كيمياء النبات (Phytochemistry).

هو علم دراسة المركبات المفصولة من النبات ويستخدم هذا المصطلح لوصف عدد كبير من المنتجات الثانوية و الأولية وغالبية هذه المركبات تقوم بوظيفة الحماية للنبات من الأمراض أو الحشرات وللإنسان من العيد من الأمراض . و تستخدم كيمياء النبات بصوره واسعة في التداوى بالأعشاب لدراسة خواص هذه النباتات وقياس مدى جودتها عن طريق تحديد المجموعات الكيميائية الموجودة بها ومقارنتها بالثوابت العالمية.

المنتجات الطبيعية:

لدارس المنتجات الطبيعية نقاط معينه يجب أن يلم به:

١. كيفية الحصول على المنتج الطبيعي واستخلاصه وفصل مكوناته عن بعضها البعض.
٢. التعرف على التركيب البنائي لهذه المركبات بطرق مختلفة (فيزيائية، طيفيه، كيميائيه).
٣. التعرف على الطرق التي تتم بها تكوين هذه المركبات دخل المصدر الطبيعي وهى ما تعرف بالاصطناع الحيوي (Biosynthesis) .

أولا : الحصول على المنتج واستخلاصه وفصله:

يمكن الحصول على المنتج الطبيعي كما ذكرنا من مصادر عديدة ثم يستخلص من هذا المصدر بطرق مختلفة تبعا لنوع المنتج الذي نود الحصول عليه كالتالي:

أ - إذا كان المنتج المراد الحصول عليه زيوت طياره فنستخدم لذلك التقطير بواسطة أجهزة التقطير.

ب - أما إذا أردنا الحصول على المجموعات الكيميائية الأخرى فيكون ذلك بواسطة النقع أو التسخين في المذيبات العضوية المختلفة .

ج - بعد الحصول على المنتج يتم فصله باستخدام طرق الفصل المتعددة مثل الطبقة الرقيقة (TLC, PC) و الكروماتوجرافى العامودية (CC) كروماتوجرافيا السائل والغاز (HPLC & GLC) .

ثانيا : التعرف على التركيب البنائي:

يتم التعرف على التركيب البنائي للمركبات المفصولة باستخدام طرق مختلفة مثل:

١) الطرق الفيزيائية وذلك بتعيين درجة لانصهار، الغليان، الذائبيه، الرائحة و الفعالية الضوئية.

٢) الطرق الكيميائية وتتم عن طريق إجراء تفاعلات تحدد هوية المجموعات الفعالة الموجودة في المركب وهذه التفاعلات تكون عن طريق تحضير مشتق للمركب أو تكسير المنتج الطبيعي إلى مركبات صغيره يمكن التعرف عليها أو تحضير المركب نفسه في المختبر ومقارنته بالمنتج الطبيعي.

٣) الطرف الطيفية وهى الأكثر شيوعا في الاستخدام وتشمل :

أ) الاشعه الفوق بنفسجية (UV): وتستخدم في تحديد المركبات التي تحتوي على مجموعات فعالة بها إلكترونات حرة أو روابط مضاعفة في حالة تناوب عن طريق قياس هذه الأطياف.

ب) الأشعة تحت الحمراء(IR): يمكن بواسطتها جمع المعلومات الكثيرة من حيث نوع المجموعة الفعالة حسب نوعها.

ج) أطياف الطنين النووي المغناطيسي (NMR): يعطي امتصاص البروتونات (^{1}H) أو الكربون 13 (^{13}C) تصور حقيقي للتركيب البنائي للمركب.

د) أطياف الكتلة (Mass): والتي تعتبر من الطرق الجيدة التي تقدم معلومات كثيرة عن بنية المركبات من حيث تقدير الأوزان الجزيئية بصورة دقيقة.

أهم المجاميع في المنتجات الطبيعية:

1- الزيوت الطيارة:

تكون الزيوت الطيارة أهم العناصر المسئولة عن الرائحة في النباتات لأنها تتطاير بسهولة عند درجة حرارة الغرفة. لذا يمكن تسميتها بالزيوت الطيارة أو الزيوت الإيثيرية أو الزيوت الأساسية. تنتشر الزيوت الطيارة في العديد من النباتات وبعض الحيوانات كزيت كبد الحوت وفأر المسك وحوت العنبر.

بعض العلماء اعتبروا الزيوت الطيارة هي نواتج إخراج في النباتات والحيوان. ولكن هذا لم يمنع من وجود العديد من الفائدة الطبية لهذه الزيوت كطاردة للرياح ومسكنة للمغص ومضادة للبكتريا وطاردة للديدان.

طرق الحصول على الزيوت الطيارة:

يتم الحصول على الزيوت الطيارة من النباتات بعدة طرق هي:

1- التقطير بالماء أو البخار. 2 - الاستخلاص بالمذيبات.

3- التشريح أو الضغط. 4 - التحلل الإنزيمي.

١) التقطير Distillation :

أ. التقطير بالماء ويستخدم لكل من النباتات الجافة أو التي لا تتأثر بالغليان مثل زيت التربنين.

ب. التقطير بالماء والبخار ويستخدم لكل من النبات الجاف أو الطازج الذي يتأثر بالغليان وفيه يتم تقطيع النبات وتغطيته بالماء (بطبقة رقيقة) ويمرر عليه بخار الماء.

٢) الاستخلاص بالمذيبات:

تستخدم هذه الطريقة للمركبات التي تفسد من تأثير البخار وهذه الطريقة تستخدم لزيت الياسمين والبنفسج وغيرهما ويستخدم في هذه الطريقة.

أ. مذيبات متطايرة كالبنزين والهكسان. ب. مذيبات غير متطايرة مثل زيت الزيتون.

أ. الاستخلاص بالمذيبات المتطايرة:

يتم فيها نقع النبات في المذيب أو الاستخلاص بجهاز الاستخلاص (Soxhlet) ويتم تبخير المذيب الذي يحتوي على الزيت تحت ضغط وحرارة منخفضة.

ب. الاستخلاص بالمذيبات غير المتطايرة:

وتستخدم هذه الطريقة لاستخلاص العطور الراقية والغالية حيث تتم بطريقتين:

1- يسخن دهن البقر ويدهن به طرفي لوح زجاجي ويوضع داخل صندوق خشبي ويغطى طرف اللوح بالزهور ويترك لمدة 24 ساعة ثم يتم تغيير الزهور بأخرى جديدة ويكرر ذلك لبضعة أسابيع حتى يتم تشبع الدهن بالزيت العطري. ثم يزال الدهن ويستخلص بالكحول النقي. ويبرد الكحول ويرشح ويركز للحصول على الزيت.

2- تعرض الزهور لتيار دافئ يمر على الدهن السائل فيتعلق الزيت به ثم يتم الحصول على الزيت بالكحول النقي ما سبق.

٣) التشريح أو الضغط

تستخدم لزيوت الفواكه (البرتقال والليمون) وتتم بطريقتين:

أ. تقطع الفاكهة نصفين ويزال الجزء الداخلي منها وتقلب ويضغط عليها فتخرج الزيوت من الغدد الموجودة بها ويجمع الزيت باسفنجة. وتعرف هذه الطريقة بطريقة الاسفنجة.

ب. ويستخدم في هذه الطريقة قمع به نتوءات ويوضع فيه الجزء الخارجي للفاكهة ويحرك حتى يخرج الزيت.

٤) التحلل الإنزيمي:

تستخدم هذه الطريقة في بعض الزيوت المرتبطة بالسكريات وبالتالي لا تستطيع الحصول عليها إلا باستخدام الإنزيمات كما في زيت اللوز المر والبلاك ماسترد.

2- التربينات أو الهيدروكربونات:

تعريفها: هي مركبات هيدروكربونية اشتق اسمها من التربينين وهو ما يطلق على أكثر جزء متطاير من الزيوت الطيارة والذي يوجد فيه الهيدروكربونات التي تملك الصيغة $C_{10}H_{16}$ وتسمى (التربينات الحقيقية).

تعد أهم مكونات الزيوت الطيارة واهم العناصر المسئولة عن الرائحة في النباتات.

السيترويدات (Steroides):

السيترويدات نوع من أنواع التربينات الثلاثية. لها نفس عدد الحلقات ونفس الاصطناع الحيوي ولكن توضع السيترويدات في مجموعة منفصلة لأهميتها من الناحية الكيميائية والبيولوجية والطبية .

3- القلويدات:

مجموعة من المركبات العضوية تحتوي على C, H, O, N وعادة تستخلص من النباتات والاسم مشتق من تشبهها بالقلويد وبالرغم من ذلك فبعض القلويدات ليس لديها خاصية قلويدية ولهذه المجموعة العديد من الفوائد الطبية مثل إرخاء العضلات، مسكن للألم، مخدر موضعي، علاج القئ.

وظيفة القلويدات في النبات ليست مفهومة بعد وقد اقترح بعض العلماء أنها نواتج إخراج (نواتج أيض). لكن لوحظ في بعض النباتات أن نسبة القلويدات تزداد قبل تكوين البذور مباشرة وبعد ذلك تنخفض وهو ما يدعو إلى الاعتقاد بأن القلويدات ربما تلعب دوراً في نمو البذور أو أنها تحمي النبات من بعض الحشرات.

الخواص الفيزيائية للقلويدات:

١) أوزانها الجزيئية 100 – 900 .
٢) الأنواع التي لا توجد بها ذرة أكسجين يكونون عادة سوائل في درجات الحرارة العادية (نيكوتين، سبارتين، كونين).
٣) الأنواع التي بها ذرة أكسجين تكون على شكل متبلور (بربرين).
٤) غالبية القلويدات نشطة باستثناء مجموعة البيورين.Purine .
٥) القاعدية فيها تعتمد على وجود الزوجين من الإلكترونات الحرة على ذرة النيتروجين وعلى نوع الـ heterocyclic والـ substituents .
٦) تذوب في الماء والمذيبات العضوية.
٧) تترسب ببعض العوامل المساعدة مثل. Marme's, Kraur wagnar's, Mayer's

طريقة الاستخلاص:

تعتمد طريقة الاستخلاص على قدرة القلويدات على تكوين أملاح مع الأحماض المعدنية (H_2SO_4, HCl) أو مع الأحماض العضوية (Sulfamates, Tartrates) وهو ما يسمى Acid-base extraction .

١) طحن النبات بعد تجفيفه واستخلاصه بالكحول أو داي كلوروميثان بالتسخين أو النقع لمدة معينة (تبعاً لكمية النبات).

٢) يصفى النبات على ورقة ترشيح ويركز تحت ضغط منخفض حتى يتم التخلص نهائياً من المذيب العضوي ونحصل على خلاصة زيتية أو صلبة.

٣) تذاب الخلاصة المتبقية في كمية من محلول مخفف من H_2SO_4 أو HCL وتوضع في قمع فصل.

٤) يضاف إليهما كمية مناسبة من الكلوروفورم وترج جيداً ثم تترك حتى تفصل إلى طبقتين.

٥) تفصل الطبقة المائية من طبقة الكلوروفورم وتكرر لعمليه ثلاث مرات .

٦) تجمع كبقات الكلوروفورم وتترك جانبا ثم يضاف للطبقة المائية كميه من الامونيا حتى تصبح قاعدية (يكشف عنها بورق عباد الشمس).

٧) يتم رج الطبقة المائية بنفس الطريقة السابقة للحصول على القلويدات ويتم تجميع طبقات الكلوروفورم وتمرر على خلات الصوديوم اللامائيه لنزع الماء منها.

٨) تركز الخلاصة الكلووفورميه وتترك جانبا لفصلها إلى مركبات منفصلة.

فصل وتنقية القلويدات:

يتم التعرف على القلويدات (عدد المركبات الموجودة في المستخلص) بكروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة باستخدام السيلكا جل (TLC silica gel) أو الورقة(PC) ويكشف عنها بالرش باستخدام كاشف دراجندورف .ثم نستخدم العمود الكروماتوجرافى ونعبئه بالسليكا جل(طور ثابت) ونضع عليه القلويدات ونمرر عليه مذيبات متدرجة القطبية (طور متحرك). قد لا يتم فصل المركبات بصوره نقيه من لعمود الأول لذا نحتاج إلى عدة أعمده متتالية لفصل المركبات المختلطة.

المخطط التالي يوضح عملية الاستخلاص.

الأجزاء النباتية تعامل بالكحول و ترشح و بالقطن

المستخلص الكحولي يبخر و المادة النباتية تهمل

يضاف إليه H_2SO_4 أو HCl

و من ثم يضاف الكلوروفورم

الطبقة المائية الحمضية تحتوي على أملاح القلويد. طبقة الكلوروفورم

يضاف إليها نشادر + كلوروفورم تحتوي على مركبات متعادلة

طبقة الكلوروفورم الطبقة المائية

تحتوي على القلويدات تحتوي على القلويدات الرباعية

التقسيم حسب الفائدة الطبية:

أ. مجموعة مسكنات الآلام مثل المورفين Moephenine.

ب. المجموعة المعالجة للأوعية الدموية مثل Ephediene, Ergonovine.

ج. مجموعة المسكنات الموضعية مثل الكوكايين Coaine.

د. مجموعة أدوية الهلوسة مثل Mescaline, Psilocybin, LSD.

يستخدم الأتروبين في توسيع حدقة العين أما الكوكايين فهو مخدر.

4- المركبات الفينولية:

تمثل هذه المركبات عددا كبيراً من المنتجات الطبيعية وتتميز بوجود حلقة بنزين واحدة على الأقل. بها على الأقل مجموعة هيدروكسيل واحدة أو ميثوكسيل أو مجموعات هيدروكربونات وهذه المركبات غالباً توجد مرتبطة بجزيئات أخرى وغالباً ما تكون سكريات بواسطة رابطة sulphate أو acetyl

تقسيم الفينولات:

يمكن تقسيم المركبات الفينولية وفقاً لعدد ذرات الكربون في الهيكل الأساسي كما هو موضح بالجدول التالي:

المجموعة	الهيكل الأصلي	عدد ذرات الكربون	المجموعة	الهيكل الأصلي	عدد ذرات الكربون
الفينولات البسيطة، البنزوكينونز	C_6	6	ستلبين ونثراكينون	$C_6 – C_2 – C_6$	14
الأحماض الفينولية	$C_6 – C_1$	7	فلافونويد وايزوفلافون	$C_6 – C_3 – C_6$	15
اسيتوفينون وفينيل اسيتك اسيد	$C_6 – C_2$	8	ليجنان	$(C_6 – C_3 –)n$	18
كومارينات وايزوكومرينت	$C_6 – C_3$	9	ثنائى الفلافونويد(باى)	$(C_6 – C_3 – C_6)2$	30
نفثوكينون	$C_6 – C_4$	10	تانينات مكثفه	$(C_6 – C_3 – C_6)n$	N
زانثون	$C_6 – C_1 – C_6$	13			

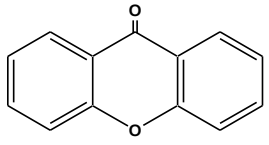
كيمياء المركبات الفينوليه:

١) تتوافر المركبات الفينوليه بصوره حرة أو مركبه أو على هيئة جليكوزيدات(أحادى،ثنائى ---الخ(

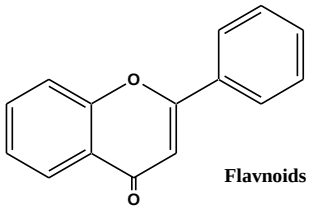
٢) تحتوى المركبات الفينوليه على أكثر من حلقه عطريه وتعتبر الأكثر تعقيدا و الأكثر انتشرا في الطبيعة

٣) أهم المركبات الفينوليه هي التي تحتوى على نواة إحدى المجموعات التالية :

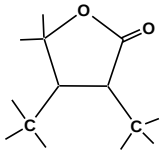
أ) الفلافونيدات ب) الكومارينات ج) الزانثونات د) الليجانينات ر) التانينات



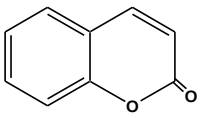
Xanthone



Flavnoids



Ligenoids



Coumarine

أ) الفلافونيدات

المركبات الفلافونيديه عديدة ولها العيد من الفوائد الطبية . الشكل الرئيسي لهذه المجموعة مشتق من خمسه عشر ذرة كربون (C 15). وتتميز أفراد هذه المجموعة عن غيرها من المركبات الفينوليه بوجود العديد من مجموعات الهيدروكسيل على النواة الأصليق (البيران) . وتصنف هذه المجموعة على أنها بنز جاما بيرون.

خصائص الفلافونيدات:

١) لها ألوان عديدة وتسمى الملونات Pigments)) وهى المسئولة عن اللون في النباتات. وبعضها عديم اللون.

٢) تختلف أفراد هذه المجموعة عن بعضها البعض تبعا لعدد مجموعات الكربوكسيل والميثيل الموجودة على الحلقات المكونة لهذه المركبات.

٣) مركبات هذه المجموعة لها خاصية حمضيه ضعيفة وبالتالي تذوب في القواعد و الميثانول.

فصل وتنقية الفلافونيدات:

يتم استخلاص الفلافونيدات بالكحول الميثيلى ويركز وتفصل باستخدام طرق الفصل المختلفة على سيليكا أو سيليولوز أو بولى اميد.

الكشف عن الفلافونيدات:

أ) الكشف اللوني:

١. جميع الفلافونيدات تعطى لون بني تحت جهاز الاشعه الفوق بنفسجية (UV) يتغير للأصفر إذا رش بحمض الهيدروكلوريك HCl

٢. المحلول الكحولي لفلافانول Flavanol والفلافانون (Flavanone إذا أضيف له مجنيزيوم وحمض الهيدروكلوريك يعطى لون احمر.

٣. المحلول الكحولي للشالكونات فقط يعطى لون احمر أو بنفسجي عندما يضاف إليه انتيمونى بنتاكلوريد ($SbCl_4$).

ب) الكشف الطيفي:

١. مطياف الكتلة: حيث يعطى كل مركب قيمة التشظى للكتلة الكلية وأجزاء أخرى منه تبعا لكيفية تكوينه.

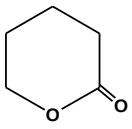
٢. الرنين المغناطيسي للبروتون (^1H NMR) والكربون13 (^{13}C NMR): حيث توجد لكل بروتون وكربون مكانا خاصا تبعا لمكانها والمجموعات المجاورة لها.

٣. الاشعه الفوق بنفسجية (UV): الاشعه الفوق بنفسجية للفلافونيدات ميزه مهمة هي أنها تعطى إزاحات مختلفة تحت الاشعه الفوق بنفسجية إذا أضيف إليها بعض العوامل المساعدة .

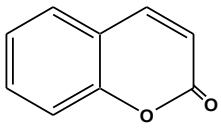
ب) الكومارينات Coummarins :

هذه المركبات من مشتقات بنز ألفا بيرون وفينيل اكريلك ولها استخدام طبي كمضادات للتجلط ويمكن أن نقول عنها أنها لاكتونات السنامك اسيد

وتوجد الكومارينات على شكل حر أو مرتبط بسكر من خلال رابطه اكسيجينيه أو كربونيه



2-pyrone



Coumarine

الكشف عن الكومارينات

1) تعطى الكومارينات لون فسفوري مميز تحت جهاز الاشعه الفوق بنفسجية وهذا اللون يزيد تركيزه بإضافة القاعدة و يختفي بالحامض

2) تتميز الكومارينات بحزمه طيفيه عند 320 نانوميتر

3) تعطى في IR حزمه عند 1725 لمجموعة الكربونيل

4) في جهاز الرنين المغناطيسي للبروتون تعطى حزمتان كل منهما مزدوجة عند 6.1-6.4 والثانية 7.5-7.9

استخلاص الكومارينات

يمكن استخلاصها بطريقتين:

1- النقع أو الغليان في الكحول ثم تبخيره

2- التسامي حيث للكومارينات خاصية التسامي إذا وجدت حرة

د) الانثراكينون والانثراسينAnthracene

هي مجموعه من المركبات الطبيعية توجد بها مجموعة هيدروكسيل أو مجموعة ميثوكسيل وهناك مجموعه قليله منها تحمل مجموعة ايزوبروبين . توجد هذه المجموعة بصوره حرة أو مرتبطة بسكر ، وتنتشر في بعض النباتات مثل الصبار

1) الانثراكينون Anthraquinone:

هي مركبات ثلاثية الحلقة لها خاصية اختزال ضعيفة تنتشر في الطبيعة في العيد من النباتات وهى ما تعطى العديد منها الألوان الخاصة بها . كما أنها تعتبر مواد أوليه لتحضير العديد من المركبات التي تستخدم كمليناتمشتقات الانثراكينون دائما برتقالي اللون أو حمراء

الكشف الكيميائي عنها:

1- بواسطة كاشف بورنت ريجر وفيه نستخلص النبات بالايثر ثم نرشحه ونضيف للراشح محلول الامونيا فيعطى لون زهري محمر

2- التسامى حيث تستطيع هذه المركبات التبخر عند درجات 160-180 لتعطى بلورت أو نقاط من الانثراكينون

ى) التانينات Tannins:

هي عبارة عن مجموعه من المركبات الفينوليه العديدة لها خاصية دباغة الجلود

وتتكون من مجموعات عديدة من الهيدروكسيل والكربوكسيل

تكون معقد قوى مع البروتينات ومركبات أخرى

الصابونينات Saponins :

هي مركبات جليكوزيديه سامه للكائنات باردة الدم تتميز بالتالي:

- تكون رغوه مع الماء عند رجها معه
- تكسر كريات الدم الحمراء
- عند تحللها تعطى جزيء حر يسمى سابوجنن Sapogenin

استخلاصها:

تستخلص بالماء الدافئ أو الكحول (90%) ويركز الكحول ثم ترسب منه الصابونينات

- بالايثر (وهى الصابونينات المتعادلة)
- ترسب بلَسيتات الرصاص Led acetate (النوع الحامضى من الصابونينات)
- ترسب بلَسيتات الرصاص الحامضيه basic Led acetate (النوع القاعدي من الصابونينات)