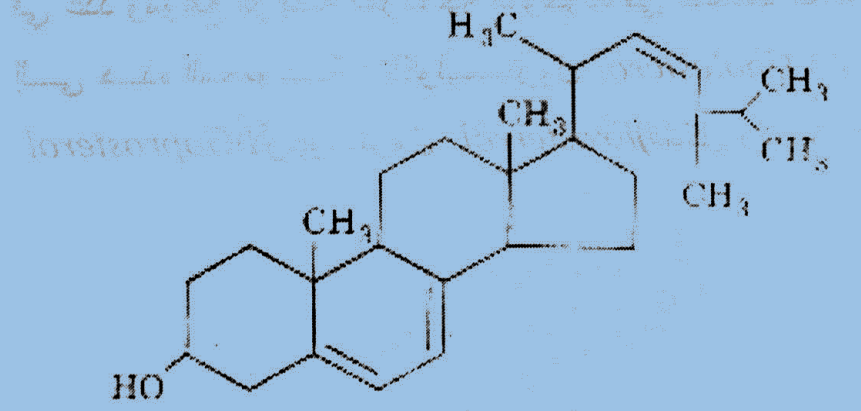
الأرجوستيرول ينتشر في المملكة لنباتية ويحتوي على ثلاث روابط مضاعفة، منها اثنتان في الحلقة (B) والثالثة في السلسلة الكربونية الجانبية. أهمية الارجوستيرول للإنسان والحيوان تكمن في كونه طليعه للفيتامين (D).



Stigmasterol



β-Sitosterol



Ergosterol .

الشكل (٦-١٧) يوضح صيغة الكولسترول و الأرجوستيرول .