

AL KAWAKIBI

AL-HAYULIYAT 'ALA DAW'



344

al-Hayuliyat 'ala daw'

DATE	ISSUED TO
FEB 14 '62	Bindery

al-Hayuliyat 'ala daw'

DATE	ISSUED TO
FEB 14 '62	Bindery

[illegible]

الدكتور في الصيد والنبات
محمد صلاح الدين الكواكبي

استاذ الكيمياء في جامعة دمشق
عضو مجمع اللغة العربية بدمشق

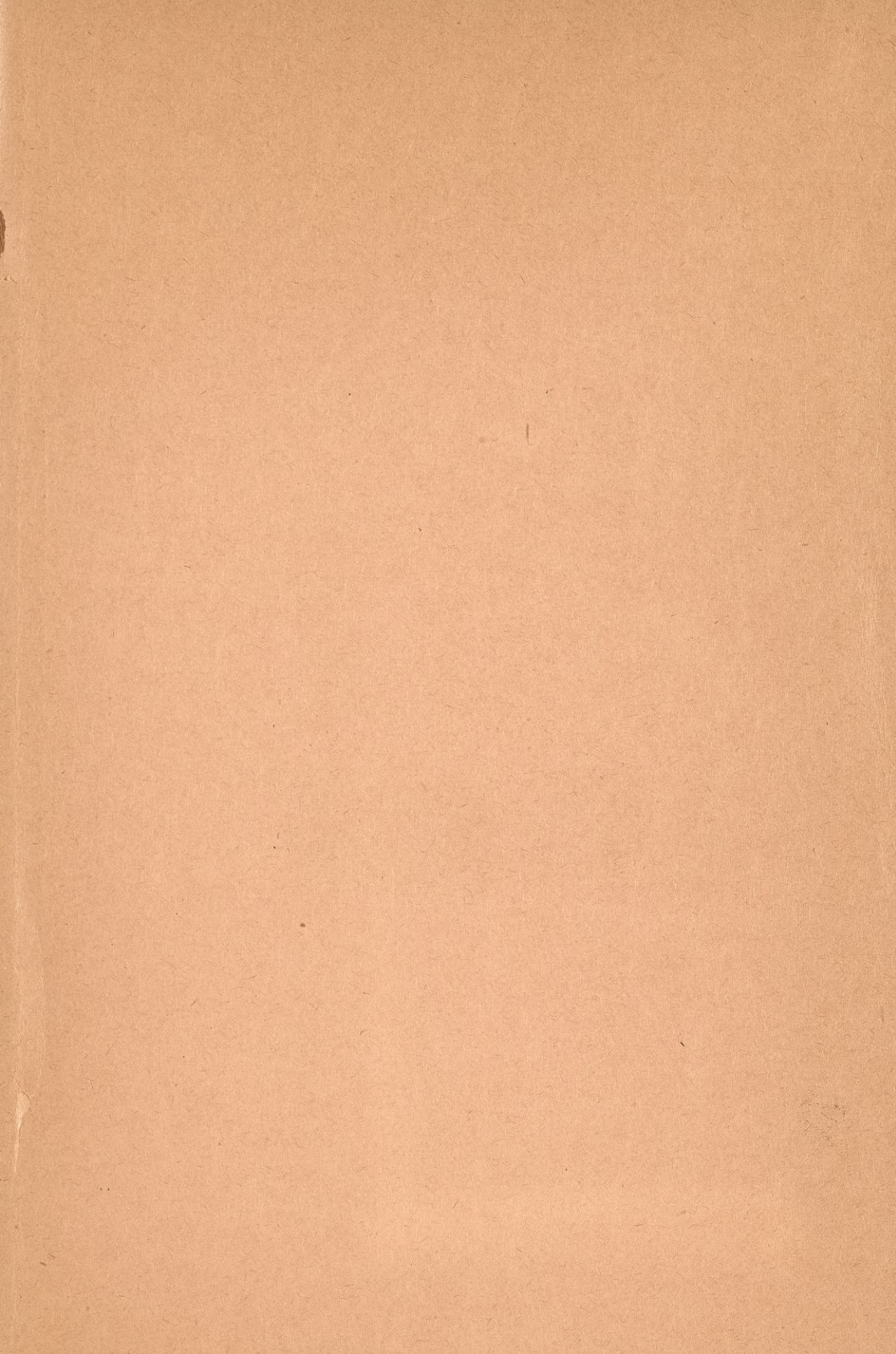
الذرة الهيدروجينية

على ضوء البحث العلمي الحديث

خلاصة ما أنتجته بحوث الأحيائيين الأفذاذ
حول بنية الذرة الهيدروجينية العجيبة وخصائصها الغريبة

مطبعة جامعة دمشق

١٣٨٠ هـ - ١٩٦١ م



al-Kawākibī, Muḥammad

الرفيعي البصري والبيماري
محمد صلاح الدين الكواكبي

امتاز الكيمياء في جامعة دمشق
عضو مجمع اللغة العربية بدمشق

al-Hayūtiyāt

الحياتيات

على ضوء البحث العلمي الحديث

خلاصة ما أنتجته بحوث الأحيائيين الأفذاذ
حول بنية الذرة الهيولية العجيبة وخصائصها الغريبة

مطبعة جامعة دمشق

١٣٨٠ هـ - ١٩٦١ م

بسم الله الرحمن الرحيم

المقدمة

الأشواط التي قطعت في حقل كيمياء الهيمولييات (بروتيد) في هذه السنوات العشر الأخيرات قد بلغت حداً عظيماً جداً والحق يقال بفضل ما أولاها العلماء الاحيائيون والغراثزيون والنسجيون والكيميائيون من الاهتمام والدراسات والتجارب بالطرق الحديثة الاحيائية والكيميافية التي قاموا بها لحل المسائل المطروحة على بساط البحث والدرس عن الهيمولييات وصفاتها وخواصها وبنائها الذري استجلاءً للغموض الذي لا يزال يكتنفها .

ولقد القى البحاثه جون أدسال John Edsall الاستاذ في جامعة هارفارد، عدة محاضرات في باريس بدعوة من أساتذة معهد فرنسة والصوروبون فيها في خلال الأعوام ١٩٥٥ - ١٩٥٨ أسهب فيها ببيان المعلومات التي جددت على ضوء البحث العلمي الحديث وأثار بها بعض النواحي التي كانت مظلمة عن بناء الحضمينات (آمينوآسيد) و الكثيرات المضميد (بولي به بتيد) والهيمولييات عامة تلك الأجسام الضرورية للحياة ، غيرت ما كانت يعلم عنها قبلاً بالظن والتخمين . وهي معلومات حديثة جداً وطريقة حقاً حول أهم ما كشف عن هذه المكونات حتى الآن .

وخلاصة مطالعاتي عن هذه الطرائف العلمية جعلتها موضوع مقال نشر في مجلة (رسالة العلوم) الراقية (١٩٥٩ - ١٩٦٠) ولما كانت المراجع عديدة،

والمعلومات ضافية متشعبة كنت طويت أكبر جزء مما هو من الفيزياء الصرفة
أو الكيمياء المحضة الا ما رأيت في التلميح اليه فائدة ، وشرحت ما هو في
نطاق الكيمياء الحيوية لعلاقته بجوهر الموضوع .

وأمام رغبة زملائي الأفاضل والباحثين طلابي الأعزاء الشغفين بالاستزادة
العلمية ، في طبع فصول الهوليات - كملحق لكتابي الكيمياء الحيوية - بأكثر
تفصيلاً مما نشر في (رسالة العلوم) لم أجد بداً من اجابتهم الى ما يحقق رغبتهم
وان كان لي في ذلك عناء إعادة النظر فيها وتنقيحها واطافة ما جد في هذا الحقل
من المعلومات ، على ما يشغلني من دروس وأعمال وافرة .

فها هي كما رغبوا كراسة تضم شتات البحوث والدراسات المتبعثرة في
المجلات والنشرات والمراجع العلمية العديدة . فان حققت لهم ما ارادوه من
الاطلاع على ما وصلت اليه معلوماتنا عن هذه المكونات الرئيسة للبدن الحي
التي لبثت رديحاً من الزمن بمجولة الكنه ، اقول إن حققت لهم ذلك فهو
حسبي اجراً والله ولي التوفيق .

دمشق ١٩٦١

الكواكي

الفصل الأول

لمحة موجزة عن الهيموليات

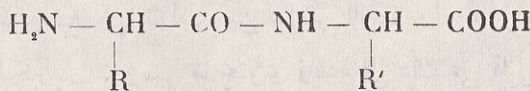
الاحيائيون يعرفون الهيموليات بأنها المواد الاوّل^(١) للكائن الحي وانها من المكونات الرئيسة لجميع الخلايا ومن اكثر اجزائها شأناً . فمن التحليل العضوي العنصري تبين انها تتألف من عناصر الفحم والهيدروجين والاكسجين والازوت والكبريت . ومنها ما يحتوي زيادة على ذلك على قليل من الفسفور ، او الزرنيخ ، او اليود ، او الحديد . وبالتحليل المنتظم كالحلمة مثلاً (هيدروليز) ثبت انها مؤلفة من تسلسل ما دعي بالمضمينات (آمينو - آسيد) ، بعدد قد يبلغ في بعض الهيموليات المئات وفي بعضها الآخر قد يبلغ بضعة آلاف . لذلك فالذرة الهيمولية ذرة عرطة اي ضخمة جداً كما يتضح ذلك في الجدول التالي :

جدول الاوزان الذرية لبعض الهيموليات (عن المعلة الفنية الانكليزية^(*))

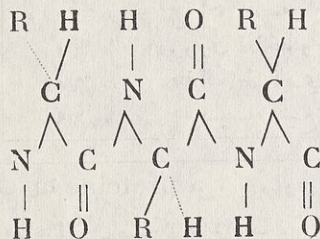
الهيموليات	الوزن الذري	الهيموليات	الوزن الذري
أنسولين	١٢ ألف	ب-٢ كرين مصّل الانسان	١٥٠ ألف
ريبونوكله آ ز	١٢,٧ »	ج- كرين » »	١٥٣ »
ACTH	٢٠ »	كتالاز	٢٥٠ »
غليادين الحنطة	٢٨ »	أدهستين الفنبز	٣١٠ »
زه ثين الذرة	٤٠ »	بولاز	٤٨٠ »
آ- لاكتوغلوبين لبن البقر	٤١٥ »	حمة الحمى الصفراء	٢٥٠ مليون
اوفالومين الدجاج	٤٤ »	يزروق الاخطبوط	٢٦٨ »
يحمور الخيل	٦٨ »	حمة الطماطم البري	١٠٦ »
آ حين مصّل الانسان	٦٩ »	حمة فوسفات التبغ	٤٠٧ »

(١) أول من أطلق عليها كلمة proteine هو الكيميائي السويدي برزليوس (١٨٣٨) من اليونانية Proteios ومعناها الأول ، ذكرها في رسالة أرسل بها الى الكيميائي الالماني مولدر Mulder ثم شاع بعد ذلك استعمال هذه الكلمة في المجلة الكيميائية الالمانية ١٨٣٨ .
(*) Encyclopedia of Chemical Technology, v. 11, p.242

واما من حيث الوظيفة الكيميائية فقد علم ان في كل ذرة حمضين ،
مجموعتين وظيفيتين : حمضية وهي الفجائيل (= كروكسيل - COOH)
ومجموعة آزوتية وهي الآمين (- NH₂) على الشكل المدرسي العام
R . CH (NH₂) COOH . فبتضام ذرتي حمضين بالبالهة (= طرح الماء)
بين مائيل (OH) الفجائيل من احدهما وهدرجين الآمين من الثانية ينتج
ما سمي مضاعف الهضميد (دي به بتيد) :

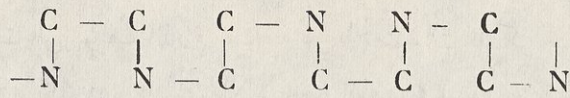


وعلى هذا الشكل من الارتباط (- CO - NH -) اطلق الأحيائيون
اسم الرباط الهضميدي (*) وعلى النمط نفسه يتضام مضاعف الهضميد وحمضين
ثالث ، وهذا برابع ، وخامس وهكذا دواليك بما تتكوّن عنه ذرة كثيرة
الهضميد (بولي به بتيد) كما تأيد ذلك عملياً بالاصطناع الكيميائي . فالذرة
المبولة اذن هي : ذرة مؤلفة من كثير الهضميد الذي هو نفسه مؤلف من
ذرات الحمضين بعضها متصل ببعض بالرباط الهضميدي . هذه الهضميدات
تتسلسل إما على خط مستقيم كالألياف وتسمى خيطية ، وإما على شكل متكامل
جماعات ، قد تحصل عنها دوائر او حلقات او اقراط (boucles) . وهذه
قد تجتمع ثلاث ثلاث فتتكون عنها حلقة رابعة فيحصل ما سمي ثلثية
(glomérule) ، وباجتماع عدد وافر من الثليلات بعضهن الى بعض تتكون
حنيرة (granule) كقفص كروي :

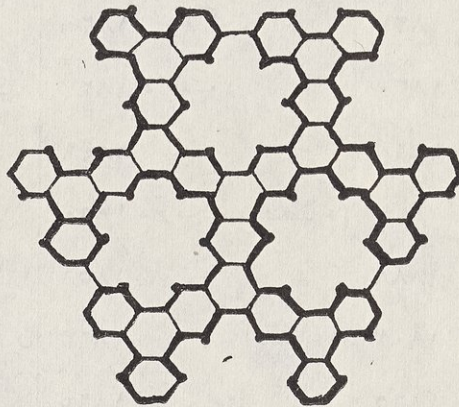
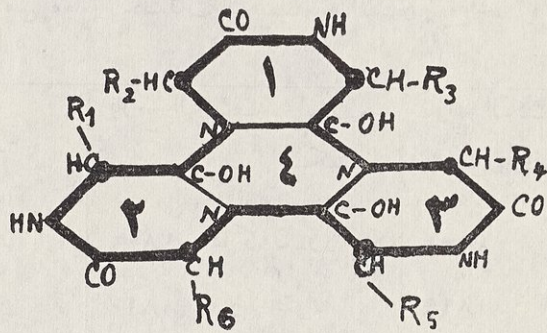


(سلاسل خيطية) (والاصح عموجة zigzag)

(*) liaison peptidique



سلاسل نصف دائرية



تسلسل الجسيمات على شكل أفرط ونبيلات

واللبنات التي تؤلف الذرة الهيولية هي المضمينات نذكر منها على سبيل المثال الغليكوكول او الغليسين، الآلانين ، الوالين ، اللوسين وبما كبه (ايزو) ، حمض الغلوتامي ، حمض الاسبارتي ، السيستين ، السيسته ئين ، السه رين ، الفنيل آلانين ، التيروزين ، الهستيدين ، التريبتوفان ، المه تيونين ، التيروكسين ، الأرجينين ، الليزين ، والجدول التالي يبين تاريخ كشف كل منهن واسم المكتشف [من معمة التطبيقات الكيميائية الانكليزية المجلد ١١ ص ٢٣٧] :

المضمين	تاريخ الكشف اسم المكتشف	تاريخ الكشف اسم المكتشف في محصول الحماة المكتشف
آسباراجين	١٨٠٦ فولكه-روبيكه	١٩٣١ داموداران
سليستين	١٨١٠ وولاستون	١٨٩٩ مورنر
لوسين	١٨١٩ بروست	١٨٢٠ براكونو
غليسين	١٨٢٠ براكونو	١٨٢٠ براكونو
حمض الآسبارتي	١٨٢٧ بليسون	١٨٢٠ ريتهاوزن
تيروزين	١٨٤٦ ليبينغ	١٨٦٨ بوب
آلانين	١٨٥٠ ستريكر (اصطناع)	١٨٤٩ وايل
والين	١٨٥٦ -	١٨٨٨ فيشر
دي بروموتيروزين	١٨٦٣ - (اصطناع)	١٩٠١ مورنر
سه رين	١٨٦٥ كرامر	١٨٦٥ كرامر
حمض الغلوتامي	١٨٦٦ ريتهاوزن	١٨٦٦ ريتهاوزن
فنيل آلانين	١٨٧٩ شولتس-باربييري	١٨٨١ شولتس-باربييري
غلوتامين	١٨٨٣ شولتس-بوشارد	١٩٣٢ داموداران-شيمبال

۱۸۸۶	بومان	۱۹۳۵	میرسکی-آنسون
۱۸۸۶	شولتس	۱۸۹۵	هدهدهن
۱۸۸۹	دره شهل	۱۸۸۹	دره شهل
۱۸۹۶	کوسهل، هدهدهن	۱۸۹۶	کوسهل، هدهدهن
۱۸۹۶	دره شهل	۱۸۹۶	دره شهل
۱۹۰۰	ویلیستاتر (اصطناع)	۱۹۰۱	فیشهر
۱۹۰۱	هوبکنس-کول	۱۹۰۱	هوبکنس-کول
۱۹۰۲	فیشهر	۱۹۰۲	فیشهر
۱۹۰۳	أرلیخ	۱۹۰۳	أرلیخ
۱۹۰۸	صورتزن (اصطناع)	۱۹۵۰	وورق
۱۹۱۵	کندال	۱۹۱۵	کندال
۱۹۲۲	موللر	۱۹۲۲	موللر
۱۹۳۶	مه یهر-روز	۱۹۳۶	مه یهر-روز
۱۹۳۶	وان سلایق و معاونوه	۱۹۳۸	وان سلایق و معاونوه
سیلسته ئین			
آرجینین			
لینین			
هلیستیدین			
دی یودونیروزین			
برولین			
تریبتوفان			
برولین مائیلی			
لوسین ماکب			
أ-ه دیامینو بیملی			
تیووکسین			
مه تیموزین			
ترئوه نین			
لینین مائیلی			

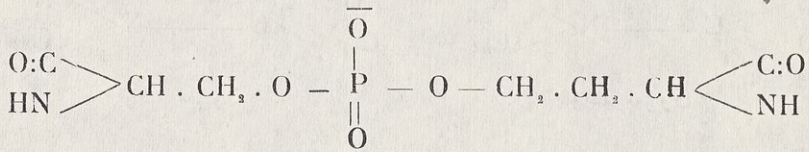
والجدول التالي يبين ما تحتوي عليه بعض الهوليات من الحمضيات ذات الشأن أحياناً:

المضمين	جبنين (لبن البقر)	آحين اللبن	آحين البيض	هلامين	زه نين (الحنطة)
آرجينين	٣,٦	٤,٠	٦,٠	٧,٧	١,٨
هليستيدين	٢,٨	١,٨	٢,٣	٠,٧	١,٢
ليزين وليزين مائيلي	٧,٢	٦,٣	٣,٨	٤,٦	—
حمض الغلوتامي	١٩,٢	١٢,٩	١٣,٣	٥,٢	٣١,١
حمض الآسبارتي	٥,٨	٩,٣	٦,٢	٣,٠	١,٨
غليكوكول	٠,٣	٠,٤	—	١٩,٨	—
آلانين	٢,٥	٢,٤	٢,٢	٧,٤	٩,٨
والين	٥,١	٣,٣	٢,٥	٢,٨	١,٩
لوسين ومالكه	١٣,٦	١٤,٠	١٠,٧	٤,٦	٢٥,٠
برولين	٨,٩	٣,٨	٣,٦	١٢,٣	٩,٠
برولين مائيلي	١,٩	—	—	١٢,٦	—
تيروزين	٥,٦	٣,٦	٤,٠	—	٥,٩
فينيل آلانين	٥,٧	١,٣	٥,١	٣,٥	٧,٦
تريبتوفان	٢,٥	١,٩	١,٣	—	٠,٢
سهرين	٤,٨	١,٨	—	٢,٦	١
ترهونين	٣,٨	?	—	١,٩	—
سليستينين وسليستين	٠,٤	٣,٣	٠,٩	—	٠,٨
مهيونين	٣,٠	٢,٣	—	—	—

هذا والحمضيمات اللادورية تمتاز من غيرها من المواد العضوية الأخرى بشواردها المضاعفة القطب (dipolaire) وصيغتها العامة :



وبدرجات انصهارها العالية جداً ، وبكثرة ذوبانها في الماء ، وقلة ذوبانها في المذيبات العضوية ، وبالثابتة العزيلية (دي الكترك) العالية جداً لمحاليلها هذه . كما ان طيفها الاهتزازي (طيف رامان وما فوق الأحمر) وبعض الخواص الأخرى كالحجم النوعي ، والسعة الحرارية ، وضغوطية محاليلها المائية كل هذا يكسبها صفات محدّدة ناجمة مباشرة من بنائها الشاردي المضاعف القطب . إذا عد أن كثيرات الهضميد البسيطة مؤلفة من سلسلة واحدة من بقايا الحمضيمات تشاهد فيها الخواص الوصفية التي تطبعها بطابعها الخاص . على ان الهضميدات تبدي — زيادةً على ذلك — خواص بنيوية تتوقف على وجود رُبط شتى هضميدية وفصفورية ، وهدرجينية ، ومضاعف الكبريت :

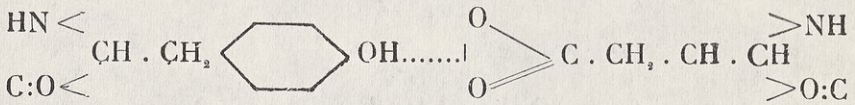


(سلسلة هضميدية ١)

(سلسلة هضميدية ٢)

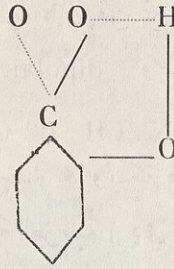
رابط فصفوري O — P — O

[بقايا سهريلية]

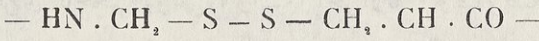


رابط هدرجين [تيروزين .. غلوتامات]

(*) وهذا مايعبر عنه الأحيائيون بأن الذرة خنثى (آ مفوليت) لاحتوائها في آن واحد على مجموعة كهربائية وأخرى كهربية في سكون مطلق . والدرجة من pH التي لا تعمل فيها الحمضيمات عمل الحموض ولا عمل القلوي تدعى نقطة التائل الكهربائي (ايزو-الكترك) .

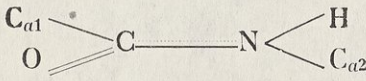


رابط هدرجين [صفصافي]

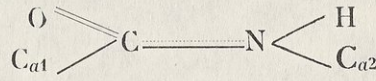


رابط مضاعف الكبريت

تلك الخواص التي تنشأ عن أبعاد هذه المجموعة ولا سيما المتانة التي بها تتمكن جواهر هذه المجموعة من الاحتفاظ بشكلها الفراغي المقرون (cis) أو المفروق (trans) :

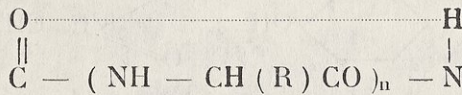


وضع مفروق



وضع مقرون

والطبيعة القطبية الشديدة للرُبط (C:O) و (N—H) تجعل فيها قابلية لتكوين رُبط هدرجينية وبهذا تتمكن المضمينات من الانثناء (أو الالتفاف) حول نفسها التفافاً حلزونياً بالوضع الألفي (α) :



وأن تتصالب فيما بينها برُبط هدرجينية مع المجموعات (C=O) و (NH) من السلاسل المضميدية المتجاورة المتوازية في الشكل الفراغي البائي (β) .

وعلى هذا من الممكن لمثل هذه الجملة أن تأخذ - بحسب الظروف - أحد الأشكال الممكنة : من حلزون واحد إلى بنية خيطية بائية ، إلى التفاف حلزوني منتظم . والشروط الواجب توفرها في السلسلة الهضمية لتكون الذرة مستقرة على شكلها الطبيعي هي (*) :

١) المسافات بين الجواهر وزوايا الارتباط في الهضميات البسيطة يجب أن توجد هي هي - أو مع اختلاف يسير جداً - على طول السلسلة الهضمية .
٢) كل مجموعة ($C=O$) يجب أن تكون منضمة - برابط هدرجين - إلى ($N-H$) ، وكل ($N-H$) إلى ($C=O$) .

٣) ان زاوية ($N-H \dots O$) في مثل هذا الرباط (رابط هدرجين) يجب أن تكون 180° تقريباً (بخطأ 30° على التقريب) . والمسافة بين (N) و (O) يجب أن تكون 2.79 ± 0.12 ديه آنغستروم ليكون الارتباط وثيقاً .

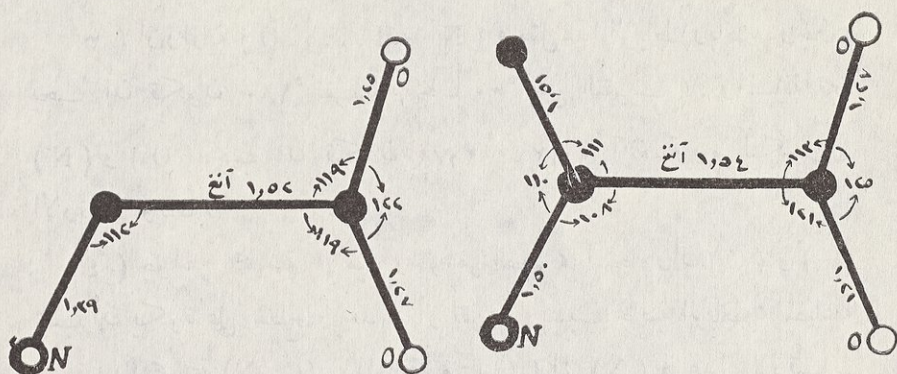
٤) جواهر مجموعة الآميد وجواهر الفهم ، المتجاوران (C_1) و (C_2) يجب أن يكونا على سطح واحد (أو تقريباً) بسبب خاصة الرباط ، المضاعفة التي تبديها مجموعة ($C-N$) . والمسافة من (C) إلى (N) في هذا الارتباط هي 1.32 آنغ تقريباً مع أنها 1.47 آنغ في رباط بسيط طبيعي ($C-N$) كما في $N-C_{\alpha 2}$.

٥) اوضاع البقايا الحضمية ، المتواليات يجب أن تكون متساوية بحيث إذا جرى انتقال ودوران ، انتقلت البقية (n) إلى وضع بقية ($n+1$) وبتكرار ذلك : إلى وضع بقية ($n+2$) وهكذا دواليك . وبهذه الفرضية تصبح السلاسل الجانبية R_1 و $R_2 \dots$ الخ المرتكزات على جواهر الفهم قابلة للاهمال أو تعد كلها متساويات .

(★) وضع هذه الشروط سنة ١٩٥١ باولينغ Pauling - قورهي Corey برانسون Branson بنتيجة دراساتهم وتجاربهم العديدة .

٦) بعض اتجاهات جواهر الفهم حول رُبُط القيمة ، المرتبطة بفهم ما بالوضع الألفي (α) ، تكون متصفة بخواص استثنائية (= ممتازة) لأنها لا تسمح بدوران محدود حول ربط بسيطة .

على ان الاستاذ أدسال يقول بأنه لا يتحتم وجود الشرط الثاني اذا كانت السلسلة الهضيميدية مغمورة في بيئة عظيمة الاستعداد لتكوين ربط هدرجينية كما في محلول مركز من البولة (urée) مثلاً فان المجموعات ($-C=O \dots H-N-$) الهضيميدية قد تكون رُبطاً مع ذرات المذيب اكثر مما تكونه فيما بينها .



غليكوكول

آلانين

(المسافات بين الجواهر : مقدرة بالأنستروم ، وزوايا القيم : مقدرة بالدرجات)
(عن لو B.W.Low)

واكثر من هذا ، ان بقايا البرولين والبرولين المائيلي لا تحتوي على مجموعة (NH) . فجواهر الآزوت فيها لا تستطيع ان تقوم بدور الواهب في جسر هدرجين . وعلى هذا (بحسب الشرط الخامس) حينما تكون السلاسل الجانبية

(*) «The Proteins» de Neurath H. et Bailey K. vol. 1, Part A. Academic. Press. ed. New-York (1953).

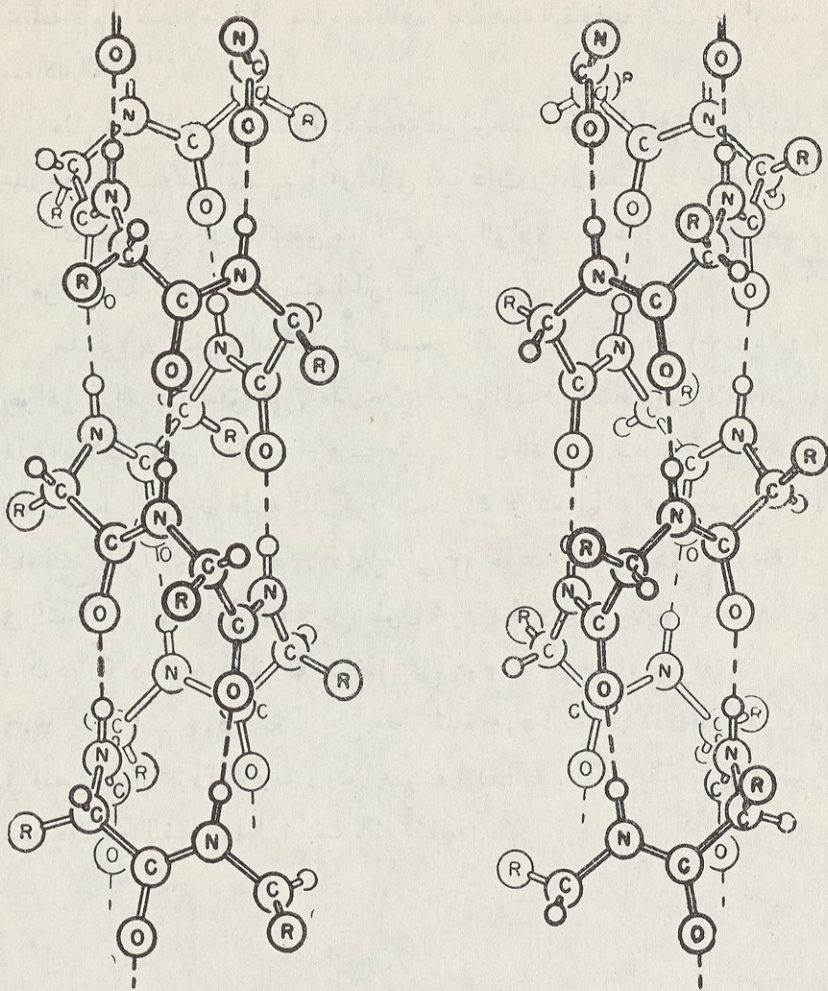
مختلفة تمام الاختلاف في بقايا متعاقبات فان هذه البقايا قد لا تشمل اوضاعاً متعادلة القيم (*).

مثل هذه الشروط المسرودة آنفاً قد توجد متحققة إما في بنية جسور هدرجين بين السلاسل الهضيمية ، وإما في بنية ذات رباط سلسلي داخلي فقط (**). ان نمط البنية الذي تتحقق معه الشروط الوارد ذكرها آنفاً - في أجسام الزمرة الثانية - هو شكل شبه الحلزون (hélicoïde).

سلسلة (α) تمثل بالتسلسل على الصيغة المذكورة آنفاً مع ($3 + n$) جواهر في القرط المغلق على الهدرجين . ومن الممكن انشاء (موديلات) بنائية لهذه السلاسل ، من أجل $n = 2 - 3 - 4 - 5$ الخ بحيث تنطبق انطباقاً حسن التقارب على الشروط الستة المذكورات . اهم هذه النماذج هو الحلزونية - آلباولينغ وقوره ي حيث $n = 3$ مما يعطي ١٣ جوهراً في القرط ذي الهدرجين كما في الشكل . المسافة في البقية على طول محور الحلزون هي ١٥٧ - ١٥٠ آنغ وان دورة كاملة من الحلزون تشتمل على ٣٦ - ٣٧ بقايا بما يوافق تقريباً $3,6 \times 1,5 = 5,4$ آنغ . على هذا يتقدم ٥٤ آنغ كلما أتمت دورة كاملة في منحنى مواز لمحور الحلزون . ان المجموعة ($C=O$) لكل بقية تسهم في جسر هدرجين مع البقية (NH) لبقية ثالثة تحتانية .

(*) position équivalentes.

(**) intracaténaire



رسم الخزونية الالفية (α) اليسرة والميمنة. ان المجموعات R و H على جواهر الفحم بوضع $\bar{A}$ مرسومة حسب اوضاعها الحقيقية الموافقة لاوزاعها المعروفة في (يس - هضمينات) في داخل الهبوليات .
(رسم باولينغ وقورمي ١٩٥٣ عن أدسال)

هذا ولا يمكن أن يجعل حد فاصل بين المضميدات وبين الهيوليات .
ومع ذلك ان بنية الهيوليات النموذجية تستدعي مسائل أكثر تعقيداً
بما للمضميدات .

الخواص الوصفية التي تتصف بها المضمينات ، تتصف بها الهيوليات أيضاً
وهي : في نقاط تماثلها الكهربائي^(١) — كالمضمينات — شوارد مضاعفة القطب .
تحاكي المضمينات بدوبانها في الماء ، وقلة ذوبانها نسبة في أكثر المذيبات العضوية ،
وبخواص أخرى شتى .

وفي الحقيقة ما الهيوليات إلا كثرات المضميد ولكن ذرة هيولية واحدة
مؤلفة من عدة سلاسل كثيرة المضميد متضامات بعضهم إلى بعض برُبط إما
قوية (مضاعف الكبريت — S — S — مثلاً كما في السيستين) وإما ضعيفة
نسبةً (رباط هدرجة) . مثال على الأول : الأنسولين . مثال على الثاني :
يحمور الحيل^(٢) الذي يحتوي على ستة رُبط هضميدية ولكن ليس فيه مضاعف
الكبريت كما تأيد من تجارب أنغرام (١٩٥٥) .

أما الشكل الفراغي للسلاسل المضميدية والذرات الهيولية فمن الممكن أن
يلاحظ على ثلاث درجات على الأقل :

آ (الدرجة الأولى : انها مرتبة على النحو المدرسي المؤلف كما يتصوره
الكيميائي العضوي . وبها يجب أن يعين عدد السلاسل المضميدية في الذرة ،
وتسلسل بقايا المضمينات في كل سلسلة ، وطبيعة ووضع الارتباطات التي تصل
هذه السلاسل بعضها ببعض .

ب (الدرجة الثانية : الانتظام الفراغي للسلاسل المضميدية الذاتية أو
قطاعاتها^(٣) . وهذه يمكن أن تأخذ اشكال اقراط شبه حلزونية وان تكون
متطاولة قليلاً او كثيراً ، او تكون على ترتيب نوعي موضعي خاضع لهندسة

(1) isoélectrique (2) hémoglobine (3) segments

الذرة والقوى بين الذرات او للتفاعلات الداخلية بين الذرات الهيولية والذرات المحيطة بها . فاذا تبدلت مجاورة الأولى تبدل ترتيبها ايضاً وفق ذلك . ففي محلول مركز من البولة او في بيئة حامضة او قلوية حيث تكتسب فيها السلاسل الجانبية شحنة واضحة فتندافع ، فان الذرة شبه الحلزونية تنتفض se dérouler قسمًا متحوّلة إلى حلزونية⁽¹⁾ رخوة .

ج (الدرجة الثالثة وهي متصلة مباشرة بالدرجة الثانية : فيها تلاحظ طيات والتفافات السلاسل الهضميدية وأنماط انتظام هذه السلاسل فيما بينها . وليس من المستطاع تصوير هذا النمط على الدقة الكافية بشكل بسيط عام حتى لهيولين غير ممسوخ (non dénaturé) .

اما الحمضينات في السلسلة الجانبية فيظن ان تكون متصفة بحركية mobilité وكذا القطاعات المهمة للذرة الهيولية فيمكن ان تبدل الاتجاه حول نقطة ارتباطها بالنسبة إلى بقية الذرة . مثل هذه الصورة تتفق مع درجة ممتازة من ترتيب داخلي . وهذه قد تحتوي على عدد هائل من الارتباطات المتصالبة بين السلاسل الهضميدية المرتبطات بجسور هدرجين ، ومثلاً بين مجموعة مائيلية أو بقية تيروزيلية وفحمائيل متشرد من بقية حمض آسبارتي أو حمض غلوتامي . والتجاذبات بين السلاسل الجانبية اللاقطبية قد تساهم بقسط وافر في صيانة التماسك الذري . ولا ريب في ان هذه العوامل مختلفة جداً من هيولين لآخر وعلى هذا فالهيوليات ليست متماثلات مطلقاً من حيث الانتظام الذري .



(1) spirale lâche

الفصل الثاني

نظرة الى بنية الهياولات

كيف بنيت هذه الذرات العديدة ذات الوزن الذري الكبير والمختلف من مادة هيوالية لأخرى ؟

حاول حل هذه المسألة العلماء الأحيائيون فاهتدوا إلى طريقتين من الطرق مكنتهم من حل جزء صغير فقط من هذه المسألة ولا يزال هنالك ما هو محتاج إلى الاستجلاء . هاتان الطريقتان هما : ١) صور الانكسار المضاعف للأشعة السينية ؛ ٢) والتحليلات الكيميائية التي أُجريت على الهياولات بأساليب وانماط شتى .

فأما أساس الطريقة الأولى فهو انه اذا اجتازت حزمة من الأشعة السينية جسماً جواهره أو ذراته على غير انتظام ، عانت هذه الحزمة انتشاراً (تبعثراً) متوزعةً على جميع المناحي تقريباً ، والحزمة النافذة (الخارجة) من الجسم تؤثر في اللوح الفطوغرافي فتجعل عليه صورة لدوائر متناثرات ؛ ولكن اذا اجتازت جسماً جواهره أو ذراته على تناسق أو انسجام ثابت في الأبعاد الثلاثة الفراغية كانت الحزمة الصادرة عنه متناسقة منسجمة هي أيضاً وفقاً للأبعاد الثلاثة الفراغية ، والصورة الفطوغرافية تحاكي الموديل البنيوي الجوهري للجسم الذي اخترقته الحزمة السينية .

فاذا كانت هنالك دورية (periodicité) منتظمة كانت الصورة على شكل

دوائر اذا كان الموديل من نوع الذرور ؛ واما اذا كان الموديل من نوع ليفي فالبلورات الدقاق تكون على منحى بالنسبة الى محور الليف ، والدوائر الوصفية لصورة الذرور تنقطع اقواساً قد تعاني تقلصاً بحيث تظهر على شكل نقاط . اذا علم هذا نقول : فاذا فحصت هذه الصور أمكن تصنيف الهياكل في فئتين : (آ) هياكل كروية globulaire وصورها السينية ذات محيطين منتثرين بمسافة ٥ و ٤ آنغستروم توافق عملياً المسافة بين المجموعتين (—CO—) و (—NH—) وبمسافة ١٠ - ١١ آنغستروم كطول وسط للارتباط مع السلاسل الجانبية ومراكز الذرة . مثال : الأحينات ، الكريينات ، الجبنين ، الزهئين ، المضامين ، التريسين ، الأنسولين .. الخ

ب (هياكل ليفية fibreux وهي على أربع زمر :

١ - زمرة صورها السينية ، لطاخات متناظرة متوجهة على كلتا جهتي محورين متقاطعين عمودياً وفق مسير متواز على أطوال السلاسل الكثيرة الهضمية التي تحمل في طرفها بقايا آلانين وجليسين. الدورية قدر ٣,٥ آنغستروم على طول محور الليف الموافق للوحدة الشيمية . مثال : ليف حريري ناجم من تخثر مائع افراز غدي .

٢ - زمرة صورها السينية أكثر بساطة وأقل وضوحاً وذلك ناجم من تقلص السلسلة الهضمية . فاذا مددت الألياف بفعل الماء اتضحت الصورة بشكل أجلى وأقرب الى صورة ألياف الحرير . مثال : ألياف القرين الجلدية المنشأ كالشعر والصوف والريش والقرون الخ .

٣ - زمرة صورها السينية أوضح وبشكل جميل كما في ليف الحرير مؤلفة من اقواس ولطاخات متحدة المركز متناظرة وعلى جانبي محورين متقاطعين عمودياً . مثال : ألياف النسيج الضام الأبيض منه (كمولد الغراء collagène) والأصفر (كالمرين élastine) .

٤ - زمرة صورها تحاكي ماللقرين بامتداد طبيعي . مثال : الألياف العضلية .

أولاً — سلاسل كثيرة المضميد خطية والأصح عمُوجة zigzag :



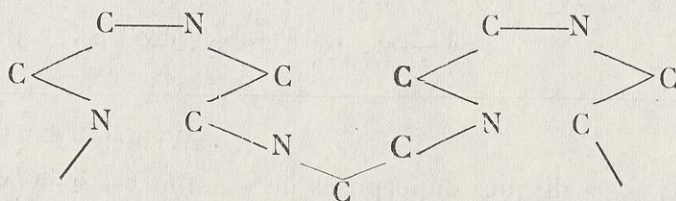
تشاهد فيها تكرر الوحدات (— N — C — C —) باستمرار وطولها ٣,٥ أنغستروم مع تقاسم الألكترونات بين المجموعات (= CO) و (— NH) وميل الى تكوين دوائر . فالمجموعات (— N — C — C —) كأنها الشوك الظهرى *épine dorsale* للنسنة .

ثانياً - سلاسل كثير الهضميد منحنيات . يمكن ان تنتهي بالاستدارة فوق الرُّبُط الهضميدية ولكن مثل هذه البنية لم تشاهد حتى الآن في أي هولين طمعى .

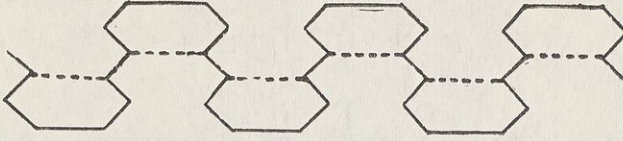
ثالثاً - سلاسل كثيرة المضميد نصف دائرية : صورها نصف ممدد وهي حالة بعض الهبوليات اللينة كمولد الغراء مثلاً :



رابعاً - سلاسل كثيرة الهضيم مستديرة إما استدارة رخوة كما في القرنين
محالته الطبيعية :



وإما استدارة وثقى كما في مولد الغراء أو القرين البالغ التقلص :



وأخيراً قد تنغلق السلسلة تماماً فتتكون حلقات توافق إما نظرية (السيكلول^(١) cyclol) وإما نظرية الأقراص المتطابقة^(٢) وهي أقرب إلى الحقيقة كما في الهوليولات الكربوية .

وفي مثل هذه الحالة تكون الذرات كربوية قليلاً أو كثيراً بقطر تابع لضخامة الذرة . فهو ٢٢ آنغستروم مثلاً في الهضمين والتريسين وآحين البيض والأنسولين وهو ٣٤ آنغستروم في اليجمور وآحين المصل . وهو ٣٩ آنغستروم في الأدهستين والأكسهلسين والكريينات النباتية . وهو ١٢٠ آنغستروم في بعض أنواع اليزروق (= هموسيانين) .

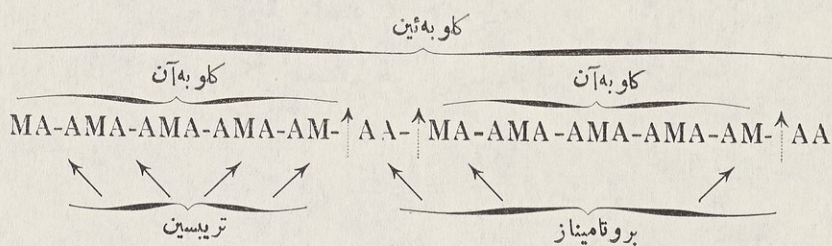
وختلصة ما تقدم : ان الهوليولات على نوعين : ١) ليفي أو خيطي ؛ ٢) كربوي . وفي كليهما بنية كثيرة المضميد المسماة بنية بدائية (primaire) لكنها في النوع الأول هي مكشوفة ؛ وفي النوع الثاني هي مقنعة (masqué) وهي بنية ثانوية (secondaire) .

ولقد كثرت في شأنها النظريات والبراهين بحيث يتصادم بعضها ببعض منها ما يؤيد نظرية السيكلول أو يحالفها ؛ ومنها ما يؤيد نظرية الأقراص المتطابقة أو يحالفها . هذا إلى جانب كثير من نظريات أخرى لم تبلغ بعد الكفاية من النقض أو التأييد بانتظار البراهين العلمية والعملية للحكم .

(١) نظرية Wrinch .

(٢) نظرية « Astbury » disques superposés .

هذا ومن التحليلات الكيميائية التي جعلت الهموليات عرضة اليها تبين ان
في الذرة الواحدة من الهموليات توجد الحمضينات العديدة موزعة في الذرة على
انتظام دوري في مواضع الحمضينات . فمن حلهمة نوع من البروتامين المسمى
كلوبه ثين clupéine [بوزن ذري ٢٠٠٠ - ٣٠٠٠] بنجيرة خاصة (البروتاميناز)
حصل والدشمت - لايتس Waldschmitt-Leitz بتجاربه على أربع ذرات
حرة من الأرجينين وذرتين مما اطلق عليه اسم كلوبه آن clupéane . والنجيرة
تربسين تحلله بعد ذلك الكلوبه آن الى ذرتي مضاعف المضيد في كل منهما
أرجينين وحمض وحيد الأمين وحيد الفجائيل والى ثلاث ذرات مثلث المضيد
في كل منهن ٢ أرجينين وحمض وحيد الحمض وحيد الفجائيل . فذرة الكلوبه ثين
هي اذن على الشيمة التالية :



التي تتجلى فيها دورية الأرجينين في الذرة .
هذا من جهة . ومن جهة أخرى اذا علم بالمعايرة عدد الحمضيات في الذرة
الهولوية ثم عدد ذرات بعض الحمضيات يشاهد من أجل الحمضيات تواتر
fréquence يستدعي دورية هن في الذرة . مثال : آحين البيض . فيه ٢٨٨
بقية حمضيمينية : ٣٦ بقية حمض الغلوتامي ، ١٦ الآسبارتي ، ١٢ من كل من
مه تيونين ، ليزين ، أرجينين ، ٨ تيروزين ، ٤ هيسيليتدين ، ٤ سيلستئين .
اذن توحد :

ذرة من حمض الغلوتامي لأجل ٨ حمضيات عامة

الآسبارتي	١٨	=
مهيونين	٢٤	=
ليزين	٢٤	=
آرجينين	٢٤	=
تيروزين	٣٦	=
هيسثيدين	٧٢	=
سليستين	٧٢	=

وقد وضع برغمان ونيه مان Niemann القاعدة التالية :

فلتكن ع رمزاً للعدد العام للحمضيات

و ح رمزاً لعدد كل حمضين

فالتواتر الذاتي لكل حمضين هو على المعادلة :

$$\frac{ع}{ح} = ح$$

$$\left. \begin{array}{l} ٢ \times ٣ = ع \\ ٢ \times ٣ = ح \\ ٢ \times ٣ = ح \end{array} \right\} \begin{array}{l} ٢ \times ٣ = ع \\ ٢ \times ٣ = ح \\ ٢ \times ٣ = ح \end{array}$$

صفر أو عدد تام ايجابي

هذه القاعدة تتوافق مع عدد لا بأس به من الهويات كما ترى في
المثال الآتي :

آحين البيض

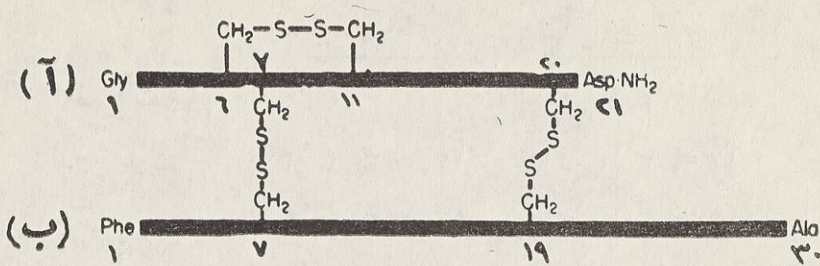
محمور الخيل

$288 = 2 \times 3 \times 2$	$576 = 2 \times 3 \times 2$	حمضينات عامة
$12 = 3 \times 2$	$12 = 3 \times 2$	آرجينين
$12 = 3 \times 2$	$36 = 2 \times 3 \times 2$	ليزين
$4 = 2 \times 2$	$32 = 2 \times 3 \times 2$	هستيدين
$16 = 2 \times 3 \times 2$	$32 = 2 \times 3 \times 2$	حمض الأسبارتي
$36 = 2 \times 3 \times 2$	$16 = 2 \times 3 \times 2$	حمض الغلوتامي
$8 = 2 \times 2$	$12 = 3 \times 2$	تيروزين
$4 = 2 \times 2$	$3 = 3 \times 2$	سليستين

على هذا فالتواتر هو :

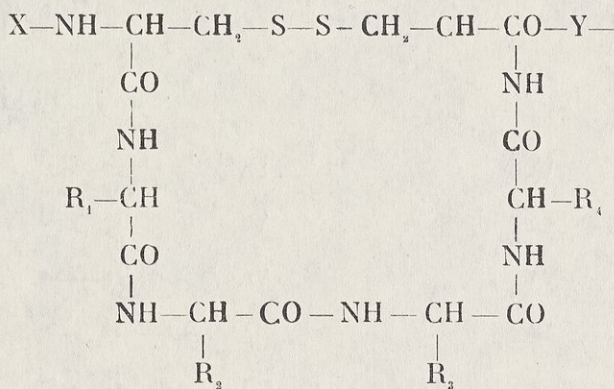
24	48	آرجينين
24	16	ليزين
72	18	هستيدين
18	18	حمض الأسبارتي
8	36	حمض الغلوتامي
36	48	تيروزين
72	192	سليستين

وفما يتعلق بالأنسولين (لا سيما أنسولين البقر ، والخنزير ، والغنم) فلقد كان من دراسات سانجر Sanger ومعاونيه الناجحة (١٩٥١ - ١٩٥٥) ثم دراسات لو Low وأدسال (١٩٥٦) ، ما ألقى نوراً على طراز تسلسل الحمضينات في سلاسل الهضميدية وعلى طراز ارتباط هذه فيما بينهن (ارتباطات متصالية) برُبط (مضاعف الكبريت) كما ترى في الشيمتين التاليتين (عن أدسال ١٩٥٦) :



منظر عام لبنية الأنسولين

السلسلة غليسين (أ) مع ٢١ بقية . والسلسلة فنيل آلانين (ب) مع ٣٠ بقية . كل منهما باتجاه واحد مع المجموعات الأمينية الألفية (α) الحرة الانتهاية في الجزء الأيسر من الشكل



بنية الحلقة هضميد مضاعف الكبريت في الأنسولين

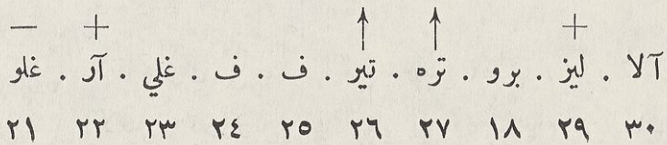
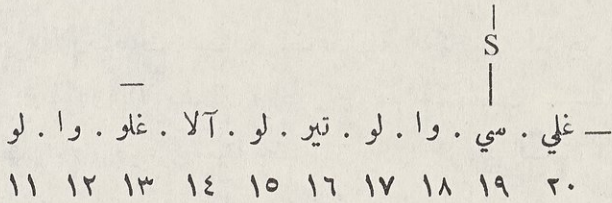
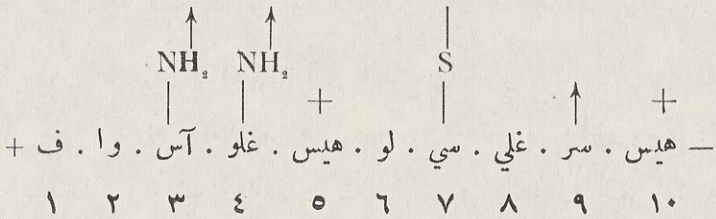
(المجموعات المرتكزة على R₁ R₂ R₃ R₄ مذكورة فيمايلي عن لو وأدسال ١٩٥٦)

Y	R ₄	R ₂	R ₃	R ₁	X
سر.لو.تير	وا	سر	آلا	مي.مي. S	غلو. غلو. H ₂ N.
سر.لو.تير	سر	ايزولو	تره	مي.مي. S	غلو. غلو. H ₂ N.
سر.لو.تير	وا	غلي	آلا	مي.مي. S	غلو. غلو. H ₂ N.

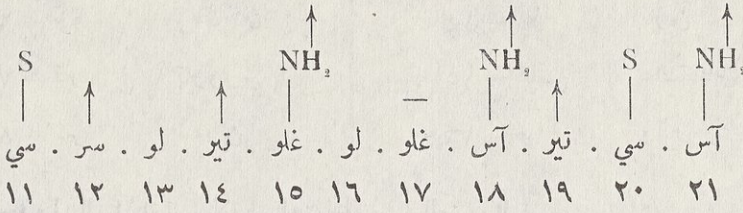
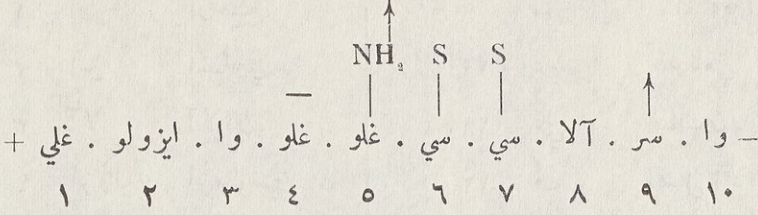
مدلول بعض الحروف :

۱ - آر	آرجینین	۹ - می	سیلستہ این
۲ - آس	آسبارتی	۱۰ - غلو	غلوتامی
۳ - آلا	آلانی	۱۱ - غلی	غلیسین
۴ - ایزولو	ایزولوسین	۱۲ - ف	فنیل آلانی
۵ - برو	برولین	۱۳ - لو	لوسین
۶ - ترہ	ترہ ٹونین	۱۴ - لیز	لیزین
۷ - تیر	تیروزین	۱۵ - ہیس	ہیستیدین
۸ - سر	سہرین	۱۶ - وا	والین

جدول السلسلة ب لأنسولين الخنزير ، الغنم ، البقر :



جدول السلسلة آ لأنسولين البقر :



ملاحظة : (اشارة ↑ تدل على مجموعة قابلة للمساهمة في رباط هيدرجين كواهب) .

يتبين من الشيمتين ان السلسلة آ في أنسولين الخنزير : تتألف كما في أنسولين البقر إلا البقايا ٨ - ٩ - ١٠ فهي هنا : تروه ثونين ، سهرين ، ايزولوسين .
والسلسلة آ في أنسولين الغنم : تتألف كما في أنسولين البقر إلا البقايا ٨ - ٩ - ١٠ فهي هنا : آلانين ، غليسرين ، والين .

كما تتجلى الارتباطات المتصالبة المضاعفة الكبريت الموجودة في ذرة الأنسولين . وفي ذرة الأنسولين رباطان من هذا النمط بين السلسلتين آ و ب ودورة ذات (٢٠) جوهراً مغلقة بجسر (S - S -) في السلسلة آ . والجسر هو بين البقايا ٦ - ١١ مرقمة بدءاً من الجانب الذي يحمل المجموعة الأمينية الألفية (α) الحرة .

الانواع الثلاثة تحتوي على صفوف من سلاسل عطرية (دورية) : (فنييل آلانيل ، فنييل آلانيل ، تيروزيل) في البقايا ٢٤ - ٢٥ - ٢٦ من السلسلة ب .

ان الاختلاف النوعي في أنواع الأنسولين الثلاثة ناجم من اختلاف البقايا ٨-٩-١٠ من السلسلة آ في القرط المتكون بين الارتباطات ، والمعلق بجسر مضاعف الكبريت . أما بقية السلسلة آ ، والسلسلة ب بكاملها فهما متماثلتان في الأنواع الثلاثة . ويغلب على الظن أن يكون لهذا القرط الخاص شأن في فعالية الأنسولين الأحيائية .

فهل ان انقطاع الجسر (S - S) الموجود في الذرة يكفي وحده لزوال هذه الفعالية ؟ الواقع أن بقية الذرة تعاني انقطاعاً نوعياً محدوداً ، وعلى سطح هذا القرط فقط سجلت الاختلافات وكان من هذه النتائج أول وصف دقيق للأصل البنوي لنوعية الآحين . والعلماء يميلون الى تعميم هذه النتائج ولكن لم يبت بشيء بعد .

ان بقايا (آ - ٨) و (آ - ٩) في أنسولين الخنزير مؤلفة من حمضين مائليين (تره ثونيل ، سه ريل) اما في أنسولين الغنم فهي ليست مضاعفة القطب (آلانيل - غليسيل) ولذا فان امكانيات الارتباط بواسطة جسور هدرجين تساهم فيها السلاسل الجانبية من وضع الذرة الخاص هذا ، هذه الامكانيات هي أعظم في أنسولين الخنزير منها في أنسولين الغنم ومع ذلك فان الفعالية الفيسيولوجية لهذه الأنواع من الأنسولين واحدة . ان طرق التجارب الأحيائية بجالاتها الحاضرة غير وافية لحل المسألة كما يجب . ولا يبعد ان تكتشف فروق نوعية في الخواص الأحيائية ، في المستقبل ، بطرق أدق وأوفى بالغرض .

ومهما بلغ علمنا من درجات التقدم الى الكمال عن بنية الهموليات كما في الأنسولين مثلاً ، فان معلوماتنا عن حقيقة وضع الذرة الفراغي لا تزال في مبدئها وبه وحده ، على ما يظهر ، يستطاع تعليل أفعالها الأحيائية . وما هذان الشكلان إلا من الأشكال المقبولة التي يعقل وجودها ولكن لم يرقم حتى الآن برهان على وجودها كذلك بصورة قاطعة . والذرة الحقيقية يمكن أن تنشأ على شيمة غير هاتين .

ان الذرة الأصلية لأنسولين البقر تتألف من سلسلتين هضميديتين ووزنها الذري = ٥٧٣٤ ومن هذه الوحدة يتألف مضاعف التماثر (dimère) بوزن ذري = ١١٤٦٨ الكثير الثبات في محلوله المائي . وقد تتألف منها ذرة كثيرة التماثر (polymères) عجيبة تعمل على ضم وحدات الأنسولين الأصلية بعضها ببعض .

والمعلومات عن بعض الذرات الهيولية كآحين البيض وآحين المصل تقدمت تقدماً محسوساً منذ عشر سنوات وتبين من التجارب أن شيمة كل من هذين الآحين يختلف بعضها عن بعض أيضاً ، وسيأتي شرح ذلك في الفصل الخاص إن شاء الله .



الفصل الثالث

النظرية الحديثة في أصل الحمضينات

يتوارد الى الذهن هذا السؤال : كيف تكونت الحمضينات اللازمة لبناء الهياليات وما أصلها ؟

الحمضينات ، وهي الوحدات البنوية العنصرية أي لبنات الهياليات ، ضرورية للحياة بشروطها التي نعلمها في اليوم الحاضر . وهي مواد قديمة العهد جداً على التأكيد . لقد تمكن الباحث فيليب آبه لسون بدراساته الحديثة (١٩٥٤) في معهد كارنيجي من عثيرة^(١) الغليسين ، الآلانين ، اللوسين ، الوالين ، حمض الآسبارتي ، حمض الغلوتامي ، في مستحاثات (Fossiles) السمك المسمى : Dinichtys ويصل قدمها الى ٣٦٠ مليون سنة ، وفي غير هذا النوع الذي يصل قدمه الى ١٠٠ مليون سنة . وبرهن أيضاً على ان الحمضينات مواد عظيمة الاستقرار جداً ولا تتحلل الا في درجات عالية من الحرارة . فمن هذه الدرجات توصل بالحساب الى معرفة ان الآلانين مثلاً عظيم الثبات بحيث يمكنه ان يبقى أكثر من (١٠٩ سنة) في الحرارة الوسطى من اقليمنا الحالي . على أنه لا استطاع الجزم اذا كانت هذه الحمضينات تؤلف جزءاً من العضوية البدائية للمستحاثات أم انها اندجت فيما بعد من تكون تالٍ مستقل ،

(1) Identification

في المادة التي تحولت الى مستحاثات . فما أصل الحمضيات اذن وكيف تكونت في بدء الخليقة قبل ان تظهر الحياة على وجه الأرض ؟

كان من المعتقد حتى الآن ان الأرض تكونت بتكاثف جملة غازية شديدة التوهج . وأما الاعتقاد الحديث فهو انها في الحقيقة قد تكونت بتراكم تدريجي من جزيئات سحب (= غيم) غباري كوني *cosmique* في درجات من الحرارة منخفضة نسبةً أدنى من ٣٠٠° على أغلب الاحتمال . اما كميات العناصر المختلفة الموجودة في ذلك السحاب الغباري فتشبه ما يوجد منها في الكون عامةً ولا سيما فيما يتعلق بالمقدار الوافر من هيدروجين البيئة .

ان جو الأرض البدائي كما يقول ثوري Urey ، كان محتويًا على كميات وافرة من الماء ، والنشادر ، والهيدروجين ، والميثان ، ومركبات اخرى طيارة قابلة للتكاثف فقط في حرارة منخفضة نسبةً . ومثل هذا الجو لا بد ان يكون خالياً من الاكسجين فهو اذن جو مرجع وليس بجو مؤكسيد .

ولوجود الأشعة المافوسجية في بداية الكون والتي كانت اشد مما هي عليه الآن في يومنا الحاضر ، فان المواد الموجودة على سطح الأرض اذ ذاك تعرضت الى هذه الأشعة فعانت تفاعلات كيميائية (*photochimique*) لا يمكن ان تحدث اليوم .

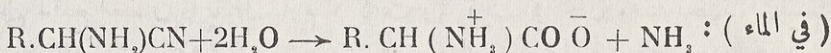
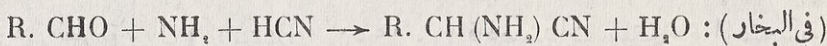
وبسلسلة تجارب قام بها ميلر Miller (سنة ١٩٥٥) في مخبر ثوري (في معهد شيكاغو) ، باستعمال قوس كهرباوية او فراغ كهرباوي صامت سلطًا على مزيج غازي يحاكي الذي قد يكون عليه جو الأرض البدائي الآنف ، هذا المزيج الغازي كان يجول في جهاز ميلر باستمرار في صفحة مائية بحيث كانت تتكاثف فيها المحصولات غير الطيارة الناجمة عن التفاعلات وتبقى في الصفحة المائية .

اما حرارة الصفحة الغازية فكانت على وجه عام بين ٧٠ - ٨٠° مئوية . فحصل ميلر في هذه التجارب على كميات وافرة من المركبات العضوية بعد

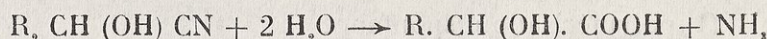
اسبوع استمرت فيه التجربة التي سلط فيها افراغ شرارة عالية التواتر ذات ٦٠ الف فلت ، أو افراغ صامت (المردود كان أعظم مع الشرارة) . وفي كلتا الحالتين تمكن من عزل أنواع شتى من مركبات عضوية في ختام التجربة . من بين هذه المواد وجدت كميات وافرة من الغليسين ، والالانين ، و ب - آلانين ، والساركوزين (متيل غليسين) ، وحمضين الزبدة (amino-butyrique) ، وحمضين الزبدة المماكب (amino iso-butyrique) . ولا يبعد أن يكون في المزيج حمض الآسبارتي أيضاً ؛ وعدد وافر من الحمضيات الأخرى وجدت بمقدار قليل ، ومنها ما لم يتمكن من عيثرته . ومن المركبات الأخرى التي وجدت بكمية وافرة : حمض النمل ، حمض الحثل ، حمض البروبيون ، حمض الغليكول ، حمض اللبن ، وكثير غيرها من المشتقات الكثيرة الموائيل (poly-hydroxyl) غير المعروفة التركيب . ومن المحصولات المباشرة الأكيدة الناجمة عن الافراغ الكهربائي : حمض السيانيدير CNH وغواليد اخرى عديدة .

كل هذا يجعل بالامكان أن تتكون بالاصطناع الحمضيات (hydroxyacides) والحمضيات بوساطة النتريلات المائية ، والنتريلات الآمينية الموجودة ذائبة في البيئة وفقاً للمعادلات التالية :

أ - للحمضيات :



ب - للحمضيات :



من هذه التجربة يستنبط على التأكيد ، ان كثيراً من الحمضينات التي نعلم شأنها العظيم في البدن الحي ، يمكن أن تتكون بسهولة وبكميات وافرة في شروط مماثلة لهذه التجربة ، جرت في جو الأرض الفرضي. وبما ان الحمضينات بطيئة الطيران جسداً فمتى استقرت في الأوقيانوس الأرضي البدائي فلا بد أن تبقى وتدخل في تفاعلات تالية . وكذا الحمضيات وإن كانت أكثر طيراناً من الحمضينات .

وعلى هذا من المعقول أن يقال بأن الانفراغات الكهربائية أو الضوء المافوسجي أو كليهما معاً - في مثل هذا الجو - في خلال الأزمان الطويلة التي مرت على الأرض منذ بدء الخليقة في عدة ملايين بل مئات الملايين من السنين ، أفضت الى تكوين كميات وافرة من مركبات عضوية شتى في الأوقيانوس البدائي . ولا مانع نظرياً أن يتم عن هذه المواد تكوين مركبات شتى بتفاعلات تالية . وعلى رأي بلوم Blum (١٩٥٥) ان تكاثف الحمضينات يفضي الى تكوين كثيرات الهضميد (polypeptides) على سطوح الماء في الأوقيانوس البدائي الناتج عن تحولات جيولوجية قديمة على وجه الأرض . وعن تبخر الجزء الأكبر من الماء في مثل هذا السطح المائي يحدث محلول بالغ التركيز بحيث يخلق بيئة ملائمة جداً لتأثر تلقائي^(١) للحمضينات ذوات السلسلة الهضميدية الطويلة . هذه الهضميدات المتكاثرة ومركبات أخرى : قابلة للاستجذاب والتراكم على جزيئات الغضار (argile) الناجم من الانكسالات وهي نظرية برنال (Bernal) ١٩٥١ . « فالهضميدات المتكاثرة المستجذبة على سطح الغضار كما يقول بلوم ، كانت ولا ريب في حال ملائمة جداً للقيام بدور الوسطاء (كatalizور) . هذه الهضميدات المتكاثرة لم تكن الهيولينات الصلبة المتراصة ولا كانت وسطاء خمائية مؤثرة جداً التي توجد في الكائنات

(1) polymérisation spontanée

الحية في يومنا الحاضر ، ولكنها كانت الاصل الاوّل القديم جداً ، وبعبارة ثانية كانت الحدود الاوائل لهذه الاخيرات .

هذا وهناك ثغرة واسعة بين التكوّن القديم للمركبات العضوية العديدة في ذلك الجو المرجع المفترض ، وبين ظهور الجملة الاستقلابية المتعضية القابلة للانتاج الذي نستطيع نهائياً ان نعهده كأحياء (= ذا حياة) .

ان التاريخ الجيولوجي نكتنفه سحب كثيفة من الغموض بحيث لا يؤمل العثور على ما يبرهن على وجود هذا الدور periode الانتقال المهم جداً ، الذي كان منه ايجاد اوخلق أول عضوية يمكن قبولها كذلك. ولعل دور الانتقال هذا كان طويلاً جداً ومر على مراحل وسطى قد لانستطيع ان نعهدها عضويات حية الا بصعوبة تامة بحسب المواصفات الحالية المعلومة لدينا . ومع ذلك ليس من المستبعد ان تكون هنالك مراحل تطور غير مهمة حدثت وتلاشت .

ولا يمكن في اليوم الحاضر اقامة برهان قاطع على صحة نظريات ثوردي حول ما يتألف منه الجو البدائي . ولكن من نظرية ثوردي حول الجو البدائي الذي امكن تقليده تجريبياً وتكوين عدد وافر من الحمضينات يمكن وضع النظرية التالية : (ان تكون الحمضينات ليس بظاهرة عارضة مرتبطة بشروط خاصة بالأرض . إنما هي ظاهرة عامة يمكن ان تحدث في أي عالم من العوالم بالمواصفات الماثلة لما ذكر . ولا مانع أن تكون جارية في السيارات الأخرى من عالمنا الشمسي وعوالم الشمس الأخرى) .

وهناك أسباب تحمل على الافتراض بوجود تشابه في الأوصاف في الجمل الشمسية والسيارات . فكثير من الكواكب السيارات لا بد أن يكون قد وجد فيها جو مرجع في الأزمان الاوّل من تطورها وأن تكون الحمضينات وعدد عظيم من مختلف المركبات العضوية قد تكونت في مثل هذا الجو .

هذا وان جميع ما ذكر آنفاً حول الجو البدائي ما هو إلا فرض محض ، وفي عام ١٩٥٥ تتبع العالم الجيولوجي روبهـي Rubey المسألة التي أثبتت حول

التوازن الأصلي لمزيج محتوي على الماء ، والمتان ، والنشادر ، والآزوت ،
والكلور ، وحمض الكلوريدر ، والكبريت ، والهيدروجين ، وكبريتور
الهيدروجين ، وحمض الفحم في شروط يمكن حسابها بمثابة لشروط الأذوار
البداية التي تعاقبت على الأرض في بدء الخليفة . وعلى فرض ان التوازن قد
بلغ فيما يتعلق بجميع التفاعلات في خلال الأذوار الجيولوجية حصل روبه ي
من حساباته على نتائج مختلفة كل الاختلاف عما حصل عليه ثوره ي من أجل
تركيب الجو البدائي . على ان روبه ي لا يرفض امكان وجود جو كالذي
يتصوره ثوره ي في المراحل الأولى من تطور الأرض ، ولكن يعتقد أن
هذا الجو سرعان ما تحول الى جو آخر محتو خصوصاً على الفحم والآزوت .
ومع كل هذا لا يزال الغموض قائماً حول التوازن هل تم من أجل التفاعلات
كلها أم للبعض دون الآخر . ويقول روبه ي : (قد وجدت مناطق محدودة
متجاورة محرومة من الأكسجين ، في الاوقيانوس والمرازغ ، وفي مثل هذه
البؤر المرجعة أمكن للعضويات الأولى أن تظهر) .
ولا بد في هذا الصدد من الاعتراف بأن معلوماتنا عن هذه المسألة لا تزال
في بدئها بحيث لا تستطيع أية محاولة للإجابة عنها بجواب حاسم كما هو
جلي بالبداية .

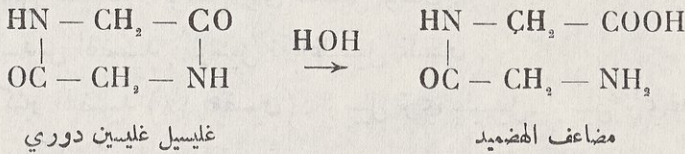


الفصل الرابع

اصطناع الكثرة الهضميد كيمياوياً

بذل العلماء الأحيائيون جهودهم في اصطناع الكثرة الهضميد في المخابر لاقامة البرهان على كون الهيوليات مؤلفة من ذرات (كثره الهضميد) وهذه من ذرات المضمينات .

وأول من تمكن من اصطناع هضميد متجانس (هولوبه بتيد) هو كورتوس Curtius (١٨٨٣) وذلك من الأستر الأتيلي للغليكوكول بتسخينه اياه في محلول مائي خفيف القلوية فتكون في المرحلة الأولى مشتق دوري هو بيبه رازين مضاعف الحلون (ديسه توبيبه رازين) سمي بالهضميد الدوري ، وبالمرحلة الثانية بعد ما جعلت البيئة اكثر تركزاً من القلوية تحول المشتق الدوري الى غليسيل غليسين الاعتيادي بانفتاح الدورة :



على ان طريقة كورتوس هذه على الرغم من شأنها الكيماوي لتكوينها مشتقاً دورياً في المرحلة الوسطى من الاصطناع ، كانت قاصرة على تكوين

مضاعف الهضميد فقط ولم تك صالحة للحصول على سلسلة طويلة للتعلم في دراسة بنية الكثيرات الهضميد .

وما زال العلماء يقومون بأعمال وتجارب شتى بحثاً عن طريقة يستطيعون بها كشف ذرات الحمضيات أكثر فأكثر بحيث ينتج عنها ما يحاكي المركبات الطبيعية الموجودة في الهوليات حتى اهتدى فيشر — بمعونة فورنو في التجارب الاثولي (١٩٠١ - ١٩٠٣) — الى طريقته المشهورة بطريقة كلور الحمضيات الكلورية (*) استطاع بها الحصول على كثيرة الهضميد بسلسلة طويلة من الحمضيات باستعمال المشتق الكلوري للجلسين بدلاً من الجلسين نفسه ($\text{CH}_3\text{Cl.CO.Cl}$). وكان لهذه الطريقة شأنها الكيميائي العظيم لا مكان استعمال اي حمض من الحموض المطلوبة والحصول على مركبات تحاكي ما يوجد في ذرات الهوليات الطبيعية في البدن الحي والتحكم في مواضع الارتباطات التي يتم عليها تضام الحمضيات . نذكر على سبيل المثال ما حصل عليه فيشر من هذه الهضميدات :
مضاعف الهضميد : آلانيل جلسين ؛ برويل فيل آلانين ؛ تريبتوفيل

جلسين ؛ حمض تريبتوفيل غلوتامي ... الخ

مثالث الهضميد : لوسيل جلسين جلسين ؛ حمض لوسيل تريبتوفيل غلوتامي ؛
جلسيل تيروزيل جلسين .

مربع الهضميد : لوسيل دي جلسيل جلسين ؛ جلسيل تيروزيل
جلسيل آلانين .

مخمس الهضميد : لوسيل تري جلسيل لوسين .

مسدس الهضميد : لوسيل تترأجلسيل جلسين .

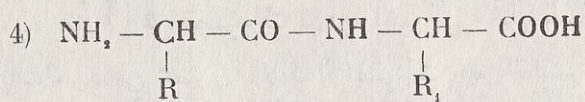
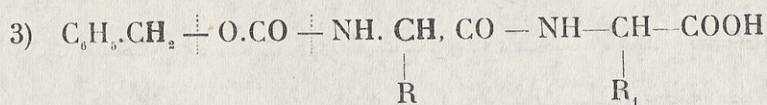
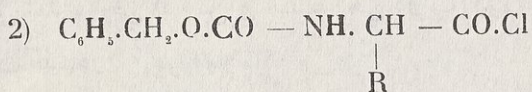
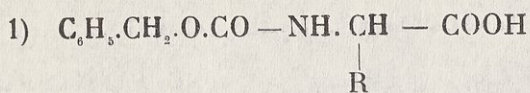
كثير الهضميد (١٨ حمضين) : لوسيل تري جلسيل — لوسيل تري جلسيل —
لوسيل اوكتا جلسيل — جلسين .

(*) chlorures d'acides chlorés

على ان طريقة فيشهر هذه لم يكن لها احيائياً ما كان لها كيميائياً من الشأن ذلك لأنها لم تُلَقَ نوراً على النمط الذي يتم عليه اصطناع الهوليولات في داخل البدن الحي اذ ليس في البدن الحي ذرات كلور الحمضيل الكلورية ولا ذرات النشادر كما هو معلوم .

وفي سنة ١٩١٣ تمكن مايار من اصطناع الكثيرة الهضميد بطريقة بسيطة جداً وتلك بتسخينه الحمضينات في بيئة غليسرولية تسخيناً شديداً بكفاية فحصل على كثير الهضميد بدرجة مناسبة من التكاثر ذات سلسلة خطية بطول مناسب ايضاً ، وعلى هضميدات دورية تشبه التي حصل عليها كورتيسوس ، وعلى رسابات سود هي محصول تكاثف الحمضينات مع الغليسرول أو مع الثوز المتحرر أثناء التفاعل تشبه الدُّبَال (humus) تلك الرسابات المستعملة في اصطناع الأصباغ القتامينية (mélanines) . فلا يبعد أن يكون اصطناع الكثيرة الهضميد في البدن الحي جاريّاً على نمط يشبه طريقة مايار هذه اذ يوجد في البدن الحي الغليسرول والحمضينات والغواليد الآمينية .

وهناك طريقة برغمان - زهرواس الحديثة (١٩٣٣) لاصطناع الكثيرة الهضميد ولا تختلف عن طريقة فيشهر الا باستعمال مشتقات كلور البنزيل الفحمائيلي $[C_6H_5.CH_2.O.COCl]$ كعامل تكاثف مع الحمضين المطلوب للحصول على مشتق انضمامي يهاجن بخامس كلور الفسفور (Cl_5P) فيكتف مع ذرة جديدة من حمضين ما فيهدرج محصول التكاثر الأخير لتحرير الهضميد كما ترى في المعادلات التالية :



* * *

الفصل الخامس

آلية اصطناع الهيوليات احيائياً

أما في البدن الحي فاصطناع الهيوليات فيه يعمل باحدى نظريات ثلاث :
النظرية الاولى : يتم اصطناع الهيوليات بالطريق العكسية لتحلل الهولي.
ولكن لم تدعمها تجارب كافية ، ولم يلاحظ فيها عمل ما لمحض النوى الريبوزي
ولا للآده نوزين المثلث الفصقات (ATP) . ولم تحسب حساباً لنوعية الهيوليات
المصطنعة . بل تفترض وجود هضميدات وسطى ، سابقة للاصطناع ، تلك
الهضميدات التي لم يعلم عن حقيقة وجودها شيء .

النظرية الثانية : يتم اصطناع الهيوليات بواسطة رُبط فصفورية غنية بالقدرة .
النظرية الثالثة : يتم اصطناع الهيوليات بنوع من الاستنساخ (copie)
على قالب (أو موديل) مما يجعل الهيوليات ذات طابع نوعي خاص . وهي
نظرية الأحيائيين ولا سيما الخليقيين (généticiens) والمناعيين⁽¹⁾
الانكلوسكسون .

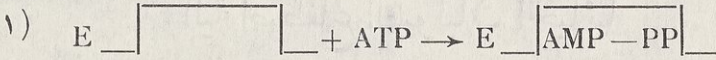
وتكاد النظريتان الأخيرتان تتحدان :

آ- شأن الربط الغنية بالقدرة : لا بد من مورد من القدرة لاصطناع
الربط الهضميدية ، وذلك ليم اندماج الهضمينات في الهيوليات . هذا الاندماج

(1) immunologistes

يقف البتة في العيشة اللاهوائية ، وبالسموم المانعة للاكسدة والفصرلة ^(١)]مثال: $N_3Na-KCN$ - دي نتروفنول الخ [. ذلك لأن اندماج الحمضيات في الهوليوات ذو صلة وثيقة بالفصرلة منه بالتأكسد .

ان اندماج حمضين ما (أو مزيج من الحمضيات) يزداد ٢ - ٣ مرات بوجود الأدهنوزين المثلث الفصقات وجناسة الكبد ^(٢) مما ينشط الحمضيات لهذا الاندماج وفقاً للشيمة التالية كما يقترحها هوآغلاند ^(٣) :



[حيث E رمز لحل نشاط الحمضين ويؤثر بتثبيت ATP مما يجعل الرباط AMP ^(٤) رجراجاً ^(٥) . و AA رمز للحمضين] .

هذا الحمضين المنشط يمكن ان يؤثر في الهدروكسيلايين وفقاً للتفاعل :



وفي الشروط الغرائزية يمكن ان يقوم مقام الهدروكسيلايين ، حمضين ما او هضميد مرتبط ب (المكروزومات) . وعلى هذا يكون دور خميرة هوآغلاند تنشيط الحمضيات في سطح مجموعتها الفعائية . وثبت هذا التنشيط بتجارب كثير من الاحيائيين باستعمالهم اللوسين وحمض الأدهنوزين الوحيد

homogénat (٢)

phosphorylation (١)

Hoagland (٣)

(٤) آده نوزين وحيد الفصقات

mobile (٥)

الفصقات (leucyl-AMP) ولا سيابوجود حمض النوى الريبوزي ، وغوانوزين مضاعف الفصقات (أو مثله) .

وعلى هذا تنشط الحمضيات في المرحلة الاولى على شكل (آمينو - آسيل - آده نيلات) : وهذه بوجود بيروفصقات وخميرة هو آغلانديمكن ان تكون ATP من جديد .

والجديد في هذه التجارب والاعمال هو اثبات دور حمض النوى الريبوزي الذواب اي غير المرتبط بالمكروزمات في هذه المراحل الاولى من اصطناع الهوليوات :

ان حمض النوى الريبوزي الذواب هذا يتبين بسرعة بوجود ، اللوسين المشع والـ ATP . ويتعطل هذا التفاعل تماماً بوجود (الريبونوكله آز) . من كل هذا تستنبط النتائج التالية حول الصفحات الاولى من مراحل اندماج الحمضيات في الهوليوات :

- ١) يتكون اولاً مركب آمينو - آسيل - AMP (تنشيط الحمضين) ،
- ٢) والحمضين المنشط ينتقل بعد ذلك الى حمض النوى الريبوزي الذواب ، هذا التفاعل - بعكس الاول - يتعطل بفعل الريبونوكله آز .
- ٣) واخيراً يتدخل حمض الغوانوزين المثلث الفصقات لاتمام اندماج الحمضين المنشط ، في هضميد ما . هذا التفاعل الاخير المجهول الآلية بعد ، يحتم وجود الحبيبات الدقاق الخلوية (= مكروزم) .

هذه التجارب الحديثة جداً أدخلت معلومات جديدة متممة عن المراحل الاولى في اصطناع الهوليوات في داخل الحي . ولكنها مع ذلك لم تجب جواباً تاماً شافياً عن المسألة الاساسية اي عن نوعية الهوليوات المصطنعة .

ولا بد في هذا الصدد من نظرية متممة هي : نظرية القالب او الموديل اذا اريد تفسير اصطناع الهوليوات النوعية في داخل الخلية (الاضداد ، خماثر خاصة متوافقة الخ) .

ب - نظرية القالب أو الموديل :

في هذه النظرية التي بها وحدها يعلل اصطناع الهيوليات النوعية في اليوم الحاضر : تنتظم الحمضيمات على الشكل الذي يحتمه الموديل : وما هو الا نوع من القالب السليبي ^(١) للهيوليات النوعية المطلوب اصطناعها ، وعلى رأي كثير من الباحثين ما هذا القالب الا حمض النوى الريبوزي (ARN) .

١) ففي رأي هاورويج ^(*) يتم اصطناع الهيوليات على مرحلتين : بعد اتحاد الحمضيمات بحيث يتما عنها انتظام هضميدي نوعي ، هذا الهضميد يلتف حول نفسه مكوناً الذرة الهيولية المثلثة الأبعاد . وأما حمض النوى الريبوزي فيتدخل لاستبقاء القالب الهيولي على شكل فلم (film) .

٢) وفي رأي (كالدهل Caldwell) وهنشلهفود Hinshelwood تعاني الحموض النووية تطورات تحاكي التبلور تتحكم في الحمضيمات وتضطرها الى الانتظام الذي تشاهد عليه . على أن هذا الرأي يتطلب افتراض سابق لوجود عدد وافر جداً من الحموض النووية التي يجب أن يتم اصطناعها من الهيوليات الحديثة التكون .

واحدى نتائج هذه النظرية أنه : اذا كان حمض النوى الريبوزي نوعاً من الموديل للهيولين الذي هو في طريق التكون بالاصطناع ، وجب ان يفضي الازدياد من حمض النوى الريبوزي الى زيادة في محصول الهيوليات . وان قيمة هذه النظرية تكاد تبين من تجارب الباحثين الذين حصلوا على بعض نتائج تدعمها اذا جعل لحمض النوى الريبوزي ، صفة القالب أو الموديل .
والبرهان الذي جاء يدعمها اكثر من جميع البراهين هو : ان ذوابة

(١) contre - partie

(*) كان استاذاً لكرسي الكيمياء الحيوية في جامعة استانبول عشرينات تقريبا ثم انتقل الى احدى الجامعات الامريكية وله دراسات وبحوث ذات شأن أحيائي .

(lysat) المكورات العنقودية المستحصلة بما فوق الصوت (ultra-son)
لا تدمج الحمضيات في هيوليائها البتة اذا كانت مجردة من الحموض النووية .
فاذا ما اضيفت اليها حموض نووية عنقودية ماعدا حمض النوى الريبوزي ، عاد
نشاط الجلمة . ولكن كما تأيد من التجارب ايضاً ان حمض النوى الريبوزي
الحميري يصبح فعالاً اذا عرض قبلاً على التهضم مع الريبونوكلة آز .

يستنتج من ذلك ان النوويدات البسيطة يجب ان تكون مؤثرة : وفي
الحقيقة ان مضاعف النوويد من نمط (آدهنين - سيتوزين) يقوم تماماً مقام
حمض النوى الريبوزي بدمج حمض الآسبارتي في الهيوليئات . اما النوويدات
الاخرى التي اجريت بها التجارب فكانت اقل فعلاً . وعلى العكس ، النوويدات
المثلثة من نمط (غوانين - ثوراسيل - ثوراسيل) او (آدهنين - ثوراسيل -
ثوراسيل) كانت فعالة في دمج حمض الغلوتامي ، والوسين في الهيوليئات .

فكون النوويدات المضاعفة او المثلثة ، تنشط - ترجيحاً - دمج حمضيات
ممتازة ، في الهيوليئات نقول كون هذا يدعم النظرية القائلة بان الانسجام الذري
لحمض النوى الريبوزي هو العامل الحاسم في اصطناع الهيوليئات . ولا يمكن
تعليل هذه النتائج الخطيرة الشأن الا بفرضية القالب (= الموديل) .

من كل هذا يستنتج مايلي :

١ - لاشبهة في ان لتفاعلات الفصرلة دخلاً أساسياً في احدى مراحل
اصطناع الهيوليئات .

٢ - ان نوعية هذا الاصطناع لا يمكن تعليلها الا بالاستناد الى نظرية الموديل
الذي يجعل للحموض النووية عملاً حاسماً .

أفلا يمكن التوفيق بين هاتين للنظريتين ؟

من ملاحظة ضرورة وجود ATP والحموض النووية متزامنين في اصطناع
الهيوليئات جاء دونس Dounce بنظرية وجيهة لاصطناع الهيوليئات ؛ بها يجعل
الموديل حمض النوى بشكله المنشط المفصل .

على أن هذه النظرية لم تحظ حتى الآن إلا ببضع تجارب بسيطة لاتدعمها دعماً حاسماً . فلقد تقدم آنفاً في الشيمة التي اقترحها هو آغالاند ومعاونوه ، أن المرحلة الأولى من اصطناع الهوليوات هي تنشيط الحمضين بالـ ATP بوجود خميرة ذوابة . والحمضين المنشط (أمينو - آسيل - AMP) ينتقل بعد ذلك إلى حمض النوى الريبوزي الذواب فإلى المكروزمات . ولعل حمض النوى الريبوزي هذا الذي يوجد في المكروزمات هو الذي يقوم مقام الموديل ويمكن من اصطناع الهوليوات النوعية .

ومن تجارب براشه Brachet وغيره من البعاثين حول تأثير الريبونوكلاه آز في تطور الهوليوات ما يوافق فكرة كون الفصيلة وحمض النوى الريبوزي معاً ضروري لاصطناع الهوليوات : الجراثيم المعالجة بما فوق الصوت يجب أن يضاف إليها الـ ATP ليتم اصطناع الهوليوات أو اندماج الحمضينات في الهوليوانات . كما أن جذور البصل الحية المعالجة بالريبونوكلاه آز أوقف تطور الهوليوات فيها، وتراكم في الوقت نفسه الـ ATP (تجربة براشه) . هذا التراكم نفسه يحدث - على الرغم من تنفس نظامي - في الاجزاء اللانوية (anuclée) في المتحولات (= آميب) ، وفي بيوض الضفدعيات ^(١) [من البرمائيات ^(٢)] التي أوقف نموها بإدخال نواة غريبة (= غير طبيعية) .

من كل هذه التجارب يتبين أن وقوف اصطناع الهوليوات البتة أو بطء حدوثه يترافق بنقص استهلاك الـ ATP مما يفضي إلى تراكمه بمقدار كبير جداً .
واختلاصة : من العوامل الاحيائية الرئيسة في تنشيط اصطناع الهوليوات المعلومة في اليوم الحاضر بلا ريب ، عاملان هما : حمض النوى الريبوزي و ATP . اما العوامل المانعة لهذا الاصطناع فلا تزال المعلومات عنها غير حاسمة .

(١) Batraciens (من اليونانية batrakos اي الضفادع)

(٢) Amphibiens

ولا يبعد ان تكون في الخلية عوامل أحيائية معقدة تنظم انتاج الـ ATP . وأن كون التيروكسين يعمل عملاً يحاكي جداً عمل المضاعف الفنول ، يحمل على الظن ان يكون تنظيم الفسفرة التأكسدية نوعاً من تطور غريزي .

اما فيما يتعلق بحمض النوى الريبوزي فلا مانع ان تكون الريبونوكلة آزر الموجودة في صميم الخلية ذات عمل مباشر في مراقبة اصطناع الهيموليات . فبتبديل التركيز من حمض النوى الريبوزي الحر ومن الريبونوكلة آزر يمكن تبديل نمو جذور البصل ، والمتحولات وبالتالي تبديل نشاط انقسامها الخلوي (*) .

وعلى الجملة لا بد من وجود حمض النوى الريبوزي في الخلايا لدوام النمو ، والنشاط الجذيعي ، ولاندماج الحمضيمات في الهيموليات ، بل ولاصطناع الهيموليات نفسها .

(*) activité mitotique

الفصل السادس

نظرة الى الافعال الداخلية (*)

فيما بين الهوليات ومواد شتى

الحمضينات والمضيدات والهوليات تتصف بخاصة الاتحاد بمواد شتى ذرات أو شوارد . وأهم ما يمكن ملاحظته في هذا الصدد هو ما يجري في البيئات الأحيائية . واجود مثال على ذلك : اتحاد اليعفور بالاكسجين . فان جواهر الحديد الأربعة في ذرته يمكن لكل منها ان تتحد بذرة من الاكسجين . وأرتكاز الاكسجين على احد هذه الاوضاع الاربعة من جواهر الحديد يؤثر تأثيراً بالغاً في علاقة جواهر الحديد الثلاثة الاخر غير المتحدة .

ومثال آخر لا يقل شأناً عن الأول ، القابلية التي تتصف بها ذرة آحين المصل للاتحاد بمواد شتى : شارسيات (آنيون) ، وبعض ذرات معتدلة أو شارجبيات (كاتيون) نحو : الاصباغ الشارسية ، وشارسيات الحموض الدسمة ، وجل الشارسيات اللاعضوية البسيطة (الهلوجينات ، شوارد النترات ، شوارد فوق الكلورات وغيرها) كما انها تثبت كميات لا يستهان بها من الذرات البسيطة (الده كانول وسواه من الاغوال العالية ، الكلورفرم ، البنزن ، الستروئيد ، بورفيرينات ذوات المعدن) . فذرة واحدة من الهوليين يمكن ان تثبت ٤٤ شاردة وقد تثبت اكثر من ذلك من الكلور أو من السلفوسيانات .

الهيوليات كلها يمكنها ان تثبت شارجيات معدنية تثبتاً مختلف درجته بحسب طبيعة كل من المعدن والهيولين وبحسب ما تحمله من الشحنة .

فاما المعادن القلوية فهي مما لا تثبت الا بصعوبة . واما القلوية الترابية فلا تثبت بمقدار ذي شأن الا اذا كان الهيولين منشحناً سلبياً .

الحموض النووية وهي منشحنة سلبياً وفي جميع قيم pH (الا في محلول شديد الحموضة) تثبت بشدة عظيمة القلويات الترابية .

وقد تتكون رباط اشد قوة من ذلك بين الهيولينات وبين عناصر فئة الانتقال ومع التي لها فائدة احيائية وخصوصاً المنغنيز ، الحديد ، النحاس ، التوتياء ، المولبدن كما تأيد ذلك من التجارب الحديثة حول الجذور الفلأوبينية المعدنية . هذه العناصر يمكن ان تتحد برابط ذات قيم متممة على وجه التخصيص .

اما المعادن القلوية الترابية فتكون رباطاً تتصف بصفة شاردة غالباً . هذه المعقدات كثيراً ما تكون بحالة توازن متحرك مع الذرة التي تثبت الشاردة المعدنية بحيث يمكن وصف الاتحاد بثابتة (او بثوابت) معينة . ومع ذلك فهنالك من المحصولات ذات الشأن الاحيائي العظيم مافيه الرباط (المعدن - الهيولين) على درجة من الارتباط المتين لا يمكن معه كشف اي تفكك في المعقد . وهذا ما يشاهد في اليجمور في منطقة pH ٥ الغريزية . ان ثابتي اتحاد اليجمور بالاكسجين واكسيد الفحم يمكن تعيينهما بسهولة . ولكن تفكك الحديد او المعقد حديد - بورفيرين ذرة اليجمور ، في الحرارة الاعتيادية وفي درجات من pH بين (٦) و (٩) ، هو ضئيل جداً . ومثله جوهر التوتياء في الخميرة لا ما آز الفحم (آنيديراز كاربونيك) فهو متحد بها بحيث لا يتبادل مع عنصر التوتياء النظير الموضوع في محاليل الخميرة حتى ولا بعد شهر واكثر ولو تبادلاً ضئيلاً يمكن كشفه . والمسألة التي لم تجد حلاً بعد هي تعيين بنية المعقد الكيميائية ، ومدلوله ولا سيما فيما يتعلق بنشاط الخميرة النوعي وهي مسألة تخرج

عن نطاق هذا الفصل . فلنعد الى الكلام على المعقدات الذرية الحقيقية التي يمكن
تعليلها بقانون فعل الكتلة .

ان الربط التي يتم بها تماسك مكونات المعقد قد تكون من طبائع مختلفة
جداً من حال لاخرى : فمن ازواج الشوارد التي تبقى مترابطة بالتجاذب
الكهروباوي (الكهروبا الثابتة électrostatique) ، الى مركبات ذوات بنية
تربض على ربط قوية من القيم المتممة . هذه التفاعلات الداخلية يجب ألا تلبس
بالتفاعلات الاخرى الناجمة من تجاذب (شاردة - شاردة) ولا (شاردة - قطب
مضاعف) . واذا كانت الحال مع ذرات وشوارد بشحنة قوية واضحة أو ذات
عزم مضاعف القطب فلا يبعد ان تطرأ تبدلات عظيمة ، في نسب نشاط
المكونات التي تتفاعل فيما بينها . ولقد تأيد ذلك باختلاف درجات الذوبان التي
شوهدت في خلال تذويب الهولينات ومعالجتها بالاملاح المعتدلة . ولهذا حين
تذويب ب - لاكتو - غلوبولين بوجود كلور الصوديوم لا يقوم اي دليل على
تثبيت شوارد الكلور أو الصوديوم على الهولين . ومع ذلك تزداد نسبة انحلاله
اكثر من ١٠٠ مرة اذا تحول تركيز كلور الصوديوم من الصفر الى ٠.١ ذ . هذا
من جهة . ومن جهة اخرى ان اضافة ملح آخر ومثلاً كلور النوتياء أو كلور
الكدميوم الى محلول الهولين ، تفضي حتماً الى تكون معقد بينه
وبين الشارجية (الكاتيون) .

وفي بعض انواع الهولينات ومثلاً آحين المصل يتكون المعقد مع
الشارسية (الآنيون) ايضاً .

وبما ان هذه المعقدات تتكون مع الشوارد فقد يحدث في كثير من الحالات
ان يكتسب المحصول صفة شاردية مما يؤول الى تحولات في القوى بين الشوارد
الناجمة من تحولات (ثابتة العزلية) أو (ثابتة القوة الشاردية) للبيئة ويكون
منها تأثير لا يستهان به في التوازن المشاهد .

فاضافة ملح ما قد يكون منه تأثير غيرنوعي اذا استدعى تحولاً في القوة الشاردية . وقد ينجم عنه تأثير نوعي لارتباط احدى هاتين الشاردين أو كليهما معاً بالذرة الموجودة .

ومن التجارب التي قام بها الاحيائيون المجربون (١٩٥٠) على زمرة مؤلفة من سلسلتين من المجموعات المتحدة ومثلاً (آحين المصل - سلفوسيانات الصوديوم) تبين ان ذرة الآحين تحتوي على التقريب على (١٠) نقاط قابلة لتثبيت السلفوسيانات بشدة ، وعلى (٣٠) موضعاً آخر تثبته بأقل شدة . مثال آخر لا يقل شأنًا في الكيمياء الحيوية : اتحاد الخميرة المحولة الغول (= الكولده هدروجيناز) احدى انزيم خميرة الجعة ، بالنوويد المضاعف فصفو بيريدن ($DPNH^+$) .

وما هذه الخميرة الا آحين ذو وزن ذري (١٥٠٠٠٠) والتفاعل الذي تتوسط له هو ارجاع غوليد الحّل الى اتانول بوجود ($DPNH$) من جهة ، واكسدة الاتانول الى غوليد بوجود DPN من جهة معاكسة .

هذه الخميرة - حتى يخلو البيئة من الركازة substrat اي غوليد الحّل او الاتانول - تثبت (DPN) و ($DPNH^+$) بتفاعل قلوب .

وقد وجد ان العدد الوسط للذرات او الشوارد المثبتة لكل ذرة من الآحين قريب جداً من (٤) .

* * *

الفصل السابع

نظرة كيميائية الى آحينات المصل

سنخص بالذكر من بين الآحينات : آحين المصل البشري وآحين المصل البقري اذ قد اجريت عليها دراسات وتجارب عديدة حُصل منها على الشيء الكثير عن خواصها . اما المعلومات عن أشكال ذرتيها وابعاد هذه الذرات في محلولاتها وعن حقيقة وزنيها الذري فلا تزال مدعاة للاخذ والرد والنقاش بين العلماء . وفيما يتعلق ببنائهما الذري تعليلاً لخواصها النوعية فجهلنا لا يزال عميقاً كما يقول الاستاذ البجائة ادسال . ويقول ، مع ذلك ، ان ما حصل عليه في هذه السنوات العشر الاخيرات من المعلومات وافرة جداً وساهمت على وجه عام في التقدم اشواطاً في حقل كيمياء الهيوليات .

وفيما يلي عرض موجز لأهم هذه النتائج التي تعد مقدمة لما سيتلوهان نتائج اعمال وتجارب يقوم بها الباحثون باهتمام بالغ لحل اسرارها :

مقدار الآحين في هيولى (= بلازما) دماء الثدييات كما ظهر من دراسات وتحليلات سوينسون Svensson خاصة (سنة ١٩٤٦) وآرمسترونغ وغيرها (١٩٤٧) ، مختلف من نوع لآخر :

هيولى	آحين % من مجموع الهىوليات
الانسان	٥٣
البقر	٤١
القبعة	٥٦
الأرنب	٦٠
الخنزير	٤٢
الخليل	٣٢

لقد كانت الآحينات تعد متجانسة الى عهد دراسات الاحيائي الفرنسي ماشبوف وتجاربه التي ثبت فيها كون الآحينات مواد غير متجانسة وانها مؤلفة من جزئين : جزء سمي آحين متبلور (= كريستالبومين) ، وجزء سمي سمي شحماحين (lipido-protide) . ومن الدراسات التي قام بها بعد ذلك غيره من المجرين وجد جزء دعي مركبتالبومين لاحتوائه على مجموعة سلفيدريلية واحدة تتحد بالزئبق ، قابلة للعيار في كل ذرة (*) . وليس هنالك مع هذا ، برهان قاطع على كون ذرات آحين المركبتالبومين حتى النقي جداً مماثلات من حيث صفوف سلاسل المضمينات ومن حيث اشكال وضعها الفراغي ، وإن كان من المظنون حتى الآن تماثل ذرات المركبتالبومين . اما الجزء اللامركبتالبوميني فلا يختلف عن المركبتالبومين ، الا بنخلوه من المجموعة السلفيدريلية .

شاعت في امريكة منذ ١٩٤٦ خطة ابتكرها كون Cohn ومعاونوه لفصل

(*) ٥٧ . من المجموعة السلفيدريلية في كل ذرة من الآحين قبل التباير ، واما بعد التباير فتحتوي بلورات المشتق الزئبقي على مجموعة (SH -) واحدة لكل ذرة . وبفضل المعدن باضافة تيوغليكولات الى المحلول وتركه يسيل من عمود فيه راتينج مبادل الشوارد (١٩٥٢) كما سيأتي .

الآحين من الهيولى الدموية ولجأ إليها اكثر المؤلفين ومنهم جون أدسال نفسه وهي تأثير الأتانول في حرارة منخفضة . وهذه الحطة يستحصل آحين فيه بعض المكونات القليلة الاستقرار ، بحالتها الطبيعية غير ممسوسة . واليك الحطة :

الآحين الذي فصل في الجزء الخامس من الهيولى بالترسيب في - ٥ بواسطة الأتانول (٤٠٪ حجماً) في قوة شاردية ١١,٠٠ ، هذا الآحين يحتوي على ٨٥ - ٩٠٪ من الآحين العام . ان ٩٥٪ من مجموع الهيوليات هو الآحين ؛ والباقي الجزء الاعظم منه هو الكريين - ج ، والقليل هو من الكريين - ب . فاذا كان المطلوب استعمال الآحين لغاية سريرية وجبت المبالغة في تنقيته . فالرسابة (الجزء الخامس) تذاب في الماء من جديد وترسب اكثر الشوائب منها ، باضافة الأتانول حتى تركيز ١٠٪ (في - ٢ الى - ٣) . واخيراً يرسب الآحين بالأتانول ٤٠٪ في - ٥ و pH ٥,٢ . فالآحين الناتج بهذه الحطة يكاد يكون نقياً ٩٧ - ٩٨٪ ، وبعد تجفيفه بحالة ثلجية (Congelé) يذاب الثلج الجاف هذا ويرشح والرشاحة يمكن حفظها عدة سنوات . ان درجة ثبات هذا المحلول المعد للاستعمالات السريرية يمكن ان تزداد جداً باضافة مثبتات نحو كبريلات الصوديوم أو ملح صودي لحليل تريبتوفان .

ان محاليل الآحين المثبتة على هذا النحو يمكن تسخينها حتى ٦٠ مدة ١٢ - ١٥ ساعة لاتلاف حمة الكسباد اذا كانت فيه ، وحفظاً للمريض من الاصابة بهذه الحمة ، ذلك الخطر المشاهد دائماً في نقل الدم اذا استعملت الهيولى العامة كما هي .

وفي دراسة تبليو الآحين ادخلت تحسينات هامة على الخطط السابقة . وبأعمال هوغس Hughes مع كون (١٩٤٠ - ١٩٤١) كشف التأثير الحسن للده كانول (décanol) وغيره من الأغوال اللادورية الطويلة السلسلة ، في تسهيل تبليو الآحين البشري . ويكفي لاجل ذلك قليل جداً من الده كانول (٠,٠١ - ١٪) في حرارة (- ٥) .

وفي ١٩٤٦ كشف هوغنس التبليز الجزأ للمركبات البومين من آحين المصل العام بوجود كمية ضئيلة من املاح الزئبق . وفي ١٩٤٧ - ١٩٥٠ برهن على ان البلورات تحتوي منتظماً ذرة غرامية واحدة من الزئبق في كل ذرتين من الآحين ، وان الهولين الباقي في المياه الام لا يحتوي منه الا على شيء يسير جداً . وتبين من تحليل المجموعة السلفيدريالية القابلة للمعايرة ان الآحين العام يحتوي على الوسط على ٧,٠ من المجموعة السلفيدريالية في كل ذرة غرامية قبل التبليز . اما بلورات المشتق الزئبقي فكانت بعد فصل الزئبق محتوية على مجموعة (SH -) واحدة لكل ذرة . والمادة التي لم تتبلور لم تكن محتوية الا على قليل جداً من (SH -) القابل للمعايرة .

فاذا اعيد تذويب بلورات المشتق الزئبقي ، في الماء ابدى هذا المحلول شعبتين (= شعقتين pic) واضحتين بالنبذان البالغ . الأبطأ منهما يوافق سرعة التنفل النظامي لآحين المصل (S ٤,٣) ؛ والاسرع ذو ثابتة تنفل (S ٦,٥) تقريباً .

كل هذا يدل على ان المحصول هو مضاعف التماكب للآحين . ذرتان من الهولين فيه متحدتان - بواسطة مجموعتيهما (SH -) - بجوهر واحد من الزئبق . فاذا رمز بحرف (ASH) لهذا الجزء من الآحين المتحد بمجموعة سلفيدريالية في الذرة الغرامية امكن بيان صيغة الآحين المضاعف التماكب بشكل AS-Hg-AS .

واذا اضيف الى المحلول اكثر من نصف معادل من ملح زئبقي اختفى المركب ذو الثابتة العالية من التنفل والهولين يهاجر بسرعة الآحين الوحيد التماكب . والتفاعل يتم وفقاً لما يلي :



ولقد جهز لووين Lewin (١٩٥١) بلورات مشتقات من المركبات البومين

محتوية على انماط عديدة من شوارد ذرات عضوية شتى [ذات ٣ جواهر من الكلسيوم ؛ ذات ١٠ جواهر من الباريوم في الذرة الغرامية من الهولين] .

هذا وان النجع وسيلة لفصل المعدن من المضاعف التماكب الزئبقي هي اضافة مقدار عظيم من ثيوغليكولات thioglycolate الى المحلول وتركه يسيل بهدوء من عمود فيه راتينج مبادل الشوارد يناسب الحالة . فشاودة ثيوغليكولات تفصل الزئبق من الهولين على شكل معقد (ثيوغليكولات - زئبق) يرتكز على الراتينج . وهي خطة دينتسز Dintzis (١٩٥٢) . بهذه الخطة تفصل جميع الشوائب وشارجيات الحموض الدسمة التي لا يستطيع التحال الكهرباوي فصلها كما برهن على ذلك كندال (١٩٤١) وأيده هوغس .

شارجيات الحموض الدسمة ، هذه وهنّ شارجيات ضخام على وجه عام (كالسحما stéarates والزيتات oléates) مرتبطات بشدة بالآحين بحيث لم يمكن فصلها عنه تماماً دون امساخ حتى ابتكرت طريقة الراتينجات المبادلات الشوارد résines échangeuses d'ions .

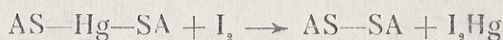
هذا الفصل يبدل من الخواص العزلية لمحاليل الآحين وعلى هذا لايتبلور مركابتالبومين البقر اذا لم يكن بعض الحموض الدسمة مرتبطاً بالهولين . فاذا كانت هذه الحموض قد فصلت تماماً وجب ان يضاف منها مايناسب لحدوث التبلور .

المركابتالبومين المضاعف التماكب المضاعف الكبير يتور

Dimère disulfuré

وفي عام (١٩٥٤) تمكن رودولف ستريسيل Rudolf Straessle من تجهيز مركابتالبومين مضاعف التماكب مضاعف السلفور A-S-S-A من المركابتالبومين البشري وذلك بتأثير اليود في المضاعف التماكب الزئبقي الصلب ،

في حرارة منخفضة بوجود الأتanol بمقدار وافر جداً يكفي لمنع انحلال الهيدروكسيدات والتفاعل يجري وفقاً للمعادلة :



فاليود يعمل هنا كمؤكسد ، وشاردة اليودور المتكونة بالتفاعل تبدي علاقة شديدة بالزئبق ، الذي ينفصل على شكل يودور الزئبق . ويتم التفاعل بسهولة اذا كان المتأكسد المضاعف الزئبقي بحالة صلبة وما ذلك الا لان جوهري الكبريت في ذرتي الآحين قريب احدهما من الآخر بحيث يجتمعان بسهولة تحت روابط مضاعف الكبريتور . اما في حالة الانحلال فاحتمال حدوث التفاعل بنمط آخر من انماط التأكسد فضئيل [المردود لم يتجاوز ٨٠٪ حتى على الخطوة الاولى]. ومن الممكن تحويله الى وحيد التأكسد من المركبات البومين بمجموعة (—SH) حرة وذلك بتأثير عوامل مرجعة كالسيستئين مثلاً .

المتأكسد المضاعف الكبريتور هذا ثابت بوجود بعض الكواشف (ومثلاً مقدار وافر من الزئبق أو شاردة اليود) .

هذا وان آحين المصل يحتوي في ذرته على عدد وافر من الحمضيات كما هو جلي في الجدول التالي حسباً نتج من تحليلات براند (١٩٤٦) وشتاين - مور (١٩٤٩) :

جدول انواع الحمضيات في آحين مصل دم الانسان ودم البقر

(باعتبار الوزن الذري ٦٦ الف)

آحين مصل		نموذج البقايا
بقوي	بشري	
١٦	١٤	بقايا لا قطبية او قطبية ضئيلة :
٤٦	—	غليسرين
٣٣	٤٢	آلانين
٦٢	٥٦	والين
١٣	٩	لوسين
٢٧	٢٩	ايزو - لوسين
٢٣	٣٢	برولين
٢	١	فيل آلانين
٤	٦	تريبتوفان
		مه تيونين
		حمضيات مائيلية :
٢٧	٢١	سه رين
٢٨	٢٦	ترة ثونين
١٨	١٨	تيروزين
١	١	حمضيات سلفيدريلية او ذات مضاعف الكبريت :
١٧	١٧	سليستة ثين (-SH)
		سليستين (Cy-S-S-cy)
		بقايا ذات شحنة وأواميد :
٢٢	٢٤	آرجينين
١٧	١٥	هستيدين
٥٧	٥٥	ليزين
٦٢	٤٤	حمض الآسبارتي
٧٦	٧٧	حمض الغلوتامي
(٣٧)	(٤٢)	NH ₃ (آميد)
٩٧	٩٥	مجموع شحنات +
١٠١	٨٠ (?)	مجموع شحنات -

وعلى هذا فان ذرة آحين المصل في نقطة تماثلها الكهرباوي محتوية تقريباً على ٩٨ مجموعة فحمائيل سلبية الشحنة ، و ٩٧ مجموعة ايجابية الشحنة : ٥٧ منها مجموعة آمينية هائية (ع) من الليزين ، و ٢٢ مجموعة غوانيدية من الأرجينين ، و ١٧ مجموعة ثيميدازولية من الهيستيدين ، ومجموعة واحدة آمينية - ألفتية انتهائية .

اما ماهو الشكل الذي هي متوزعة عليه هذه المجموعات في الذرة ؟ هل هن متماسات مع المائع المجاور ، أم هن محتفيات بين البقايا الضئيلة القطبية في داخل الذرة ؟ أم هن حرات ، أم هن متحدات ببعضه بعض برباط (H) او مرتبطات بالمجموعتين (C=O) و (N-H) من السلسلة الهضميدية الرئيسة ؟ كل هذه اسئلة على جانب عظيم من الشأن الاحيائي ولايزال الجواب عنها ناقصاً . ولكن بعض الملاحظات حولها تمهد للطريق التي يجب سلوكها للوصول الى اجوبة حاسمة فيما بعد .

هنالك فروق صريحة بين الآحينات البشرية والآحينات البقرية . ففي الآحينات البقرية سلاسل جانبية مائيلية من السه رين ، والتره ثونين ، والثيروزين اكثر مما في الآحينات البشرية . وتحتوي على اللوسين واللويسين المماكب اكثر ايضاً . ولكن فيها من الوالين والمه تيونين والفيل آلانين اقل مما في الآحينات البشرية . في ذرة كل من النوعين ١٧ جسراً مضاعف الكبريت (بقية سيستينية) مما يستدعي ملاحظات حول التفافات السلسلة أو السلاسل الهضميدية وحول طبيعة ماهو مرتبط بواسطة هذه الجسور .

ان التجارب الدقيقة حول المجموعات الانتهاية على الآزوت ، كشفت عن وجود مجموعة واحدة فقط في كل ذرة . فهي : بقية (آسبارتيل) في نوعي الآحين المذكورين . اما البقية المجاورة فهي (الآلانيل) في آحين المصل البشري ، وهي (التره ثونيل) في آحين المصل البقري .

واذا اعتبر الوزن الذري (٦٦ الف) وجد ١٧ رباطاً مضاعف

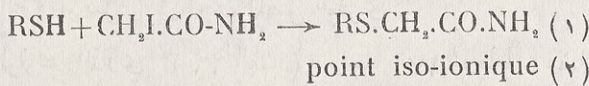
الكبريت / لكل ذرة من النوعين ، او ١٨ / لكل ذرة اذا اعتبر الوزن الذري (٦٩ الف) ، مما يجعلها تلتف اقراطاً من الأمام ومن الخلف في سلسلة هضيمية بسيطة .

اما عدد بقايا البرولين فهو : ٢٩ للآحين البشري ، و ٢٧ للآحين البقري اذا اعتبر الوزن الذري (٦٦ الف) وهو كبير جداً لتعيين النقاط خاصة ، التي يبدأ عندها - على التخصيص - تبدل اتجاه السلسلة في الثليلات أو الاقراط مما يدعو الى القول بأن وجود البرولين وحده في الثليلات ليس بمحتم .

وبتطويق المجموعات السلفيدريلية باليوداسه تاميد ($\text{CH}_3\text{I.CO.NH}_2$)^(١) [بعد ارجاع المجموعات المضاعفة الكبريت الى سلفيدريل بالمعالجة بالتيوغليكولات بوجود محلول من البولة] تبين وجود سلسلة هضيمية بسيطة مؤلفة من ٥٥٠ وحدة صغرى ، تقريباً في آحين المصل البشري . اما الآحين البقري فلقديتين انه مؤلف من ٣ - ٤ سلاسل هضيمية ترتبط بجسور مضاعف الكبريت (١٩٥٤ - ١٩٥٥) .

١ - نقطة التماثل الكهربائي ونقطة التماثل القسري^(٢)

ان محلول آحين المصل البقري المحسوف الشاردية $\text{pH} = ٥.٣٥$ مع ان pH آحين المصل البشري هي على وجه عام اذن من هذه القيمة شيئاً قليلاً . مثل هذا المحلول يدعى متماثل التشرّد iso - ionique الذي حدده لاندستروم - لانغ Lindstrom - Lang لانه لا يحتوي على شوارد غير (H^+) و (OH^-) وشوارد الآحين نفسه . وهو يعد متماثلاً كهربائياً وان كان الآحين يحمل في الحقيقة - وعلى الوسط - شحنة ايجابية ضئيلة جداً تعادل جزءاً صغيراً



من البروتون / في الذرة ، تعمل على توازن الزائد من شوارد H^+ على الشوارد OH^- في $pH = 5,30$.

فاذا اضيف ملح معتدل الى مثل هذا المحلول ، يبقى المحلول متماثل التشرد لانه لم تدخله شوارد H^+ ولا OH^- . ومع ذلك تتحول pH بوضوح اذا اضيف اي ملح معتدل ويبقى المجال متسعاً لجهة التقلون . وهذا ناجم عن توضع شارجيات الملح على الآحين خاصة . ولم تتبين من التجارب توضع اية شاردة من شوارد الصوديوم . ان رتبة اختلاف pH تزداد كما يلي :



اي وفقاً لسلسلة شوارد هفمايستر Hofmeister . فالآحين يجتذب شارجية الملح ولهذا يكتسب شحنة سلبية واضحة وهذا يزيد في جذبهِ للشارجيات (= كاتيون) فيثبت بروتونات على حساب المحلول . ويكفي ان يتحد عدد قليل من البروتونات على هذا النحو ليحدث عنه تحول واضح في pH لحلول المحلول

من وقاء غير الآحين نفسه . ان التركيز البدائي من شوارد H^+ هو ادنى من - ١٠ في الذرة الغرامية . فاذا نزع من البيئة كمية من شوارد H^+ ادنى من هذه القيمة انتقلت pH حتى ٧ .

ان محلولاً من آحين المصل نسبته ١٪ هو ذو ١,٧ × ١٠ ذرة غرامية وعلى هذا فان ٠,١ من شوارد H^+ / في ذرة الآحين قد تثبت بمثل هذا التطور . ان عدد الذرات الغرامية من الشوارد المثبتة / في كل ذرة غرامية من الهولين هي قريبة من ٢٥ في محلول ٠,١ ذرة غرامية من سلفوسيانات للآحين المتماثل التشرد .

فاضافة املاح معتدلة الى الآحين تعمل على انتقال نقطة التماثل الكهربائي

نحو هذه القيم من pH الاكثر حموضة ، أي الى المنحى المعاكس لمنحى انتقال نقطة التماثل التشردي .

ولقد وجد لونفسوورث Longsworth بقياس الرحلان الكهربائي ان نقطة التماثل الكهربائي قريبة من ٤,٧ في وقاء الحلات لقوة شاردية ٠,٠٥ . فوجود السلفوسيانات ٠,١ ذ مع وقاء من الحلات تكون نقطة التماثل الكهربائي أدنى من $pH = ٤,٢$. هذه الظاهرة هي ايضاً نتيجة طبيعية لارتكاز الشوارد على الآحين . فالآنيون المرتبط يعطي الهولين شحنة سلبية وعلى هذا يجب اضافة مقدار من الحمض اكثر حتى تأتي شوارد H^+ المرتكزة ، بشحنة ايجابية تتوازن مع شحنة الانيونات السلبية المثبتة . فالحركية الاستشرادية او الرحلانية تصبح عندها منعدمة . ان شكلي التثبيت هذين مترابطان (= مرتبط احدهما بالآخر) فكما ازداد الآحين تثبيتاً لشوارد H^+ ازدادت علاقته الآنيونات . وهي عكس الظاهرة التي ينجم عنها انتقال pH باضافة ملح ما الى محلول آحين مماثل التشرد .

٢ - تأثير الحرارة

من أميز صفات آحين المصل مقاومته الامساخ^(١) بالحرارة أو بالبولة بوجود بعض الاملاح . هذه المقاومة ناجمة من شارسيات (آنيون) الحموض الدسمة . فباستعمال المثبتات^(٢) يمكن تسخين محاليل الآحين (المطلوب استعمالها في السريريات) عدة ساعات في حرارة + ٦٠ بل الى اعلى من هذه الدرجة مما يتلف حمة الكُباد^(٣) اذا وجدت في مستحضرات المصل . أجود هذه المثبتات هو (N- خليل تريبتوفان) . اما آلية هذا التثبيت فلا تزال مجهولة .

(١) dénaturation
(٢) Stabilisants
(٣) virus des hépatites

ويغلب على الظن ان يكون ذلك ناجماً من اتحاد (مجموعة آنيونية) من المثبتات (مجموعة كاتيونية) من الآحين ، وارتباط المجموعة اللاقطبية ، بمنطقة وافرة السلاسل الجانبية اللاقطبية من الذرة الهيولية . ومهما يكن من امر فان آحين المصل هيولين خاص جداً . وان مقاومته الامساخ بالحرارة بوجود بعض المثبتات ، شيء فريد في كيمياء الهيوليات المعروفة . مثال : الكريين - ج . فهو لا يتثبت البتة بل هو على العكس يصبح اقل ثباتاً بوجود بعض المواد (آنيونات الحموض الدسمة مثلاً) وهو يمكن ان يتثبت بعض الشيء بشوارد مضاعفة القطب كالغليسين الذي ليس له فعل في الآحين . هذا ولا تتصف المادة بخاصة التثبيت الا اذا ارتكزت على ذرة الآحين .

٣ - الوزن الذري للمصل

من جميع التجارب التي قام بها علماء عديدون في هذه السنوات الاخيرة تبين ان وزن آحين المصل الذري هو بين (٦٥ - ٦٩ الف) . ولم ير فرق واضح بين الوزن الذري لآحين المصل البشري وبين آحين المصل البقري . فالمعايير الدقيقة التي اجريت بخطط مختلفة (قياس الضغط التحالي ، النبضان البالغ) انتجت (٦٩ الف) الذي كان مقبولا لغاية العام ١٩٥١ . اما طرق المعايرة (بالتداخل الضوئي) الدقيقة جداً التي اجريت (١٩٥٢) انتجت قيمة (٦٥٤٠٠) لآحين مصل البقر وهي ادنى بكثير من القيمة السابقة . واما القياسات التي اجريت على بلورات المركبات البومين فانتجت قيمة (٦٥٦٠٠) لآحين مصل البقر وهي قريبة جداً مما وجدت بطريقة التداخل . من كل هذا يمكن ان يجعل الوزن الذري لآحين المصل بين (٦٥ - ٦٦ الف) .

ولا بد في هذا الصدد من ذكر القياسات التي قام بها الدكتور طمسون في مخبر اونسلهي Oncley لآحين مصل البقر بخطوة قياس التداخل فلقد نتجت

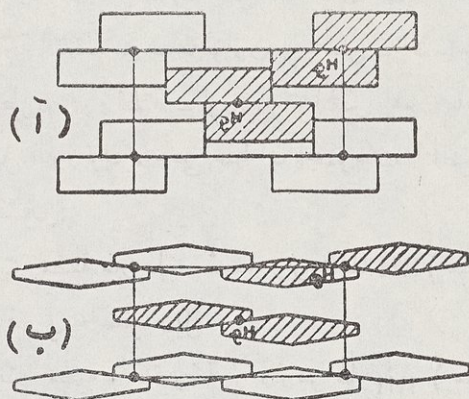
منها قيمة تقرب من (٦٨ الف) . أما قياسات الاستاذ ادسال التي قام بها بنفسه باللجوء الى انتشار النور على المركبات البومين البشري والبكري فقد اعطت قيمة تقرب من (٧٢ الف) ولم يتفق حتى الآن على قيمة واحدة .

٤ - شكل ذرة آحين المصل

ما هو شكل ذرة آحين المصل ؟ سؤال لا تزال الاجابة عنه عسيرة . ومن الصعب جداً وضع شكل لذرة آحين المصل كما هي عليه في المحاليل لان العوامل في توزع الـ ١٧ جسر (مضاعف الكبريت) في داخل الذرة وكذا عوامل توزع الاقراط في السلاسل الهضمية التي يقتضي وجودها بسبب هذه الرُّبُط نقول لان العوامل في كل هذا لا تزال مجهولة بما يتعذر معه الكلام على هذه المسألة بله الاجابة عنها . حتى ان بعض الاسئلة البسيطة جداً نحو : (هل ان الذرة كروية تقريباً ؟ هل هي شبه اهليلج مستطيل او مفلطح ؟ واذن فما هي النسبة المحورية) حتى هذه الاسئلة البسيطة لا يمكن الاجابة عنها اجابة واضحة مستندة الى نتائج تجريبية . ان هذا الغموض ناجم من بعض الوجود عن ان ذرة الآحين هي اكثر ليونة من سائر الآحينات الاخرى اي انها قابلة للانتفاخ ، وللابتلال بالمذيبات اذا اكتسبت شحنة قوية واضحة ايجابية او سلبية ، او اذا وضعت في محلولات مركزة من البولة . هذه الظواهر قلوبية اذا ما اعيدت ذرة الآحين الى محلول مائي معادل التوتر (Isotonique) .

ومع ذلك اذا لوحظت المعلومات الفيزيائية التي حصل عليها حول شكل آحين المصل ، امكن وضع بعض الحدود . ان جميع التجارب والملاحظات العامة التي قام بها كثير من العلماء المحربين والتي ابداهها النظريون تقف عند شبه اهليلج متطاوّل بنسبة محورية ٤/١ بطول ١٥٠ آنغستروم تقريباً وقطر ٣٨ آنغستروم وهذا في رأي اونسلي (١٩٥٢) . وهو موثور بطول

١٤٥ آنغستروم تقريباً وقطر ٥٠ في المركز وثخن ٢٢ آنغستروم في رأي Low بجسب ما استنبطه عن باورات المراكبتالبومين . وهو متوازي المستطيلات قائم بقياس $٨٢ \times ٢٧,٥ \times ٦٣$ آنغستروم للذرة ذات الماء . وهو موشور قائم بقياس $١٠٦ \times ٢١,٥ \times ٥٠$ آنغستروم للذرة الالامائية في رأي آندرهغ ومعاونيه (١٩٥٥) انظر الشكل .



نودجان لوضعين ممكنين من اوضاع ذرات آحين المصل في البلورة :
 (آ) متوازي المستطيلات ٨٢٥ انغستروم ،
 (ب) موشور قائم ١٠٦ آنغستروم على رأي آندرهغ Anderegg (١٩٥٥)
 (عن أدسال)

ولا حاجة الى القول انه من البديهي ان كل هذه الاشكال المقترحة او المتصورة ماهي الا نوع من (الموديلات) التقريبية الضخمة جداً وليست هي اصلاً وقطعاً الشكل الحقيقي للذرة الهيولية . فالذرة الهيولية هي من الليونة (Souplesse) بحيث تستطيع ان تتكيف بحسب الطوارئ التي تتعرض اليها من نحو الانتفاخ في البيئة الحامضة أو القلوية ، أو في محلول البولة ؛ وليست هي على مايتصور من المتانة (rigidité) ولا البساطة شكلاً وصفات ، كما يقول الاستاذ أدسال .

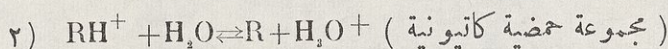
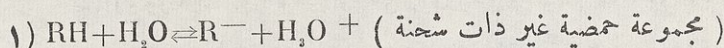
٥ - توازن (المحضى - الاساس) في أمين المصل

لدراسة تشرد الهوليونات يُعد أن كثيراً من المجموعات فيها ، هي حمضية ويجعل شأن للساحة الكهربائية الناجمة من الشحنة العامة للذرة . الخواص الحمضية والاساسية للهوليونات تحدد عدداً وافراً من تفاعلاتها مع مواد شتى .

واذا لوحظ ان الذرة الهوليوية الواحدة فيها عدد كبير من المجموعات الحمضية تجلت درجة التعقيد في بيان توازن (المحضى - الاساس) في مثل هذه الاجسام . فبنظرية برونشتد - لوري : المحضى هو مايهب البروتون ؛ والاساس مايتقبل البروتون . وعلى هذا ان المجموعات الحمضية والاساسية في الهوليونات على فئتين :

١) مجموعات حمضية غير ذات شحنة ونرمز لها RH (مثال : مجموعات فيحمائل ، مائيل فنولي ، سلفيدريل) .

٢) مجموعات حمضية (كاتيونية) ونرمز لها RH^+ (مثال : مجموعات : آمونيوم ، ئيميدازول ، غوانيديل) . ففي المحلول المائي ، تتفاعل مجموعات هاتين الزمرتين مع الماء الذي يكون حينئذ متقبلاً للبروتون وفقاً لما يلي :



ففي كلا التفاعلين (*) ينتقل بروتون المحضى RH او RH^+ الى ذرة الماء التي

(*) التفاعل (رقم ١) لحمض غير منشحن يستدعي تكون (آنيون) و (كاتيون) من الذرتين غير المنشحنتين . فالشوارد المتكونة تؤثر تأثيراً شديداً في ذرات H_2O المذيب المحيطة بها . اما في التفاعل (رقم ٢) لحمض منشحن فعلى العكس ان انتقال البروتون لا يستدعي تكون شوارد من الذرات غير المنشحنة . فبانتقال شحنة ايجابية من المحضى الكاتيوني الى ذرة الماء تتكون شاردة هيدرونيوم لكن عدد الشوارد العام يبقى هو هو طوال التفاعل .

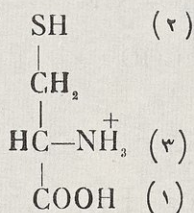
تصبح H_2O (شاردة هيدرونيوم) والحمض يتحول الى اساس موافق (R^-) في رقم ١) و (R) في رقم ٢) .

وعلى وجه أهم : حمض ١ + اساس ٢ $\rightleftharpoons$ اساس ١ + حمض ٢ (٣)
وثابتة التوازن الموافق K_a هي :

$$K_a = \frac{(H^+) (اساس\ ١)}{(حمض\ ١)} \text{ أو } pH + \text{لغ} = \frac{(اساس\ ١)}{(حمض\ ١)} \text{ pKa (٤)}$$

واليك حالة خاصة نشرحها بكفاية لشأنها الاحيائي ولما لها من العلاقة بتوازن (حمض - اساس) السيسته ثين . ان السيسته ثين على الرغم من بساطة بنيته فان الدور الذي تقوم به مجموعات الامونيوم والسلفيدريل في توازن الحمض - الاساس استدعى اهتمام الاحيائيين وكان موضع اخذ ورد طويلين بينهم . وفي هذه السنوات الاخيرة فقط انكشف الغموض تقريباً عن المسألة بما ألقى عليها من نور بجهود الباحثين الجريين .

ان كاتيون السيسته ثين محلولاً في حمض قوي هو على الصيغة التالية بلا ادنى ريب :



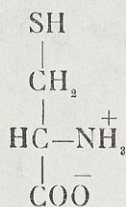
فهو في هذه الحال ، حمض بثلاث مجموعات حمضية : المجموعة الفجائيةيلية ، والسفديريلية ، والمنشادرية . ويرمز لها كيميائياً بأرقام ١-٢-٣ على الترتيب . فاذا عوبر الكاتيون بأساس قوي (شاردة OH^-) فان منحني المعايرة يدل على ثلاث

مراحل متباينات من التشرّد . وان pK المتوافقة لكل منهم قد استطاع تعيينها بورسوك Borsook ومعاونوه (١٩٣٧) كما يلي :

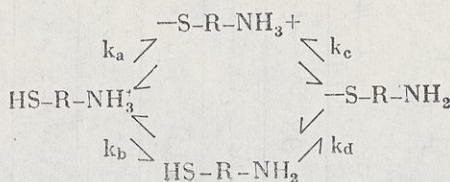
$$pK_1 = ١٠,٧٨ \text{ (في } +٢٥^\circ \text{) , } pK_2 = ٨,٣٣ \text{ , } pK_3 = ١,٧١$$

فلا محال يستطيع ان تعزى pK_1 الى تشرّد المجموعة الفحمائية . أما الاخران فليستا على مثل هذا الوضوح . ان العالمين ادوين كوهن Edwin Cohn وأدسال (١٩٤٣) عزيا pK_2 الى شاردة الآمونيوم و pK_3 الى المجموعة السلفيدريلية . على ان كالوهن Calvin (١٩٥٤) يقول بنتيجة أعماله بوجود العكس اي جعل pK_2 الى المجموعة السلفيدريلية و pK_3 الى شاردة الآمونيوم . ومع ذلك كان رايكلان Rykkan وشميدت منذ (١٩٤٤) قالا ان هذه الاعتبارات حول pK ناقصة وكيفية .

هذا وفي نقطة التائل الكهرباوي يمكن ان تجعل للسيسته ثن الصيغة التالية :



اي حمضاً مضاعف الاساس ، بمجموعتين حمضيتين : $(-\text{NH}_3^+)$ و $(-\text{SH})$. وللاختصار يرمز لها $[\text{HS}-\text{R}-\text{NH}_3^+]$. فمثل هذا الحمض المضاعف الاساس يمكن ان يتشرّد على شكلين مختلفين منتجاً أساسين متوافقين $(-\text{S}-\text{R}-\text{NH}_3^+)$ و $(\text{HS}-\text{R}-\text{NH}_2)$ وهما بدورهما ، بفقدان بروتون واحد ، ينتجان الآنيون $(-\text{S}-\text{R}-\text{NH}_2)$ على الشيمة التالية :



ان كلا من $k_d / k_c / k_b / k_a$ عائدة لمختلف انواع الذرات، والتي لا يمكن تمييزها بطرق المعايرة المدرسية وقد أسماها أوسال (اشكالا مجهرية) *forme microscopique* مختلفة؛ والثوابت كذلك (ثوابت مجهرية) . واما الثوابت K_1 / K_2 التي يمكن معايرتها بالطرق المدرسية فتسمى (ثوابت عيانية *macroscopique*) .

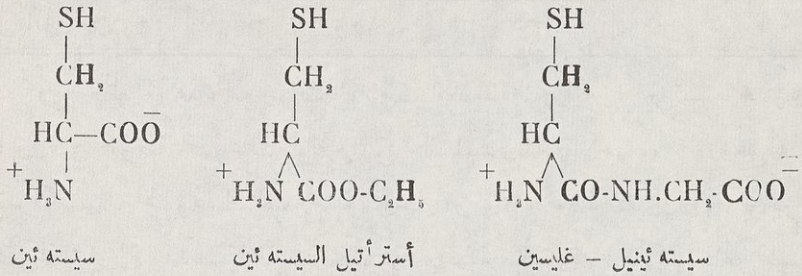
وبدراسة طيف رامان وطيف المافوسجي للمركبات السلفيدريلية وبلاستناد الى الفرضية القائلة بان مجموعة (COOR) تعادل مجموعة (COOH) غير المتشردة من حيث تأثيرها في تشريد مجموعة مجاورة وبلاستفادة من قيم الجدول التالي (ص ٧٠) يلاحظ فيه : ان pK للمجموعة SH في استر السليستة ثين هي فقط ٧,٤٥ حينما تكون المجموعة الامينية المجاورة منسحنة بشحنة ايجابية . من هذا يتبين كيف ان المجموعة SH قد تصبح شديدة الحموضة نسبة بتأثير مجموعتين معاً المجموعة الامينية المنسحنة ايجابياً والمجموعة « أستر » العالية القطبية . ومع ذلك في أستراتيل السليستة ثين ان pK_b لمجموعة الآمونيوم هي فعلا ادنى من pK_a للمجموعة SH مما يحتم عكس الترتيب الذي وجد للسليستة ثين نفسه . وتعليل ذلك يسير اذا ما لوحظت بنية كل منها . فالمجموعة الفحما ئيلية في السليستة ثين منسحنة سلبياً في pH معتدلة او قلوية . اما مجموعة الاسترالاتيلي فليست كذلك على البداهة . والشحنة السلبية هنا هي اقرب من المجموعة الآمينية منها الى المجموعة السلفيدريلية ؛ فلها اذن تأثير أشد في تحويل pK_b في

جدول قيم pK العيانية والجمهرية وبعض الأغوال الآمينية (في حرارة ٢٣)

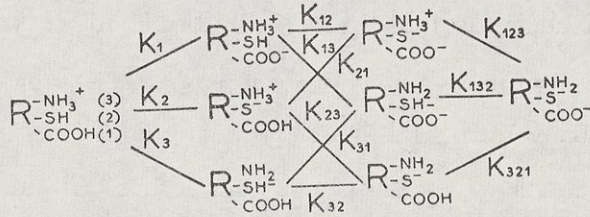
(RS)=(RSH)pH	pk _a	pk _c	pk _b	pk _a	pK ₂	pK ₂	اسم المركب
	١٠,٥٣	١٠,٣٦	٨,٨٦	٨,٥٣	٨,٣٦		يس سليسته ثين
	٩,٥٩	٨,٤١	٦,٧٧	٧,٤٥	٩,١٧	٦,٦٩	يس سليسته ثين اتيل استر
	٩,٤٨	٨,٧٥	٧,١٤	٧,٨٧	٩,٥٥	٧,٥٧	يس سليسته ثيل - غليسرين
				٨,٣٥			ب - مر كابتر - اتيلامين
٩,٢٠							غلوتاثيون
٩,٩٠							يس - غاما - غلوتاميل - سليسته ثين
١٠,٠٠							يم ليس هو وسليسته ثين

الجهة القلوية منها في تحويل pK_a كما هو جلي اذا لوحظت قيمة كل منها : قيمتها للسيسته ثين وقيمتها لأستره الأتيلي .

يلاحظ في الجدول مثل ذلك ما بين السيسته ثين والسيسته ثينيل غليسرين .
وهنا يرى رباط هضميدي يتصل مباشرة بالمجموعة الامينية المنشحنة ، بينما ترى المجموعة الفحما ثيلية المنشحنة سلبياً أبعد كثيراً من المجموعات الاخر الشرود للهضميد كما هو واضح في الصيغ التالية :



بالاستناد الى كل هذا يمكن وضع شيمة كاملة للتشرد المجهرى للسيسته ثين :



K 123 يدل على ان التشرد هو (١) (٢) (٣) من السيسته ثين

K 321 » » » » (١) (٢) (٣) » » » الخ .

من الجدول الآتي يتبين ان لكل من المجموعات الثلاث الشرود توجد اربع ثوابت تشرد مجهرى متميزة توافق حالة الحموضة او القلوية لكل من المجموعتين الشرودتين المجاورتين .

جدول رقم pK المجهرية للسلسلة ثين في + ٢٥

$ \begin{array}{c} \text{SH} \quad (2) \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{HC}-\text{NH}_2^+ (3) \\ \\ \text{COOH} (1) \end{array} $	المجموعات الشرود		
	الآمونيوم	السلفيدريل	الفحمائيل
	٦,٧٧ pk_3	٧,٤٥ pk^2	١,٧١ pk_1
	٨,٨٦ pk_{12}	٨,٥٣ pk_{12}	٢,٧٩ pk_{11}
	٨,٤١ pk_{22}	٩,٠٩ pk_{22}	٣,٨٠ pk_{21}
	١٠,٣٦ pk_{122}	١٠,٠٣ pk_{122}	٤,٧٤ pk_{221}

ويلاحظ من هذه المعلومات العلاقات العديدة الناجمة من تأثير تشرود مجموعة مجاورة في حموضة مجموعات : الفحمائيل والسلفيدريل والآمونيوم . وعلى هذا فقد تكتسب المجموعة السلفيدريلية درجة من pK حامضة بتقدير ٧,٤ بوجود مجموعة مجاورة مشحونة ايجابياً ومجموعة فحمائيلية متأسترة بما يعاكس تماماً قيمتها الطبيعية التي هي ١٠,٥ في + ٢٥) حينما تكون بعيدة بعداً واضحاً من المجموعات الاخر الشاردية او القطبية .

ولا يغرن عن البال ان القيم المذكورة في الجدول ليست نهائية قطعية . فهي محسوبة لـ (درجة + ٢٣ من الحرارة و لقوة شاردية force ionique قريبة من ١٥,٠) . وقد تكون على شيء من الخطأ النظريات المبينة على معلومات طيفية ومع ذلك يبدو ان الشئمة صحيحة على وجه التقريب . والتعقيد في تفاصيل دراسة الثوابت التشرودية واضح من هذا التحليل حتى من اجل ذرة بسيطة نسبة كالسلسلة ثين .

وعلى هذا فدراسة تشرود الهولينات اشد تعقيداً من السلسلة ثين ولذلك يكتفى بأن يجعل الشأن الاول للساحة الكهربائية الناجمة من الشحنة العامة للذرة بحسبان مات المجموعات الحمضية والاساسية في ذرة الهولين : المجموعات الحمضية فيها متساويات الحموضة . وعلى هذا الحسبان حصل من منحنيات معايرة

الفصل الثامن

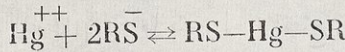
مركبات البومين المصل الدموي وتفاعلاته الداخلية

مع الزئبقيات

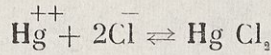
تتصف الشاردة الزئبقية بفعالية عظيمة جداً بحيث تتحد بالهوليئات حتى ولو كان تركزها من Hg^{++} في محلول مائي ضئيلاً جداً .

كثير من المجموعات في بنية الهوليئات يمكن ان تتحد بالشوارد الزئبقية : منها الآمين ، الثيميدازول ، الفحماثيل . ومنها ما علاقته بالزئبق ضعيف اذا ما قوبلت بمجموعة السلفيدريل .

من ادق القياسات عن علاقة المركبات السلفيدريلية البسيطة بالشاردة الزئبقية ، التي قام بها ستريكس Stricks و كولتوف (١٩٥٣) على مركبات ثنائي السيستين والغلوتاتيون تبين ان ثوابت الاتحاد لتفاعلات من نمط :

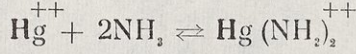


هي من رتبة ١٠ الى ١٠^{٤٥} . وان هذه القيم من اجل السيستين والغلوتاتيون تخضع للحرارة وحالة تشرذ المجموعات الآمينية او مجموعات الامونيوم المجاورة في الحمضين او في الهضميد . وبالمقابلة يلاحظ ان ثابتة التوازن من اجل التفاعل :



١٣،٢

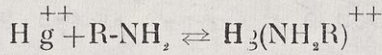
هي ١٠ . ومن اجل التفاعل :



١٧،٥

هي ١٠ .

اما ثابتة الاتحاد بين الشاردة الزئبقية والمجموعة الآمينية غير المنشحنة في التفاعل :



٩

فهي من رتبة ١٠ . ومثلها من اجل مجموعة الثيميدازول .

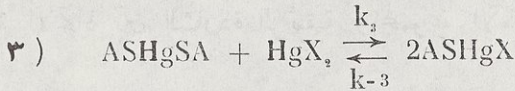
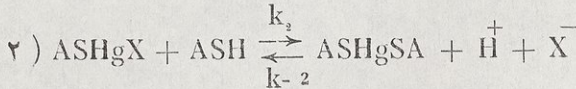
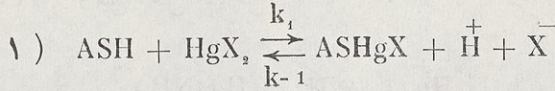
٤

واما ثابتة تفكك مجموعة الفخمايل فهي من رتبة ١٠ على مظهر من تجارب سيدويك Sidgwick (١٩٥٠) .

ان ثوابت الاتحاد هذه غاية في الضالة اذا ما قوبلت بثوابت التفاعلات الداخلية مع مجموعة السلفيدريل . ولذلك اذا اضيفت شاردة زئبقية الى محلول آحيني اتحدت للعال بمجموعاته السلفيدريلية الشرهة لهذا الاتحاد . والمجموعات الاخرى لا تبدأ بالتفاعل الا بعد ما يتم اشباع المجموعات السلفيدريلية كلها .

فلنرمز لذرة المراكبتالومين برمز (ASH) حيث A فيه جذر بينية معقدة جداً ويشتمل على ٥٨٠ بقية حمضيات شتى ١٠٠ مجموعة فخمايل منها شرودة ، اكثرها او كلها بشحنة سلبية بين pH (٤) و (٧) . ومثل هذا العدد ، بقايا بشحنة ايجابية محتوية على ١٦ هيستيدين و ٢٥ أرجينين و ٥٩ ليزين اذا عد الوزن الذري (٦٩ الف) .

فاذا اضيف الى هذه الجملة ملح زئبقي HgX امكن اجمال جميع التجارب التي اجريت ، بسلسلة من التفاعلات في ثلاث مراحل :



والانيون X على وجه عام كان خلاص او كلورور في التجارب . وتمكن هوغس Hughes اخيراً من اثبات تحرر شاردة من الهدرجين في التفاعلين (١) و (٢) بكمية تكاد تساوي لما تنبأ بها المعادلتان .

وبقياس انتشار النور يمكن تعيين (الوزن الذري الوسط وزناً) للهيوولين في الجملة وبها يتوصل بالحساب الى معرفة وزن الجزء المماكب المضاعف (D) ومن كل هذا تعين سرعة التفاعل وثابتة التوازن .

فلتكن c رمزاً لتركز الهيوولين (غراماً) في السنتيمتر المكعب

و R_{90} شدة الانتشار محسوبة في ٩٠ بالنسبة للحزمة الواردة .

فالوزن الذري الوسط وزناً (M_w) هو :

$$(١) \quad \frac{Kc}{R_{90,s}} = \frac{1}{M_w} + 2Bc$$

و K هنا تستنبط من العلاقة :

$$(٢) \quad K = \frac{2\pi^2 n^2 (dn/dc)^2}{N\lambda_0^4}$$

حيث (n) هو معامل انكسار المحلول
 N عدد افوغدرو ، λ_0 طول الموجة في الفراغ
 M الوزن الذري للماكب الفرد (monomère)
 B أمثال (coefficient) وهي واحدة في الماكب الوحيد
 او المضاعف .

وجزاء الماكب المضاعف (وزناً) هو :

$$(3) \quad D = \frac{M_w}{M} - 1$$

وفي محلول متماثل الكهربي حيث $B = 1$. . . تعين D مباشرة بقياس النور
 المنتشر فوق الوحيد الماكب النقي والمنتشر فوق مزيج (الوحيد - المضاعف) في
 التركيز نفسه :

$$(4) \quad D_{B=0} = \frac{R_{90,S}}{R_{90,m}} - 1$$

حيث ($R_{90,S}$) يدل على نقص النور المنتشر في محلول محتو على الوحيد والمضاعف
 الماكب ؛ و ($R_{90,m}$) يدل على نقص النور المنتشر في محلول محتو على الوحيد
 الماكب فقط بالتركيز نفسه من الهولين .
 اما اذا لم يكن الهولين في نقطة تماثله الكهربي فيجب استنباط التركيز
 الموافق للصفر ، بالحساب .

فالمرحلة الاولى (١) تبين اتحاد الزئبق بمجموعة السلفيدريل في ذرة المراكبتالبومين
 وهي سريعة جداً بحيث لم يتمكن الجربون من تعيين سرعتها حتى الان .
 والمرحلة الثانية (٢) تبين اتحاد $ASH, ASHgX$ لتكوين الماكب المضاعف
 وهي التي تمكن من تعيين سرعة التطورات كما ثبت ذلك بقياسات انتشار الضوء
 في مزيج من الملح الزئبقى والآحين على نسب شتى وفي درجات مختلفة من الحرارة .

ولقد امكن بهذه الواسطة تعيين ثابتة السرعة k_1 و k_2 وثابتة توازن التفاعل لقيم من pH عديدة وفي درجات مختلفة من الحرارة .
 هذا وان تكون $ASHgX$ من ASH و HgX_2 يجب أن يتقدمه تشرد ASH الى AS^- ؛ وتشرد HgX_2 الى HgX^+ . فبذلك تتحد هاتان الشاردتان فيتكون $ASHgX$.

وجميع هذه التفاعلات الشاردية تتم بسرعة ، ذلك لان هذه الجزيئات صغيرة جداً اذا ماقيست بجزيئات الاحين ، ولان اضطرابها الحراري كبير نسبة .
 وبنتيجة تجارب شتى بطرق وخطط عديدة نتج ان ثابتة التوازن لاجل $ASHgSA$ اعظم ٢٥ مرة مما هي لاجل $ASHgRHgSA$.

✱ ✱ ✱

الفصل التاسع

مقابلة بين آحين المصل و آحين البيض

من حيث البنية والخواص

من دراسات وتجارب كوزمان ومعاونيه (١٩٥٣) واخيراً من تجارب جولي Joly (١٩٥٥) حول الدوران الضوئي والزوجية لآحين المصل و آحين البيض مذابين في محلول البولة تبين فرق عظيم بين نوعي الاحينين من حيث البنية والخواص . فآحين البيض لايعاني تبديلاً في قوة دورانه الا اذا بلغ التركيز من البولة حداً عظيماً جداً مما يدل على تأثير البولة في بناء ذرة الاحين وانفتاح بعض السلاسل المتلفة على نفسها في الحالة الطبيعية الاصلية . اما من حيث الزوجية فان التحولات التي تعانها ذرة آحين البيض فخاضعة لدرجة التركيز من البولة حتى اذا بلغ التركيز منها حداً مناسباً افضى الى التلهم (gélification) ويعتقد كوزمان ان هذا التلهم ناجم عن تحول المجموعات السلفيدريلية الى مجموعات مضاعف الكبريت التي تؤدي الى احداث ربط بين سائر ذرات الاحين المختلفة لوجود جسور مضاعف الكبريت طبقاً للنظرية التي ابداءها لأول مرة هوغينس Huggins ومعاونوه (١٩٥١) ثم جانسن (١٩٥٤) . ويتمنع حدوث التلهم باضافة بعض الكواشف المطوقة لمجموعات السلفيدريل او بعض المواد التي تجعلها غير قابلة لذلك ، كالسلفيت ، والسيانور ، واليوداسيات و (بارا -

كلورو مركوري بنزوات) . كل هذا يدل على قوة التفاف ذرات آحين البيض ومقاومتها العظيمة للانتقاض $déplissement$.

أما آحين المصل فيختلف من هذه الوجهة اختلافاً واضحاً عن آحين البيض فانه اذا وضع في محلول البولة المركز شوهد ازدياد فوري في قوة دورانه فيما دون الدرجة + ٤٠ من الحرارة ، وهذا التحول قلوب . اما فيما فوق هذه الدرجة فهو غير قلوب . وكذا القول في لزوجة آحين المصل . فهي تعاني تبدلات فورية اذا اذيب الآحين في محلول البولة المركز . ولم يبق ريب في هذا التحول الفوري لآحين المصل في قوة الدوران واللزوجة بعد تجارب الاستاذ ادسال ومعاونيه باستعمال طريقة انتشار الضوء . ولقد دات كذلك على ان ذرة آحين المصل اذا وضعت في محلول مركز من البولة عانت بسرعة انتفاخاً قلوباً . والانتفاخ نفسه يحدث في محلولات حامضة ايضاً كما برهن على ذلك يانغ Yang وفوستر (١٩٥٤) بتجارب تحاكي ما قام بها ماشوف ومعاونوه قبل ذلك بكثير ، على آحين مصل الحيل . ان انتفاخ ذرة آحين المصل في بيئة حامضة سريع وقلوب كما لو كانت في محلول البولة المركز . وهناك ما يحمل على الاعتقاد بان الوزن الذري لم يعان تبديلاً ما ، سواء في البيئة الحامضة او في محلول البولة خصوصاً اذا كان محلول الهولين مرققاً قليلاً وكان التعرض الى البيئة او محلول البولة في فترة قصيرة (ريجمان ١٩٥٥) .

آ - اوصاف العامة لبيئة ذرات آحين البيض وآمين المصل

من المعلومات المتوفرة حتى الآن يمكن ان تكون فكرة عامة عما تصف به ذرات آحين البيض وآمين المصل : ذرة آحين البيض قليلة الليونة . ومقاومة ذراتها الداخلية على العوامل الماسخة (كالبولة والقلويات والحوض) المفككة لالتفافات السلاسل في الحالة الطبيعية هذه المقاومة عظيمة في ذرة آحين البيض .

ومثى تقطعت اوصال الربط التي هي في البنية الطبيعية الاصلية تفككت للحال الى غير عودة . وان جسور (SH -) مرتبطات ولا يمكنها ان تتفاعل في الهولين الطبيعي . اما بعد الامساخ فتصبح قابلة للتفاعلات . ولم يمكن كشف أي اثر لاية مجموعة انتهائية آمينية أو فحمائية مما يحمل على الظن فقط ان تكون السلسلة الهضميدية في الذرة سلسلة مغلقة ، اذ لم يتم دليل حاسم على حقيقة ذلك حتى الآن .

اما ذرة آحين المصل البشري فانها اكثر ليونة . فبأقل صدمة خفيفة - بوجود محلول البولة المركز ، او الحموض ، او القلويات أيضاً على ما يظهر - تزداد ابعادها مما يسمح لذرات المذيب ان تنفذ بين الربط الهضميدية الملتفة في الذرة . ومن الدراسات التي اجريت - بواسطة الاشعة السينية على ذور من آحين المصل - نتج ما يحمل على الظن ان تكون السلاسل الهضميدية في الذرة ملتفة على شكل شبه حازوني - الفي (α) بالتمط الذي اقترحه باولي وقوره (١٩٥١) . أما في المحلول المائي فان السلاسل الهضميدية قد تكون اكثر انتفاخاً وعلى غير انتظام مما يقطع جسور الهدرجين (- NH.....CO -) التي تمسك الالتفافات الحزونية . وما انتفاخ ذرة آحين المصل في هذه المحلولات الا النتيجة الطبيعية لنفوذ ذرات البولة . وان ما يحدث ظاهراً في المحلولات المائية الحامضة أو القلوية ماهو الا نتيجة تدافع المجموعات المنشحنة حينئذ تكون الذرة حاملة شحنة واضحة مهمة وهو رأي يانغ - دوتي (١٩٥٧) . فاذا ما اعيدت الذرة الذائبة في الماء ، الى قرب نقطة تماثلها الكهربائي زال السبب الذي كان داعياً لاتساعها فعادت الذرة الى انتظام ذري قريب مما كانت عليه في الاصل في الحالة الطبيعية (لا الانتظام عينه تماماً) اذ لا بد أن يكون ذلك قد احدث فيها بعض تبدلات غير قلوية . والجدول التالي يلخص هذه الخواص والفروق (عن أدسال) :

الخواص	آحين البيض	آحين المصل
الوزن الذري	٤٣ - ٤٦ الف	٦٥٥ - ٦٩ الف
السلاسل الهضيمية / في ذرة واحدة	١ (حلقات مغلقة ؟)	١ (٣ - ٤ ممكن ؟)
مجموعات انتهائية بالآزوت / في ذرة واحدة	—	١ (حمض آسبارتي)
رابط S - S / في ذرة واحدة	٢	١٧
مجموعات HS / في ذرة واحدة	٥ (غير فعالة في الهيوئين الطبيعي)	١ (مركابالبوهين)
pH	١ - ١٢	٤١٥ - ١٠٠٥
فعالية مجموعات (OH) التيروزين	غير فعالة في الهيوئين الطبيعي (H) مرتبط فتصبح فجأة فعالة في pH = ١٢ - ١٣ بعد الامساخ (غير قلوب)	فعالة بسهولة في الهيوئين الطبيعي ($pK_{int} = ٩,٦$) في + ٢٥ تحمل على الرُبط H التي تتقطع بسهولة وقلوبة.
فعل البولة المركزية في الهيوئين (في القوة التدويرية الضوئية وفي اللزوجة الداخلية الصميمة)	لا يتبدل مباشر . يحدث تبدل بطيء ظاهراً غير قلوب، مع الزمن . تزداد سرعة التبدل بازدياد تركيز البولة. تبدلات ثانوية (تهلم) تمتنع بوجود كواشف المجموعات (HS-)	تبدل مباشر قلوب . تحدث أيضاً تبدلات بطيئة غير قلوب، تمتنع قسماً بكواشف المجموعات (HS-) . انتفاخ متشابه (*) في الذرة .
فعل pH حامضة في الهيوئين	تبدل خفيف فيما دون pH = ٢ وإذا حدث امساخ فهو غير قلوب	تزداد بسرعة القوة التدويرية واللزوجة في pH = (٤) و (٢) . لانتقص في الوزن الذري مطلقاً . تبدل عظيم، يعود بوضوح بعودة pH = ٥ - ٦

متشابه (اي متشابه الجهات) isotrope (*)

ب — فواصى آحين المصل الاصمائية

آحين المصل هو العامل الرئيس لضغط تحال الهيمولى الدموية ولصيانة حجم الدم الجائل . لقد خُص بهذه الوظيفة بوزنه الذري المنخفض نسبةً واكن بحيث يمنع مروره الى النسيج من الاوعية الدقاق . نقطة تماثله الكهرباوي حامضة نسبةً وشحنه القوية الواضحة نحو الاعتدال تجعله قوي التحال يسهم في حادثة دونان (effet Donnan) . من هذا ينتج ان ادخال غرام واحد من آحين المصل الى الهيمولى الدموية الاصلية يستدعي احتباس (٢٠ سم . م تقريباً) من الماء في داخل الاوعية الدموية . وهي حادثة تسكاد تكون مستقلة عن الليونة المفترضة لآحين المصل .

ان لآحين المصل خاصة تثبيت شوارد مختلفة الانواع تثبيتاً قلوباً ، وعقاقير وأصباغ ، وذرات عضوية شتى ، فهو بذلك يقوم بعمل ناقل لعدد وافر من المواد المفيدة للبدن الحي وقد تكون مواد - وقاء (tampon) تلقاء مواد اخرى ضارة . ومن المحتمل جداً ان يكون آحين المصل بلدانة ذوته وسهولة تكيفها الفراغي ذا علاقة وثيقة بقدرته على تثبيت هذه المواد العديدة ، والتي يظهر انها لا تلتصق على سطحه التصاقاً بسيطاً ، بل قد تنفذ الى صميم الذرة وتدخل في نوع من الاعشاش المنفتحة لقبولها .



الفصل العاشر

امساخ الهيوليات وخسف النوعية (*)

خسف النوعية من الهيولى الدموية هو العمل على مايفقدها انسجام بنيتها الاصلية من حيث نوعية هيولياتها وازالة خواصها المولدة للضد التي كانت عليها في الاصل ازالةً كاملة ما أمكن وذلك بفطر عقودالربط الداخلية في الذرات لتفقد انتظامها الطبيعي . واقترح لهذه الغاية كثير من العوامل الكيميائية والفيزيائية وانتهت الدراسات والتجارب عند الاتفاق على استعمال الفورمول مع الحرارة لجودة النتائج وموافقته الغاية في السيريات والمداواة .

أول من أبدى فكرة خسف النوعية من الهيوليات الحيوانية لتصلح بعد ذلك للاستعمال سريريا ، ثلاثة من الاحيائيين قاموا بالتجارب في ثلاث مدن مختلفة دون ان يعلم أحد منهم مايفعله الآخر (١٩٤٣) ؛ وبحث كل منهم بطريقته الخاصة ، الوسائل التي تحقق الغرض المطلوب بعوامل خاسفة النوعية .

فأما الاحيائي نوارث Neurath ومعاونوه في الولايات المتحدة فاستعملوا الغوانيدين والبوله فلم يتوصلوا الى نتيجة مرضية . وأما ادواردس Edwards في بريطانيا ، وماسونس Massons في اسبانية فبدراستها خسف التأق (**) أو اللاصيانة كشفا التأثير الحسن للفورمول والحرارة . وقام ماسونس في برشلونة

(*) despécification

(**) désanaphylactisation

يستعمل هذه الهيولى الفورمولية المخسوفة النوعية بدلاً من الهيولى البشرية وبلغ ما استعمل منها تسريباً (infiltration) للانسان بدون ادنى عارض (١٧ الف لتر) لغاية عام ١٩٥٤ .

وفي فرنسا قام الباحثون آردي Ardry - كورتوا Courtois ، ستورك Storck ومعاونوهم (١٩٥٤) بدراسات وتجارب لمعرفة آلية خسف النوعية في الهيولينات الممسوخة الناتجة عن تأثير الفورمول والحرارة ، فحصلوا على نتائج أعانت على فهم هذه الآلية بوضوح . استعمل هؤلاء الباحثون هيولى البقر لتقارب تركيبها من تركيب هيولى الانسان من حيث مبلغ الهيولينات العامة ولتساوي وزنيها الذري (٦٩ الف) ولقلة تحسس الانسان على الهيولينات البقرية منه على هيولينات الخيل . ويحصل على هذه الهيولى بجمع دم البقر على محلول ليمونات مثلية الصوديوم نسبته ٣ غ / لتر ويستعمل منه ٢٠٠ سم.م لكل لتر من دم البقر وللحال يعرض على النبذان لفصل الهيولى .

ففي حرارة المخبر و $pH = ٧,٣$ يضاف الفورمول بتركيز متزايد فيشاهد للحال زوال لون ضئيل مع انخفاض في درجة pH يقرب من ٠,٥ وحدة . ثم بعد مدة من التماس (٢ - ٣ ساعات) وحينما يبلغ التركيز من غاز الفورمول ٦ غ / لتر فأكثر تتكون هلامة نكوس أي قابلة الذوبان بعد ذلك tixotrope . وللحرارة تأثير واضح في هذا التحول :

من ٠ - ٥٦ زوال لون الهيولى (ضئيل) .

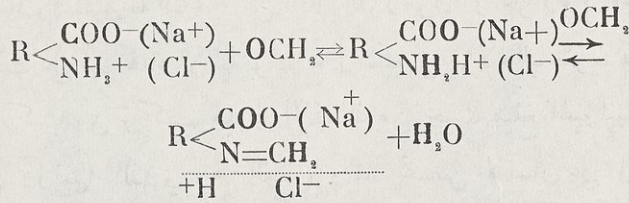
٥٦ - ٨٠ ظهور عكر قليلا او كثيراً .

٨٠ - ١٠٠ ظهور عكر واضح جداً .

وفي حرارة + ١٠٠ بعد الفرملة يختفي ١٧٪ من المجموعات المولدة للبولة المضاعفة (biurétogène) مما يدل على انفعال الرباط الهضميدي . اما ($-OH$)

الفنولي في التيروزين فلا يعاني أي تبدل . واما الرباط (—S—S—) فينفتح مما يبرهن على امساخ الهوليونات (*) .

فالفورمول مع الحرارة يعمل على تطويق المجموعات الآمينية بحيث يمنع تكوّن جسور ملحية بين الذرات ، تلك الجسور التي تستدعي التبخّر . ان تثبيت الفورمول يخضع لقانون فعل الكتلة ، والتفاعل يجري وفقاً لما يلي :



وذلك بتوازن انتقال الشحنات : $\text{NH}_3^+ = \text{NH}_2 + \text{H}^+$. وعلى هذا فتأثير الفورمول مضاعف : احداث التمثيل في كل درجات الحرارة وتكوين جسور تمهيلية فيما فوق + ٣٧ حينما يتزلزل بناء الهولين بالاهتزازات الحرارية .

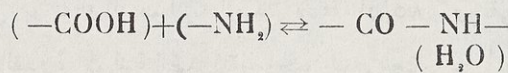
ومن دراسات لوازور Loiseleur (١٩٥٥) تبين ان مسخ الهولي بالحرارة يصحبه تحول في مكوناتها الهولييدية وتحول في الصورة الاستشرادية ايضاً . وتأييد كذلك تأثير الحرارة والفورمول معاً ، في الحيلولة دون اتحاد المجموعات الحمضية بالمجموعات الاساسية ، وان تحول كل من المجموعتين ليس متوازياً ، وان الهولي المجردة عن متحلّكباتها بالتحال ، تتحول فيها كلتاه المجموعتين الحمضية والاساسية تحولاً واحداً وتتشابح فيما بينهما مما أيد لزوم وجود المتحلّكبات في البيئة لاتحاد الفورمول بالمجموعات الآمينية .

يتم هذا التحول على المراحل التالية :

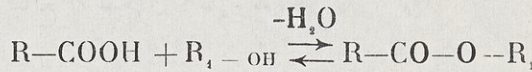
(*) بتأثير الحرارة لوحدها بين ٥٠ - ٥٢,٥ من الحرارة يتحول من المجموعات الحمضية مقدار ٠,٢٨٦٧٤ / ومن المجموعات الاساسية مقدار ٠,٢٦٥ / ونختفي المئمة .

- ١ - بإضافة الفورمول حتى في الدرجة العادية من الحرارة يحدث هبوط شديد في المجموعات الأساسية ناجماً من تحولها الى مجموعات متيلينية .
- ٢ - مشعر المجموعات الحمضية يبقى ثابتاً كما هو في خلال التسخين .
- ٣ - حتى الدرجة + ٥٣ تنشيط الحرارة تأثير الفورمول ويحدث من جراء ذلك نقص في المجموعات الأساسية . اما بين ٥٥ - ٧٥ فتدخل الحلمة وينتج عنها ظهور المجموعات الأساسية من جديد . وبين ٧٥ - ٩٥ يعود تأثير الفورمول من جديد فيقل عدد المجموعات الأساسية .

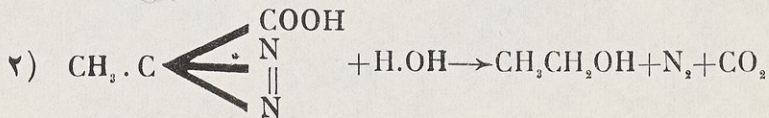
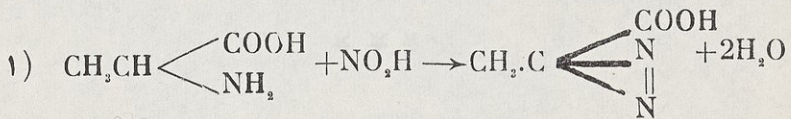
على هذا فالعوامل الماسخة للهوليئات تعمل على تغيير في عدد المجموعات الوظيفية فيها ، قد تنجم عن تفاعلات تكاثف وحلمة على النحو التالي :



- تأثير الديأزة (ديازوتاسيون) . - بالديأزة يتدخل تفاعلان متزامنان :
- (١) تفاعل تكاثف (٢) تفاعل خسفة المحصول المدياز .
- فبتفاعل التكاثف يحدث نقص واضح في المجموعات الحرة ناجماً من الموائيل
- (-OH) :



وبتفاعل الخسفة ينطلق CO_2 و N_2 ويتكون الاتانول بمقدار قابل للمعايرة :



ان التسخين بعد الديأزة يخرب ٨٨٪ من المجموعات الحمضية كما تبين من الدراسات التي اجريت حول خسف النوعية .

. ان الاحيائيين والكيميائيين قاموا بدراساتهم وتجاربهم العديدة حول خسف نوعية المصل الدموي وامساخه ، تخلصاً من مولدية الضد ليستطاع استعمال مصل من منشأ حيواني - ومثلاً مصل بقري - بدلاً من مصل بشري .

والرأي السائد اليوم ان مولدية الضد حاصلة من انسجام عدد محدود من المجموعات الوظيفية الحرة - حمضية او أساسية - في الذرة انسجاماً فراغياً على وضع خاص . ومن هذا الرأي ينتج ان التخلص من مولدية الضد هذه - اي خسف النوعية - تستوجب ازالة هذه المجموعات الحمضية والاساسية ازالة تامة . ولم يمكن حتى الآن ازالة مولدية الضد الا بمقدار ٨٥٪ ويبقى الهيو ليد المعقد محتفظاً ببعض القدرة المولدة للضد لتلقاء الحيوان . نعم ان المصل الذي جعل عرضة لهذه التفاعلات الحاسفة قد خسر نوعيته الأصلية - إن لم يكن فقد هالبتة - ولكن المعقد الهيو ليدي الجديد يبقى محتفظاً بعدد من المجموعات المتفككة بحيث يتصف معها بقوة مولدة للضد واضحة .

أما التخلص التام من المجموعات المتفككة فيفضي الى الترسب مما يجعل المحصول غير صالح للاستعمال ، سريرياً .

الخلاصة

من الفصول التي سبق عرضها بايجاز تتجلى الجهود التي يبذلها العلماء الافذاذ الباحثون لكشف النقاب عن الاسرار التي تكتنف بنية الهياليات . ومع كل هذا لاتزال هنالك مسائل غامضة تتعلق بهذا الموضوع معروضة للدرس والبحث والتمحيص . ولايسع المنصف الا الاعتراف بان المعلومات عن الهياليات في اليوم الحاضر قد ازدادت عما كانت عليه قبل ٣٠ سنة بل ١٠ سنوات . وهذا مايجعل الامل وطيداً - بمتابعة الدراسات والتجارب القائمة على قدم وساق - ان يتوصل في الغد عاجلاً أو آجلاً الى مايجلّس حقيقة الذرة الهيولية العجيبة فيروي الغلة ويشفي العلة .
وان غداً لناظره قريب .

بعض مصادر يفيد الرجوع اليها للاستزادة

- Benesch & R.Benesch (1955) J.Am.Chem.Soc.77,5877
Corey, Pauling (1953),—Proc. Roy.Soc. (London) B 141,10
Cristol. — Chim. Biol. médicale
Edsall. — Aspects actuels de la biochimie des acides aminés et
des protéines (1958)
Kirk - Othmer. — Encyclopedia of Chem.Technology t 11.
Miller (1955). — J.Am. Chem. Soc. 77 , 2351
Polonowski — Biochimie générale (1959)
Scatchard, Coleman, Shen (1957)—J.Am. Chem.Soc.79,12.
Yang, Foster (1954) — Id. 76, 1588.
Bull. Soc. Chim Biol.(1955) t 36, p. 1053
» » » » (1955) t 37,p.601
» » » » (1957) t 39, p .279
» » » » (1958) t 40 , p .11
Annals de l'Institut Pasteur (1955) .
Amino - acides,peptides,proééines. — Cahiers 1-5,Collection
Maurice Vigneron A.E.C (Société Chim.Org.& Biol.)



LIBRARY
OF
PRINCETON UNIVERSITY

Princeton University Library



32101 074067693

(NEC)
QC173
.K393
1961