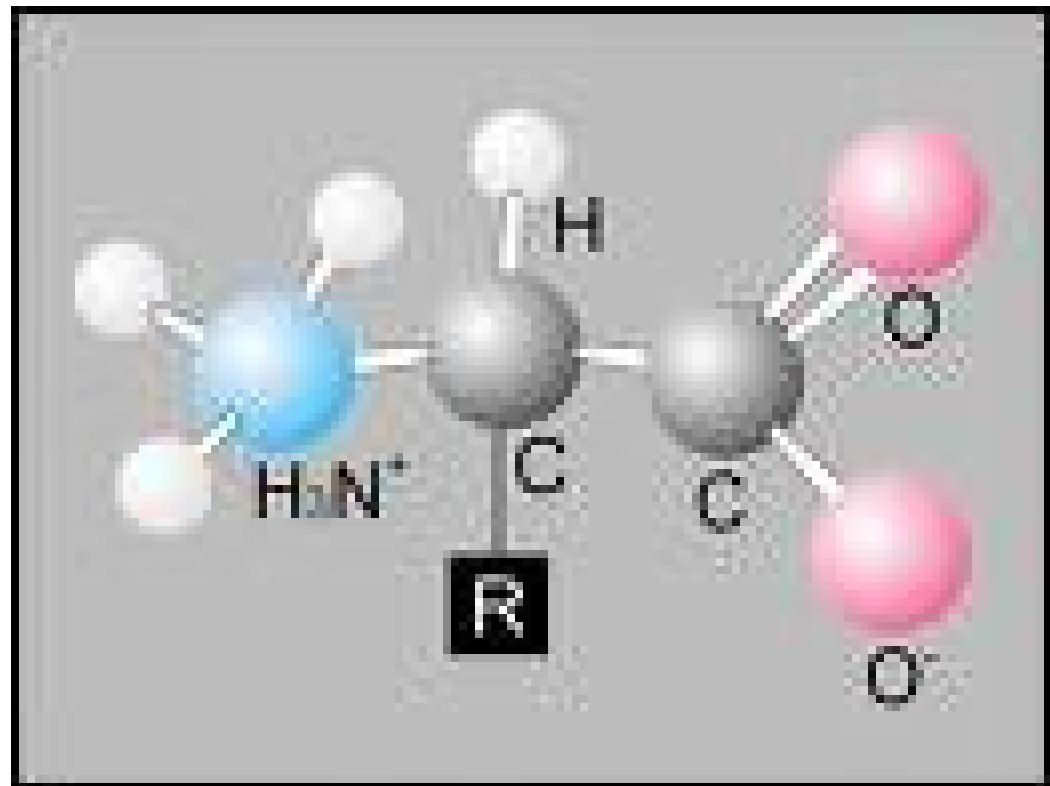
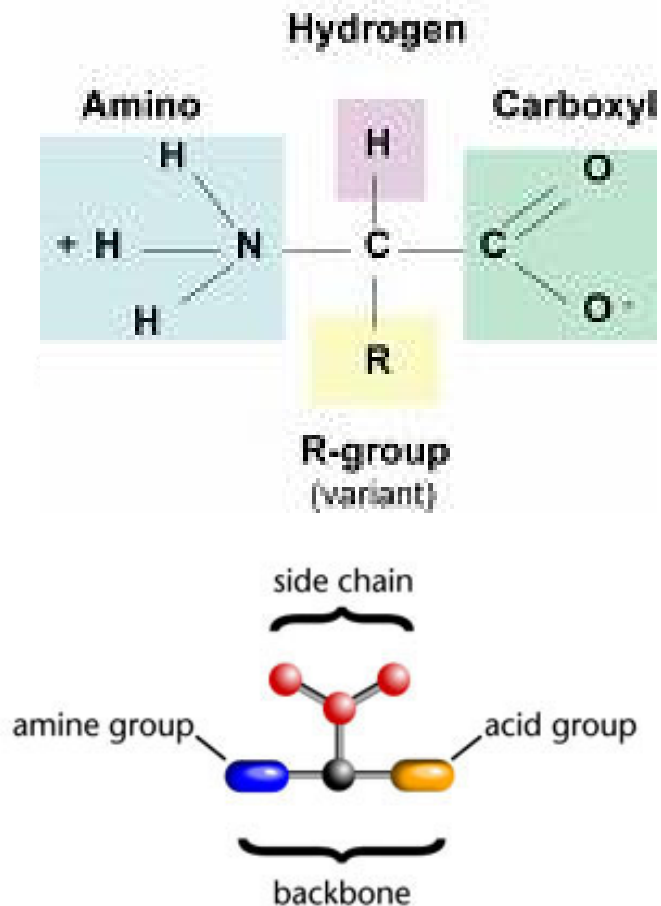


الأحماض الأمينية (٢)

Amino Acid Structure



محتوى المحاضرة

- تقسيم الأحماض الأمينية تبعاً لنشاطها الضوئي
- تقسيم الأحماض الأمينية تبعاً لدخولها مسارات أيضية مختلفة

١- أحماض أمينية كيتوجينية

٢- أحماض أمينية جلوكوجينية

- خواص الأحماض الأمينية
- الخاصية الحامضية – القاعدية للأحماض الأمينية

محتوى المحاضرة

- التفاعلات الكيميائية للأحماض الأمينية
 - ١ - تفاعل النينهيدرن .
 - ٢ - تفاعل سانجر .
- الأحماض الأمينية النادرة في البروتينات
- الأحماض الأمينية غير البروتينية

تقسيم الأحماض الأمينية تبعاً لنشاطها الضوئي

Optical Activity

- تظهر جميع الأحماض الأمينية الناتجة من التحلل المائي للبروتينات (ماعدا الجلايسين) فعالية ضوئية (أو نشاط ضوئي) أي أنها تستطيع تدوير الضوء المستقطب إما لليمين أو لليسار وذلك لأنها تحمل ذرة كربون غير متناظرة تسمى ذرة كربون كيرالية

.Chiral atom

تقسيم الأحماض الأمينية تبعاً لنشاطها الضوئي

Optical Activity

- الأحماض الأمينية التي تسبب دوران الضوء المستقطب لليمين (مع عقارب الساعة) يسمى متناظر أيمن الدوران ويشار له بـ (+)

(+) - α - Alanine

- أما إذا قام الحمض الأميني بتدوير الضوء المستقطب لليسار (عكس عقارب الساعة) يشار له بـ (-)

(-) - α - Alanine

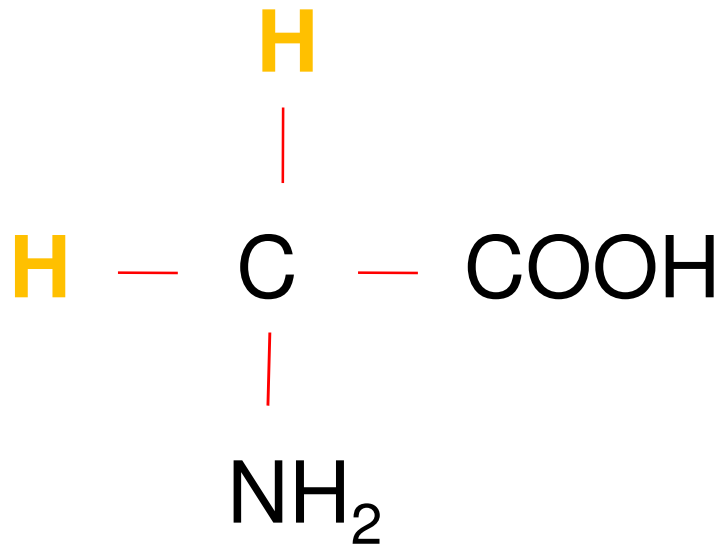
تقسم الأحماض الأمينية تبعاً لنشاطها الضوئي

Optical Activity

- جميع الأحماض الأمينية البروتينية (20 a.a) **فعالة ضوئياً** (ماعدا الجلايسين) لأن هذه الأحماض الأمينية الـ 19 تحتوي على **ذرة كربو كيرالية (chiral)** أي ذرة كربون غير متماثلة لأنها مرتبطة بـ 4 مجموعات مختلفة
R ، **COOH** - ، **NH₂** - ، و **H** ، أما في حالة **الجلايسين** تكون **R** هي ذرة هيدروجين أي أن ذرة الكربون تكون متماثلة (لأنها مرتبطة بذرتي هيدروجين) ولا يستطيع هذا الحمض الأميني تدوير الضوء المستقطب .

تقسيم الأحماض الأمينية تبعاً لنشاطها الضوئي

Optical Activity



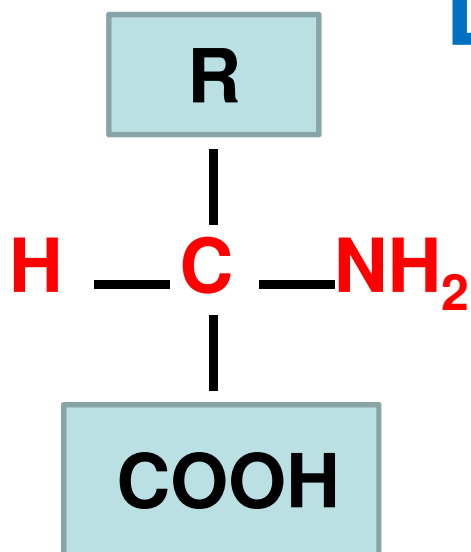
تركيب الجلايسين

تقسيم الأحماض الأمينية تبعاً لتركيبها الفراغي

- يمكن تقسيم الأحماض الأمينية تبعاً **للتكوين الفراغي** للحمض الأميني إلى مجموعتين .
- الأحماض الأمينية يمكن أن تكون من النوع **D** أو من النوع **L** من ناحية التركيب الفراغي .

تقسيم الأحماض الأمينية تبعاً لتركيبها الفراغي

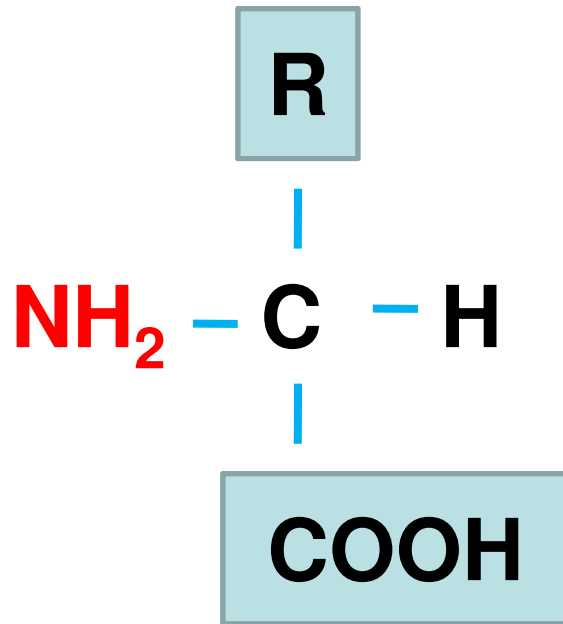
- إذا كانت مجموعة الأمين على يمين ذرة الكربون (α) الغير متناظرة فإنها تكون من النوع **D**



**α - D - Amino
acid**

تقسيم الأحماض الأمينية تبعاً لتركيبها الفراغي

* أما إذا كانت مجموعة الأمين على يسار ذرة الكربون (α) الغير متناظرة فإنها تكون من النوع **L**



α - L - Amino acid

تقسيم الأحماض الأمينية تبعاً لتركيبها الفراغي

- الأحماض الأمينية في جزيئات البروتينات هي نظائر من النوع **L** فقط (**L- stereoisomers**) وليس من النوع **D**.
- الأنزيمات هذه المواد البروتينية التي تحفز التفاعلات الكيميائية في الجسم تتعرف على النوع **L** فقط (**L-stereoisomers**) من الأحماض الأمينية ولا تتعامل مع أو تتعرف على النوع **D**.

تقسيم الأحماض الأمينية تبعاً لتركيبها الفراغي

* لا يوجد ارتباط بين التركيب الفراغي للأحماض الأمينية
وكونها تحتوي على ذرة كربون ألفا متناظرة (كيرالية ،
متماثلة) ، أو غير متماثلة .

تقسيم الأحماض الأمينية تبعاً لدخولها مسارات أيضية مختلفة

أحماض أمينية كيتوجينية

- يمكن تقسيم الأحماض الأمينية تبعاً لدخولها مسارات أيضية مختلفة:

١. أحماض أمينية كيتوجينية

٢. أحماض أمينية جلوكوجينية

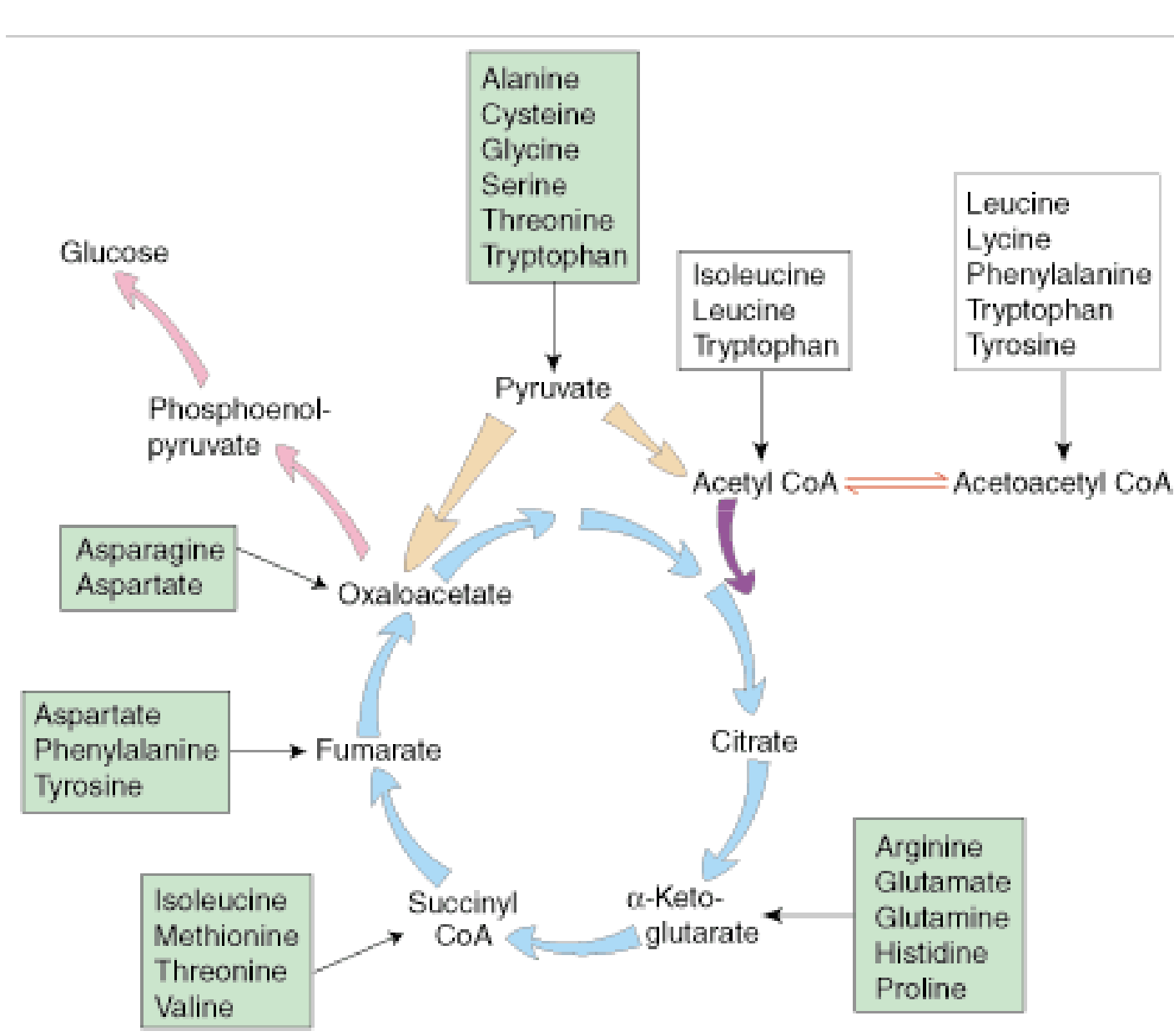
تقسيم الأحماض الأمينية تبعاً لدخولها مسارات أيضية مختلفة

أحماض أمينية كيتوجينية

١. أحماض أمينية كيتوجينية :

- بعض ذرات الكربون من 6 من الأحماض الأمينية ، تتكسر إلى أسيتو أسيتايل CoA (AACoA) والأسيتايل CoA (ACoA)

Acetyl CoA and / or acetoacetyl-CoA



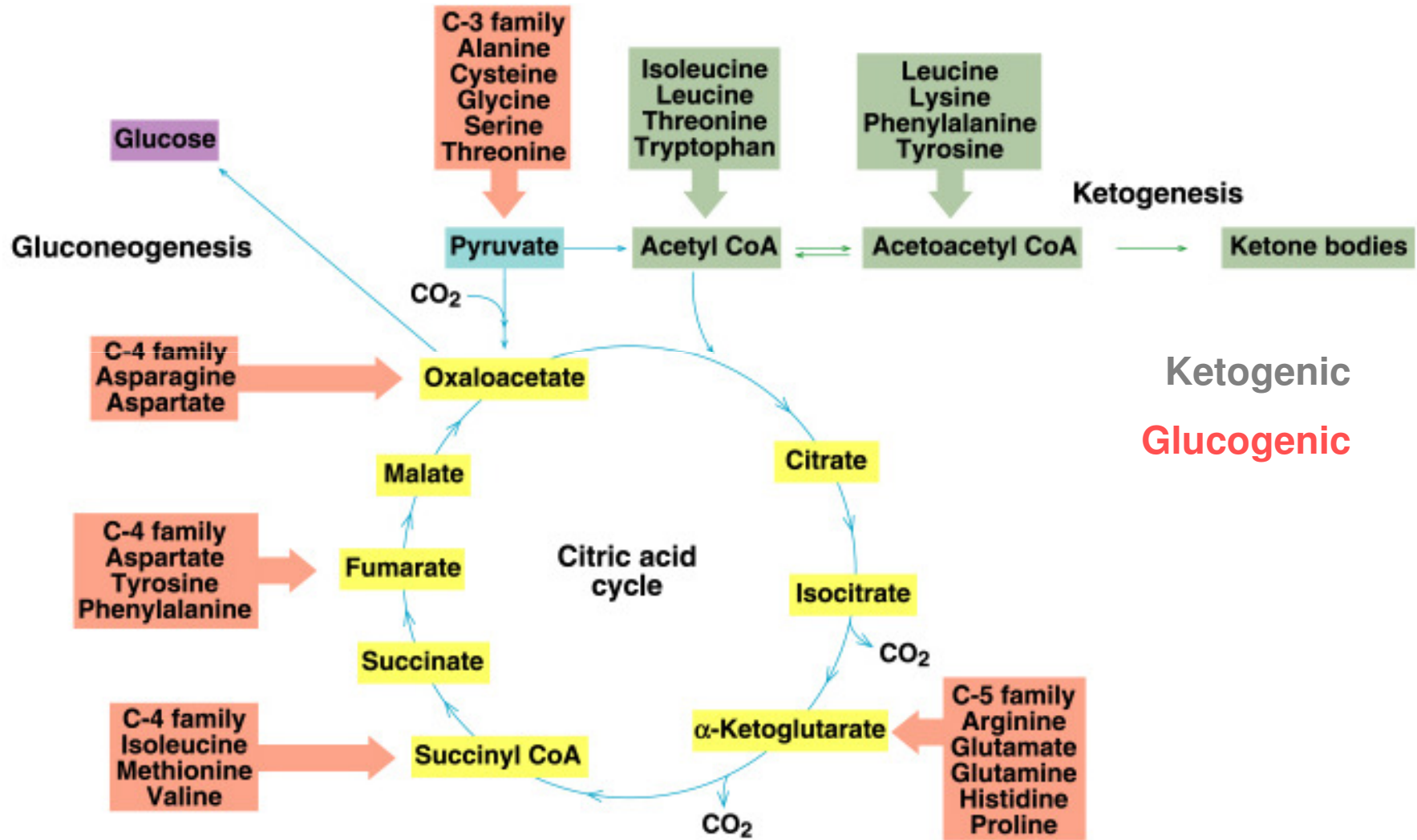
أحماض
أمينية
كيتوجينية

تقسيم الأحماض الأمينية تبعاً لدخولها مسارات أيضية مختلفة

١. أحماض أمينية كيتوجينية:

- هذه الأحماض الأمينية هي : تربتوفان ، فينيل النين ، ثيروسين ، أيزوليوسين ، ليوسين واللايسين. هذه الأحماض الأمينية تعطي كيتونات في الكبد ، و تتكسر إلى **الأسيتوأسيتيت** مباشرة الذي بدوره يتحول إلى **أسيتون** و **بيتا هيدروكسي بيوتائريت**.
- هناك مجموعة ثانية من الأحماض الأمينية تتحول إلى **الأسيتيل CoA** أولاً الذي بعد ذلك يتحول إلى **أسيتوأسيتيت**.
- هاتان المجموعتان من الأحماض الأمينية تسمى بـ **أحماض أمينية كيتوجينية (كيتوجينيك Ketogenic amino acids)**

أحماض أمينية كيتوجينية



تقسيم الأحماض الأمينية تبعاً لدخولها مسارات أيضية مختلفة أحماض أمينية كيتوجينية

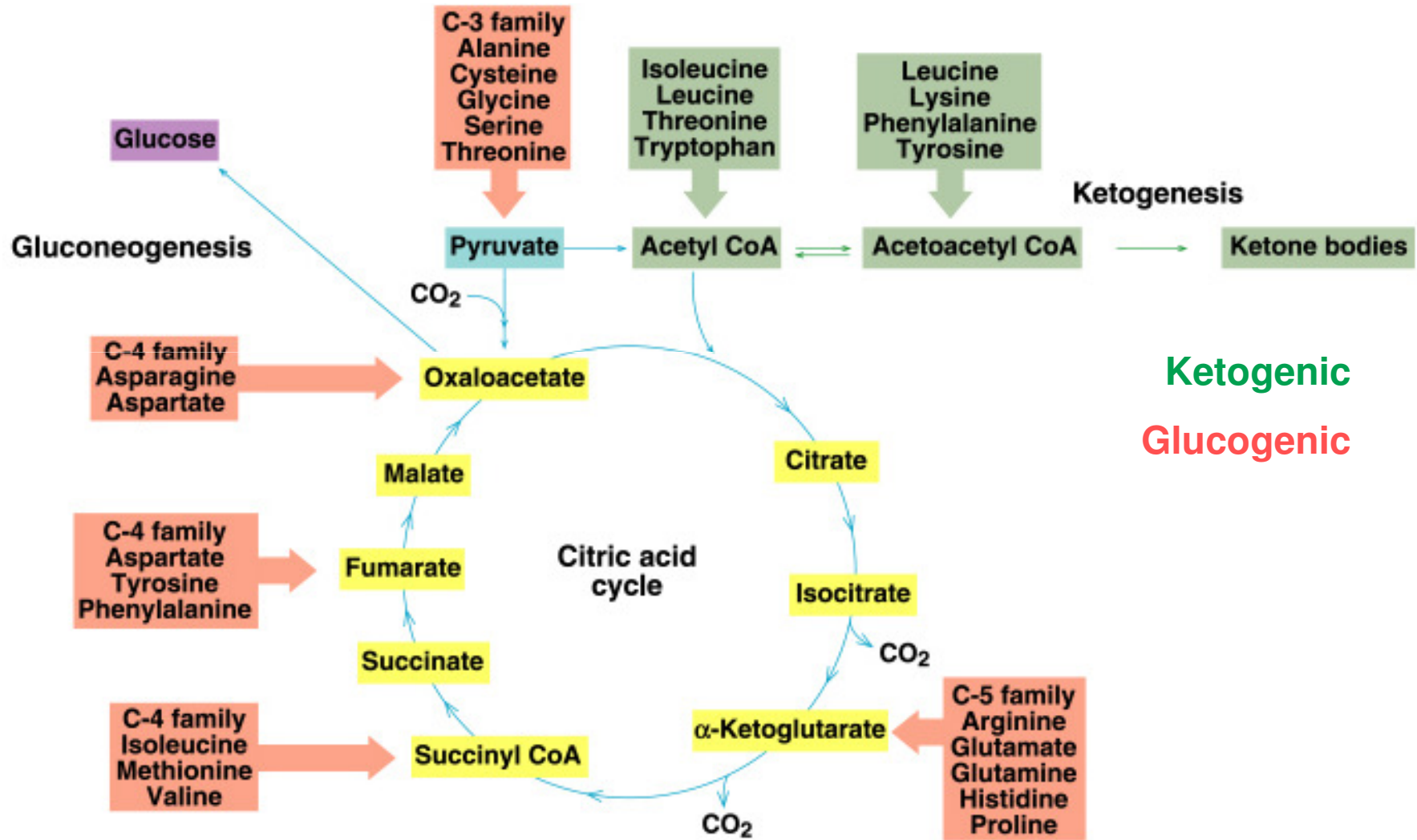
- الكيتوجينك amino acids تستطيع تكوين الكيتونات إذا قلت مصادر الطاقة .
- الأسيكو أسيتيت ممكن أن يستخدم بواسطة الدماغ والعضلات إذا نقص السكر في الدم .
- الأسيكو أسيتيت لا يستخدم في **الجلوكونيو جينيسرز** (Gluconeogenesis): عملية تصنيع الجلوكوز من مصادر غير كربوهيدراتية) لأن Acetyl CoA لا يتحول مباشرة إلى أوكسالوأسيتيت Oxaloacetate.

تقسيم الأحماض الأمينية تبعاً لدخولها مسارات أيضية مختلفة

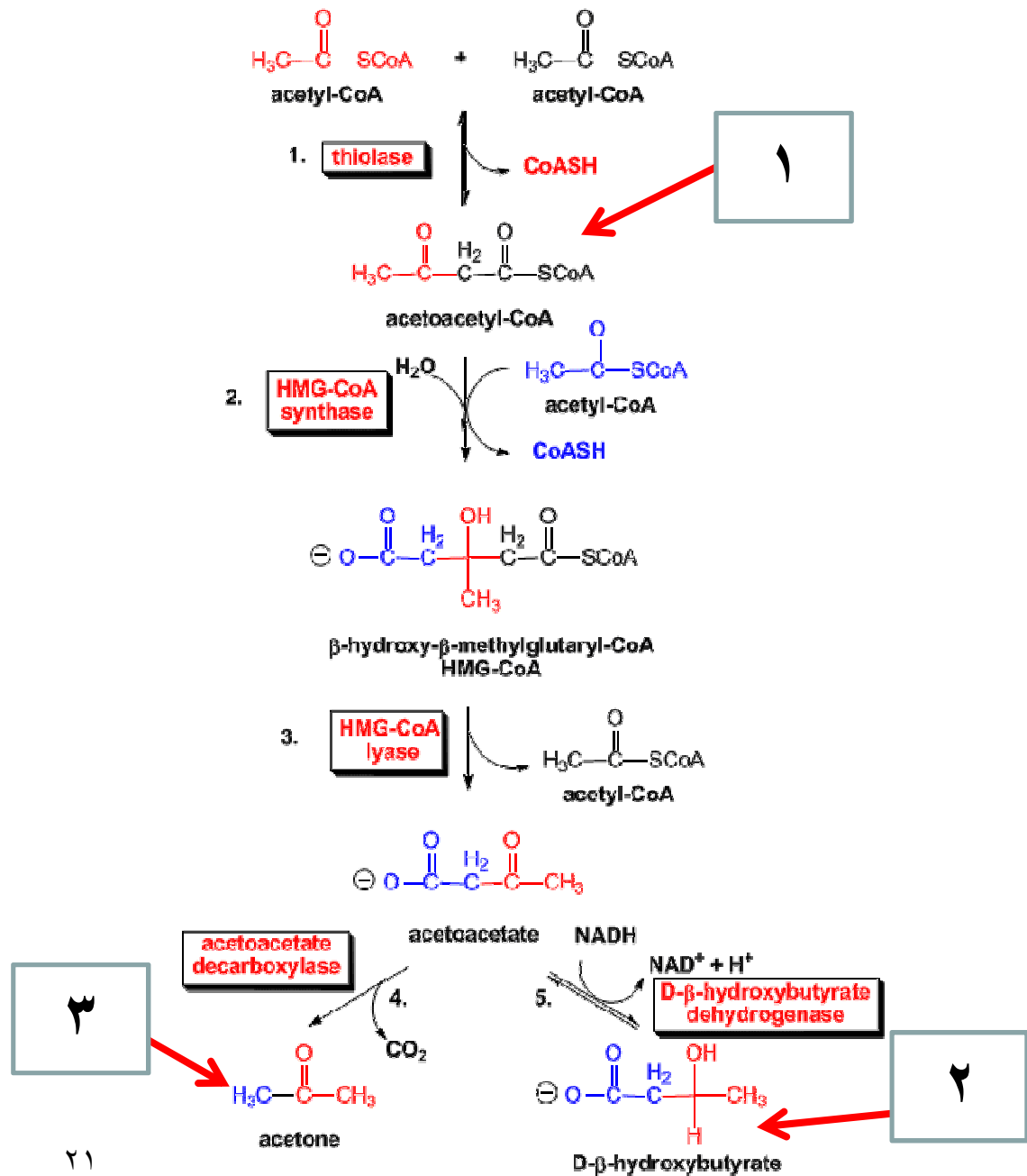
■ الأجسام الكيتونية (الكيتونات)

- (١) أسيتو أسيتيت.
- (٢) بيتا هيدروكسي بيوتيرات.
- (٣) أسيتون.

أحماض أمينية كيتوجينية

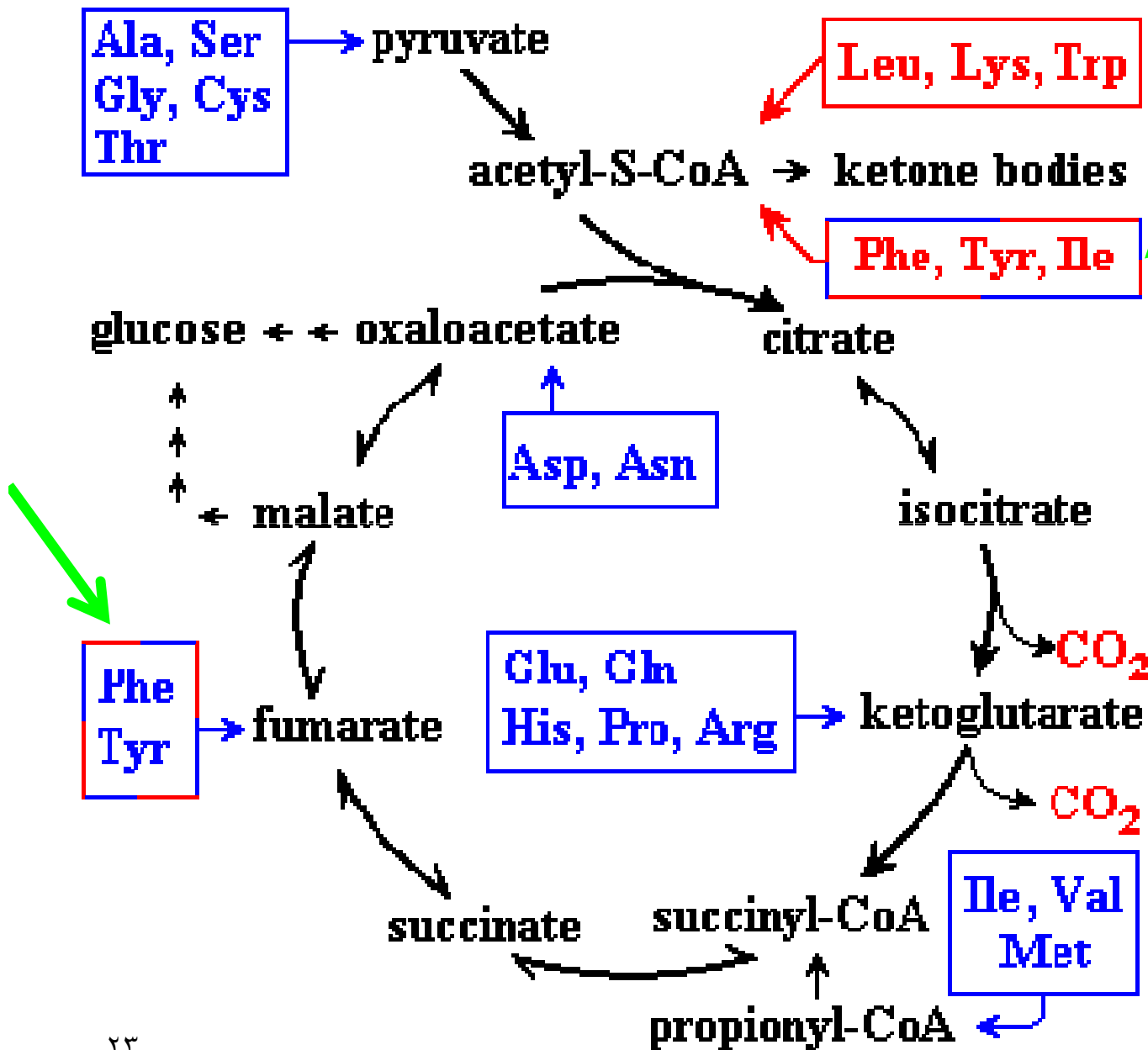


الأجسام الكيتونية



تقسيم الأحماض الأمينية تبعاً لدخولها مسارات أيضية مختلفة أحماض أمينية جلوكوجينية

- الأحماض الأمينية التي لها القدرة لتتحول إلى بيروفيت (Pyruvate) ، α - كيتوجلوتاريت (α - Ketoglutarate) ، سكسينايل CoA (Succinyl-CoA) ، فيوماريت (Fumarate) ، والأكزالوأسيتيت (Oxaloacetate) يمكن أن تتحول إلى **جلوكوز** و **جليكوجين** عن طريق مسارات خاصة، هذه الأحماض الأمينية تسمى **بأحماض أمينية جلوكوجينية** (جلوكوجينك) (Glucogenic amino acids)
- أربع أحماض أمينية: تربتوفان ، فينايل ألين ، تيروسين، وإيزوليوسين ، هي **أحماض جلوكوجينك (Glucogenic)** و **كيتوجينك (Ketogenic)**



أحماض
أمينية
كيتوجينية
و
جلوكوجينية
معا

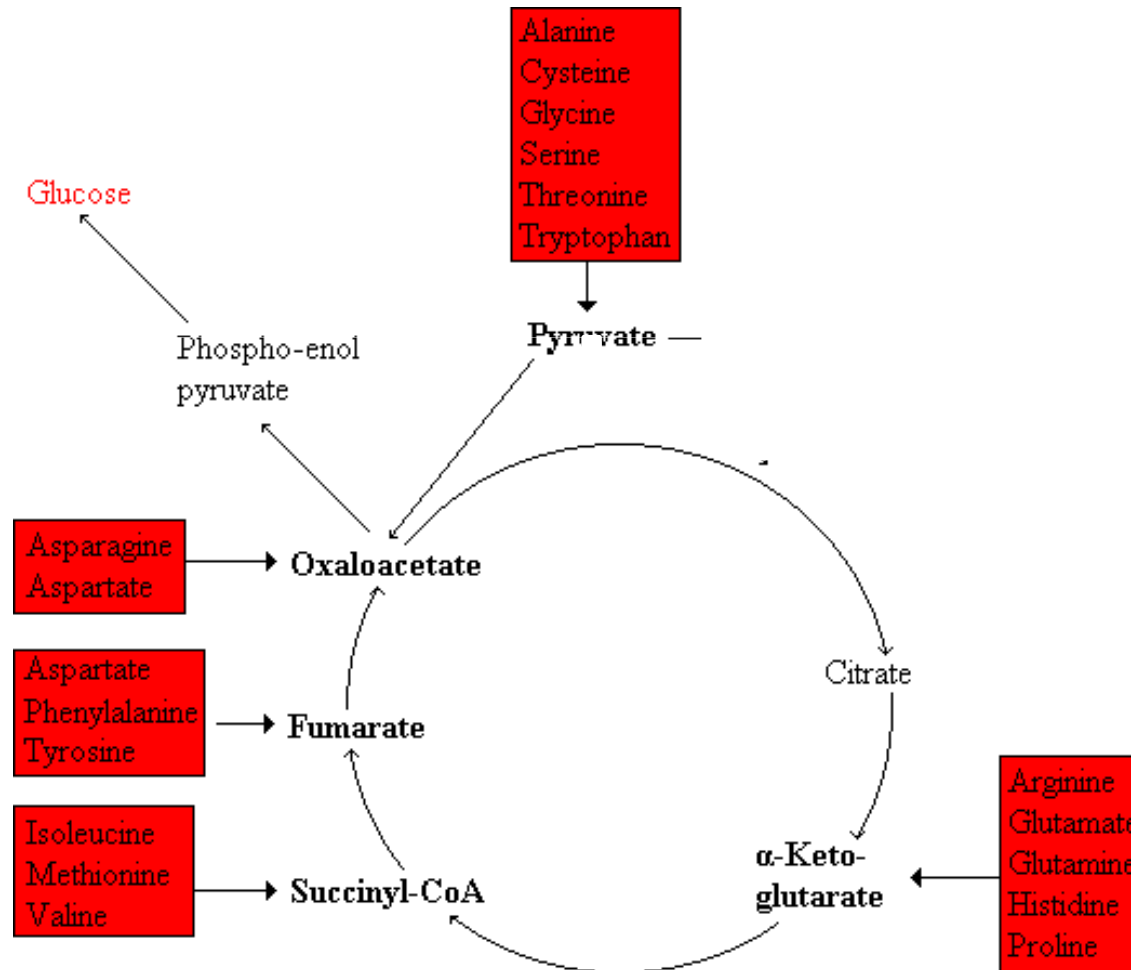
تقسيم الأحماض الأمينية تبعاً لدخولها مسارات أيضية مختلفة

أحماض أمينية جلوكوجينية

- الأحماض الأمينية الجلوكوجينية يمكن تكسيرها إلى بايروفيت Pyruvate أو أي مركب وسطي موجود في دورة كريس (**Krebs cycle**) .

- سميت بـ جلوكوجينك لأنها تستطيع تصنيع الجلوكوز في الحالات التي يكون فيها الجلوكوز في الجسم قليل (عملية **gluconeogenesis**)
- ثم تتحول المركبات الوسطية في دورة كريس إلى الأوكزالوأسيتات oxaloacetate المركب الابتدائي الأولي لعملية تصنيع الجلوكوز من مواد غير كربوهيدراتية gluconeogenesis

أحماض أمينية جلوكوجينية



الأحماض الأمينية الجلوكوجينية

- تايروسين Tyr ،
- أيزوليوسين iso ،
- ميثايونين met ،
- فالين val ،
- أرجينين Arg ،
- جلوتاميك أسيد glu
- جلوتامين gln ،
- هيسستدين his ،
- برولين pro

١٨
حمض
أميني

- الألنين ala ،
- السيستئين cys ،
- الجلایسین gly ،
- السيرين serine
- الثريونين thr ،
- التريبتوفان trp ،
- أسبارجين asn ،
- أسبارتيت asp ،
- فينایل ألنين phe ،

خواص الأحماض الأمينية

- نظراً لوجود مجموعة حامضية (-COOH) وأخرى قاعدية (-NH_2) في جزيء الحمض الأميني فهو حامضي وقاعدي في الوقت نفسه أي له الخاصية الأمفوتيرية .
- وهاتان المجموعتان أكثر ميلاً للتفاعل فيما بينهما ، لذلك توجد الأحماض الأمينية في حالتها النقية على هيئة زويتر أيون (أيون ثنائي القطبية ، الأيون المزدوج)
- تكون الـ a.a المتبلورة في محاليل مائية متعادلة بحالة أيونية كاملة كأيونات ثنائية القطب (زويتر أيون) أكثر من كونها بحالة غير أيونية .
- هذه الحقيقة جعلت درجة انصهار بلورات الـ a.a عالية وهي تزيد عن 200°C .

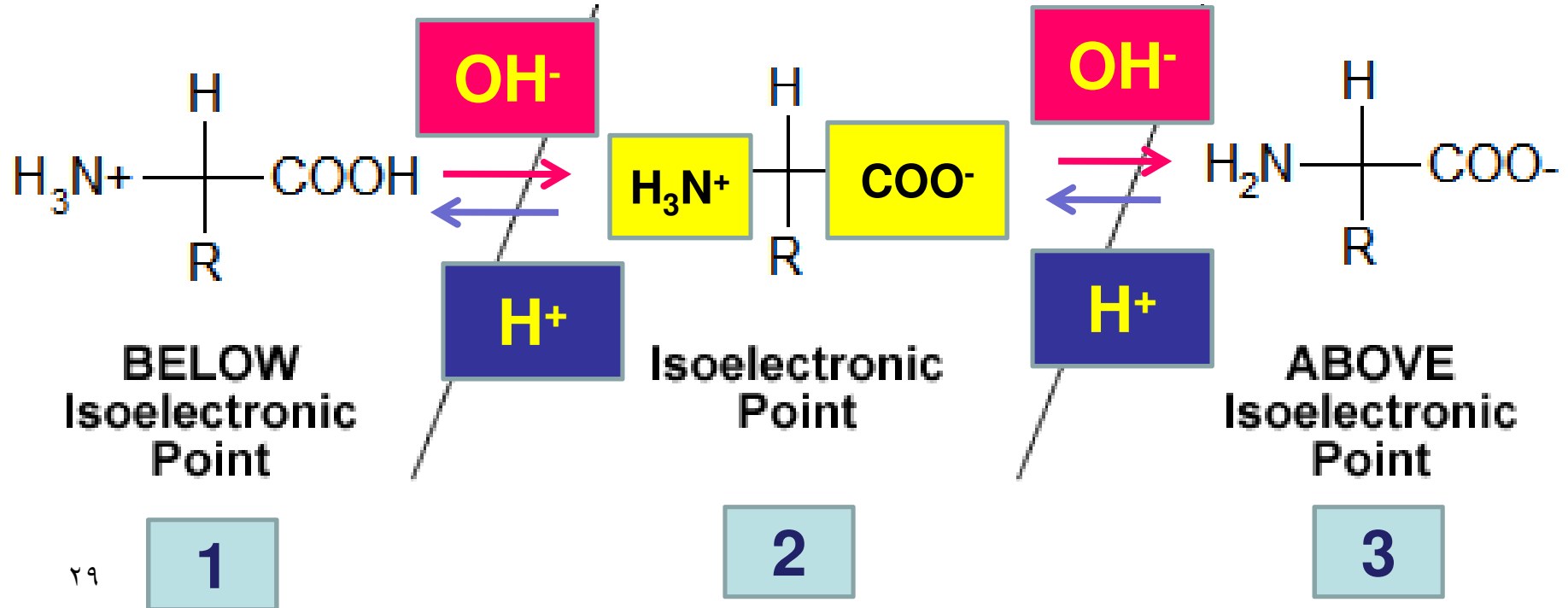
خواص الأحماض الأمينية

- هي مواد شبيهة بالأملاح لأنها توجد على هيئة زويتر أيون (الأيون الثنائي) .
- مواد صلبة .
- تذوب في الماء ولا تذوب في المذيبات غير القطبية (المذيبات العضوية) .

خواص الأحماض الأمينية

الخاصية الحامضية – القاعدية للأحماض الأمينية

- تختلف الصورة التي يوجد عليها الحامض الأميني حسب بنائه (طبيعة المجموعة R) وحسب درجة الحموضة (pH) ولذلك يمكن أن يوجد في إحدى الصور التالية :



خواص الأحماض الأمينية

الخاصية الحامضية – القاعدية للأحماض الأمينية

- تغلب الصورة (1) عند درجات حموضة منخفضة (pH قليلة ، أصغر من 7) .
- بينما تغلب الصورة (3) عند درجات حموضة مرتفعة (pH كبيرة ، أكبر من 7)

خواص الأحماض الأمينية

الخاصية الحامضية – القاعدية للأحماض الأمينية

- فإذا أذيب حامض أميني في الماء وعرض المحلول لجهد كهربائي فإن الصورة (1) تتجه نحو الكاثود والصورة (3) تتجه نحو الأنود .
- أما الجزيئات الموجودة في الصورة (2) فلا تتحرك نحو أي من القطبين وعند درجة حموضة معينة تدعى **بنقطة التعادل الكهربائي (Isoelectric Point, pI)** يتصرف المحلول كما لو كان غير أيوني فلا تتحرك جزيئات الحمض الأميني نحو الأقطاب .

خواص الأحماض الأمينية

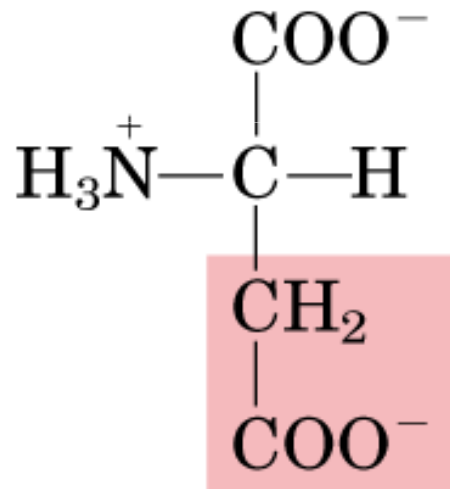
الخاصية الحامضية – القاعدية للأحماض الأمينية

- هذا لا يعني أن جميع الجزيئات موجودة في الصورة (2) ولكنه يعني أن معدل حركة البروتونات بين الصورتين الطرفيتين والصورة الوسطى سريع بحيث لا تصل أي جزيئات إلى الأقطاب قبل أن تفقد أو تكسب بروتون مما يوقف حركتها أو يعكسها .
- ومن الواضح أن قيم pI للأحماض الأمينية المتعادلة (الغير مشحونة) تكون قريبة من نقطة التعادل في الماء (pH تقريبا ٧).

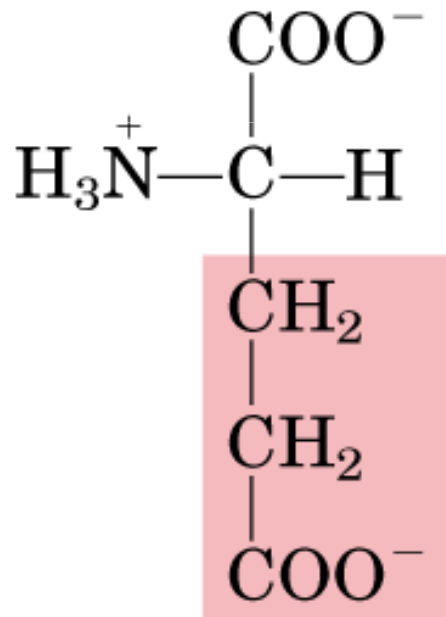
خواص الأحماض الأمينية

الخاصية الحامضية – القاعدية للأحماض الأمينية

Negatively charged R groups



Aspartate

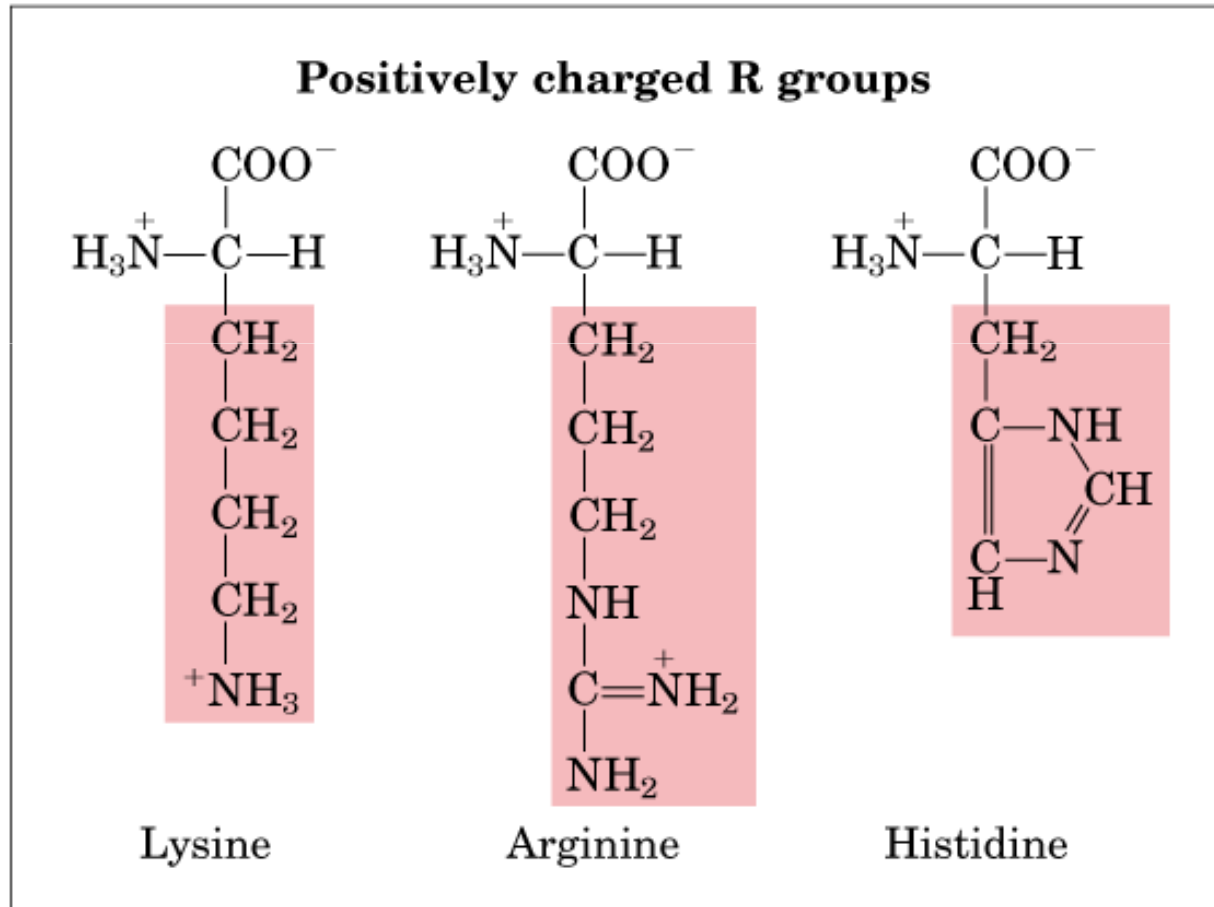


Glutamate

- أما قيم pI للأحماض الأمينية الحامضية فإنها عند درجات حموضة منخفضة ($\text{pH} > 7$).

خواص الأحماض الأمينية

الخاصية الحامضية – القاعدية للأحماض الأمينية



- أما قيم pI في الأحماض الأمينية القاعدية تكون عند درجات حموضة عالية (7 < pH)

خواص الأحماض الأمينية

الخاصية الحامضية – القاعدية للأحماض الأمينية

- لنقطة التعادل الكهربائي أهميته في البروتينات أيضاً، إذ أن وجود مختلف أنواع المجموعات الجانبية يؤدي إلى قيمة معينة لنقطة التعادل في بروتين معين .

التفاعلات الكيميائية للأحماض الأمينية

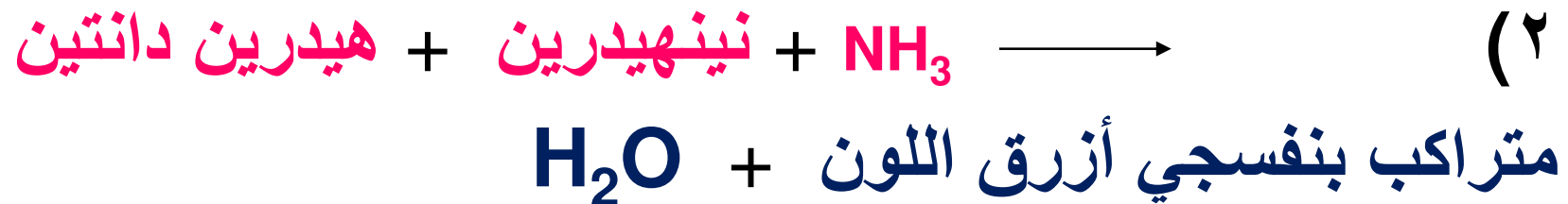
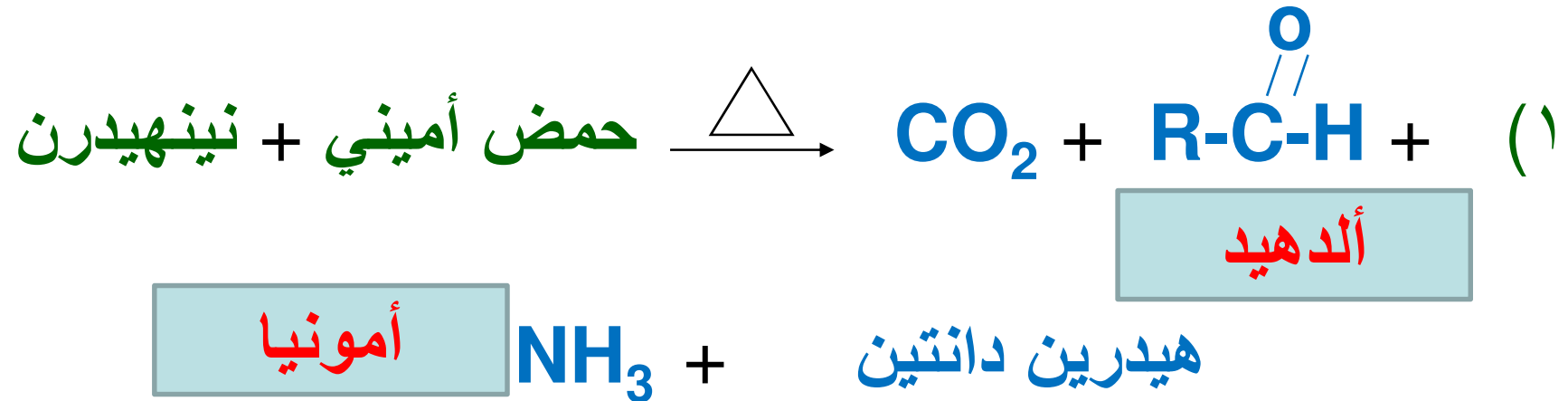
• التفاعلات الكيميائية للأحماض الأمينية

- ١- تفاعل النينهيدرن .
- ٢- تفاعل سانجر .

١. تفاعل النينهيدرن

- تفاعل النينهيدرن يستعمل لتقدير كميات صغيرة من الأحماض الأمينية . إن تسخين الأحماض الأمينية مع كمية كبيرة من مادة النينهيدرن (عامل مؤكسد قوي) يؤدي إلى تكوين ناتج أزرق مع جميع هذه الأحماض الأمينية التي لها مجموعة أمين طليقة وفي حالة البرولين الذي يحتوي على مجموعة الأمين – ألفا – المستبدلة يكون الناتج أصفراللون متميز.

١. تفاعل النينهيدرن



II. تفاعل سانجر

■ إذا كان لدينا محلول لنوع واحد أو أكثر من الأحماض الأمينية (A.A.) و أردنا معرفة هوية هذه الأحماض الأمينية، فإننا نلجأ إلى تفاعل سانجر الذي يمكننا من معرفة هذه الأحماض الأمينية المجهولة.

■ يعتمد هذا التفاعل على تفاعل مادة

(FDNB) 1-Fluoro – 2,4 – dinitro benzene

(كاشف سانجر، **Sanger reagent**) مع مجموعة الأمين الطرفية للألفا أحماض أمينية.

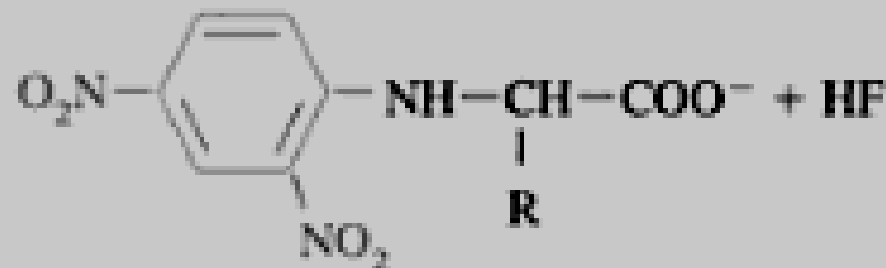
II. تفاعل سانجر

- تفاعل كاشف سانجر مع مجموعة الأمين لحمض أميني (α) طرفي يعطيني مشتق أصفر هو
- **(DNP – A.A) 2,4 - Dinitrophenyl A.A**

كاشف سانجر



1-Fluoro-2,4-dinitrobenzene
(Sanger reagent)



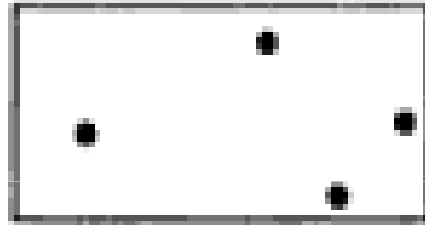
Dinitrophenyl amino acid
(DNP-amino acid)

II. تفاعل سانجر

- يمكن أن نستخلص و نتعرف على هذا الحمض الأميني المرتبط ب DNP (الموجود على هيئة **DNP – AA**) عن بقية الأحماض الأمينية الأخرى الموجودة حرة في المحلول (الغير مرتبطة ب DNP) بواسطة **الكروماتوجرافي Chromatography** و ذلك بسبب إختلاف ذوبانية هذا الحمض الأميني المرتبط ب DNP عن ذوبانية بقية الأحماض الأمينية الأخرى الموجودة في المحلول.

تفاعل سانجر

↓ Chromatography



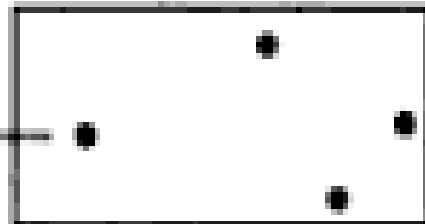
Qualitative
determination

↑
Unknown
DNP-AA

↓

↑ ↑ ↑
Standard
DNP-AA's

1. Elute spot
2. Measure absorbance ←



Quantitative
determination

الأحماض الأمينية النادرة في البروتينات

- بالإضافة إلى الأحماض الأمينية العشرين الشائعة في البروتينات هناك أنواع قليلة أخرى توجد كعناصر ثانوية بسيطة لبعض أنواع البروتينات المتخصصة ، وكلا من هذه الأحماض الأمينية مشتقة من إحدى الأحماض الأمينية الـ20.
- ومن هذه الأحماض الأمينية : -4-هيدروكسي برولين
- **4-hydroxy proline** المشتق من البرولين، و **5-هيدروكسي لايسين** **5-hydroxy lysine** المشتق من اللايسين موجودين في الكولاجين.
- والحامض الآخر هو **N-ميثيل لايسين** **N-methyl lysine** الموجود في المايوسين .

الأحماض الأمينية غير البروتينية

• الأحماض الأمينية غير البروتينية :

هناك أحماض أمينية حيوية موجودة إما بصورة طليقة أو مرتبطة ولكنها لا توجد مطلقاً في البروتينات .
مثال: الأورنيثين وسيتروولين .