الليبيدات =الشحوم
LIPIDS

المحاضرة الخامسة

الكيمياء الحيوية لطب الاسنان-١
السنة الاولى

الدكتور غياث سمينه
ghiathsum@gmail.com

تعريفها : مركبات لامتجانسة ، غير ذوابة في الماء ، تستخلص بالمذيبات اللاقطبية.وهي لا تشكل بوليميرات

وظائفها العامة :

- مكونات بنيوية للغشاء الخلوي.
- مصدر غذائي.
- تضم فيتامينات ذوابة في الدهون وهي **A , E, K, D**

وحموض دهنية أساسية.وهما حمضان : لينولييي ، لينولينيي ،

بالاضافة إلى وظائف أخرى حسب الفئة التى يتبع لها المركب الشحمي

تصنيف الشحوم: إما شحوم بسيطة أو معقدة او مشتقة

أ-الشحوم البسيطة: هي استرات الحموض الدهنية مع **كحولات مختلفة**

- الدهون (Fats): هي استرات الحموض الدهنية مع كحول غلسيرول

-الشموع:

ب-الشحوم المعقدة: هي استرات الحموض الدهنية التي تحوي زمراً إضافية بجانب الكحول والحمض الدهني.

- شحوم فسفورية غلسيروفوسفوليبيد

سفينكوفوسفوليبيد

-غلايكوليبيد سفينكوليبيد

- الشحوم المعقدة الأخرى: شحوم مثل سلفوليبيد وأمينوليبيد، لايبو بروتيند

ج- الشحوم الأسلاف والمشتقة

الحموض الدهنية :

صيغتها العامة R--- COOH حيث R تختلف باختلاف الحموض.

المنتشر منها يتراوح عدد ذرات الكربون فيه ٤- ٣٠ ذرة كربون ،وينتشر في غذاء الإنسان ١٤- ١٨ذرة كربون و زوجية العدد و مقرونة التماكب.

ذات العدد الفردي شاذة . الحموض الدهنية اللامشبعة تنشأ عند وجود الرابطة المزدوجة في سلسلة الفحم الهيدروجيني ، وتوجد بالشكل المقرون.

منشؤها :

- ذات المنشأ الحيواني ،في معظمها ، بسيطة وغالبيتها مشبعة ،وقد تضم حتى ٦ روابط مزدوجة.
- ذات المنشأ النباتي ،غير مشبعة مختلفة عن بعضها وتضم روابط أخرى غير المزدوجة.

(إبوكسي — C(O)C — ، OH ، كيتون ، حلقة بروبان — C(C)C —)

- ذات منشأ جرثومي : التي توجد في الجراثيم مشبعة ذات سلسلة متفرعة أو حلقة سيكلوبروبان. توجد جميع الحموض الدهنية مؤسترة ، ونادراً حرة.

يبين الجدول التالي أهم الحموض الدهنية المشبعة وغير المشبعة :

الحموض المشبعة		الحموض غير المشبعة
الخل C2	كبري C10	حمض الزيت (أويلي) C18 : 1,9
بروبيوني C3	لوري (الغار) C12	حمض لينوليي C18 : 2,9,12
بيوتري C4	ميريستي (جوزة الهند) C14	حمض لينولييني C18 : 3,9,12,15
كبروي C6	بالميتي (النخيل) C16	حمض أراكيدوني C20 :4,5,8,11,14
كبريلي C8	ستياري (الشمع) C18	منها تشتق الحموض اللامشبعة الأخرى ، تحوي رابطة مزدوجة كل ثلاث ذرات كربون.

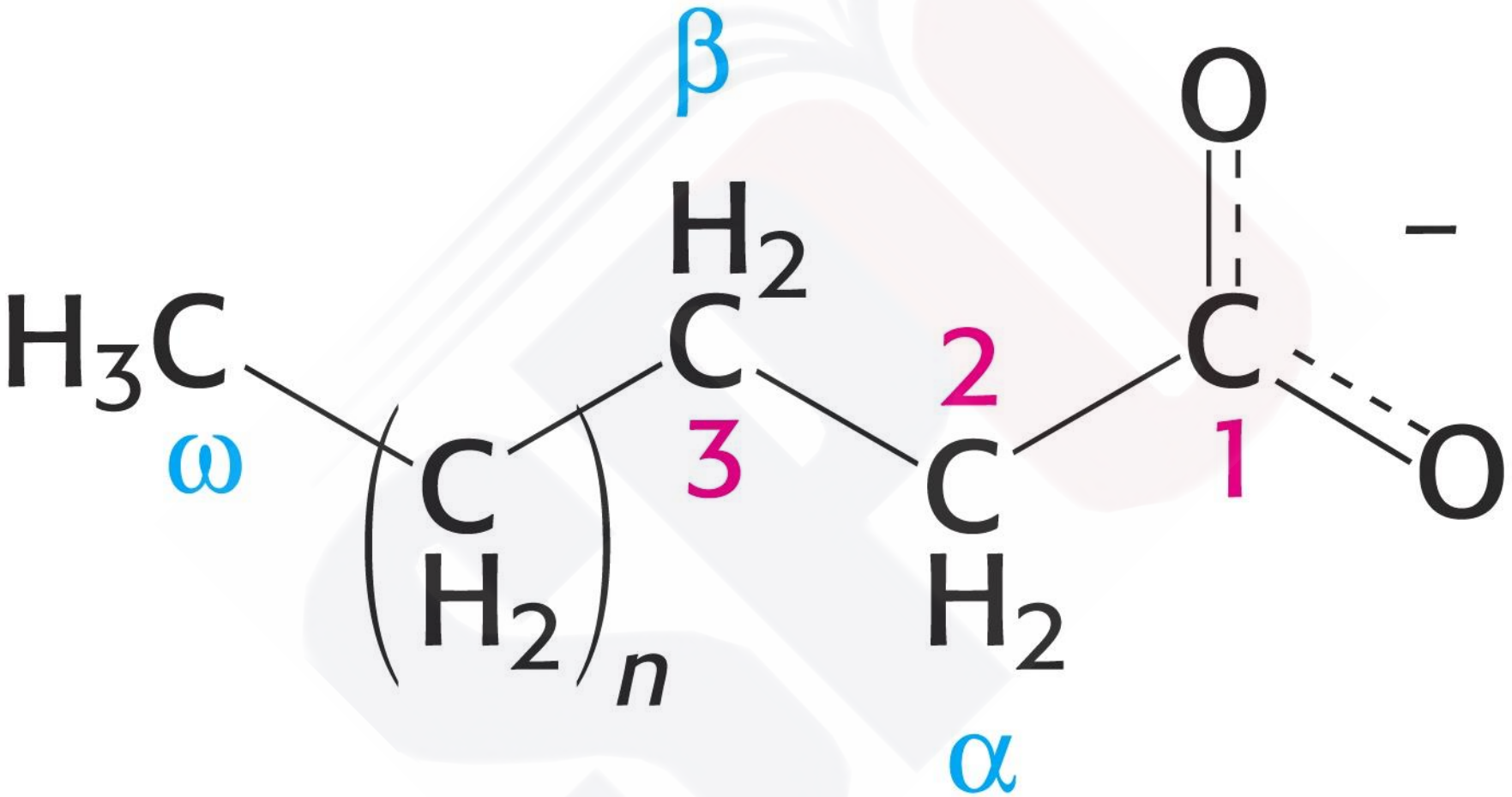
C18 : 1 , 9

الرابطة المزدوجة
- توجد بين C9 وذرة الكربون التي تليها

عدد الروابط المزدوجة

عدد ذرات الكربون في الحمض

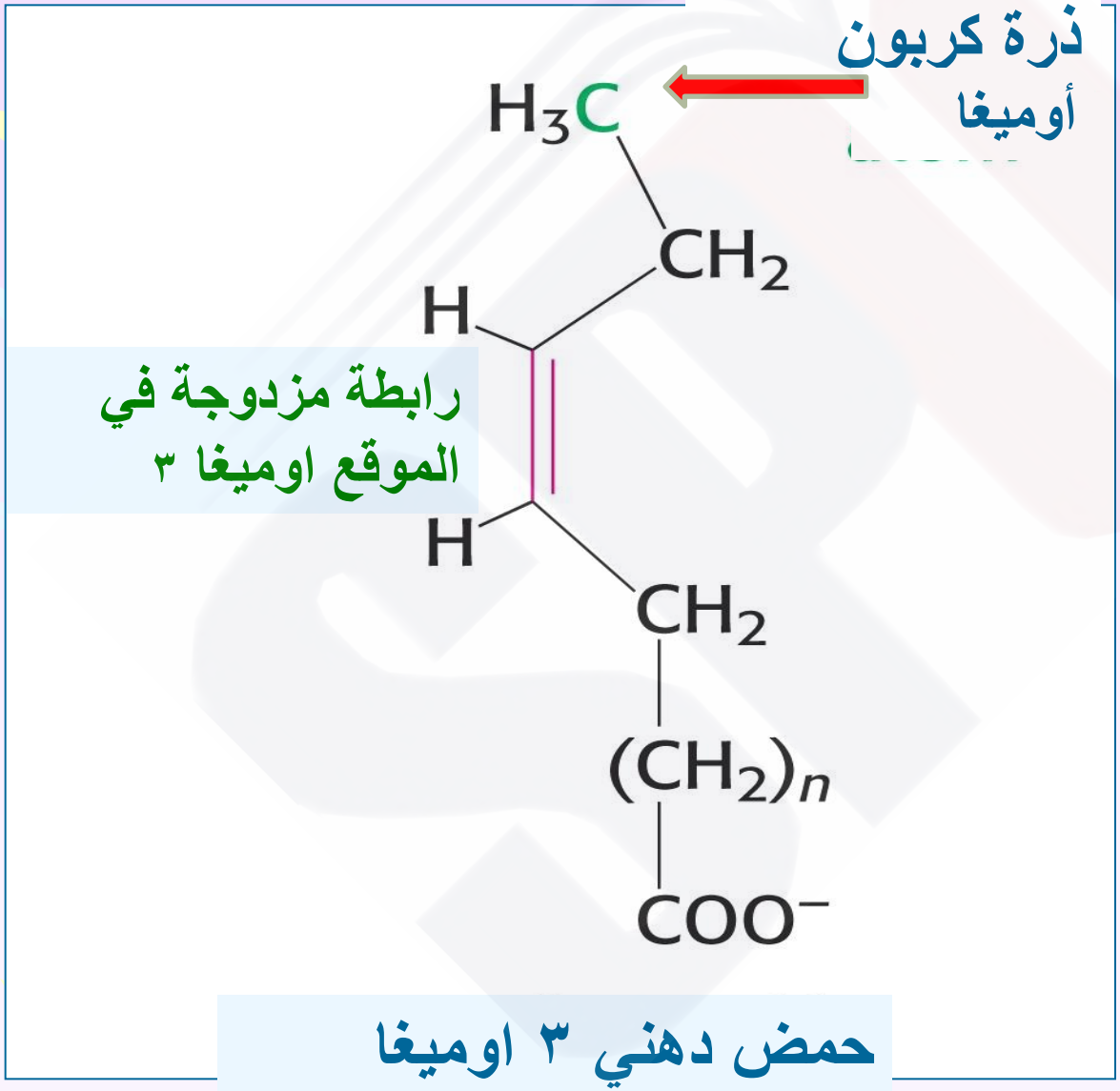
ترقيم وتسمية الحموض الدهنية



cis-Δ^9 means cis double bond between C-9 & C-10

trans-Δ^2 means trans double bond between C-2 & C-3

مفهوم الحموض الدهنية اوميغا



حمض دهني ٣ اوميغا

يبدأ العد من ذرة الكربون الميتيلية (أخر ذرة كربون في الحمض) وتسمى اوميغا الكربون

توجد حموض دهنية اوميغا ٣، ٦، ٩

الحموض المشبعة :

مثلاً : ستياري(شمع) C18 : $C_{17}H_{35}COOH$

أو: $CH_3 - (CH_2)_{16} - COOH$

حمض بالميتي (النخيل) : C16 :

$C_{15}H_{31}COOH$

أو: $CH_3 - (CH_2)_{14} - COOH$

وحيدة الرابطة غير المشبعة :

مثلاً : حمض الزيت = أويلي = C18 : 1 , 9 :

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

ثنائي الرابطة غير المشبعة :

حمض لينوليي **C18 : 2,9,12**

ثلاثي الرابطة غير المشبعة :

مثلاً : حمض لينولينيي: **C18 : 3, 9 , 12 , 15**

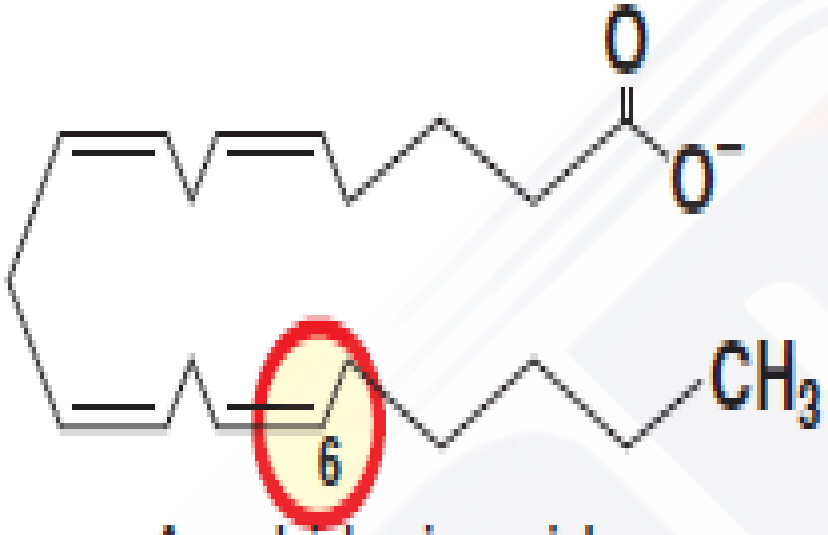
CH3 – CH2 – CH=CH – CH2 – CH=CH – CH2 – CH=CH – (CH2)7 – COOH

18 15 12 9 1

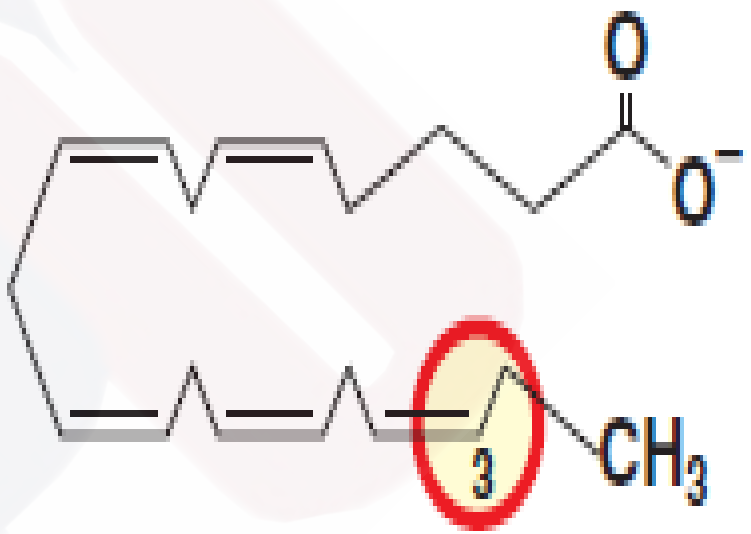
يوجد له مشتقات في الكبد والنسج :

α- لينولينيي : C18 ; 3 ; 9 , 12 , 15

γ- لينولينيي : C18 ; 3 ; 6 , 9 , 12

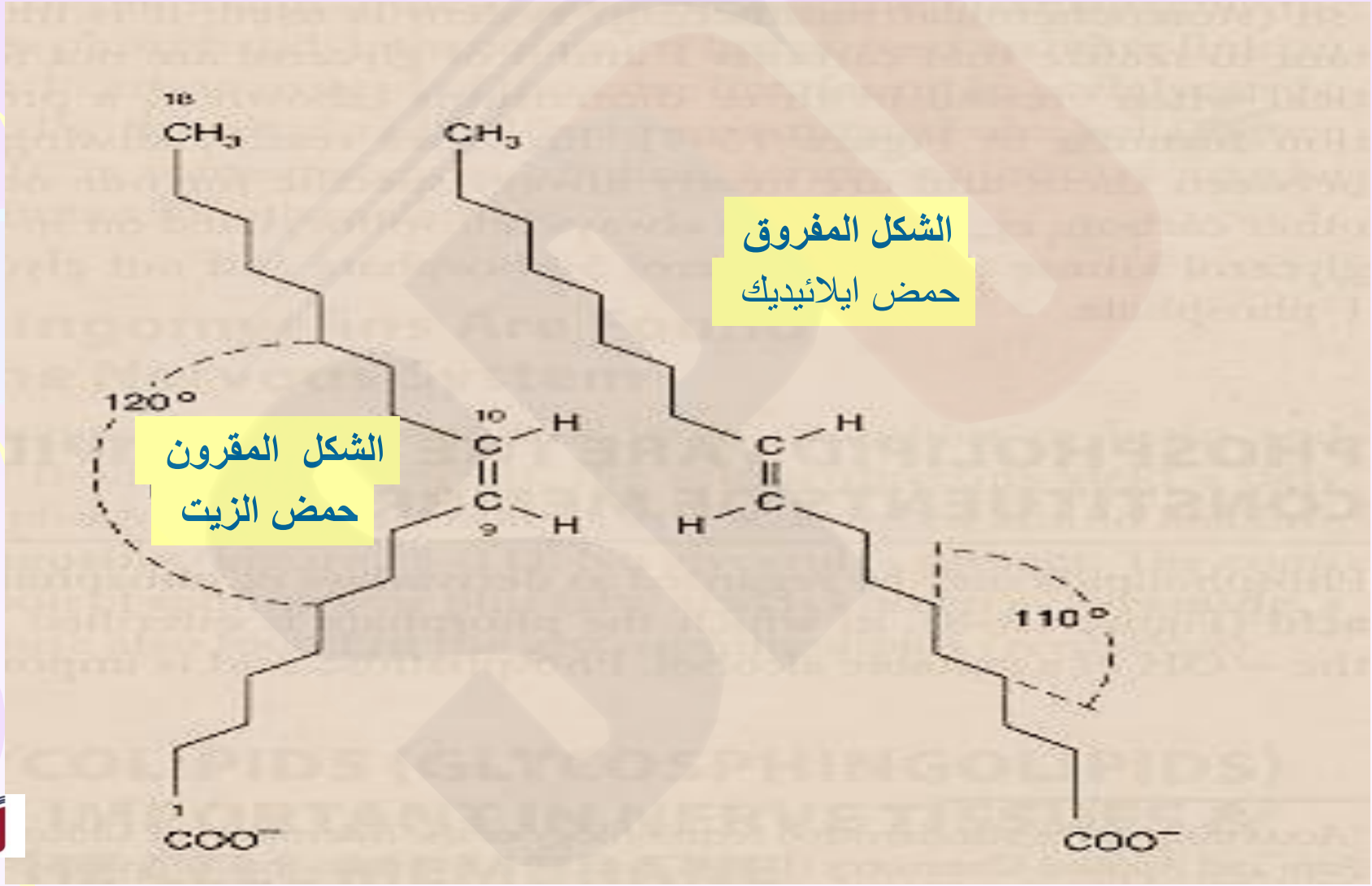


Arachidonic acid
(20:4, ω-6)
found in seed oils



Eicosapentaenoic acid (EPA)
(20:5, ω-3)
found in fish oils

التصاوغ المقرون في حمض الزيت
والتصاوغ المفروق في حمض ايلائيدي



خواص الحموض الدهنية :

أ- الخواص الفيزيائية :

١- درجة الانصهار : كلما ازداد عدد ذرات الكربون وانخفض عدد الروابط المضاعفة ازدادت درجة الانصهار حيث توجد بشكل سوائل حتى الحموض ذات C8 ، بعد ذلك تصبح أجسام صلبة بيضاء دهنية الملمس.

- هناك فرق ما بين درجات الانصهار للمشبعة واللامشبعة حيث تكون درجات الانصهار للمشبعة أعلى من اللامشبعة ، وهذه الخاصية مهمة من الناحية التصنيعية والبيولوجية. مثال:

C18 حمض الستياري صلب في الحالة العادية ، درجة انصهاره ٧٠ مْ.

C18 حمض الأوليك سائل ، درجة انصهاره تنخفض بسبب وجود الرابطة المزدوجة ، وتصبح ١٤ مْ.

٢- الذوبانية في الماء : حتى C4 ذوابة في الماء ، بعدها عديمة الذوبان.

٣-الحموضة: محدودة لأن الهيدروجين في زمرة الكربوكسيل غير متشرد بصورة كاملة ، لجميعها رقم حموضة pka = 4. 8

pka : رقم الحموضة الذي تكون فيه نصف كمية الحمض متأينة والنصف الآخر غير متأين وهو رقم لغاريتمي عشري . (في pK= ٤,٨ اى رقم **pH** عندما يكون الحمض ٥٠ % منه متأين).

إذا كان الفرق بين رقمي حموضة حمضين هو واحد هذا معناه أن الحمض الذي رقم حموضته أعلى هو حمض أقل حموضة بعشر مرات.

٤- التصاوغ المقرون : هو السائد لأن الطاقة التي يخزنها الجزيء وهو مقرون أقل ما يمكن فهو أكثر ثباتاً واستقراراً .

صعوبة دراسة الحموض الدهنية هي أنها غير ثابتة تتغير من مقرون إلى مفروق وبالعكس .

ب- الخواص الكيميائية :

الحلمهة: اضافة الحمض والماء لثلاثي اسيل غلسيرول هو الحلمهة في الوسط الحمضي وهي عملية عكوس.

التصبن : تفاعل الزمرة الحمضية مع القلوي ، وهو غير عكوس و يعطي الصابون(التصبن).

الاسترة :أن تفاعل الزمرة الحمضية مع الكحول يعطي الأستر.

الحموض الدهنية اللامشبعة و الأساسية :

جسم الإنسان لا يستطيع أن يصنعها ولكنه يحتاجها. نقصها في الإنسان يؤدي إلى ظهور أعراض نقص خاصة بها. لذلك يحتاجها الإنسان وتسمى الحموض الدهنية الاساسية.

الحموض الدهنية الأساسية التي تحتاجها الثدييات في غذائها حمضان : لينولييك ، لينولينيك ،

وأكثرها انتشاراً في الثدييات حمض لينوليي ، ويؤلف ١٠- ٢٠ % من الحموض الدهنية الكلية. بالاضافة الى ذلك يتناول الانسان حموضا لامشبعة متعددة موجودة في شريحة سابقة . ومن أهمها الحمضان الاساسيان وحمض اركيدوني الذي ينشأ منه مركبات تعرف باسم الايكوزانويدات وهي مراسيل (هرمونية) لها أفعال فيزيولوجية متنوعة .

تقسم الحموض الدهنية اللامشبعة وفق عدد الروابط اللامشبعة في الجزيء الى احادية اللااشباع .....سداسية اللاشباع ،

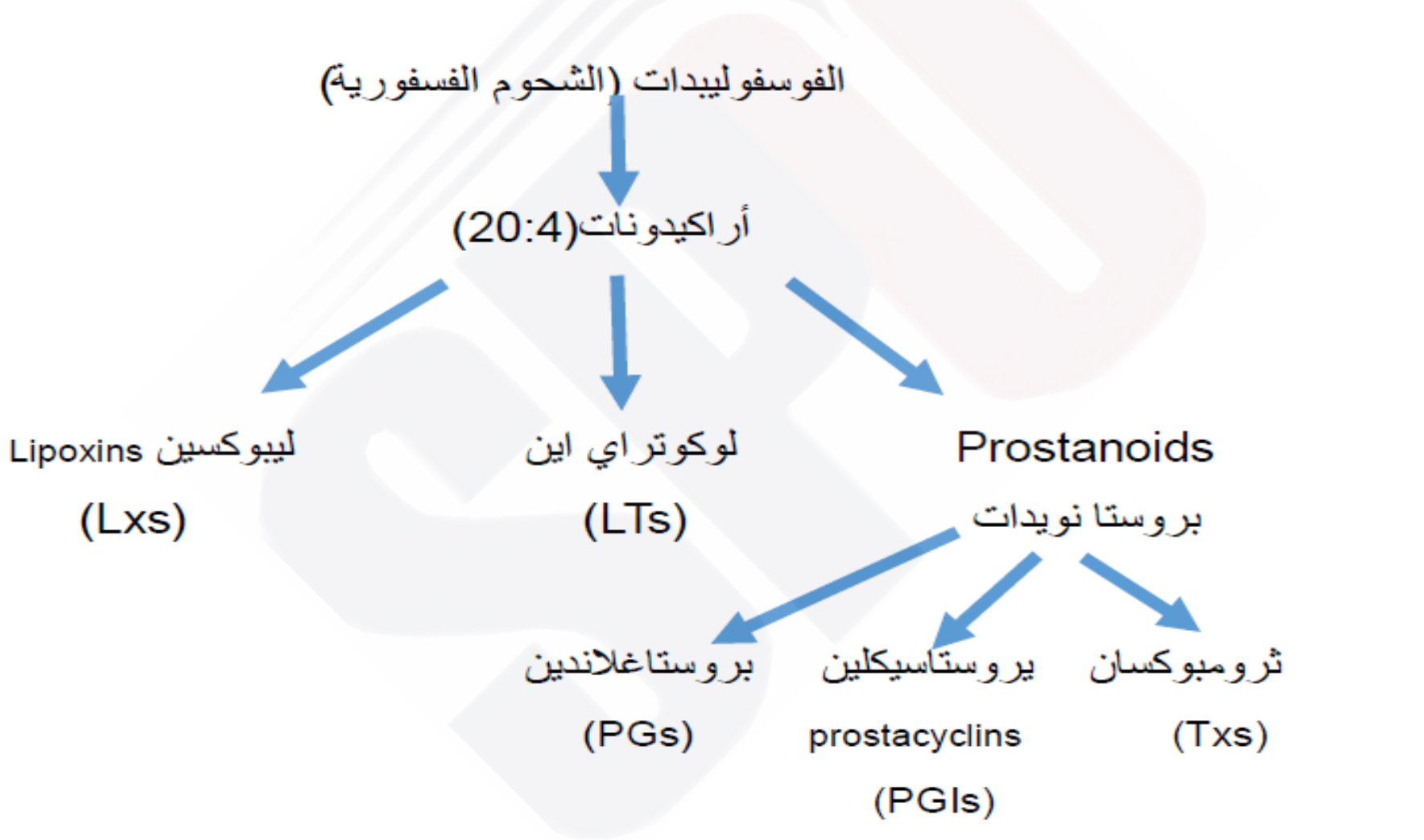
أى تلك التى تحوي رابطة واحدة لامشبعة الى تلك الحموض التى تحوي ست روابط لامشبعة . والرابطة اللامشبعة هنا هي الرابطة المزدوجة (=) .

الايكوزانويدات eicosanoids

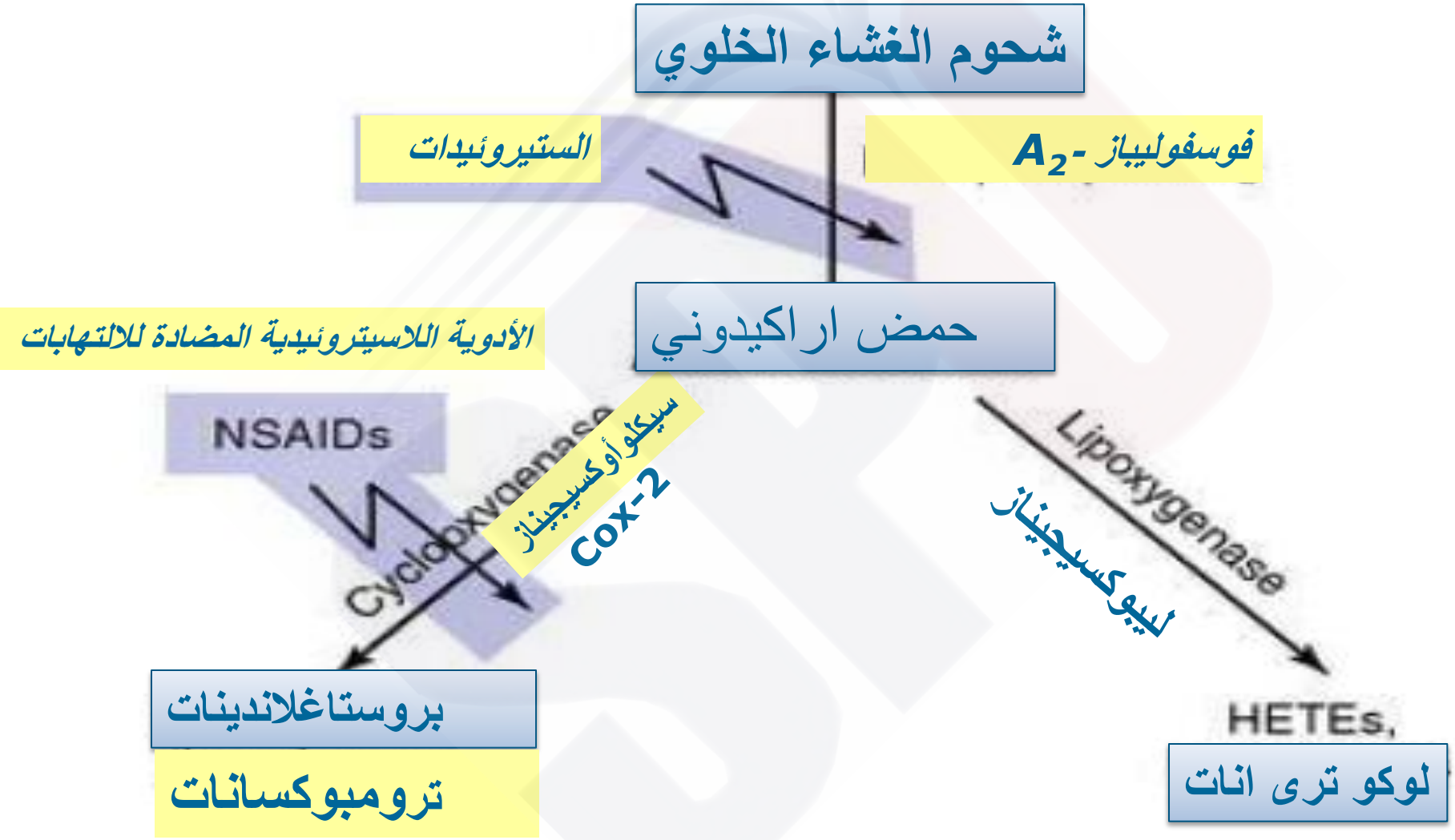
- هي شحوم ذات ٢٠ ذرة كربون تنشأ من الحموض الدهنية عديدة اللاشباع ،ومعظمها يعيش لفترة قصيرة، وتعمل في مكان نشأتها في النسج، وتعد وسطاء مهمة في الالتهابات، والعوامل التي تثبط اصطناعها أدوية مضادة للالتهاب مهمة.
ومن أهم الايكوزانويدات البروستاغلاندينات بأنواعها .

تشمل ايكوزانويدات: بروستانويدات ، لوكوتراي اين Leukotrienes (LTs) ، و ليبوكسين Lipoxins (LXs).
وتقسم البروستانويدات إلى: بروستاغلاندينات (PGs). بروستاسيكلين (PGIs)، ترومبوكسان (TXs).

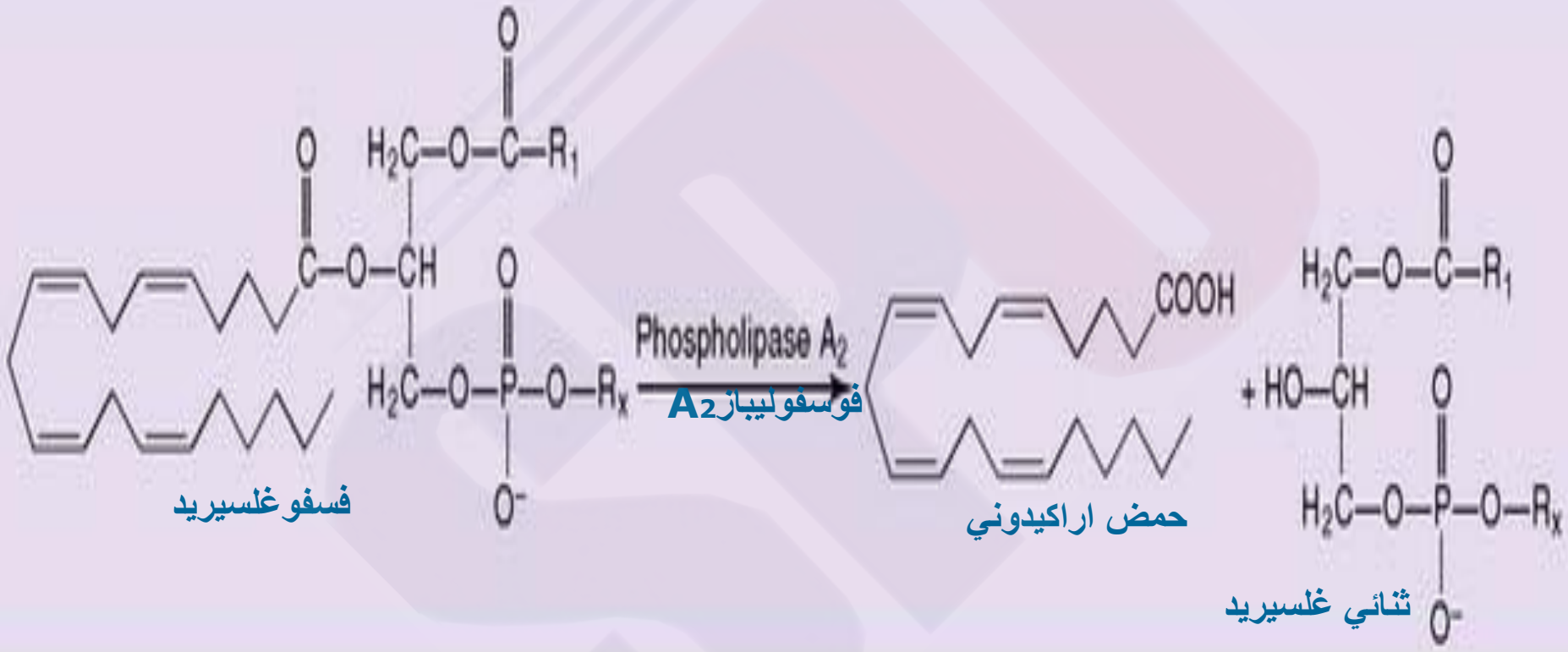
انواع هرمونات ايكوزانويد
Eicosanoids



مثبطات الايكوزانويد



تحرر حمض اراكيدوني من فسفوغلسيريد الغشاء الخلوي بأنزيم فوسفوليبازA_2



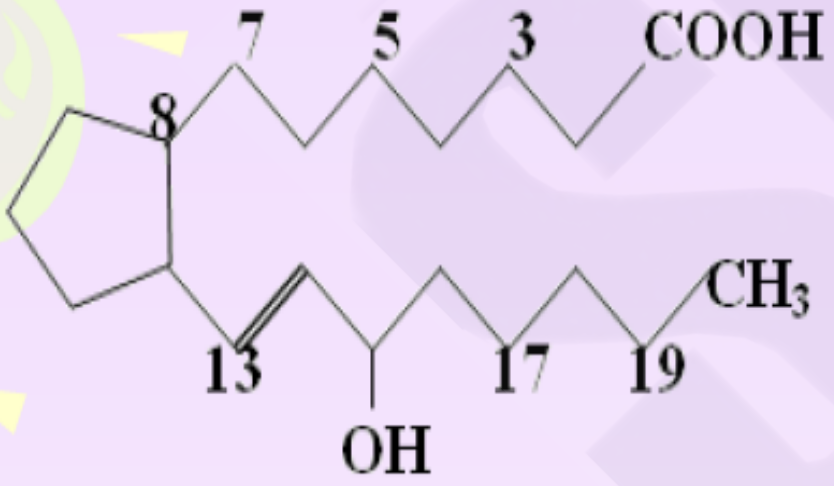
الأدوية المضادة للالتهابات تثبط إنشاء ايكوزانويدات

- .
- يستعمل حالياً نوعين من الأدوية المضادة للالتهابات، غلوكوكورتيكوئيدات (القشرانيات السكرية)ومنها كورتيزول **Cortisol**، (هيدروكورتيزول)، بالإضافة إلى مجموعة شبيهة بالكورتيزول مصنعة كيميائياً. تقوم هذه الستيروئيدات بحصر إنشاء أنزيم **Cox-2**(سيكلواكسيجيناز) وتثبيط فعل فوسفوليباز -A_2.

- والمجموعة الثانية من مضادات الالتهابات تسمى بالأدوية اللاستيروئيدية المضادة للالتهابات (**$NSAID_s$**) ومنها الاسبرين، اندوميثاسين، أبوبروفين (**Iboprofen**) وهي تعمل فقط مثبطات لأنزيم سيكلوأوكسيجيناز(**Cox1+Cox2**).

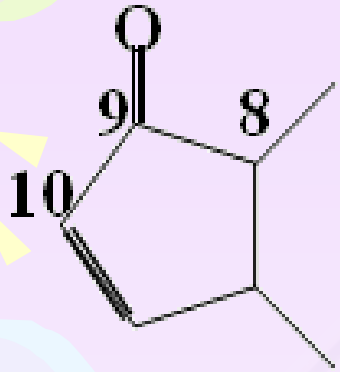
البروستاغلاندينات

- توجد بثلاث فئات ، كلها لها هيكل حمض بروستانويك . أول ما عزلت من غدة البروستات لذلك سميت كذلك .
- تعد مشتقات للحموض الدهنية وخاصة لحمض آراكيدونيك.

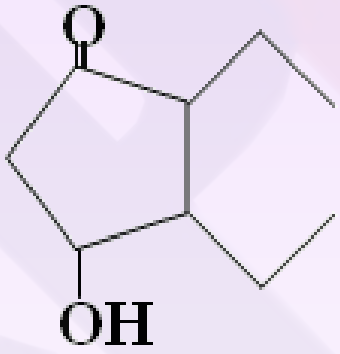


صيغة أساسية لحمض بروستانويك
(ولجميع فئاتها)تضم OH على
C15ورابطة مزدوجة على C13

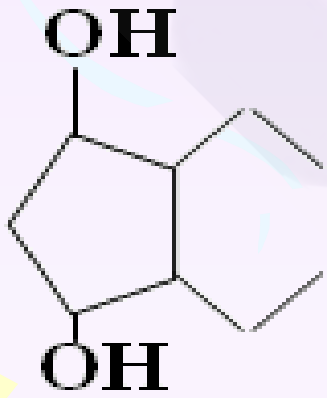
لتسهيل دراستها تقسم إلى ثلاث فئات تختلف بالمجموعات الجانبية الموجودة على الحلقة الخماسية



A– مركبات كيتونية غير مشبعة



E– ρ هيدروكسي كيتونات



F– ثنائي كحول (أول)

نختصر تسميتها بـ PG

PGA ثم نضع أرقام : PGA1 , PGA2 , PGA3
PGE PGE1 , PGE2 , PGE3
PGF PGF1 , PGF2 , PGF3
مجموعها ٩

الفرق بين (1 , 2 , 3) هو الاختلاف بعدد الروابط المزدوجة على بقية السلسلة :

1 نفس السابق (رابطة مزدوجة على C13 , OH C15)

2 تضاف رابطة مضاعفة في C5

3 تضاف على سابقتها رابطة مزدوجة في C17 .

جميع خلايا الجسم تنتجها ، تسمى بالهرمونات المحلية لأنها تقوم بعمل الهرمونات في مكان اصطناعها وتُدّرك في المكان نفسه.

تشجع بعض التفاعلات والحوادث البيولوجية.

تدخل في نقل الألم وتساعد السيالة العصبية في ذلك ، لذلك فإن مضادات الآلام ، يعتمد عملها على تثبيط اصطناع هذه المواد.

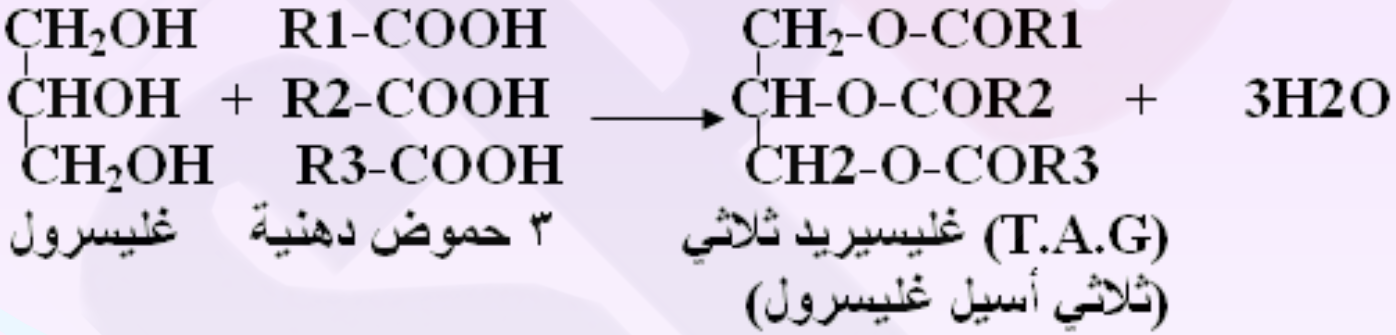
ثلاثي اسيل غلسيرول

زيت : زيوت نباتية (سائلة)
شحم : حيواني (جامد)
دهن : مصدر حيواني (جامد)

كيميائياً جميعها واحدة تسمى غلسيريدات ثلاثية = ثلاثي أسيل غلسيرول

إسترات الحموض الدهنية مع غلسيرول. = ثلاثي أسيل غلسيرول.

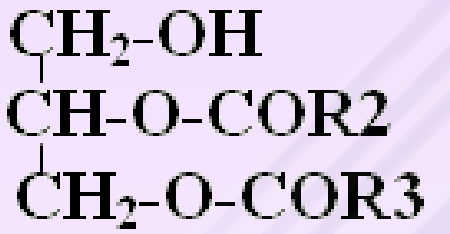
تشأ ثلاثي اسيل غلسيرول من تفاعل الغلسيرول (كحول ثلاثي) مع ثلاث جزيئات من حمض كربوكسيلي (دهني).



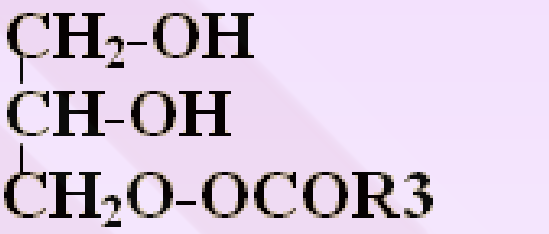
التركيب الكيميائي واحد : الزيوت سائلة والدهون والشحوم جامدة.

الحموض الدهنية الداخلة في الزيوت النباتية غير مشبعة (درجة انصهارها أقل) بينما الشحوم الحيوانية مشبعة ، وصحياً يفضل اللامشبعة وخاصةً حمض الزيت ذو الرابطة المزدوجة الواحدة.

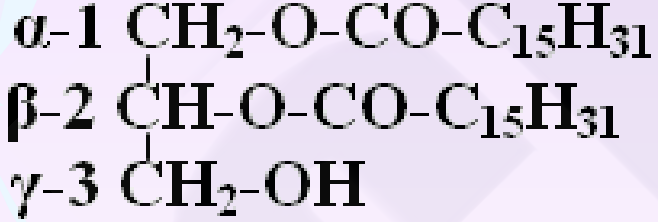
- إذا تأسترت مجموعتين من الحمض فقط نتج ثنائي أسيل غليسرول.
- إذا تأسترت مجموعة واحدة فقط من الحمض نتج أحادي أسيل غليسرول.



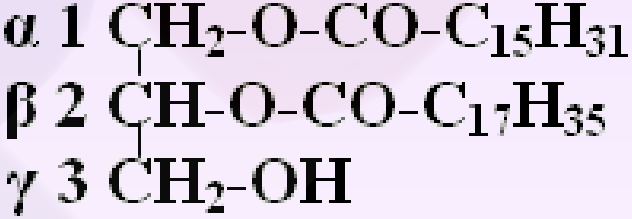
ثنائي أسيل غليسرول



أحادي أسيل غليسرول



١ ، ٢ ثنائي بالميتين



٢ ستيارو.١ بالميتين

تتنوع ثلاثيات الغليسيريدات بتنوع الحموض الدهنية فيها فتسمى بثلاثيات الغليسيريد البسيطة إذا حوت نوعاً واحداً من الحموض الدهنية في مواقعها الثلاثة مثل ثلاثي ستيارين ، ثلاثي بالميتين أو ثلاثي أوليين ، وتسمى إذا حوت نوعين أو أكثر من الحموض الدهنية بثلاثيات الغليسيريدات المختلطة.

Dr.Ghiath Sumaireh