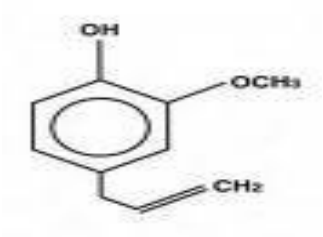
ماهى المنتجات الطبيعية النباتية؟

ايض المنتجات الطبيعية:

natural products

ايض المنتجات الثانوية

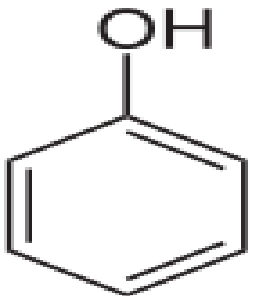
- هي عبارة عن :- مركبات تنتجها النباتات في تفاعلات خاصة والنواتج الطبيعية نواتج نهائية .
- ولها ادوار في فسيولوجيا النبات وحياة الانسان او الكائنات الاخرى
- غالبية هذه المنتجات تتميز بوجود حلقة او اكثر معظمها حلقات عطرية.
- تقسم المنتجات حسب صفة او صفات مميزة قد تكون ضمن المركبات الاساسية.
- تشمل على :- ١-الفينولات:phenols ٢-المثيرات:elicitors
  ٣- اللجنين:–lignin ٤-اشباه الفلافون: flafoniod
  ٥-صبغات البتالين: betalains ٦-القلويدات:alkaloids



الفينولات ومشتقاتها

ماهى الفينولات؟

مركبات موجودة في النباتات الراقية وغير الراقية وهى نواتج للتفاعلات الحيوية.



تسمى :- أ- المركبات العطرية لرائحتها الخاصة Aromatic Compounds
أو ب- المركبات الحلقية المغلقة لامتلاكها حلقة البنزين

تتميز:-بوجود مجموعة هيدروكسيل OH– مرتبطه مباشرة بالحلقه الاروماتيه

بالإضافه الى أنها قد ترتبط بمجاميع عديدة مثل (الهيدروكسيلات OH-) و(الكربوكسيلات COOH -)وكذلك مجاميع (CH3 Methyl -) كما تحتوى مركبات اخرى غير مغلقة .

تختلف :-الفينولات البسيطة عن الدهون في كونها ١-تذوب جزئيا في الماء.
٢-قليلة الذوبان في المذيبات العضويه كالبنزين ٣-وعندمايكون Ph منخفض يذوب في المذيبات العضويه

ماهى مميزاتها الكيميائية؟

- اين توجد الفينولات؟

في النباتات الزهرية – السراخس – الحزازيات - والعديد من الاحياء الدقيقة.

ماهى اهمية الفينولات ؟

١-التخلص من ضرر الضوء الزائد وذلك (بامتصاص الطاقة الضوئية) لحماية المواد الحيوية.

٢-تلعب الفينولات دورا هاما في تكوين اللجنين.

٣-تُكيف بيئة الخلية بتنظيم

أ- درجة الغليان و الانجماد ب- المحتوى الازموزى.

٤-تنظيم نمو وتطور النبات وذلك بالتأثير على فعالية الهرمونات.

ماهى اهمية الفينولات ؟

٥- تسبب سبات بعض البذور Coumarin -Scopoletin.
٦-تسيطر على فعالية تكوين بعض الانزيمات.
٧-تعطى بعض الازهار الوان زاهية تؤدي الى جذب الحشرات وحدوث التلقيح.
٨-تؤثر على عملية التجذير في العقل أما (مثبط او محفز).
٩- مواد مخزنة للنبات وقت الحاجة.
١٠-تؤدي وظيفة المخلبيات chelating عن طريق الإرتباط مع بعض المغذيات المعدنية مثل (النحاس والزنك)وتسبب عدم ترسب هذه المغذيات

ماهى اهمية الفينولات ؟

١١-تقوم بدور العامل Antioxidant حيث تعرقل اكسدة الكلورفيل او الهرمونات.

١٢- تقوم بدور Solublization الاذابة لبعض المواد الحيوية .

١٣- تقوم بدور Stablization التثبيت لبعض المواد الحيوية.

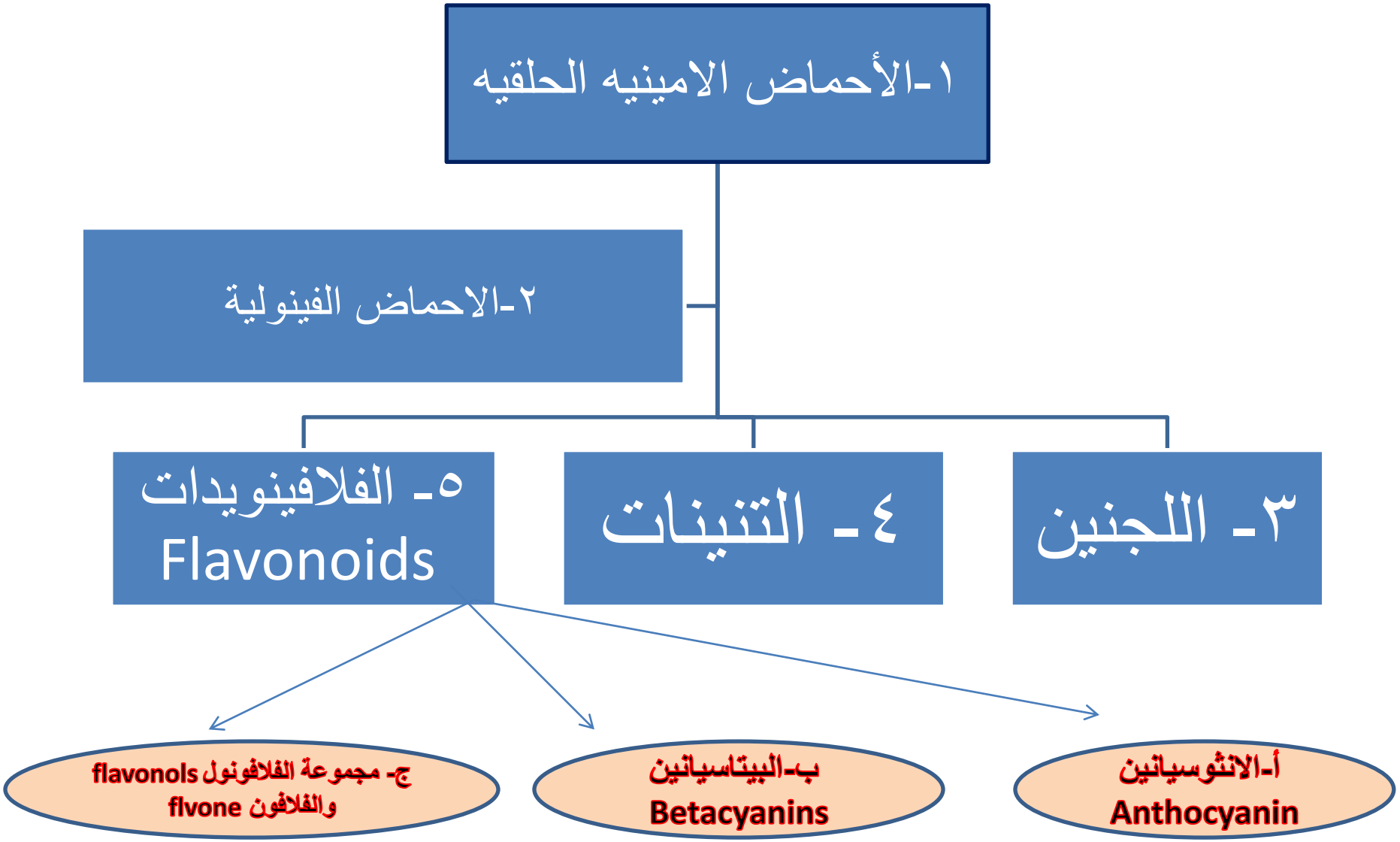
١٤-تتدخل في عملية الاكسدة والتنفس .

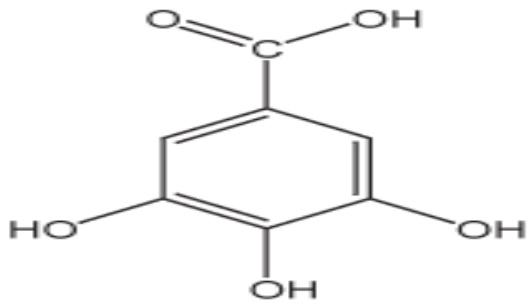
أ- تؤدى دورUncoupler مثلDNP.

ب-تشترك في عمليات تاكسدية.

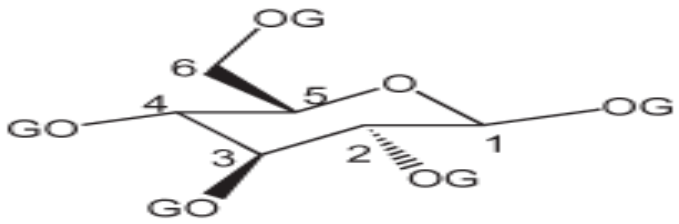
١٥-تلعب دور مهم في مقاومة الامراض في بعض النباتات مثل Protocatechuic acid يمنع مرض التبقع الفطري في البصل حيث يتجمع في الحراشف القشرية ويمنع نمو الفطر.

انواع المركبات الفينولية

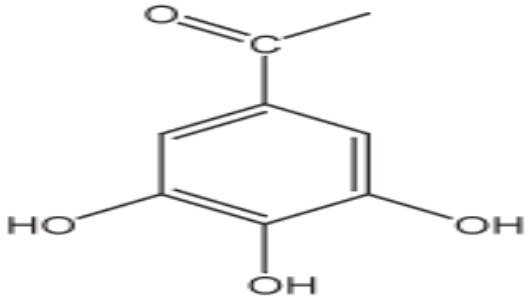




Gallic Acid



Glucose esterified to galloyl groups



Galloyl group = G

انواع المركبات الفينولية

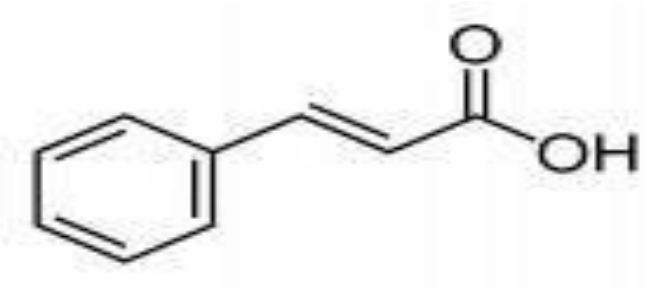
٢-الاحماض الفينولية

توجد مركبات اخرى فينولية مثل:

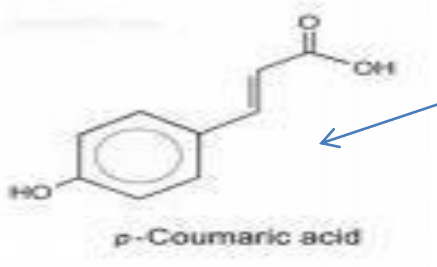
Cinnamic Acid ,P-Coumaric Acid

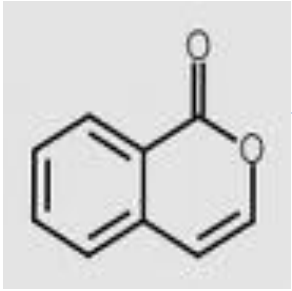
Ferulic Acid , Caffeic Acid ,Protocateachuic Acid

Chlorogenic Acid

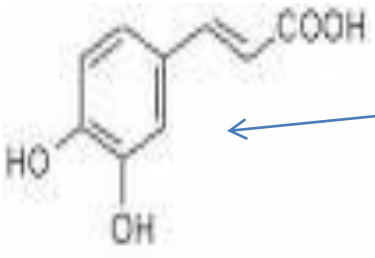


حمض السيناميك Cinnamic Acid



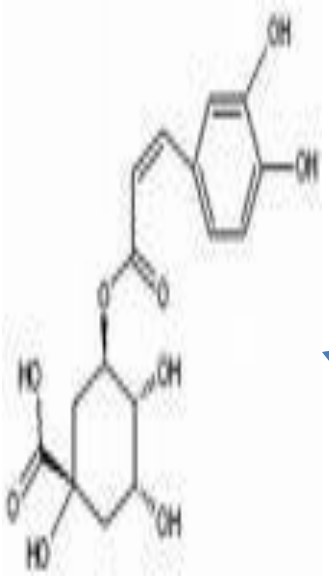


الكومارين coumarin



حمض الكافيك

caffeic acid



حمض كلوروجينيك chlorogenic acid

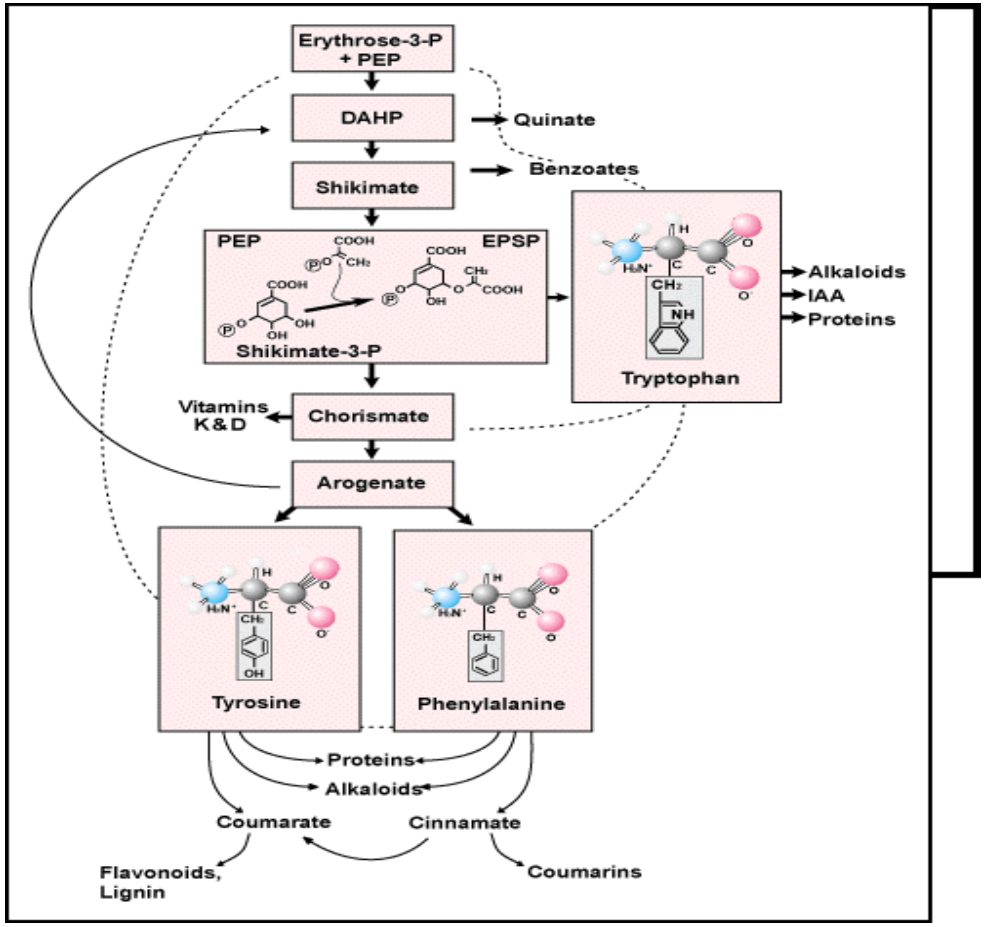
تكوين المركبات الفينولية:

- تبنى عبر مسارين هما اولا:مسار الشكيميك Shikimic acid pathway
  ثانيا:مسار الخلات ميفالونت acetate mevalonate

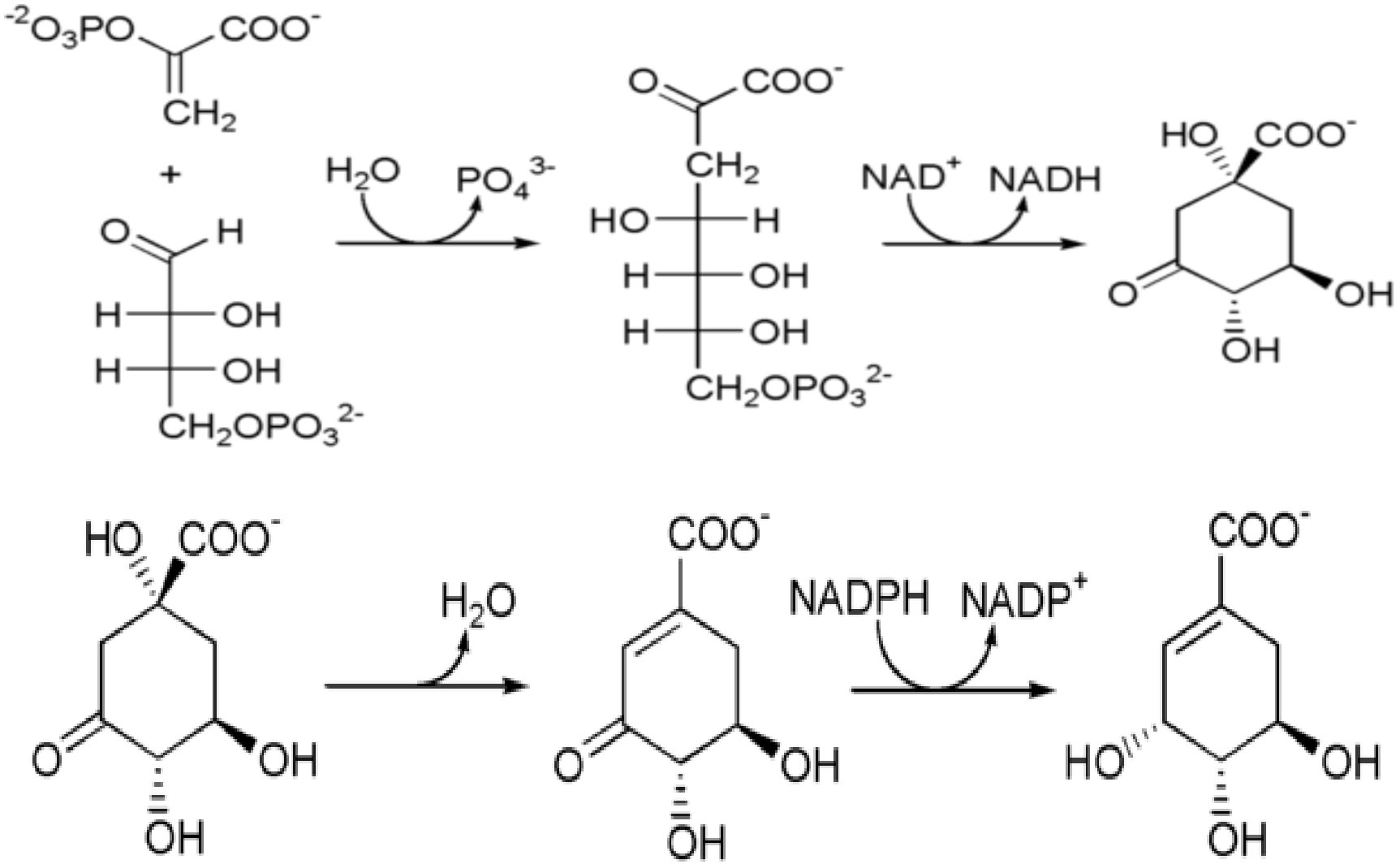
من مركبات وسطية متكونة اثناء البناء الضوئي او التنفس+مادة الاستيل كو انزيم acetyle COA المتكونة من التنفس. او مسار بيتا – اكسدة اللبيدات

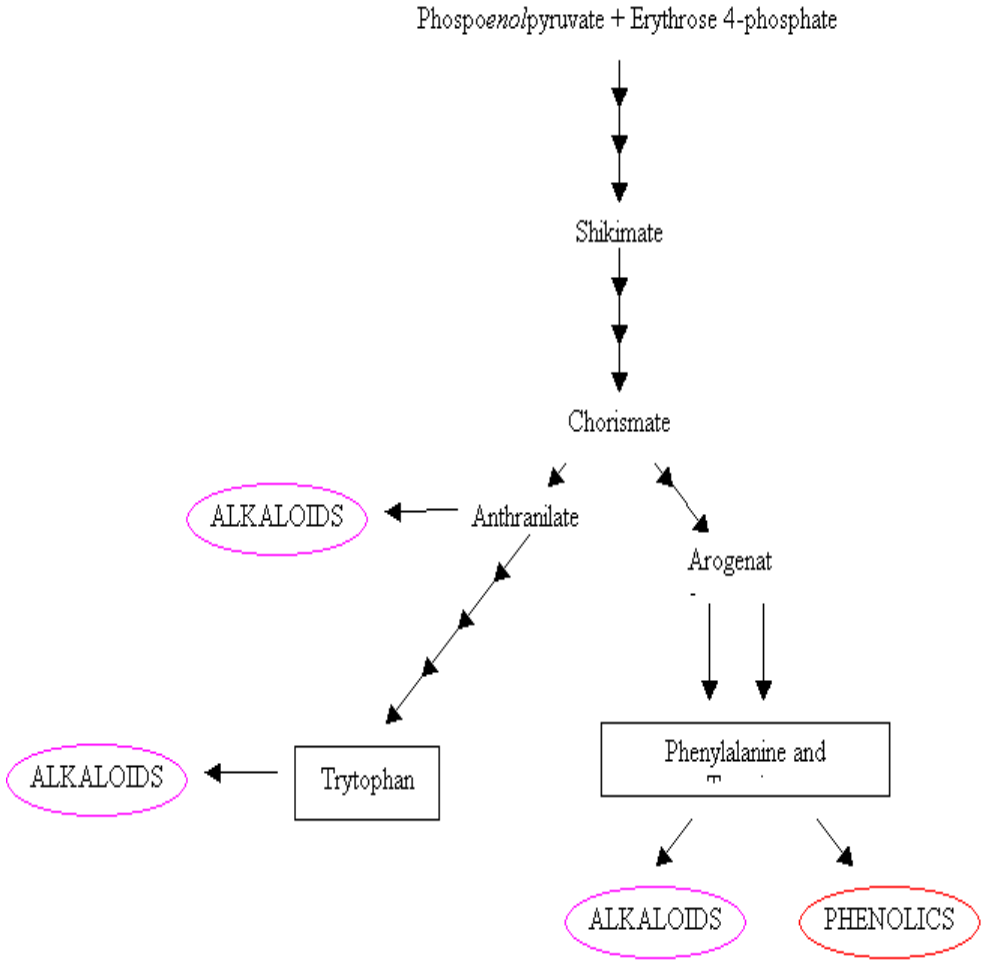
اولا:مسار الشكيميك (Shikimic acid pathway)الذى يبنى من (مركبين وسطيين) احدهما ناتج من التحلل السكري وهو فوسفواينول بيروفيت Phospho enol pyruvate (PEP) +Erythrose-4-Phosphat(E-4-P)

يتكون مركب اكثر ثبات يسمى الشيكمك اسيد(Shikimic acid) ويتحول في عدة تفاعلات الى المركبات الفينولية مثل التريبتوفان والتيروزين وفينيل الانين وغيرهم من المركبات الفينولية ومشتقاتها.


Erythrose-3-P
+ PEP
DAHP
Quinate
Shikimate
Benzoates
PEP
EPSP
Shikimate-3-P
Tryptophan
Alkaloids
IAA
Proteins
Vitamins
K&D
Chorismate
Arogenate
Tyrosine
Phenylalanine
Proteins
Alkaloids
Coumarate
Cinnamate
Flavonoids,
Lignin
Coumarins

مسار بناء الشيكمك من سكر الارثيروز+ AcetylCoA




Phospo*enol*pyruvate + Erythrose 4-phosphate
Shikimate
Chorismate
ALKALOIDS
Anthranilate
Arogenat
-
ALKALOIDS
Trytophan
Phenylalanine and
T
ALKALOIDS
PHENOLICS

تكوين المركبات الفينولية:

- **ثانيا: فهو مسار خلات -ميفالونيت - acetatemevalonate الذي يتكون من AcetylCoA المساعد الانزيمى القادمة من تفاعلات التنفس اكسدة الزيوت ويكون العديد من المركبات الاخرى**
- **ومن بين هذه الفينولات فينولات البولى كيتيدية Polyketidphenolics (انها تجمع من سلاسل عديدة المجموعة الكيتونية في الوضع بيتا poly keto chains**
- **وتوجد هذه المركبات في عدد قليل من النباتات الراقية والاشنات والسراخس ولكنها وافرة في الفطريات كوسيلة وقائية مثل المضادات الحيوية .**

وظائف المركبات الفينولية

- ان النسب العالية من Chlorogenic acid- تقاوم مرض الجرب في البطا طا عند خدش الدرنات او جرب اوراق التفاح(عند خدش الدرنات تحدث عملية الاكسدة؟ .بالانزيم phenoloxidase ثم تحدث عملية تجمع الفينولات polyerizaition مسببة اللون الاسود في الانسجة المقطوعة بسب تكون مادة التي تعمل كمبيد للفطريات fungistatic quninones- في الاصناف المقاومة للمرض – وتؤدى دور الطبقة الواقية لمنع غزو بعض الميكروبات .

- coumarins– انواع متعددة منها وهو مركب طيار يوجد في البرسيم coumarin– ويتحول الى dicoumarol تؤدى الى تسمم الحيوانات التى تتغذى على البرسيم المخزن(لفترات طويلة) .

- بعض مشتقات coumarins- السامة تتكون نتيجة الاصابة بالمسببات المرضية وهى تعمل عمل المضادات وتسمى Phytoalexins في البازاليا pisatin وقرنات الفاصوليا phaseollin في الجزر isocoumarin الفطريات غير الممرضة تحفز تكوين هذه المركبات بنسب عالية والتى تنمع نمو هذه الفطريات

- اما الفطريات الممرضة فهى تحفز تكوينها بنسب قليلة وغير سامة كيفية منع هذه المركبات للفطريات دون الاضرار بالخلايا النباتية مازلت غير معروفة بوضوح.؟

اهم المركبات الفينولية:

اولا:اللكنين / اللجنينlignin

- هى مادة مقوية توجد في الجدار الخلوي بالاضافه الى السليلوز وانصاف السليلوز في جدران خلايا النباتات الراقية خاصة النباتات الخشبية واللجنين يتجمع في الجدران الثانوية لأنسجة الخشب.
- - يؤدى اللجنين وظيفة مقاومة الضغط بسبب وجوده مع الالياف السليوزية بينما يؤدى السليلوز وظيفة مقاومة السحب(شد جزيئات الماء).
- **- يعد اللجنين غير ذائب في الكثير من المذيبات .لماذا؟**

١-بسبب كبر وزنه الجزئي.

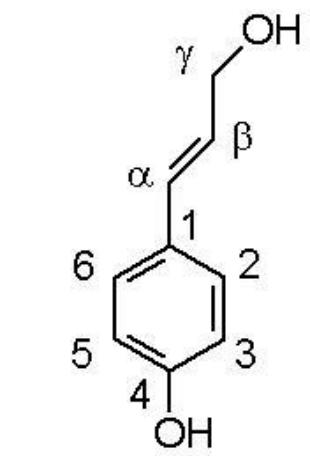
٢-ارتباطه مع جزئات السليلوز بروابط الاستر Ester Linkages مع مجاميع الهيدروكسيل السليلوزية.

- **- يمكن اذابته في مادة Sodium Bi sulfite تستعمل هذه الطريقة في صناعة الورق(تكسر اللجنين) الى جزيئات صغيرةتذاب في الماء**
- **يحتوى تركيب اللجنين على الكحولات العطرية Aromatic Alcoholsمثل:**

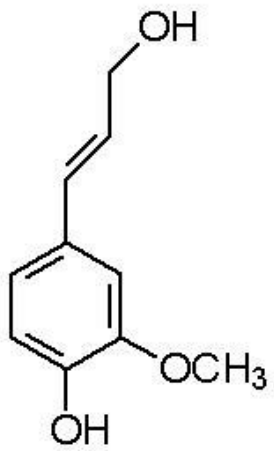
Coniferyl Alcohols-1 ا لموجود في المخروطيات

٢- Sinapyl Alcohol ٣- P-Coumaryl Alcohol

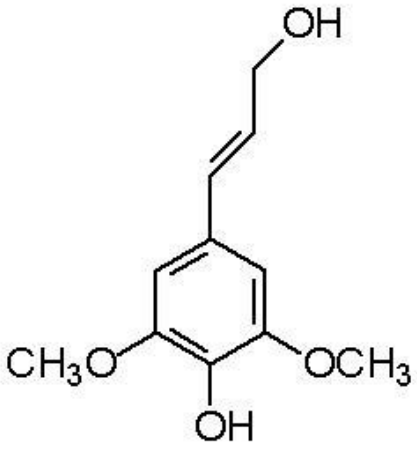
الكحولات العطرية التي تدخل في تركيب اللجنين



p-coumaryl alcohol

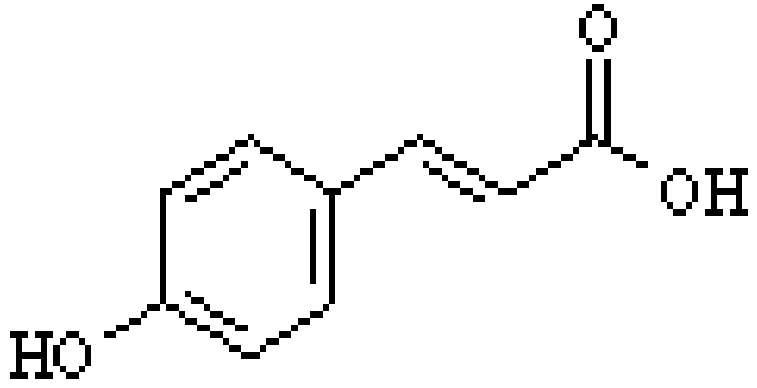


Coniferyl alcohol

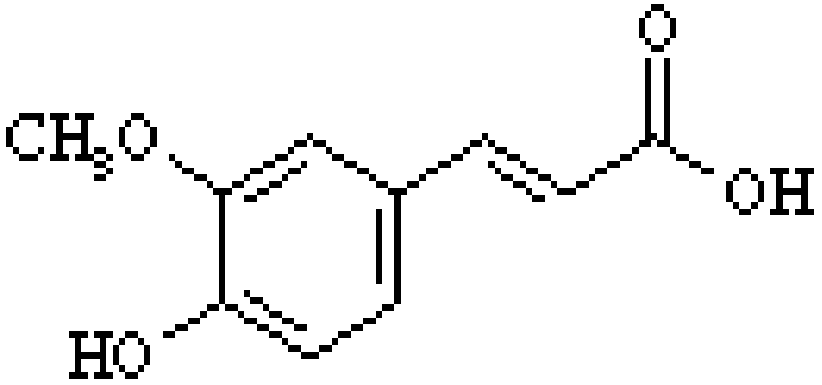


Sinapyl alcohol

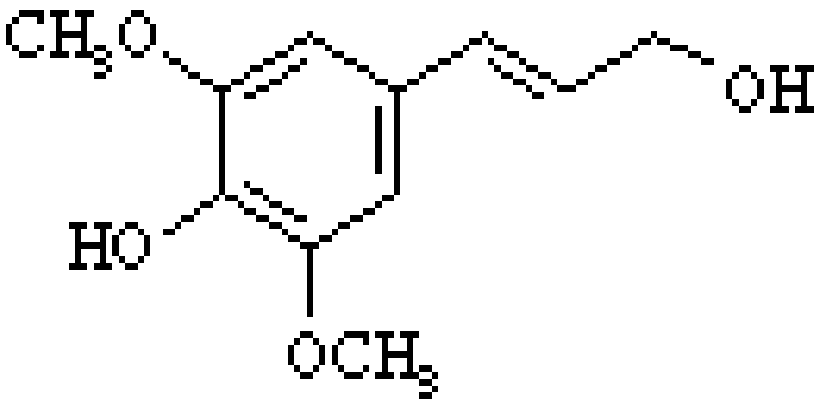
اللجنين



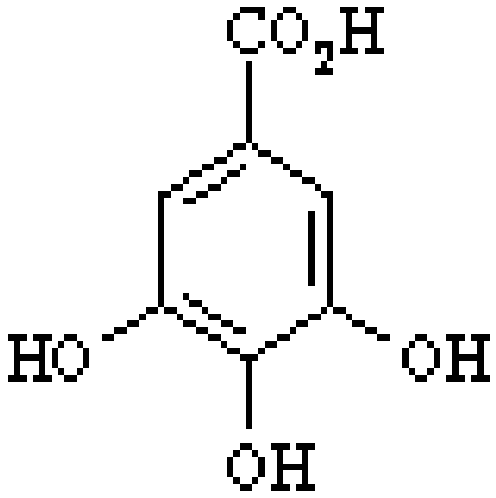
p-coumaric acid



ferulic acid



syringyl alcohol



gallic acid

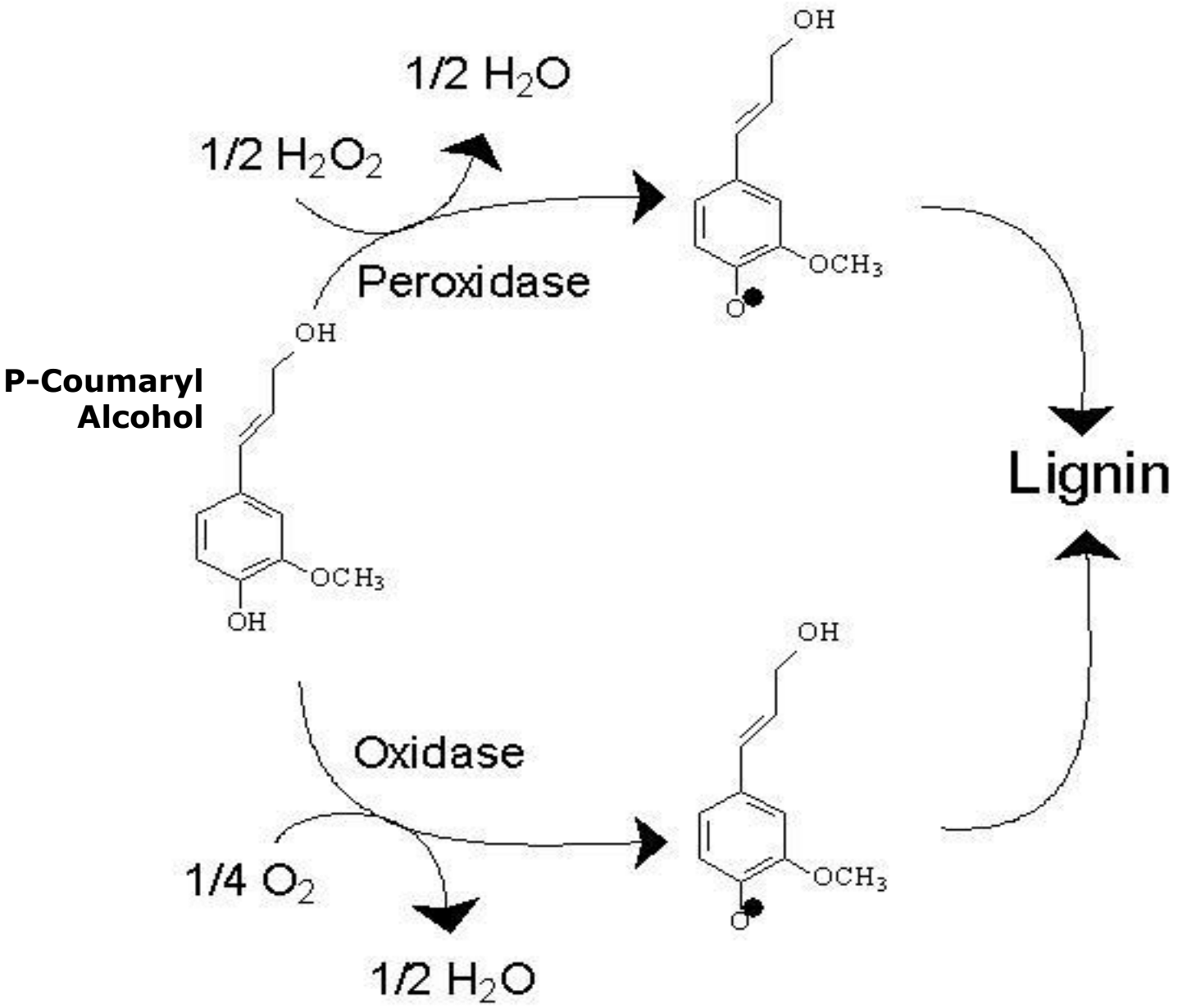
كيف يتم بناء اللجنين؟

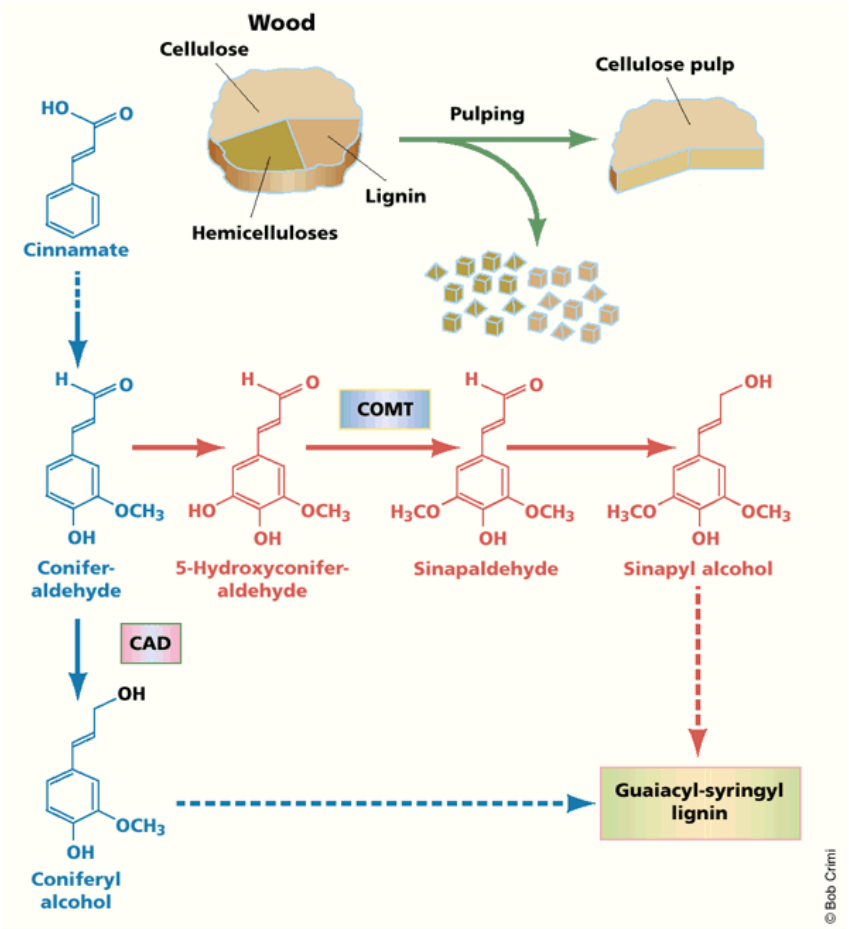
١- تتحول المركبات الفينولية مثل-phenylalanine
ferulic acidالى اللجنين في الانسجة النباتية بمساعدة انزيم peroxidase حيث تتحول الفينولات الى free radicals ثم تتجمع باشكال مختلفة .

٢- ايضا اللجنين هو ناتج تفاعلات shikimic acid pathway-

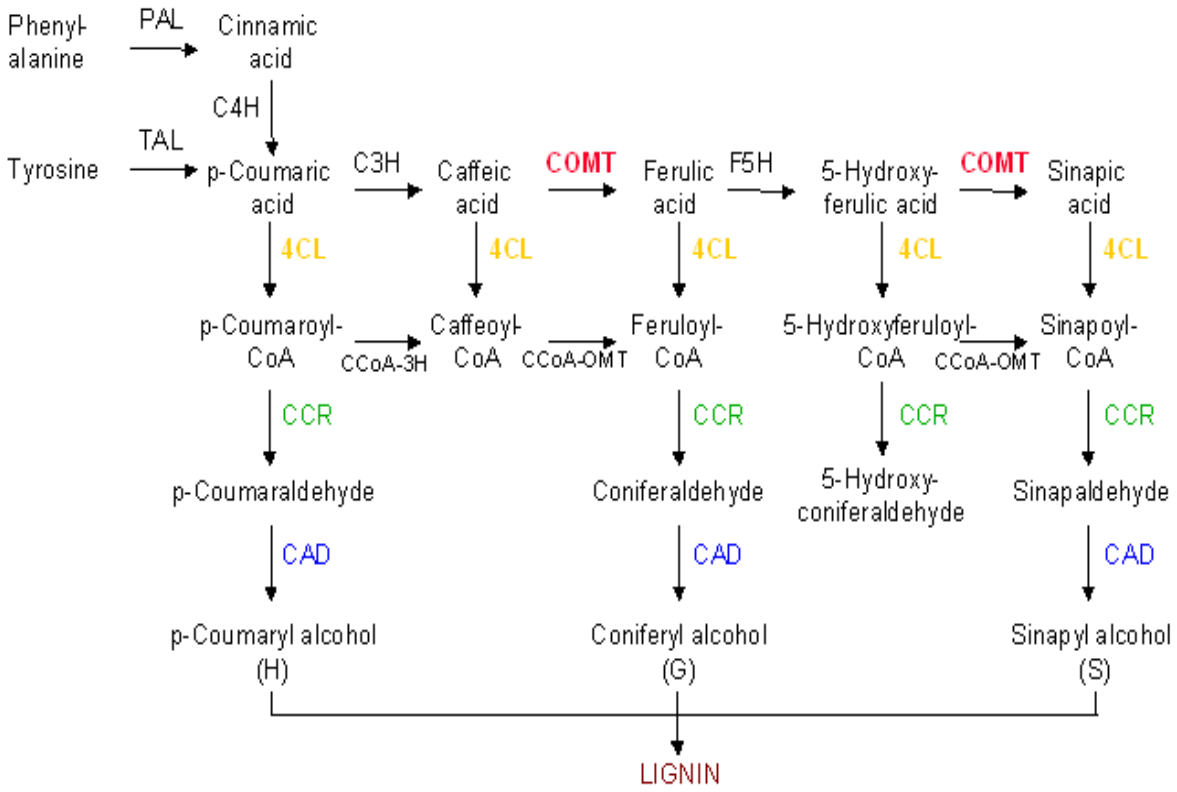
٣- ان الحامضان الامينيانtyrosin- phenylalanine يشتركان في تركيب اللجنين في الحشائش مع دخولهما في تركيب البروتينات

١- بناء اللجنين من الاحماض الفينوليه




Wood
Cellulose
Cellulose pulp
Pulping
Lignin
Hemicelluloses
Cinnamate
COMT
Conifer-aldehyde
5-Hydroxyconifer-aldehyde
Sinapaldehyde
Sinapyl alcohol
CAD
Coniferyl alcohol
Guaiacyl-syringyl lignin
© Bob Crimi

تكوين اللجنين من الاحماض الامينيه الفينايل الانين والتيروسين



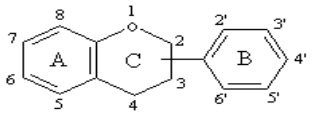
Tea plant

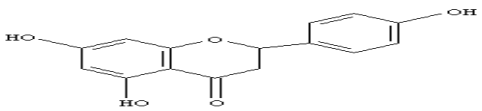
الفينولات: الجزء الثانى

ثالثا: الفلافينويداتFlavonoids

- هى مركبات حاوية على خمس عشرة ذرة كربون وتوجد في معظم النباتات وابسط انواعها حسب الشكل
- وبسبب وجود العديد من الاواصر المزدوجة فان هذه المركبات تستطيع امتصاص الضوء المرئي وبذلك تسبب تلونها
- كما توجد مجاميع الهيدروكسيل في ال Flavonoids
- التى تجعلها مركبات ذائبة بالماء وتتجمع في فجوات الخلايا وترتبط احدى المجاميع الهيدروكسيل بالسكر باواصر Glycoside ممايجعل الجزيئة اكثر ذوبانا في الماء .
- وعند غياب الهيدروكسيل تصبح Flavonoids ذائبة بالمذيبات العضوية مثلEthyl,Acetate EthylEther
- كذلك جميع Flavonoids قابلة للذوبان بالكحول الاثيلى اوالمثيلى ولهذا تستعمل هذه المذيبات لإزالة Flavonoids من الخلايا.
- توجد ثلاثة انواع من Flavonoids تهم الفسيولوجين وهى:

أ-الانثوسيانين ب - الفلافونول والفلافون ج - البيتا سيانين

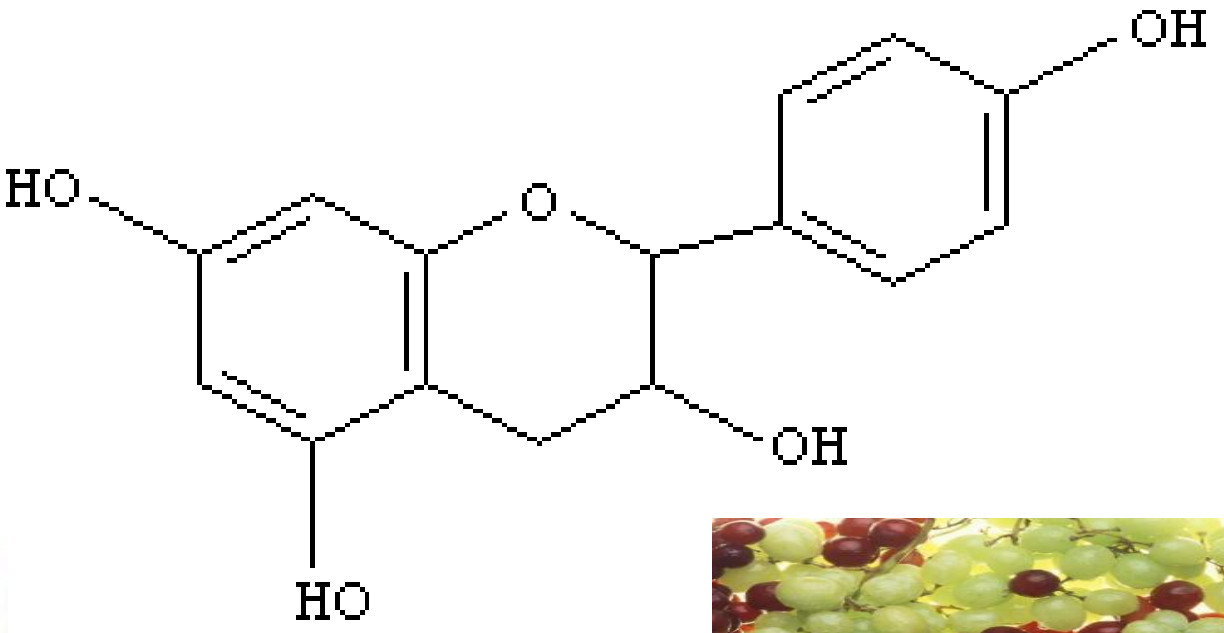




الفلافينويدات Flavonoids
أ-الانثوسيانين:Anthocyanin

- وتعنى بالاغريقية الزهرة Anthos اللون الازرق الغامق Kyanos وهى صبغات ملونة قد تكون بلون (احمر او ارجوانى او ازرق) وتوجد في الازهار والثمار والسيقان والجذور ويرجع لهذه الصبغة معظم الوان الازهار والثمار(ماعدا ثمار الطماطم وبعض الازهار الصفراء)
- لاتوجد هذه الصبغة في الطحالب او عاريات البذور.
- يذكر ان الانثوسيانين توجد عادة مرتيطة مع جزيئات السكر بروابط الـ Glycoside وعند ازالة السكريات فان الجزء المتبقى يسمى Anthocyanidins
- اشهر انواع Anthocyanidins
- cyanidins و Delphinidins و Peonidins
- ان اللون الحقيقى للانثوسيانين يعتمد على المجاميع المعوضة الموجودة في الحلقة (B)

أ-الانثوسيانين:Anthocyanin



أ-الانثوسيانين:Anthocyanin

- فعندما توجد مجاميع المثيل كماهو الحال في **Peonidins** تتلون الانثوسيانين **بلون احمر**. كما ان الانثوسيانين قد ترتبط مع انواع اخرى من المركبات الفينولية مسببة **للون الازرق** لها.
- هذا ويؤثر **PH** في العصير الخلوى على لون صبغة الانثوسيانين تتلون (باللون الاحمر) في المحلول الحامضى واللون (الارجوانى او الازرق)في المحلول القلوى

- **وظائف الانثوسيانينات:**
- جذب الطيور والحشرات لتسهيل عملية التلقيح .
- كما تلعب دور مهم مقاومة الامراض
- تشبه بقية المركبات الفينولية وكذلك القلويدات **Alkaloids** حينما تحدث كنواتج للتفاعلات الحيوية.

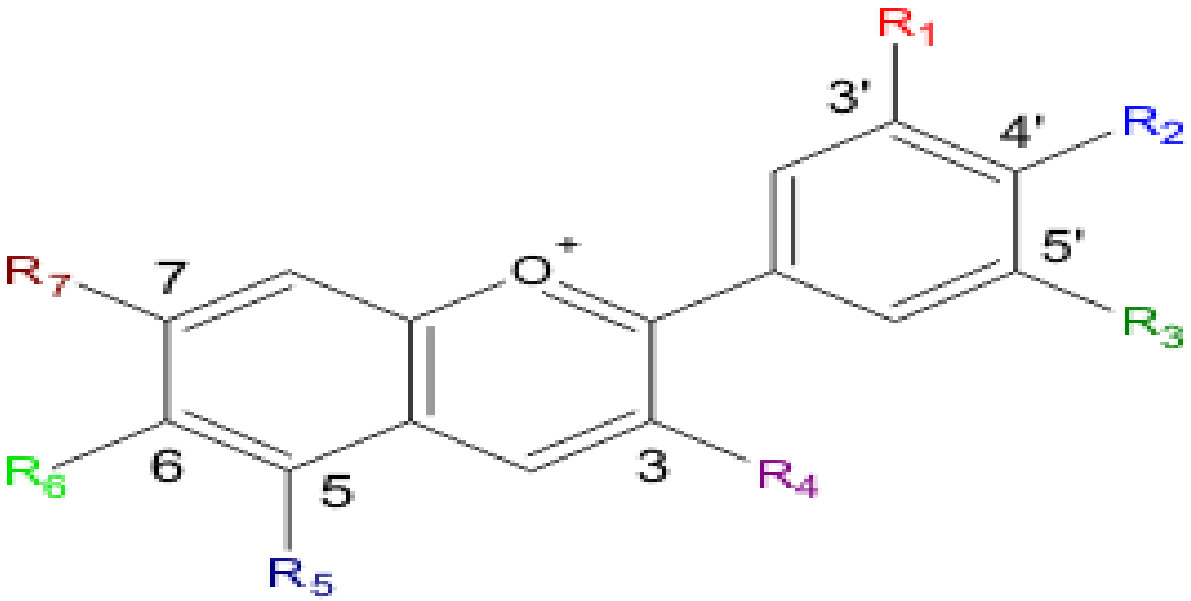
ب - الفلافونول والفلافون Flavones Flavonols

- مجموعة مركبات تتبع الانثوسيانين باستثناء انها تحتوي على حلقة وسطية حاوية على الاكسيجين .
- هى صبغات صفراء تسبب تلون الازهار وقد لاترى الصبغة بالعين البشرية ولكنها ترى بأعين الحشرات لانها حساسة للأشعه Ultraviolet light
- تختلف مركبات هذه المجموعة في أن مجموعة الهيدروكسيل -OHتوجد في مواقع مختلفه على الحلقات .
- اهم انواع Flavonols :

هو Quercetin وKaempferol الموجود في ازهار وثمار وأوراق نباتات عديدة ، كما انها مرتبطة بروابط Glycoside بسكريات مختلفة خلال مجموعة الهيدروكسيل في الحلقة الوسطية .

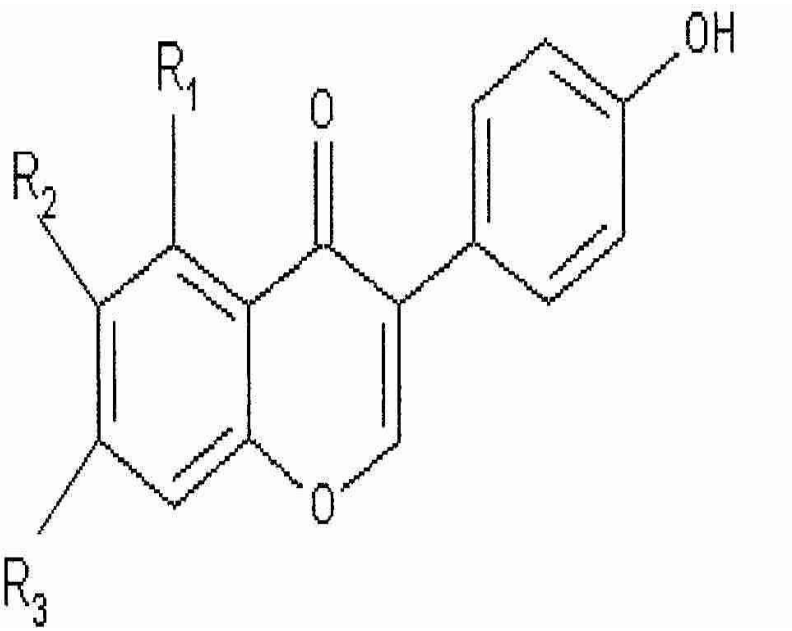
- اما الـ Flavones فبسبب عدم امتلاكها لمجموعة الهيدروكسيل في الحلقة الوسطية لذلك ترتبط السكريات مع احدى مجاميع الهيدروكسيل في الحلقة A الفلافون

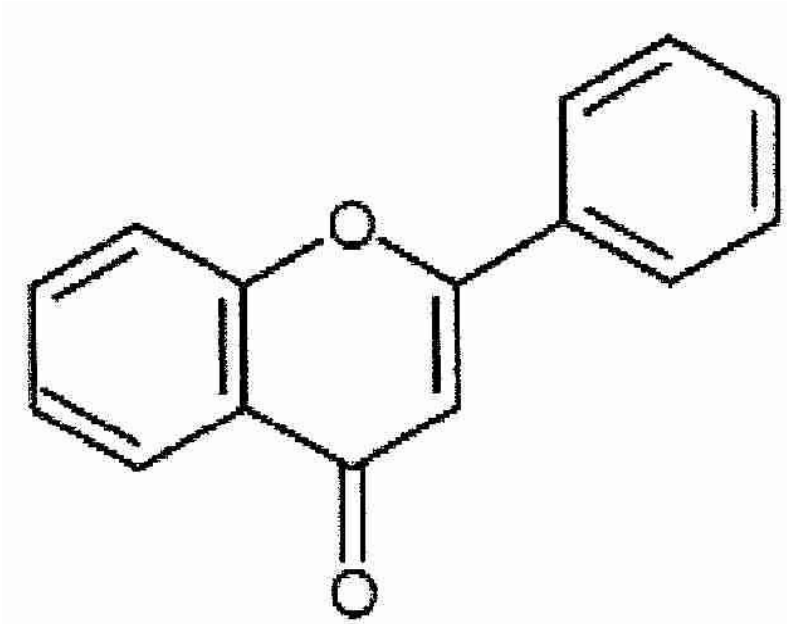
Flavones& Flavonols



Flavones& Flavonols

- الايزوفلافون





تكوين الفلافينويدات Flavonids

- **تكوين الفلافينويدات Flavonids**

تتكون الحلقة B بتفاعلات Shikimic acid pathway
اما الحلقة A فتنشا من تفاعلات مجرى Acetate pathway

- **يعتمد تكوين الـ Flavonids على بعض الظروف البيئية الاتية:**

١- درجات الحرارة الواطئة تسبب تكوين الانثوسيانين

٢- حالة تغذية النبات تؤثر على تكوين الانثوسيانين نقص النيتروجين والفسفور تسبب تجمع الانثوسيانين

٣- الضوء:

لقد وجد ان التفاح الاحمر اللون يتكون في جزء الشجرة المعرضة لأشعة الشمس بسبب تجمع الانثوسيانسين في ثمارها .

كما تضح ان اللون (الاحمر والأزرق)هما المؤثران في تكوين الصبغة ولا يعرف بالضبط هل ان الضوء يؤثر على تكوين الحلقة A او الحلقة B او كلاهما

ج - البيتا سيانين Betacyanins

- البيتاسيانين: Betacyanins
- صبغة حمراء اللون في جذور البنجر كان يعتقد انها احد انواع الانثوسيانين على الرغم من احتوائها على النيتروجين.
- ولكنها تصنف حاليا كمجموعة مستقلة ليس لها علاقة بالأنثوسيانين-
- لاتوجد الصبغتان في نبات واحد
- تتركز في عوائل محددة وهي: العوائل **النباتية**

-1-Nyctaginaceae

2–chenopodiaceae 3-Amaranthaceae

4-Ficoidaceae- 5-Basellaceae

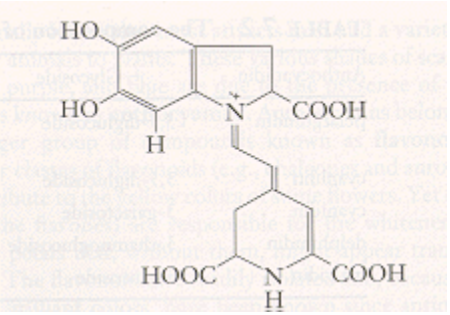
6- Portulaceae- 7- Cactaceae

8-Phytolaceae-

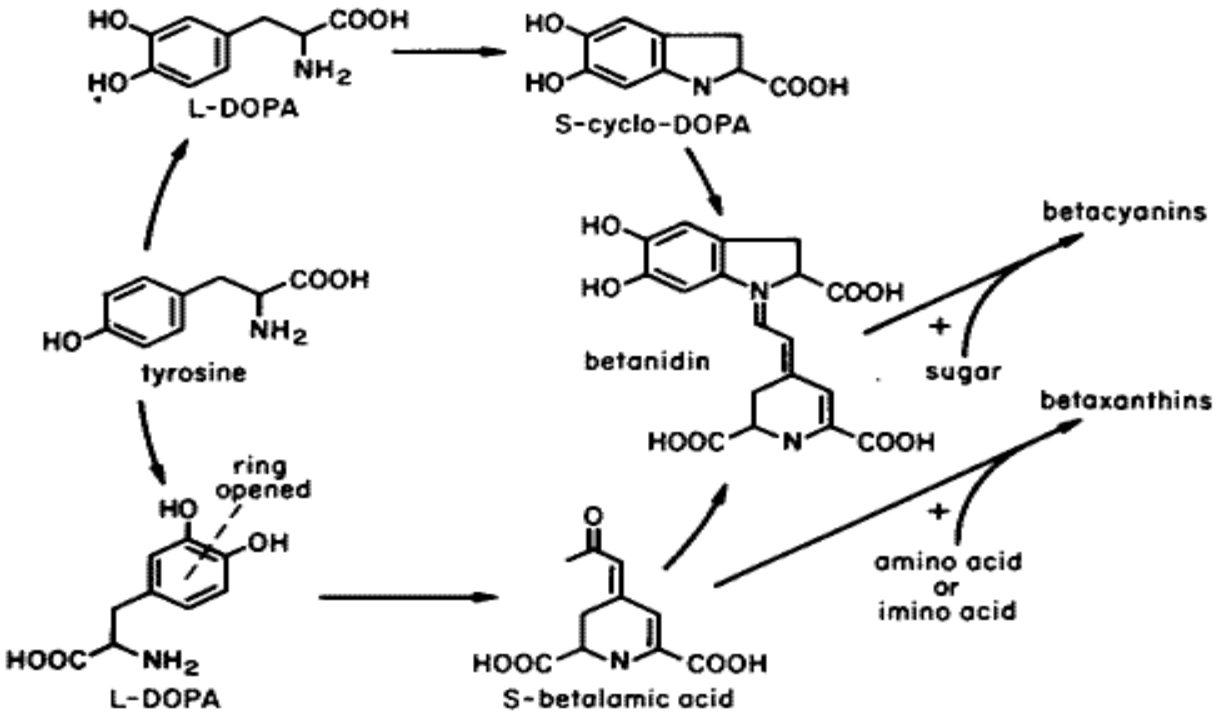
ج - البيتا سيانين Betacyanins

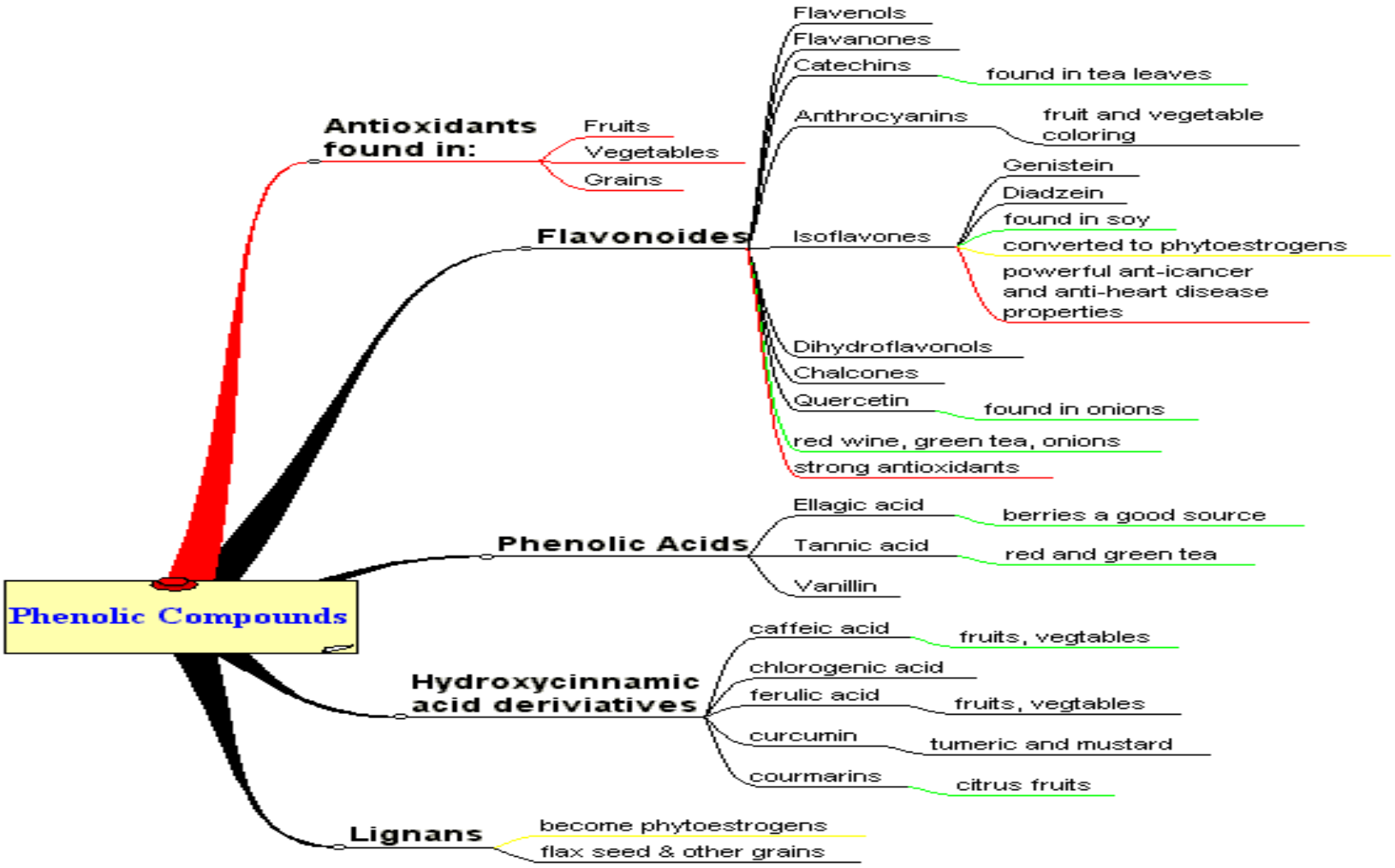
- لاتتأثر Betacyanins باختلاف الPH
- لكنه تشبه الانثوسيانين والفلافينويدات في تحللها الى سكر ومادة ملونة.
- من اهم انواعها ال Betacyanins والتى عزلت من جذور البنجر Betanin وحللت مائيا الى سكروكذلك Betanidin
- ولاتزال وظائفها وتفاعلاتها الحيوية غير معروفة .
- كيف يتم بناء البيتاسيانين؟

ج - البيتا سيانين Betacyanins



ج - بناء البيتا سيانين Betacyanins




Phenolic Compounds
Antioxidants found in:
Fruits
Vegetables
Grains
Flavonoides
Flavenols
Flavanones
Catechins
found in tea leaves
Anthrocyanins
fruit and vegetable coloring
Isoflavones
Genistein
Diadzein
found in soy
converted to phytoestrogens
powerful ant-icancer and anti-heart disease properties
Dihydroflavonols
Chalcones
Quercetin
found in onions
red wine, green tea, onions
strong antioxidants
Phenolic Acids
Ellagic acid
berries a good source
Tannic acid
red and green tea
Vanillin
Hydroxycinnamic acid deriviatives
caffeic acid
fruits, vegtables
chlorogenic acid
ferulic acid
fruits, vegtables
curcumin
tumeric and mustard
courmarins
citrus fruits
Lignans
become phytoestrogens
flax seed & other grains

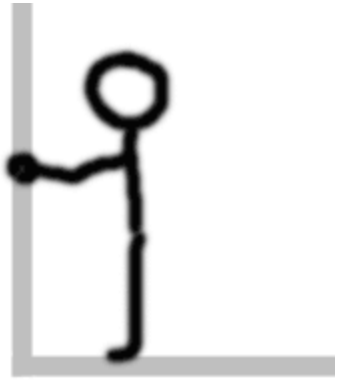
انتهت المحاضرة شكرا

اسئلة ملخص

كيف يتم بناء الفينولات؟

ماهى اهم وظائف الفينولات؟

ماهى اهم الصفات الكيميائية لتانينات؟

كيف يتم بناء البتاسيانين؟

كيف يتم بناء اللجنين؟