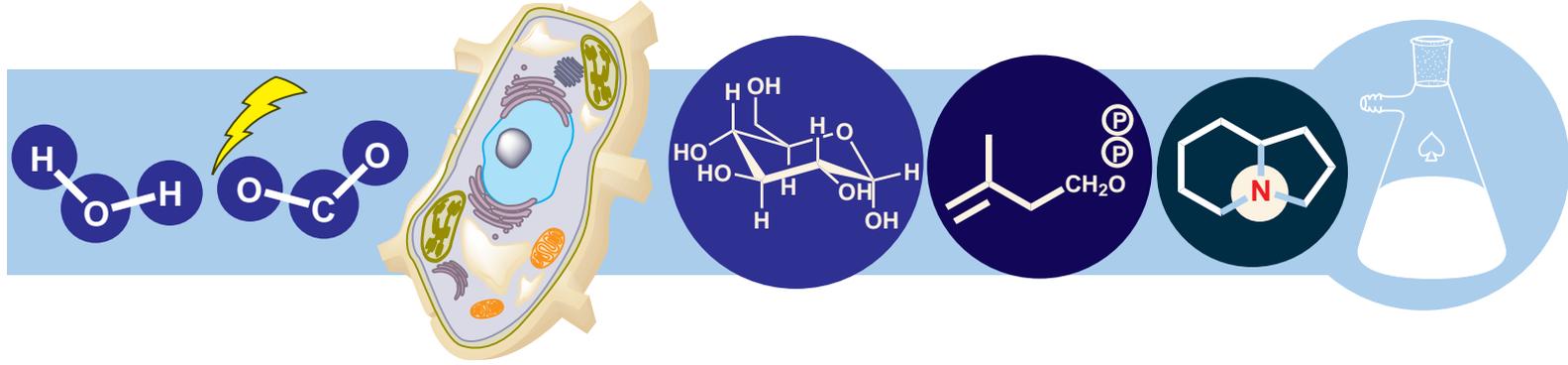




الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة العربي بن مهيدي / أم البواقي  
كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة



## مطبوعة دروس

# الجزئيات الحيوية الفعالة عند حقيقيات النواة

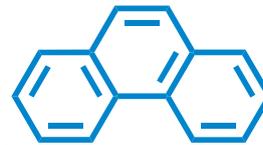
مقترحة من طرف  
د. آمال بن بوط

موجهة لطلبة  
سنة أولى ماستر بيوكيمياء الجزئيات الحيوية الفعالة وتطبيقاتها

السنة الجامعية: 2017-2018



Larbi Ben M'hidi University  
Faculty of Science and Natural and Life Sciences  
Department of Natural and Life Sciences



# المحتويات

1	1	منتجات الأيض الأولي
1	I	السكريات النباتية
1	1.I	تعريف السكريات ودورها
1	2.I	بناء وهدم السكريات النباتية
5	3.I	بنية السكريات وطرق تصنيفها
5	1.3.I	تصنيف السكريات حسب الوظيفة
5	2.3.I	تصنيف السكريات حسب عدد ذرات الكربون
6	3.3.I	تصنيف السكريات حسب عملها
10	4.I	الصمغ والمواد المخاطية Gums-Mcillage
10	1.4.I	الصمغ
11	2.4.I	المواد المخاطية
12	II	الدهون النباتية
12	1.II	تعريف الدهون
12	2.II	تصنيف الدهون
12	1.2.II	الزيوت الثابتة
12	2.2.II	الشحوم
12	3.2.II	الشموع
13	3.II	الأحماض الدهنية الأساسية ودورها البيولوجي
14	4.II	بعض العقاقير الرئيسية التي تحوي الزيوت النباتية الثابتة
15	5.II	التخليق الحيوي للدهون (الليبيدات)
15	1.5.II	بناء الأحماض الدهنية وأماكن تخليقها
18	2.5.II	بناء الجليسرول
19	3.5.II	بناء الجليسيريدات
19	6.II	هدم الدهون
19	1.6.II	أكسدة ثلاثي الجليسيريد
20	2.6.II	أكسدة الأحماض الدهنية B-Oxidation

21	III البروتينات والأحماض الأمينية
21	1.III البروتينات
21	2.III الأحماض الأمينية
22	3.III تصنيف الأحماض الأمينية
23	1.3.III الأحماض الأمينية ذات السلسلة المفتوحة
23	2.3.III الأحماض الأمينية الحلقية
23	3.3.III الأحماض الأمينية الحلقية المختلطة
23	4.3.III الأحماض الأمينية البروتينية
23	5.3.III الأحماض الأمينية غير بروتينية
24	6.3.III الأحماض الأمينية الأساسية وغير الأساسية
24	7.3.III الأحماض الأمينية ذات المسارات الأيضية المختلفة
26	4.III أيض البروتينات والأحماض الأمينية
26	1.4.III بناء الأحماض الأمينية والبروتينات وأماكن تخليقها
28	2.4.III هدم البروتينات والأحماض الأمينية
29	5.III الدور البيولوجي للأحماض الأمينية

## 30 ب منتجات الأيض الثانوي

31	IV التربينات
31	1.IV التربينات ووحدة الإيزوبرين
32	2.IV بناء التربينات ومشتقاتها
35	3.IV التربينات الأحادية ودورها البيولوجي
35	1.3.IV أقسام التربينات الأحادية
37	4.IV السيסקوتربينات
37	1.4.IV الأنواع النباتية الغنية بالسيسكوتربينات ونشاطها البيولوجي
38	5.IV الزيوت الأساسية
39	1.5.IV الخواص العامة للزيوت الطيارة
39	2.5.IV أماكن وجود الزيوت الطيارة في النباتات
40	3.5.IV طرق استخلاص الزيوت الطيارة
40	4.5.IV الأهمية البيولوجية للزيوت الطيارة

41	6.IV	الترينيات الثنائية
42	7.IV	السيسترترينيات
42	8.IV	الترينيات الثلاثية
42	1.8.IV	الأهمية البيولوجية للترينيات الثلاثية
43	2.8.IV	تصنيف الترينيات الثلاثية
46	9.IV	الترينيات الرباعية (الكاروتينيدات)
47	10.IV	الترينيات المتعددة (المطاط)
48	11.IV	الراتنجات
48	1.11.IV	الخواص العامة للراتنجات ودورها
48	2.11.IV	تصنيف الراتنجات
48	3.11.IV	النشاط البيولوجي للراتنجات

49	V	المركبات الفينولية
50	1.V	تصنيف المركبات الفينولية
51	1.1.V	الفينولات البسيطة تخليقها الحيوي ونشاطها البيولوجي
51	2.1.V	الأحماض الفينولية البسيطة تصنيفها، توزيعها وتخليقها الحيوي
54	3.1.V	الكومارينات
57	4.1.V	الفلافونويدات
61	5.1.V	التنينات
63	6.1.V	مركبات Lignan نشاطها البيولوجي وتخليقها الحيوي

64	VI	القلويدات
64	1.VI	تعريف القلويدات
65	2.VI	مصادر القلويدات وأماكن تخليقها
65	3.VI	الخواص الفيزيائية والكيميائية
66	4.VI	الإصطناع الحيوي للقلويدات
67	5.VI	طرق الكشف عن القلويدات
67	6.VI	طرق استخلاص القلويدات
67	1.6.VI	الاستخلاص بواسطة مذيب في وسط قاعدي
69	2.6.VI	الاستخلاص في وسط حامضي
70	7.VI	تصنيف القلويدات
70	1.7.VI	القلويدات المشتقة من الحمض الأميني Tryptophane
71	2.7.VI	مجموعة القلويدات المشتقة من الحمض الأميني Ornithine

72	..... Lysine	القلويدات المشتقة من الحمض الأميني	3.7.VI
73	..... Tyrosine و Phenylalanine	القلويدات المشتقة من الحمض الأميني	4.7.VI
74	..... Histidine	القلويدات المشتقة من الحمض الأميني	5.7.VI
74	..... Anthranilique	مجموعة القلويدات المشتقة من حمض	6.7.VI
75	.....	دور القلويدات في النبات	8.VI
75	.....	التأثيرات الفسيولوجية للقلويدات	9.VI

## Annexe "Programme tracé"

# بسم الله الرحمن الرحيم

## مقدمة

هذه المطبوعة من دروس مادة الجزئيات الحيوية الفعالة عند حقيقيات النواة، موجهة خصيصا لطلبة سنة أولى ماستر بيوكيمياء الجزئيات الحيوية الفعالة وتطبيقاتها، وهي صالحة إلى حد كبير في تدريس أقسام طلبة كلية الصيدلة وطلبة سنة أولى ماستر بيوتكنولوجيا نبات، كونها تشمل على قسم كبير من الوحدات المختلفة الخاصة بكيمياء عقاقير النبات.

إن العملية المسئولة على بناء المنتجات الطبيعية في الكائنات الحية هي عملية التمثيل الضوئي، فمعظم الكائنات الحية حقيقية النواة تعيش على حساب الثروة المائية والطاقة الضوئية المنبعثة من أشعة الشمس. يعتبر النبات الأخضر أهم مصنع يستطيع تحويل الطاقة الضوئية إلى طاقة كيميائية، إذ يقوم بتخزين هذه الأخيرة على شكل مركبات عضوية معقدة تدخل بدورها في تركيبته الخلوية. تعتمد الحيوانات في غذائها على النبات، فن جزيئاته تستخلص الطاقة اللازمة لنموها وتكاثرها، كما تصنع ما يخصها من مركبات.

نتناول في هذه المطبوعة دراسة المنتجات الطبيعية التي تخلق داخل الخلايا الناتجة من عمليات التحول الغذائي (تفاعلات الاستقلاب)، إذ تصنف هذه المنتجات إلى قسمين، قسم المركبات التي تدخل في التفاعلات الأولية للعمليات الأيضية الأساسية (Primary Metabolism) والمتمثلة في السكريات، البروتينات، الدهون، الأحماض الكربوكسيلية والأحماض الأمينية. تعتبر هذه المركبات، المواد البادئة والأولية لمركبات تؤلف في مجملها القسم الثاني الذي يحوي على مركبات الأيض الثانوي (Secondary Metabolism) والمتمثلة في المركبات التربينية ومشتقاتها، الراتنجيات، المركبات الفينولية البسيطة، الأحماض الفينولية، الفلافونويدات، الكومارينات، التانينات واللغنان والمركبات القلويدية ومشتقاتها.

ومن أهداف هذه المطبوعة مساعدة الطلبة على دراسة البنيات الكيميائية لمختلف المنتجات الطبيعية الفعالة، حيث قسمت هذه المنتجات إلى عدة مجموعات وهذا لتسهيل دراستها، يتعرف فيها الطالب على الخواص الفيزيائية والكيميائية لهذه المركبات ومقر تكوينها وتراكبها والمسارات المؤدية إلى تخليقها وهدمها وكيفية استخلاصها وأهميتها بالنسبة للنبات، وكذلك استعمالاتها العلاجية

والصيدلانية وكيفية الاستفادة منها في إدخالها في تكنولوجيا الصناعات المختلفة مثل: الصناعات الغذائية والصناعات الدوائية والتجميلية وغيرها...، ومن خلال هذه الدروس نأمل من طلبتنا مستقبلاً مواصلة البحث لاكتشاف المزيد من المواد الحيوية الفعالة الجديدة عند حقيقتنا النواة ذات أهمية وفائدة حيوية للبشر.

قدر حجم توسيع محتوى مجمل المحاضرات بـ 26 محاضرة مبرمجة، منها 8 محاضرات خاصة بنواتج الأيض الأولى و18 محاضرة خاصة بنواتج الأيض الثانوي قسمت إلى 6 محاضرات مخصصة لكل قسم من أقسامها الثلاث (الترينينات، المركبات الفينولية والقلويدات) ، مضبوطة حسب التوزيع الزمني المقرر وحسب برنامج وزارة التعليم العالي والبحث العلمي بجامعة العربي بن مهيدي - أم البواقي- لوحة التدريس الأساسية للسداسي الثاني (UEF2) لطلبة سنة أولى ماستر بيوكيمياء الجزئيات الحيوية الفعالة وتطبيقاتها المبين في الملحق.

تم إنجاز هذه المطبوعة عن طريق محرر النصوص العلمية **LaTeX**، المتداول عند الكثير من الأساتذة في العالم وهذا لقدرته على إنجاز مختلف النماذج والأصناف من الكتب، الإصدارات، المقالات العلمية، مذكرات التخرج... إلخ. فيما يخص جميع أشكال البنيات الكيميائية والمخططات تم إنجازها ببرنامج **ChemDraw Professional**

# القسم 1 منتجات الأيض الأولي

## I السكريات النباتية

### 1.I تعريف السكريات ودورها

هي عبارة عن مركبات كيميائية عضوية تتكون من عناصر الكربون، الهيدروجين والأكسجين ذات الصيغة العامة  $(CH_2O)_n$  ، وهي من بين المركبات الحيوية الأكثر وفرة في النباتات والحيوانات والكائنات الحية الدقيقة، فمعظم الكائنات الحية تعتمد على وجود الكربوهيدرات التي تنتجها النباتات، لأنها تمثل أول نواتج عملية التمثيل الضوئي (photosynthesis) ومنها تتكون المكونات الكيميائية الأخرى. تتجلى أهميتها في كونها مصدر للطاقة في الخلية الحية، تدخل كمكونات هيكلية في جدران الخلايا وتكوين الأحماض النووية ، كما لها دور في تركيب الجزيئات الحيوية الفعالة والمواد الغذائية المختلفة من خلال ارتباطها بمواد أيض أولية أو ثانوية.

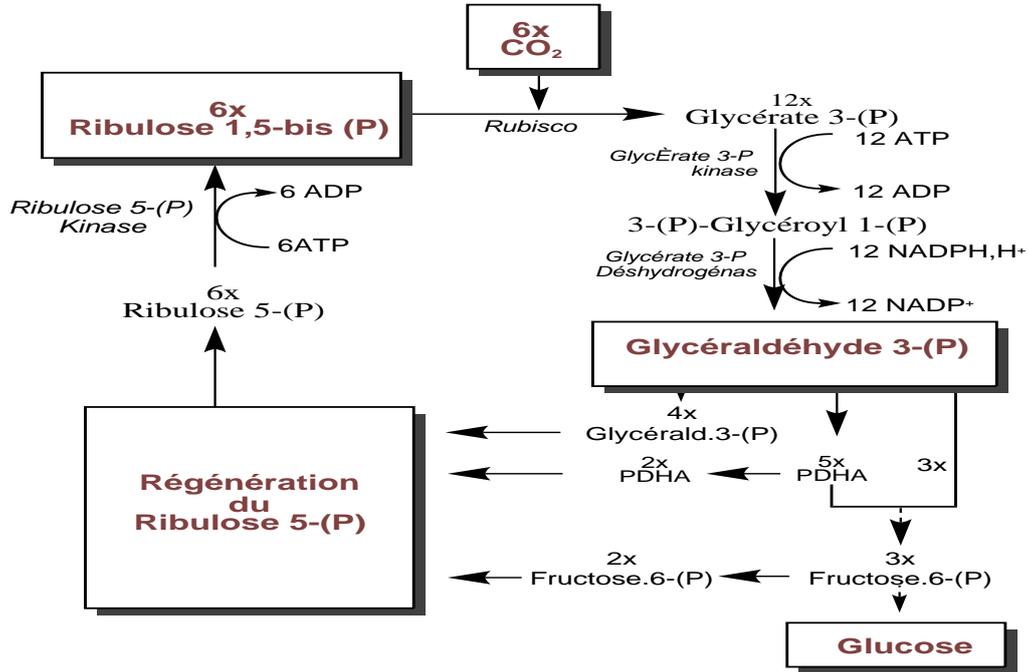
### 2.I بناء وهدم السكريات النباتية

تعتبر المسارات الرئيسية في التخليق الحيوي وهدم السكريات من أهم مسالك الأيض الأولي الذي لا غنى عنه في جميع الكائنات الحية، فالعملية المسؤولة على بناء المواد الأولية والثانوية في الكائنات الحية هي عملية التمثيل الضوئي والتي من خلالها يتم تحويل الطاقة الضوئية إلى طاقة كيميائية على شكل (ATP) واستعمال هذه الطاقة لإنتاج الكربوهيدرات، هناك تفاعلات لا تحتاج إلى الضوء وتسمى بتفاعلات الظلام، يتم من خلالها تثبيت جزيء ثاني أكسيد الكربون  $CO_2$  وتحويله إلى كربوهيدرات (دورة كالفن) حيث بين (شكل 1) أهم الخطوات التي يحدث فيها  $CO_2$  إلى سكر وتحدث هذه التفاعلات في البلاستيدات أين توجد الإنزيمات اللازمة، يتم فيها استخدام نواتج التفاعلات الضوئية ATP وNADPH وتمثل هذه العملية في:

• تثبيت جزيئات  $CO_2$  بمركب خماسي الكربون يدعى ريبولوز ثنائي الفوسفات (RuBP) وبواسطة

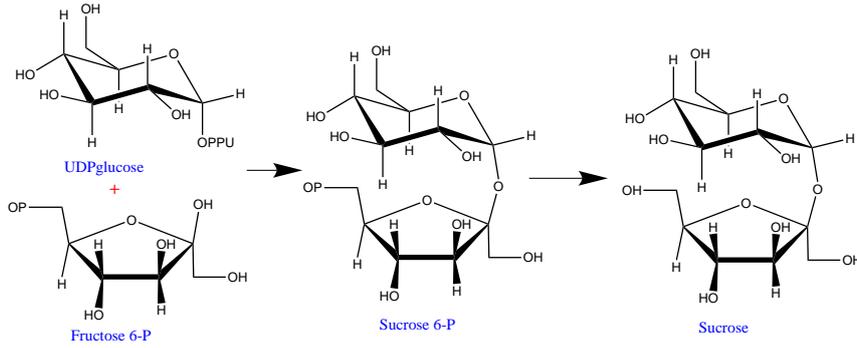
- إنزيم **Rubisco** اختصاراً لـ (**Ribulose biphosphate carboxylase**) ، تنتج جزيئات من حمض الفوسفوجليسريك (**PGA**) .
- يختزل **PGA** بواسطة جزيئات الطاقة الناتجة من تفاعل الضوء إلى سكر جليسر ألدهيد-3- فوسفات (**G-3P**)
- يتحول السكر الألدهيدي **G-3P** إلى نظيره الكيتوني داي هيدروكسي أسيتون فوسفات (**DHAP**) تفاعل عكوس
- تتحد جزيئات من السكريات الثلاثية أحدهما ألدهيدي والأخر الكيتوني (**DHAP&G-3P**) لتكوين جزيء سكر الفركتوز-6- فوسفات والذي يتحول إلى نظيره الجلوكوز وبهذا فان كل حلقة كالفن في التفاعلات اللاضوئية تنتج جزيء جلوكوز وبذلك فهي تستخدم 18 جزيئة من **ATP** و 12 جزيئة من **NADPH** و 6 جزيئات من **CO<sub>2</sub>** وجزيئتين من **G-3P** وفقاً للمعادلة التالية:  

$$6\text{CO}_2 + 18\text{ATP} + 12\text{NADPH}, \text{H}^+ \longrightarrow \text{Glucose} + 18\text{ADP} + 18\text{Pi} + 12\text{NADP}^+$$



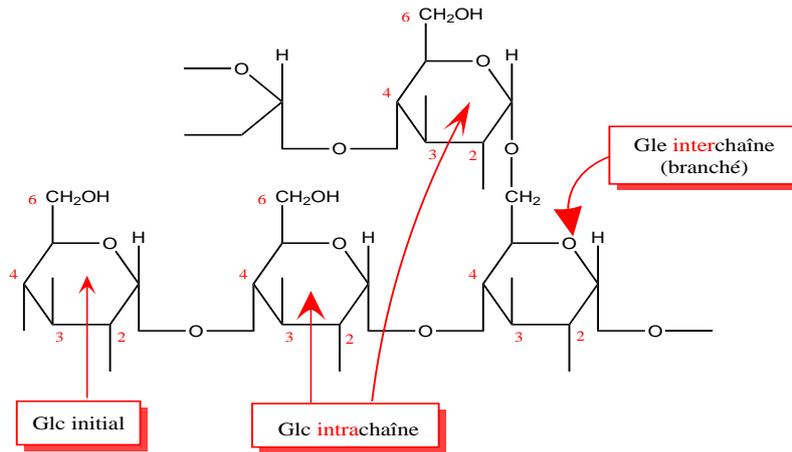
شكل 1: التخليق الحيوي للجلوكوز في البلاستيدات الخضراء

ومن الجلوكوز يصنع النبات ما يحتاجه من أصناف الكربوهيدرات الأخرى، وكذلك العديد من الجزيئات الحيوية الأخرى اللازمة لنموه وتكاثره. باتحاد جزئ الجلوكوز والفركتوز يتكون السكر الثنائي السكروز (شكل 2)

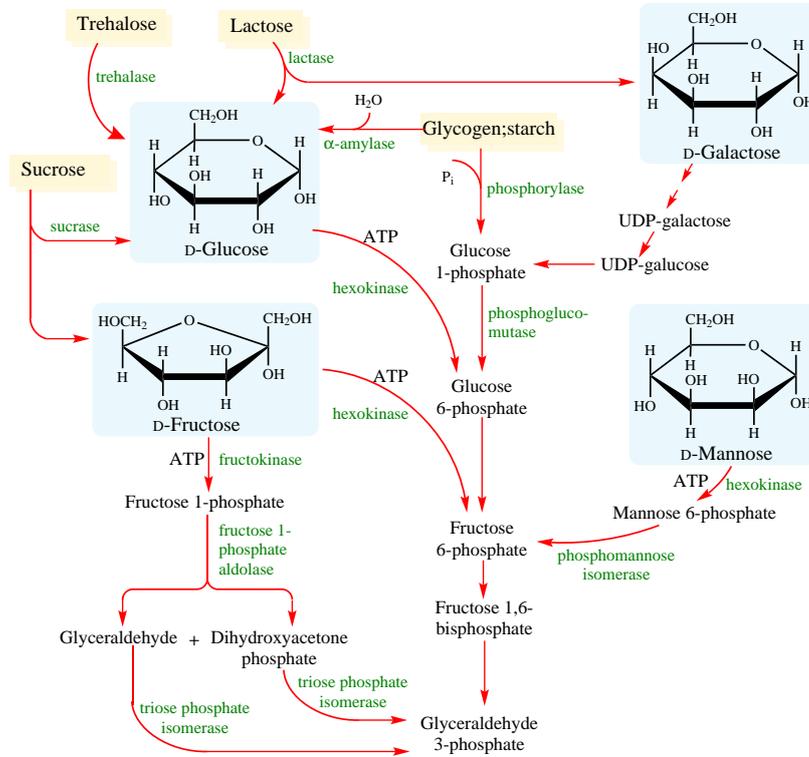


شكل 2: التخليق الحيوي للسكروز

ومن تكاثف جزيئات الجلوكوز تتكون السكريات المعقدة مثل النشاء (شكل 3) وهكذا يتم إنتاج معظم أنواع السكريات المختلفة من الجلوكوز وكذلك بناء مواد عضوية غير كربوهيدراتية.

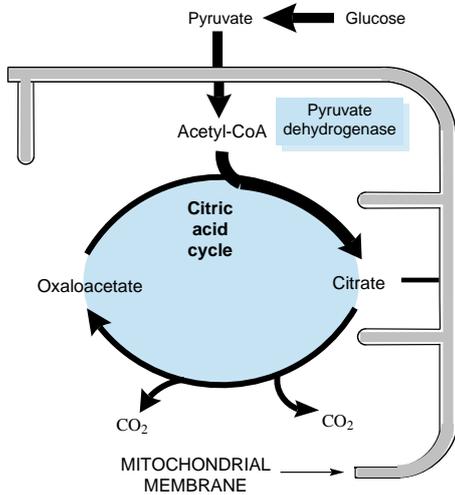


شكل 3: بنية النشاء



أما عملية هدم السكريات تبدأ باحتراق وتحلل السكريات المتعددة مثل النشاء أو السكريات الثنائية مثل السكروز واللاكتوز إلى وحدات بسيطة من الجلوكوز والفركتوز (شكل 4)

شكل 4: الخطوات التمهيدية لتحلل السكريات المتعددة، الثنائية والأحادية



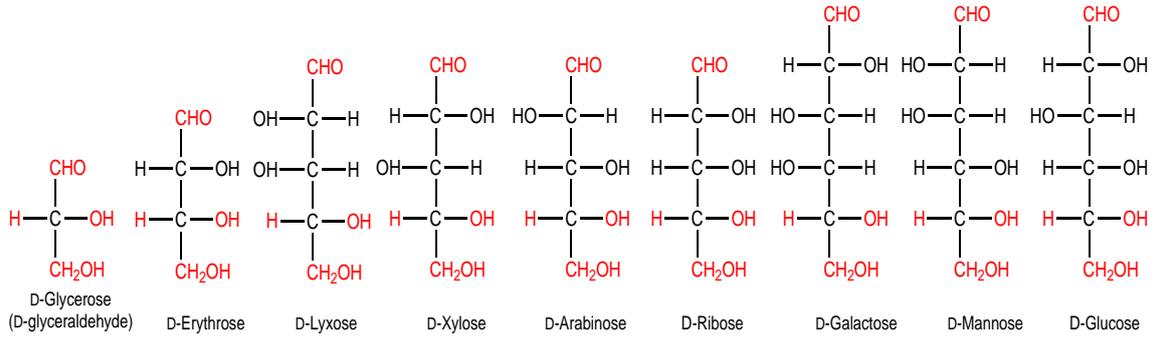
ومن خلال عملية التحلل السكري (glycolyse) يتحول الجلوكوز إلى حمض البيروفيك وينزع مجموعة الكربوكسيل، يتحول حمض البيروفيك إلى أستيل مرافق إنزيم A ثم يدخل هذا الأخير إلى دورة كريبس متحدا مع الأكرالواسيتيك ويمر بسلسلة من التفاعلات إلى أن يتم تحرير جريثتين من  $CO_2$  حسب خطوات المبينة في (شكل 5)

شكل 5: شكل يوضح الهدم النهائي لجزء الجلوكوز ومن خلال عمليتي بناء وهدم الجلوكوز تتكون كل المركبات الحيوية الفعالة عند حقيقيات النواة

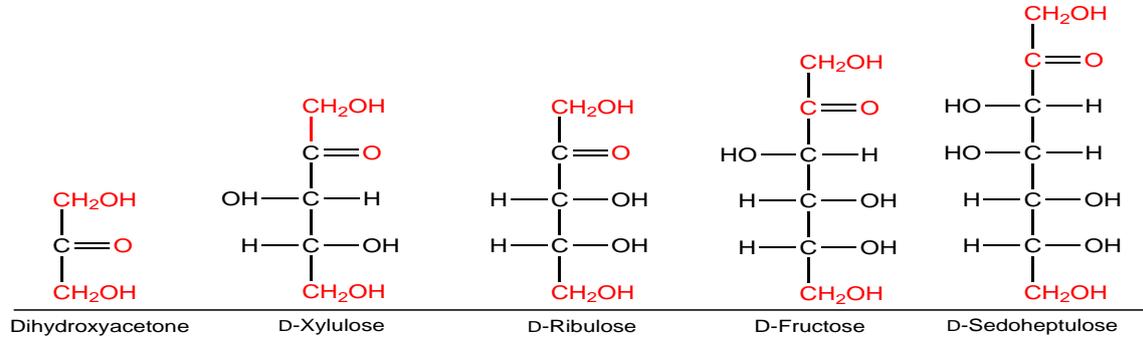
## 3.I بنية السكريات وطرق تصنيفها

## 1.3.I تصنيف السكريات حسب الوظيفة

كيمائياً تصنف هذه المجموعة إلى سكريات ألدهيدية ذات المجموعة الوظيفية CHO مثل سكر الجلوكوز وسكريات كيتونية ذات المجموعة الوظيفية C=O مثل سكر الفركتوز



شكل 6: أمثلة عن سكريات أحادية ألدهيدية ذات الأهمية الفسيولوجية



شكل 7: أمثلة عن سكريات أحادية كيتونية ذات الأهمية الفسيولوجية

## 2.3.I تصنيف السكريات حسب عدد ذرات الكربون

## 1.2.3.I سكريات أحادية تشمل على:

• أحادية التسكر محتوية على ثلاث ذرات كربون وهي نادرة الوجود في الطبيعة بصورة حرة

- أحادية التسكر مكونة من أربع ذرات كربون مثل: **Erythrose**
- أحادية التسكر مكونة من خمسة ذرات كربون مثل: **Xylose** ، **Ribose** و **Arabinose**
- أحادية التسكر مكونة من ست ذرات كربون وهي أكثر تواجدا في الطبيعة مثل **Glucose** ، **Fructose** و **Rhamnose** ، **Mannose** ، **Galactose**
- أحادية التسكر مكونة من سبعة ذرات كربون مثل **Heptulose**

2.2.3.I سكريات ثنائية تحتوي هذه المجموعة على 12 ذرة كربون منها :

- سكر الحليب (**Lactose**) ، سكر القصب (**Sucrose**) وسكر الشعير (**Maltose**)

3.2.3.I سكريات متعددة منها:

- عديدات التسكر ذات السلسلة القصيرة (**Oligosaccharide**) تتكون من 3-10 جزيئات من السكريات الأحادية.
- عديدات التسكر المتجانسة (**Homopolysaccheride**) وتتكون من نفس النوع من السكريات الأحادية مثل : السليلوز مكون من الجلوكوز و **Inulin** مكون من الفركتوز.
- عديدة التسكر غير متجانسة (**Hetero polysaccheride**) وتتكون من أنواع مختلفة من السكريات الأحادية مثل الصمغ.

3.3.I تصنيف السكريات حسب عملها

تنقسم الكربوهيدرات حسب عملها إلى أربع مجموعات:

1.3.3.I سكريات الميتابوليزم الوسطي

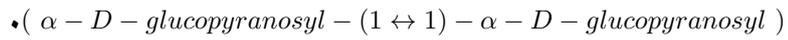
هي السكريات التي لا يمكن أن تتحلل إلى وحدات أصغر بواسطة التحلل المائي وتسمى بالسكريات البسيطة وتتكون من 3-7 ذرات كربون (شكل 6 وشكل 7)، وهذا النوع من السكريات يدخل في جميع التفاعلات الحيوية كدورة كريس ودورة كالفن ودورة الجلوكرة، تتواجد في الطبيعة بصورة مفسفرة كما لهما أهمية في تكوين الأحماض النووية، وتتميز هذه السكريات بالفعالية

الضوئية ماعدا Dihydroxyacetone ، حيث يعد جليسر ألديهيد (glyceraldehyde) من أبسط أنواع السكريات الأحادية الثلاثية الألدوزية ذو الصيغة العامة (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>) والذي يحتوي على ذرة كربون واحدة فقط غير متماثلة ويعتبر مركبا قياسيا فهو يوجد على شكلين، شكل واحد من نوع D والشكل الآخر من نوع L هذا المركب له أهمية حيوية في عملية البناء الضوئي والتنفس.

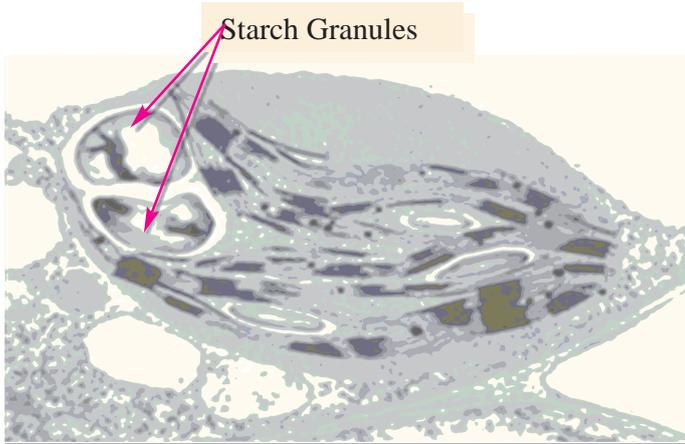
### 2.3.3.I سكريات النقل

• سكر السكروز: يصنف أساسا ضمن سكريات النقل يتواجد في أنابيب النقل (اللحاء) سواء في الأشجار أو في النباتات عشبية، ويدعى بسكر القصب، ينتمي إلى مجموعة الكربوهيدرات المعروفة بالسكريات الثنائية صيغته الكيميائية (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>)، يتكون من اتحاد سكر الجلوكوز والفركتوز (شكل 2)، ومن خصائصه أنه من السكريات غير المرجعة، قابل للذوبان في الماء وقليل الذوبان في الكحول والإثير، يدور الضوء المستقطب نحو اليمين، يستعمل السكروز كغذاء، كما يستعمل في الصناعات الصيدلانية كسهل وملين وحافظ لبعض المستحضرات ، فهو يستخلص بصورة رئيسية من قصب السكر والشمندر السكري والفاكهة.

•  $\alpha, \alpha$ -Trehalose : يتواجد هذا النوع من السكريات في النبات، الفطريات والحشرات حيث يشكل 20% من وزن هذه الكائنات ويمثل سكر النقل في اللف الدموي عند الحشرات ينتج من تكاثف جزيئين من الجلوكوز.



### 3.3.3.I سكريات التخزين



السكريات المركبة التخزينية هي مخزن لمواد بناء أو مخزن طاقة، وتوجد على مستوى أعضاء خاصة في النبات تسمى بأعضاء التخزين مثل البذور، الثمار، الجذور، الدرناات والريزومات بشكل حبيبات (granules) كما هو موضح في (شكل 8)

شكل 8: صورة ميكروسكوبية لحبيبات النشاء مخزنة في الخلايا النباتية

و تقسم سكريات التخزين إلى:

• **سكريات Oligosaccharide** : عبارة عن سكريات معقدة حيث يقدر عدد السكريات البسيطة الداخلة في تركيبها من ثلاث إلى ثمانية وحدات ومن خصائصها أنها تذوب في الماء والكحولات المخففة، الاستهلاك المفرط لهذا النوع من السكريات يؤدي إلى إنتفاخ في البطن، غازات وإسهال ومن بينها:

- **Melitose** : ويسمى أيضا بـ **Raffinose** ، ويتكون من 3 سكريات: سكر الجللاكتوز، الجلوكوز والفركتوز مرتبطة على النحو التالي: **Fru(1→2) Glc(1→6) Gal** ، يتواجد بكثرة في الحبوب ، بذور القطن، العسل الأسود، بنجر السكري والملفوف ، وهو من السكريات غير القابلة للاختزال، لذلك لا يخضع لتفاعل **Maillard browning**

- **Stachyose** : يتكون من 4 جزيئات سكرية منها جزيئتين جلاكتوز، جزيئة الجلوكوز وجزيئة الفركتوز مرتبطة على النحو التالي: **Fru(1→2) Glc(1→6) Gal(1→6) Gal** وجد هذا النوع في البازلاء (*Phaseolus vulgaris*)

• **السكريات المتعددة**: تخزن الكائنات الحية السكريات المتعددة كغذاء مخزون لوقت الحاجة في جميع أنواع الخلايا وتعتبر الخلايا البرانشيمية والجذور والدرنات والنخاع أهم أعضاء النباتات التي تخزن هذا النوع من السكريات مثل النشاء (**Amidon**) والفريكتان (**Fructans**).

- **النشاء**: يخزن النشاء عادة في البذور والحبوب تصل نسبته 70% أما نسبة تواجده في الفواكه والدرنات والجذور تصل 20% ، إن النشاء المستخلص من المصادر الطبيعية المختلفة يتركب من مركبين أساسيين هما:

\* **الأميلوز**: يمثل (15-25%) من مكونات النشاء، وحدات الجلوكوز مرتبطة بروابط  $\alpha(1-4)$

\* **الأميلوبكتين** يمثل (80-85%) من وزن النشاء، وحدات الجلوكوز مرتبطة مع بعضها بروابط  $\alpha(1-4)$  وروابط  $\alpha(1-6)$

- **Fructans**: هو من الكربوهيدرات الهامة والواسعة النطاق التي يمكن العثور عليها في النباتات والفطريات والطحالب والبكتيريا. ويعتبر من سكريات التخزين السائدة في عدة عائلات من المملكة النباتية، هو بوليمر من جزيئات الفركتوز، يكون بشكل خطي أو متشعب إذا كان عدد وحدات الفريكتوز تتراوح من 2 إلى 9 تدعى بـ **oligofructose**،

أما إذا كان عدد الوحدات أكبر من 10 فيدعى بالانولين *inulins* والوحدة الأولى له عبارة عن سكروز وهو قابل للذوبان في الماء وجد في درنات وجذور نبات *dahlia*، الخرشوف وجذور الهندباء

#### 4.3.3.I سكريات الجدر

يتكون جدار الخلية النباتية أساساً من السليلوز والبكتين والهيميسليلوز واللجنين

- البكتين: هي مواد كربوهيدراتية ذات وزن جزيئي مرتفع ، تحتوي على كمية كبيرة من حمض جلاكتورونيك (*Galactouronic Acid*) ، ترتبط بروابط ( $\alpha$ -1,4-glycosidic) وتعد الثمار من الأجزاء النباتية الغنية بالمواد البكتينية ، من خصائصه أنه يذوب في الماء في درجة الحرارة العالية، ويكون محلول غروي
- استعمالاته: يستخدم في مستحضرات المضادة للاسهال لأنه يمتص البكتيريا ومن الاسماء التجارية التي تحتوي على البكتين نجد *Kaopectate* .
- طريقة استخلاصه: يسخن ثمار التفاح أو الليمون مع حامض مخفف وذلك لتحويل الشكل عديم الذوبانية المسمى بـ *Proto pectine* إلى بكتين ثم يرشح ويضاف إلى الراشح كمية من الكحول فيترسب ويغسل الراسب ويجفف كمشوح.
- السليلوز: هو دعامة النبات يشكل تقريبا 60 بالمائة من جدار الخلية، ينتمي إلى السكريات المعقدة والمتجانسة ، تستطيع النباتات بناءه ولكن لا تستطيع تفكيكه يتكون السليلوز من سلاسل خطية ناتجة من تكاثف وحدات ( $\beta$ -D glucose) تتصل هذه الوحدات بروابط ( $\beta$ -1,4-glycosidic) ، حيث يعتبر *cellobiose* الوحدة الأولية لتكوينه ، ويعطي السليلوز التركيب العام  $(C_6H_{10}O_5)_n$  لا يتم هضم السليلوز في جسم الانسان، ويحتاج هضمه توفر إنزيم *cellulase* الموجود في أمعاء المجترات الذي يعمل على تحليل الروابط ( $\beta$ -glucoside).
- الهيميسليلوز: هو من السكريات المتعددة غير المتجانسة عند تحليلها تعطي سكريات من نوع البننوز والهيكسوز لذلك يمكن القول بأن الهيميسليلوز هو بوليمر من السكريات الخماسية مثل (*xylose, arabinose*) والسداسية مثل (*glucose, mannose, glucuronic acid, rhamnose, galacturonic acid*)
- يمكن تقسيم الهيميسليلوز إلى أربع مجموعات (*Xylanes, Glucomannanes, xyloglucanes, Galactosanes*) موضحة في (جدول 1).

جدول 1: المركبات المشكلة للهيميسليلوز

Galactosanes	xyloglucanes	Glucomannan et mannes	Xylanes (Glucuronoxylanes)	السكريات
سلسلة متشعبة	سلسلة خطية	سلاسل خطية	سلسلة خطية مع وجود تفرعات قليلة	نوع السلسلة التركيبية
يتكون المحور الاساسي من اتحاد جزيئات الجللاكتوز بروابط (β-1,6) مع تفرعات من نوع (β-1,6) وحدات Arabinose و rhamnose	تتكون اساسا من الجلوكوز مع وجود تفرعات صغيرة من xylose، galactose و fructose	تتكون من mannanes اتحاد جزيئات المانوز (β-1,4) في الحين glucomannanes يتشكل من اتحاد الجلوكوز والمانوز بروابط (β-1,4)	يتكون من اتحاد جزيئات Xylose عن طريق روابط (β-1,4) مع تفرعات صغيرة على ذرتي الكربون 2 و 3 من حمض الجلوكورونيك واراينوز	المركبات

يلعب الهيميسليلوز دورا هاما في ربط ألياف السليلوز بعضها ببعض بجانب اللجنين ، ومن خواصه أنه يذوب في الماء المغلي والمحاليل القلوية المخففة.

#### 4.I الصموغ والمواد المخاطية Gums-Mcillage

هي عبارة عن عديدات السكر غير المتجانسة ، محبة للماء فهي تشكل محاليل غروية ، ولهذا السبب تستخدم كعامل معلق وعامل مستحلب.

##### 1.4.I الصموغ

تتكون في النباتات نتيجة لتحطيم الجدر الخلية السليلوزية أو البكتينية لسبب داخلي (فيزيولوجي) أو خارجي (مرض) والاصماغ تتكون أساسا من سلاسل D-glucuronic acid مرتبطة مع سكريات

من نوع: *arabinose, galactopyranose, rhamnose* ، ومن خصائصها أنها لا تذوب في الكحول والمذيبات العضوية الأخرى ولا تتخمر وهذا ما يميزها عن جميع السكريات. ومن فوائدها أنها تستخدم في كثير من الصناعات خاصة الغذائية، كما تستخدم كمثبت للطور وفي صناعة الأدوية المضادة لقيء ومن أهم الاصماغ التجارية نجد الصمغ العربي المستخرج من جنس *Acacia* التابع للعائلة الباقولية.

#### 2.4.I المواد المخاطية

عبارة عن مواد كربوهيدراتية صلبة غير متبلورة، وتعتبر بمثابة مواد غذائية احتياطية في النبات تمتص الماء بشراهة وتحافظ عليه فهي تقي النباتات الصحراوية من الجفاف وتميز ثلاث أقسام من هذه المجموعة تختلف في صفاتها الكيميائية والطبيعية منها:

- المواد المخاطية البحرية: وهي عبارة عن أسترات كبريتية للسكريات المتعددة، تنتفخ في الماء مكونة محاليل غروية ومن أمثلتها الآجار المستخرج من الطحالب الحمراء (*Rhodophyceae*) يستخدم في الصيدلة كملين.
- المواد المخاطية المتعادلة: وهي مركبات تكون رابطة جلوكوسيدية مع سكر المانوز وتسمى بـ *D- mannans* وتتحد أيضا مع الجلاكتوز وتسمى بـ *D-galactans* ، كما تمتاز بارتباطها مع أملاح النحاس وتعطي مركبات معقدة.
- المواد المخاطية المرتبطة مع حمض الجلاكتورونيك: نجد هذا النوع في بذور الخردل والكنان. وهذه المواد تتحلل بالأحماض والإنزيمات معطية سكريات من نوع الجلاكتوز والزيلوز.

## II الدهون النباتية

### 1.II تعريف الدهون

تعرف المواد الدهنية على أنها أسترات أحماض دهنية مع الغليسيرول أو الكحول، تتواجد في النباتات والحيوانات، وتعتبر مصدرا هاما للطاقة حيث تنتج من الطاقة ضعف ما تنتجه المواد الكربوهيدراتية والبروتينية وبالتالي تعد مصدرا غذائيا هاما للإنسان.

### 2.II تصنيف الدهون

#### 1.2.II الزيوت الثابتة

تتكون من أحماض دهنية غير مشبعة مرتبطة مع الغليسيرول لتكون الأستر، تتصف بأنها سائلة ومصدرها الأساسي المملكة النباتية من البذور والثمار.

#### 2.2.II الشحوم

هي أسترات من أحماض دهنية مشبعة مع الغليسيرول، تتصف بأنها شبه صلبة ومصدرها الأساسي الحيوان .

#### 3.2.II الشموع

تتكون من أحماض دهنية مرتبطة مع كحول أولي لتكون الأستر وهي ذات وزن جزيئي عالي جدا. تتواجد الشموع في المملكة الحيوانية والنباتية ومن أمثلتها *Spermaceti* الذي نحصل عليه من رؤوس حوت المن وشمع الخرنوبا (*Carnuba wax*) الذي نحصل عليه من النخيل، تستعمل هذه الشموع صناعيا في الدهانات وملهعات الأثاث والجلود. من بين الأحماض الدهنية التي تدخل في تركيب مختلف أنواع الدهون، نجد الأحماض الدهنية غير المشبعة (جدول 2) والأحماض الدهنية المشبعة (جدول 3)

جدول 2: الأحمض الدهنية غير المشبعة ومصادرها

المصدر	الحمض الدهني	عدد ذرات C والروابط الزوجية
واسعة الانتشار في المملكة الحيوانية والنباتية	Palmitoleic	16: 1; 9
واسعة الانتشار في المملكة الحيوانية والنباتية	Oleic	18: 1; 9
العديد من الزيوت النباتية مثل الذرة، الفول السوداني، بذور القطن وفول الصويا	Linoleic	18:2;9,12
بذور الكان	Linolenic	18:3; 6,9,12
الحيوانات	Arachidonic	20: 4; 5,8,11,14

جدول 3: الأحمض الدهنية المشبعة ومصادرها

المصدر	الحمض الدهني	عدد ذرات C
الزبدة وحليب المعز	Caproic	6
الحوت، نواة النخيل، زيت جوز الهند والزبدة	Lauric	12
جوز الطيب، نواة النخيل، زيت جوز الهند والزبدة	Myristic	14
تتواجد في جميع الحيوانات والنباتات	Palmitic	16
تتواجد في جميع الحيوانات والنباتات	Stearic	18

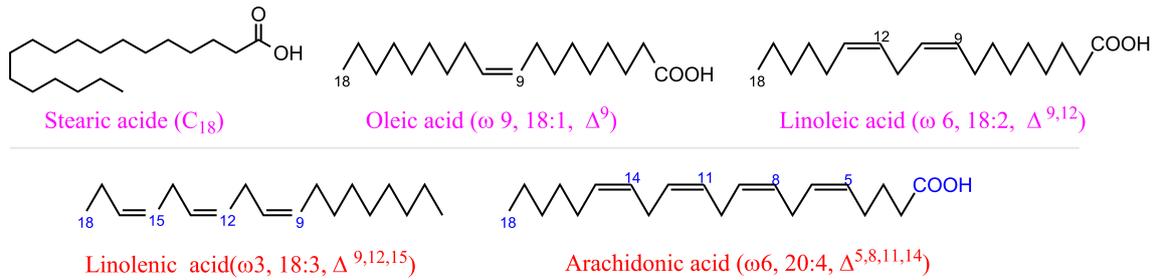
### 3.II الأحمض الدهنية الأساسية ودورها البيولوجي

تتمثل الأحمض الدهنية الأساسية في أحمض دهنية مشبعة وغير المشبعة منها:

- **Stearic acide** : هو حامض دهني مشبع يحتوي على 18 ذرة كربون، من استعمالاته أنه يدخل في تحضير المستحلبات وكمزلق في صناعة الأقراص.

## 4.II بعض العقاقير الرئيسية التي تحوي الزيوت النباتية الثابتة II الدهون النباتية

- **Oleic acid**: هو حامض دهني غير مشبع يحتوي على رابطة زوجية واحدة و18 ذرة كربون، يستعمل كعامل استحلاب ومطري على شكل **Oleyl Alcohol**.
- **Linoleic acid**: هو حامض دهني يحتوي على رابطتين مزدوجتين.
- **Linolenic acid**: ويعرف بزيت الكان وهو يحتوي على 3 روابط مزدوجة وعند اتحاده مع حمض **Linoleic** يتكون فيتامين **F**.
- **Arachidonic acid**: هو حامض دهني غير مشبع يحتوي على أربع روابط زوجية و20 ذرة كربون، الجسم لا يتمكن من تصنيعه لذا يجب أن يزود به الجسم من خلال الطعام ويعتبر **Prostaglandine** من مشتقات هذا الحمض حيث يستخدم كمعجل للولادة.



شكل 9: أمثلة عن الأحماض الدهنية الأساسية ذات الأهمية الفسيولوجية.

## 4.II بعض العقاقير الرئيسية التي تحوي الزيوت النباتية الثابتة

إستخلاص الزيوت النباتية من الثمار أو البذور يتم بطرق تقليدية، ميكانيكية وكيميائية (إستخلاص بالمذيبات مثل الهكسان، السيكلوهكسان، الهبتان،...إلخ)، وللزيوت استخدامات غذائية تدخل في العديد من المنتجات الغذائية الصناعية، مثل المايونيز والخردل، ورقائق البطاطا، المعلبات وغيرها. كما تدخل في المنتجات الصناعية غير الغذائية مثل الصابون، المنظفات، والطلاء، البلاستيك ومواد التشحيم. تسود في الزيوت النباتية الأحماض ذات العدد الزوجي من ذرات الكربون 12-18 ذرة كربون مشبعة وغير مشبعة. (جدول 4) يبين أهم العقاقير والنسب المئوية للأحماض الدهنية فيها

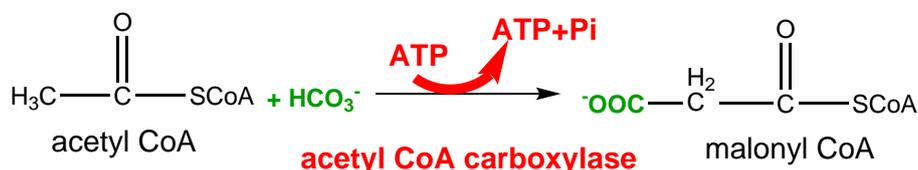
جدول 4: النسب المئوية للأحماض الدهنية في بعض العقاقير

الزبدة	زيت جوز الهند	زيت عباد الشمس	زيت الكرنب	زيت الصويا	زيت النخيل	تعيين
52.2	95-87	16-10	8-2	21-11	55-45	الأحماض الدهنية المشبعة
9.5	23-15	0.2	0.2	0.2	2-0.5	Myristic C14:0
24.5	11-6	8-5	5-1	13-8	47.5-39	Palmitic C16:0
24.5	11-6	8-5	10.9	4-1	6-4	Stearic C18:0
28.2	11-4	26-15	65-56	26-17	45-38	الأحماض الدهنية أحادية التشعب
28.2	7	26-15	62-55	26-17	44-36	Oleic C18:1n-9
2.1	2-1	70-62	32-26	72-54	12-9	الأحماض الدهنية متعددة التشعب
3	1.8	70-62	22-18	62-50	12-9	Linoleic C18:2n-6
0.5	0.1	0.2	10-8	10-4	0.5	Linolenic C18:3n-3

## 5.II التخليق الحيوي للدهون (الليبيدات)

### 1.5.II بناء الأحماض الدهنية وأماكن تخليقها

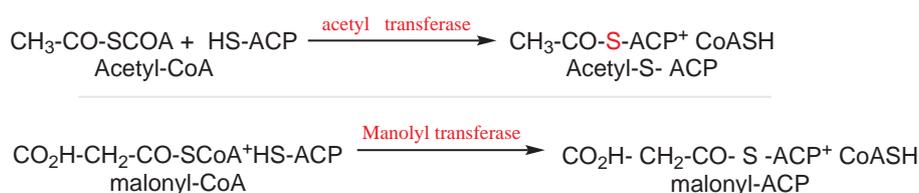
إن المكون الأساسي في نظام تخليق الأحماض الدهنية هو Acetyl-CoA، الذي ينتج من نزع مجموعة (CO<sub>2</sub>) من حمض البيروفيك، كما تتطلب هذه العملية وجود مركبات طاقوية مثل ATP، NAD<sup>+</sup> و NADP<sup>+</sup>، بعدها يتم تكوين مركب Malonyl-CoA في البلاستيدات (شكل 10 وشكل 14)



شكل 10: تكوين مركب Malonyl-CoA

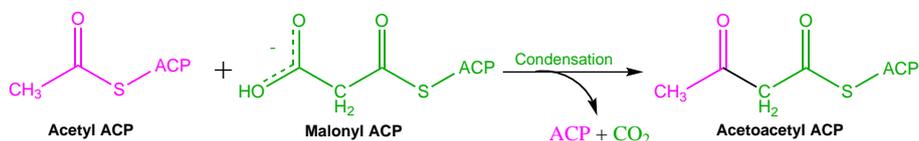
يتم انتقال مجموعتي Acetyl و Malonyl من Acetyl-CoA إلى مستقبل بروتيني يطلق عليه اسم البروتين

الناقل للأسيل (acyl-carrier Protein ACP)، وقد سمي بهذا الاسم لأن وظيفته هو نقل مجموعات الأسيل أثناء بناء الأحماض الدهنية، ويعد هذا البروتين مكوناً أساسياً ضمن نظام إنزيمي معقد محفز لتفاعلات البناء (Fatty acid synthetase system) ويتم ارتباط كل منهما بالبروتين الناقل عن طريق مجموعة الهيدروكربيت ويتم التفاعل حسب المعادلتين المبينتين في (شكل 11)



شكل 11: تخليق مركبي Acetyl-ACP و Malonyl-ACP

يتحد ناتجا التفاعلين السابقين، فيفقد الشق Malonyl مجموعة الكربوكسيل في صورة ثاني أكسيد الكربون ويتكون ناتج ذو أربع ذرات كربونية هو أسيتوأسيتيل البروتين (Aceto acetyl-ACP) كما هو موضح في التفاعل

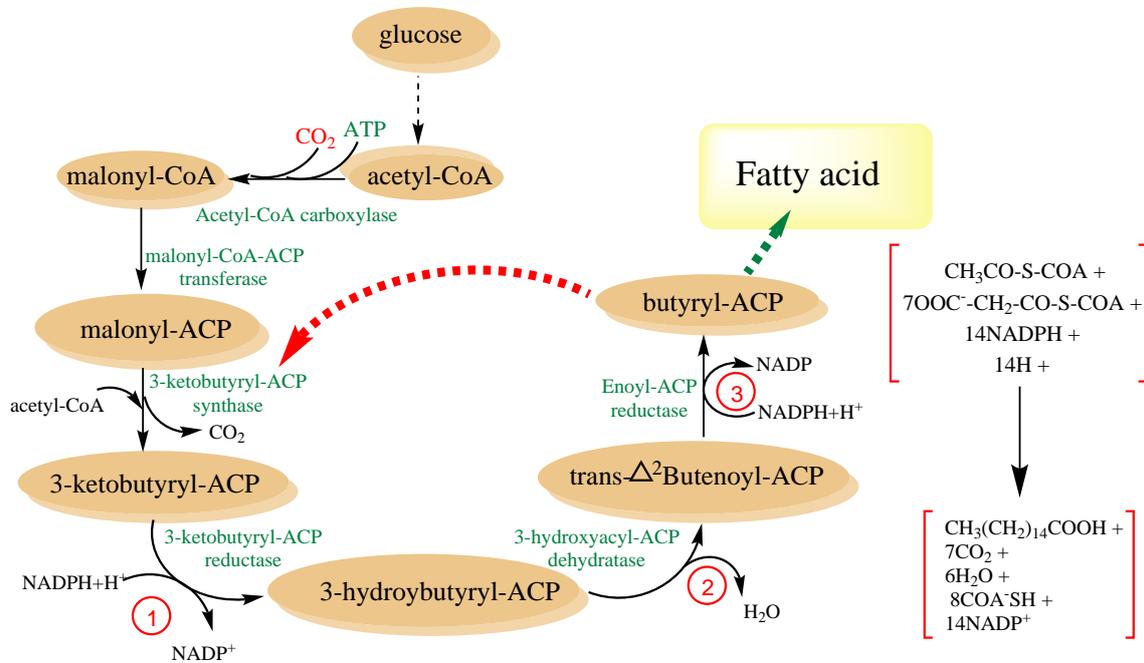


شكل 12: تكوين مركب Aceto acetyl-S-ACP

أما التفاعلات اللاحقة والمبينة في (شكل 13) فتشبه الاتجاه العكسي لتفاعلات مسار بيتا التأكسدي إلا أن التفاعلات تتطلب مركبات وسطية مرتبطة بالبروتين ACP وليس بالمرافق الإنزيمي، كما أن العامل المختزل هو NADPH وليس NADH و FADH<sub>2</sub>، وتم هذه التفاعلات على النحو التالي:

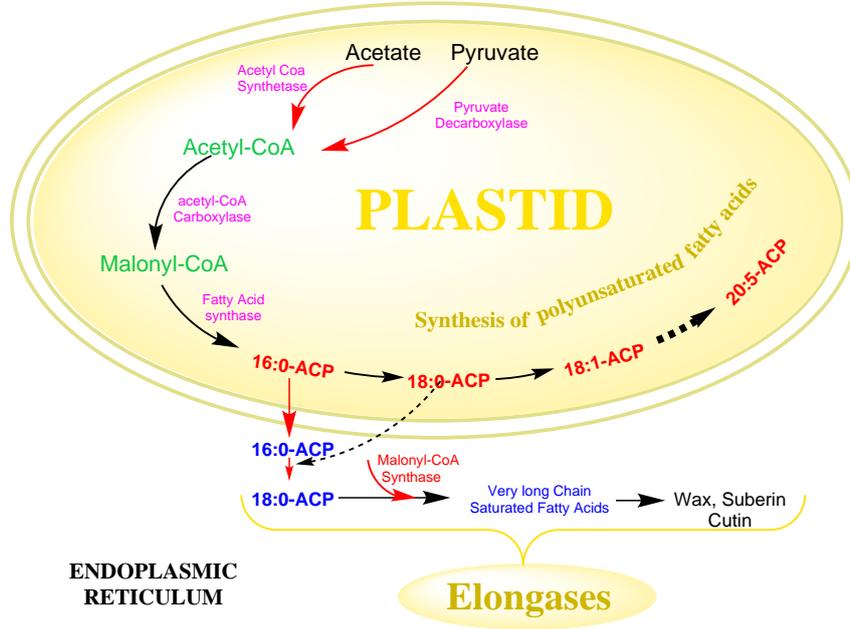
- يحفز إنزيم (3-ketoacyl-ACP reductase) التفاعل الاختزالي الأول للسلسلة ذات أربع ذرات كربون.

- يلي ذلك نزع جزيء ماء في وجود إنزيم (3-hydroxyacyl-ACP dehydratase) مما يخلف رابطة كربونية مزدوجة بين موضعي ألفا وبيتا في المركب  $\text{Butenoyl-S-ACP}$ .
  - أخيراً يحدث اختزال آخر عبر الرابطة المزدوجة في وجود إنزيم  $\text{enoyl-ACP reductase}$  منتجاً مركب مشبعاً هو بيوتريل الناقل  $\text{Butyryl-S-ACP}$
- بعدها يتم تكثيف Malonyl-CoA مع الأسيئات النشطة إلى أن يتكون حمض البالميتيك (شكل 13)



شكل 13: التخليق الحيوي للأحماض الدهنية

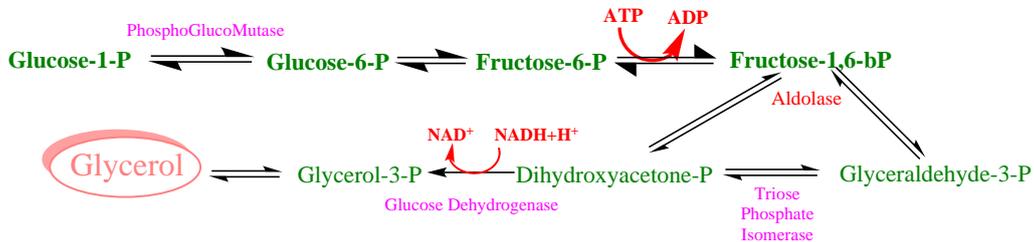
تستطيل السلسلة، إما لتكون أحماض دهنية غير المشبعة وهذا بدخول روابط زوجية أو تستطيل فقط لتكون أحماض دهنية مشبعة، التي تدخل في بناء الشموع ومركبات دهنية أخرى بتحفيز إنزيمات  $\text{Elongases}$  الموجودة في الشبكة الأندوبلازمية (شكل 14)



شكل 14: التخليق الحيوي للأحماض الدهنية المشبعة والغير مشبعة في النبات

## 2.5.II بناء الجليسرول

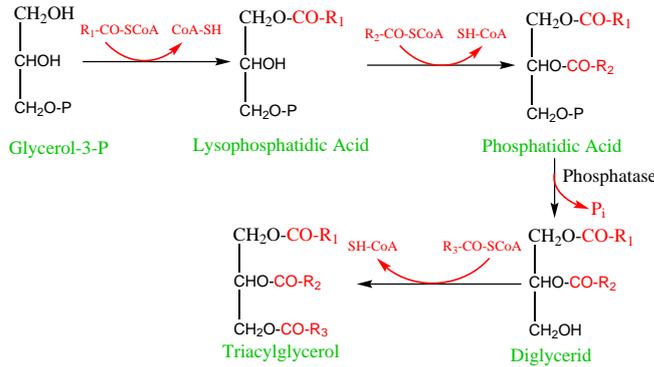
تم عملية التخليق الحيوي للدهون عند النباتات والحيوانات بمواد أساسية تتمثل في  $\text{Acyl-CoA}$  و  $\alpha\text{-glycerol phosphate}$  ويحفز هذه التفاعلات إنزيمات  $\text{Acyl transferase}$ . حيث يتم بناء الجليسرول من مركب ثلاثي الكربون والمتمثل في فوسفات ثنائي هيدروكسي أسيتون ( $\text{DAP}$ ) الذي يتكون أثناء التنفس وأثناء البناء الضوئي والذي يختزل ويكون ألفا جليسرول فوسفات (شكل 15)



شكل 15: التخليق الحيوي للجليسرول

## 3.5.II بناء الجليسيريدات

يتم بناء الجليسيريدات (شكل 16) حسب الخطوات التالية:



شكل 16: التخليق الحيوي لثلاثي الجليسيريد

• تخليق حمض الفوسفاتيديك عن طريق تفاعل نقل مجموعات الأسيل بتحفيز إنزيم (Fatty acyl transferase)

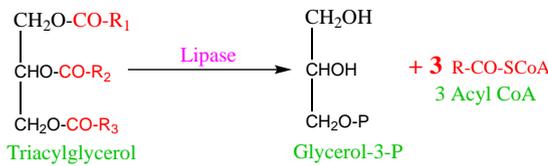
• تحليل حمض الفوسفوتيديك تحليلاً مائياً بمساعدة إنزيم (Phosphatase)، حيث ينتج Diacylglycerol بالإضافة إلى حمض الفوسفوريك

• يتفاعل Diacylglycerol من جديد مع Acyl-CoA وينتج عن ذلك تكون Triacylglycerol ويتم إتمام هذا التفاعل بواسطة إنزيم (جليسيريد ثنائي أسيل ترانسفيريز)

## 6.II هدم الدهون

## 1.6.II أكسدة ثلاثي الجليسيريد

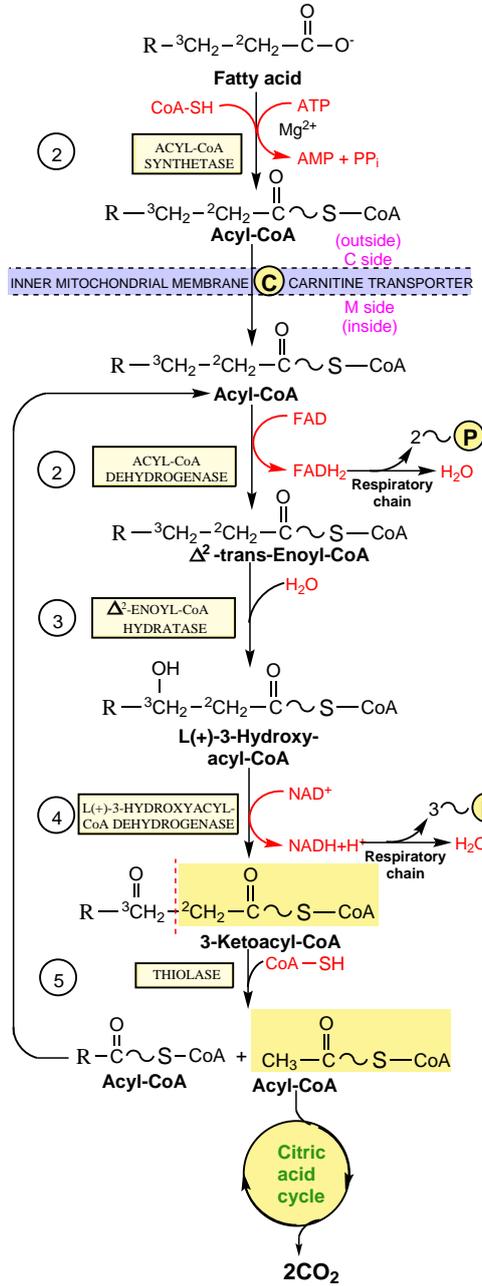
الجليسيريدات الثلاثية والتي تخزن في الأنسجة الدهنية بكميات كبيرة لها أهمية كبرى في إمداد الجسم بالطاقة ولكي يحصل عليها الكائن الحي لابد من تحللها إلى مكوناتها الأساسية وهي



شكل 17: إماهة الدهون

الأحماض الدهنية والجليسرول، عملية تحلل هذه المركبات تتم بواسطة بعض الإنزيمات التي تؤثر على الروابط الاستيرية مثل إنزيم الليباز الذي يقوم بعملية التحلل (شكل 17)

## 2.6.II أكسدة الأحماض الدهنية B-Oxidation



شكل 18: أكسدة الأحماض الدهنية β-Oxidation

تم أكسدة الأحماض الدهنية الحرة سواء المشبعة أو غير المشبعة ذات السلاسل الطويلة داخل الخلايا إلى مركبات صغيرة تسمى بـ Acyl-CoA ويعرف هذا المسار B-Oxidation الذي يتم بواسطة العديد من الإنزيمات المتخصصة وينتج عنه كمية كبيرة من الطاقة الكيميائية كما هو مبين في الشكل (18) ويمثل دور الإنزيمات باختصار فيما يلي : الإنزيم الأول: يقوم بتحويل الحمض الدهني إلى مركب دهني نشط . الإنزيم الثاني: يقوم بنزع ذرتي هيدروجين من ذرتي الكربون رقم 2 و3 في الحمض الدهني النشط . الإنزيم الثالث: يقوم بإضافة جزيء ماء الإنزيم الرابع: يقوم بنزع ذرتي هيدروجين من ذرة الكربون رقم 2 . الإنزيم الخامس: يقوم بشرط المركب الدهني إلى مركب يحتوي على ذرتي كربون وهو Acyl-CoA ومركب آخر الذي بدوره يدخل في التفاعل الثاني من جديد ويأخذ نفس الدورة لينتج المركب الذي يحتوي على ذرتي كربون وهكذا. بهذه الطريقة الإنزيمية تم أكسدة الأحماض الدهنية المشبعة وبطريقة مشابهة الأحماض الدهنية غير المشبعة. فمثلا حمض البالميتيك يحتاج إلى سبع دورات لينتج عنه ثمانية مركبات من Acyl-CoA.

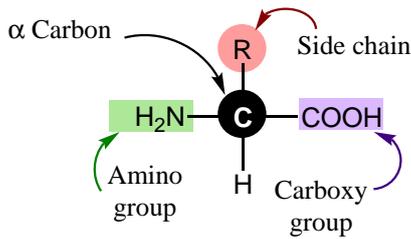
## III البروتينات والأحماض الأمينية

## 1.III البروتينات

البروتينات عبارة عن مركبات كيميائية توجد عند جميع الكائنات الحية ( الحيوانات، النباتات، الجراثيم والفيروسات)، تؤدي دور هام في البناء الخلوي لخلايا وأنسجة الجسم، تؤمن عملية الدفاع ضد العناصر المرضية السامة خاصة عند مختلف الكائنات حقيقية النواة، كذلك تشارك في تركيب الجزء الأهم في الدم، لهذا يمكن القول بأن البروتينات ذات علاقة مباشرة مع معظم العمليات الفيزيولوجية الجارية في الجسم الحي. ويجب أن لا ننسى بأن الهرمونات، الإنزيمات والسيالات العصبية ذات طبيعة بروتينية.

ومن الناحية الكيميائية تعرف البروتينات على أنها مركبات كيميائية عضوية آزوتية ذات وزن جزيئي مرتفع، حيث تتألف جزيئاتها من عدد كبير من الأحماض الأمينية. وهي تتركب من: كربون (C)، الأكسجين (O)، هيدروجين (H)، آزوت (N) والكبريت (S)، تتراوح نسبة البروتينات في جسم الإنسان والحيوانات الأخرى ما بين 40-45%، يمكن تحليل البروتينات بطرق مختلفة مثل التسخين أو بواسطة الإنزيمات إلى مكوناتها الأولية، ألا وهي الأحماض الأمينية.

## 2.III الأحماض الأمينية

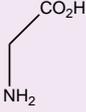
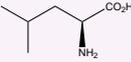
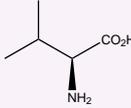
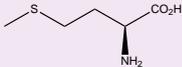
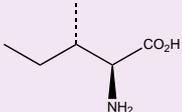
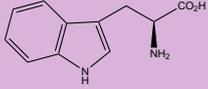
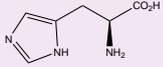
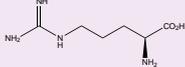
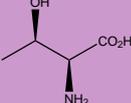
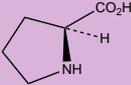
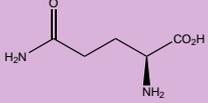
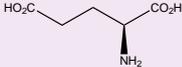


شكل 19: الهيكل العام للأحماض الأمينية

الأحماض الأمينية مركبات عضوية تحتوي في الجزيء الواحد على مجموعتين وظيفيتين هما مجموعة الأمين القاعدية ( $-NH_2$ ) ومجموعة الكربوكسيل الحمضية ( $-COOH$ )، هذه الأحماض الأمينية ترتبط مع بعضها البعض بروابط ببتيدية لتكون سلاسل ببتيدية تتحد مع بعضها البعض بواسطة جسور وروابط كبريتية لتعطي مركبات معقدة ذات أوزان جزيئية عالية هي البروتينات، ومركبات أبسط منها، مكونة من عدد قليل من الأحماض الأمينية تعرف بالبيبتيدات.

ويقدر عدد الأحماض الأمينية الداخلة في تركيب البروتين 20 حمض أميني (جدول 5)

جدول 5: الهياكل البنوية للأحماض الأمينية

مختصر	البنية	التسمية	مختصر	البنية	التسمية
Gly		Glycine	Ala		Alanine
Leu		Leucine	Val		Valine
Met		Methionine	Ile		Isoleucine
Tyr		Tyrosine	Phe		Phenylalanine
Lys		Lysine	Trp		Tryptophan
His		Histidine	Arg		Arginine
Thr		Threonine	Ser		Serine
Asn		Asparagine	Cys		Cysteine
Pro		proline	Gln		Glutamine
Glu		Glutamic acid	Asp		Aspartic Acid

## 3.III تصنيف الأحماض الأمينية

الأحماض الأمينية يمكن تصنيفها تبعاً لتركيبها الكيميائي وطرق ترتيب الذرات والجزيئات فيها وكذلك حسب مساراتها الأيضية إلى الأقسام التالية:

## 1.3.III الأحماض الأمينية ذات السلسلة المفتوحة

منها:

- أحماض أمينية أحادية الزمرة الأمينية، وأحادية الزمرة الكربوكسيلية مثل: Alanine و Glycine
- أحماض أمينية هيدروكسيلية أحادية الزمرة الأمينية مثل: Threonine و Serine
- أحماض أمينية ثنائية المجموعة الأمينية وأحادية الزمرة الكربوكسيلية مثل: Lysine و Arginine
- أحماض أمينية أحادية الزمرة الأمينية وثنائية الزمرة الكربوكسيلية مثل: Aspartate و Glutamate
- أحماض أمينية كبريتية مثل: Cysteine

## 2.3.III الأحماض الأمينية الحلقية

تحتوي هذه المجموعة على حلقة البنزين مثل: Tyrosine و Phenylalanine

## 3.3.III الأحماض الأمينية الحلقية المختلطة

تحتوي على مركبات حلقية غير متجانسة مثل Tryptophane

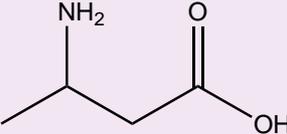
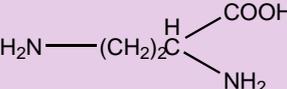
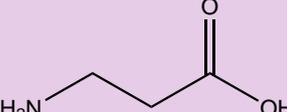
## 4.3.III الأحماض الأمينية البروتينية

هي أحماض أمينية تدخل في بناء البروتينات وعددها 20 حمض أميني والمشار إليها في (جدول 5)

## 5.3.III الأحماض الأمينية غير بروتينية

هي أحماض أمينية طبيعية لا تدخل في تركيب البروتين ، بل تبقى حرة غير مرتبطة داخل الخلايا الحية، فهي تعتبر كمصادر أولية في صناعة بعض المركبات ذات الفعالية البيولوجية في الجسم، أو تكون مركبات انتقالية في عمليات الإستقلاب - فمثلا الحمض الأميني  $\beta$ -Alanine هام جدا لصناعة مركب فيتاميني حامض البانثوثينيك Panthotenic الذي يدخل في تركيب Coenzyme-A، كما يبين (جدول 6) بعض الأحماض الأمينية غير بروتينية ودورها كنواقل عصبية أو إنتاج المضادات الحيوية أو كمصدر للطاقة مع تعين بنيتها الكيميائية.

جدول 6: بعض الأحماض الأمينية الطبيعية غير بروتينية

البنية الكيميائية	دورها	الأحماض الأمينية غير البروتينية
	تخليق المضادات الحيوية	$\alpha$ -Aminobutyric acid
	احد مكونات النسيج الحيواني والنباتي	$\alpha,\gamma$ -Diaminobutyric acid
	ناقل عصبي	$\gamma$ -Aminobutyric acid
	تكوين Coenzyme-A	$\beta$ -Alanine

### III.3.6 الأحماض الأمينية الأساسية وغير الأساسية

تقسم الأحماض الأمينية تبعاً لتصنيعها في الجسم إلى:

• أحماض أمينية أساسية لا يصنعها الجسم ويجب تناولها في الغذاء مثل : Leu, Ile, Val, Lys, Thr, His و Met, Phe, Trp

• أحماض أمينية غير أساسية متوفرة في الجسم بكميات دائمة (جدول 7)

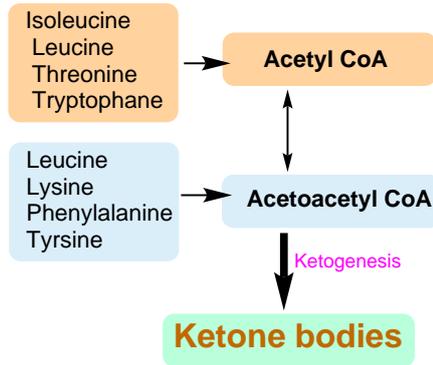
### III.3.7 الأحماض الأمينية ذات المسارات الأيضية المختلفة

يمكن تقسيم الأحماض الأمينية تبعاً لدخولها إلى مسارات أيضية مختلفة:

جدول 7: الأحماض الأمينية الأساسية وغير الأساسية

أحماض أمينية غير أساسية	أحماض أمينية أساسية	أحماض أمينية غير أساسية	أحماض أمينية أساسية
Aspergine	Histidine	Alanine	Arginine
Cysteine	Leucine	Aspartate	Isoleucine
Glutamine	Methionine	Glutamate	Lysine
Hydroxyproline	Threonine	Glycine	Phenylalanine
Serine	Valine	Proline	Tryptophane
		Tyrosine	

## 1.7.3.III الأحماض الأمينية الكيتوجينية

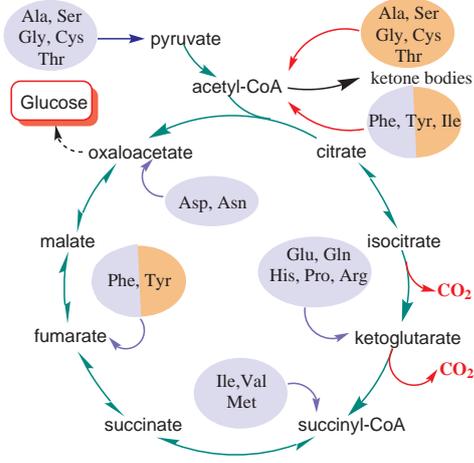


هي مجموعة من الأحماض الأمينية المتمثلة في Ile و Leu, Lys, Thr, Phe, Trp حيث عند تحللها على مستوى الكبد تعطي المركبات الكيتونية مثل Aceto- cetyl CoA و Acetyl CoA ويتم هذا في حالة قلة مصادر الطاقة كما هو مبين في (شكل 20)

شكل 20: استقلاب الأحماض الأمينية الكيتوجينية إلى مركبات كيتونية

## 2.7.3.III الأحماض الأمينية الجلوكوجينية

سميت الأحماض الأمينية الجلوكوجينية بهذا الاسم لأنها تستطيع تصنيع الجلوكوز في الحالات التي يكون فيها الجلوكوز في الجسم قليل وتعرف هذه العملية بـ



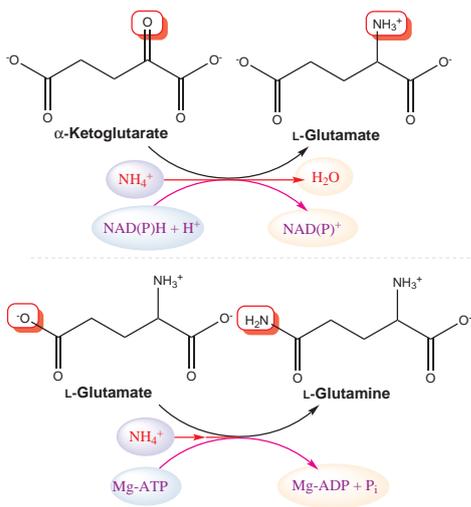
شكل 21: استقلاب الأحماض الأمينية إلى مركبات وسطية

Gluconeogenesis، ويقدر عدد الأحماض الأمينية الجلوكوجينية 18 حمض أميني والتي يمكن تكسيدها إلى حمض Pyruvate أو أي مركب وسطي في دورة كريس كما هو مبين في (شكل 21) حيث تتحول إلى مركب Oxaloacetate الذي يعتبر المركب الأول في عملية تكوين الجلوكوز من مصادر غير كربوهيدراتية، كما بين الشكل أن هناك أحماض أمينية كيتوجينية وجليكوجينية في أن واحد والمتمثلة في: Phe، Tyr و Ile أي تعطي الجلوكوز والأجسام الكيتونية.

### 4.III أيض البروتينات والأحماض الأمينية

#### 1.4.III بناء الأحماض الأمينية والبروتينات وأماكن تخليقها

يتم بناء الأحماض الأمينية في الميتوكوندريا وهذا راجع لتوفر الأحماض الكيتونية الناتجة من

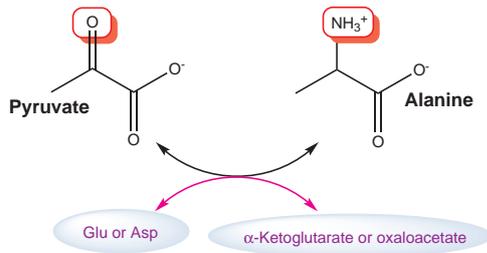


شكل 22: بناء الحمض الأميني Glutamate

دورة كريس، كما وجد أن البناء يمكن أن يحدث أيضا في البلاستيدات الخضراء ويتم هذا باندماج النشادر بأحماض عضوية كيتونية مثل تفاعل  $\alpha$ -Ketoglutarate مع الأمونياك ( $NH_4^+$ ) لتكوين حمض Glutamate وينشط هذا التفاعل أنزيم glutamate dehydrogenase في وجود قرين الإنزيم NAD أو NADP، بعدها يتحول حمض Glutamate إلى حمض Glutamine وهذا بإضافة جزيئه أخرى من  $NH_4^+$  في وجود إنزيم glutamine synthetase يتطلب هذا التفاعل استهلاك الطاقة

يعتبر هذا التفاعل من أهم التفاعلات على الإطلاق، حيث يتم فيه نقل النشادر إلى الحمض

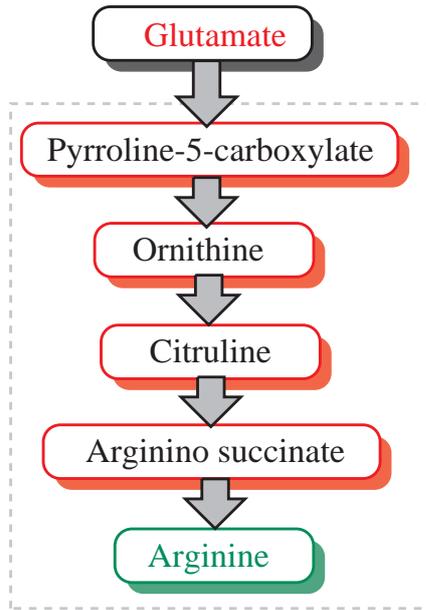
الكيتوني، وهو المنفذ الرئيسي والوحيد لنظام التحول الغذائي للنتروجين غير العضوي.



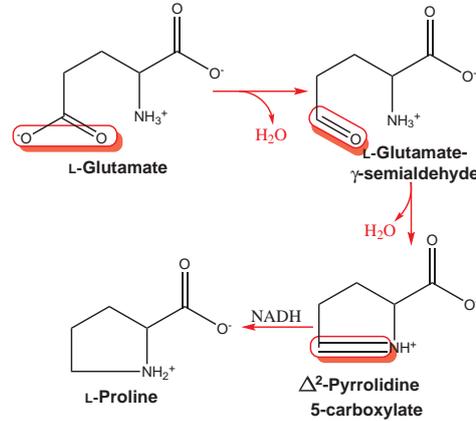
شكل 23: بناء الحمض الأميني Alanine

يعتبر حمض الجلوتاميك المتكون بالطريقة السابقة المانح لمجموعة الأمين، حيث يستطيع إعطاء مجموعة الأمين إلى حمض كيتوني آخر لتكوين أحماض أمينية أخرى، وينشط عملية نقل المجموعة الأمينية من حمض أميني إلى حمض كيتوني مجموعة من الإنزيمات تعرف بأنزيمات النقل الأميني (Transaminase) فمثلا يمكن تخليق Alanine من حمض Glu أو Asp بتفاعلها مع حمض pyruvate وهذا بمنحها مجموعة الأمين ويسمى هذا التفاعل بـ transamination مع إنتاج الأحماض الكيتونية والمتمثلة في  $\alpha$ -ketoglutarate أو oxaloacetate. كما هو مبين في (شكل 23).

ومن هذا المنطلق يمكن تخليق بعض الأحماض الأمينية مثل Proline و Arginine (شكل 24) و(شكل 25) وباقي الأحماض الأخرى (شكل 26).

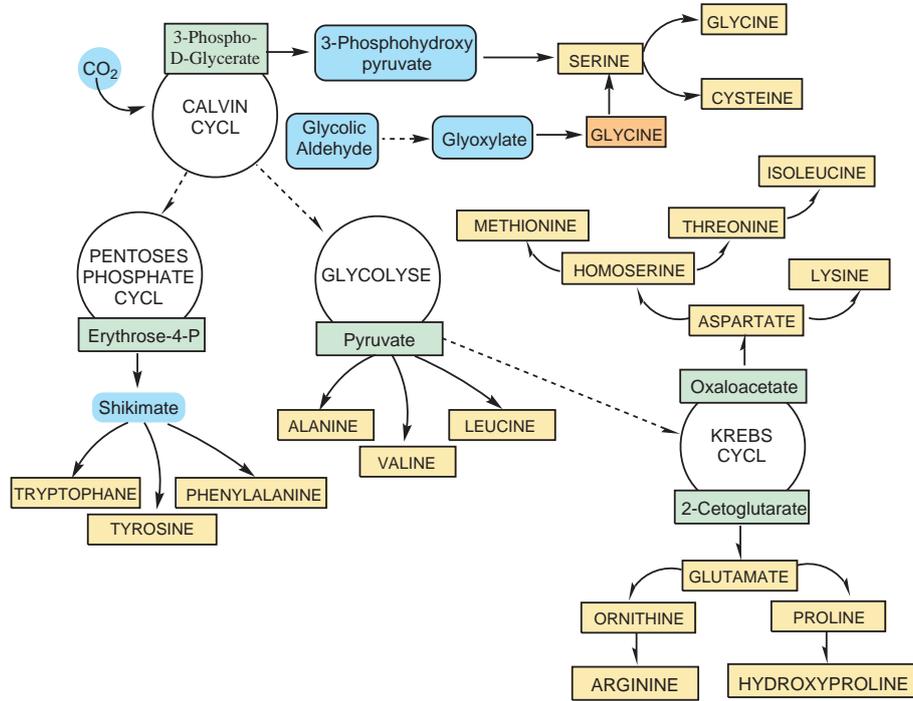


شكل 25: بناء حمض أرجنين من حمض جلوتاميك



شكل 24: بناء حمض برولين من حمض جلوتاميك

كما يمكن توضيح المسارات المؤدية إلى تخليق مختلف الأحماض الأمينية (20 حمض أميني) عند النباتات انطلاقاً من حلقة كالفن والتحلل السكري ودورة كريبس وحلقة الباتوز فوسفات ومن خلال بناء الأحماض الأمينية تبني البروتينات على الريبوسومات وهذا بإتحاد الأحماض



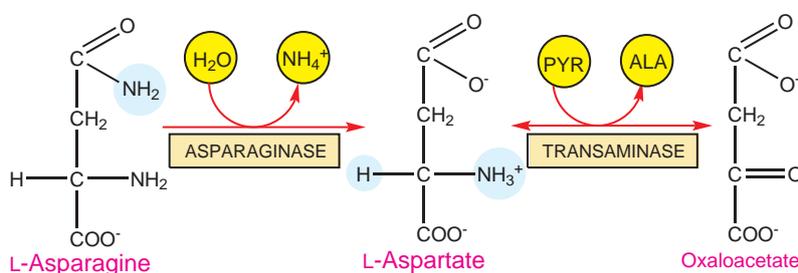
شكل 26: تخليق الأحماض الأمينية عند النباتات

الأمينية أو تكثيفها معا بروابط ببتيدية بين مجاميع الكربوكسيل في إحداها مع مجاميع الأمين في الأخرى وبذلك تعد الريبوسومات بمثابة أنوال لتصنيع السلاسل الببتيدية.

### 2.4.III هدم البروتينات والأحماض الأمينية

هدم البروتين معناه تكسير الروابط الببتيدية الموجودة بين الأحماض الأمينية ويتم هذا بمساعدة مجموعة قليلة من الإنزيمات تسمى بإنزيمات التحلل البروتيني (Protease) تختلف هذه الإنزيمات عن بعضها في أن بعضها يقوم بتكسير الروابط الببتيدية الموجودة بين الأحماض الأمينية معطيا ببتيدات وليس أحماض أمينية حرة، وبعضها يقوم بفصل حمض أميني طرفي واحد من الببتيد أو البروتين. الأحماض الأمينية عكس الكربوهيدرات والدهون فهي تحتوي على ذرات النتروجين بالإضافة إلى الكربون والهيدروجين والأكسجين. ولذلك فبمجرد إزالة مجموعة الأمين من الأحماض الأمينية يتجه الجزء المتبقي من الحمض الأميني إلى التحول إلى مركبات وسطية قادرة على الدخول إما في عملية Glycolyse أو في دورة كريس، كما هناك أحماض أمينية تهدم مباشرة إلى مركبات جد بسيطة

- مكونة من ذرتين كربون وهي Acetyl-CoA، كما هو مبين (شكل 21).
- يوجد نوعين من التفاعلات تعمل على نزع مجموعة الأمين تمثل في :
  - تفاعل نزع تأكسدي Oxidative deamination: وفيها تفصل مجموعة الأمين وتستبدل بذرة أكسجين آتية من الماء مما يؤدي إلى تكوين حامض كيتوني.
  - تفاعل نقل الأمين Transamination: وفي هذه العملية يتم نقل مجموعة الأمين من حمض أميني إلى حمض كيتوني، حيث يتحول الأخير إلى حامض أميني كما في معدلات (شكل 27)



شكل 27: هدم حمض L-Asparagine إلى Oxaloacetate في وجود وسائط (PYR, ALA)

**ملاحظة:** الأحماض الكيتونية بإمكانها أن تدخل في عمليات هدم وبناء، فيمكن هدمها لإنتاج ثاني أكسيد الكربون ( $CO_2$ ) وحامل الطاقة ATP، كما يمكن أيضا استخدامها كبركات وسطية في الطريق المؤدي إلى تخليق الجلوكوز، كما يمكن تحويلها إلى Acetyl-CoA وبالتالي يمكن استخدامها في تخليق الدهون

### 5.III الدور البيولوجي للأحماض الأمينية

الأحماض الأمينية لها أهمية فارماكولوجية كونها تمثل الأجزاء الرئيسية لبناء البروتين بما في ذلك بناء الهرمونات، الإنزيمات، والسيالات العصبية التي هي من ضروريات حياة الفرد. كما لها دور في بناء الأحماض النووية وهرمونات النمو النباتية مثل هرمون الأوكسين وهرمون الإيثلين وأيضا لها دور في تخليق مجموعة الفيتامينات من نوع (B). فمثلا حمض السيستين له دور في مكافحة الجذور الحرة وحمض التيروسين له دور في الوقاية من أمراض السرطان والأمراض القلبية ويؤخر الشيخوخة. الأحماض الأمينية في النباتات تعتبر طلائع تخليق مختلف المنتجات الطبيعية للأبيض الثانوي مثل القلويدات.

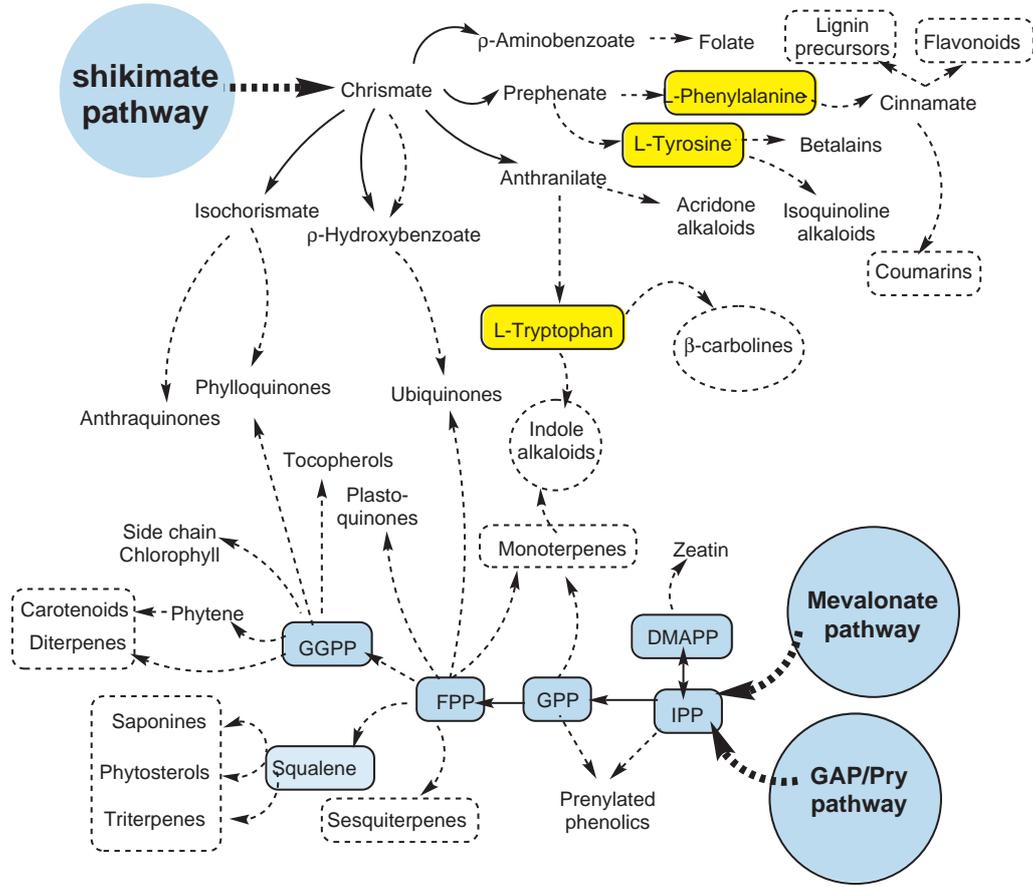
## القسم ب

# منتجات الأيض الثانوي

تنتج النباتات مركبات عضوية معقدة ليس لها وظيفة مباشرة في النمو، تسمى بمركبات الأيض الثانوي التي تنتج من مركبات الأيض الأولي (الكربوهيدرات، البروتينات والدهون) ذات الأهمية الكبيرة في عمليات نمو وتطور النبات وحياة الإنسان والكائنات الأخرى، أما مركبات الأيض الثانوي يتجلى دورها في الدفاع عن النباتات باعتبارها وسيلة وقاية ضد المسببات المرضية فهي بمثابة جهاز المناعة للنبات فعندما يهاجم النبات من الخارج بالأمراض تتكون هذه المنتجات الثانوية مثل الفينولات والقلويدات والتربينات، أيضا فالمنتجات الثانوية بعضها مسئول عن الرائحة والطعم ولون النبات، وبعضها يعطي أهمية طبية فالدراسات الأخيرة تشير أن أكثر من ربع الأدوية والعقاقير المنتجة في العالم خلال العقود الثلاثة الماضية مشتقة من مركبات ثانوية نباتية، كما تدخل في تكنولوجيا الصناعات الهامة مثل: صناعة الصابون، صباغة الجلود، صناعات مواد التجميل وصناعات غذائية كمكسبات للطعم والرائحة وفي صناعة المطاط... الخ. ومن خصائص المنتجات الثانوية أن توزيعها غير منتظم في النبات، تخزن في الفجوات الخلوية، تكثر في مرحلة الإزهار وتتأثر بعوامل المناخ.

ومنه نستنج أن المشتقات الثانوية هي مواد تنتج أثناء عمليات الأيض الأولي فالسكريات مصدر للكربون، والبروتينات مصدر للإزيمات، واللييدات مصدر للطاقة، حيث يعتبر حمض الشكليك والاسيتات والأحماض الأمينية وحدات البناء الأيوض الثانوية (شكل 28)، وتقسم المنتجات الثانوية في حد ذاتها إلى أصناف مختلفة لتسهيل دراستها، فقد تصنف أحيانا وفق المصادر الطبيعية التي أنتجتها، وتصنف أحيانا أخرى لتأثيراتها الفسيولوجية، إذ يستخدم بعضها كمضادات حيوية، وبعضها مضادات جرثومية والبعض الأخر مسكن للألام، كما تصنف تبعا لتركيبها البنائي، أو على الأقل دراستها على هيئة مجموعات، حيث تصنف إلى:

- التربينات ومشتقاتها
- المركبات الفينولية
- القلويدات ومشتقاتها

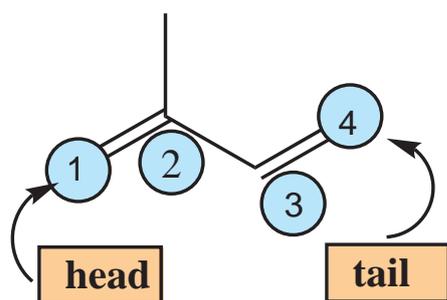


شكل 28: المسارات المختلفة لتخليق المنتجات الثانوية

## IV التربينات

### 1.IV التربينات ووحدة الإيزوبرين

اقترح مصطلح التربينات سنة 1880م من قبل Ruzicka، وهي تعد مجموعة هائلة من المنتجات الطبيعية ذات هياكل كربونية متنوعة، بدءا بسلاسل خطية بسيطة وانتهاء ببنيات متعددة الحلقات. تشمل التربينات على عدد كبير من المواد الهامة للنبات، أهمها الزيوت الطيارة والكاروتينيدات والمطاط وبعض الهرمونات، إذ أحصى العلماء أكثر من 40000 مركب تربيني في الطبيعة معظمها ذات الأصل النباتي.



شكل 29: وحدة Isoprene

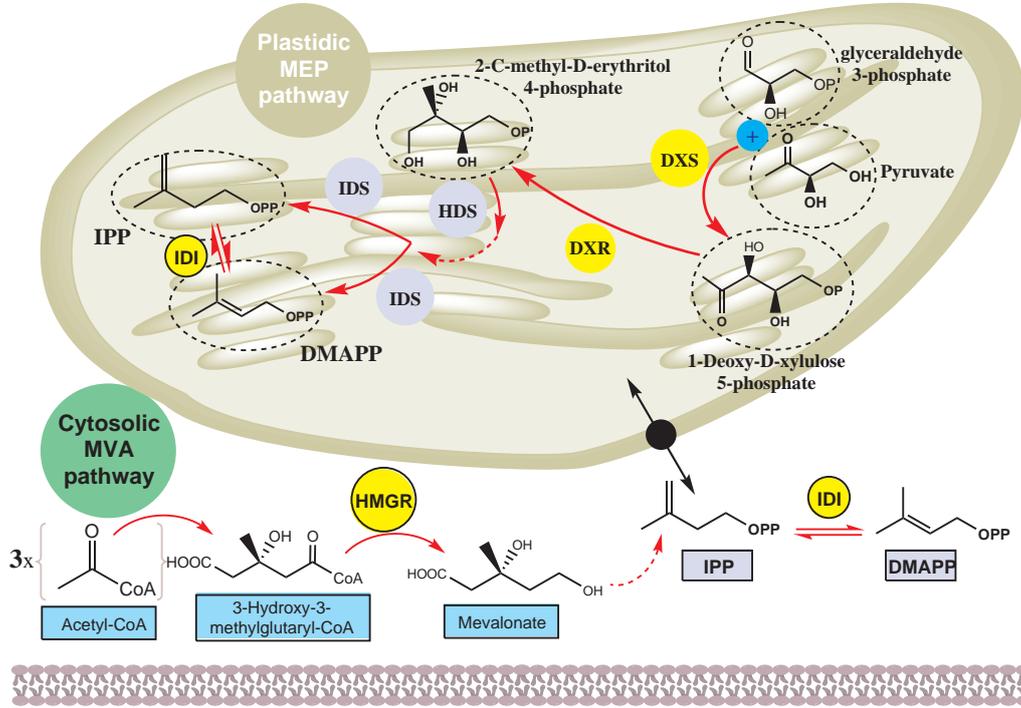
فالتربينات مركبات هيدروكربونية غير مشبعة قابلة للاشتعال تدخل في بنائها وحدة Isoprene ( $C_5H_8$ )، ويعرف كيميائياً باسم (2-methyl-1,3-butadiene)، ترتبط وحدات الإيزوبرين غالباً باتحاد رأس إلى ذيل (شكل 29) وحسب تجمع وحدات Isoprene، تقسم التربينات إلى عدة مجموعات موضحة في (جدول 8).

جدول 8: تقسيم التربينات حسب وحدات الإيزوبرين

أمثلة	الصيغة الكيميائية الجملية	اسم التربين	وحدات الإيزوبرين
سلسلة مفتوحة: (Citral, Geraniol) سلسلة حلقيّة: (Camphor Menthol)	$C_{10}H_{16}$	تربينات أحادية Mono Terpenes	$(C_{10})_2$
سلسلة مفتوحة: (Farnesol) سلسلة حلقيّة: (Cadinene)	$C_{15}H_{24}$	سيسكو تربينات Sesquiterpenes	$(C_{15})_3$
سلسلة مفتوحة: (Phytol) سلسلة حلقيّة: (Gibberellins)	$C_{20}H_{32}$	تربينات ثنائية Diterpenes	$(C_{20})_4$
سلسلة مفتوحة: (Squalene) سلسلة حلقيّة: (Steroids)	$C_{30}H_{48}$	تربينات ثلاثية Tri terpenes	$(C_{30})_6$
: (Carotenoids) (Carotenes, Xanthophylls)	$C_{40}H_{64}$	تربينات رباعية Tetra terpenes	$(C_{40})_8$
(Rubber)	$C_nH_x$	تربينات متعددة Poly terpenes	$> 8(C > 40)$

## 2.IV بناء التربينات ومشتقاتها

التخليق الحيوي ل IPP وأماكن بنائه: في الخلية النباتية يوجد مسلكين لتخليق وحدات الإيزوبرين، في السيترولول نجد مسلك حمض الميفالونيك (MVA) أما في الكلوروبلاست يتم تخليق التربينات انطلاقاً من مسلك (MEP) Methylerythritol 4-phosphate (شكل 30).



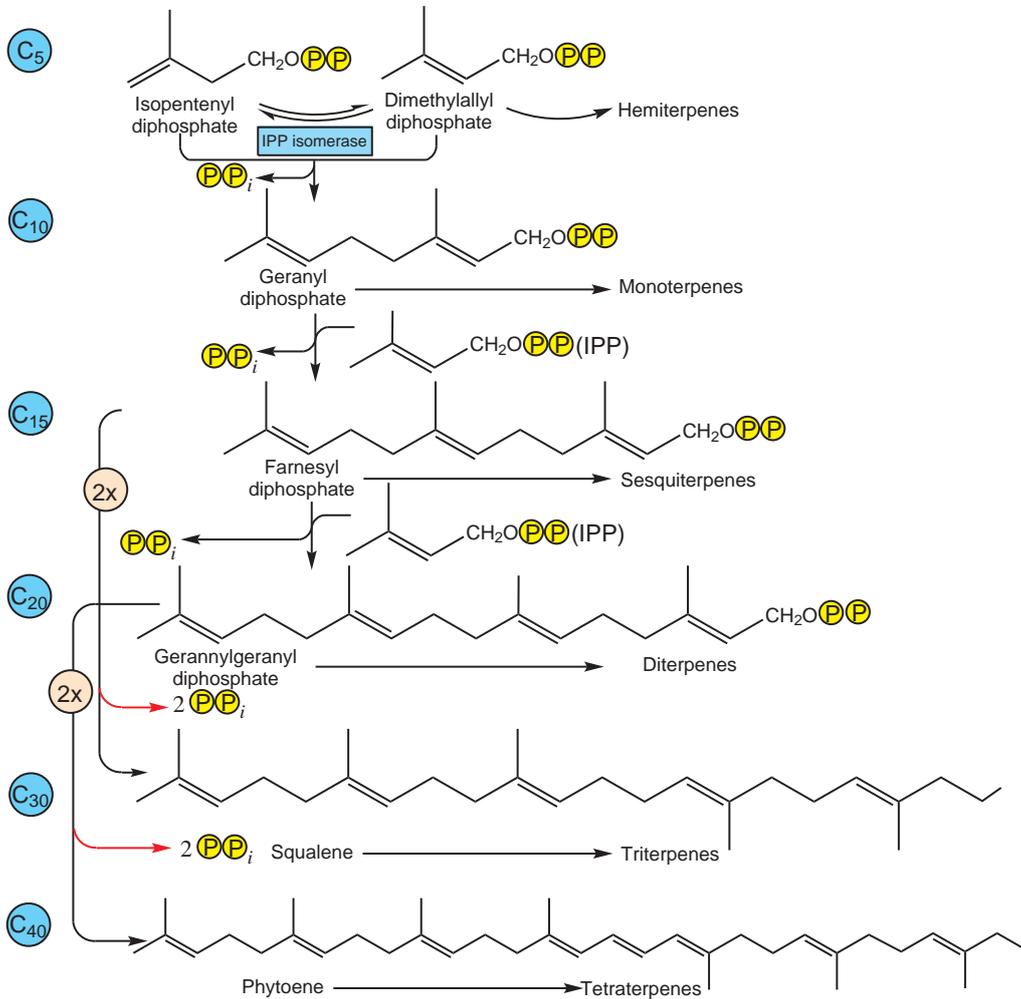
شكل 30: الاصطناع الحيوي لـ Isopentyl pyrophosphate (IPP) في السيتوزول والبلاستيدات

- **DXS** : 1-deoxy-D-xylulose-5-phosphate synthase
- **DXR** : 1-deoxy-D-xylulose-5-phosphate reductoisomirase
- **HDS** : hydroxy-2-methyl-2-buteryl-4-diphosphate synthase
- **IDS** : isopentyl dimethylallyl diphosphate synthase
- **IDI** : isopentyl diphosphate synthase
- **HMGR** : methyl hydroxy glytaryl reductase

**السيتوزول:** انطلاقاً من وحدات الأستيل ( $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{S}\cdot\text{CoA}$ ) الناتجة من التحلل السكري، تتكاثف جريئين منه معطية Acetoacetyl CoA هذا الأخير يتحد مع جزيئة ثالثة من ( $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{S}\cdot\text{CoA}$ ) ليشكل حمض الميفالونيك في وجود إنزيم methyl hydroxy glytaryl reductase (MHGR)، وعن طريق عملية الفسفرة ونزع الكربوكسيل يتم تخليق isopentyl pyrophosphate (IPP)

**الصناعات الخضراء:** يتفاعل حمض البيروفيك (pyruvate) مع فوسفو غليسريد (D-glyceraldehyde-3-phosphate) في وجود إنزيم 1-deoxy-D-xylulose 5-phosphate synthase ليعطي مركب 1-deoxy-xylulose 5-phosphate (DOXP) وبعد عملية التماكب والاختزال بواسطة NADPH يتكون 2-methyl-Derythritol-4-phosphate ثم بعد ذلك يتشكل isopentyl pyrophosphate (IPP). ثم يتحول جزء

من (IPP) إلى شبيهه الإيزوميري المعروف باسم Dimethyl Allyl PP الذي يندمج معه ليكون سلسلة المفتوحة للتربين الأحادي (GPP) Geranyl-pyrophosphate (شكل 31) ومنه تتكون التربينات الأحادية الأخرى سواء ذات السلسلة المفتوحة أو الحلقية والتي تختلف فيما بينها في اختزال وتأكسد ذرات الكربون داخل البنية الكربونية للتربينات. تحدث إضافة أخرى مشابهة من جزيء (IPP) إلى (GPP) لتعطي مركب Farnesyl pyrophosphate (FPP) ثم بعد ها نتحصل على (GGPP) geranylgeranyl diphosphate ومنه تتكون مركبات سيسكوتربينات وتربينات ثنائية والثلاثية والرابعة كما هو موضح في (شكل 31)



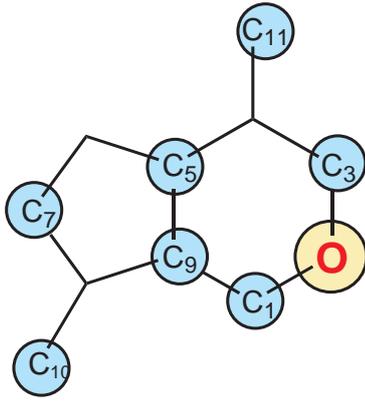
شكل 31: الاصطناع الحيوي للمركبات الوسيطة التي تدخل في بناء التربينات ومشتقاتها

## 3.IV التربينات الأحادية ودورها البيولوجي

التربينات الأحادية هي واحدة من مجموعات المواد التربينية الطبيعية الأكثر انتشاراً، تخليقها الحيوي يتكون من وحدتي الإيزوبرين (10 ذرات كربون) ترتبطان من الرأس إلى الذيل (شكل 31)، يتم الحصول عليها من الأوراق والأزهار والفواكه، لها العديد من الوظائف المختلفة لحماية النباتات المزروعة ضد الحشرات، كما تعد مواد منكهة مثل مركب Citral الذي يدخل في تكوين عصارة الليمون ورائحته، ومن الناحية الصناعية والتجارية فهي تدخل كمواد فعالة في صناعة العطور، مواد التجميل ومنظفات الفم ومعجون الأسنان.

ومن التربينات الأحادية نجد مجموعة **الإيريديونات**، التي تم العثور عليها في مجموعة متنوعة وواسعة من النباتات وبعض الحيوانات، وقد اشتق اسمها من اسم نوع النمل الاسترالي « Iridomirmex » فهي تدخل في آلية دفاع الحشرات.

يدخل في بنائها 9 أو 10 ذرات كربون وتتكون من حلقتان (cyclopentapyranique) أحدها خماسية (سيكلوبنتان) والأخرى سداسية تحتوي على ذرة الأكسجين يطلق عليها اسم Iridane، وهذه المركبات غالباً ما تكون وسيطة في التخليق الحيوي للقلويدات الأندولية. وتتميز المركبات الإيرويدية بخصائص علاجية متنوعة مثل مركب Valtrat المستخلص من نبات *Valeriana officinalis* فهو مضاد للتشنج ومهدئ للأعصاب.

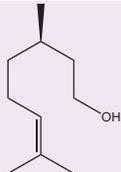
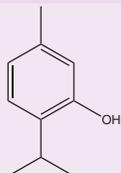
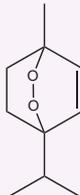
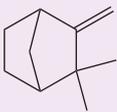


شكل 32: Iridane

## 1.3.IV أقسام التربينات الأحادية

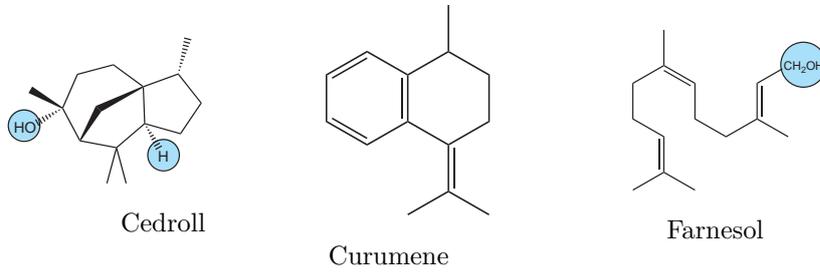
في الطبيعة تقسم التربينات الأحادية إلى عدة أقسام مدونة في (جدول 9)

جدول 9: أقسام التربينات ونشاطها البيولوجي

خواصها العلاجية	أمثلة	أقسام التربينات الأحادية
يستخلص من الحمضيات يستخدم كمبيد للحشرات		تربينات أحادية مفتوحة (Citronellol)
يستخلص من الحمضيات وهو عبارة عن مضاد للفيروسات		تربينات أحادية الحلقة منها: أحادية الحلقة الأليفاتية (Limonene)
مستخلص من عشبة الزعتر يعمل على زيادة الشهية للطعام وعلى قتل الميكروبات وطارده لفيروس الهربس		أحادية الحلقة الأروماتية (Thymol)
يستخدم أساسا كدواء طارد للديدان الطفيلية من الجسم والنباتات		أحادية الحلقة على هيئة أكسيد (Ascaridole)
يستخلص من الصنوبريات، فهو مضاد للجراثيم والسرطان.		تربينات ثنائية الحلقة منها: ثنائية الحلقة إحداهما سداسية والأخرى ثلاثية (3-Carene)
يستخدم في تحضير العطور وله دور في علاج اضطرابات الجهاز البولي.		ثنائية الحلقة كلاهما خماسي (camphene)

## 4.IV السييسكوتربينات

هي مشتقات هيدروكربونية (C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>) ناتجة من اتحاد ثلاث وحدات من الإيزوبرين، تعد المجموعة الأكثر تنوعا مقارنة بالتربينات الأخرى تضم ما يقارب 5000 مركب، حيث تنقسم إلى بنيات مفتوحة مثل Farnesol وحلقية منها الأحادية مثل Curumene ومتعددة الحلقة مثل Cedroll، تشتق هذه البنيات من Farnesyl pyrophosphate هذا المركب معروف بخصائصه المضادة للسرطان، تتواجد السييسكوتربينات في الطبيعة على شكل هيدروكربونات أكسيجينية



شكل 33: أمثلة على بعض أنواع السييسكوتربينات

## 1.4.IV الأنواع النباتية الغنية بالسييسكوتربينات ونشاطها البيولوجي

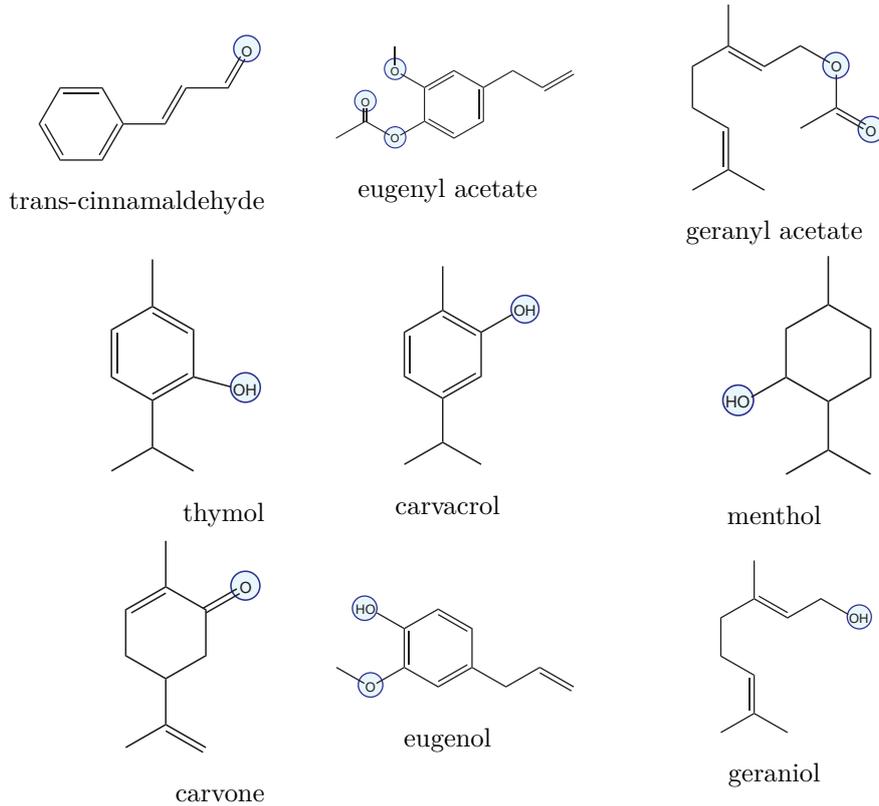
يضم (جدول 10) بعض النباتات التابعة للعائلة Asteraceae الغنية بالسييسكوتربينات

جدول 10: أنواع السييسكوتربينات المتواجدة في العائلة المركبة ونشاطها البيولوجي

نوع السييسكوتربين	نوع النبات	الجزء النباتي الحاوي على السييسكوتربين	الخصائص العلاجية
Artimisine	<i>Armoise annuelle</i>	الجزء الهوائي	مضاد للحمى والملاريا
Perthenolide	<i>Tanacetum parthenium</i>	الأزهار	مضاد للالتهاب وآلام الرأس
Alantolactone	<i>Inula helenuim</i>	الجذور	مضاد للفطريات، ضد السعال ومدر للبول

## 5.IV الزيوت الأساسية

هي مركبات توجد كمواد أيضية في النبات وتتميز بأنها تتبخر وتنتطير دون تحللها عند تعرضها للحرارة، فالزيوت الطيارة من الناحية الكيميائية هي مواد لا تمتزج مع الماء لأن كثافتها أقل من كثافة الماء، تذوب في الإيثر البترولي وفي اغلب المذيبات العضوية اللاقطبية، يتضمن تخليقها داخل الخلايا النباتية ثلاث مسارات: الأول تكوين الوحدات البنائية للتربينات (C5)، الثاني ارتباط وحدتين أو ثلاث وحدات من (C5) لتكوين (C10) أو (C15)، الثالث يتضمن تحويل المركبات السابقة إلى التربينات النهائية وهذه بدورها تتجمع وتتحد مع المكونات الأخرى الداخلة في تركيب الزيوت الأساسية. حيث يبين (شكل 34) بعض الصيغ الكيميائية للزيوت الأساسية الأكثر شيوعاً في صناعة العقاقير الطبية.



شكل 34: بعض الصيغ الكيميائية للزيوت الأساسية الأكثر شيوعاً في صناعة الأدوية

## 1.5.IV الخواص العامة للزيوت الطيارة

- اللون: جميع الزيوت الطيارة عديمة اللون وهي طازجة، ولكن عند تخزينها تتأكسد فيتغير لونها
- الرائحة: يمكن التمييز بين الزيوت العطرية الطيارة من خلال رائحتها حيث أن لكل نبات عطري رائحة مميزة له.
- التطاير: معظمها سائلة في درجات الحرارة العادية وبعضها صلب مثل الكافور، والغالبية العظمى من الزيوت العطرية تتبخر أو تتطاير تماماً تحت الظروف الطبيعية والعادية، ماعدا القليل منها مثل زيت الليمون
- الإذابة: جميع الزيوت العطرية لا تذوب في الماء إلا أنها تذوب في المركبات العضوية مثل الكحول والإيثر والأسيتون.
- الكثافة النوعية: إن الكثافة النوعية للزيوت العطرية تختلف قيمتها باختلاف مصادرها النباتية.
- الدوران الضوئي: تتميز الزيوت الطيارة بخاصية تدوير مستوى الضوء المستقطب.

## 2.5.IV أماكن وجود الزيوت الطيارة في النباتات

- تنتشر الزيوت الأساسية في بعض العائلات النباتية والتي تتميز ببنيات نسيجية خاصة قادرة على تجميع الزيت في صورة:
- خلايا مفرزة: نجدها في الأنواع النباتية التابعة للعائلة الزنجبيلية (Zingiberaceae) والعائلة الغازية (Lauraceae)
  - أوبار مفرزة: كما في العائلة الشفوية (Lamiaceae)
  - جيوب مفرزة: مثل العائلة السداوية (Rutaceae)
  - قنوات مفرزة مثل العائلة الخيمية (Apiaceae) والمركبة (Asteraceae) يمكن أن تكون في كل الأعضاء النباتية، كما يقتصر وجودها في بعض الأعضاء فقط .

## 3.5.IV طرق استخلاص الزيوت الطيارة

هناك أربع طرق لفصل واستخلاص الزيوت الأساسية في الأنسجة النباتية هي:

- الاستخلاص بالمذيبات العضوية: تستخدم هذه الطريقة لاستخلاص الزيوت التي تستعمل في صناعة العطور، حيث تستخدم مذيبات عضوية مثل الإيثر أو الهكسان أو البنزين، يجب أن يتم الاستخلاص في درجة حرارة منخفضة وتبخير وتقطير المذيبات تحت ضغط منخفض وهذا للحفاظ على التركيبة الكيميائية للزيوت وتعتبر طريقة استخلاص بالسكسوليت من أدق الطرق.
- التقطير باستخدام الماء: تستخدم هذه الطريقة في استخلاص الزيوت من البذور والأوراق والقشور للنباتات الجافة التي لا تتأثر بالغي وتحتوي على نسبة عالية من V.oil، هذه الطريقة تحتاج وقت طويل وتعطي كمية قليلة من V.oil
- التقطير باستخدام البخار: طريقة كلاسيكية تستعمل في التقدير الكمي للزيوت في النباتات الغضة والجافة، والتي تتحمل درجة الحرارة العالية، تمتاز هذه الطريقة بعدم احتراق الأجزاء النباتية أو تحلل مكونات الزيوت الطيارة.
- الاستخلاص الميكانيكي: يتضمن تسليط ضغط عالي على المادة النباتية والأعضاء ذات المحتوى العالي من الزيوت الطيارة الموجودة تحت الطبقة الخارجية أو القنوات.
- الاستخلاص بالدهون: وهي عملية تستخدم لاستخلاص زيت الياسمين والفلفل وزيت الورد، حيث تستخلص الزيوت الأساسية بنوع من الدهون اللينة وبعد ذلك يفصل الزيت الطيار من الدهن بالاستخلاص الكحولي الذي يستعمل كمادة معطرة. ولتحديد البنات الكيميائية لهذه المركبات تتبع طرق المطيافية المتمثلة: في كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (CCM)، مطيافية الكتلة (SM)، الرنين النووي المغناطيسي (RMN)، كروماتوغرافيا الطبقة الغازية (CPG) كروماتوغرافيا السائل ذات الاداء العالي (HPLC).

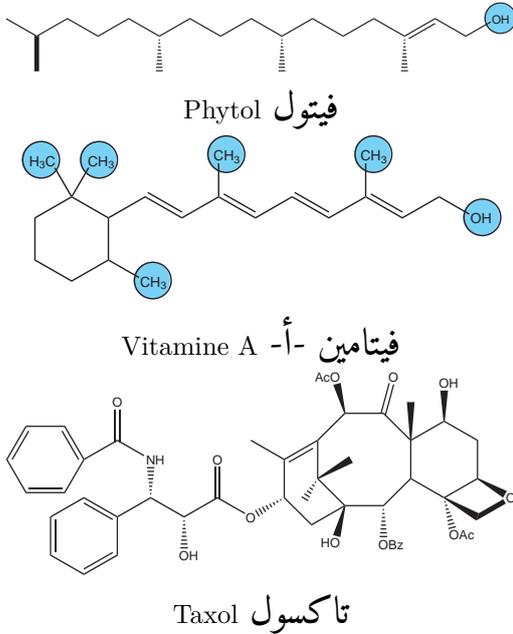
## 4.5.IV الأهمية البيولوجية للزيوت الطيارة

تعزى الأهمية البيولوجية للزيوت الطيارة في كونها:

- مطهرة خاصة ضد البكتيريا، الفطريات والخمائر وغيرها. وهذا يشمل مثلا الزيوت الأساسية لنبات القرفة، الزعتر، القرنفل والخزامى مثل: thymol و linanol, citral, geraniol.
- طاردة للحشرات مثل زيت citronell ومضادة للالتهاب
- فاتحة للشهية ومهدئة
- تدخل في صناعة العطور والمستحضرات التجميل. طاردة للديدان والغازات المعوية.

### 6.IV التربينات الثنائية

تمثل التربينات الثنائية عائلة كبيرة من الإيزوبرينات، حيث يمكن العثور عليها في الكائنات الحية البحرية والأرضية (النباتية أو الحيوانية)، ولكنها تنتشر بصورة رئيسية في المملكة النباتية، ويختلف تركيبها البنائي تبعاً لاختلاف المصدر الطبيعي، معظمها مواد صلبة، تشتق أساساً من مركب GGPP، وهي ذات بنى متنوعة إما تكون مفتوحة أو حلقية، وتتكون من أربعة وحدات أيزوبرين (شكل 31)  $(C_5H_8)$ ، صيغتها الجملية هي  $(C_{20}H_{32})$ . في الطبيعة، فإنها غالباً ما تكون في صورة كحول أو مشتقات غليكوزيدية، الاسترات، الألدهيدات، الكيتونات، الأحماض الكربوكسيلية أو استرات. ومن أهم المركبات النشطة بيولوجياً والتابعة لهذه المجموعة نجد:



**مركب الفيتول (Phytol):** هو تربين رباعي ذو سلسلة مفتوحة يدخل في تركيب جزئ الكلوروفيل وهذا باتحاد بين مجموعة الكربوكسيل لحلقة البيروول مع مجموعة الأيدروكسيل بالفيتول ليتكون الاستر المعروف باسم الكلوروفيل، كما له دور في تكوين فيتامين E و K.

**الفيتامين (أ) (VIT A):** هو مركب أحادي الحلقة، قابل للذوبان في الدهون ويساعد الجسم في زيادة مناعته لمحاربة الالتهابات ويحافظ على صحة العين.

**مركب التاكسول (Taxol):** تم عزله اول مرة من لحاء خشب نبات *Taxus brevifolia* يستخدم على نطاق واسع في علاج سرطان الثدي والمبيض

شكل 35: بعض البنات التربينية الثنائية النشطة بيولوجياً

## 7.IV السيسترترينينات

تتكون من خمس وحدات ازوبرين اي تملك 25 ذرة كربون ، تنتج من مركب geranylarnesyl pyrophosphate (C<sub>25</sub>)(GFPP) ، وهي نادرة الوجود في الطبيعة نسبتها لا تتجاوز 2% من مجموع التريينات ومن أهم مركباتها Ophiobolin المستخرج من فطر Aspergillus و Variabilin المتواجد في اسفنج *Ircinia strobilina* ، بينت الدراسات الحديثة أن هذه المركبات لها النشاط المضاد للسرطان في خلايا الثدييات.

## 8.IV التريينات الثلاثية

هي من أكثر أنواع التريينات انتشاراً في الطبيعة، حيث تم عزل أكثر من 20.000 مركب ، يتم تكوينها عن طريق اتحاد وحدتين من مركب pyrophosphate Farnesyl ويدخل في تركيبها البنائي أربع أو خمس حلقات إلا أن التريينات المحتوية على خمس حلقات هي الأكثر وفرة في الطبيعة. ويعتبر مركب Squalene (شكل 31) الجزء الطبيعي والحيوي في تركيب جميع التريينات الثلاثية والستيروولات النباتية والحيوانية، بما في ذلك الكوليسترول في الدم، هرمونات الستيرويد، وفيتامين (د) في الجسم البشري. تتواجد التريينات الثلاثية في الطبيعة في صورة حرة (sapogenins) أو في صورة إيتيروزيدية (saponins) وهي مركبات صلبة وفعالة ضوئياً، أغلبها ينصهر عند درجة الحرارة العالية.

## 1.8.IV الأهمية البيولوجية للتريينات الثلاثية

إن الأهمية العلاجية، الدوائية والصناعية للتريينات الثلاثية يجعل منها منتجات الأيض الثانوي ذات الأهمية الكبرى :

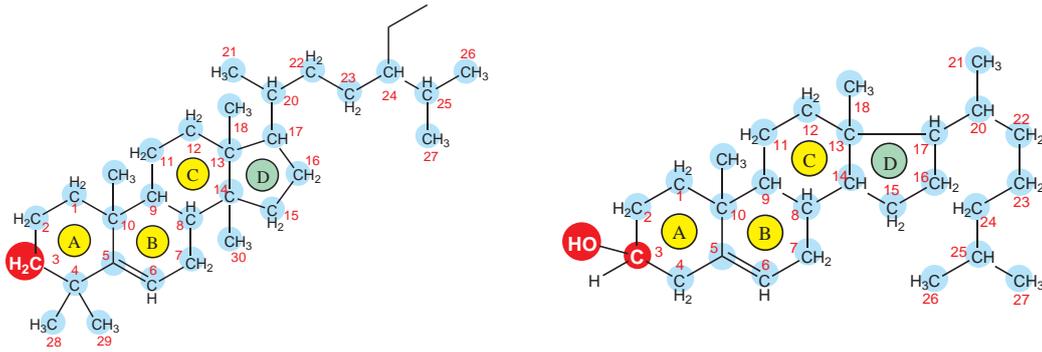
- فالتريينات الثلاثية نحاسية الحلقة تتميز بنشاط بيولوجي عالي (مضاد للأورام، مضاد للفيروسات، مضاد السكري، مضاد للالتهاب ...). فالعديد منها متوفر في الأسواق مثل حمض corosolic المستخلص من نبات *Lagerstroemia speciosa* L فهو يستعمل ككميل غذائي لمرض السكري والبعض الآخر تحت التجارب السريرية أو جاهزة للتسويق.
- مبيدات حشرية ونشاط مضاد للميكروبات ومسكات للألم.

## 2.8.IV تصنيف التربينات الثلاثية

تصنف التربينات الثلاثية إلى مجموعات جزئية كالستيرويدات ، الستيرولات ، الصابونيات والكاردينوليدات الجليكوسيدية

## 1.2.8.IV الستيرويدات والستيرولات

هي مركبات مشتقة من التربينات الثلاثية، تحتوي على 27 إلى غاية 29 ذرة كربون، تشارك هذه المركبات جميعاً في وجود أربع حلقات مدمجة ثلاث منها سداسية والرابعة خماسية والاسم الكيميائي لهذه الحلقات مجتمعة : Perhydrocyclo pentano phenanthrene يكمن الاختلاف في احتواء الستيرويدات على مجموعة الهيدروكسيل في موقع الكربون رقم 3 مثل الكولسترول تستخلص هذه المركبات من الأنسجة النباتية والحيوانية وهي ذات وزني جزيء عالي، ونظراً لكثافتها



بنية الستيرويدات

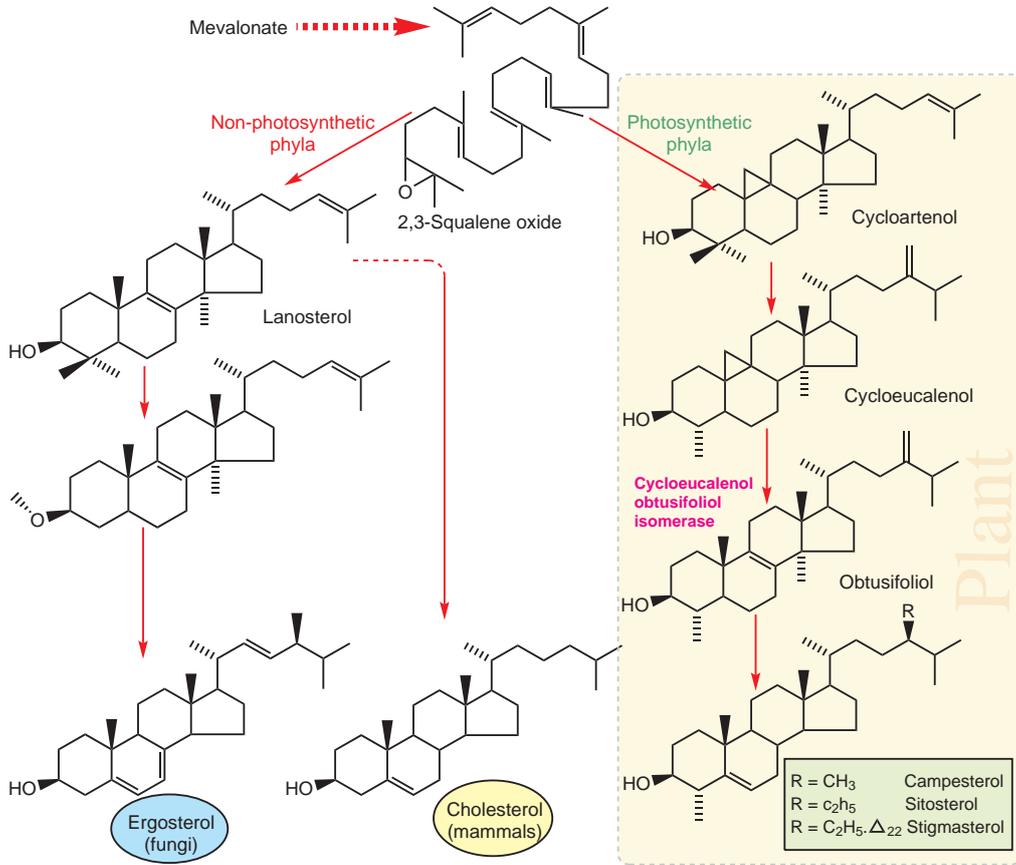
بنية الستيرولات

شكل 36: البنية الكيميائية للستيرولات والستيرويدات

المولية العالية فإنها لا تذوب في الوسط الخلوي المائي بينما تذوب في الدهون مما يتيح الفرصة لتخزينها في الأنسجة الدهنية للجسم.

## 1.1.2.8.IV التخليق الحيوي لمختلف الستيرويدات عند حقيقيات النواة

الستيرويدات مهمة عند جميع الكائنات حقيقية النواة، حيث يبين (شكل 37) مسار تخليق مختلف الستيرويدات في النباتات والحيوانات والفطريات انطلاقاً من مركب الميفالونيك الذي يمر بسلسلة من الإضافات لوحادات الإيزوبرين معطياً مركب السكوالين الذي يعتبر بمثابة المركب الأم لاصطناع مختلف الستيرويدات كما هو مبين في الشكل أدناه.



شكل 37: مسار تخليق مختلف الستيرولات في النباتات والحيوانات والفطريات

#### 2.1.2.8.IV الستيرويدات الحيوانية ونشاطها البيولوجي

- **الأحماض الصفراوية:** دورها تساعد الجسم على امتصاص الدهون والليبيدات الأخرى في سائل الدم مثل: حمض كولييك وحمض أكسي كولييك.
- **الهرمونات الجنسية:** تشتق الهرمونات الجنسية من الكولسترول منها
  - البروجسترون المسئول عن الميزات الجنسية للإناث
  - التستسترون المسئول عن الميزات الذكرية مثل نمو الشعر
- **فيتامين (د):** من الفيتامينات الذائبة في الدهون وله فوائد صحية عديدة من أبرزها الحفاظ على المستوى الطبيعي للمعادن في الجسم مثل الكالسيوم والفسفور.

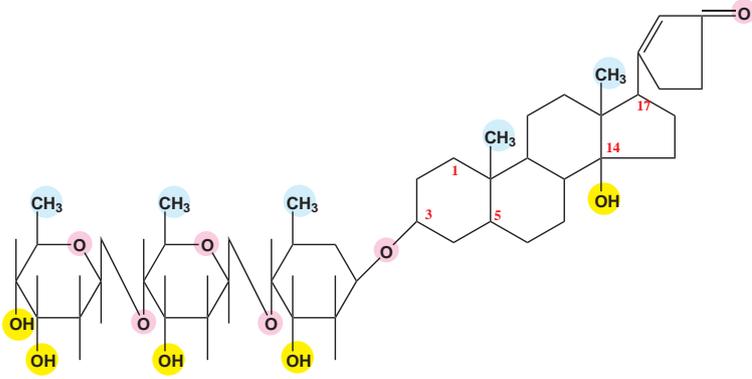
• **الكولسترول:** يتواجد في جميع أنسجة الجسم خاصة في الدماغ، الحبل الشوكي والحصوات الصفراوية، يحوي جسم الإنسان حوالي نصف رطل من الكولسترول (شكل 37)، إذا ترسبت مشتقاته في شرايين فإنها تؤدي إلى تصلبها وارتفاع ضغط الدم.

#### 3.1.2.8.IV الستيرويدات النباتية ونشاطها البيولوجي

كثير من العائلات النباتية مثل Solanaceae, Euphorbiaceae, Fabaceae و Poaceae غنية بالستيروولات مثل: Stigmasterol,  $\beta$ -Sitosterol, campesterol (شكل 37). ويتمثل دورها في حماية الجسم من هشاشة العظام، خفض مستوى الكوليسترول في الدم، مضادة للالتهابات، كما لها دور في وقاية النبات من الأمراض.

#### 2.2.8.IV الكاردينوليدات الجليكوسيدية

هي جليكوسيدات يكون الشق الغير السكري (الاجليكون) فيها مكون من نواة استيرويدية تحتوي على 23 ذرة كربون متصلة بها حلقة لاکتونية خماسية غير مشبعة تحتوي على رابطة مضعفة بين ذرتي كربون رقم 20 و 22 في الموقع 17. أما الشق السكري يتكون من وحدة إلى أربع وحدات سكرية متصلة بنواة الستيرويد في الموقع  $\beta$ -3 (شكل 38)، تعزى الأهمية الطبية لهذه المجموعة إلى الاجليكون والمتمثلة في تقوية القلب

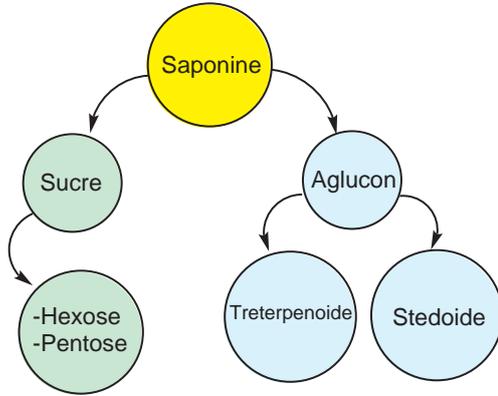


شكل 38: البنية الكيميائية للكاردينوليدات الجليكوسيدية

حيث تنظم ضربات وانقباضات عضلاته ولذلك تسمى بالجليكوسيدات المقوية للقلب (Cardiotonic glycosides) ومن أهم النباتات التي تحتوي على هذه المركبات نجد: *Digitalis purpurea* و *Strophanthi* • *semen*

#### 3.2.8.IV الصابونيات

تنتشر الصابونيات بشكل واسع في المملكة النباتية وتوجد في مختلف اجزاء النباتات يختلف تركيزها حسب نوع النبات ومرحلة النمو، وهي عبارة عن ستيرويدات أو تربينات ثلاثية في صورة



جليكوسيدية ويتعدد السكر ليصل من 2 إلى 10 وحدات ترتبط عادة بموقع كربون رقم 3 وعند امامتها (شكل 39) تعطي جزء غير سكري وجزء سكري مكون من سكريات مثل (D-glucose, D-galactose, D-fructose, D-rhamnose و xylose).

شكل 39: المركبات الناتجة من إمامة الصابونيات

اشتق اسمها من الكلمة اليونانية (sapo) بمعنى الصابون لأنها تعطي رغوة كثيفة إذا رجت مع الماء أو الكحولات المخففة تستمر لمدة طويلة. ولكن إذا مزجت بمادة دهنية فإنها لا تحدث الرغوة عند رجها بل تشكل مستحلبا، وتستخدم في طب الأعشاب وفي صناعة مستحضرات التجميل، فهي تعتبر مسؤولة عن العديد من الخصائص الدوائية، حيث تدخل في صناعة الأدوية ذات الطبيعة الستيرويدية مثل مركب Saikogenine المضاد للالتهاب والاورام، تصنف الصابونيات إلى مجموعتين استنادا إلى طبيعة الجزء اللاسكري في هيكلها إلى:

- صابونيات استرويدية: تتواجد في نباتات مغلفات البذور أحادية الفلقة
- صابونيات تربينية: وهي أكثر وفرة في نباتات مغلفات البذور ثنائية الفلقة

## 9.IV التربينات الرباعية (الكاروتينيدات)

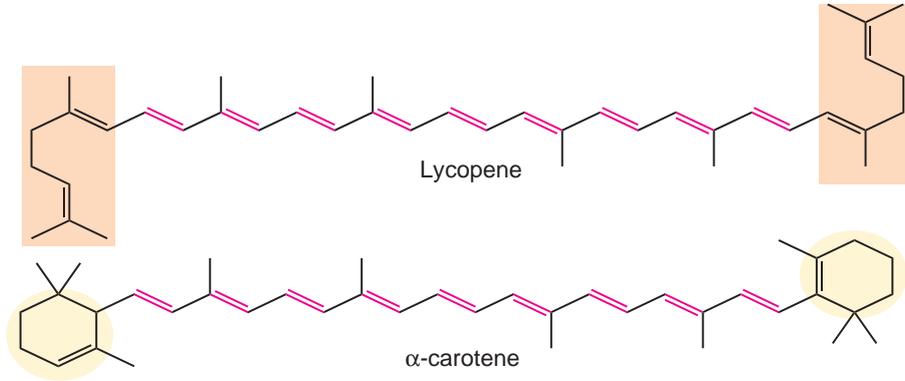
الكاروتينيدات هي تربينات رباعية تتكون من أربعون ذرة كربون ناتجة من اتحاد وحدتين من مركبات ثنائي التربين (GGPP) رأس إلى رأس أو من اندماج 8 وحدات من ازوبرين (رأس- ذيل) (شكل 31) صيغتها الكيميائية  $C_{40}H_{56}$  ، وهي صبغات طبيعية مسؤولة عن اللون البرتقالي، الأصفر والأحمر في الفواكه والخضراوات، حتى الآن، تم تحديد أكثر من 600 مركب من الكاروتينيدات، لكن أربعون فقط منها موجودة بشكل منتظم في غذاء الإنسان حيث تم الكشف عن ثلاثون منها في بلازما وأنسجة جسم الإنسان أهمها:  $\beta$ -carotene, lycopene, zeaxanthin, cryptoxanthin, lutéine, pène, caroténe

الكاروتينات هي مركبات نشطة بيولوجيا، فمن خصائصها العلاجية أنها: مضادة للأكسدة ، مضاد

للسرطان، لها دور في حماية الرؤية . يتم تخليق الكاروتينيدات من قبل الكائنات الدقيقة والطحالب والنباتات. تتراكم في البلاستيدات الخضراء والصانعات الملونة وتقسّم إلى مجموعتين هما:

• الكاروتين وهي عبارة عن هيدروكربونات نقية لا تحتوي على الأكسجين بها روابط زوجية مثل *lycopène* و *carotène* لونها يتراوح بين الأصفر والأحمر (شكل 40).

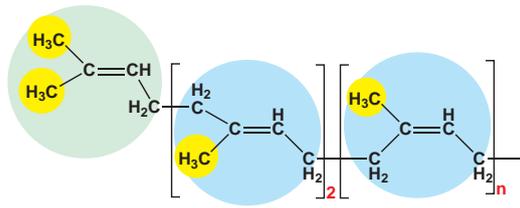
• كزانثوفيلات (*xanthophyll*) فهي مشتقات هيدروكسيلية.



شكل 40: الهياكل الكيميائية لبعض الكاروتينات

## 10.IV التربينات المتعددة (المطاط)

ينتمي المطاط إلى مجموعة التربينات المتعددة (*polyterpene*) التي تحتوي على عدد كبير من وحدات الإيزوبرين (*cis-1,4-Isoprene*) والذي يتراوح عددها من 500 إلى غاية 5000 وحدة مشكلة ما يعرف بالتربينات العليا (*High terpene*)، يتواجد المطاط في حوالي 300 نوع نباتي، حيث يعد نبات (*Hevea brasiliensis*) التابع للعائلة (*Euphorbiaceae*) ونبات (*Gutta percha*) التابع للعائلة (*Sapataceae*) من النباتات الغنية بهذه المركبات



شكل 41: البنية الكيميائية للتربينات المتعددة (المطاط)

## 11.IV الراتنجات

الراتنجات هي إفرازات نباتية ذات تركيب كيميائي معقد جدا، تحتوي على عنصر الكربون بكثرة ونسبة قليلة من الأكسجين وخالية من النتروجين، تنتج من أكسدة الهيدروكربونات غير المشبعة، مثل التي توجد في الزيوت الطيارة، وقد تنتج من قبل النبات في حالة طبيعية أو في حالة إصابة مرضية، تكثر في بعض العائلات النباتية مثل العائلة الصنوبرية والخيمية والخروعية.

## 1.11.IV الخواص العامة للراتنجات ودورها

الراتنجات مركبات صلبة وشفافة أثقل من الماء، تذوب في الكحول والكلوروفورم والأسيتون ولا تذوب في الماء البارد، كيميائيا تتركب من مزيج مكون من: الأحماض الراتنجية، التينينات الراتنجية، الأسترات الراتنجية، الكحولات الراتنجية ومواد راتنجية خالية من المجموعة الوظيفية تدعى (Resenes). تستعمل الراتنجات في الطب وهذا راجع لدورها الوقائي والمطهر

## 2.11.IV تصنيف الراتنجات

تصنف الراتنجات حسب طريقة تواجدها في النبات إلى:

- الراتنجات الزيتية (Oleo-Resin) هي خليط من الراتنج والزيوت الطيارة مثل Turpentina
- الراتنجات الصمغية (Gum- Resin) هي خليط من الراتنج والصمغ مثل (Gambogo)
- الراتنجات الصمغية الزيتية (Gum-Oleo-Resin) هي خليط من الراتنج والصمغ والزيت مثل Asafoetida
- الراتنجات السكرية (Glycoresin) خليط من الراتنج والسكر مثل (Podophyllin)
- البلاسم (Balsams) هي الراتنجات الزيتية التي تحتوي على أحماض بلسمية مثل بلسم تولو Balsam Tolu المستخرج من جذوع أشجار *Myroxylon toluifera* من العائلة الباقولية

## 3.11.IV النشاط البيولوجي للراتنجات

يبين الجدول (جدول 11) أهم أنواع الراتنجات الطبية ومصدرها وتأثيراتها البيولوجية واستعمالاتها

جدول 11: النشاط البيولوجي لبعض الراتنجات

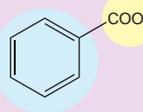
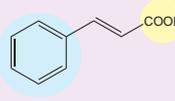
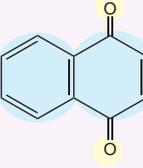
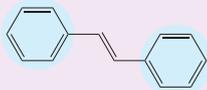
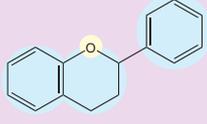
نوع الراتنجات	مصدرها	التأثير العلاجي والاستعمالات
راتنج قلفونة (Golophany Resin)	الصنوبريات	منبه ومدبر للبول يدخل في صناعة الصابون
راتنج البودوفيلين (Resin Podophyllum)	جذور وسيقان نبات <i>Podophyllum peltatum</i>	يحد من انتشار السرطان يستعمل كمرهم لكي اورام البشرة
راتنج (Cannabis)	القمم المزهرة لنبات <i>Cannabis sativ</i>	مضاد للجراثيم والصرع موسع للقصبات
راتنج القديسين (Guaiaun Resin)	<i>Guaiacum officinalis</i>	مضاد لالتهاب المفاصل

## V المركبات الفينولية

المركبات الفينولية هي واحدة من أكبر مجموعات المركبات الثانوية للنباتات، تنتج من الفواكه والخضروات، الشاي والكاكاو وغيرها من النباتات التي تملك فوائد صحية، تعرف الفينولات على أنها مركبات غير أروية يتم تخليقها من أيض حمض الشكليك أو من متعدد الاسيتات ، تظم مجموعة واسعة من المركبات العضوية التي تحوي في هيكلها البنيوي واحدة أو أكثر من الحلقات العطرية (بنزين) مرتبطة بمجموعة واحدة أو أكثر من مجاميع الهيدروكسيل (OH) ، بالإضافة إلى ارتباطها بمجاميع عديدة أخرى مثل الأستر ومجاميع الكربوكسيل (COOH-) وكذلك مجاميع الميثيل (CH<sub>3</sub>) ، وقد تم التعرف على أكثر من 8000 مركب فينولي يستند تصنيفها حسب:

- عدد مجموعات الهيدروكسيل.
  - التركيب الكيميائي: أحادية، ثنائية ومتعددة الفينولات.
  - بدائل في الهيكل الكربوني: عدد الحلقات العطرية وذرات الكربون في السلسلة الجانبية.
- مما يجعلها تنقسم إلى عدة مجموعات كما هو موضح في (جدول 12)

جدول 12: النشاط البيولوجي لبعض الراتنجيات

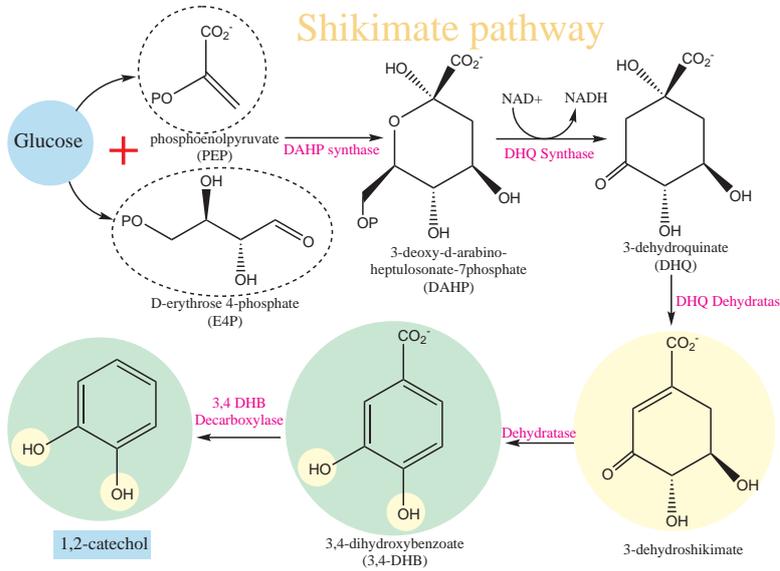
المصدر الغذائي	مثال	البنية الأساسية	أقسام المركبات الفينولية	الهيكل الكربوني
Epices, Fraise	Catechol		Phenols simple	C <sub>6</sub>
Pomme, pomme de terre	p-hydroxybenzoic		Acide hydroxybenzoïque	C <sub>6</sub> - C <sub>1</sub>
Citrus	Acide cafeique, scopoletine		coumarine, Acide hydroxyl-cinnamique	C <sub>6</sub> - C <sub>3</sub>
Noix	Juglone		Naphthoquinone	C <sub>6</sub> - C <sub>4</sub>
Vingne	Resveratrol		Stilbene, Anthraquinones	C <sub>6</sub> - C <sub>2</sub> - C <sub>6</sub>
Fruits, légume, fleurs	Kaempferol quercetine		Flavonoides	C <sub>6</sub> - C <sub>3</sub> - C <sub>6</sub>
Pin	Pinorésinol		Lignanes	(C <sub>6</sub> · C <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Bois			Lignines	(C <sub>6</sub> · C <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>
Raisin rouge, Kaki	Pocianidine		Tannins condenses	(C <sub>6</sub> · C <sub>3</sub> · C <sub>6</sub> ) <sub>n</sub>

## 1.V تصنيف المركبات الفينولية

تصنف المركبات الفينولية إلى عدة مجموعات منها الفينولات البسيطة ، الأحماض الفينولية ، الكومارينات ، الفلافونويدات ، التينينات ومركبات Lignan

## 1.1.V الفينولات البسيطة تخليقها الحيوي ونشاطها البيولوجي

الفينولات البسيطة هي مركبات كيميائية عضوية تنتج من النباتات، تحتوي على حلقة بنزين مرتبطة بواحد أو أكثر من مجموعات الهيدروكسيل، ويعد مركب الفينول  $C_6H_5OH$  من أبسط الفينولات. تستخدم هذه المركبات بشكل واسع في الصناعة الكيميائية لإنتاج العديد من المنتجات العضوية الكيميائية المسوقة مثل إنتاج حمض الساليسليك، حمض البكريك، الكلورفينولات وإنتاج المواد البلاستيكية والمواد اللاصقة والمتفجرات الخ... تتميز الفينولات البسيطة بنشاط بيولوجي مهم ضد الميكروبات في النبات، ومن أهم مركباتها مركب Catechol الذي يدخل في صناعة المبيدات الحشرية



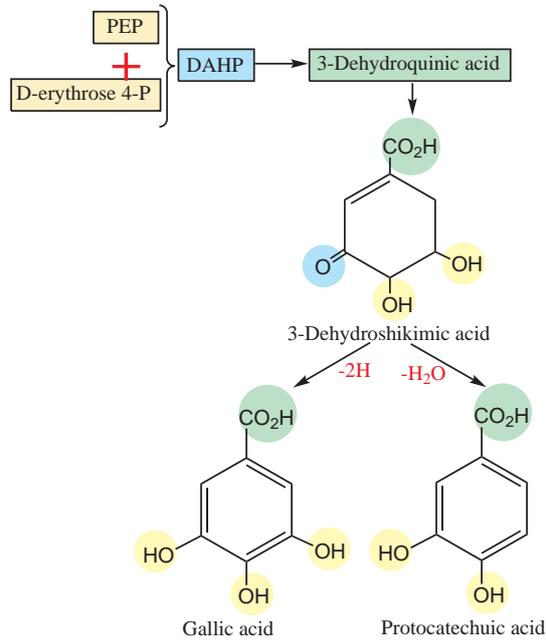
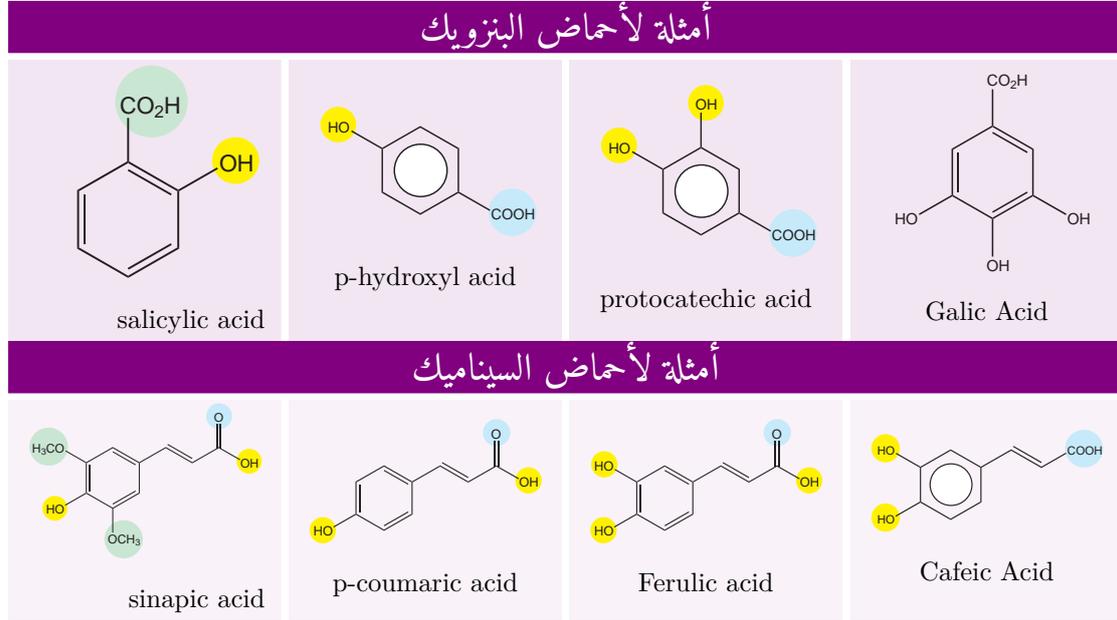
شكل 42: التخليق الحيوي للفينولات البسيطة (Catechol)

وكمواد بادئة في صناعة العطور والمواد الصيدلانية ومركب Hydroquinone الذي يستخدم كتطبيق موضعي في تفتيح البشرة ومعالجة مشاكل التصبغات الجلدية. التخليق الحيوي لهذه المركبات يتم انطلاقاً من اتحاد مركب (PEP) مع مركب (E 4-P) معطية حمض الشكيميك، هذا الأخير يفقد مجموعة ثنائي الكربوكسيل في وجود إنزيم 3,4-Dihydroxybenzoic Decarboxylase كما هو مبين في (شكل 42)

## 2.1.V الأحماض الفينولية البسيطة تصنيفها، توزيعها وتخليقها الحيوي

الأحماض الفينولية البسيطة هي مركبات قابلة للذوبان في المذيبات القطبية، تضم مشتقات حمض البنزويك ومشتقات حمض السيناميك (جدول 13)

جدول 13: لمشتقات أحماض البنزويك وأحماض السيناميك



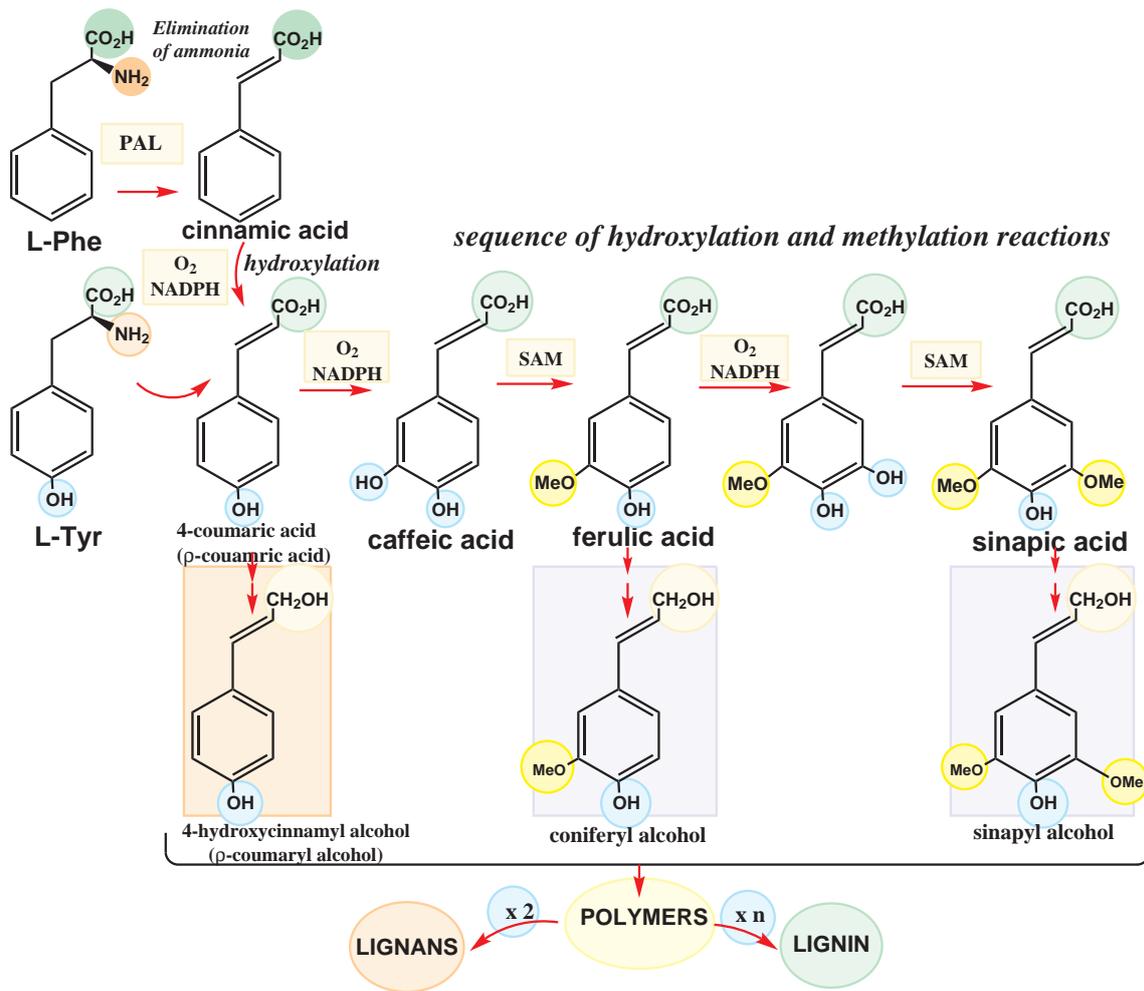
شكل 43: التخليق الحيوي لبعض مشتقات أحماض البنزويك

أحماض الهيدروكسي بنزويك (C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>) تعتبر

البنية الأساسية في تكوين بعض الهياكل الهامة مثل حمض protocatechic وحمض gallic ، هذا الأخير يدخل في بناء التينينات المتحللة الموجودة في المانجو، الفواكه الحمراء مثل الفرولة والتوت. يتم تخليق هذه المركبات انطلاقاً من اتحاد مركب phosphoenolpyruvate (PEP) مع مركب D-Erythrose 4-phosphate مشكلاً مركب سباعي الكربون 3-deoxy-D-arabino-heptulosonic acid 7-phosphate (DAHP) الذي يمر بسلسلة من التفاعلات إلى غاية الوصول إلى المركب 3-dehydroshikimic acid (شكل 43) هذا الأخير تحدث له اما عملية الاكسدة معطياً حمض gallic او تحدث له عملية نزع الماء معطياً حمض protocatechic

أحماض السيناميك (C<sub>6</sub>C<sub>3</sub>) : فهي أكثر وفرة مقارنة بأحماض البنزويك، تشمل أربعة مركبات

نتواجد بكثرة في الفواكه تتمثل في أحماض ferulic, caffeic, sinapic, *p*-coumaric ، يتم تخليقها بإزالة مجموعة الأمين من الحمض الأميني L-Phe أو L-Tyr ، بالإضافة إلى تفاعلات الأكسدة وإضافة مجاميع الميثيل من قبل المانح (SAM) S-adénosylméthionine ، ومن خلال تكاثف هذه المركبات يتم بناء اللجنين واللغنان، كما هو مبين في مسار التخليقي (شكل 44)



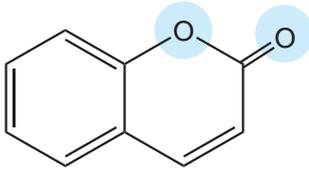
شكل 44: التخليق الحيوي لبعض مشتقات أحماض السيناميك

## 1.2.1.V الخصائص العلاجية للأحماض الفينولية

تملك الأحماض الفينولية ومشتقاتها خصائص علاجية تتمثل في كونها:

- مضادة للأكسدة أي تعمل على اقتناص الجذور الحرة من الجسم مثل حمض الجاليك
- مضادة للالتهاب كما تعتبر عامل خافض للحرارة مثل حمض الساليسليك salicylique acide
- مركبات واقية للسرطان وأمراض القلب والأوعية الدموية

## 3.1.V الكومارينات

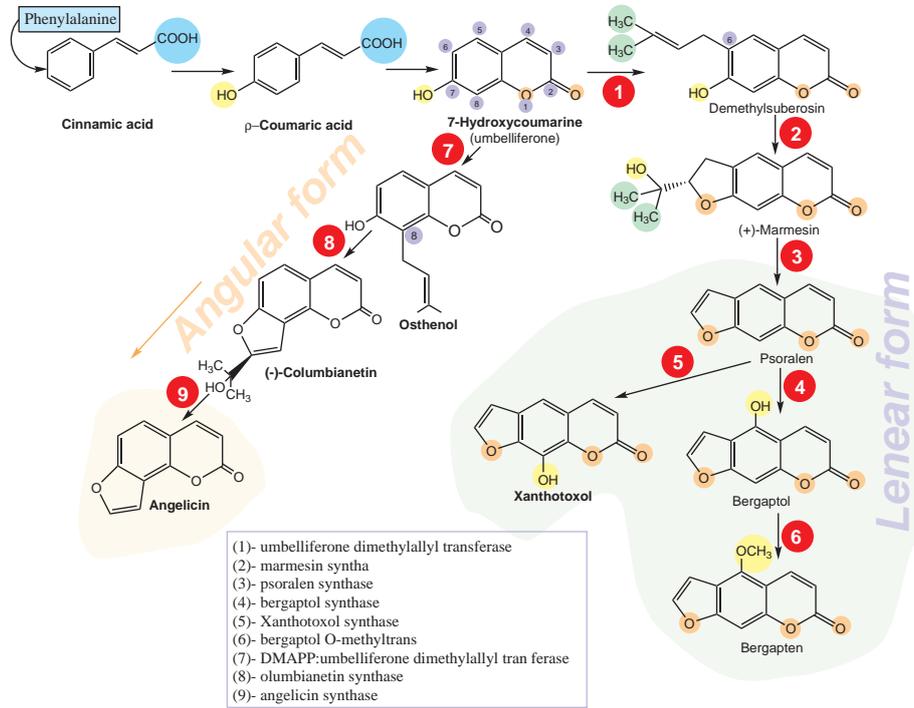


مركب الكومارين مركب كيميائي نباتي موجود في الطبيعة، اشتق اسمه من كلمة (coumarou) وهو اسم لنبات (Dipteryx odorata Willd.) من عائلة Fabaceae ينتمي الكومارين إلى مجموعة من المركبات تسمى (benzopyranes) شكل 45: البنية الكيميائية لنواة الكومارين

صيغته الجزيئية (C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) وهو ناتج من تحلق حمض  $\rho$ -Coumaric acid وهو يعتبر المركب الأم للعديد من المنتجات الطبيعية، وذلك باستبدال موضع أو أكثر من المواضع الغير المستبدلة في نواة الكومارين بمجموعات أكسجينية التي توجد على هيئة فينولية أو إيثيرية أو مرتبطة بوحدة سكرية تكون في المواضع 3 إلى 8 ، يعرف منها ما يقارب 1500 مركب تحوي في بنائها حلقة كومارين منتشرة في 800 نوع نباتي، دورها على مستوى النبات يتمثل في حماية النبات من الأشعة فوق البنفسجية ، لها دور دفاعي نظرا لكونها مضادة للبكتيريا، كما تدخل في آلية عمل الهرمونات النباتية كمثبطات النمو

## 1.3.1.V تواجد الكومارينات ومكان تخليقها الحيوي

تواجد الكومارينات في عدة فصائل نباتية مثل: Compositae, Leguminosae, Magnoliaceae, Rutaceae, Oleaceae و Ranunculaceae ، حيث يتم تخليقها الحيوي على مستوى الأوراق ثم تتوزع على باقي الأعضاء النباتية، ويوضح (شكل 46) أهم الخطوات والإنزيمات المسؤولة عن تخليق الكومارينات ومختلف أنواعها سواء في الوضع الخطي أو الوضع الزاوي انطلاقا من حمض الأميني فنيل الأنين.



شكل 46: يوضح المسلك الحيوي لتخليق الكومارينات ومشتقاتها

### 2.3.1.V تقسيم الكومارينات

يمكن تقسيم الكومارينات إلى عدة أقسام:

**كومارينات مستبدلة على حلقة البيرون:** تشمل هذه المجموعة كومارينات مستبدلة في الموقعين 3 و4 على حلقة البيرون بمجموعات مثل الألكيل، OH والفنيل، وهذا النوع من الكومارينات نجده في عدة عائلات نباتية مثل: Ranunculaceae و Magnoliaceae, Papillonaceae.

**كومارينات مستبدلة على حلقة البنزين:** يكون المستبدل على حلقة البنزين بمجموعات OH، الألكيل أو الأستيل، يتواجد هذا النوع في أكثر من 100 عائلة نباتية مثل Umbelliferone الذي يتواجد في

أزهار *Hydrangea paniculata* و قلف *Aegle marmelos* وقشور *Citrus grandis* **بيرانو كومارين:** تتمثل هذه المجموعة في اندماج حلقة سداسية مع نواة الكومارين في الموقع 7 لتعطي

نوع خطي أو زاوي هذه المجموعة تميز كومارينات عائلة Umbelliferae.

**فيرانو كومارين:** تتكون هذه المجموعة من اندماج حلقة الفيران مع الكومارين في الموقع 7 وتضم نموذجين الأول خطي مثل (psoralen) والثاني زاوي مثل (angelicine) (شكل 46)، وقد ثبت أن

عائلة Apiaceae وعائلة Rutaceae تشمل على هذا النوع من الكومارينات مقارنة بالعائلات الأخرى.

## 3.3.1.V الاختبار الكيميائي للكشف عن الكومارينات

من أجل الكشف عن الكومارينات في مختلف الأنواع النباتية، يتم نقع 0.5غ من المادة النباتية في الميثانول داخل أنبوب اختبار، ثم يتم غطاء فوهة الأنبوب بورق ترشيح معامل بمحلول NaOH (1N)، يوضع أنبوب الإختبار لبضع دقائق في حمام مائي، تسحب ورقة الترشيح وتفحص تحت أشعة UV. **ظهور إشعاع أصفر دال على وجود الكومارينات.**

## 4.3.1.V النشاط البيولوجي للكومارينات

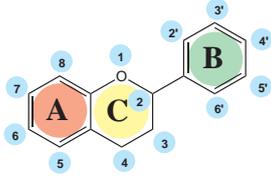
ارتبطت الكومارينات بالعديد من الأنشطة البيولوجية والدوائية المتمثلة في كونها مضادات للأكسدة، مثبطات أنزيمية لطلائع المواد السامة، مضادات الالتهاب والحساسية، مضادات للفيروسات والسرطان، مضادات لتخثر الدم وانسداد الأوعية الدموية للقلب مثل مركب hydroxy-4-coumarin، كما يوضح (جدول 14) بعض التسميات والبنيات الكومارينية ونشاطها البيولوجي.

جدول 14: الأهمية الصيدلانية لبعض الكومارينات

نوع الكومارين	البنية الكيميائية	الخاصية العلاجية
Aminocoumarine		مضاد حيوي
Coumaphène		مضاد للتخثر يمنع انسداد الأوعية الدموية
Khelline		معالجة المغص الكلوي المرض الشريان التاجي، الربو و الأمراض الجلدية مثل الصدفية

## 4.1.V الفلافونويدات

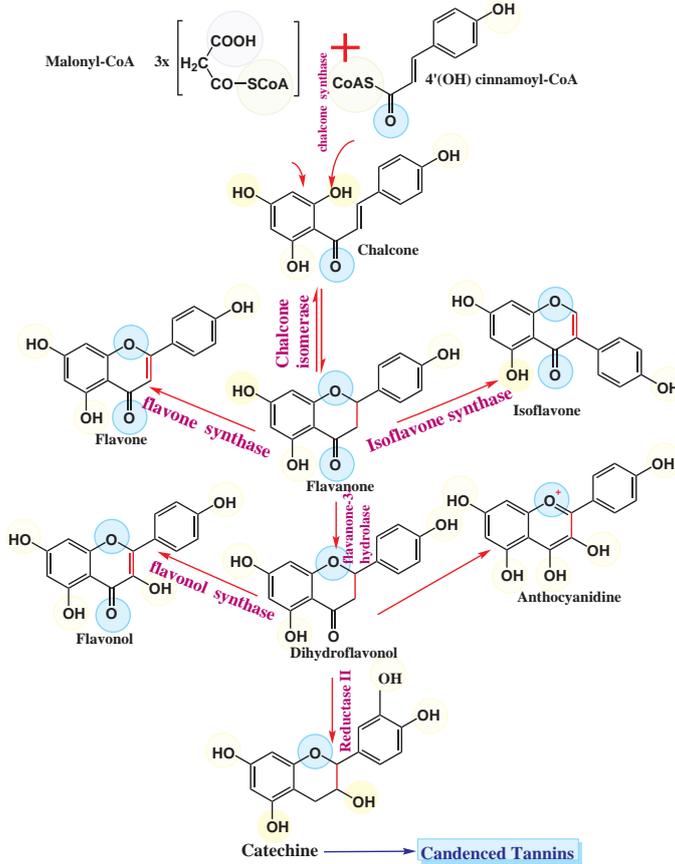
الفلافونويدات هي مجموعة واسعة من المركبات الفينولية التي تنتجها النباتات خاصة كاسيات البذور ومتوسطة عند عاريات البذور وشبه منعدمة عند الطحالب والفطريات، تخليقها يكون في الكلوروبلاست، تتواجد في جميع أنسجة النبات خاصة في الفجوات ، تعتبر الفلافونويدات



شكل 47: بنية الفلافونويدات

مسئولة عن لون الأزهار والفواكه، يقدر عددها حاليا أكثر من 4500 مركب فلافونويدي ، تتكون بنيتها من 15 ذرة كربون موزعة على حلقتين بنزينيتين (حلقة A و B ) تفصلهما حلقة غير متجانسة من نوع البيران (C) مشكلة هيكل مكون من (C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>) (شكل 47)، وهي مركبات عموما قابلة للذوبان في الماء.

## 1.4.1.V التخليق الحيوي للفلافونويدات



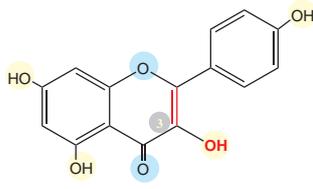
شكل 48: التخليق الحيوي لمتعدد البنات الفلافونويدية

يتم التخليق الحيوي لمختلف الفلافونويدات انطلاقا من مسلكي الشكيمات والمالونات، حيث يعتبر مركب الشالكون الوسيط الأساسي في اصطناع الفلافونويدات، الناتج من تكاثف ثلاث جزيئات من Malonyl-CoA مع جزيئات من  $\rho$ -cinnamoyl-CoA بتحفيز من إنزيم chalcone synthase (CHS). ويعد مركب الفلافون أول فلافونويد متشكل من خلال عملية تحويل فراغي من قبل إنزيم chalcone isomerase، وبتفاعلات الأكسدة، الإرجاع والحلمهة...إلخ، وبتحفيز من إنزيمات خاصة (شكل 48) يتم تخليق مختلف البنات الفلافونويدية.

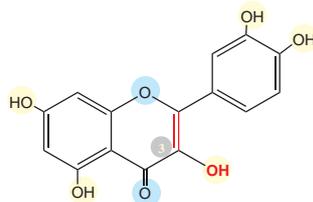
## 2.4.1.V أقسام الفلافونيدات

تتميز الأقسام المختلفة لهذه المركبات بإضافة مستبدلات على الحلقتين A و B، وكذلك درجة عدم التشبع وأكسدة الحلقة C، مما يجعلها تحتوي على هياكل مختلفة (شكل 48)

## 1.2.4.1.V الفلافونول Flavonols



Kaempferol

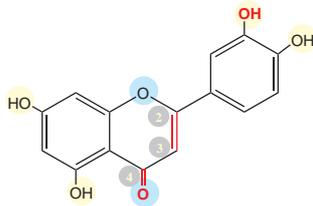


Quercetin

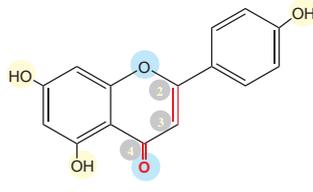
شكل 49: بعض بنيات الفلافونول

هي المركبات الفلافونويدية الأكثر وفرة في المواد الغذائية، تتميز بعدم التشبع في الحلقة غير متجانسة الحلقة (C)، مع وجود مجموعة هيدروكسيل في الموضع  $C_3$  من حلقة البيرون ومن أشهر مركباتها Kaempferol و Quercetin

## 2.2.4.1.V الفلافون Flavones



Luteoline

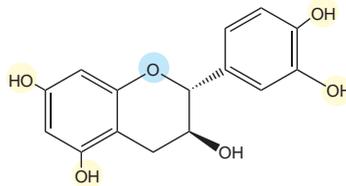


Apigenin

شكل 50: بعض بنيات الفلافونول

تتميز هذه المركبات بوجود رابطة زوجية في الموقع 2-3 للحلقة C، ومجموعة كيتونية على ذرة الكربون 4، تتكون أساسا من Luteoline و Apigenin.

## 3.2.4.1.V الفلافانول Flavanols

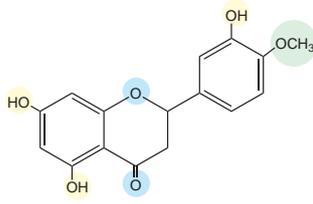


Catechine

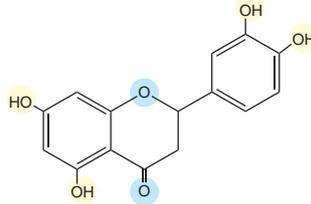
شكل 51: البنية الكيميائية لـ Catechine

تشبه الفلافون مع غياب الرابطة زوجية بين ذرتي الكربون 2 و 3، ويعد مركب Catechine من أبسط المركبات التابعة لهذه المجموعة

## 4.2.4.1.V الفلافانون Flavanones



Hesperitin

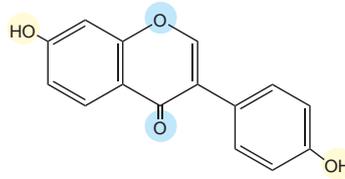


Eriodictyol

شكل 52: بعض بنيات الفلافانون

تتميز هذه المركبات بغياب الرابطة المزدوجة بين  $C_2$  و  $C_3$  في الحلقة C، وكذلك غياب مجموعة الهيدروكسيل في الموقع 3. وتعتبر الحمضيات مصدر لهذه المركبات. تمثل في Eriodictyol المتواجد في الليمون، Naringenin في الليمون الهندي و Hesperitin في البرتقال.

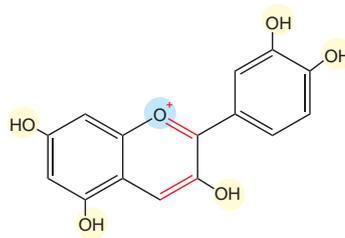
## 5.2.4.1.V الإيزوفلافون Isoflavones



شكل 53: البنية الكيميائية لـ Daidzeine

في هذه المجموعة ترتبط الحلقة B بالموضع رقم 3، مثل مركب Daidzeine، تتميز هذه المركبات بهيكل كيميائي مشابه لهرمون الاستروجين يتمثل في وجود مجموعة الهيدروكسيل في الموقع  $C_7$  و  $C_4'$  مثل مركب الاستراديول.

## 6.2.4.1.V الانتوسيان Anthocyanes



شكل 54: البنية الكيميائية لـ Cyanidine

هي ملونات طبيعية توجد في مختلف أنسجة النباتات سيقان، جذور، ثمار، أوراق وأزهار، مسؤولة عن اللون (البرتقالي، الوردي، الأحمر، الأرجواني والأزرق) ويكون اختلاف اللون مرتبط بـ pH. تتميز هذه المركبات بسهولة ذوبانها في الماء، ويعد مركب cyanidine من أبسط المركبات التابعة لهذه المجموعة.

## 3.4.1.V دور الفلافونويدات ونشاطها البيولوجي

الفلافونويدات لها دور في حماية النباتات ضد الأشعة فوق البنفسجية، ومن الحيوانات أكالات الأعشاب والحشرات، فالفلافونويدات مسؤولة أيضا عن إعطاء اللون للنبات وبصفة خاصة الأزهار مما يمنحها الصفة الجاذبة لجلب مختلف ملقحات النبات. بينت العديد من الدراسات أن للفلافونويدات العديد من الخصائص العلاجية منها:

- مضادة للأكسدة إذ تعمل على منع تشكل الجذور الحرة وتكوين مركبات أكثر استقرار وهذا بفضل بنيتها

- تتميز الفلافونيدات مثل (Scutellarein, Amentoflavone) بنشاطها المضاد للفيروسات بدراسة تأثيرها على فيروس HIV ، وقد تم إثبات فعالية الفلافونيدات على كبح تضاعف فيروس HIV وذلك من خلال تثبيط أنزيم الاستنساخ العكسي لـ ADN Polymérase ، كما أن للفلافونيدات تأثير مضاد للبكتيريا.

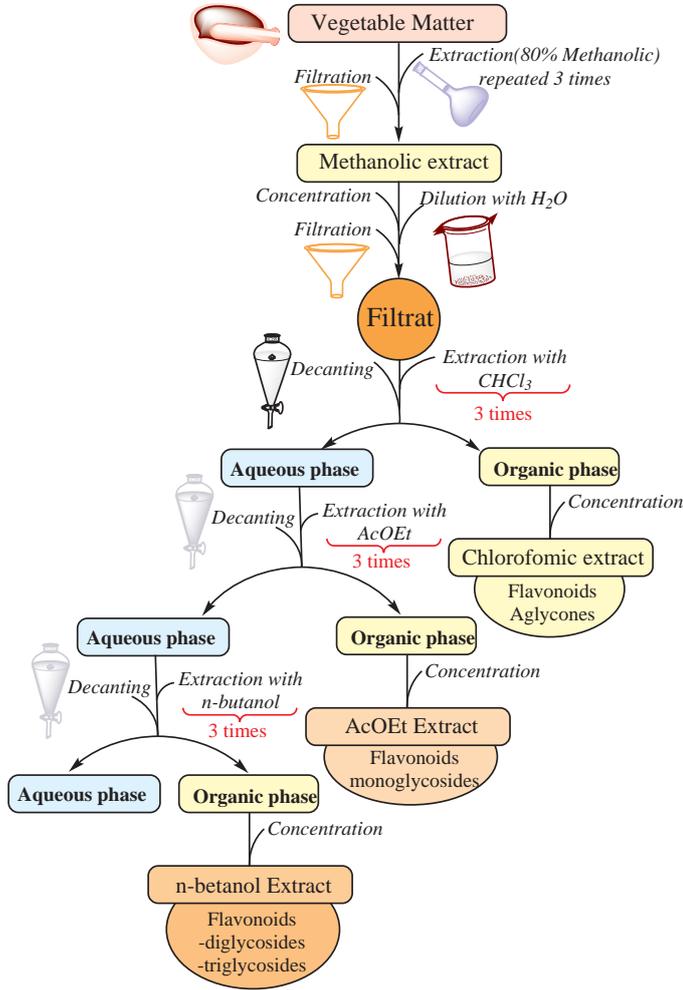
- تملك الفلافونويدات نشاط مضاد للالتهاب حيث ثبت أن كل من Quercetine و Hesperidin هما دور في تثبيط الإنزيمات المسؤولة عن مظاهر الالتهاب مثل (cyclooxygenase, ipooxygenase)

- مضاد للحساسية، فالفلافونيدات معروفة بتثبيطها للإنزيمات التي تساعد على تحرير مادة الهيستامين مثل مركب Quercetine

- لها القدرة على منع انتشار الخلايا السرطانية مثل Hesperidin, kaempferol, Naringin و Tangertin

## 4.4.1.V استخلاص المركبات الفلافونويدية

أغلبية المركبات الفينولية تتواجد على مستوى الفجوات، يتم استخلاصها بسحق النبات ونقعه في الإيثير البترولي لمدة 24 ساعة، يرشح وتكرر العملية ثلاث مرات من أجل نزع الدهون والكلوروفيل مع الحفاظ على الفينولات دون انحلالها، ينقع المتبقي من النبات في الميثانول 80% ، تكرر العملية ثلاث مرات من أجل إستخلاص المركبات الفينولية ثم يرشح المستخلص ويركز ويعامل بالماء المقطر الساخن، بعد ذلك تستخلص المركبات الفينولية حسب تدرج قطبية المذيبات العضوية (استخلاص انتقائي) كما هو موضح في (شكل 55)، فالمستخلص الكلوروفورمي يعمل على استخلاص الفلافونويدات غير السكرية (flavonoïdes aglycones).



أما مستخلص الأسيئات  
 قادر على استخلاص  
 الفلافونويدات الأجليكونية  
 عديدة الهيدروكسيل  
 والأجليكوزيدات أحادية  
 السكر، في الأخير  
 مستخلص البيتانول  
 يعمل على استخلاص  
 نوع خاص من المركبات  
 الفينولية كالفلافونويدات  
 الغليكوزيدية (ثنائية  
 ومتعددة السكر).

شكل 55: الإستخلاص المركبات الفلافونويدية

### 5.1.V التينينات

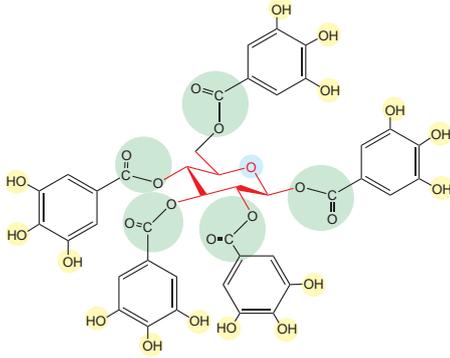
هي مركبات فينولية متغيرة البنية، وزنها الجزيئي كبير يتراوح بين 3000-500 دالتون ، وهي مواد غير متبلورة تذوب في الماء مشكلة محاليل غروية لاحتوائها على عدد كبير من مجاميع الهيدروكسيل، كما يمكنها أن تذوب في الكحول والأسيتون وغير قابلة للذوبان في المحاليل عديمة القطبية مثل البنزين، لها مذاق مر، تتواجد التينينات تقريبا في جميع النباتات وفي مختلف أعضائها: جذور، لحاء ، أوراق ، ثمار وبدور..، بشكل حبيبات في السيتوبلازم أو تكون مدمصة في الأغشية. التينينات نادرا ما تكون حرة فهي تعمل على ترسب القلويدات ، الجيلاتين ، البكتين والبروتينات معطية مركبات صعبة غير تعفنية، إذ تعتبر مادة دابغة للجلود.

## 1.5.1.V أقسام التينينات

تنقسم التينينات في النباتات الراقية إلى قسمين هما:

## 1.1.5.1.V التينينات المتحللة

هي مركبات قابلة للتحلل تتواجد في معظم العائلات النباتية مغلقة البذور وثنائية الفلقة خاصة Dilenidae و Rosidae, Hamamelidae وكليا في عائلة Asteridae، وهي عبارة عن جزيئات متعددة الأسترات لسكر وعدد متغير من جزيئات حمض الفينول تتحلل بسهولة في الأحماض، القواعد والإنزيمات لتعطي: سكرالجلوكوز عادة وحامض الفينول الكربوكسيلي



شكل 56: البنية الهيكلية للتينينات المتحللة

وتبعاً لنوع الحامض الكربوكسيلي تنقسم التينينات القابلة للتحلل إلى:

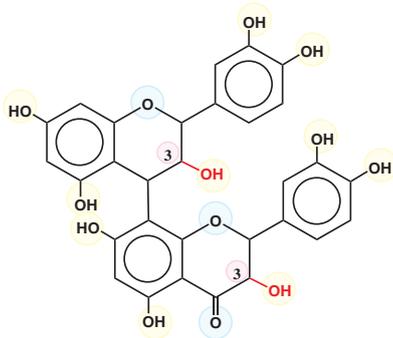
- **Gallic tannins**: هي أسترات لحمض الجالليك والجلوكوز تتواجد في العائلات التالية: Geraniaceae, Anacardiaceae و Aceraceae, Ericaceae, Fagaceae
- **Ellagic Tanins**: ناتجة من حمض Hexahydroxy diphenic acid وهي تتواجد في عدة عائلات نباتية منها: Combretaceae و Fagaceae, Myrtaceae, Rosaceae، الخ....

تعطي مركبات هذه المجموعة اللون الأزرق مع محلول كلوريد الحديدك

## 2.5.1.V التينينات المكثفة

تعرف أيضاً باسم Proanthocyanidine وتتواجد في معظم النباتات، لها بنية أكثر تعقيداً ناتجة عن تكاثف وحدات Flavane-3-ol مرتبطة مع بعضها بروابط كربونية C-C.

تعطي مركبات هذه المجموعة اللون الأخضر مع محلول كلوريد الحديدك



شكل 57: البنية الهيكلية للتينينات المكثفة

## 3.5.1.V دور التينينات ونشاطها البيولوجي

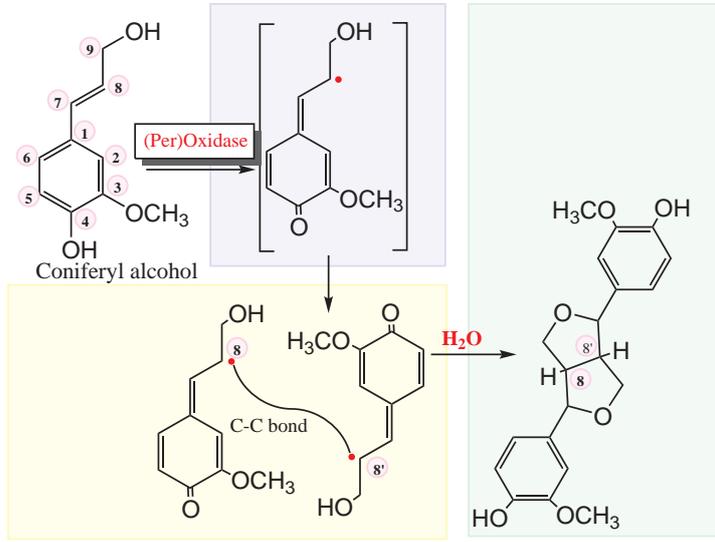
يمثل دور التينينات كغيرها من المركبات الثانوية في:

- حماية النباتات من الحشرات والحيوانات العاشبة
- تعتبر مضادات للبكتيريا والفطريات
- مضادات للالتهاب فمثلا في البرازيل تستخدم التينينات المستخلصة من نبات *Anacardium occidentale* كمضاد للالتهاب، كما يعمل حمض التانيك على تثبيط السيبتوكينات المسؤولة عن الاضطرابات الالتهابية للمعدة والأمعاء
- مضادة لارتفاع الضغط مثل مركب Corilagine المستخلص من نبات *Lumnitzera racemosa*
- تستخدم كمطهرات للجروح ووقف النزيف لمفعولها القابض كما لها دور مضاد للسرطان مثل مركب Oenotheine B ينتمي إلى مجموعة Tanins ellagiques
- مضاد للأوكسدة مثل تينينات نبات *Guiera senegalensis* لها قدرة على كسح الجذور.

## 6.1.V مركبات Lignan نشاطها البيولوجي وتخليقها الحيوي

اقترح مصطلح الينغان من قبل العالم هاوورث سنة 1937 ، على أنها مركبات كيميائية طبيعية تخلق في النبات وتصنف ضمن المنتجات متعددة الفينول، ومن خواصها أنها عديمة اللون والرائحة ذات الشكل البلوري، مئات من مركبات الينغان تم عزلها من سبعون عائلة نباتية تقريبا من بينها Laurales ، Magnoliales وPiperales، ففي عاريات البذور تتركز في الأخشاب بينما في كاسيات البذور تتواجد في جميع الأنسجة (الجذور، الأوراق، الأزهار، الثمار والبذور).

مركبات الينغان تتميز **بنشاط بيولوجي** عالي ففي النبات لها دور دفاعي ضد البكتيريا، الفطريات والفيروسات ، علاوة على ذلك ففي الطب الصيني تستعمل ثمار نبات *Schisandra chinensis* وجذور وسيقان نبات *Kadsura coccinea* الغنية بمركبات الينغان مثل enterodiol ضد مكافحة فيروس نقص المناعة البشرية وضد السرطان



شكل 58: التخليق الحيوي لمركبات Lignan

**التخليق الحيوي:** تنتج هذه المركبات من اتحاد ذرة الكربون 8 لجزئية فنيل بربانويد (C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>) مع ذرة الكربون 8 لجزئية فنيل بربانويد آخر (شكل 58)، أو تنتج عن طريق تفاعل ديمرة لكحولات مستبدلة ومشتقة من حمض السيناميك (شكل 44)، تحفز هذه التفاعلات إنزيمات الأوكسدة والمتمثلة في Laccase و Peroxidase و

## VI القلويدات

### 1.VI تعريف القلويدات

القلويدات عبارة عن مواد عضوية أزوتية يكون الأزوت في حلقة غير متجانسة، يتم تخليقها من الأحماض الأمينية، توجد القلويدات في النباتات بصورة حرة أو على شكل أملاح لبعض الأحماض النباتية مثل: حمض الطرطريك وحمض سيتيريك...، تم معرفة أكثر من 12.000 قلويد موجودة في حوالي 20% من الأنواع النباتية، عدد قليل فقط تم استغلاله في أغراض طبية. ينتهي إسم معظم القلويدات بمقطع *-ine-* خاصة المستعملة في الطب والصيدلة فمثلا نجد Morphine يستخدم في تسكين الألم و Codeine في ارتخاء العضلات. كما توجد قلويدات هامة أخرى ذات الأصل النباتي تعمل كمواد مخدرة ومنشطة للجهاز العصبي المركزي مثل Caffeine, Cocaine, Nicotine و Ephedrine.

## 2.VI مصادر القلويدات وأماكن تخليقها

تعتبر النباتات المصدر الرئيسي للقلويدات حيث تتجمع في 300 عائلة نباتية تقريبا من أهمها الفصيلة الباذنجانية، الفصيلة الخشخاشية، الفصيلة الزنبقية، الفصيلة الباقولية، الفصيلة الدفلية والفصيلة الرطراطية. كما تم العثور على القلويدات في الحيوانات والحشرات واللافقاريات البحرية والكائنات الحية الدقيقة.

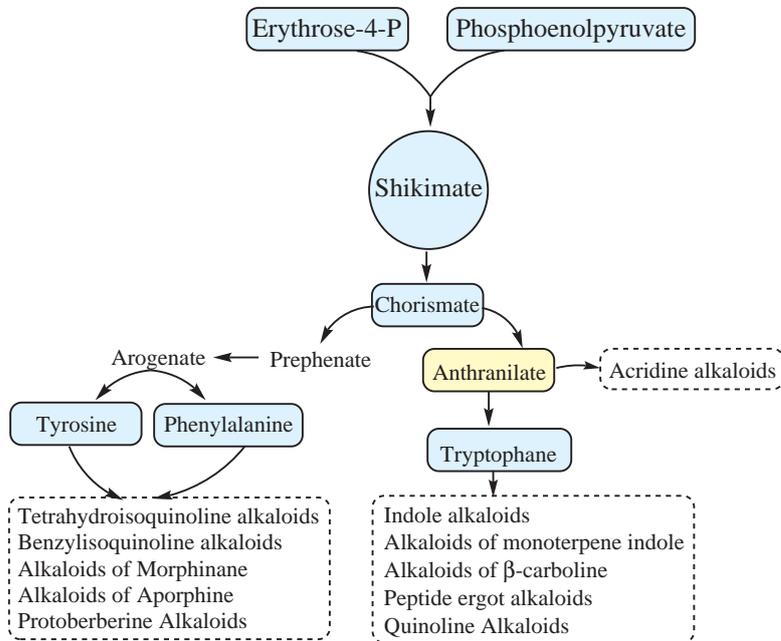
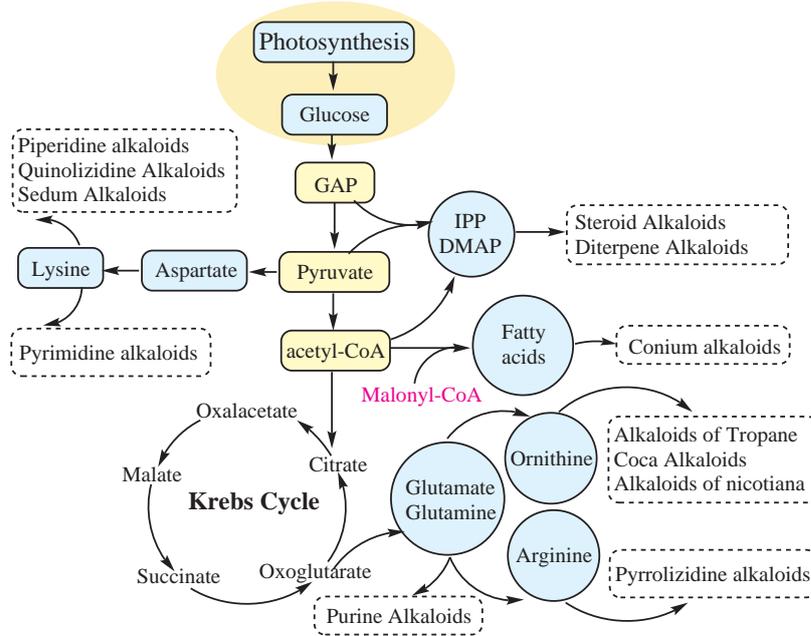
ان مقر تخليق القلويدات هو الجذور ثم تنتقل إلى باقي أجزاء نبات عبر الأوعية اللحاءية وتتراكم في الأنسجة في صورة أملاح للأحماض العضوية مثل حمض الطرطريك وحمض سيتيريك أو أنها تكون مرتبطة مع التينينات.

## 3.VI الخواص الفيزيائية والكيميائية

- توجد القلويدات في صورة مواد بلورية صلبة لاحتوائها على الأكسجين مثل Ricine أو في صورة سائلة متطايرة مثل Nicotine وغير متطايرة مثل Pilocarpine.
- يتراوح الوزن الجزيئي للقلويدات ما بين 100-900 دالتون.
- معظم القلويدات عديمة الرائحة ولها طعم مر ونادرا ما تكون ملونة مثل Berberine ذو اللون الأصفر
- القلويدات القاعدية لا تذوب في الماء ولكن تذوب في المذيبات القطبية مثل الإيثانول ومتوسطة القطبية مثل الكلوروفورم والإيثر وغيرها.
- كثير من القلويدات تظهر الفعالية الضوئية.
- تترسب القلويدات مع الأملاح مثل أملاح المعادن الثقيلة وأيضا مع الأحماض مثل حمض البكريك والتينينات.

## 4.VI الإصطناع الحيوي للقلويدات

بعد أن تم التعرف على البنية التركيبية لكثير من القلويدات تبين أن المركبات الأم في الإصطناع الحيوي للعديد من هذه المركبات هي الأحماض الأمينية، علما أن هناك قلويدات يمكن أن تكون داخل المصدر الطبيعي من عديد الآسيتات ومن المسار الإصطناع الحيوي للترينيات، ومن أهم الأحماض الأمينية الأساسية التي تدخل



شكل 59: المسارات المؤدية إلى التخليق الحيوي لمجموعات مختلفة من القلويدات

في الإصطناع الحيوي للقلويدات هي: Phenylalanine, Tryptophane, Ornithine, Tyrosine, Lysine. إن اختلاف التركيب البنائي للقلويدات يجعل وجود مسار موحد لتخليقها مستبعدا، لذا اقترح العديد من الطرق التي يمكن أن تفسر على نهجها مسار الإصطناع الحيوي لعدد كبير منها داخل مصادرها الطبيعية (شكل 59).

## 5.VI طرق الكشف عن القلويدات

يتم الكشف عن القلويدات عن طريق عمليات الترسيب والتلوين وهذا باستعمال كواشف أهمها:

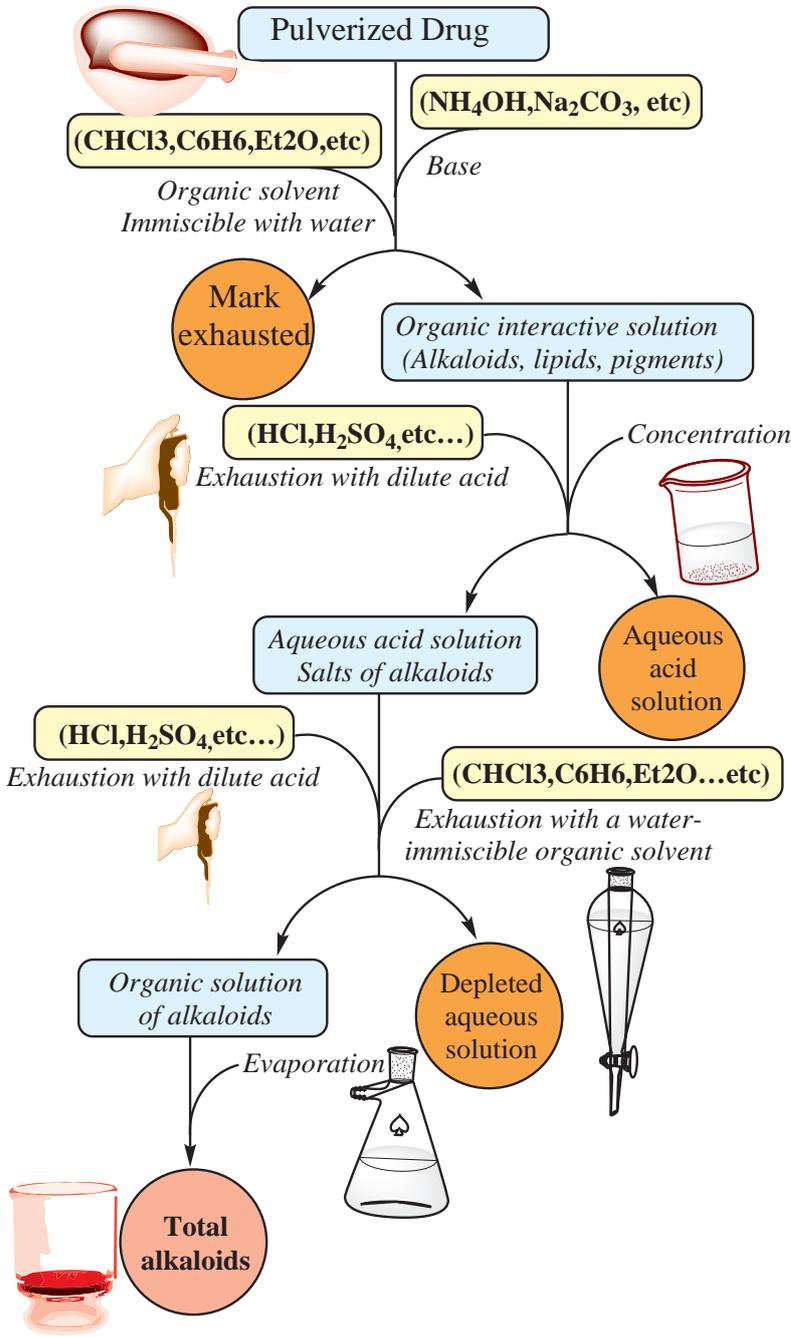
- كاشف ماير (Mayer's Reagent) : والذي يعتبر من أكثر المرسبات شيوعا ، يحتوي على كلوريد الزئبنيق ( $HgCl_2$ ) ويود البوتاسيوم (KI). يعطي راسب أبيض مصفر مع القلويدات.
- كاشف دراجندروف (Dragendroff's Reagent): يحتوي على نترات البرزومت ويود البوتاسيوم في حامض الخليك المخفف ، يعطي اللون البرتقالي مع القلويدات.
- كاشف واجنر (Wagner's reagent) : يعطي راسب بني محمر مع القلويدات في وجود (KI).
- كاشف بوخاردت (Bouchardat's Reagent): يحتوي على يود البوتاسيوم (KI) واليود (I) ويتفاعل من طريق هلجنة القلويدات معطيا راسب اصفر.
- كاشف Hager's: يعطي راسب مصفر وهذا بإضافة حمض البكريك

## 6.VI طرق استخلاص القلويدات

توجد القلويدات في النباتات على هيئة أملاح أو في صورة عناصر ذائبة أو تكون ذات خاصية قاعدية وبالتالي يعتمد استخلاصها على الذوابانية المختلفة التي تنجم بين القواعد والأملاح في الماء أو في المذيبات وهذا بفعل PH. هناك طريقتين مهمتين للاستخلاص أشارت إليهما الكثير من المراجع، الاستخلاص في وسط قاعدي (عن طريق مذيب) والاستخلاص في وسط حامضي

## 1.6.VI الاستخلاص بواسطة مذيب في وسط قاعدي

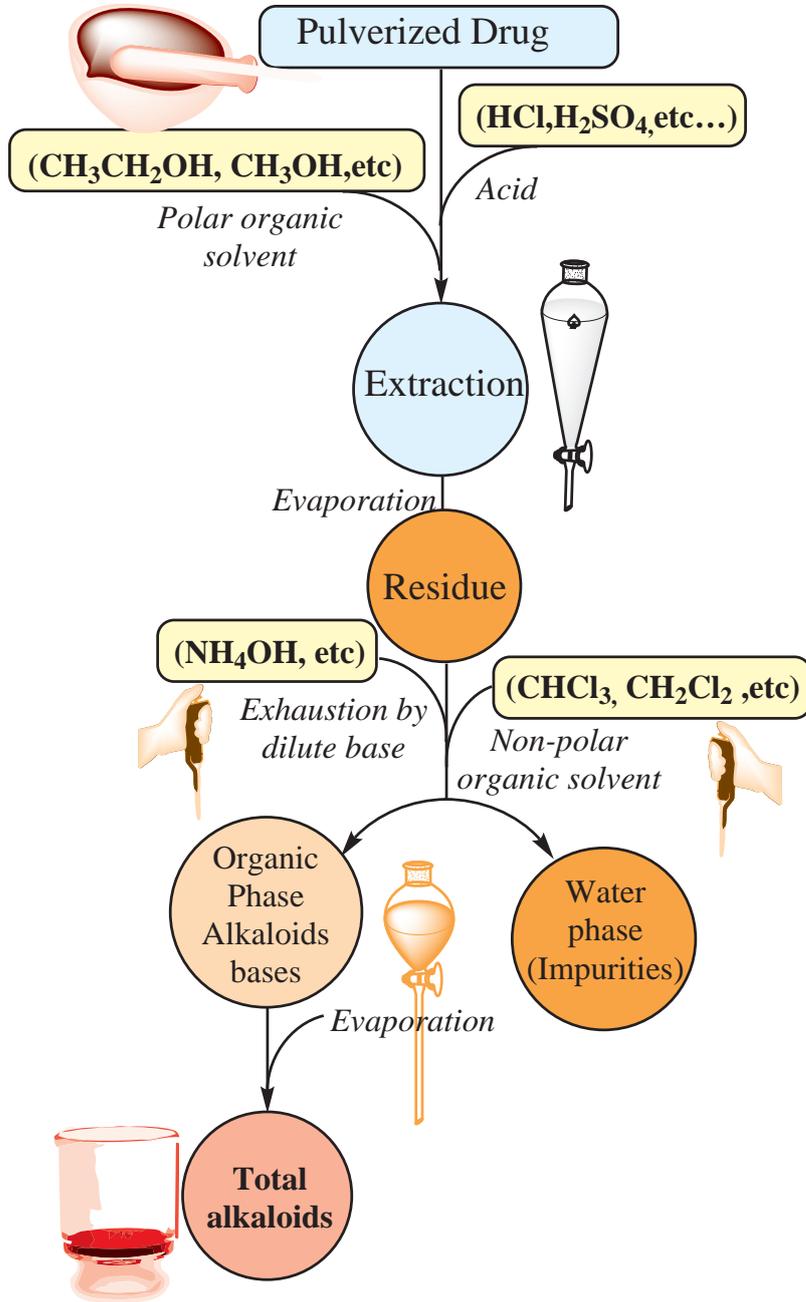
يسحق العقار ويمزج مع محلول مائي قاعدي غالبا ما تستعمل الأمونياك ، حيث يتم تحرير القلويدات من مكوناتها الملحية . القلويدات الحرة المتحصل عليها يتم انحلالها مباشرة في مذيب عضوي يمكن أن يكون البنزين ( $C_6H_6$ ) أو الكلوروفورم ( $CHCl_3$ ) أو إيثردى إيثيليك ( $Et_2O$ ) ، بعدها يتم فصلها بواسطة أنبوبة الفصل ، ويركز عن طريق التقطير بواسطة الضغط المنخفض. الرواسب يتم تحريكها مرات عديدة مع محلول مائي حامضي.



القلويدات تنحل في شكل أملاح في الطور المائي الحامضي بينما اللبيدات وصبغيات الستيروول تبقى في الطور العضوي. الحمض المستعمل هو HCl المخفف (2N). المحاليل المائية لأملاح القلويدات تجمع وتغسل بواسطة مذيب غير قطبي مثل الكلوروفورم ويتم إعادته على شكل قاعدي وذلك بإضافة الأمونياك وذلك في وجود مذيب غير قابل للامتزاج. الطور المائي يبقى مستمر حتى القلويدات القاعدية تمر إلى الطور العضوي هذه الأخيرة تحوي على قلويدات قاعدية يتم تخفيفها بواسطة Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ثم تبخر في جهاز التبخير الدوراني من أجل الحصول على راسب القلويدات الكلية كما هو مبين في (شكل 60).

شكل 60: استخلاص القلويدات في وسط قاعدي

## 2.6.VI الاستخلاص في وسط حامضي

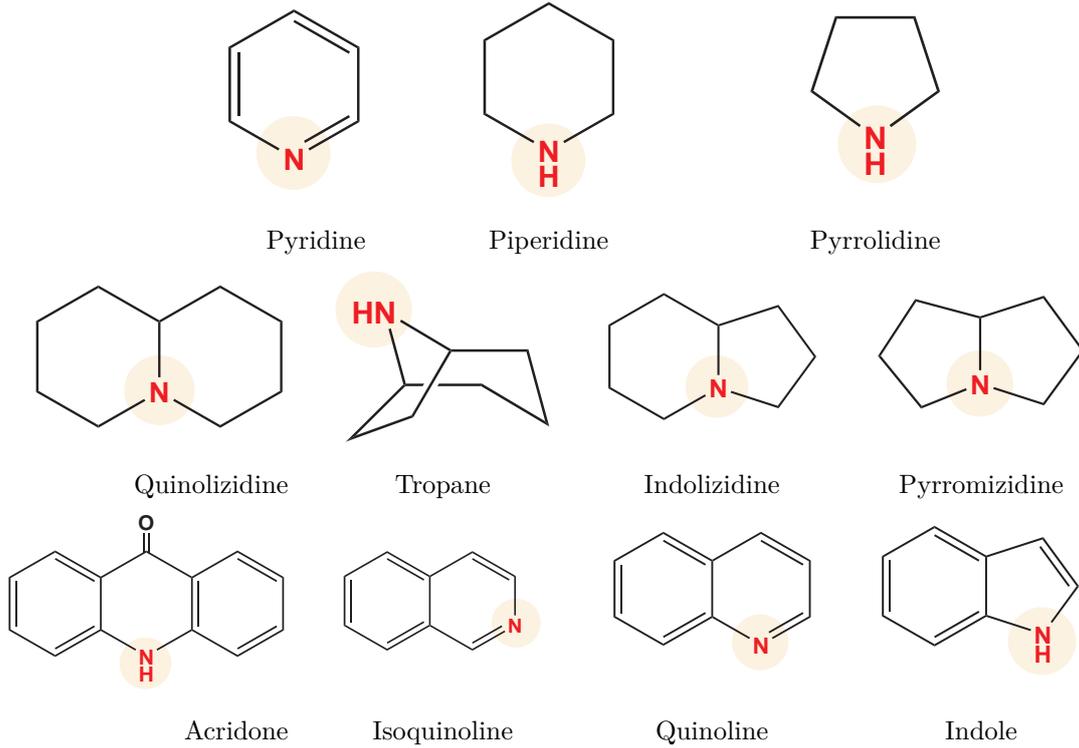


يسحق العقار و يوضع  
مباشرة في الماء الحامضي  
(Eau acidifiée)، ثم  
يستخلص بمذيب  
قطبي، يركز المحلول  
الحاوي على القلويدات  
الملحية و تعالج وفقا  
(شكل 61)

شكل 61: استخلاص القلويدات في وسط حامضي

## 7.VI تصنيف القلويدات

يعتمد تصنيف المركبات القلويدية على معيارين:  
المعيار الاول: حسب مصدر النواة التي تشتق منها القلويدات والإصطناع الحيوي لها (شكل 62)  
حيث نجد

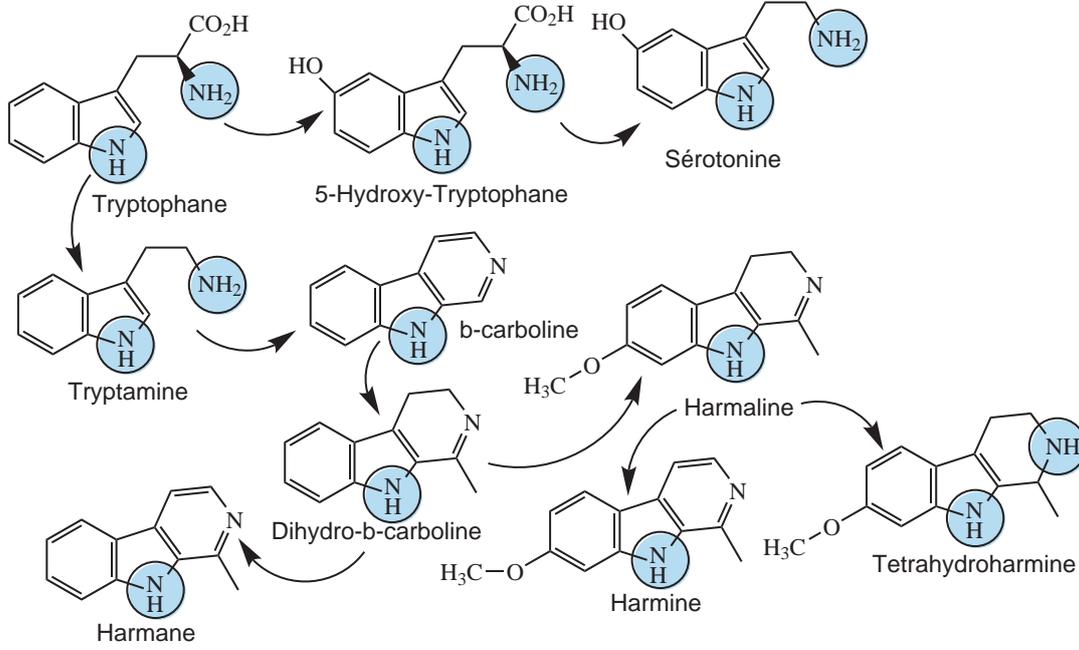


شكل 62: الأنوية التي تشتق منها القلويدات

## 1.7.VI القلويدات المشتقة من الحمض الأميني Tryptophane

تشتق معظم القلويدات الأندولية التي تحتوي على نواة الأندول من الحمض الأميني تربتوفان وهي واحدة من أكبر العائلات الكيميائية، تستخلص من عدة عائلات نباتية مثل: الفصيلة الرطراطية (Zygophyllaceae)، الفصيلة الدفلية (Apocyanaceae)، الفصيلة اللوقانية (Loganiaceae) والفصيلة البقولية (Loganiaceae)... الخ، تضم أكثر من 2000 نوع، منها مركبات بسيطة التركيب تشتق مثل قلويدات  $\beta$ -Carboline المتواجدة في مختلف أعضاء نبات *Peganum harmala* وقلويد

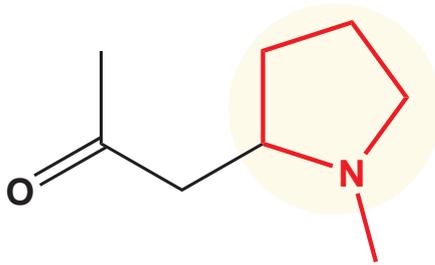
Serotonine ، تعزى أهمية هذا النوع من القلويدات إلى الدور الفارماكولوجي الذي تحدثه على الكائن الحي مثل تأثيرها المضاد للفيروسات والسرطان



شكل 63: التخليق الحيوي للقلويدات الأندولية المشتقة من الحمض الأميني Tryptophane

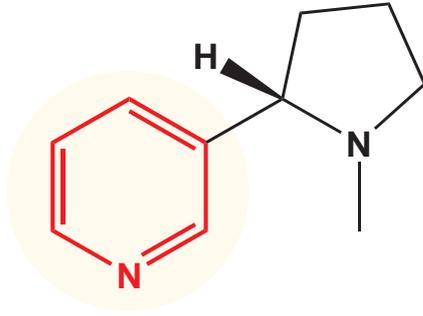
## 2.7.VI مجموعة القلويدات المشتقة من الحمض الأميني Ornithine

تشمل هذه المجموعة على :



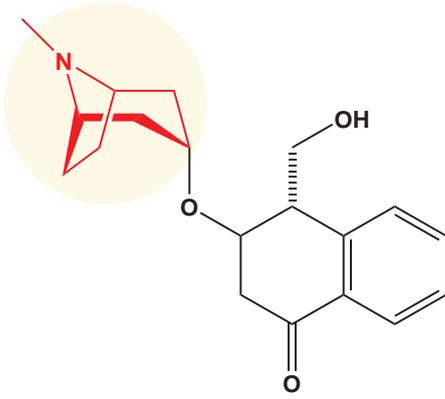
Hygrine

قلويدات البيروليدين البسيطة: يكون الحمض الأميني ornithine هو البادئ في تشكل نواة البيروليدين مثل قلويد hygrine ، الذي ينتج من إضافة حمض acetyl acetic acid إلى N-methyle pyrrolinium



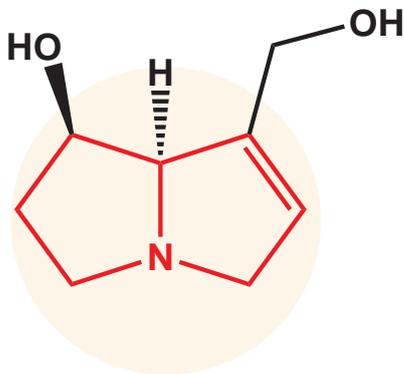
Nicotine

قلويدات البريدين: تحتوي جزيئتها على حلقة غير متجانسة pyridine أهمها piperidine المتواجد في ثمار الفلفل الأسود (Piper nigrum) و Nicotine في أوراق التبغ



Atropine

قلويدات التربان: تحتوي قلويداتها على نواة Tropane نجدها خاصة في العائلة الخشخاشية (Papaveraceae) والباذنجية (Solanaceae) مثل نبات السكران من أهمها قلويد Atropine و Scopolamine.



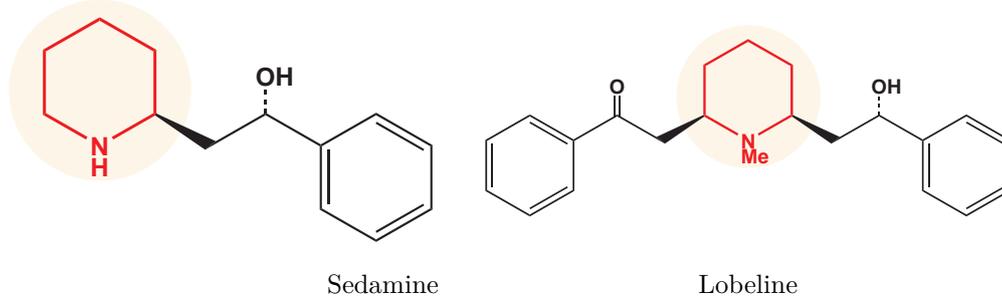
Retronecine

قلويدات البيروليزدين: تصنف هذه القلويدات عامة ضمن مجموعة أشباه القلويدات الكينوليزيدنية، وهي تتميز بوجود نواة Pyrrolizidine المتكونة من اتحاد جزيئين من Ornithine مثل قلويد Retronecine توجد خاصة عند العائلة Fabaceae, Asteraceae و Borriginaceae تتميز بسمية شديدة.

### 3.7.VI القلويدات المشتقة من الحمض الأميني Lysine

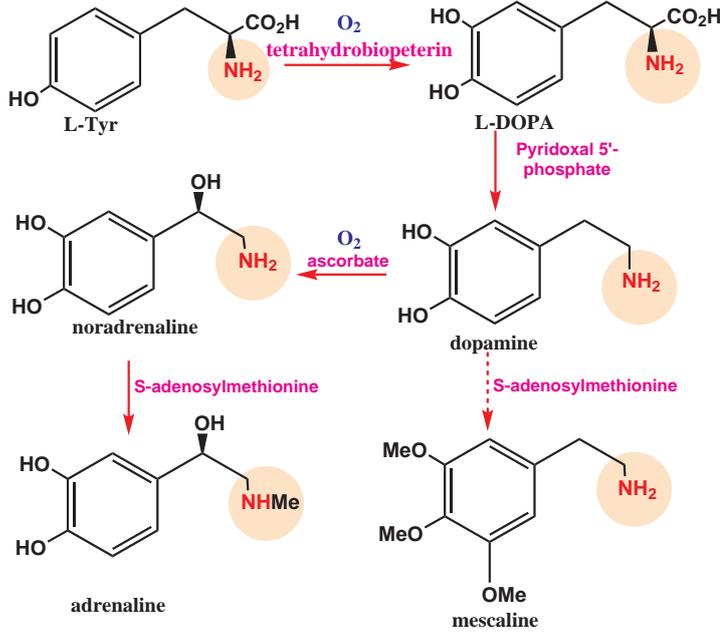
يعتبر نبات التبغ الهندي (*Lobelia inflata*) غني بالقلويدات المشتقة من اللزين حيث تتراوح نسبتها ما بين 0.2-0.4% متمثلة في Lobeline و Lobelanine، تتميز هذه القلويدات بتخفيف مرض الربو والتهاب الشعب الهوائية، من بين القلويدات المشتقة من اللزين كذلك نجد قلويد Pseudopelletierine

المستخرج من قشرة الرمان و Sedamine من جنس *Sedum acre* (Crassulaceae)



شكل 64: بنية قلويدي Lobeline Sedamine و

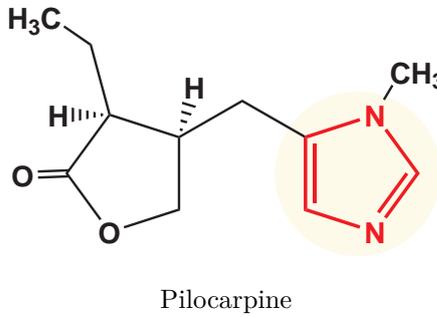
#### 4.7.VI القلويدات المشتقة من الحمض الأميني Tyrosine و Phenylalanine



شكل 65: التخليق الحيوي للقلويدات المشتقة من الحمض الأميني TYROSIN

تنتشر قلويدات هذه المجموعة في كثير من العائلات النباتية أهمها: Liliaceae, Cactaceae, Papaveraceae, Poaceae, Arecaceae و Acnoliaceae، أهم قلويدات هذه المجموعة Mescaline, Dopamine, Adrenaline و Noradrenaline المشتقة من حمض Tyrosine كما هو مبين في مسار تخليقها

## 5.7.VI القلويدات المشتقة من الحمض الأميني Histidine



تحتوي قلويدات هذه المجموعة على نواة Imidazole وتنتشر في عدة عائلات مثل Rutaceae و Ephorbiaceae، أهم قلويداتها Pilocarpine المستخرج من نبات *Pilocarpus microphyllus* و *P. jaborandi* والذي تصل نسبته 0.5-1% له دور في علاج مرض الجلوكوما الذي ينشأ نتيجة ارتفاع الضغط بالعين فيحصل نتيجة ذلك تلف في أنسجة العصب البصري

## 6.7.VI مجموعة القلويدات المشتقة من حمض Anthranilique

تتواجد قلويدات هذه المجموعة في الطحالب وكذا في عدة عائلات نباتية مثل Rutaceae, Acanthaceae و Zygophyllaceae وأهمها قلويداتها: Quinazoline, Quinoline و Benzoxazine كما هو مبين في (جدول 15)

جدول 15: بعض القلويدات المشتقة من حمض Anthranilique

أمثلة عن القلويدات	نوع النواة المشتقة من حمض Anthranilique	حمض Anthranilique
<p>Peganine</p>	<p>quinazoline</p>	<p>anthranilic acid</p>
<p>Dictamine</p>	<p>quinoline</p>	
<p>Acronycine</p>	<p>acridine</p>	

المعيار الثاني لتقسيم القلويدات : وضعه هيجانور Heganour الذي يقسم فيه القلويدات إلى المجموعات الثلاث التالية :

- **القلويدات الحقيقية:** هي مشتقات من الأحماض الأمينية ، عادة تكون سامة وذات تأثيرات فيزيولوجية متباينة وهي قاعدية بدرجات متفاوتة، وتحتوي على ذرة آزوت واحدة أو أكثر في حلقات متباينة (Heterocyclic Ring)
- **القلويدات الأولية:** يتم تخليق قلويدات هذه المجموعة من الأحماض الأمينية وهي قلويدات قاعدية، ذرة الآزوت بها ليست في حلقة متباينة ومن أمثلة هذه المجموعة Ephedrine و Mescaline.
- **القلويدات الكاذبة:** لا يتم تخليقها حيويًا داخل الأنسجة النباتية من الأحماض الأمينية ومن بين هذه المجموعة: القلويدات الإستيرودية مثل Conessine والقلويدات البيورينية مثل Caffeine

## 8.VI دور القلويدات في النبات

تبقى وظيفة القلويدات غير معروف بدقة داخل النبات، رغم هذا فقد تم حصر مجموعة من الأدوار تتمثل في:

- معظم القلويدات مواد شديدة السمية لذلك فإن وجودها في النبات يعتبر بمثابة عامل دفاعي لحماية من الحشرات وأكلات العشب من الحيوانات.
- تحمي النبات من التلف الذي تسببه الأشعة فوق البنفسجية.
- تعتبر القلويدات بمثابة مخزون احتياطي لعنصر النتروجين لإمداد النبات به وقت الحاجة.
- بعض المركبات القلويدية تؤدي دور كمواد منظمة للنمو.

## 9.VI التأثيرات الفسيولوجية للقلويدات

كثير من الأبحاث بينت أن القلويدات تنبأين في استعمالاتها الطبية، فبعض القلويدات ذات التأثير المخدر مثل Morphine والكوكايين Cocaine وبعضها منبه للجهاز العصبي مثل strychnine وبعضها موسع لحدقة العين مثل Atropine كما يلعب قلويد reserpine المستخرج من (*Rauwolfia*)

(*serpentina*) دورا هاما ضد الأورام، حيث يبين (جدول 16) بعض النباتات الغنية بالقلويدات وتأثيراتها الفسيولوجية.

جدول 16: بعض القلويدات الهامة وأماكن تواجدها في الأجزاء النباتية واستعمالاتها الطبية

الاستخدامات العلاجية	القلويدات الرئيسية	العائلة النباتية	الاسم العلمي	الاسم العربي	الجزء المستخدم
منبه للجهاز العصبي المركزي	Caffeine, Theobromine, Theophylline	Theaceae	<i>Camellia Sinensis</i>	الشاي	الأوراق
يوسع حدقة العين ومسكن للمغص	Atropine, Hyoscyamine & Hyoscine	Solanaceae	<i>Atropa belledonna</i>	البلاذونا	
مسكن للآلم مهدئ للجهاز العصبي المركزي	Morphine, Papavérine, Codeine	Papaveraceae	<i>Papaver somniferum</i>	الخشخاش	
منبه	Caféine, Théobromine, Théophylline	Rubiaceae	<i>Coffea arabica</i>	البن العربي	البذور
منبه للجهاز العصبي المركزي	Strycnine, Brucine	Loganiaceae	<i>Strycnose nux-vomica</i>	الجوز المقيئ	
يوسع حدق العين ومسكن للمغص	Hyoscyamine, Atropine & Hyoscine	Solanaceaea	<i>Hyoscyamus</i>	السكران	العشب بأكله
طارد للبلغم ومنشط للتنفس	Lobéline	Campanulaceae	<i>Lobellia inflata</i>	لوبيليا	
في علاج الإكزيما	Ephedrine	Gnetaceae	<i>Ephédra sinica</i>	الايهدرا	
في علاج النرقس والتهاب المفاصل	Colchicine	Liliaceae	<i>Colchicum autumnna</i>	المخلاج	

## المراجع

- [1] تمار عبد الله بدر (2010). الكيمياء الحيوية التطبيقية ، دار المجد والتوزيع عمان -الاردن.
- [2] غسان حجاوي، حياة حسين المسيسي، رولا محمد جميل قاسم (2004). علم العقاقير والنباتات الطبية ، دار الثقافة للنشر والتوزيع عمان -الاردن.
- [3] Balbaa S.I., Hilal S. H & Zaki, A.Y. (1981). *Medicinal plant constituent* .Egyptian–Dar-El-Kotob
- [4] Bruneton, J. (1999). *Pharmacognosie, Phytochimie, Plantes médicinales*. (3ème éd.). Paris : Editions médicales internationales, éditions Tec & Doc Lavoisier.
- [5] Cordell G. (1981). *Introduction to Alkaloids : A Biogenetic Approach*. Wiley and Sons, New York.
- [6] Croteau R., Kutchan TM., Lewis NG. (2000). *Natural products (secondary metabolites)*. Biochemistry and Molecular Biology of Plants, B. Buchanan, W. Gruissem, R. Jones, eds. American Society of Plant Physiologists, Rockville.
- [7] David L. Nelson & Michael M. Cox. (2014). *PRINCIPLES OF BIOCHEMISTRY*. Fourth Edition ; University of Wisconsin–Madison.
- [8] Dewick Paul M. (2002). *Medicinal Natural Products*. West. Sussex, UK : John Wiley & Sons.
- [9] Evans W.C. (2002). *Pharmacognosy*. W.B. Saunders. 15 edition, UK.
- [10] Harborne J. B., Baxter H., & Moss G. P. (1999). *Phytochemical dictionary: Handbook of bioactive compounds from plants* (2nd ed.). London : Taylor and Francis.
- [11] Hanson J. R. (2003). *Natural Products : the Secondary Metabolites*, The Royal Society of Chemistry, London
- [12] Leland J. Cseke., Ara Kirakosyan ., Peter B. Kaufman., Sara L. Warber., James A. Duke & Harry L. Brielmann. (2006). *Natural Products from Plants*. CRC Press is an imprint of Taylor & Francis Group.
- [13] Lunagariya J., Bhavasar D.(2014). Coumarins as a Potential Pharmacophore in Medicinal Chemistry. *International Journal for Research in Management and Pharmacy* 3 (1)
- [14] Macheix JJ., Fleuriet A & Jay-Allemand C. ( 2005). *Les composés phénoliques des végétaux : un exemple de métabolites secondaires d'importance économique*. Ed. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne.
- [15] Marie-Andrée Hartmann. (1998). *Plant sterols and the membrane environment Trends in plant science*, 3(5) : 170–175
- [16] Markham K.R. (1982). *Techniques of flavonoid identification* (Chapter 1 and 2). London : Academic Press.
- [17] Michael. (2010). *Biochemistry of Plant Secondary Metabolism*. 2nd ed.p. cm. –(Annual plant reviews ; v.40), A John Wiley & Sons, Ltd., Publication.
- [18] Robert K. Murray., Daryl K. Granner., Peter A. Mayes and Victor W. Rodwell. (2003). *Harper's Illustrated Biochemistry*. twenty-sixth ed. De boeck Université Buxelles.

- [19] **Sarker S.D. & Nahar L. (2007).** *Chemistry for Pharmacy Students General, Organic and Natural Product Chemistry.* England : John Wiley and Sons
- [20] **Vercauteren J. (2017).** pharmagnosie, *Université de Motplier.*
- [21] **Wink Michael. (2010).** *Biochemistry of Plant Secondary Metabolism.* 2nd ed.p. cm.– (Annual plant reviews ; v. 40), A John Wiley & Sons, Ltd., Publication.
- [22] **Winkel-Shirley B. (2002).** Biosynthesis of flavonoids and effects of stress. *Current Opinion Plant Biology.* 5:218–223

---

# Molécules Bioactives d'Origine Eucaryotes

## A. METABOLISME PRIMAIRE

1. LES GLUCIDES VÉGÉTAUX: Structure biosynthèse dégradation et rôles
2. LES LIPIDES VÉGÉTAUX: Les acides gras : biosynthèse, lieu de biosynthèse, dénaturation et dégradation
3. LES ACIDES AMINÉS: biosynthèse, lieu de biosynthèse, dénaturation et dégradation

## B. MÉTABOLISME SECONDAIRE

1. LES TERPÈNES : Structure, Biosynthèse, lieu de biosynthèse, Rôles et activités biologiques
  - Isoprène actif
  - Monoterpènes
  - Les Sesquiterpènes
  - Les Diterpènes : phytol. Vit A
  - Les siterterpenes
  - Les Triterpènes : Stérols et stéroïdes
  - Les Tétraterpènes : Caroténoïdes
  - Gommess-Latex – Résines
2. LES SUBSTANCES PHÉNOLIQUES : Structure, Biosynthèse, lieu de biosynthèse, Rôles et activités biologiques
  - Les phénols simple
  - Les acides phénoliques
  - Les flavonoïdes
  - Les coumarines
  - Les lignanes
  - Les tannins
3. LES ALCALOÏDES :
  - Structure et Biosynthèse , lieu de biosynthèse, Rôles et activités biologiques
  - Synthèse des précurseurs
  - Classifications ( Les classes selon les acides aminés et autres + les squelettes ( Quinoline, Quinolizidine, Indole ....etc)
  - Role des alcaloïdes
  - Effet physiologique