الليبيدات Lipids

تعرف الليبيدات على أنها مجموعة من المركبات العضوية الغير متجانسة و الموجودة داخل الكائنات الحية كالحيوان و النبات و بعض الكائنات الدقيقة مثل البكتريا و الفطريات و الطحالب.

وو تتميز الليبيدات بأن ليس لها القدرة على الذوبان فى الماء و لكن لها القدرة على الذوبان فى المذيبات الغير قطبية مثل الكلوروفورم و البنزين و الهكسان و الأيثير البترولى.

Lipid classification تقسيم الليبيدات

تقسم الليبيدات على أساس تركيبها الكيميائى إلى

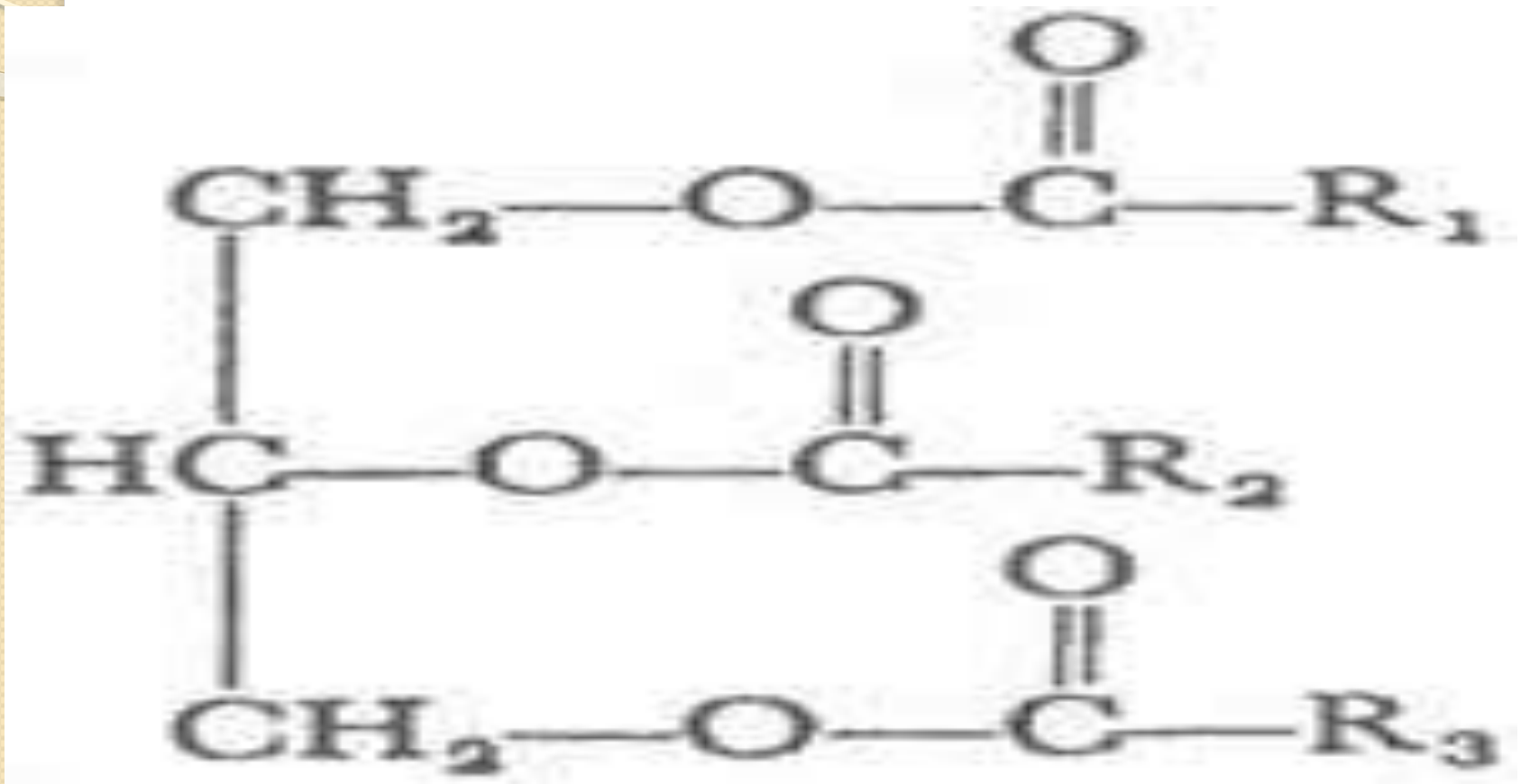
1- ليبيدات بسيطة Simple lipids

هى عبارة عن أسترات ما بين الأحماض الدهنية و الكحولات المختلفة

2- ليبيدات مركبة

هى عبارة عن استرات ما بين الأحماض الدهنية و الكحولات و مركبات أخرى و هذا القسم عند تحليله مائيا يعطى ثلاث مركبات أو أكثر و تشمل.

تركيب الليبيدات البسيطة



أولا: الأحماض الدهنية Fatty acids

الأحماض الدهنية تعتبر المكون الأساسى للجليسريدات هى عبارة عن أحماض أليفاتية أحادية الكربوكسيل موجودة فى صورة سلسلة مستقيمة مشبعة أو غير مشبعة و الأحماض المنتشرة فى الزيوت و الدهون تحتوى على عدد زوجى من ذرات الكربون يتراوح من (14 – 20 ذرة) وتكون الروابط الزوجية في الصورة cis

أقسام الأحماض الدهنية

تم تقسيمها إلى

1- أحماض دهنية مشبعة Saturated fatty acids

هى عبارة عن أحماض دهنية لا تحتوى على روابط زوجية بالجزىء و تبدأ من حمض البيوتريك الذى يحتوى على أربعة ذرات كربون

أحماض دهنية غير مشبعة

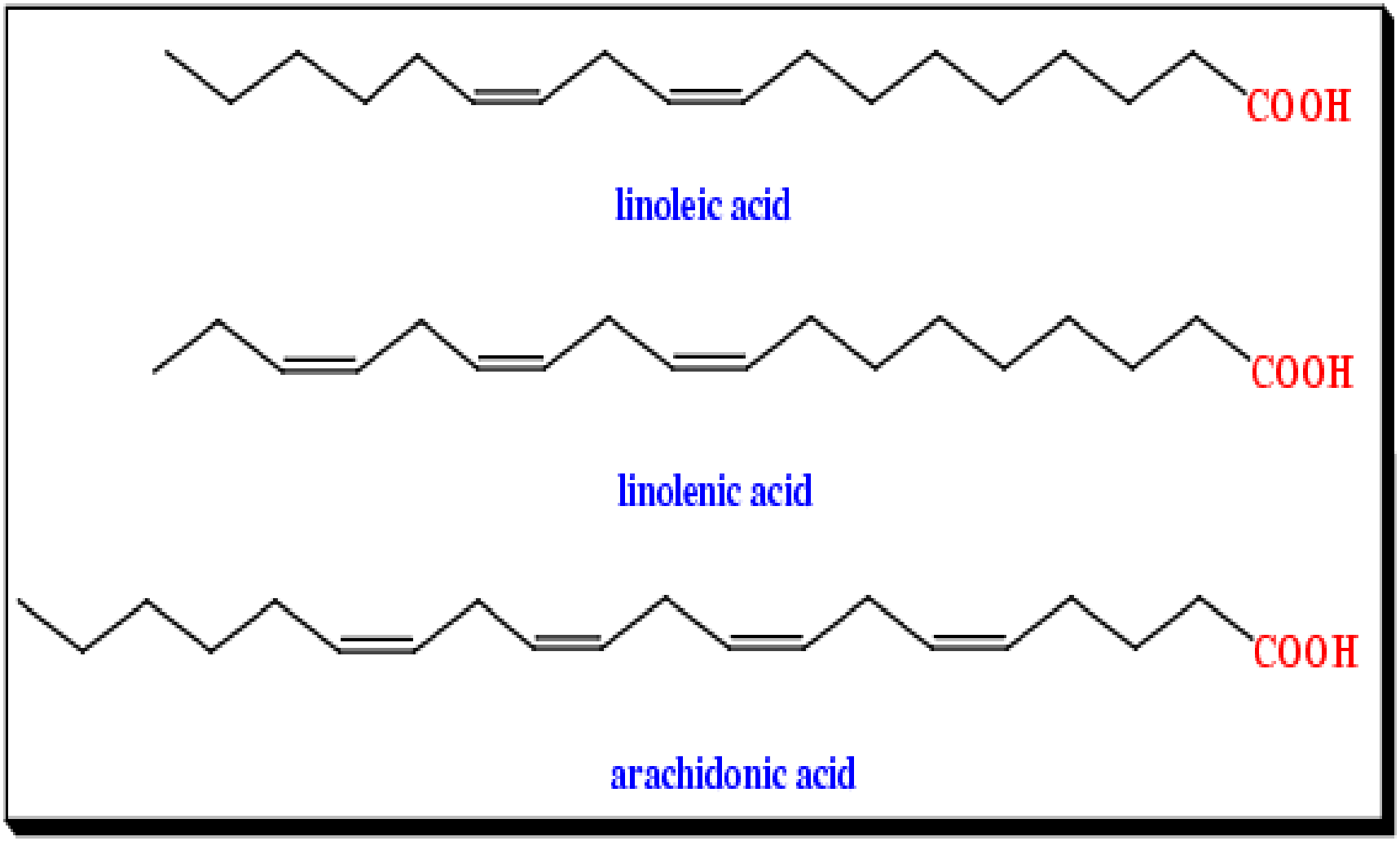
و هى التى تحتوى على رابطة زوجية أو أكثر فى الجزىء و تنقسم إلى:

أ- أحماض دهنية أحادية عدم التشبع مثل حمض الأوليك).

ب- أحماض دهنية عديدة عدم التشبع مثل اللينوليك و اللينولينيك

Common Eukaryotic Fatty Acids

	Symbol	Systematic name	Trivial name
Saturated fatty acids	16:0	Hexadecanoic acid	Palmitic acid
	18:0	Octadecanoic acid	Stearic acid
Unsaturated fatty acids	16:1 $^{\Delta 7}$	Hexadecenoic acid	Palmitoleic acid
	16:1 $^{\Delta 3\,t}$	trans-hexadecenoic acid	
	16:2 $^{\Delta 7\Delta 10}$	Hexadecadienoic acid	
	16:3 $^{\Delta 7,\Delta 10,\Delta 13}$	Hexadecatrienoic acid	
	18:1 $^{\Delta 9}$	Octadecenoic acid	Oleic acid
	18:2 $^{\Delta 9,\Delta 12}$	Octadecadienoic acid	Linoleic acid
	18:3 $^{\Delta 9,\Delta 12,\Delta 15}$	Octadecatrienoic acid	Linolenic acid


COOH
linoleic acid
COOH
linolenic acid
COOH
arachidonic acid

طرق تسمية الأحماض الدهنية

أ: طريقة التسمية الشائعة

و هي على أساس المصدر الذى وجد به الحمض الدهنى مثل حمض الميرستيك وجد فى زيت بدور عائلة Myristicaceae

2التسمية العلمية

و فيها يسمى الحمض الدهنى تبعا للألكان المقابل له مع حذف نهاية الاسم (e) و يوضع بدلا منها Oic لذلك جميع الأحماض الدهنية المشبعة تنتهى بالمقطع anoic.

- طرق التسمية المختصرة

دلتا واوميجا

- ω1 ω2 ω3 ω4 ω5 ω6
- CH3 – CH2 – CH2 – CH2 – CH2 – **COOH**

1- نظام الترقيم دلتا Δ–Numbering

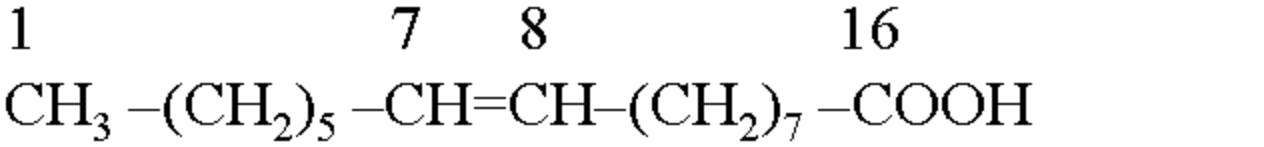
و فيها يبدأ الترقيم من الطرف الكربوكسيلى و يعطى الحمض الدهنى رقمين يفصل بينهما بنقطتين و الرقم الأول يدل على عدد ذرات الكربون الموجودة فى الحمض الدهنى و الثانى على عدد الروابط الزوجية ثم توضع أرقام بين قوسين تدل على مكان الرابطة الزوجية ووضعها الفراغى.

مثال حمض البالميتوليك Δ^{9c} 16:1 (9c) or 16:1

و هذا يعنى أن الحمض الدهنى به 16 ذرة كربون و به رابطة زوجية واحدة بين ذرة الكربون 9 و 10 و الوضع الفراغى لذرتى أيدروجين الرابطة الزوجية من النوع Cis.

2- نظام الترقيم أوميجا -ω

و هنا الترقيم يبدأ من الطرف المثيلى عكس النظام دلتا و يعطى الحمض الدهنى رقمين الأول يدل على عدد ذرات الكربون الموجودة فى الحمض الدهنى و الثانى على عدد الروابط الزوجية و بين الرقمين توجد نقطتين ثم يوضع الرمز ω علية مكان الروابط بالجزىء. مثال حمض البالميتوليك .



يسمى بالطريقة أوميجا $16:1\omega^{7}$ و بالطريقة دلتا $16:1\ \Delta^{9}$

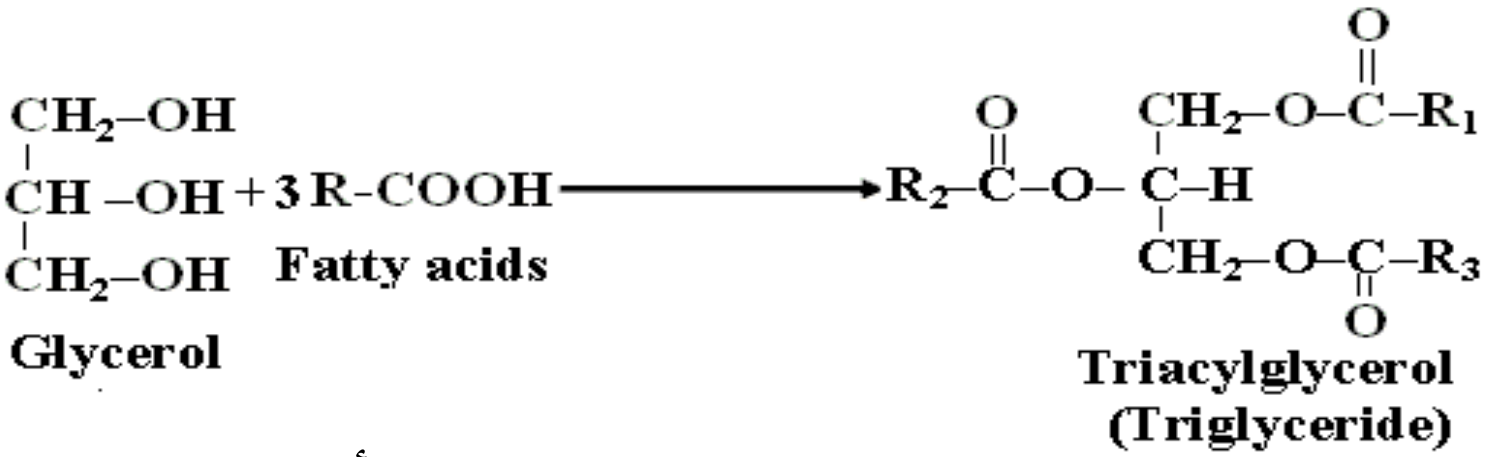
حمض اللينولينيك



يسمى بالطريقة أوميجا $18:3\ \omega^{3,6,9}$ و بالطريقة دلتا $18:3\ \Delta^{9,12,15}$

الجليسريدات Glycerides

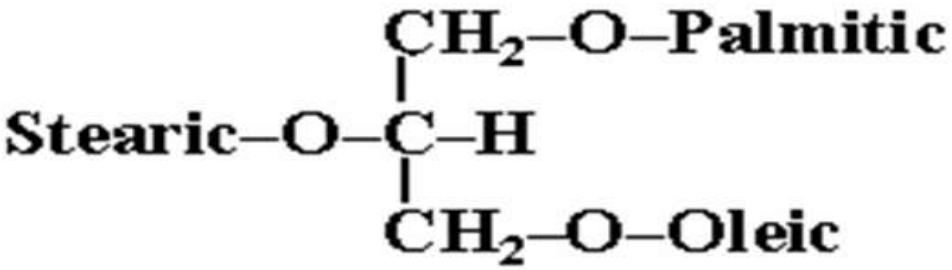
- هى عبارة عن أسترات ما بين الأحماض الدهنية و كحول الجليسرول



- و تعتبر الجليسريدات الثلاثية المكونَ الأساسى لدهون و زيوت الكائنات الحية و تشكل 90٪ من الليبيدات الموجودة فى الدهون الحيوانية بأنواعها و الزيوت النباتية.

طريقة تسمية الجليسريدات الثلاثية

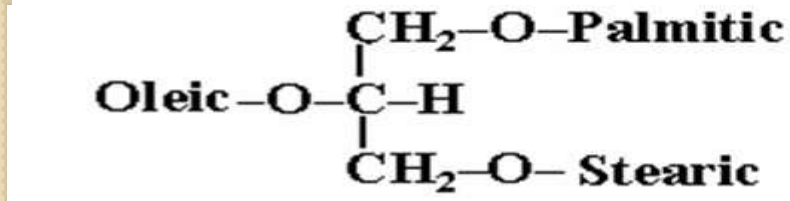
- توجد طريقتين لتسمية الجليسريدات الثلاثية وهما:
- 1- الطريقة القديمة و تسمى α,β- nomenclature
- :



α–Palmito, β–Stearo– α–Olein

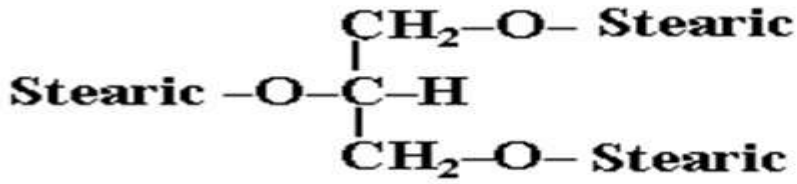
2- الطريقة الحديثة

- و فيها تستخدم الأرقام 1،2، 3 للدلالة على مواضيع مجاميع الأسيل على جزىء الجليسرول و يستبدل نهاية أسم الحمض الدهنى فى الثلاثة أماكن مع حذف نهاية أسم الحمض الدهنى (ic) و يستبدل بالمقطع (Oyl) مع وضع (Sn) فى نهاية الاسم بالإضافة لكلمة جليسرول.



1-Palmitoyl-2-Oleoyl-3-Steroyl-Sn-glycerol

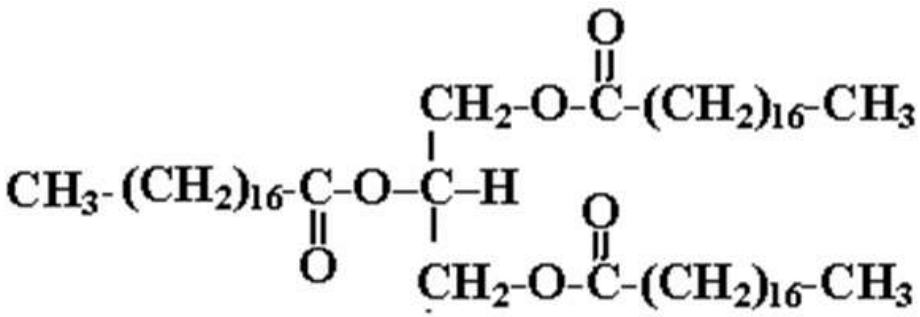
أما الجليسريد الثلاثى البسيط فيسمى بطريقة سريعة كالآتى:



Tristearin أو ثلاثى الأستيارين

تقسيم الجليسريدات الثلاثية

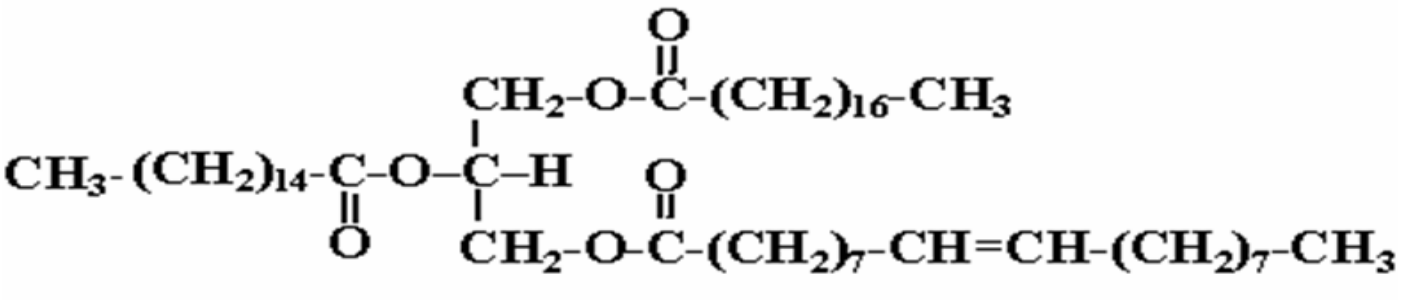
- 1- جليسريدات بسيطة Simple glycerides
- و هى عبارة عن جليسريدات ثلاثية يدخل فى تركيبها نوع واحد فقط من الأحماض الدهنية مثل ثلاثى الأستيارين أو ثلاثى البالمتين كما فى المثال التالى.



Tristearin

2- جليسريدات مختلطة

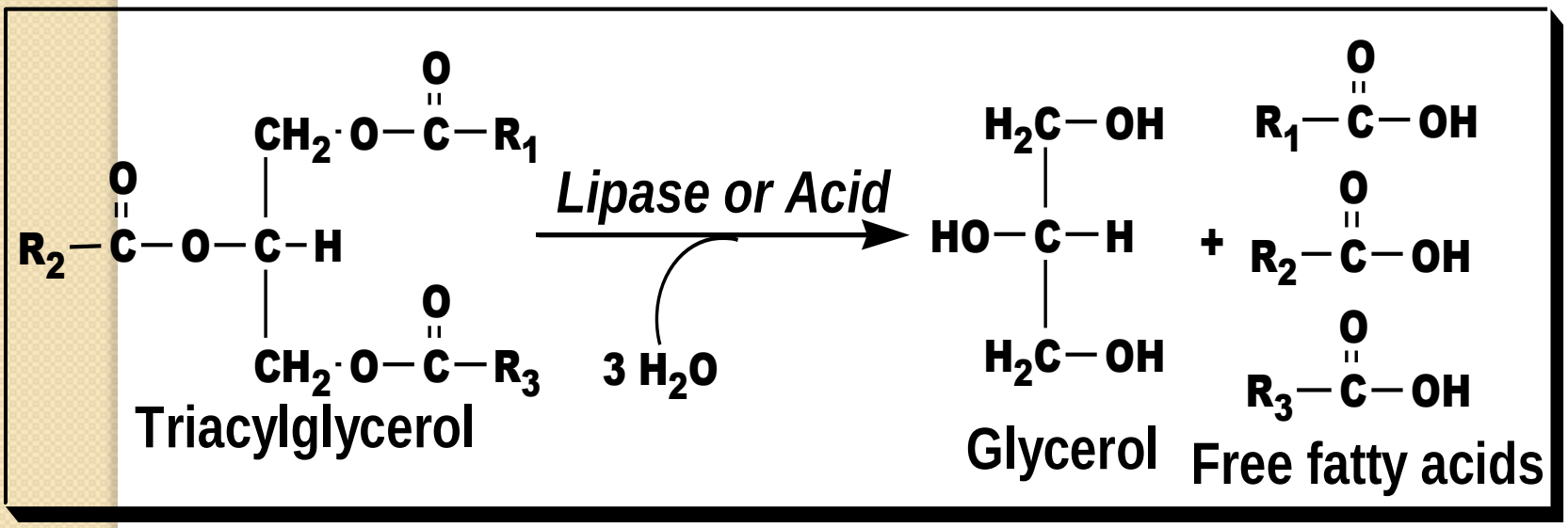
و هى عبارة عن جليسريدات ثلاثية تحتوى على ثلاثة أنواع مختلفة من الأحماض الدهنية مثل



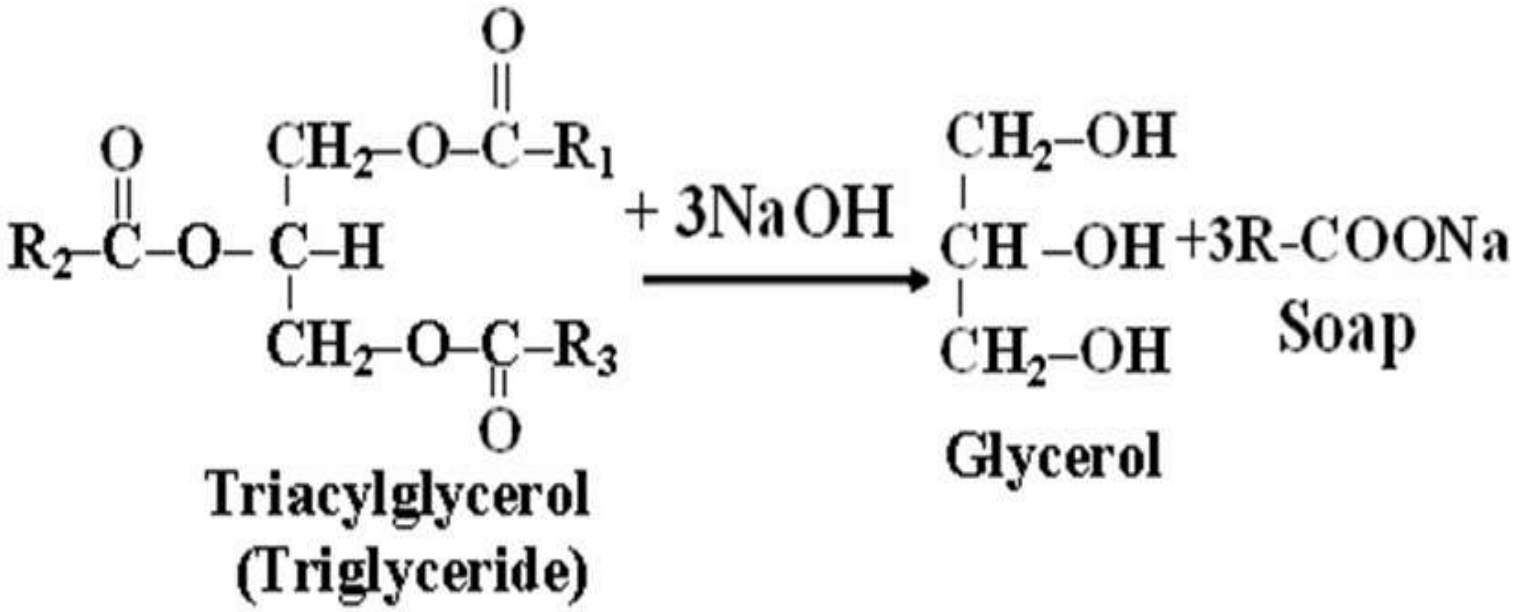
1-Stearoyl-2-Palmitoyl-3-Oleoyl-Sn-glycerol

الخواص الكيميائية للزيوت و الدهون

- 1- التحليل المائي للبيبيدات
- أ- المعاملة بالأحماض المعدنية او الانزيمات



- 2- التصبن Saponification
- و هو عبارة عن معاملة الجليسريدات الثلاثية بالقلوى مثل (NaOH or KOH) فى وجود الحرارة لإنتاج جليسرول و الأملاح القلوية للأحماض الدهنية (الصابون).



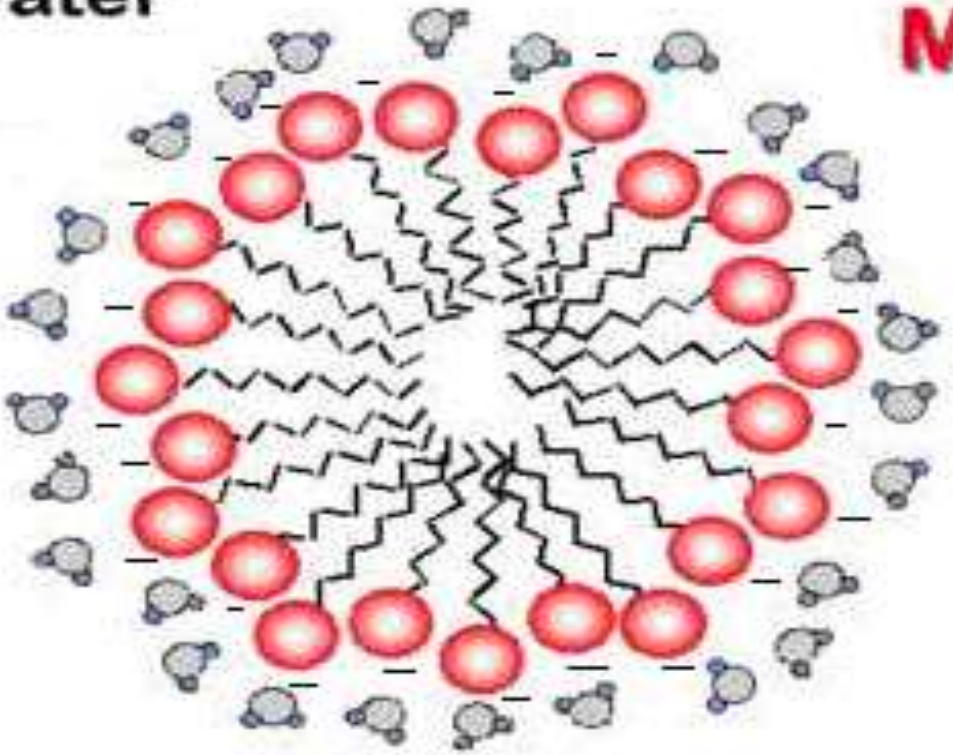
معاملة الجليسريدات الثلاثية بالقلويات مثل (NaOH) لإنتاج صابون (ملح الصوديوم للأحماض الدهنية) و جليسرول

دور الصابون فى عملية تنظيف الأقمشة و المنسوجات

- فعل الصابون فى عملية التنظيف يأتى من تكوين ما يسمى بالميسيلات Micelles فى المحاليل المائية و هى ظاهرة تحدث للجزيئات التى تحتوى على طرف قطبى (Polar end) محب للماء (hydrophilic) و طرف غير قطبى (Non polar end) كاره للماء (hydrophobic) و لذلك فان هذه الجزيئات تكون مزدوجة الخواص (Amphipathic) و أملاح الأحماض الدهنية أفضل مثال لهذه الجزيئات حيث تحتوى على الأطراف القطبية (مجموعات الكربوكسيل) و الأطراف الغير قطبية (السلاسل الهيدروكربونية).

water

Micelles



= The polar heads (Carboxylate ions)

= water

= The nonpolar tails (hydrocarbon chains)

3- تزنخ الزيوت و الدهون Rancidity

- التزنخ هو تعبير للدلالة على فساد الزيوت و الدهون.
- و يوجد نوعين من التزنخ هما:

1- التزنخ التحللى Hydrolytic rancidity

و يحدث فى الدهون مثل الزبد نتيجة التعرض لانزيم الليبيز المفرز بواسطة انواع من الكائنات الدقيقة مثل بعض انواع من الفطريات أو البكتيريا و يؤدى هذا الانزيم إلى و انتاج أحماض دهنية حرة قصيرة السلسلة مثل حمض البيوتيريك الذى يسبب الطعم المر و الرائحة الغير مرغوبة فى الزبد المتزنخ

2- التزنخ الأوكسيدى Oxidative rancidity

و يحدث فى الزيوت نتيجة تفاعلها مع أوكسجين الهواء الجوى و تكوين مركبات الهيدروبروكسيدات التى تتحول إلى مركبات صغيرة الوزن الجزيئى مثل الالدهيدات أو الكيتونات أو الاحماض و المسئولة عن الطعم و الرائحة الغير مرغوبة للزيت المتزنخ و يصاحب التزنخ الاوكسيدى ارتفاع قيمة رقم البيروكسيد بصورة واضحة و لكن رقم الحموضة لا يتأثر.

التفاعلات الأساسية للتزنخ الأوكسيدى

أولا: التفاعل الأولى Primary reaction

يتكون نتيجة هذا التفاعل مركبات الهيدروبروكسيدات وهي مركبات عديمة اللون و لكنها مسئولة عن العديد من الامراض مثل سرطان الجهاز الهضمى و أمراض القلب و عتامة عدسة العين.

ثانيا: التفاعل الثانوى Secondary reaction

و فيه يحدث كسر على جانبى ذرة الكربون المحملة بالهيدروبروكسيدات و تعطى مركبات الدهيدية و كيتونية صغيرة الوزن الجزيئى و المسئولة عن اعطاء رائحة التزنخ الكريهة.

خطوات التفاعل الأولى

1- خطوة البداية Initiation و فيها يتكون شقوق حرة مثل $R^{\cdot}$ $ROO^{\cdot}$.

2- خطوة الانتشار Propagation و فيها تزداد كمية الشقوق الحرة و يلاحظ تكون مجاميع البيروكسيدات بسرعة عالية و تفاعلات خطوة البداية و الانتشارتستمر بصورة ذاتية.

3- خطوة نهاية التفاعل Termination و فيها يحدث اتحاد الشقوق الحرة مع بعضها لإعطاء مركبات ثابتة.

مراحل التزنخ الاوكسيدي

البدء

$$RH \rightarrow R^{\bullet} + H^{\bullet}$$

الانتشار

$$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow ROO^{\bullet}$$

$$ROO^{\bullet} + RH \rightarrow ROOH + R^{\bullet}$$

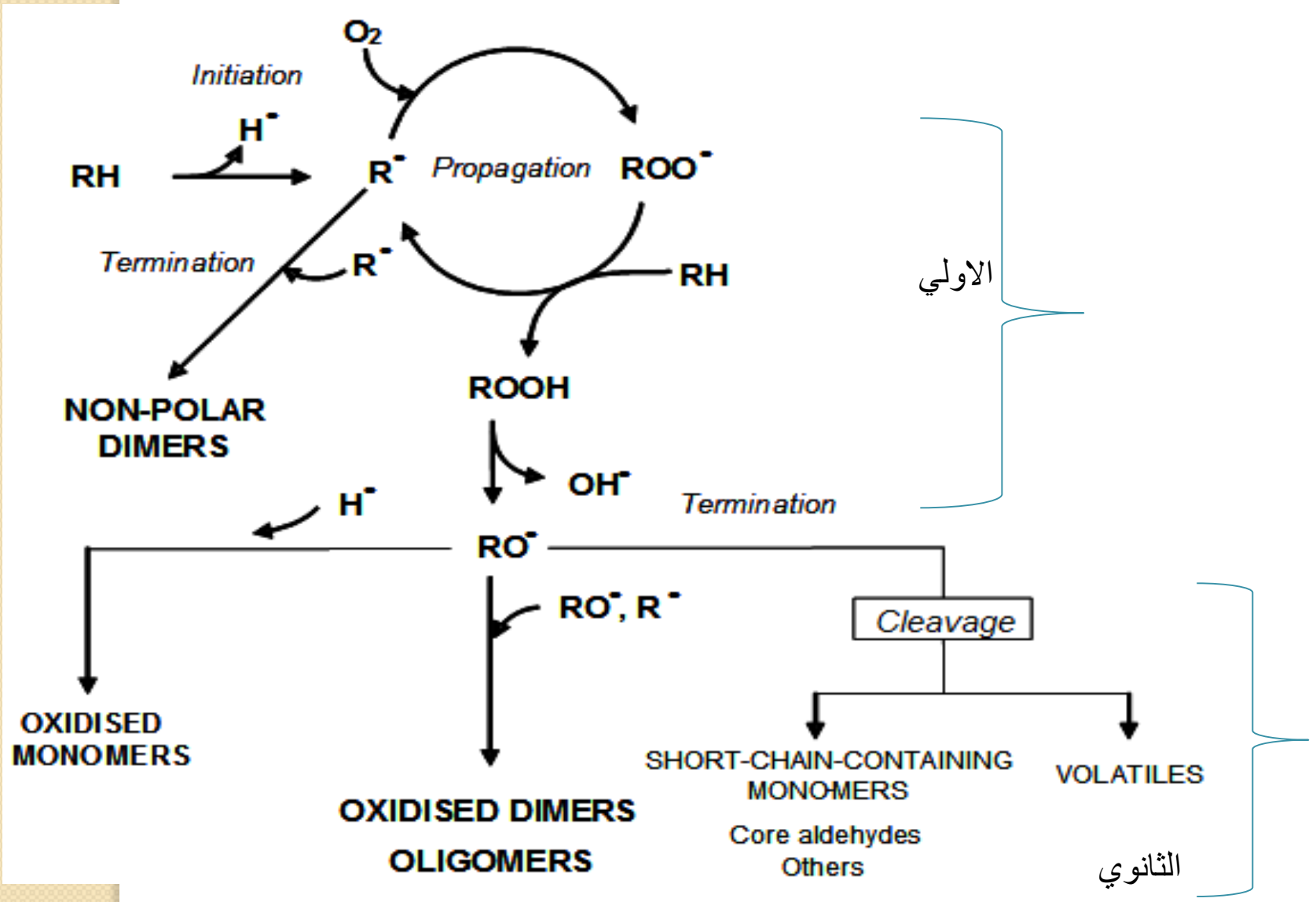
النهاية

$$2ROO^{\bullet} \rightarrow \text{non-radical products}$$

$$ROO^{\bullet} + R^{\bullet} \rightarrow \text{non-radical products}$$

$$2R^{\bullet} \rightarrow \text{non-radical products}$$

التفاعل لأولى و الثانوي



المواد المضادة للأكسدة

و هى عبارة عن مواد كيميائية طبيعية أو صناعية تضاف إلى الليبيدات بكميات قليلة لتؤخر أو تمنع عملية التزنخ و تنقسم إلى :

1- مواد مضادة للأكسدة

و هي مواد توقف أو تثبط عملية الأكسدة حيث أنها تعمل كمستقبلات للشقوق الحرة و هناك مضادة للأكسدة صناعية مثل مادتى:

1- (BHT) Butylatedhydroxytoluene
2- (BHA) Butylatedhydroxy anisole.

ومضادات أكسدة طبيعية مثل الكاروتينات والفلافونويدات وفيتامين E

وبالإضافة إلى هذا يوجد فيتامين (C) وحمض الجاليك.