الفينولات
Phenols

اعداد

د. رباب العماوي

المراجع

كيمياء النباتات الطبيه . ا. د. مقبول احمد مقبول ١٩٩٥ .

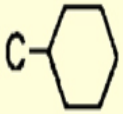
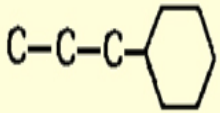
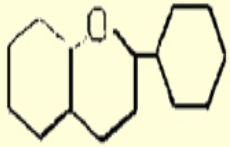
النبات الاقتصادي ا. د. يوسف عبد العزيز الحسانين ٢٠٠٩

http://www.smsec.com/ar/encyc/2/phenols/phenols.htm

الفينولات ثانى مجموعة من المشتقات الثانوية للنبات وهى مواد تحمل فى تركيبها الأيدروكسيل على حلقة البنزين العطرية

معظم تلك الفينولات السابقة الذكر لاتوجد حرة داخل خلايا النبات بل توجد مرتبطة فى صورة جلوكسيد او فى صورة استرسكرى حيث تودع فى الفجوات العصارية للخلايا وتنفرد حين الحاجة اليها .

والشكل التالى يلخص اهم مجموعات الفينولات وهياكلها الكربونية وفيها نرى ان الفينولات تنقسم الى :

C-Skeleton	Group	examples
	الفينولات البسيطه	هيدروكينون
	الأحماض الكروكسيلية الفينولية	حمض هيدروكسيبنزويك
	مجموعة الفينيل بروبان	حمض السيناميك كحول السيناميك الكيومارين اللجنين Lignin
	مشتقات الفلافونات	Flavanones الفلافونات Flavones Flavonols الانثوسيانات Anthocyanidins

١- تحتوى على حلقة بنزين مرتبطة بواحد أو أكثر من مجموعات الأيدروكسيل.

٢- تتكون من حلقة بنزين مرتبطة بمجموعة الكربوكسيل الحامضية وكذلك واحد أو أكثر من مجموعات الأيدروكسيل أيضا مجموعات آخرى مثل مجموعة الميثيل .

٣- يتكون هيكلها الكربونى من الحلقة بالأضافة الى سلسلة جانبية من ثلاث ذرات كربون . وهذة المجموعة تضمن أهم الفينولات داخل النبات

٤- مجموعة تضم مشتقات الفلافونات والتى تتميز بالهيكل الكربونى للفلافون والتى تتكون من ثلاث حلقات بنزين B,A اما الحلقة الوسطية فتحتوى على الأكسجين وتشمل

التمثيل الحيوى للفينولات: phenols Biosynthesis

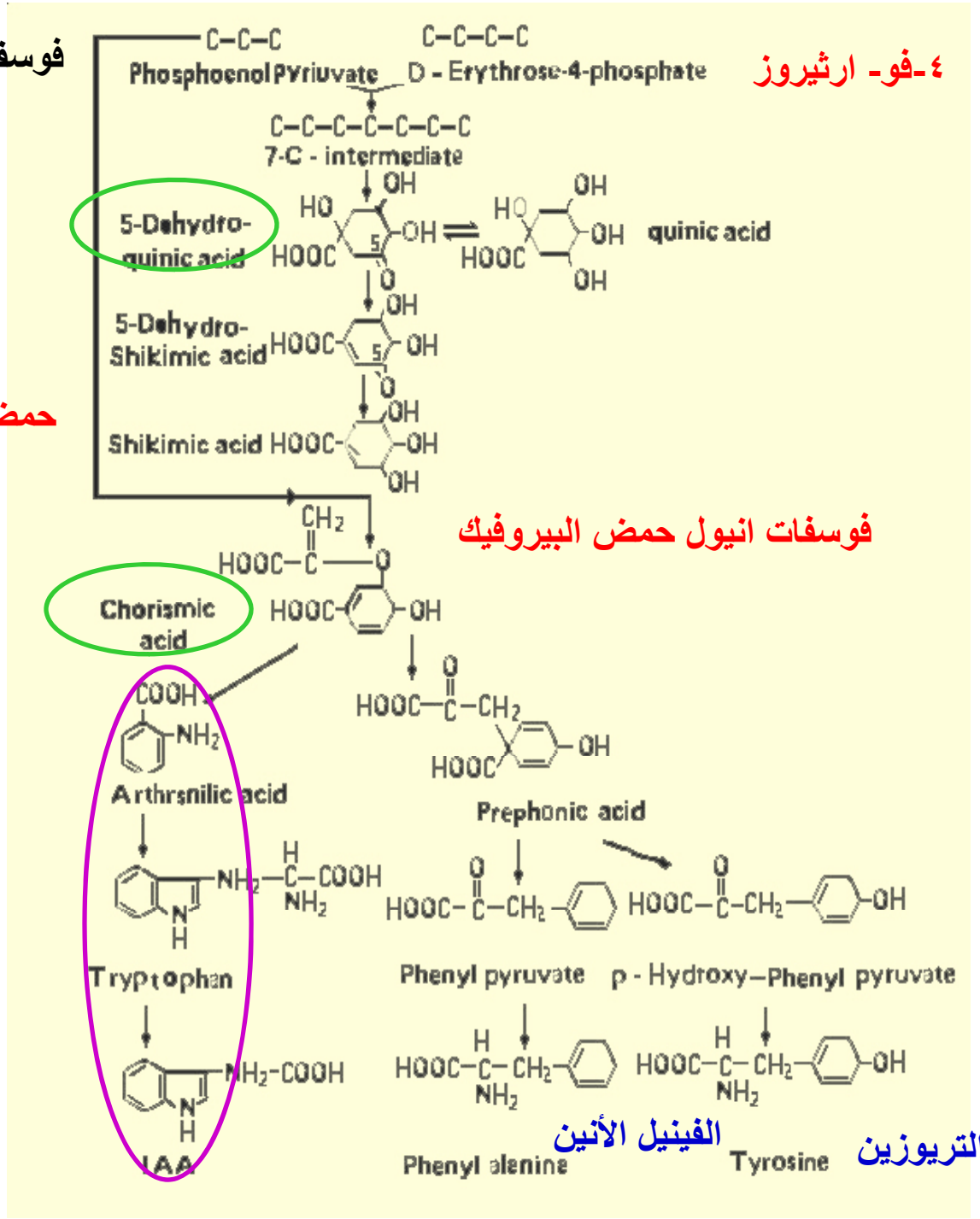
يوجد عدة مسالك لتكوين النظام الحلقى Aromatic system داخل النباتات الراقية .
ولكن اهم تلك المسالك هى:

١- مسلك حمض الشيكميك The shikimic acid pathway
٢- مسلك الأستيل مالونيت The Acetate malonate pathway

أولاً : مسلك حمض الشيكميك: The shikimic acid pathway

هذا المسلك فى تكوين حمض الشيكميك وكذلك خطواتة الوسطية ذات أهمية كبيرة للنبات ليست لدورها فى انتاج الفينولات فحسب بل فى بناء الأحماض الأمينية الأروميتية مثل الفينيل الانين، تيروزين والتريتوفان.

فوسفات انيول حمض البيروفيك



يبدأ بناء حمض الشيكميك بفوسفات انيول حمض البيروفيك والذى يتكون فى نهاية عملية الجلكزة glycolysisوكذلك يبدأ بالسكر الرباعى ٤-فو- ارثيروز والذى يتكون خلال دورة البنتوزات pentose cycle حيث يرتبطان معا لتكوين مركب وسطى ذو سبع ذرات كربون والذى ما يلبث حتى يتحلق إلى مركب ٥- dehydroquinic acid و الذى يتحول جزء منه إلى حمض quinic acidبعد اختزالة . ثم ياخذ التفاعل فى هذا المسلك طريقة حتى يتكون حمض الشيكميك

ثم يضاف إلى حمض الشيكميك السابقة بناءه جزىءآخر من فوسفو اينول حمض البيروفيك فى عدة خطوات ليتم تكوين chorismic acidوالذى عنده نصل فى هذا المساك الى مفترق طرق حيث ان التفاعلات تأخذ طريقان أحدهما يقود الى تكوين حمض Anthranilic acid ثم التربتوفان والذى يخلق منة الاوكسين اندول اسيتك اسيد المعروف IAA. اما الطريق الأخر فيؤدى الى تكوين حمض prephonic acid وعنده يأخذ التفاعل مرة اخرى طريقان اما ان يكون الفينيل بيروفات ثم الحمض الأمينى الفينيل الأنين او يتكون هيدروكسى فينيل بيروفات ثم الحمض الأمينى التريوزين

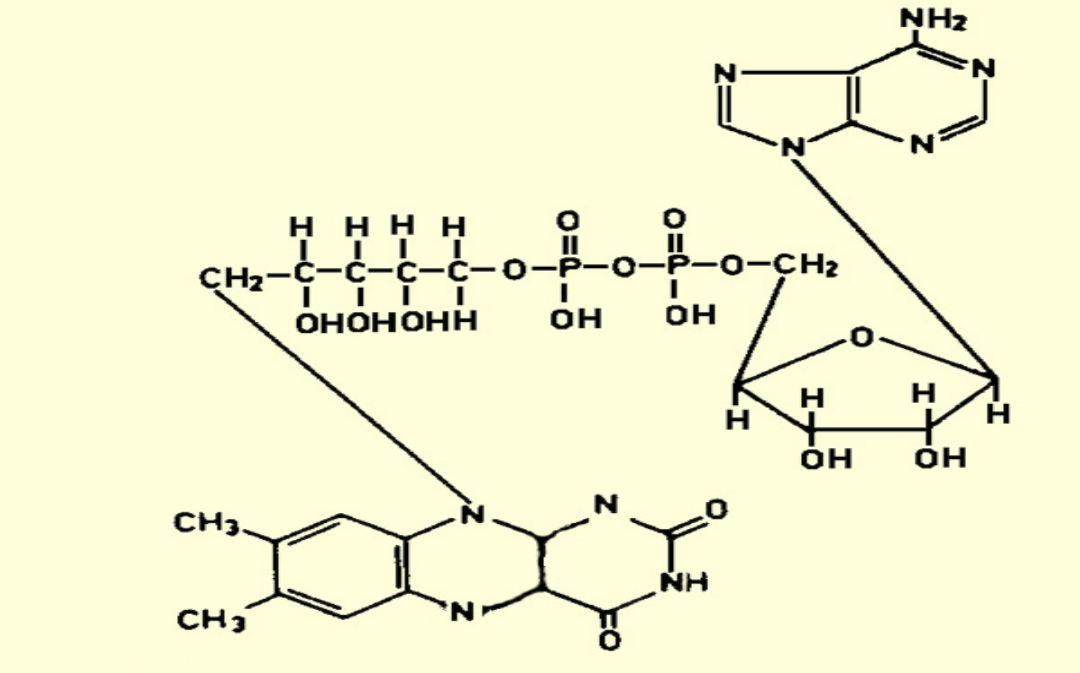
نرى من هذه الخطوات البنائية للفينولات انها تخدم فى نفس الوقت تكوين المركبات العضوية ذات الأهمية الكبيرة للنبات الأتية :

١) الأحماض الأمينية الأروميتية كما سبق ذكرها .

٢) من الفينيل الأنين يتم بناء حمض السينامليك كما سوف ذكره

٣) تكوين الأحماض الكربوكسيلية الفينولية مثل حمض الشيكميك والديهيدروشيكميك والكيونيك

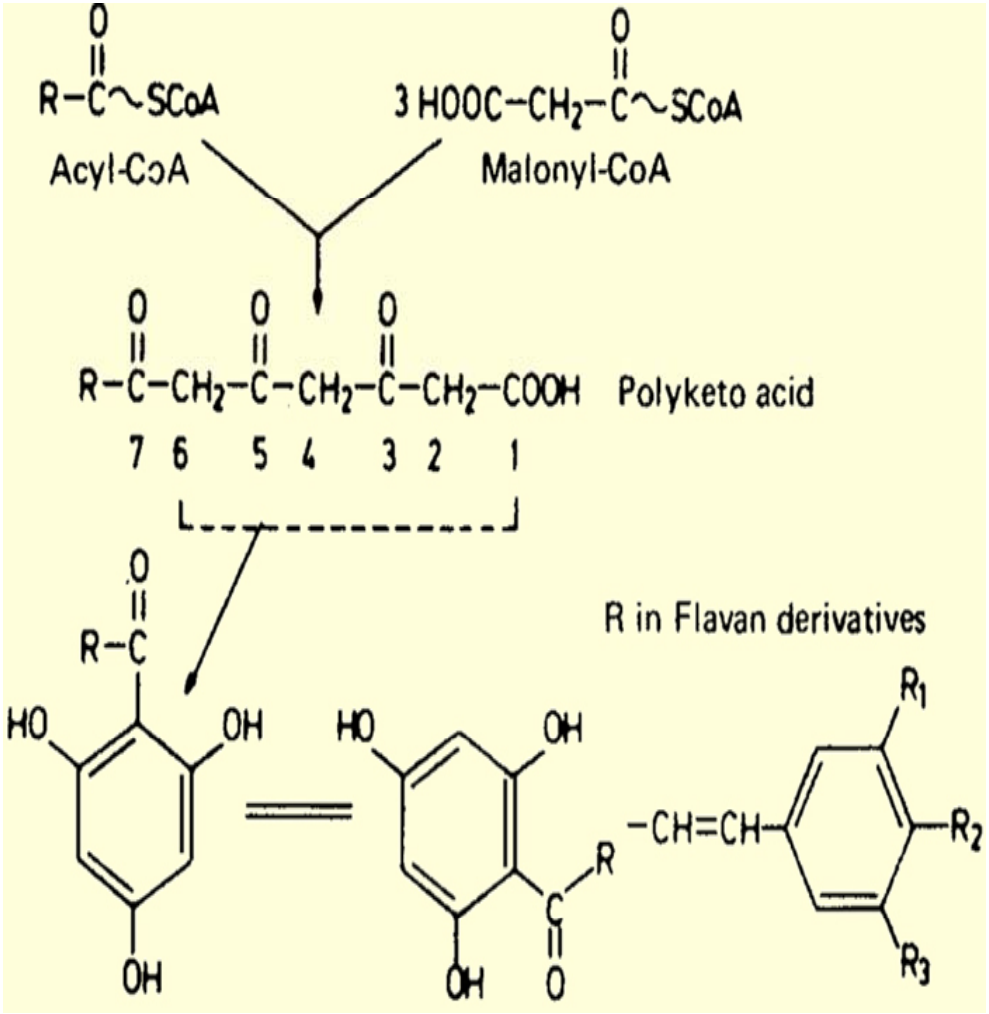
٤) تكوين مركب Benzoquinonesوالتى تتكون عن طريق تفاعلات معقدة تبدأ hydroxyphenyl pyrovateومن أهم تلك المركبات صبغة plastoquinoneوالتى لها دور فى عمليات تمثيل الكربوهيدرات .



تكوين مركب Benzoquinonesوالتى تتكون عن طريق تفاعلات معقدة تبدأ hydroxyphenyl pyrovateومن أهم تلك المركبات صبغة plastoquinoneوالتى لها دور فى عمليات تمثيل الكربوهيدرات

Aثانياً: مسلك الأستيل مالونيت The cetate malonate pathway

يأتى هذا المسلك لتكوين الفينولات مشابهاً لبناء الأحماض الدهنية حيث يبدأ كل منهما من Acetyle CoA وهناك قرائن للانزيمات أخرى تخدم هذا الغرض وهى Acetyle Co A، Malonyl Co A .

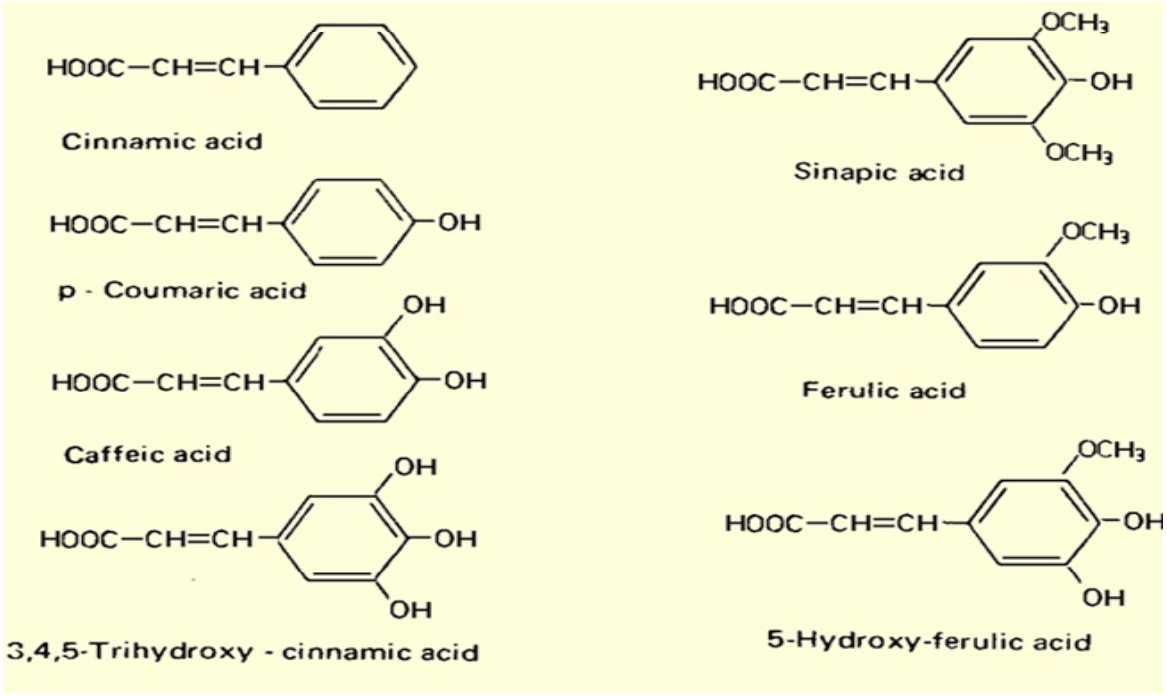


يبدأ هذا المسلك فى تكوين الفينولات التابعة لمجموعة الفلافونات بثلاث وحدات من Malonyl Co -A والتى تتحد معاً مع احداث عملية نزع الكربوكسيل Decarboxylation بينها وبأتحادهم مع جزىء من Acetyle Co A يتم بناء مركب Polyketo acid والذى يتحلق Cyclize بطرق مختلفة لينتج عنها فى النهاية فينولات هيدروكسيلية مثل Phloroglucinol

اهم مجموعات الفينولات الهامة داخل النباتات الراقية.

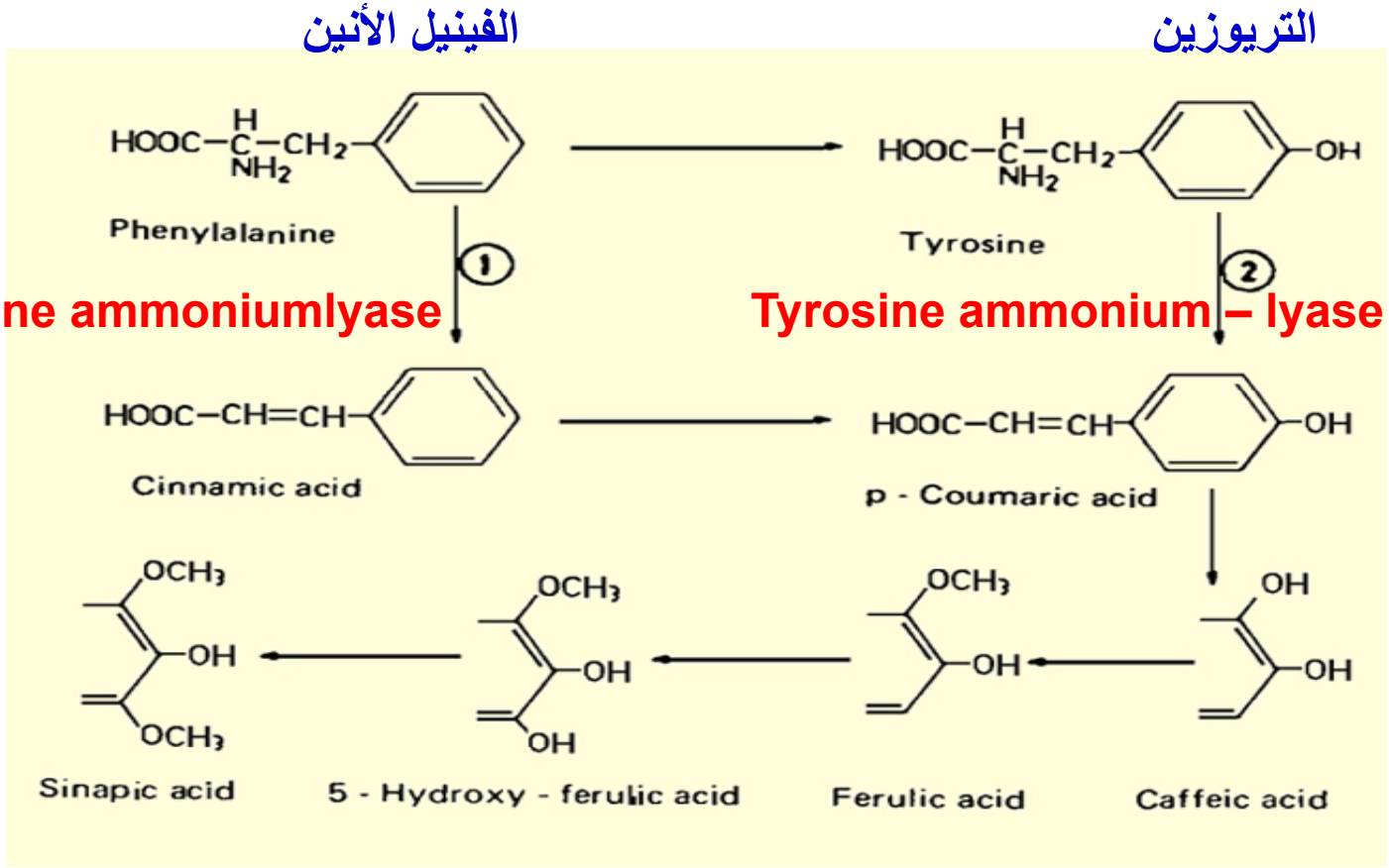
١- مجموعه حمض السيناميك: Cinnamic acids

أفراد تلك المجموعة هى حمض السيناميك نفسة وعدة افراد أخرى ترى فى الشكل التالى ويظهر فيها ايضا التركيب النباتى لها.



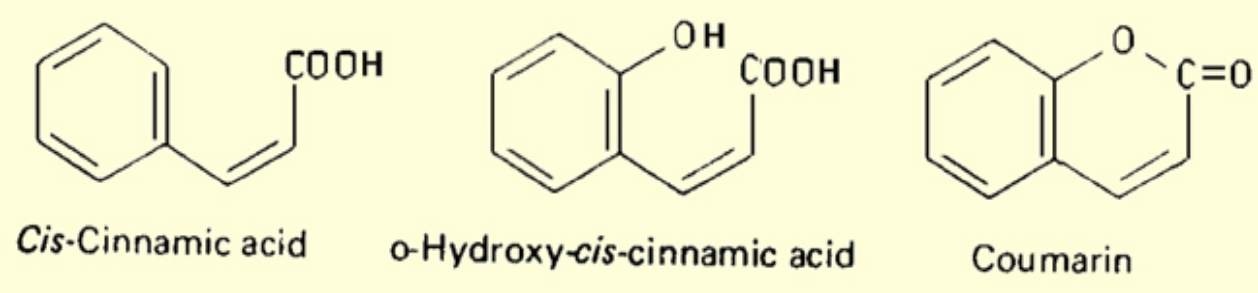
أما عن بناء حمض السيناميك نفسة فيتكون من الحمض الامينى الفينيل الانين والتيروزين عن طريق أكسدة ونزع مجموعة الامين Oxidation and deaminationفينتج حمض السيناميك والكيوماريك على التوالى أو يضاف مجموعة الأيدروكسيل لحمض السيناميك لتكوين الكيوماريك وبنفس الطريقة يتم بناء باقى افراد عائلة حمض السناميك. وكما سبق الذكر فان تلك الفينولات لاتوجد حرة بل فى صورة جلوكسيدات أو استرات سكرية باستثناء حمض Caffeic acid والذى يوجد عادة فى صورة حمض Chlorogenic acid .

شكل يوضح بناء حمض الشيكيميك فى النبات من الاحماض الامينيه التريوزين و الفينيل الانين و بمساعدة انزيم **Phenylalnine ammoniumlyase** and بمساعدة انزيم Tyrosine ammonium – lyase



٢ـ مجموعة حمض الكيومارين: Coumarins

عندما يتأكسد حمض السناميك فى الوضع O للسلسلة الجانبية له وتكوين حلقة اللاكتون مع نزع جزىء من الماء سوف يؤدى ذلك لتكوين الكيومارين.



ويعتبر الكيومارين فسيولوجيا أنشط الفينولات فهو المسئول عن

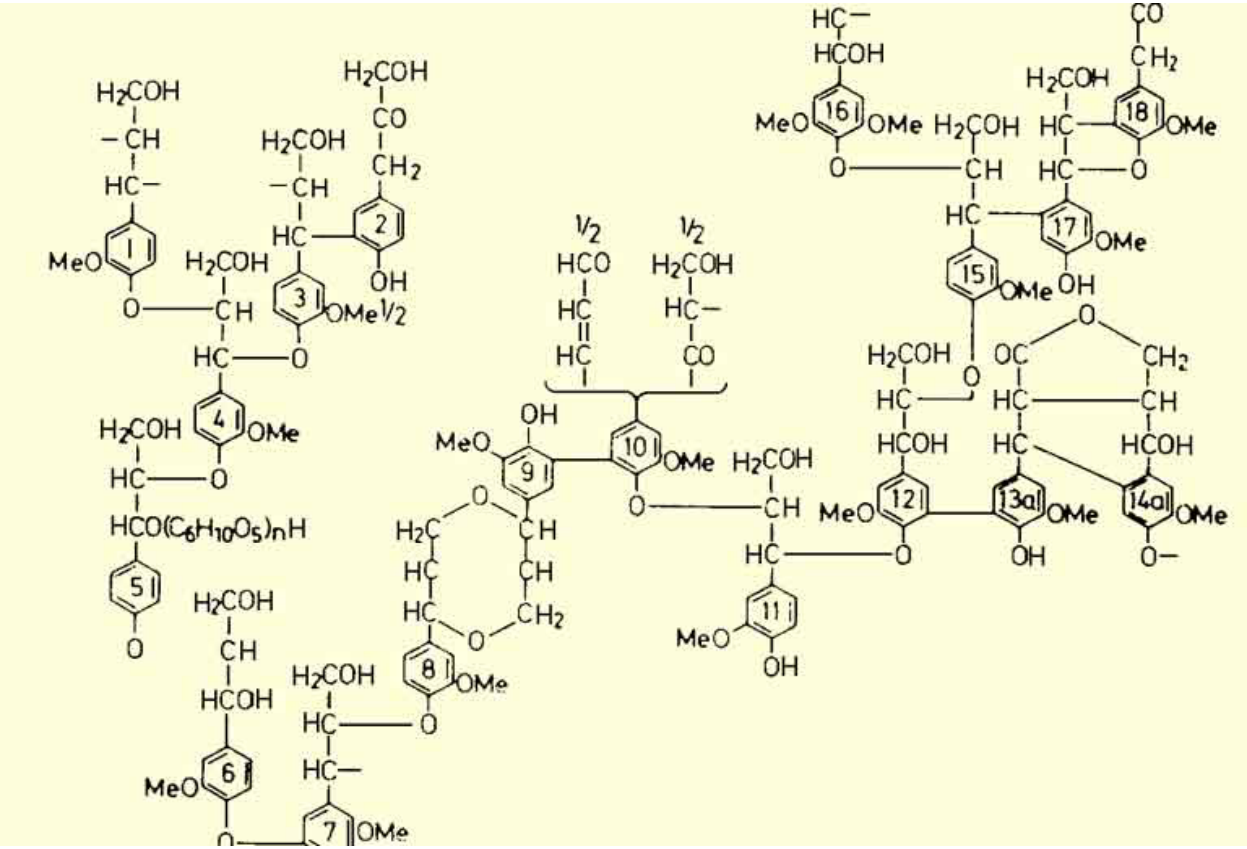
- تثبيط نمو الكائنات الدقيقة التى قد تهاجم النبات
- تثبيط إنبات بعض البذور واستطالة الخلايا.
- والمركبات التابعة لتلك المجموعة تنشط انزيم اوكسيد اندول حمض الخليك والذى يؤدى إلى هدم الفيتوأوكسين

-ولعل النشاط الفسيولوجى للكيومارين راجع الى خفضه لمستوى الأوكسين الداخلى بالنبات .

-اما الكيومارين فى حد ذاتة تأثيره يعرف بالتأثير المتضاعف Synergesting effect للمعاملة بمنظمات النمو التابعة لمجموعة الأوكسينات حيث وجد انه يشغل المراكز النشطة فى انزيم IAA oxidase فيثبط نشاطة مما يدفع الاكسين للعمل بكفائة أعلى

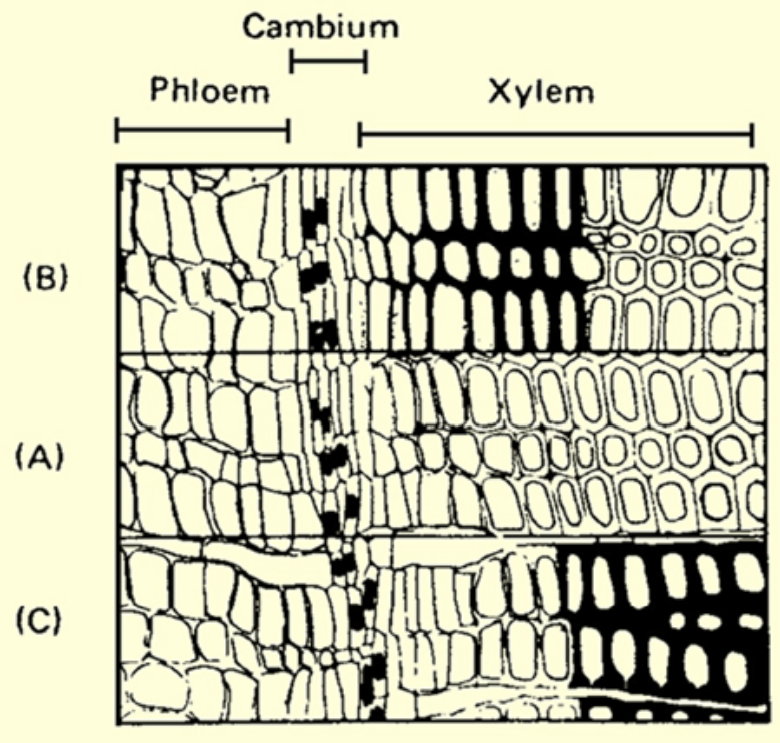
٣- اللجنين : Lignin

يعتبر اللجنين أهم ثانى مركب عضوى بعد السليولوز وعن طريقة أمكن نقل الحياة النباتية من الماء الى الأرض حيث انه ساعد على صلابة النباتات وتحملها الظروف الجوية على الارض وقد وضع Freudenberg & Nrish سنة ١٩٦٨ تصور لتركيب اللجنين حيث يتكون من بلمرة وحدات Phenylpropane والتى ترتبط فى ثلاث اتجاهات كما بالشكل التالي .



ويبدأ بناء اللجنين باستخدام مركبات مجموعة حمض السناميك مثل حمض الكيوماريك Coumaric acidوحمض الكونيفريك Coniferic acid وحمض سينبك Sinepic acid والتى تختزل إلى ما يقابلها من الكحولات

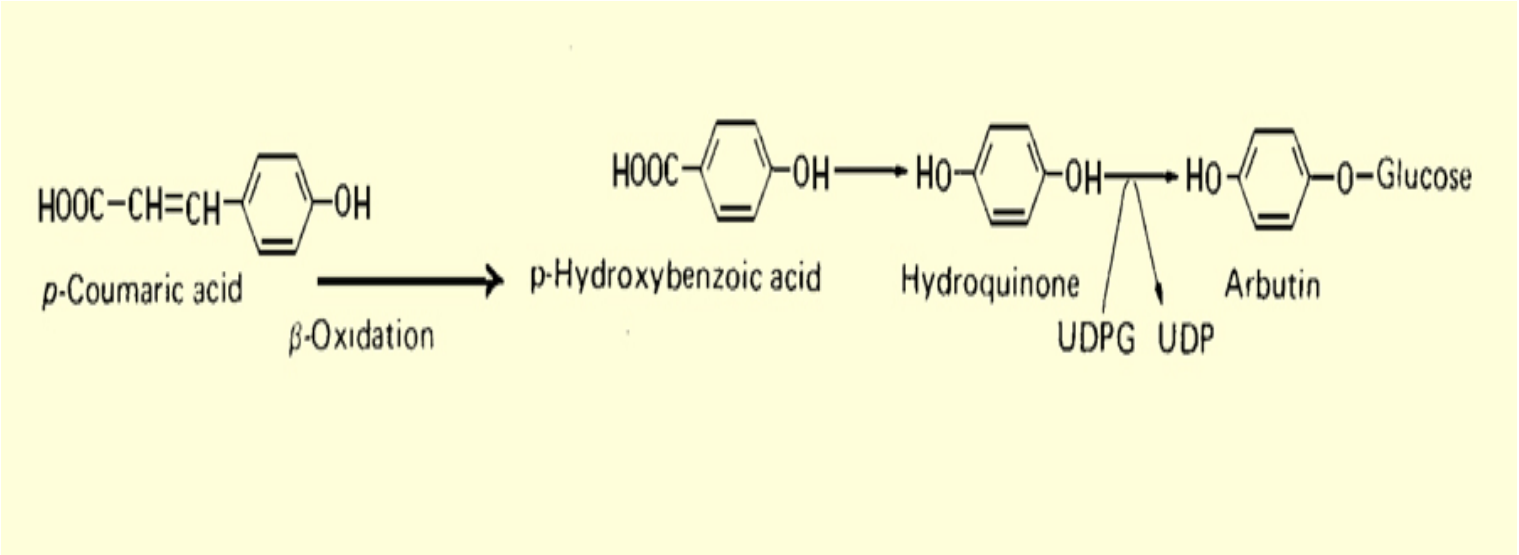
ثم يتحد الكحولات الفينولية مع السكريات لتكوين الجلوكسيدات المقابلة أيضا والتى يحدث لها اختزال وبلمرة dehydropolymerization وذلك بإستخدام عدة انزيمات مثل Phenol oxidase , Peroxides لتكوين اللجنين بين خلايا الخشب ليزداد صلابة.



4- الاحماض الكربوكسيلية الفينولية: Phenol carboxylic acids

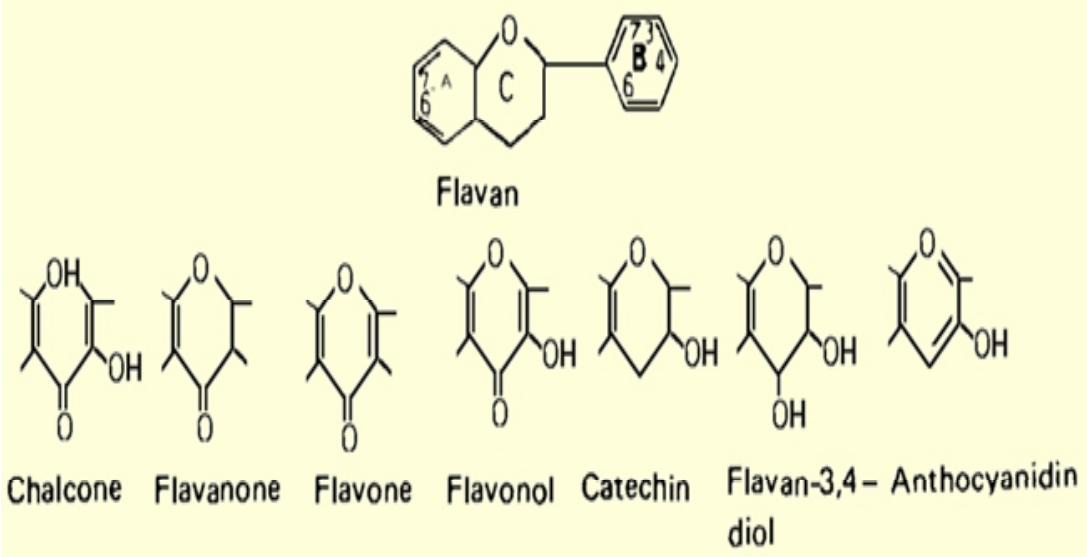
يتبعها مركبات مثل هيدروكسى حمض البنزويك p-hydroxybenzoic acid والهيدروكينون Hydroquinone وحمض الجاليك Gallic acid وعادة تدخل تلك المركبات خاصة حمض الجاليك فى تكوين التانينات وهى المادة السائدة فى الثمار قبل النضج والمسببة للمواد القابضة بالثمار.

عادة يتم بناء الاحماض الكربوكسيلية الفينولية من حمض الكيوماريك بأكسدتة كما بالشكل التالي



5- مشتقات الفلافين: Flavones Derivatives

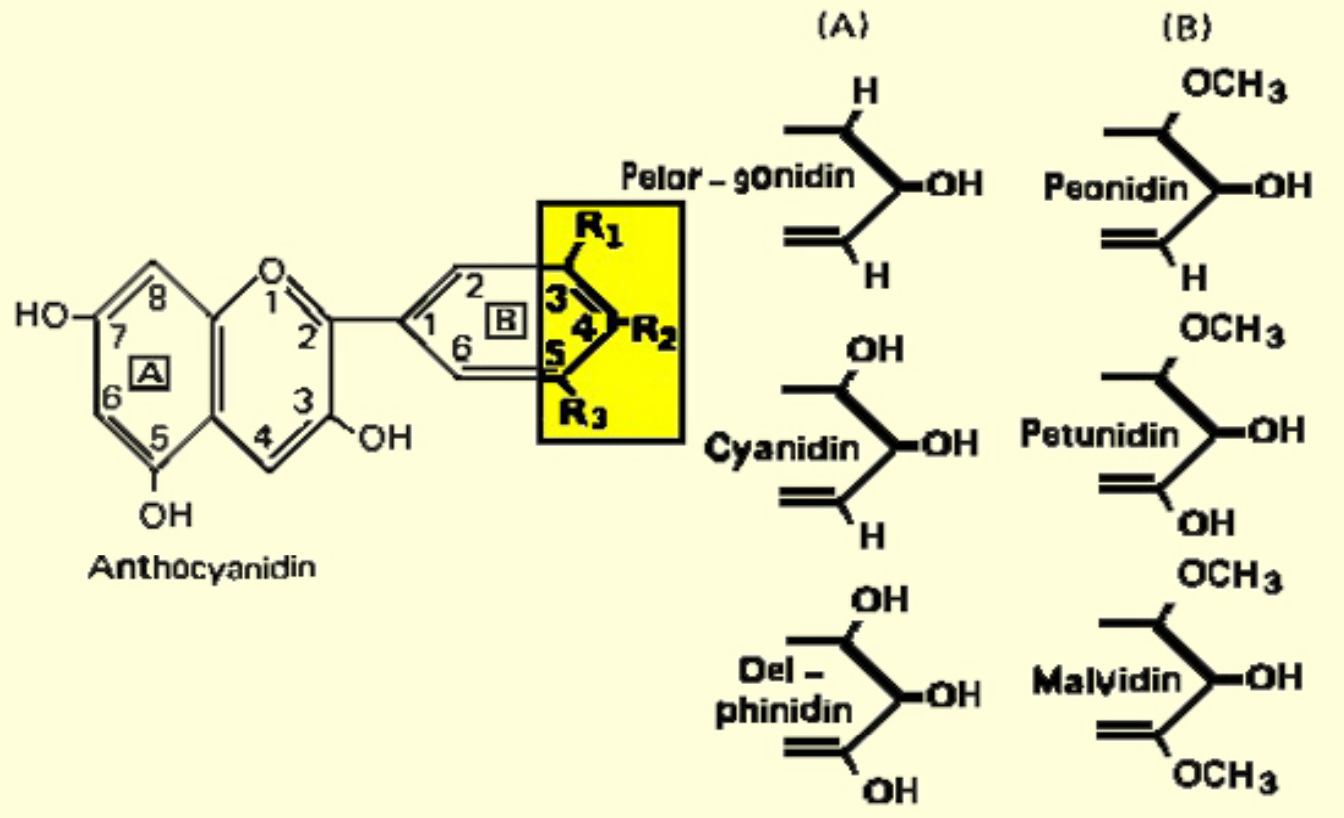
تمثل الفلافونات مجموعة كبيرة من المركبات الفينولية ولقد اشتق الاسم من اللون الأصفر حيث يطلق على اللون الأصفر بالأتينية Flavus وعادة تقسم مشتقات الفلافونات الى عدد من المجموعات تبعا لحالة التأكسد من حلقتها المركزية كما يلى:



وتوجد الفلافونات أيضا فى النبات فى صورة جلوكسيدات حيث يتصل السكر مع جزىء الأيدروكسيل على الحلقة A فى هيكل الفلافون . ويوجد تلك المركبات بكثرة فى النباتات خاصة فى البذرة أما المركب المعروف,Flavan 3-ols وFlavan 3,4diols فهم منشأ أكبر ثانى مجموعة من التانينات.

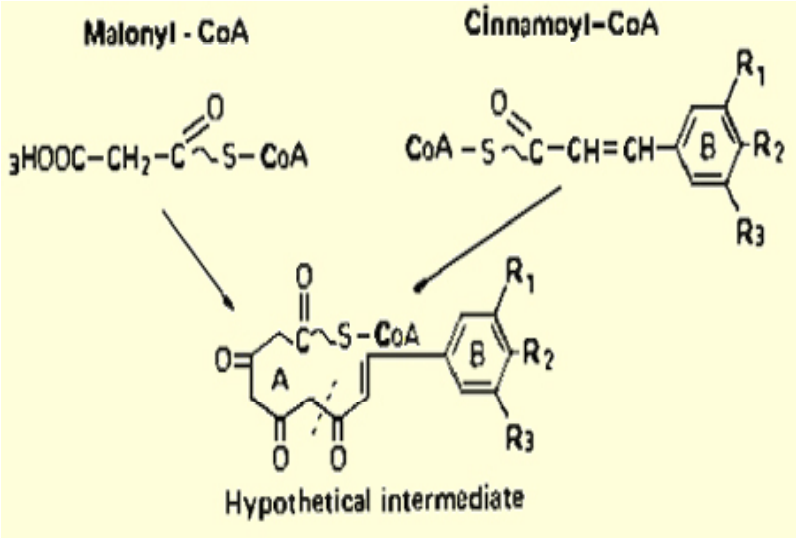
أما الانثوسيانات فهى احدى مشتقات الفلافونات أيضا ويرجع اليها لون الأزهار الحمراء والزرقاء والتى عادة توجد ذائبة فى العصر الخلوى لخلايا البشرة وأيضا توجد فى الأجزاء الخضرية للنباتات الورقية كما فى نباتات الزينة.

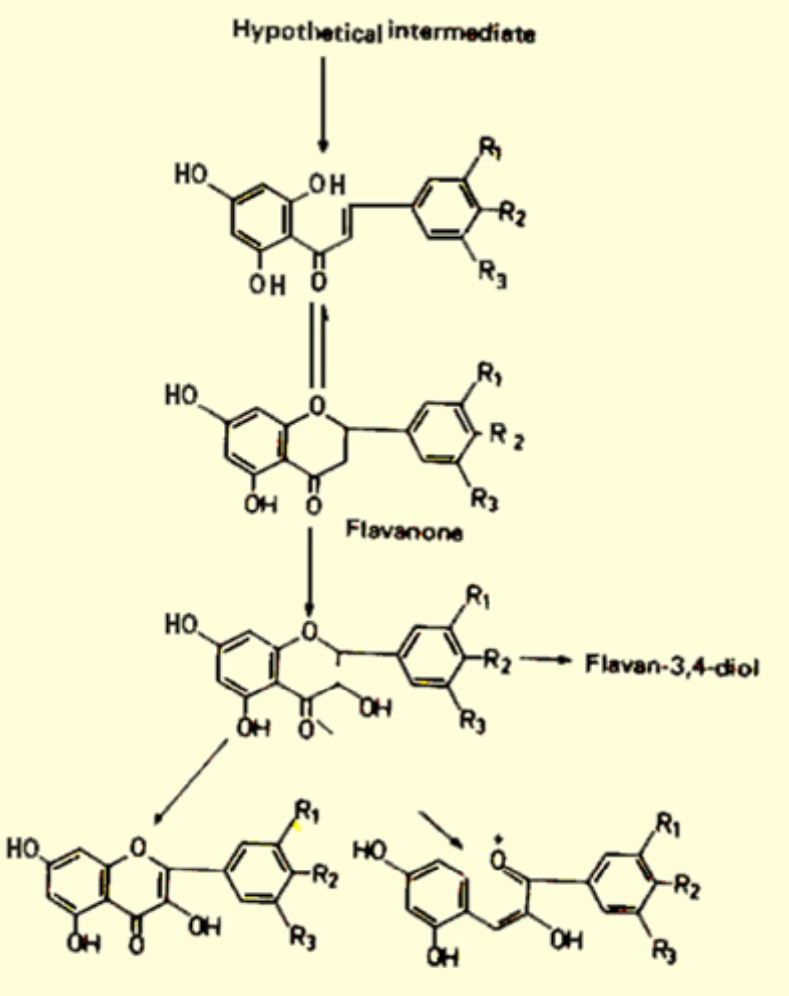
فالأشكال التالية تمثل أهم تلك الأنثوسيانات ويبدو فيها أن الأختلاف بين الأنثوسيانات يرجع إلى الحلقة B.



البناء الحيوى للفلافونات

١- تكوين الهيكل الكربونى للفلافونات وذلك بأتحاد ٣جزيئات من Malonyl CoA مع Cinnamoyl CoA استر حمض السينامك مع (CoA) فيتكون مركب وسطى وهو Hypothetical





ثانيا - تغلق السلسلة المفتوحة به ليتكون Chalconeوالذى بدورة يتحول إلى Flavoneثم مشتقات المختلفة كما بالشكل التالى.

أهمية الفلافونات بالنسبة للنبات

١-مضاد لنشاط بعض للفيروسات
٢- مضاد للأكسدة
٣- تخفف الألم والتورمات والكدمات
٤- وسيله دفاعيه ضد اكلات الاعشاب
٥- تنظيم نقل الاكسين
٦- ذات دور في التلقيح و انتشار البذور بجذب الحشرات و الطيور
العمل كصبغات في الازهار و الثمار و البذور
٧- الحمايه من الاشعه فوق البنفسيجيه
٨- وسيله دفاعيه ضد الممرضات من الاحياء الدقيقه
٩- تنشيط انزيمات النبات وبالتالي تنشيط نمو النبات

http://www.smsec.com/ar/encyc/2/phenols/phenols4.htm

الجليكوسيدات

الجليكوسيدات : هى مركبات توجد بكثرة فى معظم أجزاء النباتات الراقية و نادرا ما توجد فى الدنيئة منها ، ويتركز توافرها فى العصير الخلوى لفجوات الخلايا النباتية .

تعرف الجليكوسيدات علي أنها مركبات عضوية تتحلل بواسطة الأحماض وبفعل الأنزيمات وينتج عن تحللها نوع أو أكثر من السكريات ويسمي بالشق الجليكوني glyconeوشق غير سكري يسمي بالاجليكون Aglycones

أهمية الجليكوسيدات بالنسبة للنبات :

تساعد على تنظيم النمو تؤثر و التمثيل الضوئى و الأيض داخل النبات .

تحمى و تحافظ على النبات من الحيوانات أو الطيور أو الحشرات التى قد تتغذى عليه .–

مخزن لبعض العناصر كالنيتروجين

أهميتها للإنسان :

- علاج وتنشيط عضلة القلب مثل الجليكوسيدات الموجودة فى : الدفلة ،السذب ، الديجيتالس، بصل العنصل الأحمر .
- تقوية جدر الأوعية الدموية مثل الموجودة فى :السذب ، الحنطة السوداء
- علاج الإمسال مثل الموجودة فى : الخيار شمبر .
- علاج الأمراض الجلدية مثل الموجودة فى السذب
- علاج الروماتيزم و آلآم المفاصل مثل الموجودة فى الصفصاف و الحور .

تقسيم الجليكوسيدات تبعا للبناء الكيميائي

-١- مجموعة الجليكوسيدات الأسترويدية مثل ديجتوكسين في أوراق نبات الديجتاليس

-٢– مجموعة الجليكوسيدات الكبريتية مثل سنجرين في بذور نبات الخردل.

-٣– مجموعة الجليكوسيدات الصابونيه مثل جليسرهيزين في جذور وريزومات نبات العرقسوس.

- تتميز بصفتين هامتين ١- تعطي رغوه عند ذوبانها في الماء ٢- تسبب تحلل لكريات الدم الحمراء و تؤدي الي التسمم

٤- الجليكوسيدات الفينولية تقسم هذه المجموعه كيميائيا الي الانواع الاتيه

ا- الجليكوسيدات الفينولية البسيطه مثل السالسين في نبات الصفصاف و آربوتين في أوراق نبات اليوفا يورسي(عنب الديب).

ب- الجليكوسيدات الأنثراسينيه مثل ديجتوكسين في أوراق نبات الصبار

ج- الجليكوسيدات الفلافونودية مثل هسبردين في قشور ثمار الموالح.

د- الجليكوسيدات الكيومارين تستخدم كمكسبات طعم ورائحه مثل الفانيلين في ثمار نبات الفانيليا عند النضج.

٥- مجموعة الجليكوسيدات السيانيدية مثل أمجدالين في ثمار اللوز المر.