كلية العلوم

القسم : علم الحياة

السنة : الثانية

المادة : كيمياء حيوية بنيوية

المحاضرة: الثالثة /نظري/د .احمد

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

10

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

البروتينات

PROTEINS

4-1-مقدمة :

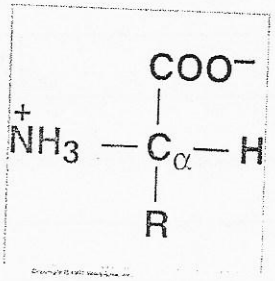
اقترح العالم مولدر (Mulder) عام ١٨٣٨ اسم بروتين (Protein) المشتقة من الكلمة اليونانية (Protos) التي تعني الأول للدلالة على المواد العضوية النيتروجينية المعقدة التي توجد في جميع الخلايا الحية نباتية و حيوانية ، يعتبر عنصر الأزوت مميز للبروتينات وتزيد نسبته في البروتينات الحيوانية بمقدار ٢-٣% من البروتينات النباتية وتحتوي البروتينات في معظم المواد الغذائية على حوالي ١٦% آزوت ، ويقدر البروتين الخام فيها بضرب نسبة الآزوت بالمعامل (٦.٢٥=١٦/١٠٠) فنحصل على النسبة المئوية للبروتين كما هو الحال عند الأسماك ، تمتلك البروتينات كتلة جزيئية عالية تصل إلى عدة آلاف (٣٠-٧٠ ألف) وقد تصل إلى عدة ملايين كما هو الحال عند الفيروس .

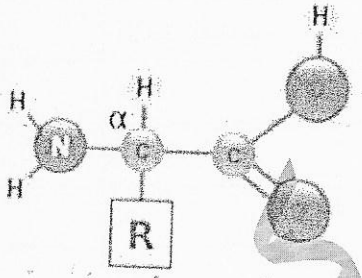
تعتبر البروتينات أهم المركبات الحيوية لأنها تشكل المكونات الأساسية للخلايا وجدرانها وتدخل في تركيب الانسجة والعضلات والكروموزومات والشعر والصوف والجلد و الريش كما تشمل أيضاً الانزيمات والاجسام المضادة وبعض الهرمونات .

تعرف البروتينات كيميائيا بأنها بوليمرات للأحماض الأمينية يرتبط بعضها مع بعض بروابط أميديه (ببتيدية) ، حيث يمكن تحليل البروتينات مائياً بالحرارة في وسط حمضي أو قلوي فتنتج مكوناتها وهي الأحماض الأمينية التي يمكن القول أنها بالنسبة للبروتينات كالحروف الأبجدية بالنسبة للغة ولذلك سنبدأ بدراستها بشيء من التفصيل .

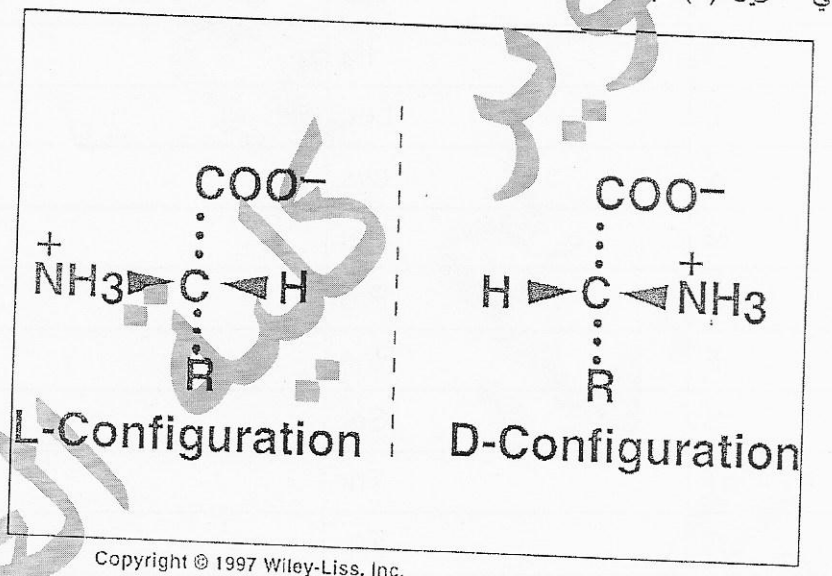
الاحماض الأمينية Amino Acids:

سميت الأحماض الأمينية بهذا الاسم لأنها تحتوي على مجموعة أمينو (NH_2 -) بالإضافة إلى مجموعة كربوكسيل (COOH -) وقد توجد أكثر من مجموعة أمينو أو أكثر من مجموعة كربوكسيل في الحمض الأميني ، كما توجد مجموعة ايمينو (-NH-) بدلاً من (NH_2 -) أو بالإضافة إليها . توجد مجموعة الامينو في الأحماض الأمينية العشرين المكونة للبروتينات على ذرة الكربون المجاورة لمجموعة الكربوكسيل (أي ذرة الكربون α) فإذا رمزنا لبقية الحمض الأميني بالرمز R فإن الصيغة العامة للأحماض الأمينية هي :





نلاحظ من الصيغة أنه اذا لم تكن R=H فإن ذرة الكربون الفا تصبح متناظرة وبالتالي يوجد شكلين D و L للحمض الأميني وقد ثبت أن جميع الأحماض الأمينية التي تدخل في تركيب البروتينات تكون من الشكل L أي أن مجموعة الأمين توجد على اليسار عندما مجموعة الكربوكسيل في الأعلى وبالطبع لا علاقة للتوزيع الفراغي بجهة حرف الضوء المستقطب كما أوضحنا فيما مضى، فبعض الأحماض الأمينية يميني التدوير (+) وبعضها الأخر يساري التدوير الضوئي (−) وفق ما يلي :



Copyright © 1997 Wiley-Liss. Inc.

لقد اكتشف في الطبيعة حتى الآن أكثر من ٢٠٠ حمض أميني من بينها فقط ٢٠ حمض أميني يدخل في تركيب البروتينات وجميعها من النوع الفا وقد اتفق على تسمية الاحماض الامينية الداخلة في تركيب البروتينات باختصار الاحرف الثلاثة الأولى أو الحرف الأول من أسمائها الشائعة كما هو موضح في الجدول التالي:

جدول (١) الأسماء المختصرة للاحماض الامينية (بثلاثة حروف ، حرف واحد)

اسم الحمض الأميني	الاسم المختصر	الاسم المختصر (بحرف)
الأنين	Ala	A
آرجنين	Arg	R
اسبارجين	Asn	N
حمض الأسبارتيك	Asp	D
السيستئين	Cys	C
غلوتامين	Gln	Q
حمض الغلوتاميك	Glu	E
غلايسين	Gly	G
هيستيدين	His	H
ايزوليوسين	Ile	I
ليوسين	Leu	L
ليسين	Lys	K
ميثيونين	Met	M
برولين	Pro	P
فنيل آلانين	Phe	F
السيرين	Ser	S
ثريونين	Thr	T
تريبتوفان	Trp	W
تيروزين	Ttr	Y
فالين	Val	V

- تصنيف الأحماض الأمينية Classification of Amino Acids:

يمكن تقسيم الأحماض الأمينية إلى مجموعات وفقاً للجذر R المكون للحمض ولكن التقسيم الحديث لا يعتمد على نوع الجذر بل على قطبية هذا الجذر والشحنة التي يحملها داخل الخلية لأن الدور الذي يلعبه الحمض الأميني في البروتين يتعلق بهذين ا لأمرين مدى القطبية ونوع الشحنة. الجدير

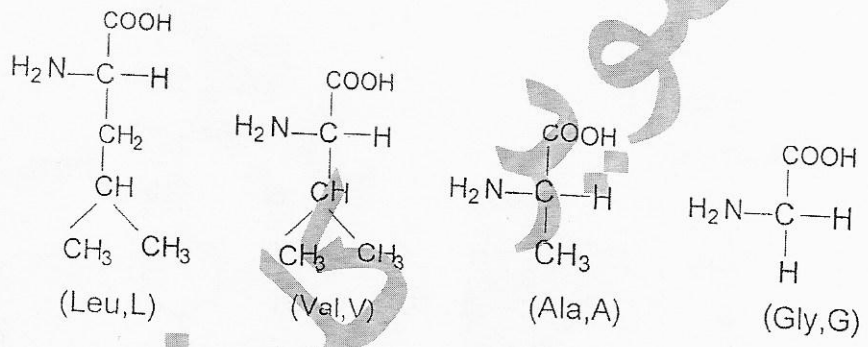
مركز تطوير كلية العلوم

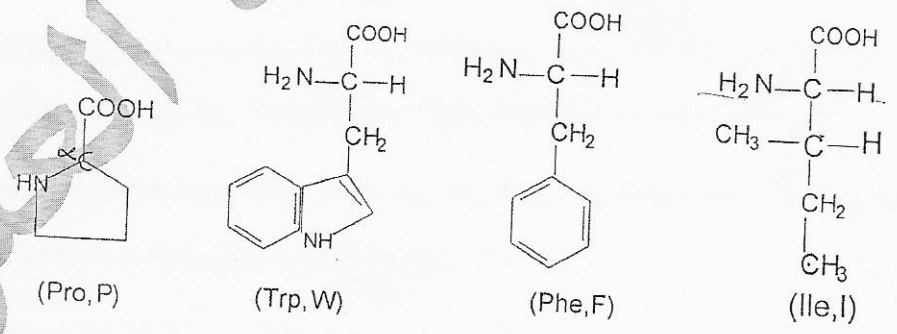
بالذكر أن الأحرف الأجنبية الثلاثة الأولى من اسم الحمض الأميني تستخدم كاسم مختصر لذلك الحمض. وقد اصطلح بعدها على استخدام رمز مكون من حرف واحد لكل حمض، وفيما يلي أقسام الأحماض الأمينية وأسماء الأحماض التابعة لكل قسم مع الصيغة والاسم المختصر ورمز كل حمض (بين قوسين). تُصنّف وفقاً لقطبيتها إلى المجموعات التالية :

١ -الأحماض الأمينية اللاقطبية:

هي أحماض كارهة للماء (الأحماض الهيدروفوبية الكارهة للماء) أو محبة للدهون لأن الجذر R مكون من سلاسل هيدروكربونية – اليفاتية (مفتوحة) أو أروماتية (عطرية مغلقة) ، يضم هذا القسم الأحماض الأمينية الثمانية التالية :

الانين – غلايسين– فالين – ليوسين – ايزولوسين– برولين – فنيل الانين – تريبتوفان ، الجدير بالذكر أن الحمضين الأخيرين يحتويان على حلقة عطرية أما ميثونين يحتوي على ذرة كبريت وفيما يلي صيغ الأحماض الأمينية اللاقطبية :

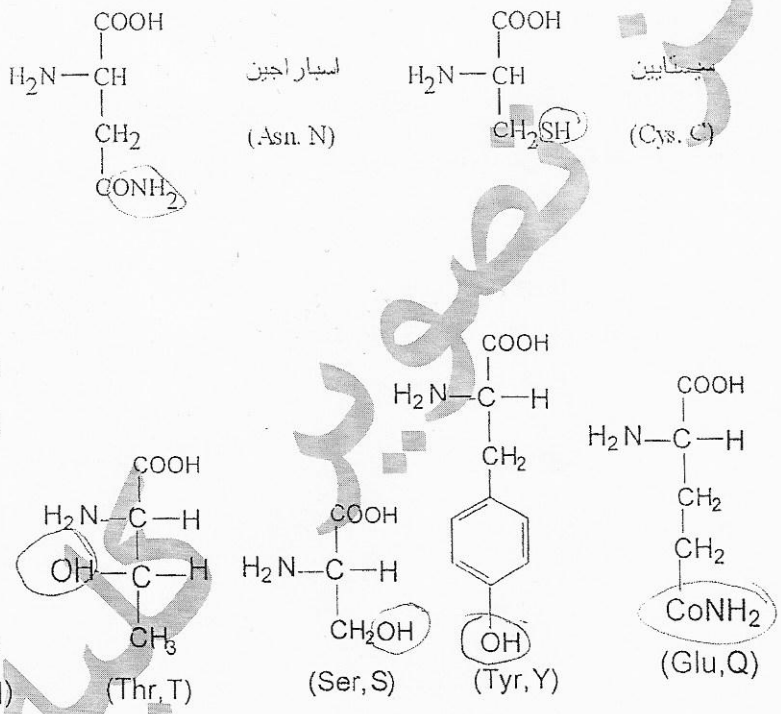




وتجدر الإشارة أن برولين يختلف عن بقية الأحماض الأمينية الأساسية التسعة عشر الداخلة في تركيب البروتينات في أنه يحوي زمرة أمينية ثانوية وليست أولية أي أن الجذر R في برولين مرتبط بالزمرة الايمينية وبنفس الوقت بذرة الكربون α مما يؤدي إلى تشكيل بنيته الحلقية .

2- أحماض أمينية قطبية ولكن جذورها لا تحمل شحنات كهربائية:

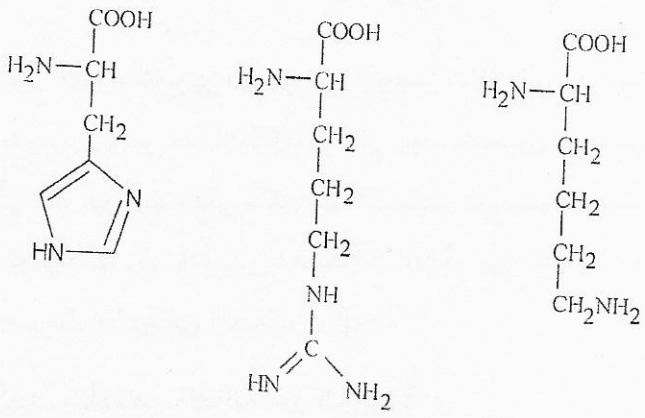
تتميز هذه الأحماض بأنها محبة للماء (الأحماض الهيدروفيلية المحبة للماء) وتستطيع تكوين روابط هيدروجينية نظراً لاحتوائها على مجموعات وظيفية قطبية مثل مجموعة الهيدروكسيل في حمض السيرين والثريونين والمجموعة الفينولية في حمض التايروزين ومجموعة السلفوهيدريل SH - في حمض السيستايين ومجموعة الأميد($NH_2 - C=O$) في حمض اسباراجين و غلوتامين . يضم هذا القسم الأحماض الأمينية السبعة التالية : سيستايين ، تايروزين ، ثريونين ، اسباراجين ، غلوتامين ، بالإضافة للحمض الأميني غلايسين (وهو الحمض الأول وفيه H=R) الذي وضع مع هذا القسم بسبب قطبيته في الظروف الفيزيولوجية للخلية لأن مجموعتي الكربوكسيل و الأمينو تشكلان معظم الجزيء .



وتجدر الإشارة أن المركب سيستايين قادر على تشكيل جسر كبريتي (S-S) مع مركب آخر وهي من الروابط القوية والهامة وله دور هام في التركيب الفراغي للبروتينات . ويحتوي الحمض الأميني ميثونين على مجموعة أليفاتية كبريتية كارهة للماء فهو غير قادر على تشكيل جسر كبريتي ويعتبر هذا الحمض بادئ السلسلة الببتيدية المكونة للبروتين .

٣- أحماض أمينية قطبية مشحونة كهربائياً بشحنة موجبة:

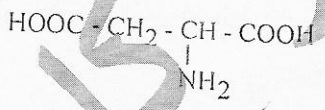
نظرا" لاحتوائها على أكثر من مجموعة أمين فهي أحماض مستقبلة للبروتونات وتحمل شحنة موجبة ضمن ظروف الخلية ، وتشمل الأحماض التالية : لايسين ، أرجنين ، هيستيدين .



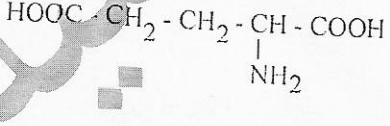
هيستيدين (His. H) — أرجينين (Arg. R) — لايسين (Lys. K)

٤- أحماض أمينية قطبية مشحونة كهربائياً بشحنة سالبة:

ضمن ظروف الخلية الفيزيولوجية من الحموضة نظراً لاحتوائها على مجموعتي كربوكسيل، ففي الخلية الحية حيث درجة pH قريبة من التعادل تكون مجموعة الكربوكسيل الثانية (الإضافية) متشردة وبذلك تكسب الحمض الأميني الشحنة السالبة، ويضمّ هذا القسم كلاً من حمضي الأسبارتيك والغلوتاميك.



اسبارتيك (Asp. D)



غلوتاميك (Glu. E)

ملاحظة:

تصنف الأحماض الأمينية التي تدخل في بناء البروتين إلى مجموعتين هما:

١ -أحماض أمينية أساسية

٢ -أحماض أمينية غير أساسية

~~الاحماض الامينية الأساسية يتم اصطناعها من قبل خلايا الجسم بينما الاحماض الأمينية غير الأساسية يمكن تعويضها عن طريق الغذاء .~~

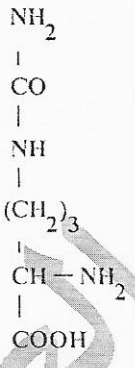
- الأحماض الأمينية الأساسية (الضرورية) **Essential Amino Acids**: هي الأحماض الأمينية التي يتطلّبها الجسم ولا يتمكّن من تصنيعها بنفسه، وعددها ثمانية بالنسبة للإنسان البالغ وهي: الفالين،

مركز تصوير كلية العلوم

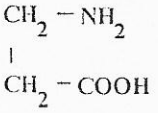
اللايسين، التريبتوفان، فينيل ألانين، الثريونين، الميثيونين، الليوسين، الأيزوليوسين، ويُضاف الأرجينين والهيستيدين كحمضين ضروريين للنمو عند الأطفال، وبالتالي يجب الحصول عليها من الغذاء المتناول وإذا ما قلت كميتها تعطّل بناء البروتينات التي تدخل تلك الأحماض في بنائها. تتفكّك بروتينات الجسم إلى الأحماض الأمينية المكوِّنة لها وتُستخدم بدورها مصدراً للطاقة أو مواد بادئة لاصطناع مواد غير بروتينية يحتاج إليها الجسم مثل الأدرينالين والميلانين وغيرها .

-الأحماض الأمينية الأخرى والأحماض الأمينية غير البروتينية :

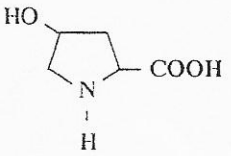
بالإضافة إلى ما ذكرنا توجد بعض الأحماض الأمينية التي تميز بعض البروتينات لوجودها فيها بنسبة عالية وندرة وجودها في بروتينات أخرى . نأخذ مثالاً عليها حمض هيدروكسي برولين الذي يوجد في بروتين الغضاريف (الكولاجين) بنسبة تقرب ١٠%. كما توجد أحماض أمينية أخرى لا تدخل في تركيب البروتينات ولكنها ذات أهمية حيوية بالغة، نذكر من أمثلة تلك الأحماض حمض بيتا الانين الذي يدخل في تركيب فيتامين B_3 (أو حمض البانتوثينيك) كما يدخل في تركيب أحد مرافقات الانزيمات (مرافق الانزيم A:Coenzyme) . أما الحمضان الأمينيان أورنثين و سيترللين فيدخلان كمركبات وسطية في دورة اصطناع اليوريا. كما يلعب الكرياتين دورا هاما في تخزين الطاقة الناتجة عن التمثيل الغذائي (الاستقلاب)، وأخيرا نذكر أن بعض الأحماض الأمينية من الشكل D يدخل في تركيب بعض المضادات الحيوية، إن الأحماض الأمينية المعروفة تزيد على المائتين ولكن أهمها هو ما ذكرنا .



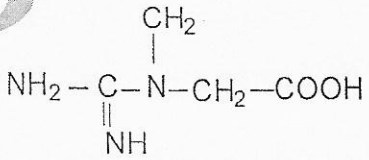
سيترولين



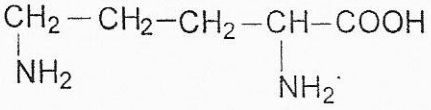
β-Alanine



هيدروكسي برولين



keratine



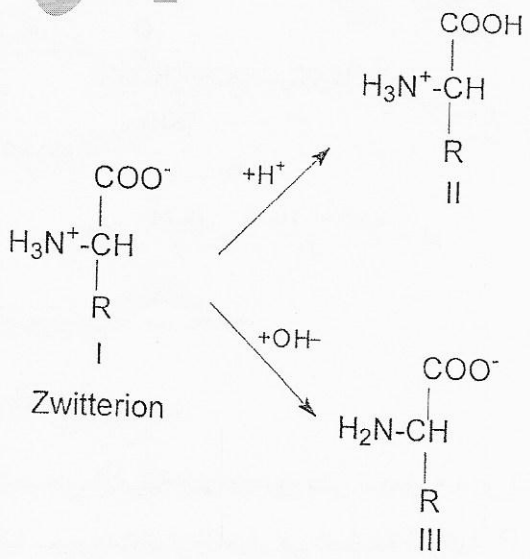
orhithine

خواص الأحماض الأمينية:

① الأحماض الأمينية مواد صلبة بلورية تذوب في الماء بدرجات متفاوتة تبعا لنوع الحمض ودرجة ال PH، وأغلبها لا يذوب في المذيبات العضوية خلافا لما هو معروف عن الأمينات ومعظم الأحماض الكربوكسيلية. بالإضافة إلى ذلك نجد أن الأحماض الأمينية تنصهر في درجة حرارة عالية (أعلى من ٢٠٠°م) وغالبا ما تتفكك قبل انصهارها. ومن المعلوم أن درجة الانصهار العالية تدل على الحاجة إلى طاقة كبيرة تلزم للتغلب على القوى الأيونية التي تربط البلورات. يستنتج من ذلك كله أن الأحماض الأمينية تشبه المركبات الأيونية في خاصيتي الذوبان وارتفاع درجة الانصهار، ولكن وجد أن معظم الأحماض الأمينية لا تنقل التيار الكهربائي في المحاليل المتعادلة بل تنقله في المحاليل الحمضية حيث تتجه إلى القطب السالب وفي المحاليل القلوية تتجه على القطب الموجب ، إضافة على ذلك فإن الأحماض الأمينية تتفاعل مع كل من الأحماض والقلويات كما يتضح من منحني تعادلها الوارد فيما بعد.

فسرت هذه الظواهر بأن الأحماض الأمينية بأنّها مواد مذبذبة (أمفوتيرية Amphoteric) لأنها شوارد ثنائية القطب (Zwitterion) متعادلة كهربائياً، أي تسلك سلوك الأحماض والقلويات. ففي حال التعادل وفي الوسط الفيزيولوجي للدم مثلا (PH=7.4)

تحمل معظم الأحماض الأمينية شحنة موجبة وشحنة سالبة على الجزيء نفسه ، وطبيعتها المشحونة هذه تفسر خاصيتي الذوبان في الماء وارتفاع درجة الانصهار . بناء على ذلك تعتبر الأحماض الأمينية أيونات ثنائية القطبية (زويترايون Zwitterion) أي تحمل شحنات موجبة وسالبة ، ويمكن تلخيص صيغتها العامة وتفاعلها مع الأحماض والقلويات بما يلي :



فالأحماض الأمينية بشكل عام موجبة الشحنة في الوسط الحمضي وسالبة الشحنة في الوسط القلوي .
ويتضح مما سبق أن مجموعة COO^- تلعب دور القاعدة وتستقبل أيون الهيدروجين من الوسط الحمضي ، وأن مجموعة NH_3^+ – تلعب دور الحمض وتتأين في الوسط القلوي معطية بروتونا أو أيون هيدروجين الذي يتحد مع أيون الهيدروكسيل .

-نقطة التعادل الكهربائي The Isoelectric Point:

يمكن تعريف نقطة التعادل الكهربائي بأنها الدرجة pH التي يتساوى عندها عدد الشحنات الموجبة مع عدد الشحنات السالبة للأحماض الأمينية، أي أنّ الأحماض الأمينية عند هذه النقطة تكون متعادلة كهربائياً، ويُرمز لها (pI).

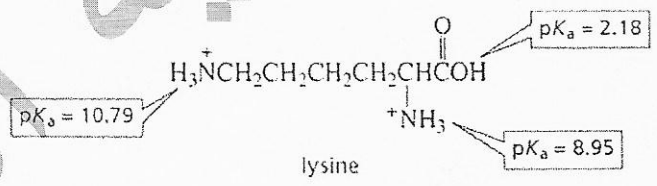
تحسب نقطة التعادل الكهربائي للأحماض الأمينية كما يلي:

1- للأحماض أحادية الكربوكسيل أحادية الأمين التي لا تملك سلسلة جانبية R قابلة للتأين مثل الألانين أو الغلايسين فإنّ قيمة التعادل الكهربائي لها تكون متوسط قيمتي الأسين الأيونيين لمجموعتي الكربوكسيل والأمين:

$$pI = \frac{pK_1 + pK_2}{2}$$

فهي للألانين $(2,3 + 9,7) \div 2 = 6$ أي أنه أيون ثنائي القطبية عند $pH = 6$.

2- بالنسبة للأحماض الأمينية التي تملك سلسلة جانبية R متشرّدة مثل اللايسين أو حمض الغلوتاميك فإنّ قيمة نقطة التعادل الكهربائي لها هو متوسط قيم أسس المجموعات المتشردة .



lysine

$$pI = \frac{8.95 + 10.79}{2} = \frac{19.74}{2} = 9.87$$

تُهمل قيمة pK_a لمجموعة الكربوكسيل بسبب صغرها

منحنيات المعايرة للأحماض الأمينية:

إن منحني المعايرة لجميع الأحماض الأمينية التي تحتوي على مجموعة أمين الفا واحدة ومجموعة كربوكسيل الفا واحدة وليس لها مجموعات متأينة أخرى في السلسلة الجانبية R يكون مشابهاً لمنحني المعايرة للألانين وتتميز هذه المجموعة الحاوية على : غلايسين–الانين –ليوسين –ايزوليوسين –فالين

-ليوسين – فنيل الانين ، بقيم شبه متساوية ل PKa والمساوية تقريباً ل 2.2 ، وقيم شبه متساوية ل PKb والمساوية تقريباً ل9.7 .

وبناء عليه فإن من الممكن حساب الأسس الأيونية للمجموعتين كما في المثال التالي الذي يوضح منحني معايرة حمض ألانين .

معايرة حمض أميني متعادل :

اذا عايرنا ٢٠ مل من محلول الحمض الأميني ألانين ٠.١ M مع هيدروكسيد صوديوم ٠.١ M نجد أنه بعد إضافة ١٠ مل من القاعدة يصبح رقم ال PH=9.7 أي أن نصف الكمية اللازمة للتعادل الكامل قد أضيفت وأن نصف مجموعات الأمينو قد تمت معادلتها ، فتركيز الزويترايون [I] في هذه المرحلة يساوي تركيز الأيون السالب [III] ومجموعة الأمينو تكون في مرحلة نصف التأين . يتضح من معادلة هندرسون هاسيلبالخ أنه في مرحلة نصف التأين (أي يتساوى تركيز الحمض وملحه) يتساوى الPH مع الأس الأيوني ، فالأس الأيوني pK لمجموعة الأمينو يرمز له pK_2 ويساوي 9.7

$$PH = -\log K_2 = 9.7$$

وعند هذه الدرجة نحصل على محلول منظم في كفاءته القصوى.

واذا عايرنا محلول الانين السابق مع حمض هيدروكلوريك ٠.١ M بدلا من القاعدة فإنه بعد إضافة ١٠مل من الحمض أي نصف الكمية اللازمة للتعادل الكامل يصبح الPH=2.3 ويتشكل عندها المحلول المنظم أي أننا وصلنا إلى مرحلة نصف التأين الكامل لمجموعة الكربوكسيل وأن تركيز الزويترايون I يساوي تركيز الأيون الموجب II ، فالأس الأيوني pK لمجموعة الكربوكسيل يرمز له pK_1 ويساوي ٢.٣ أي أن : $PH = -\log K_2 = 2.3$.

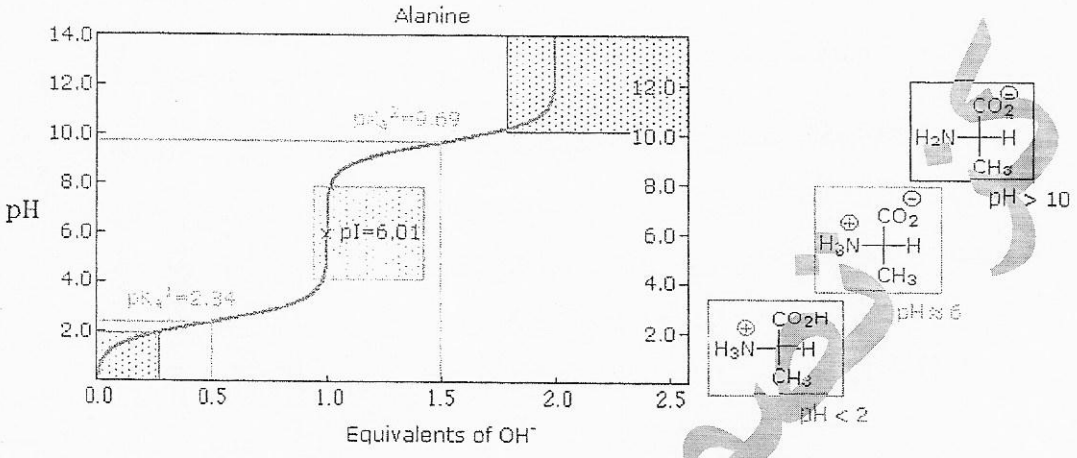
ملاحظة :

المجموعة الحامضية بشكل عام تفقد البروتون عندما يكون ال PH أعلى من أسها الأيوني . ويتضح ذلك من معادلة هندرسون هاسيلبالخ التي تدل على أن الحمض يتأين عندما تكون PH أعلى من pK لذلك الحمض .

يبين الشكل التالي منحني المعايرة لحمض الألأنين ، لاحظ منطقتي تشكل المحلولين المنظمين عند pK_1 و pK_2 لمجموعة الكربوكسيل ولمجموعة الأمين ألفا بالترتيب . وهنا يجب أن نعرف ما يسمى بنقطة التعادل الكهربائي Isoelectric Point ويرمز لها بالرمز pI وهي درجة الPH التي يتساوى

عندها عدد الشحنات الموجبة والسالبة في الحمض الأميني أي أن الحمض عندها متعادل الشحنة الكهربائية.

منحني معايرة الانين



تحسب نقطة التعادل الكهربائي للأحماض الأمينية كما يلي :

١-للأحماض أحادية الكربوكسيل أحادية الأمين تحسب نقطة التعادل الكهربائي من متوسط الأسين الأيونيين للمحموعتين المذكورتين :

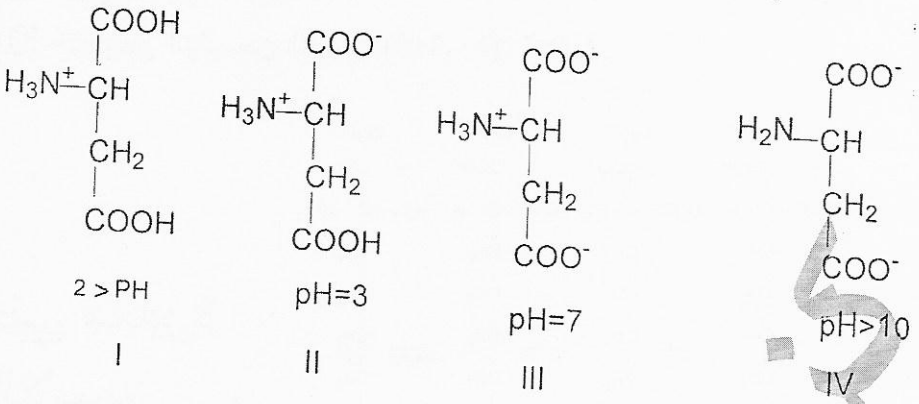
$$pI = \frac{1}{2} pK1 + pK2$$

فهي للأنين(٩.٧+٢.٣) ÷ ٢ = ٦ أي أنه ثنائي القطبية عند PH=6 .

٢- للأحماض ثنائية الكربوكسيل مثل حمض الاسبارتيك ثلاث أسس أيونية وهي pK_1 لمجموعة الكربوكسيل α= ٢.١ ، pK_2 لمجموعة الأمين = ٩.٨ ، pKr لمجموعة الكربوكسيل الإضافية المتصلة بالجذر R = 3.9 . تحسب نقطة التعادل الكهربائي في تلك الحالة من متوسط الأسين الأيونيين لمجموعتي الكربوكسيل لأن تأثير مجموعة الأمين ضعيف مقارنة بهما .

أي أن pI لحمض الاسبارتيك (٢.١+٣.٩) ÷ ٢=٣ وعندها يكون متعادلا بالنسبة لمجموع الشحنات فيه ، حيث تكون مجموعة الكربوكسيل الأصلية α متأينة ذات شحنة سالبة ومجموعة الكربوكسيل الثانية غير متأينة لأن pKr لها = ٣.٩ . أما مجموعة الامينو فإنها توجد بشكلها الحمضي المشحون NH_3^+ عند PH=3 لأن pK_2 لها يساوي ٩.٨ وتتأين وتفقد شحنتها عند درجة PH أعلى من أسها الأيوني.

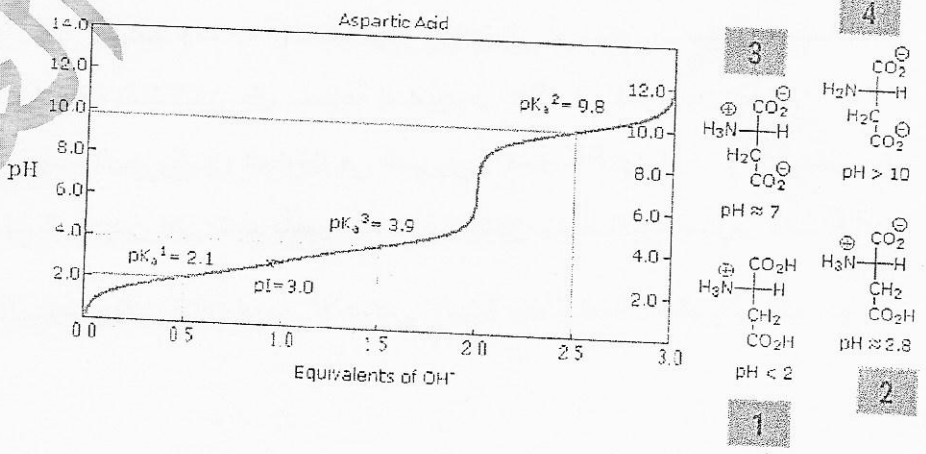
اعتماداً على ماتقدم يمكن كتابة صيغ حمض الاسبارتيك وتوضيح الشحنات الكهربائية عليها تبعاً لرقم ال pH كما يلي:



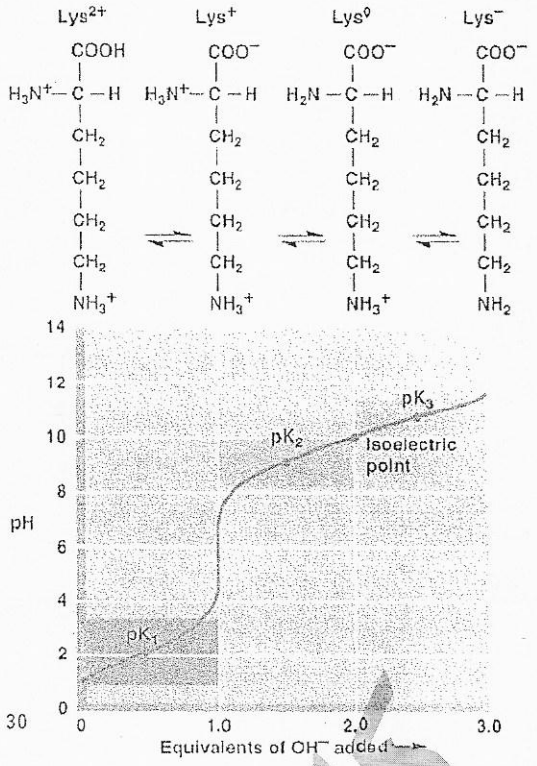
لاحظ أن حمض الاسبارتيك يحمل شحنة كهربائية سالبة (III) في الوسط الفيزيولوجي للخلية أي pH حوالي ٧ وعديم الشحنة (II) عند نقطة التعادل الكهربائي pH=3 ولكنه يحمل شحنة موجبة (I) في الوسط الحمضي pH أقل من ٢.١ وشحنة سالبة في الوسط القلوي pH أعلى من ٩.٨ (IV) .

لاحظ أن الحمض عند pH =٢.١ تماماً يحمل نصف شحنة موجبة فقط لأن ٥٠% منه يكون بالصيغة I و ٥٠% بالصيغة II المتعادلة ، وأن الحمض عند pH=3.9 تماما يحمل نصف شحنة سالبة فقط .

منحنى معايرة حمض الأسبارتيك



٣-للأحماض ثنائية الأمين تحسب نقطة التعادل الكهربائي من متوسط الأسين الأيونيين لمجموعتي الأمين ويهمل الأس الأيوني لمجموعة الكربوكسيل لضعف تأثيرها بالنسبة لهما . فإذا كان pK_1=2.2 و pK_2 = ٩ و pKr=10.6 فإن pI لحمض اللايسين (٩+١٠.٦)÷٢=٩.٨ .



منحنى معايرة اللايسين (Lysine)

$$pI \text{ for Lys} = \frac{pK_2 + pK_3}{2}$$

أخيرا لابد أن الصيغ الكيميائية غير المشحونة للأحماض الأمينية كما كتبت سابقاً غير سائدة في أي وسط ، وأن الأس الأيوني pK_a لمجموعة الكربوكسيل الفا قريب من ٢ وأن pK_r لمجموعات الكربوكسيل الجانبية قريب من ٤ أما pK_b لمجموعة الأمين الفا فهو حوالي ٩ و pK_r لمجموعات الأمينو الأخرى أعلى من ذلك (١٠-١١) . كما تجدر الإشارة إلى أن بعض الأحماض الأمينية تحتوي على مجموعات إضافية قابلة للتأين مثل مجموعة السلفهيدريل SH– في السيستايين حيث PK لها ٨.٣ ومثل مجموعة الهيدروكسيل الفينولية في التايروزين حيث PK لها ١٠.١ ومثل مجموعة الايميدزوليوم في الهيستيدين التي تتمتع بأهمية خاصة فيما يتعلق بنشاط الانزيمات وهي ذات PK=٦.

وفيما يلي جدول يوضح ثابت التأين لبعض الاحماض الأمينية ونقطة التعادل الكهربائي لكل منها:

مركز تصوير كلية العلوم

المركب	pK_a	pK_b	pK_r	p_i
آلانين	٢.٣٤	٩.٦٩	–	٦.٠
ليوسين	٢.١٩	٩.٦٠	–	٦.٠
حمض الاسبارتيك	١.٨٨	٩.٦٠	٣.٦٥	٢.٨
الغلوتاميك	٢.١٩	٩.٦٧	٣.٢٢	٢.٧
لايسين	٢.١٨	٨.٩٥	١٠.١٣	٩.٧
هيستيدين	١.٨٢	٩.١٧	٦	٧.٦
ارجنين	٢.١٧	٩.٠٤	١٢.٤٨	١٠.٩

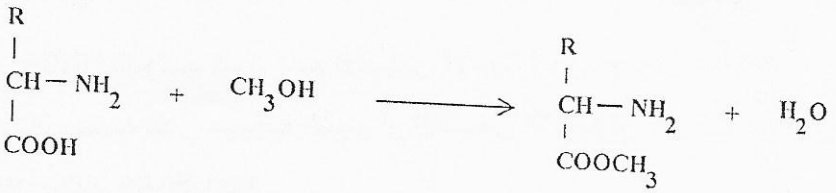
- التفاعلات الكيميائية للأحماض الأمينية Chemical Reactions of Amino Acids :

تتعرض الاحماض الأمينية الى ثلاثة أنواع من التفاعلات الكيميائية المتعلقة بتركيب الجزيئ (المجموعة الكربوكسيلية ، مجموعة الأمينو ، ومجموعة الجذر R) وتعطي التفاعلات المتعلقة بمجموعة الكربوكسيل وبمجموعة الامينو تفاعلات عامة لجميع الاحماض الامينية . وتختلف الاحماض الامينية في التفاعلات المتعلقة بالجذر R وسوف نذكر أهم هذه التفاعلات :

١ -تفاعلات مجموعة الكربوكسيل : تتفاعل هذه المجموعة مع القلويات لتعطي أملاحا ، ومع الكحولات لتعطي استرات ، ومع الأمونيا والأمينات فتعطي أميدات وفق ما يلي :

١ - التفاعل مع القواعد : تعطي املاح

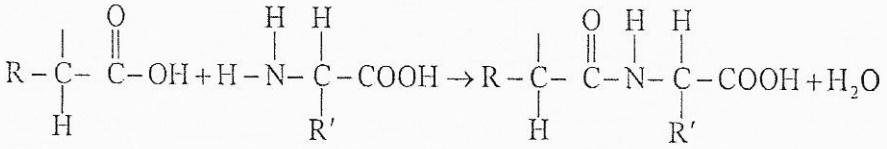
٢ -التفاعل مع الكحولات :تعطي استرات



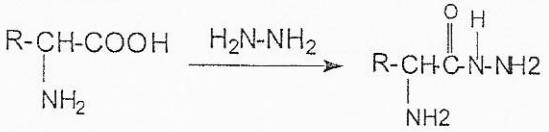
٢ - تكوين الاميدات :

إن أهم تفاعلات الأحماض الأمينية هو تفاعل مجموعة الكربوكسيل من حمض أميني مع مجموعة الأمينو من حمض أميني أخر فتسمى الرابطة الأميدية الناتجة رابطة ببتيدية وتسمى النواتج ببتيدات .

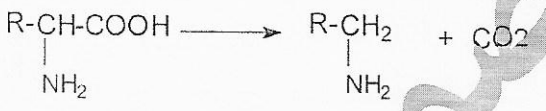
$$R-NH_2 + R`-COOH \longrightarrow R-NH-CO-R` + H_2O$$



تتفاعل الامونيا مع مجموعة الكربوكسيل وتعطي الاميدهيدرازين :



- ٢ - **تفاعلات نزع المجموعة الكربوكسيلية:** هذا التفاعل يجري في الخلية الحية في كل ثانية ويتم كيميائيا أو أنزيميا (انزيم ديكاربوكسيلاز) ليعطي الأمين المناظر.

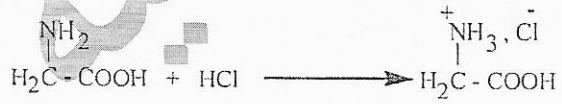


ويستفاد من معرفة كمية الكربون المنطلق CO_2 في تقدير كمية الحمض الأميني الموجود.

٣--تفاعلات مجموعة الأمينو :

الزمرة الأمينية في الأحماض الأمينية لها نفس تفاعلات الأمينات الأولية ونورد بعضاً منها :

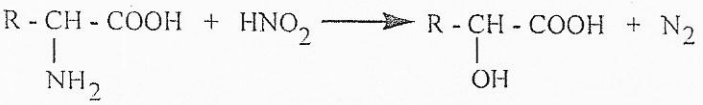
١ - **التفاعل مع الأحماض المعدنية** فتنتج أملاحاً (كأملاح النشادر) كما في التفاعل التالي:



غلايسين هيدروكلوريد غلايسين

٢ -التفاعل مع حمض النتروزو :

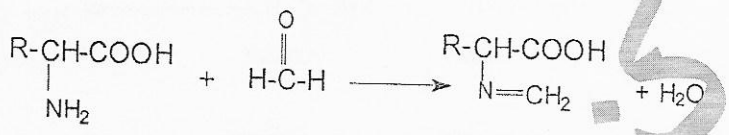
يتفاعل حمض النتروزو HNO_2 (المؤكسد القوي) مع الأحماض الأمينية لتعطي حمض عضوي و غاز النتروجين حيث يمكن بقياس حجمه تقدير مجموعة الأمينو أو الأحماض الأمينية في البروتين . هذا التفاعل يسمى تفاعل فان سلايك Van Slyke .



ويستفاد من قياس حجم غاز الازوت المنطلق من التفاعل في تقدير كمية مجموعة الامينو او الاحماض الامينية في البروتين .

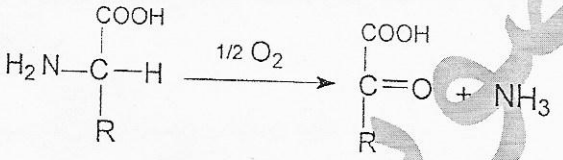
-التفاعل مع الالدهيدات :

تتفاعل مجموعة الامينو مع الالدهيدات (الفورمالدهيد) فتحل مجموعة الميثيلين محل ذرتي الهيدروجين لمجموعة الامينو مكونة بذلك كاشف شيف الذي له لون ميز ورائحة مميزة .



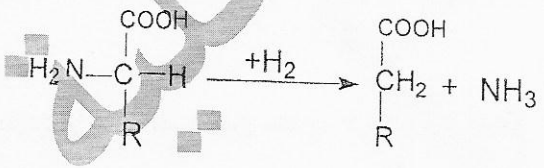
٤- تفاعلات نزع مجموعة الأمين من الاحماض الامينية:

-نزع مجموعة الأمين بالأكسدة :



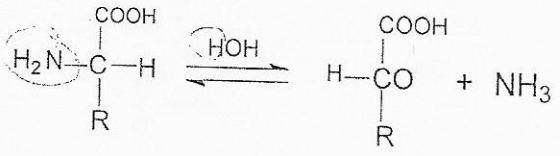
α- الحمض الاميني α- كيتو الحمض

- نزع مجموعة الأمين بالاختزال :



α- الحمض الاميني حمض كربوكسيلي

-نزع مجموعة الأمين بالتحلل المائي:

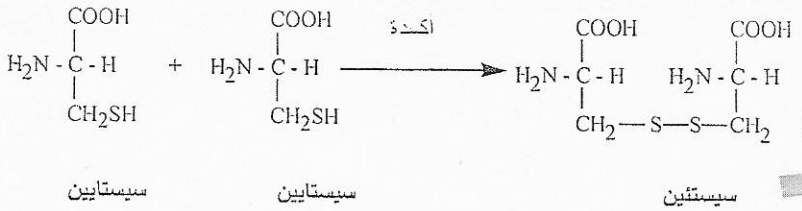


α- الحمض الاميني α- الحمض الهيدروكسيلي

٥- تفاعلات بعض الأحماض الأمينية الخاصة الجذور R:

أ- تشكيل السيستين:

تأكسد مجموعة السلفهيدريل SH – في حمض السيستايين، وتتشكل رابطة ثنائي السلفيد (-S-S-) بين جزيئي الحمض وهذه الرابطة مهمة جداً في تركيب البروتينات أما الناتج فهو حمض السيستين كما في المعادلة التالية:



سيستايين سيستايين سيستئين

تصادف الرابطة (S–S) في كثير من البروتينات فالأنسولين مثلا (Insulin) تحوي ثلاث روابط من هذا النوع اثنتين منها تقوم بربط سلسلتين من الببتيدات العديدة لتكوين البروتين النشط فيزيولوجيا. يحوي الجزء العملي من هذا المقرر بعض التفاعلات الخاصة بأحماض أمينية محددة والتي يلجأ اليها في التحليل الوصفي والتقدير الكمي لتلك الأحماض.

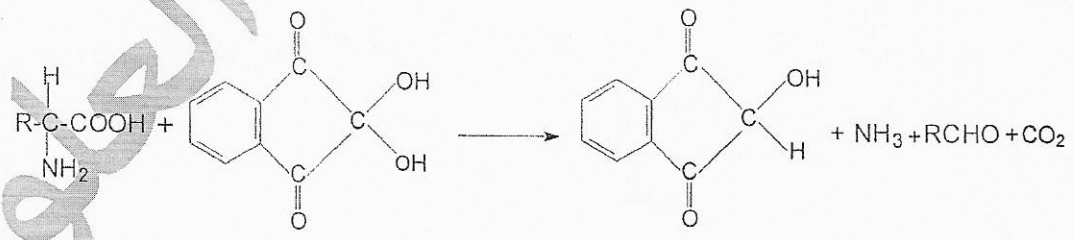
ب-تفاعلات تشترك فيها مجموعتي الكربوكسيل و الأمين معا:

- تفاعل الاحماض الامينية مع النينهيدرين:

يتفاعل الأحماض الأمينية بالتسخين مع النينهيدرين (وهو مادة مؤكسدة تسبب نزع مجموعة الكربوكسيل تأكسدياً فينتج CO_2 و NH_3 وألدهيد أقل من الحمض الأميني بذرة كربون) يتم هذا التفاعل على مرحلتين:

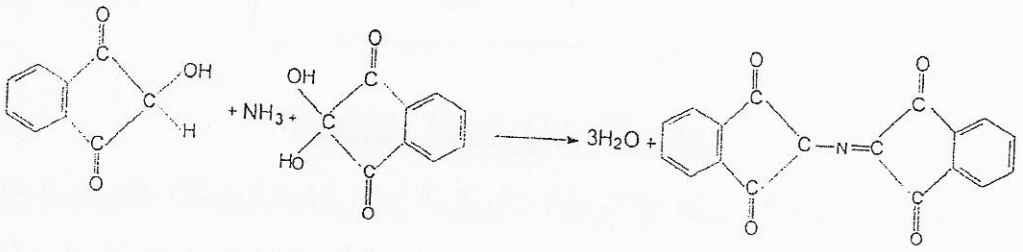
أ- الحمض الأميني + نينهايدرين ← نينهايدرين مختزل + نشادر + ألدهيد + CO_2

ب- نينهايدرين + نينهايرين مختزل + نشادر ← ناتج أزرق بنفسجي + ماء



حمض أميني نينهيدرين مؤكسد نينهيدرين مرجع

يتفاعل النشادر المتشكل مع جزيئة من النينهيدرين المرجع بوجود جزيئة ثانية من النينهيدرين ويتشكل معقد أزرق بنفسجي ، ويُستفاد من تقدير شدّة اللون الأزرق الناتج بواسطة أجهزة التحليل الطيفي الضوئي في الكشف والتقدير الكمي للأحماض الأمينية في البروتينات بعد تحليلها مائياً .



ناتج أزرق اللون

باستثناء البرولين وهيدروكسي البرولين فإنهما يعطيان مع النينهيدرين لوناً أصفر ولا يشكلان غاز النشادر بسبب احتوائهما على مجموعة أمين ثانوية تسمّى إيمينو ، بينما يعطي حمض الأسبارتيك جزيئتين من CO_2. يتم تفاعل النينهيدرين مع جميع α، β، γ الحموض الأمينية ومع الببتيدات والبروتينات ومع النشادر . يستعمل تفاعل النينهيدرين بصورة واسعة في تحليل الأحماض الأمينية.

مركز تصوير كلية العلوم

مكتبة A to Z