



جامعة البعث

كلية العلوم - قسم الكيمياء

مقرر كيمياء المنتجات الطبيعية
الدكتور جمعة ميرزا

العام الجامعي 2019 - 2020

نعرض في هذا الملخص المواضيع التالية:

- 1- الكربوهيدرات والغلوكوزيدات Glycosides
- 2- الفلافونويدات Flavonoids
- 3- الكزانتونات Xanthones
- 4- الكومارينات coumarines
- 5- الفيتامين E Vitamins E
- 6- التقنيات الجديدة المستخدمة (تقنيات الاستخلاص والفصل والتحليل) في كيمياء المنتجات الطبيعية

1- الكربوهيدرات والغلوكوزيدات Glycosides

مقدمة (Introduction)

الغلوكوزيدات هي مركبات مكونة من وحدات كربوهيدراتية مرتبطة بوحدات غير كربوهيدراتية

تذكرة بالكربوهيدرات،

-. ما هي الكربوهيدرات ؟. و كيف تصنف ؟.

يرجع اسم الكربوهيدرات إلى اعتقاد خاطيء مفاده أنها عبارة عن هيدرات الكربون (مئات الكربون)، لأن الصيغة الجزيئية للعديد من الكربوهيدرات توافق الصيغة $(\text{CH}_2\text{O})_n$ (مثل: الغلوكوز $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$ ، إلا أن هذا التعريف غير صحيح

1- لأنه وفق التعريف يمكن نسبة الفورم ألدهيد $(\text{CH}_2\text{O})_1$ و حمض الخل $(\text{CH}_2\text{O})_2$ إلى الكربوهيدرات ، و هي ليست كربوهيدرات،

2- كما أن بعض الكربوهيدرات مثل الراموز $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5)$ و السكروز $(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})$ وغيرهما لا تلبى تلك الصيغة ،

3- لأن بعض الكربوهيدرات تحوي الآزوت و الكبريت إضافة إلى الأوكسجين والهيدروجين .

تعريف:

تعرف الهيدروكربونات بأنها مشتقات ألدهيدية أو كيتونية للأغوال المتعددة الهيدروكسيل ، أو أنها تلك المركبات التي تعطي مشتقات ألدهيدية أو كيتونية للأغوال المتعددة عند حلمتها.

التصنيف (The classification)

تقسم الكربوهيدرات حسب الطعم :

1- إلى كربوهيدرات حلوة المذاق (سكريات sugars)

2- و كربوهيدرات غير حلوة المذاق (السكريات المتعددة Polysacchariodes).

ويقسم كل من هذين النوعين حسب عدد وحدات السكر في الجزيء

◀ سكريات أحادية Mono Saccharides

◀ متعددات السكريات المتغايرة (غير المتجانسة) Hetero Polysaccharides

◀ متعددات السكريات المتجانسة Homo Polysaccharides

◀ عديدات السكريات Oligo- saccharides

و تصنف السكاريدات الأحادية بحسب عدد ذرات الكربون في جزيئاتها إلى:

(1 تريوزات Trioses ، 2 تيتروزات Tetroses ، 3 بنتوزات Pentos ، 4 هكسوزات Hexoses

وتصنف هذه السكاريدات الأحادية حسب نوع الوظيفة الكربونيلية إلى:

1) ألدهيدات (الدوزات)، 2) كيتونات (كيتوزات) .

التكوين (التشكيل) الفراغي في السكاريدات الأحادية Conformations of Monosaccharides

يعد الغليسريد ألدهيد الفرد الأول في صف أحاديات السكاريدات المعروفة بالألدوزات (بولي هيدروكسي ألدهيدات).

ويوصف تكوين الغليسريد ألدهيد المطلق بالرمزين: (R) ميمن، و (S) ميسر . كما إن اصطلاحات التكوين النسبي

القديمة (D) ميمن و (L) ميسر مازالت مستعملة على نطاق واسع في كيمياء الغليكوزيدات.

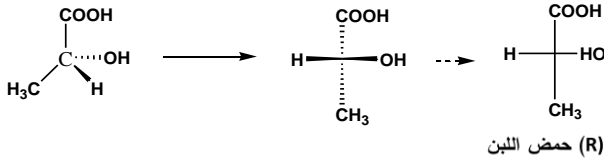
- تذكرة بتمثيل فيشر Convention de Fischer :

اقترح العالم الألماني فيشر Fischer الحاصل على جائزة نوبل عام 1902، تمثيل الجزيئات التي تملك بنية فراغية

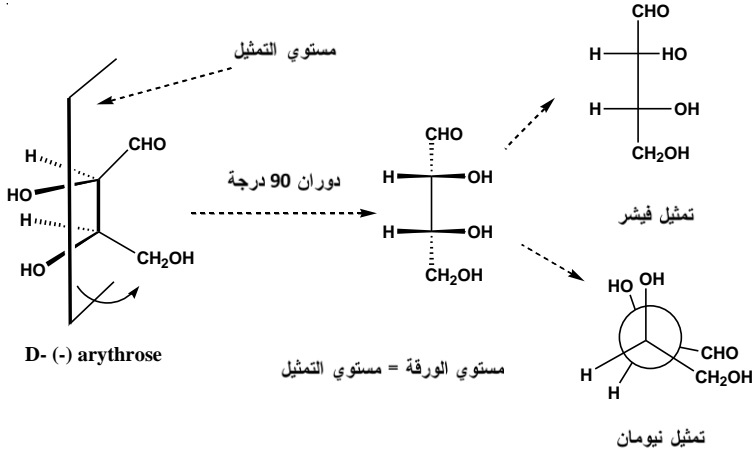
تمثيلاً مستويًا وفقاً لما يلي: 1-تمثل السلسلة الرئيسية بشكل عمودي، وتوضع المتبادلات الأكثر درجة اكسدة (الأكثر

أكسجينية) في الجزء الأعلى من السلسلة. 2- يمثل مسقط الرابطة (كربون- كربون) على مستوي الورقة بخط عمودي (ما عدا الرابطة الأولى والأخيرة في المركب). 3- تمثل الرابطة الأولى والأخيرة في تمثيل فيشر، المتبادلات الموجودة خلف مستوي اسقاط السلسلة المركزية. 4- تمثل الرابطة الموجودة أمام المستوي بخط أفقي.

مثال 1: مركب يحوي ذة كربون لا متناظرة واحدة:

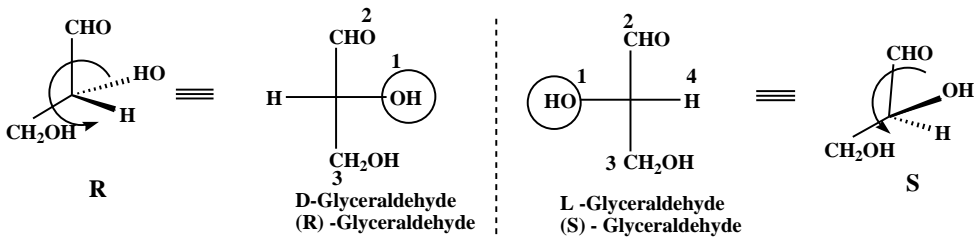


مثال 2: مركب يحوي ذرتي كربون لا متناظرة:



- مسقط فيشر لجزيء السكاريد : مثال : جزيء الغليسريد:

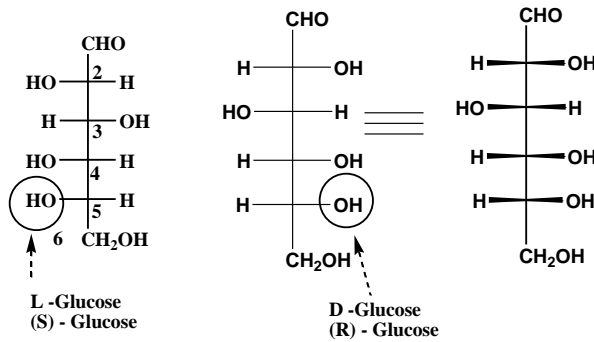
يرسم مسقط فيشر لجزيء السكاريد وفق ما يلي : 1- نضع الكربون الأكثر أكسدة (ذرة الكربون للزمرة الألدهيدية في الألدوزات، و ذرة كربون الزمرة الكيتونية في الكيتوزات) في الأعلى، 2- نضع الزمرة المفضلة إما إلى الجهة اليمنى (تكوين D) أو إلى الجهة اليسرى (تكوين L) .



ملاحظة:

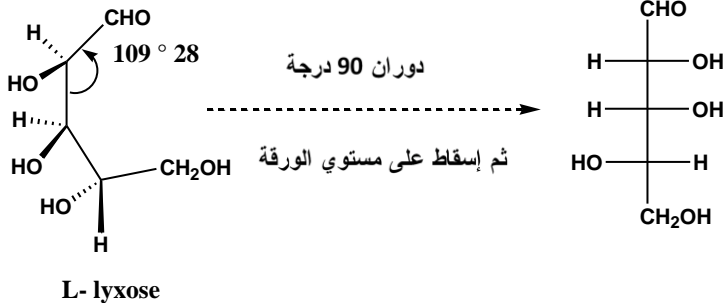
- تدعى كل أحاديات السكاريدات التي لها التكوين ذاته عند ذرة الكربون الأخيرة كما في L - غليسر ألدهيد بالسكاريدات L ،
- وكذلك تدعى كل أحاديات السكاريدات التي لها التكوين ذاته عند ذرتي الكربون الأخيرتين كما في D - غليسر ألدهيد بالسكاريدات D - ، وتجر الإشارة إلى أن السكاريدات D - هي الأكثر انتشارا في الطبيعة.

مثال : تمثيل فيشر للغلوكوز :

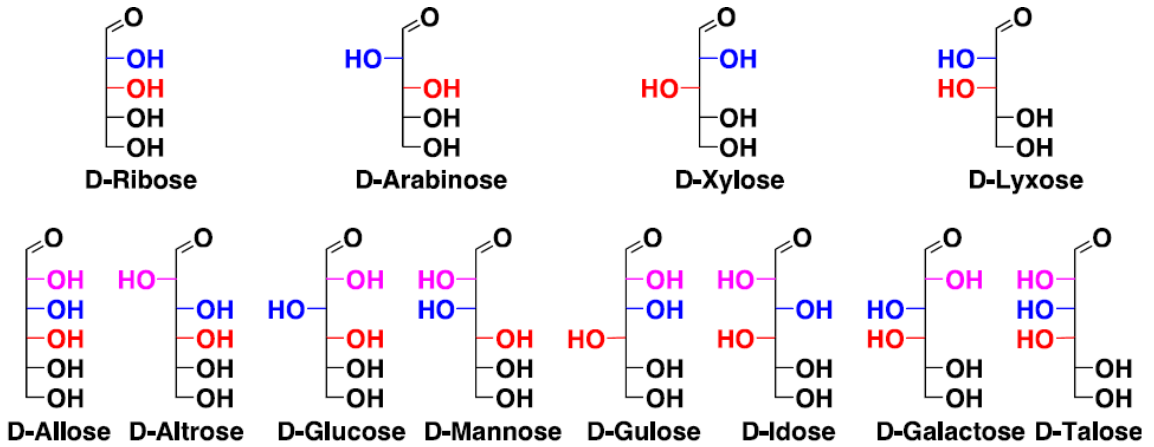


الشكل 3-2.

مثال : تمثيل فيشر لـ L-lyxose :



نبين فيما يلي بعض السكاريدات



صيغ بعض للسكاريات الأحادية وفق تمثيل فيشر

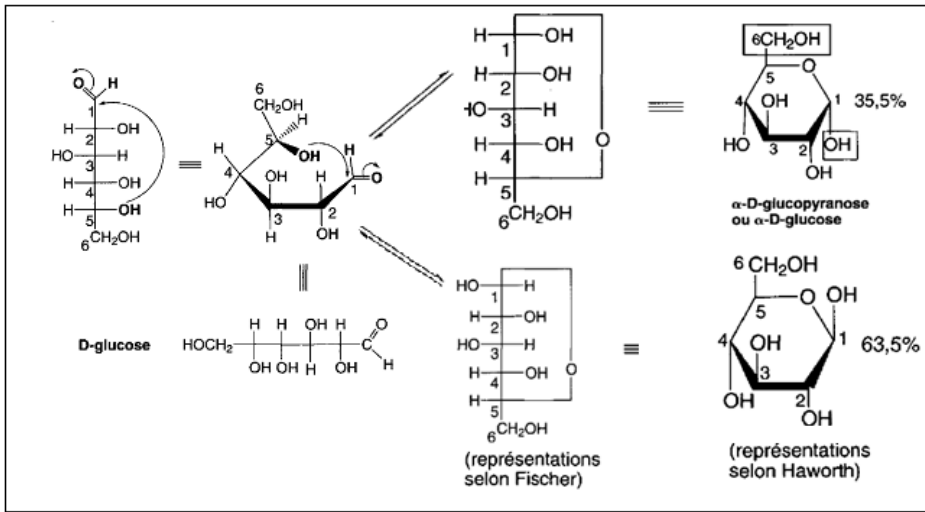
- الشكلان البيرانوزي و الفورانوزي لـ D أو L للسكاريات

إن وجود الهيدروكسيل والكربونيل في جزيء واحد في السكاريد ويسبب التهجين SP^3 لذرات الكربون الحاملة للهيدروكسيل يتشكل نصف أسيتال حلقي نتيجة اقتراب زمر الهيدروكسيل من ذرة الكربون للزمرة الكربونيلية (الألدهيدية أو الكيتونية) بحيث تتضمن ذرة الأوكسجين من تلك الزمرة الهيدروكسيلية انضماما نوكليو فيليلا إليها.

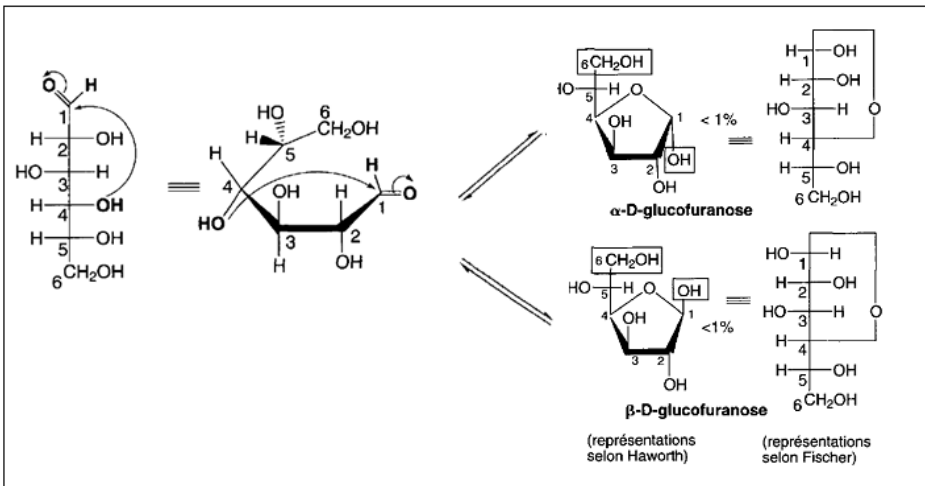
ونظرا لتحول الزمرة الكربونيلية بنتيجة ذلك إلى زمرة هيدروكسيلية تصبح ذرة الكربون (التي كانت ذرة كربون الزمرة الكربونيلية أصلا) غير متناظرة، وينشأ احتمال تكوّن مماكبين فراغيين (إبيميران) يرمز لأحدهما بـ α (تكون فيه زمرة الهيدروكسيل المتشكلة إلى اليمين) والآخر بـ β (تكون فيه زمرة الهيدروكسيل المتشكلة إلى اليسار). وهكذا ينشأ إبيميران حلقيان لكل سكاريد (و هذا لا يحصل إلا للسكريدات التي يحوي جزيئها على أربع ذرات كربون على الأقل).

حالة الألدهوكسوزات:

نلاحظ في حالة الألدهوكسوزات مثل الجلوكوز تشكل الانوميران α و β (D أو L) - غلوكوبيرانوز - نتيجة هجوم زمرة الهيدروكسيل عند ذرة الكربون (5) لتشكيل نصف الأسيتال،

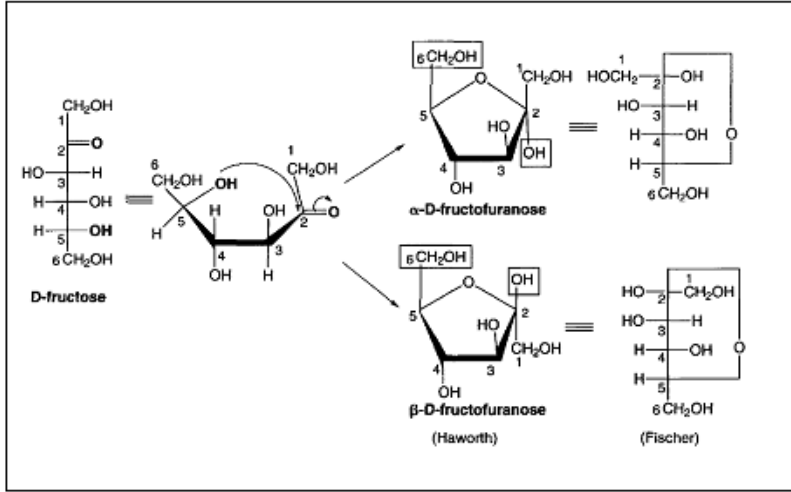


- ويمكن تشكيل نصف الأسيٲال، عندما تهاجم زمرة الهيدروكسيل من ذرة الكربون (4) المركز الكربونيلي لتشكيل نصف الأسيٲال، ويتشكل الإينوميران α - β - (D أو L) - غلوكوفورانوز



حالة الكيتوهيكسوزات

أما في حالة الكيتوهيكسوزات مثل الفركتوز فإن زمرتي الهيدروكسيل اللتين يمكن أن تساهم كل منهما في تشكيل نصف الأسيٲال فيقعان عند C_5 و C_6 . و في الحالة الأولى يتشكل الإينوميران α - β - D أو (L) فروكتوفورانوز. و في الحالة الثانية α - β - D أو (L) فروكتوربيرانوز.



مما سبق نستنتج أن السكاريدات تتواجد بأشكال مختلفة:

(1) الشكل المفتوح للسكاريدات الأحادية، 2- والشكلين الحلقيين للسكاريدات الأحادية في المحلول

وتكون هذه الأشكال الثلاثة في توازن فيما بينها.

ظاهرة الدوران التلقائي (Mutarotation):

عند انحلال السكر بشكله المفتوح النقي في الماء، فإن كل الكتوزات أو الألدوزات تشكل توازن بين α-البيرانوز و α-فورانوز و β-فورانوز والشكل الحلقي والشكل المفتوح.

يتم الوصول لحالة التوازن هذه من خلال فتح عكوس حلقة الهيمي (النصف) أستائية ومن ثم إعادة إغلاقه. تدعى هذه العملية ظاهرة الدوران التلقائي maturation ، يعود سبب ذلك إلى التغير في زاوية الدوران الناتج عن الفعالية الضوئية الموافقة لتوازن محدد عند انحلال شكل نقي للسكر الأحادي في الماء. بالرغم من أن التوازن بطيء في وسط معتدل أي عند pH=7 لكن يمكن تحفيزه إما بحمض ممدد أو اساس

إن الترموديناميكي للأشكال المختلفة يكون مهماً للحصول على النسبة المولية النهائية للسكر الأحادي بشكل ما.

بشكل عام إن الشكل المفتوح يكون موجوداً فقط بكمية قليلة (آثار traces) مثلاً من أجل D-الغلوكوز يكون الشكل المفتوح بنسبة 0.03 < يمكن أن نمثل بمثال نموذجي التوازن الموجود للأشكال الألدوزية المختلفة

يكون السكاريد قادرًا على إرجاع محلول فهلنغ. إذا كان الهيدروكسيل الأنوميري حراً (غير مرتبط). أما إذا كان مرتبطاً (أي تحول إلى إيتير أو أستر أو أميد) فليس للسكاريد قدرة على الإرجاع للكاشف المذكور.

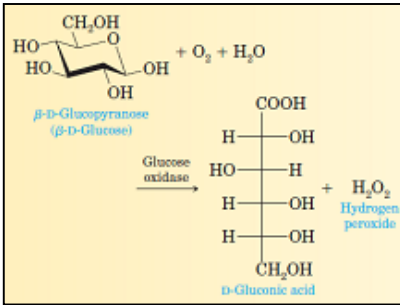
- معلومات تطبيقية

أختبار تحديد سكر الغلوكوز في الدم:

إن عملية التحليل غالباً ما تتم مخابر التحليل لتحديد نسبة الغلوكوز في الدم أو البول أو في أي سائل بيولوجي (حيوي). يتم اللجوء لهذا الأختبار بكثرة وهو ما يعكس ازدياد مرضى السكر. يعيش في أمريكا 20 مليون مصاب بمرض السكر وهناك توقعات بوجود مليون مصاب لم يتم تشخيصه.

إن مرض السكري يتميز بعدم وجود تركيز كافي من هرمون الأنسولين في الدم عندما ينخفض تركيزه في الدم بشكل حاد فإن تركيز الغلوكوز يزداد بشدة وهو ما يضعف استقلاب الدهون والبروتينات والسكريات وهو ما يؤدي إلى الثبات (coma).

إن الاختبار السريع لمستوى سكر الدم يكون مهماً جداً لتشخيص المرض إضافة إلى الحصول على النتائج بشكل سريع يجب أن يكون الاختبار نوعياً للغلوكوز ولا يجب أن يحدث تفاعل مع أي مادة أخرى موجزود في السوائل الحيوية للجسم. في هذه الأيام يتم قياس مستوى السكر في الدم تفاعل بتحفيز أنزيمي باستعمال الانزيم غلوكوز أوكسيدز حيث يقوم هذا الانزيم بوساطة أكسدة β -D- الغلوكوز إلى حمض الغلوكوزيك:



إن الغلوكوز أوكسيداز هو انزيم نوعي β -D- الغلوكوز لذلك تكون الأكسدة كاملة لاي عينة تحوي β -D- الغلوكوز تتطلب قلب الشكل α إلى الشكل β . لحسن الحظ يكون هذا الأنتقال سريعاً وكاملاً في فترة زمنية قصيرة. إن جزيئة الاوكسجين هي المؤكسد في هذا التفاعل ويتم إرجاعه إلى H_2O_2 (الماء الأوكسجيني) في مرحلة واحدة إن الماء الأوكسجيني المتشكل في

أكسدة الغلوكوز بوساطة انزيم الأوكسيداز يؤكسد أورتو التوليدون العديم اللون إلى الناتج الملون في التفاعل الذي يتم

بوجود انزيم البيروكسيداز

يتم تحديد تركيز المنتج النهائي بمطيافية الفوتومتري (مطيافية UV-visible) وهو يتناسب مع تركيز الغلوكوز في المحل الذي يتم اختباره. هناك العديد من الكيئات التجارية التي تستخدم تفاعل أنزيم أوكسيداز غلوكوز من

أجل تحديد مستوى السكر في الدم وفي البول، كما أن يمكن أن يكون تغير لون العدسات في العين الناتج عن التلامس عند ارتفاع السكر في الدموع والذي هو في طور التطور يمكن اعتماده على كاختبار لتركيز الدم. إن الاختبار الأخير يعتمد على النانو تكنولوجيا وجزيئات النانو والذي يعتمد لونها على تركيز الغلوكوز المتوضع على العدسة.

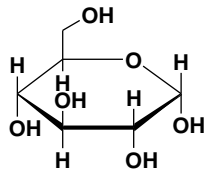


اصبح التحكم في تركيز الغلوكوز في الدم في السنوات العشر الأخيرة من الأمور الهامة مع زيادة المرض من النموذج الثاني والذي يختلف عن الأول بشكل واضح. ففي النموذج الأول لا ينتج الجسم الأنسولين ، أما في النموذج الثاني ليس بسبب نقص الأنسولين وإنما من زيادة تركيز الدم والذي ينتج من مقاومة الأنسولين.

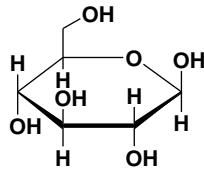
طرائق تمثيل الصيغ المنشورة للكربوهيدرات الحلقية :

تمثل الصيغ المنشورة للكربوهيدرات الحلقية بأربعة أساليب:

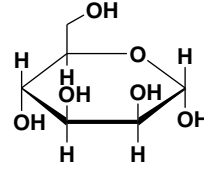
1) طريقة صيغ هاورث (Haworth formulae) يتم في هذه الطريقة تمثيل حلقة البيران ووضعه زمر الهيدروكسيل فوق وأسفل هذه الحلقة ويكون في حالة السكر D وضع زمرة CH₂OH في لذرة الخامسة أعلى مستوي الحلقة أما في السكر L يتم وضعها أسفل الحلقة



α -D-Glucopyranose



β -D-Glucopyranose

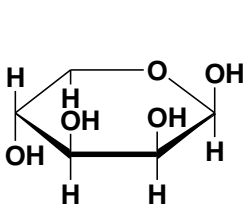


α -D-Mannopyranose

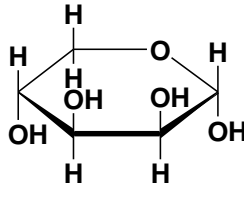
D- α -غلوكوبيرانوز

D- β -غلوكوبيرانوز

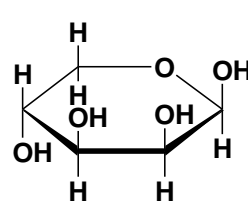
D- α -مانوبيرانوز



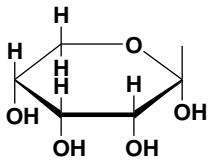
β -D-Mannopyranose



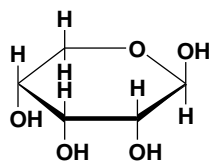
α -D-Lyxopyranose



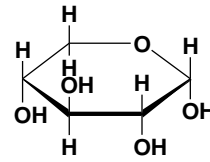
β -D-Lyxopyranose



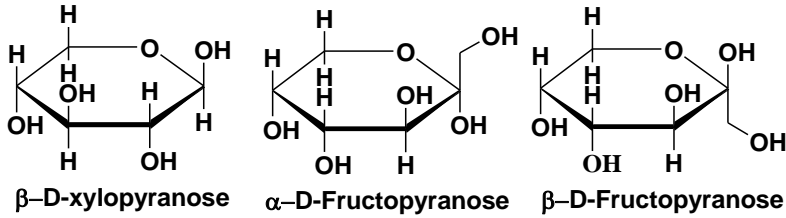
α -D-Ribopyranose



β -D-Ribopyranose



α -D-xylopyranose

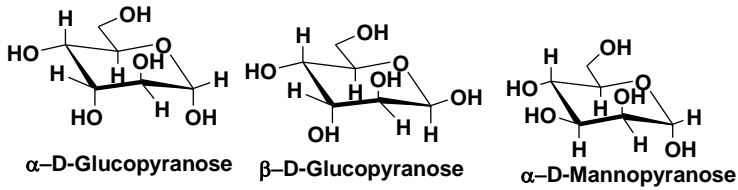


β -D-كسيلوبيرانوز

α -D-فروكتوبيرانوز

β -D-فروكتوبيرانوز

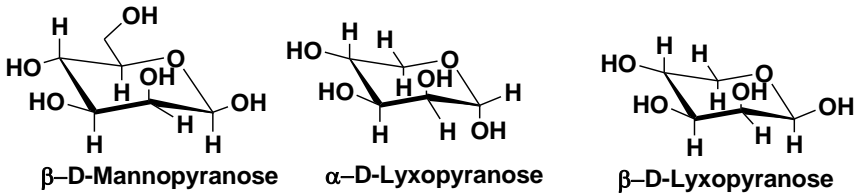
(2) طريقة امتثالات الكرسي (Chair presentations)



α -D-غلوكوپيرانوز

β -D-غلوكوپيرانوز

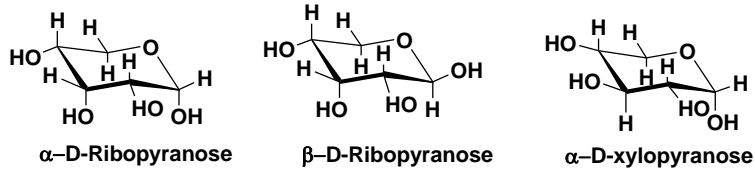
α -D-مانوبيرانوز



β -D-مانوبيرانوز

α -D-ليكسوپيرانوز

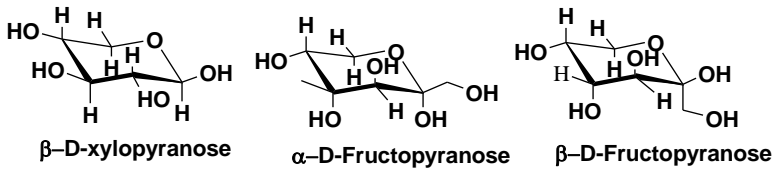
β -D-ليكسوپيرانوز



α -D-ريبوپيرانوز

β -D-ريبوپيرانوز

α -D-كسيلوپيرانوز



β -D-كسيلوپيرانوز

α -D-فروكتوبيرانوز

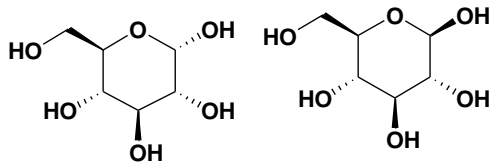
β -D-فروكتوبيرانوز

β -D-كسيلوبيرانوز

α -D-فروكتوبيرانوز

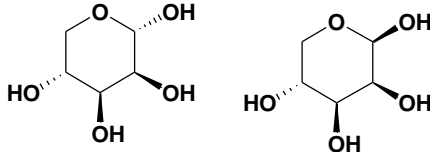
β -D-فروكتوبيرانوز

(3) طريقة المسافط الفراغية (Sterio projections)



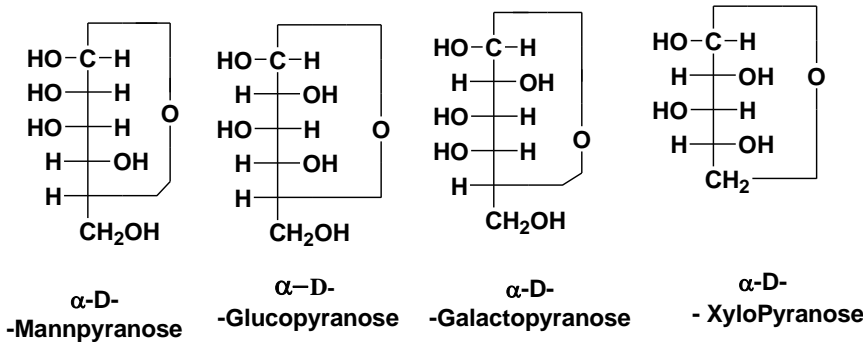
α -D-Glucopyranose β -D-Glucopyranose

α -D-غلوكوپيرانوز β -D-غلوكوپيرانوز



α -D-Lyxopyranose β -D-Lyxopyranose

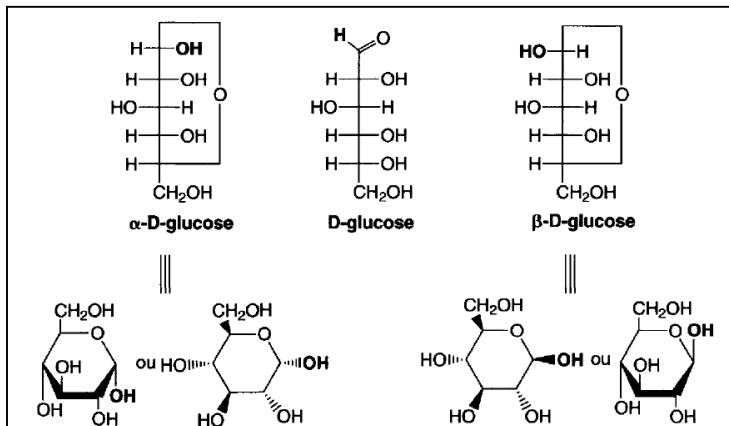
(4) طريقة مساقط فيشر (Fisher projections) :



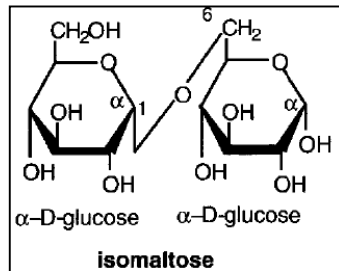
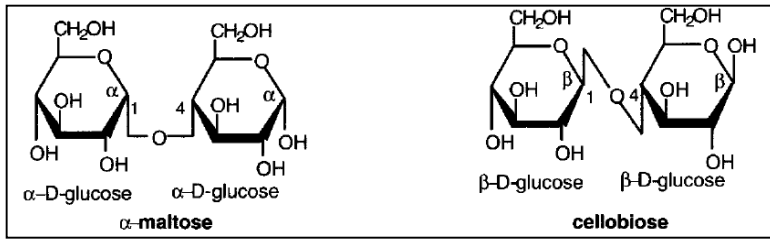
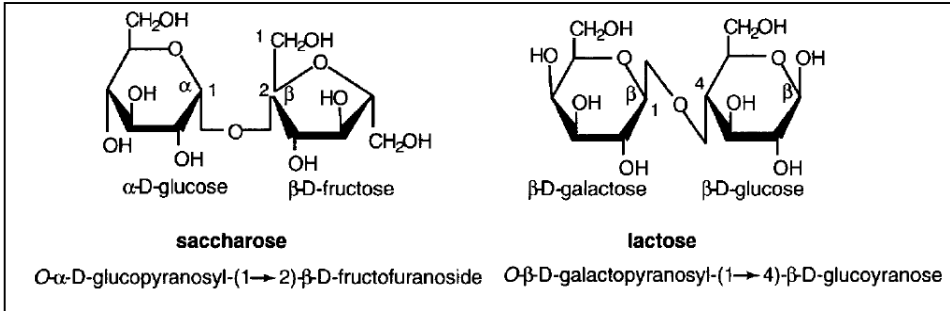
α -D-Mannopyranose α -D-Glucopyranose α -D-Galactopyranose α -D-Xylopyranose

α -D-مانوپيرانوز α -D-غلوكوپيرانوز α -D-غالاكطوپيرانوز α -D-كسيلوپيرانوز

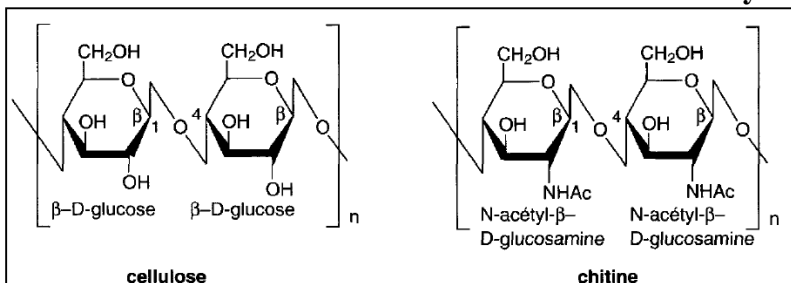
مثال : تمثيل الغلوكوز بطرق فيشر-هاورز - مساقط فراغية:



أمثلة: على سكريات ثنائية



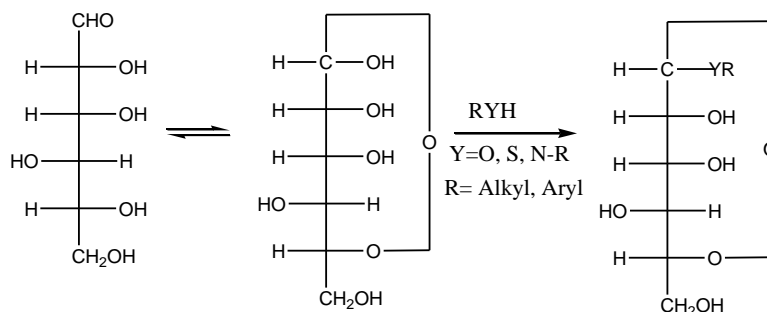
Polysaccharides



:Glycosides الغليكوزيدات

تعرف **الجليكوزيدات** بأنها: عبارة عن أسيتالات (أو كيتالات) حلقية تتشكل عند تفاعل نصف أسيتال (أو نصف كيتال) حلقي مع جزيء من مركب يحوي زمرة هيدروكسيل أو زمرة أمينو أو زمرة تيول .

بما أن جزيئات السكريات توجد على شكل نصف أسيتال حلقي أو نصف كيتال حلقي ويحوي كل من الشكلين على هيدروكسيل أنوميري فعال (يعرف عادة بالهيدروكسيل الأنوميري أو الجليكوذي) عند ذرة الكربون الأنوميرية. لذلك نكتب تشكل الجليكوزيد كما يلي:



تسمية الجليكويدات:

تسمى الجليكويدات :

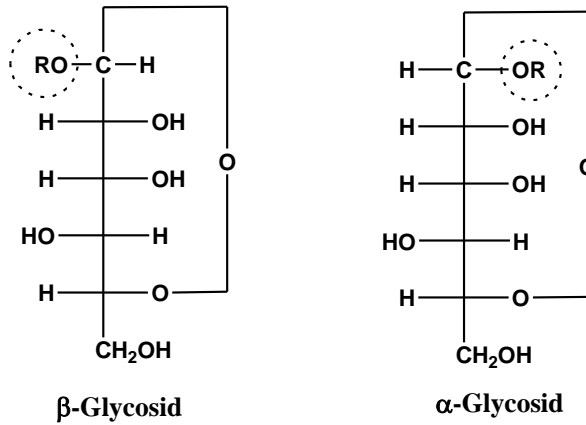
- على أساس السكريد الذي اشتق منه
- وعلى أساس قياس الحلقة السكرية.
- وعلى أساس الاغليكون الذي يكون أساساً للتسمية.

فمثلاً : تسمى جليكويدات الغلوكوز بالغلوكوبيرانوزيدات (أو الغلوكوفورانوزيدات) و جليكويدات الفركتوز بالفركتوبيرانوزيدات (أو بالفركتوفرانوزيدات) و جليكويدات الأرابينوز بالأرابينوبيرانوزيدات (أو بالأرابينوفورانوزيدات) ... وهكذا.

يسمى الجزء غير السكري من الغلوكوزيد بالأغليكون (**Aglycone**) ،والذي قد يتضمن زمرة هيدروكسيل (أو **SH-** أو **NHR-**) واحدة على الأقل يرتبط بها الجزء الكربوهيدراتي عبر الهيدروكسيل الجليكوذيدي .

ولما كان هناك تشكيلان ممكنان للكربون الأنوميري فإن الجليكويدات تتواجد **بشكلين** أنوميريين يسميان:

- 1- المماكب (أو أنومير) - α ، تقع الزمرة **OR** في الأنومير - α على يمين الكربون الأنوميري
- 2- والمماكب (أو أنومير) - β ، تقع الزمرة **OR** في الأنومير - β على الكربون الأنوميري.



تملك معظم الغليكوزيدات الطبيعية التي دُرست التشكيل β - عند المركز الأنوميري . وعلى

الرغم من ذلك فهناك استثناءان و هما : O - إيثيل - α - غالاكتوبيرانوزيد المعزول من نبات اللوبينس Lupins . و
جليسرول - α - غالاكتوزيد المعزول من بعض أنواع الأعشاب البحرية.

توجد الغليكوزيدات بتركيز منخفضة:

(1) في كل النباتات تقريبا (في البذور و الأوراق و القشور والجذور)،

(2) وتوجد كذلك في الحيوانات (في الأنسجة العصبية و الدماغ).

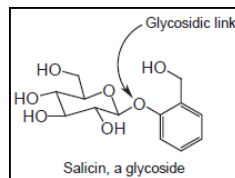
إن العديد من الأخصبة المسؤولة عن لون الأزهار هي عبارة عن غليكوزيدات. ويؤدي التباين البنوي للجزء غير
السكري في الجزيء إلى مجال واسع من الألوان.

ويجدر أن نشير إلى أن هناك إنزيمات مرافقة عادة للغليكوزيدات في النباتات . ولما كانت الأنزيمات مختصة بالتأثير
على الغليكوزيدات المرافقة لها فإننا يجب أن نحتاط في أثناء استخلاص الغليكوزيدات و نزيل فعالية تلك الأنزيمات.

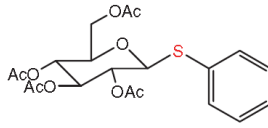
تصنيف الغليكوزيدات:

تصنّف الغليكوزيدات على أساس طبيعة الذرة التي ترتبط بالجزء السكري إلى الأنماط التالية :

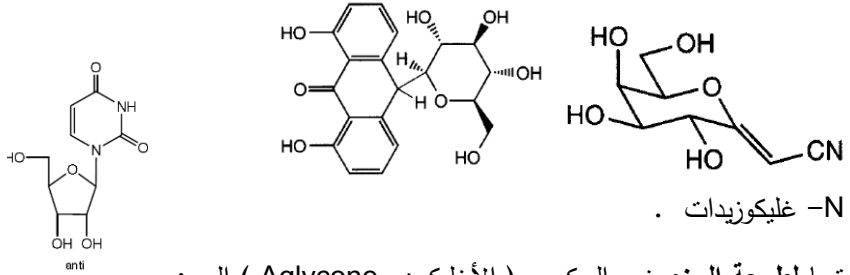
(1) O - غليكوزيدات:



(2) S - غليكوزيدات



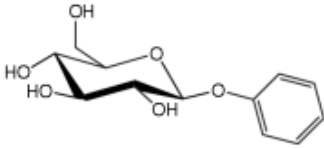
(3) C- glycosides (مثل الالوين ALOIN) له صفات ملينة السيانوجينية.



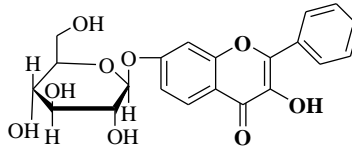
(4) N- glycosides .

وتصنف تبعاً لطبيعة الجزء غير السكري (الأليكون Aglycone) إلى :

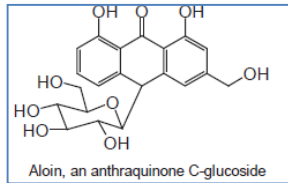
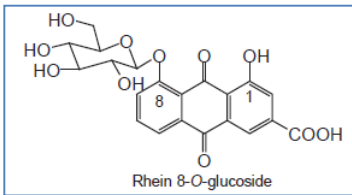
(1) الغليكوزيدات الفينولية



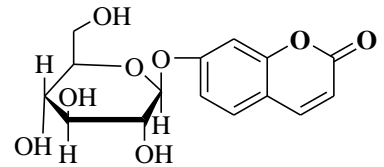
(2) الغليكوزيدات الفلافونية



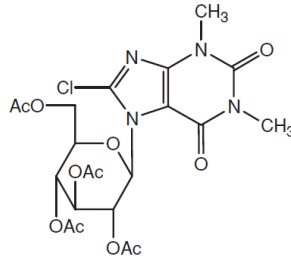
(3) الغليكوزيدات الأنتراكينونية



(4) الغليكوزيدات الكومارينية

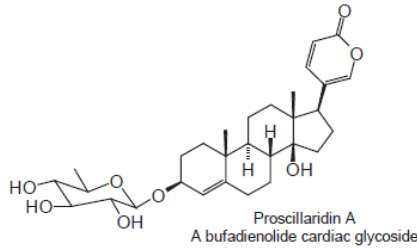


(5) الغليكوزيدات النكليبيوزيدية

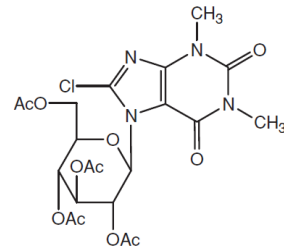


(6) غليكوزيدات الترينات الثلاثية

(6) الغليكوزيدات الستيروئيدية. و هكذا ...



(5) الغليكوزيدات النكليوزيدية



استخلاص الغليكوزيدات (Extraction of Glycoside):

- (1) تُفنت المادة النباتية
- (2) ثم تنقع في الماء .
- (3) تعالج بخلات الرصاص . حيث تترسب البروتينات والعفصيات (التانينات)
- (4) وترشح ، ويتم ترسيب الرصاص الفائض عن العملية السابقة على شكل كبريت (سولفيد) الرصاص بقرقرة ثنائي هيدروجين الكبريت (H_2S) عبر الرشاحة .
- (5) و تحزب الأنزيمات بتسخين الرشاحة حتى / 65 / س .
- (6) ثم تركز الخلاصة بالتبخير تحت التفريغ.

(7) وتتخذ الخلاصة الغليكوزيدية وتتقى باستخدام الطرائق العادية (البلورة , الكروماتوغرافيا . إلخ)

الخواص العامة:

- (1) تكون الغليكوزيدات - بصورة عامة - : عديمة اللون ،
- (2) بلورية ، تذوب في الماء وفي مزائج الماء مع الأغوال،
- (3) تتمتع بفعالية ضوئية
- (4) لا ترجع محلول فهلنج لأن الهيدروكسيل الغليكوزيدي فيها غير حر، حيث لا يمكن أن يتكون الشكل المفتوح للسكر ،
- (5) لا تبدي الغليكوزيدات ظاهرة التحول التلقائي (الطفراوي)،
- (6) تتحلل الغليكوزيدات (لأنها عبارة عن أستالات) بسهولة تحت تأثير الأحماض الممدة لتعطي السكر الأم (الأصل) و الأجليكون الأم(الأصل).
- (7) تتحلل الغليكوزيدات أيضا بالأنزيمات المسميين بـ : إمولسين **Emolsin** و مالتاز **Maltase**:

- حيث يحلمه الإيمولسين الغليكوزيدات - β

- بينما يحلمه المالتاز الغليكوزيدات - α

ملاحظة : تستخدم الحلمة الأنزيمية لتحديد طبيعة الماكبات الغلوكوزيدية حيث نميز الغليكوزيدات - β عن

الغليكوزيدات - α

تعيين بنية الغليكوزيدات (Determination of structure):

تعيين بنية الغليكوزيدات بالطرائق التقليدية :

تحدد بنى الغليكوزيدا بداية بتحطيم جزيئاتها ثم تؤكد البنية المقترحة بالاصطناع .

1- تحطيم بنية الغليكوزيد (التجزئة Degradation) و فق ما يلي:

a. استخلاص الغليكوزيد من الأنسجة النباتية.

b. تنقيته بالبلورة أو بالطريقة الكروماتوغرافية المناسبة.

c. حلمة الغليكوزيد النقي حلمة حمضية لطيفة، تتقطع نتيجة ذلك الرابطة الغليكوزيدية، و يتشكل السكريد الأم و الأجليكون الأم.

d. تفصل تلك المكونات بالتقنيات الكروماتوغرافية أو بتقنيات الفصل الأخرى. و بعد الفصل

e. إذا كانت الوحدة السكرية في الغليكوزيد عبارة عن سكاريد ثنائي أو ثلاثي تستعمل الإنزيمات الخاصة للحلمة

الجزيئية للغليكوزيد لإثبات هوية أوليغو سكاريدات.

f. تحدد هوية المكونات بتفاعلاتها المميزة العادية أو بالطرائق المطيافية.

2- تحديد نوع الغليكوزيد هل هو من النمط α - أو β - ؟ يمكن تحديد ذلك وفق إحدى الطرق التالية:

(a) استعمال الأنزيمات المتخصصة فراغيا مثل : إنزيم الإمولسين و المالتاز، يحلمه إنزيم الإمولسين الغليكوزيدات β فقط ، في حين يحلمه المالتاز الغليكوزيدات α فقط.

(b) أو باستخدام الطرائق الفيزيائية مثل : انعراج أشعة - X

(c) أو مطيافية الطنين النووي المغناطيسي للغليكوزيدات أو مشتقاتها الميتيلية أو الأستيلية

أما بالنسبة للأغليكون نقوم بما يلي:

3- إذا حوى الأغليكون على أكثر من زمرة هيدروكسيلية يغدو جوهريا معرفة الهيدروكسيل المسؤول عن

تشكيل الرابطة الغلوكوزيدية، وتعيين ذلك الهيدروكسيل يتم بواسطة طرائق خاصة تتعلق بطبيعة

الأغليكون. وتتلخص بالخطوات التالية:

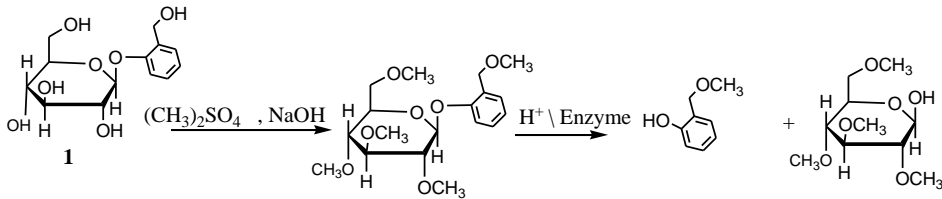
1- ميتلة الغليكوزيد

2- حلمته حلمة حمضية

3- تتحرر زمرة الهيدروكسيل المسؤولة عن تشكيل الرابطة الغليكوزيدية في الأغليكون

مثال : حدد الغليكوزيد المسؤول عن تشكيل الرابطة الغليكوزيدية في المركب 1

الحل:



(d) و الخطوة الأخيرة تتلخص بتعيين قياس حلقة السكاريد المتحرر من حلمة الغليكوزيد:

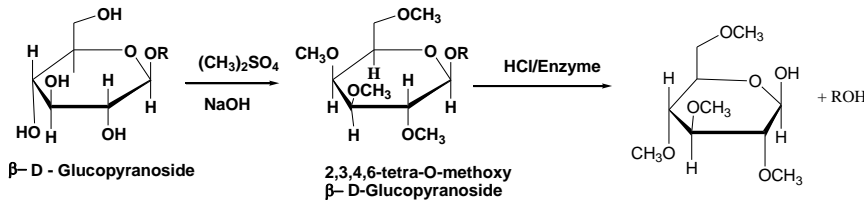
و من أجل القيام بذلك تجرى ميتلة تامة للغلوكوزيد بإحدى الطريقتين التاليتين :

✓ طريقة هاوارد (Hawarth's method)

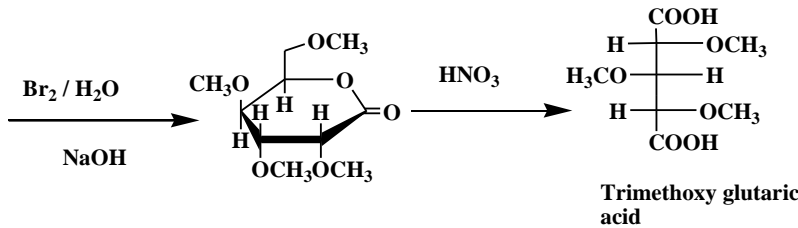
ننلخص هذه الطريقة بالخطوات التالية:

(1) تتم ميتلة الغليكوزيد بإضافة ثنائي متيل كبريتات و محلول هيدروكسيد الصوديوم إلى محلول السكاريد

- (2) ويخلط خلطاً جيداً بواسطة خلاطة مغناطيسية أو ميكانيكية، و عندما يغدو المحلول معتدلاً تقريباً تكون الميثلة قد تمت بالكامل.
- (3) نقوم بحلمهة حمضية بوجود الانزيم المناسب.
- (4) يضاف ماء البروم لأكسدة الهيدروكسيد الغليكوزيدي
- (5) نقوم بأكسدة عنيفة باستخدام حمض الآزوت
- (6) عند ظهور حمض ثلاثي متوكسي غلوتاريك فإن ذلك دليل على أن قياس حلقة السكر سداسية



ثم نقوم بأكسدة الجزء السكري:

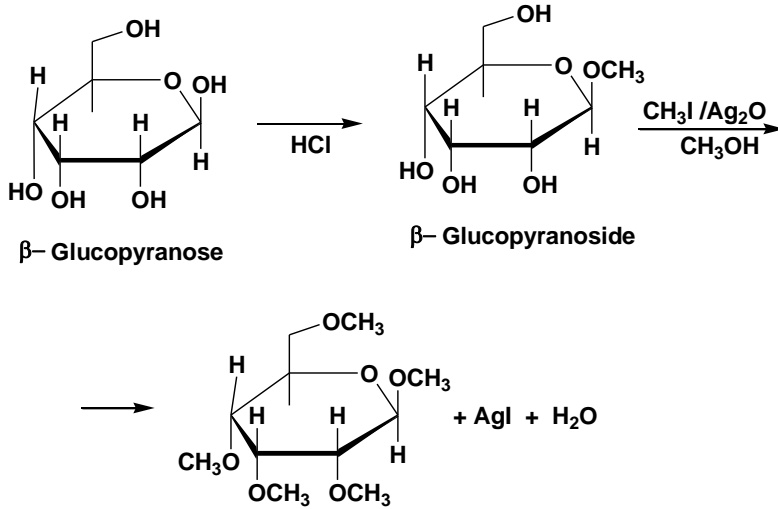


نذكر من مزايا هذه الطريقة:

- (1) يمكن تطبيقها على كافة السكريات المرجعة،
- (2) تجري عملية الميثلة بسلاسة تدريجياً خطوة بخطوة ولذلك يمكن إيقاف العملية في أية لحظة وعزل المنتجات الوسيطة،
- (3) لا يتغير المزيج النهائي و يبقى جزء من السكريد غير مميثل ، و تكون تنقية المنتج النهائي سهلة ،
- (4) تعطي مردوداً جيداً إضافة إلى أن الكواشف رخيصة جداً.
- و يتلخص العيب الرئيس لهذه الطريقة في كون ثنائي ميثيل الكبريتات سام و لذلك تجري عملية الميثلة تحت شروط مضبوطة وبحذر.

✓ الطريقة الثانية : طريقة بوردي (purdei's method)

عند تسخين السكاريد مع الميثانول بوجود غاز كلور الهيدروجين الجاف يتشكل أحادي ميثيل غلوكوزيد ، والذي يسخن مع ميثيل اليود و أكسيد الفضة الجاف في محلول ميثانولي.



و تتلخص مزايا هذه الطريقة بما يلي :

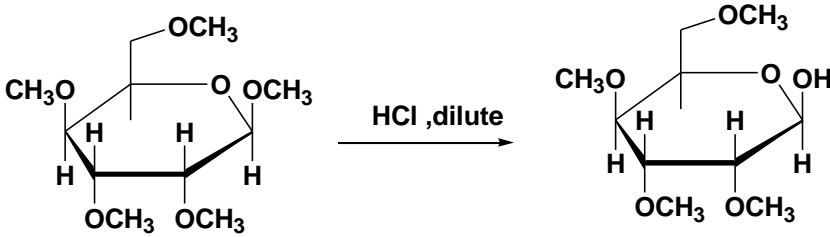
(1) تجري الميثلة تحت شروط لطيفة ولا تحدث تغيرات بنيوية في الجزيء ،
 (2) هذه الطريقة خالية من التعقيدات الناجمة عن الرسمزة (إعادة التماكب) أو انقلاب والدين ، أو تحولات أخرى داخل جزيء الغلوكوزيد.

أما عيوبها فهي:

(1) هذه الطريقة قابلة للتطبيق فقط على الغليكوزيدات ومشتقات السكريات الأخرى التي لا تحوي زمرة مرجعة، أو تلك التي تم حماية زمرتها المرجعة بمتبادل . بينما يؤدي ميثلة السكريات المرجعة بهذه الطريقة إلى أكسدة السكاريد بأوكسيد الفضة،

(2) يمكن استعمال هذه الطريقة للسكريات التي عرف مذيبها المناسب مسبقاً، فمثلاً لا يمكن بهذه الطريقة ميثلة السللوز بسبب عدم وجود مذيب مناسب لحله، بينما يمكن إجراء ميثلة مثل هذه الأنماط من السكريات بطريقة هاوارد،
 (3) كما أن الكاشفين المستعملين بهذه الطريقة و هما يود الميثيل وأوكسيد الفضة غالبا الثمن.

بعد إجراء عملية الميثلة يحلمه المنتج التام الميثلة بحمض كلور الماء الممدد ، حيث يتحرر الهيدروكسيل الألوميري (الغلوكوزيدي) فحسب من الميثلة.



و بذلك تثبت هوية المنتج مباشرة ، أو يؤكسد إلى الحمض ثنائي الكربوكسيل الموافق و هكذا يحدد قياس الحلقة.

هناك العديد من السكريات الطبيعية التي و بعد إخضاعها للعمليات السابقة تعطي

2 , 3 , 4 , 6 - رباعي - O - ميثيل - D - جلوكوز . حيث تتأكسد إلى ثلاثي ميثوكسي حمض الجلوتاريك ، و هذا ما يدل على أن الجلوكوز يوجد في الشكل البيرانوزي .

اصطناع الغليكوزيدات:

لا يمكن اعتبار اصطناع ميثيل الغليكوزيدات بمعالجة السكريات بالميتانول بوجود حمض كلور الماء كطريقة عامة لاصطناع الغليكوزيدات ، و لا يمكن استخدامها لاصطناع الغليكوزيدات الطبيعية.

و تضم الطريقة العامة لاصطناع الغليكوزيدات ثلاث مراحل هي:

(1) مرحلة حماية زمر الهيدروكسيل (تفاعلات O- أسيلة أو تفاعلات O- ميثلة)

(2) مرحلة تنسيق ذرة الكربون الأنوميرية (اصطناع بروم سكر محمي)

(3) مرحلة التفاعل مع الجزيء الذي يحوي الجزء الغليكوني

(4) مرحلة إزالة زمر الحماية باستخدام وسط قلوي.

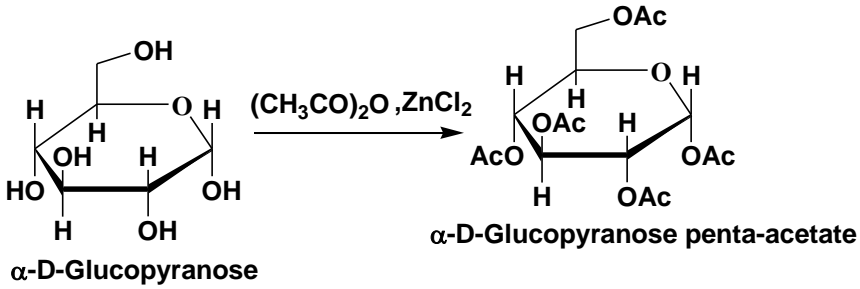
ملاحظة: يجب الانتباه إلى أن الوسط الحمضي يؤدي إلى إزالة الزمر المرتبطة بالهيدروكسيل الأنوميري.

1- المرحلة الأولى: اصطناع خماسي خلات الجلوكوز (السكريد):

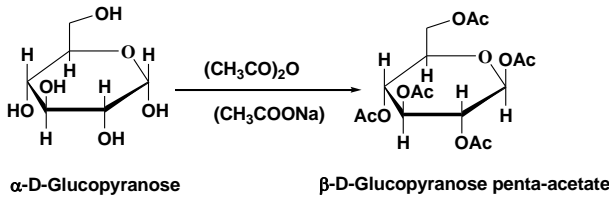
- حماية زمر الهيدروكسيل باستخدام بلا ماء حمض الخل:

عند معالجة الجلوكوز ببلا ماء حمض الخل عند $0 / C$ بوجود كلور الزنك يتشكل 1 , 2 , 3 , 4 ,

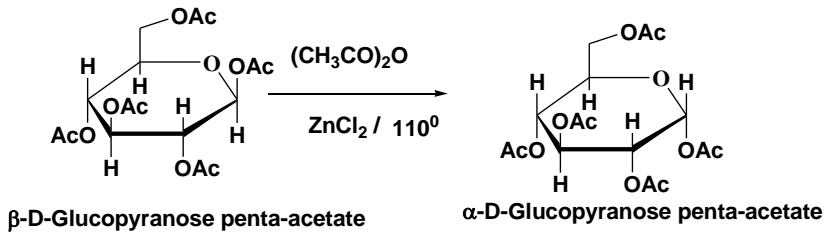
6 - خماسي خلات O - أستيل - α - D - جلوكوز (α - D - جلوكوز خماسي خلات)،



- أما عندما نسخن الغلوكوز مع بلا ماء حمض الخل بوجود خلاات الصوديوم يتشكل : 1 , 2 , 3 , 4 , 6 - خماسي - O - أستيل - β - D - غلوكوز .

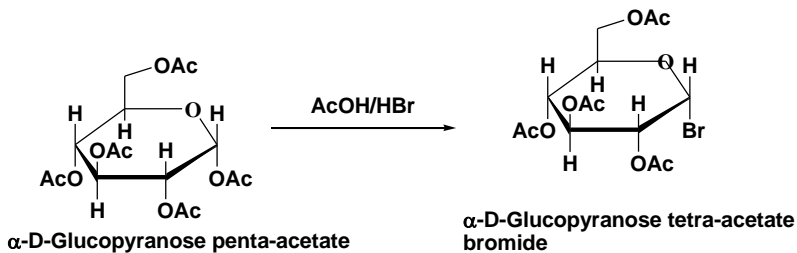


ملاحظة: يمكن تحويل β - إيزومير إلى α - إيزومير بتسخين β - إيزومير مع بلا ماء حمض الخل عند الدرجة 110°C بوجود كلور الزنك.



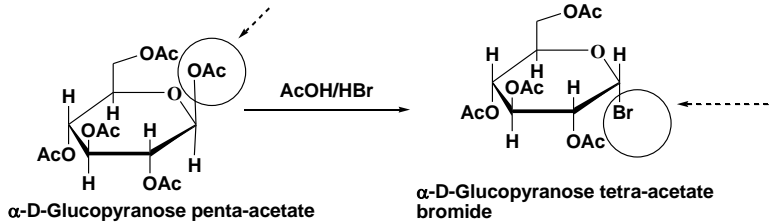
2- المرحلة الثانية:

- اصطناع 1 - بروم رباعي خلاات - α - D - غلوكوز : نديب خماسي - O - أستيل - α - D - غلوكوز في حمض الخل الثلجي المشبع ببروم الهيدروجين فيشكل 1 - بروم رباعي خلاات - α - D - غلوكوز:



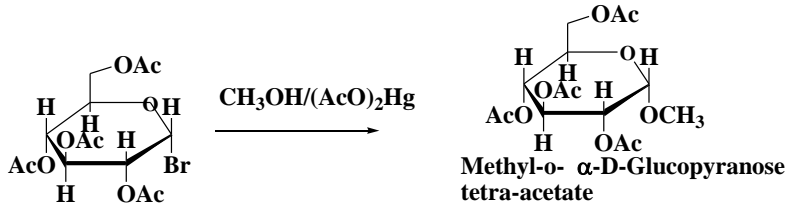
ملاحظة:

يجب الإشارة إلى أن الانطلاق من الإيزومير β يؤدي إلى النتيجة ذاتها لأن الإيزومير β يخضع أثناء العملية لانقلاب والدين (Walden inversion).



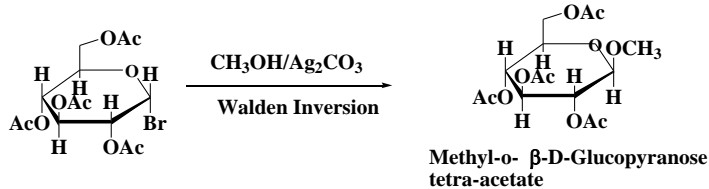
3- المرحلة الثالثة (اصطناع الغليكوزيد)

إن ذرة البروم في 1- رباعي خلات الهكسوز فعالة جدا ، و تستبدل بها زمرة هيدروكسيل



ملاحظة :

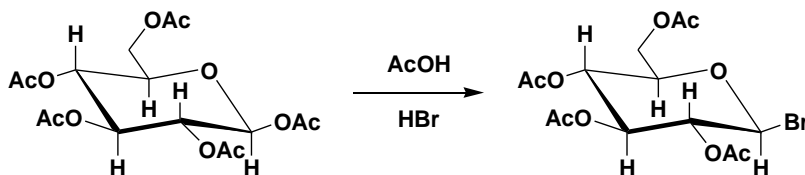
عند معالجة 1- رباعي بروم خلات الهكسوز بخلات الزئبق في الميثانول وعند استخدام كربونات الفضة عوضا عن خلات الرصاص يحدث انقلاب والدين و يتشكل β - غليكوزيد.



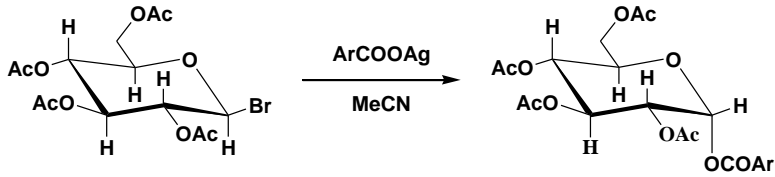
ملاحظة:

يمكن اصطناع 1- ميثيل - α - غلوكوزيد رباعي خلات وفق المراحل التالية:

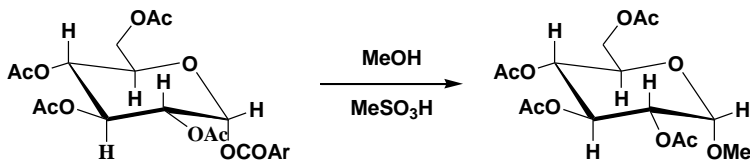
1- نعالج α - غلوكوزيد خماسي خلات α - غلوكوز مع بروم الهيدروجين في حمض الخل الثلجي فيشكل 1- بروم رباعي خلات الغلوكوز



2- يتفاعل 1- بروم رباعي خلات الجلوكوز مع بنزوات الفضة بوجود نتريل الميثان في الميثانول ليعطي بنزوات رباعي خلات الجلوكوز

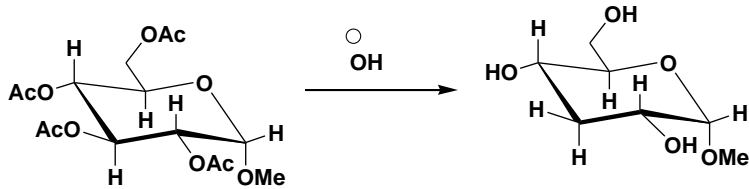


3- وبمعالجة المنتج الأخير بحمض الميزيتويك (MeSO_3H) بحضور الميثانول يتشكل مثيل غلوكوزيد رباعي خلات



4- مرحلة إزالة الخلات بالحلمهة القلوية:

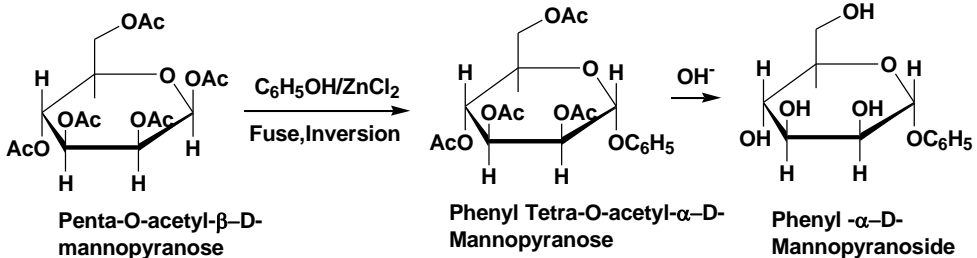
بما أن الزمرة الغليكوزيدية ثابتة تجاه القلوي فإنه يمكن إزالة زمرة الحماية بالحلمهة القلوية فنحصل على الغليكوزيد.



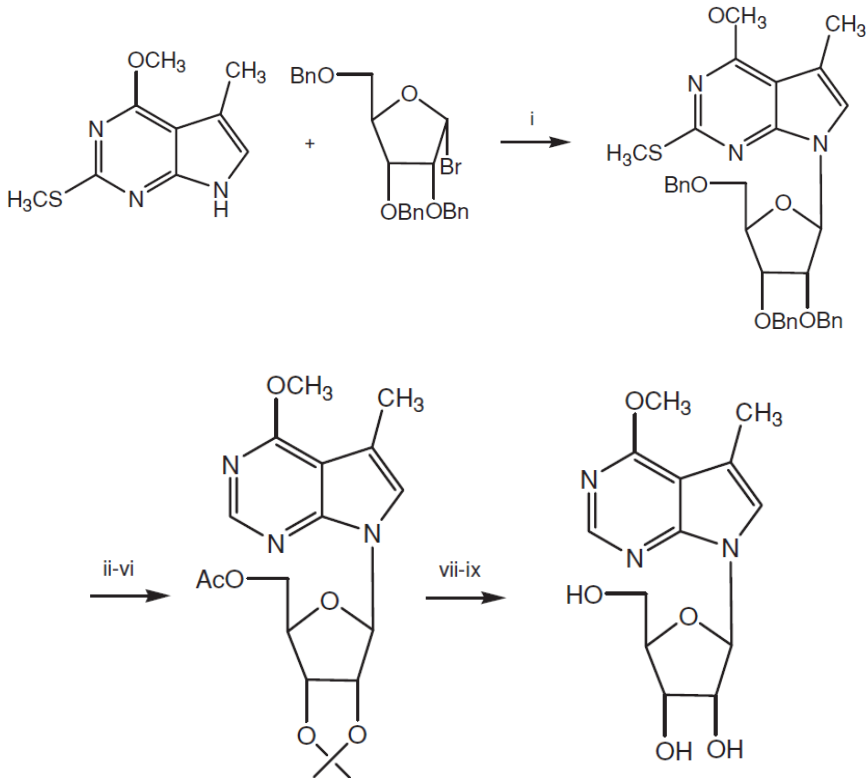
تحضّر α - الغليكوزيدات الفينولية:

تحضّر α - الغليكوزيدات الفينولية: مباشرة بصهر خلات السكاريد مع الفينول بوجود كلور الزنك كحفاز . فمثلاً يحضّر

فينيل - α - D - مانوبيرانوزيد وفق المخطط التالي:

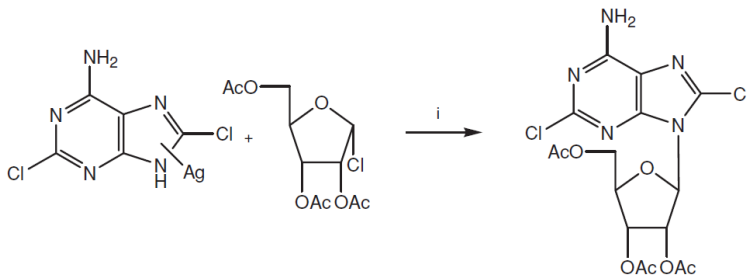


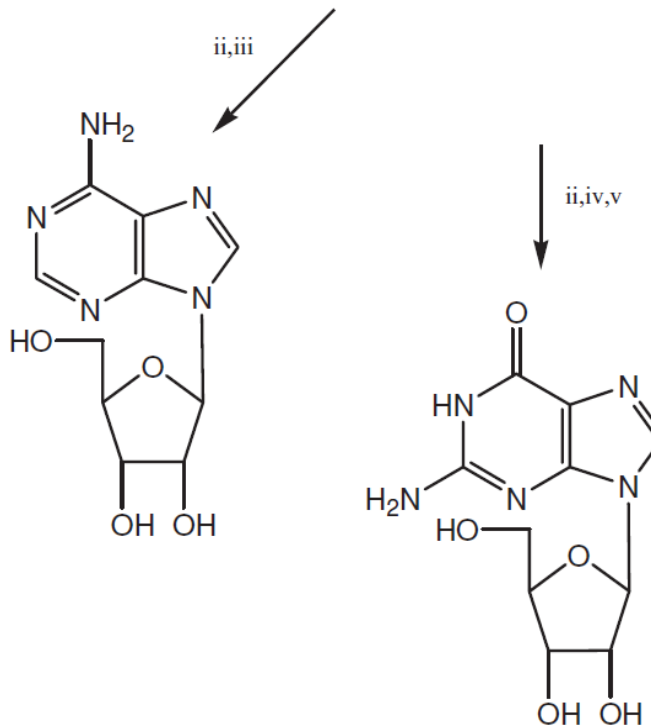
- اصطناع النكليوزيدات



i) NaH/DMF. ii) Ni/EtOH-PhH. iii) HCl/dioxane. iv) H₂, Pd-C. v) a) acetone/p-TsOH. b) Ac₂O/Py. vii) POCl₃. viii) NH₃/MeOH. ix) F₃CCOOH/H₂O.

- اصطناع الغوانوزين والادينوزين:



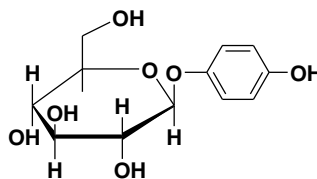


i) xylene. ii) MeONa/MeOH. iii) H₂, Pd-C. iv) HNO₂. v) NH₃.

أمثلة على بعض الغليكوزيدات الطبيعية

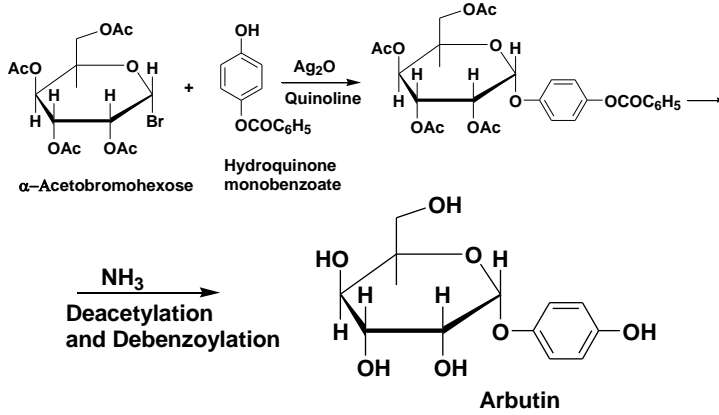
1-الأربوتين Arbutin

الأربوتين مركب عديم اللون، بلوري، درجة انصهاره 187 س°، و هو مر المذاق، و يتمتع بتدوير يساري، و هو متوفر في العديد من النباتات و لا سيما في أوراق نبات البير- بيرى (Bear - berry) .



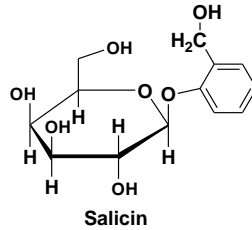
اصطناع الاربوتين:

يتم اصطناعه بمعالجة بروم-2, 3, 4, 6 - رباعي خلات - 5 - أستيل - α - D - غلوكوبيرانوزيل مع أحادي بنزوات هيدروكينون بوجود أكسيد الفضة و الكينولين ثم حلمهة الناتج بمعالجته بالناشادر .



1- الساليسين (Salicin)

الساليسين مركب صلب ، درجة انصهاره 210 س ، فعال ضوئياً، يساري التدوير ،مر المذاق، يوجد في أوراق و قشور أنواع الصفصاف ،وله تطبيقات طبية كمخفض للحرارة ،كما يستعمل في علاج الروماتيزم،و تعزى أهميته الطبية إلى وجود الغول الساليسيلي فيه و الذي يتأكسد معطياً حمض الساليسيليك.



- اصطناع الساليسين:

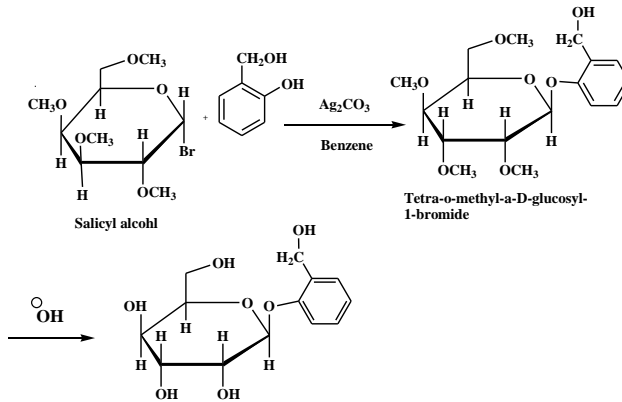
يتم الاصطناع انطلاقاً من الغول الساليسي و الغلوكوز وفق الخطوات التالية:

1- حماية الزمر الهيدروكسيلية في الغلوكوز

2- تحضير بروم الغلوكوز المحمي

3- تفاعل الناتج مع الغول الساليسي.

الاصطناع:



الأخضبة الطبيعية (natural pigments)

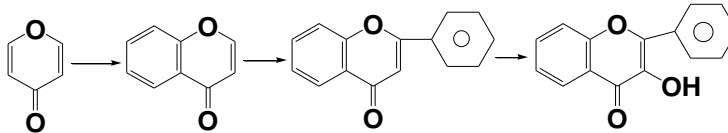
تعريف : الأخضبة الطبيعية: هي عبارة عن ركازات عضوية شديدة التلون ذات منشأ:

- ✓ نباتي و تدعى بالأخضبة النباتية (عندما توجد في النباتات)
- ✓ أو حيواني و تدعى بالأخضبة الحيوانية (عندما توجد في الحيوانات)
- ✓ نباتي وحيواني تتواجد الكاروتينويدات (**Carotenoids**) في النباتات على شكل معلقات غروية لأستراتها، أو على شكل معقدات بروتينية ، في حين أنها توجد في الحيوانات على شكل محاليل في الدهون أو على شكل تناسقات مع البروتينات.

نذكر بعض الاصناف من الأخضبة

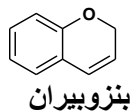
1- الأخضبة البيرونية (Pyrone pigments):

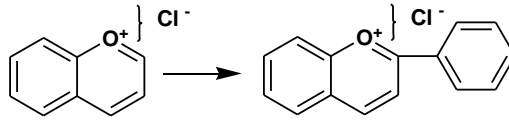
يشكل γ -بيرون الوحدة البنوية لهذه الأخضبة ، وهي توجد على شكل بنزو - γ - بيرون أو فلافون وتتنمي إلى هذه الأخضبة الفلافونات و الفلافونولات.



2- الأخضبة البيرائية (Pyran pigments):

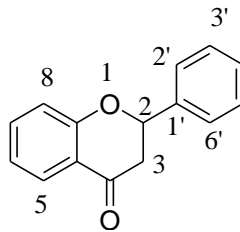
يعد البنزوبيران الوحدة البنوية في هذه الأخضبة. ويوجد على شكل كلور 2- فينيل بنزوبيريلايوم أو كلور الفلافيلنيوم ، وتعد الأنثوسيانينات أمثلة على الأخضبة البيرونية:





الفلافونويدات :

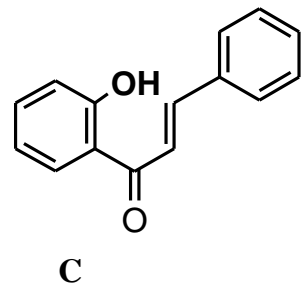
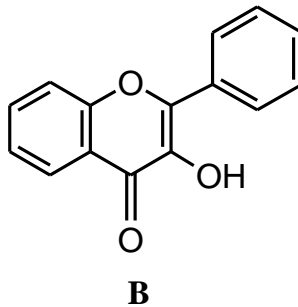
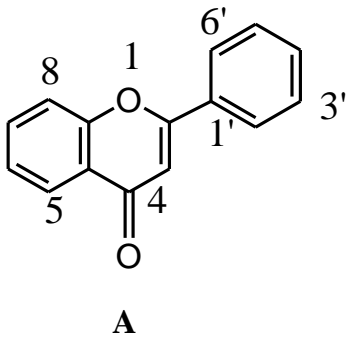
تعتبر الفلافونويدات (سواء أكانت بسيطة أو غليكوزيدية) من الأفضبة النباتية فهي مسؤولة عن ألوان الأزهار و الفاكهة وفي بعض الأحيان عن لون الأوراق. تملك كل الفلافونويدات (أكثر 400) الأصل الحيوي نفسه، وتشتق بنيتها من الهيكل 2- فنيل كرومان:



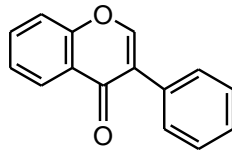
يمكن أن تكون مجموعة في أكثر من عشرة أصناف كيميائية حسب درجة أكسدة نواة البيران المركزية (فلافونونات وفلافونولات ومشتقاتها الديرميةالخ. تنتشر الفلافونويدات بشكل قليل في جنس الغارسينيا مثل المركب الـ eridictyo الذي عزل من (*Garcinia conconraucana*):

تصنيف الفلافونويدات

- 1- الفلافونونات: يمثل المركب A صيغتها العامة
- 2- الفلافونولات: يمثل المركب B الصيغة العامة لها. تتميز بوجود زمرة هيدروكسيل في الموقع 3
- 3- الشالكونات: الصيغة العامة لها المركب C وتنتج من تفكك الحلقة البيرانية

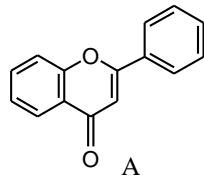


ملاحظة : هناك صنف خاص هو صنف الايزو فلافونويدات:

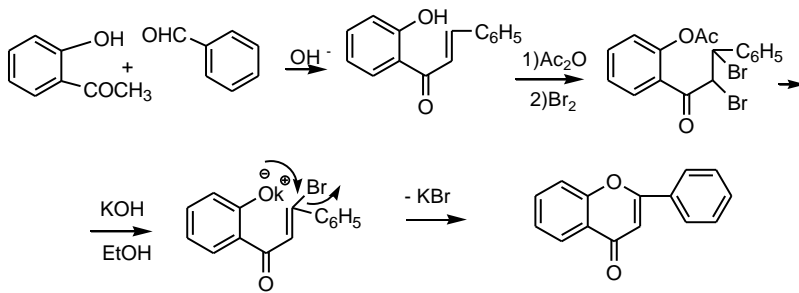


اصطناع الفلافويدات:

ستذكر مثال على اصطناع المركب A:

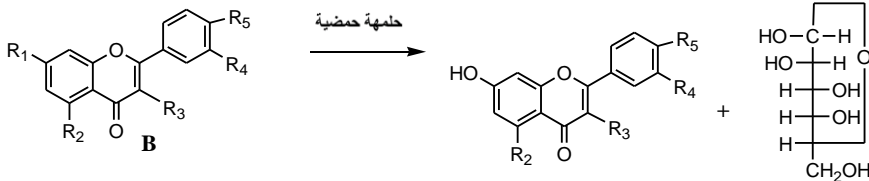


الاصطناع : نطلق من أورثو هيدروكسي الاستوفينون و البنزالدهيد



سؤال دورة :

يتحملة المركب B الذي ينتمي الى الفلافونولات وفق المعادلة التالية (28 درجة)



إذا أعطى المركب B عند ميتلته (O-ميتلة) مشتق 4',3',5,3-رباعي ميتوكسي، وأعطى عند أسيلته (O-أسيلة) مشتق 5,3-ثنائي أسيل و المطلوب :

a) اكتب صيغة المركب B المفصلة بالاعتماد على المعطيات السابقة (مع المناقشة).

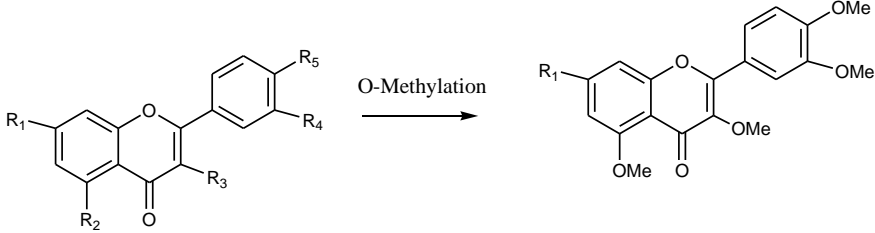
الحل :

لتحديد الصيغة المفصلة: ننتقل من المعلومة الأولى وهي معادلة الحلمهة التي تشير إلى وجود جزئ سكر في الموقع 7 من الفلافونول

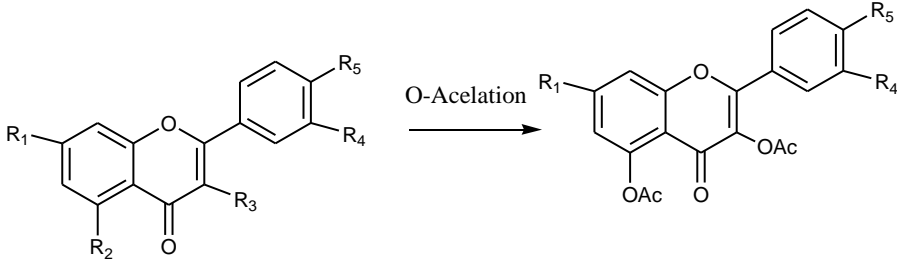
✓ أي أن R_1 هو السكر الظاهر في المعادلة السابقة.

✓ من المعلومة الثانية في نص المسألة يتبين لنا أن المركب **B** يمكن أن يحتوي على خمس زمر متوكسي لظهور

خمس زمر متوكسي بنتيجة الميتلة أي يمكن أن تكون $R_2=R_3=R_4=R_5=OMe$

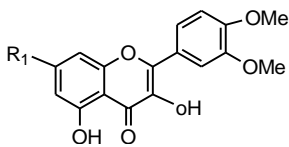


✓ المعلومة الثالثة: تشير عملية الاسيلة الى دخول زمري أسيل في المواقع 3, 5 كما يلي:

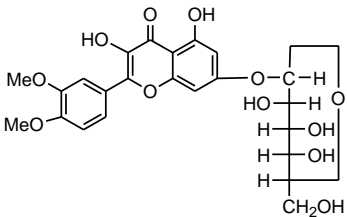


وهذا يعني أن هناك زمري OMe موجودة أصلاً في المركب **B** منعت دخول زمرة الاسيل في الموقعين 3' و 4' وبما أنه في عملية الميتلة ظهرت زمري متيل في هذين الموقعين فهذا يعني أن هاتين الزمريتين موجودتان أصلاً في

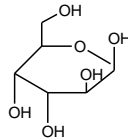
المركب وبالتالي فإن صيغة المركب **B** هي بالشكل التالي:



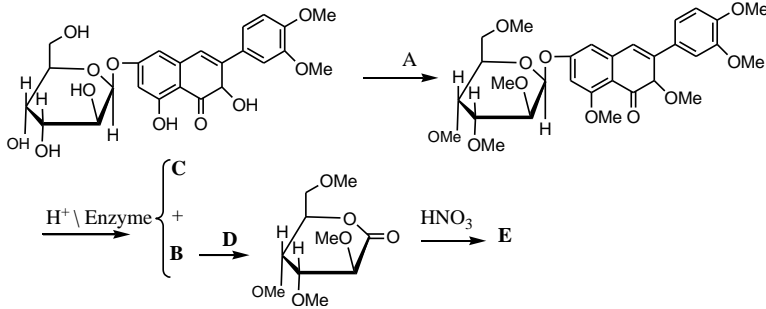
ومنه فإن الصيغة المفصلة للمركب **A** هي:



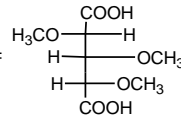
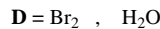
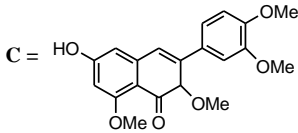
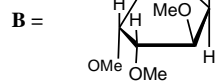
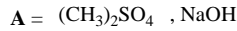
(b) مثل صيغة السكر الناتج عن الحلمهة وفق تمثيل هاورز



(C) كيف يمكنك التعرف على قياس حلقة السكر الناتج عن عملية الحلمهة (مع المعادلات الكيميائية اللازمة)



الحل:



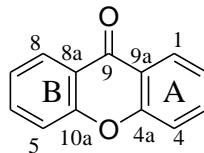
(d) إذا كان $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = \text{H}$ ، اقترح طريقة لاصطناع المركب B انطلاقاً من أورتو هيدروكسي

الاستوفينون و البنزالدهيد

الكزانثونات:

ان أصل هذه التسمية لاتيني فكلمة كزانثوس تعني الأصفر الفاهي، وهي تعبر (الكزانثون 1) عن مجموعة مركبات

تحتوي على الهيكل - ثنائي بنزو- γ - بيرون:



يتم ترقيم الكربونات في الكزانثونات وفقاً للأصل الحبوي لها، فالأرقام 1-4 تعطي لكربونات الحلقة A أما الأرقام 5-

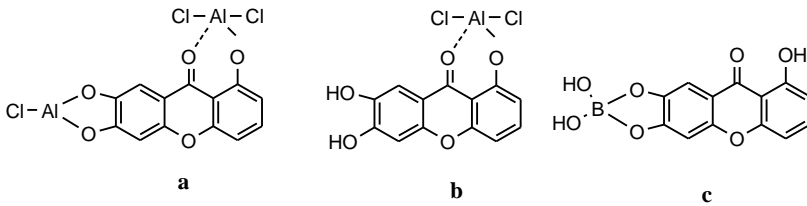
8 فتعطي للحلقة B.

¹ بعض المترجمين اعطوا اسم زانثون لهذه المركبات

عموميات حول التحليل البنيوي للكرانثونات:

تتميز الكرانثونات بظهور 4 قمم مميزة في طيف الأشعة ما فوق البنفسجية : منها ظهور قمة ذات شدة ضعيفة في المجال 335-410 ن م ، مترافقة مع ثلاث عصابات قوية في المجال 230-340 ن م.

يمكن تحديد مواقع الأوكسجين او زمر الهيدروكسيل على هيكل الكرانثونات بإضافة كواشف مختلفة، فمثلاً يمكن أن يشكل اضافة كلور الألمنيوم معقداً مع الكرانثونات التي تملك زمرة هيدروكسيل في الموقعين 1 او 8، تعتبر هذه المعقدات ثابتة في الأوساط الحمضية، ويكون تشكل هذه المعقدات مصحوباً بانزياح بانوكرومي بمقدار 20 ن م وانخفاض في شدة الأمتصاص 300-345 ن م. أما المعقدات المتشكلة مع الكرانثونات المحتوية على اورتو هيدروكسيل هي ايضاً ثابتة أما في الكرانثونات التي تملك أكثر من زمرة هيدروكسيل، تنتشر فقط الزمرة الهيدروكسيلية الأكثر حمضية وذلك بحضور الأسس الضعيفة، فمثلاً تتزاح عصابة الأمتصاص 300-345 بحضور خلات الصوديوم إلى المجال 345-365 ن م في طيف 3-هيدروكسي كرانثونات، بينما لا يبدي طيف 2-هيدروكسي كرانثونات اي تغير في الشروط ذاتها. إن إضافة حمض البورات بحضور خلات الصوديوم يسمح بتحديد زمرتي هيدروكسيلي اورتو.



يسمح طيف ما تحت الأحمر بالتعرف على زمرة الكربونيل بالإشارة التي تظهر عند 1655 سم⁻¹ ويمكن ان تتغير هذه القيمة حسب ارتباط الهيكل الكرانثوني بالأوكسجين في الموقعين 1 أو 8.

تصنيف الكرانثونات:

ان الكرانثونات هي المركبات الأكثر انتشارا في نباتات الجنس غارسينيا ويمكن تصنيفها الى عدة مجموعات حسب عدد مجموعات البرينيل المرتبطة بالهيكل الكرانثوني و درجة الاكسدة :

1- كرانثونات اوكسيجينية

2- كرانثونات اوكسيجينية مؤكلة (برينيلية)

استخلاص الكرانثونات :

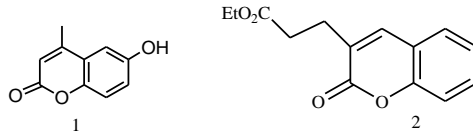
سوف نكتفي بالطريقة العامة لاستخلاص الكرانثونات بالرغم من وجود طرق خاصة معروفة لاستخلاص مركبات معينة منها لن نتطرق لذكرها

1 يتم نقع النبات الحاوي على الكرانثونات في محلات مختلفة متدرجة القطبية .

- فنبداً بحلقي الهكسان ثم نقوم بطرد المذيب فنحصل على خلاصة تحوي على كزانثونات الضعيفة القطبية.
 - ثم ننعق النبات في ثنائي كلور المتان ونطرد المذيب فنحصل على خلاصة تحوي على كزانثونات متوسطة القطبية
 - ثم نقوم بنفس الشيء مع محل من خلات الأثيل فنحصل على خلاصة تحوي على كزانثونات عالية القطبية
- (2) نجزي الخلاصة في كل مرة بطرق الكروماتوغرافيا المختلفة بغية التنقية

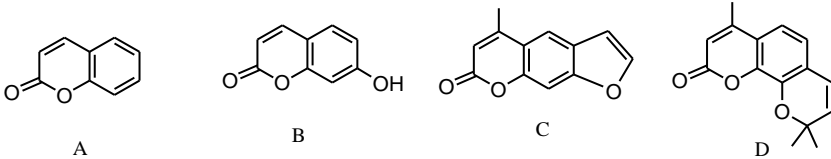
الكومارينات :

تشكل الكومارينات ومشتقاتها طائفة هامة من البنزوبيرونات الموجودة في الطبيعة وهي نوى هيكلية في العديد من المنتجات الطبيعية المعقدة. تنتشر المركبات الطبيعية التي تحوي في بنائها حلقة كومارين في فصائل نباتية مختلفة وتبدي أنواع مختلفة من الفعالية البيولوجية: سمية (خواص مضادة للسرطان)، مضادات الأكسدة، مضادات فطريات، كما أن لمشتقات الكومارين أهمية كبيرة في مجال الاصطناع الكيميائي. والعديد من مشتقاتها تستخدم في مجال التجميل كعطور مثل المركب A وبعضها له تأثير مخدر مثل الكنالويد B



تصنيف الكومارينات : تصنف الكومارينات وفق مايلي :

- أ. كومارينات بسيطة مثل المركب A
- ب. كومارينات هيدركسيلية مثل المركب B،
- ت. كومارينات فورانية مثل المركب C ، تتميز بوجود حلقة فورانية في بنيتها
- ث. كومارينات بيرانية مثل المركب D، تتميز بوجود حلقة بيرانية في بنيتها



استخلاصها :تستخلص بطريقة مشابهة لاستخلاص الكزانثونات بالرغم من وجود طرق خاصة معروفة لاستخلاص مركبات معينة منها لن نتطرق لذكرها ونكتفي بذكر الطريقة العامة:

- 1- يتم نقع النبات الحاوي على الكومارين في محلات مختلفة متدرجة القطبية ,
- فنبداً بحلقي الهكسان ثم نقوم بطرد المذيب فنحصل على خلاصة تحوي على الكومارينات الضعيفة القطبية ,

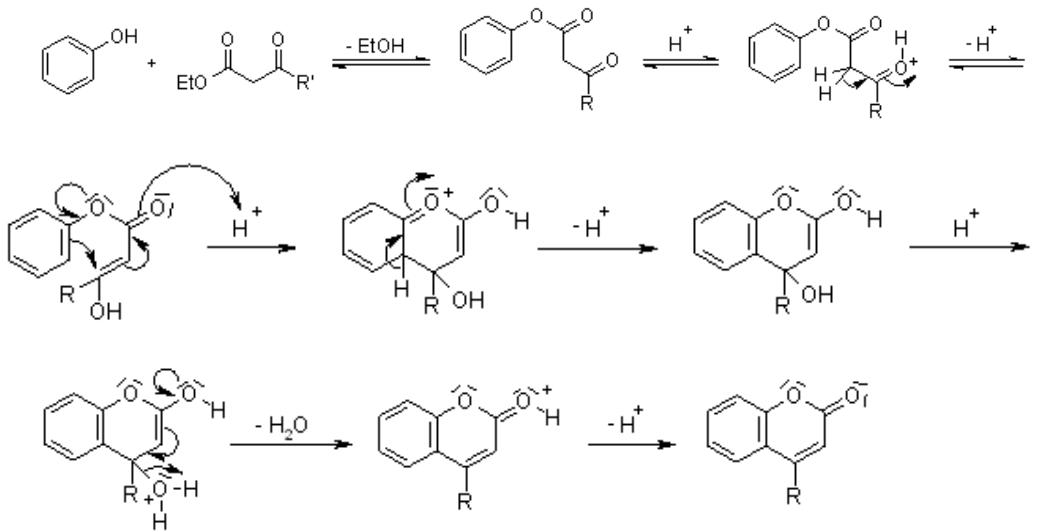
- ثم ننعق النبات في ثنائي كلور الميثان ونطرد المذيب فنحصل على خلاصة تحوي على الكومارينات متوسطة القطبية

- ثم نقوم بنفس الشيء مع محل من خلات الأتيل فنحصل على خلاصة تحوي على الكومارينات عالية القطبية

2- يتم بعد ذلك نجزئ الخلاصة في كل مرة بطرق الكروماتوغرافيا المختلفة بغية التنقية

اصطناع الكومارينات:

1- تفاعل بيكمان Pechmann

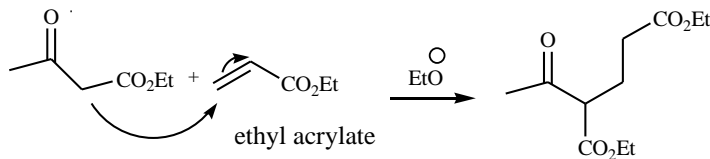


ملاحظة: إذا أردنا اصطناع المركب 1 وفق طريقة بيكمان ننطلق من بارا هيدروكسي الفينول بدلاً من الفينول، وكذلك يجب استبدال الزمرة R بزمرة مثيل.

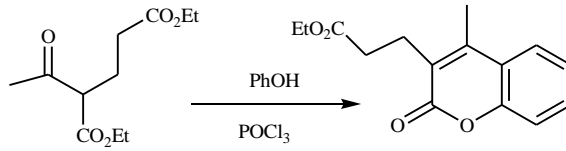
اصطناع الكنالويد:

يصنع انطلاقاً من β - كيتو استر و الفينول وفق ما يلي:

1- يستخدم β - كيتو استر للتفاعل مع اتيل اكريلات لتحضير المركب ثنائي الأستر:

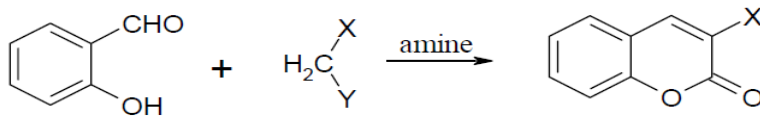


2- ثم يتم التفاعل مع الفينول للحصول على المركب الهدف:



2- تكاثف كنفوناغل (**Knoevenagel condensation**): يتم اصطناع مشتقات الكومارين

من تكاثف البنز الدهيد أو أحد مشتاقاته مع مركبات ميتلينية فعالة (تحتوي على بروتونات زلوقة) بوجود مركبات أمينية كحفاز [16]:

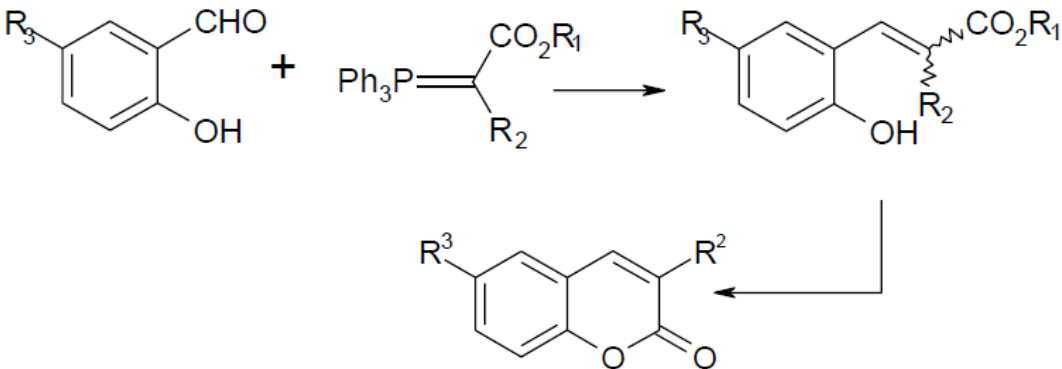


X = CO₂H, CO₂Et, CONH₂, CN

Y = CO₂H, CO₂Et, CN

3- تفاعل فيتنغ **Wittig reaction**:

يتم اصطناع مشتقات الكومارين باستخدام تفاعل تحلق Wittig، وذلك من تكاثف البنزالدهيد أو أحد مشتاقته (مثل 2- هيدروكسي بنز الدهيد) مع (الكوكسي كربونيل ميثيلين) ثلاثي فينيل فوسفوران مثل (ايتوكسي كربونيل ميثيلين) ثلاثي فينيل فوسفورا.



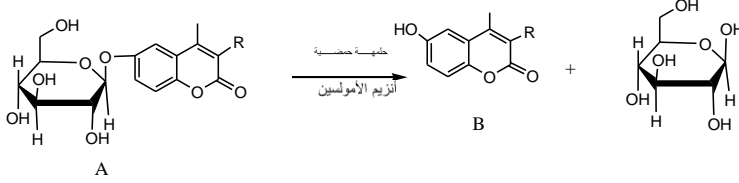
R₁ = CH₃, CH₂CH₃

R₂ = H, CH₃

R₃ = H, Cl, NO₂

سؤال دورة:

يتحلّمه المركب التالي كما يلي:

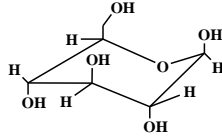


(1) إلى أي صنف من المركبات ينتمي المركب B وما هي الأهمية البيولوجية له عندما يكون R=H.

الحل :

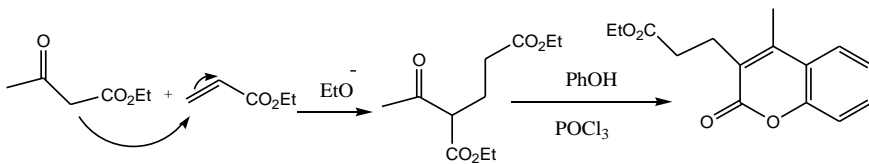
- ينتمي المركب B للكومارينات وأهميته البيولوجية : له تأثير مخدر

(2) مثل صيغة السكر الناتج عن الحلمة وفق تمثيل امتثال الكرسي



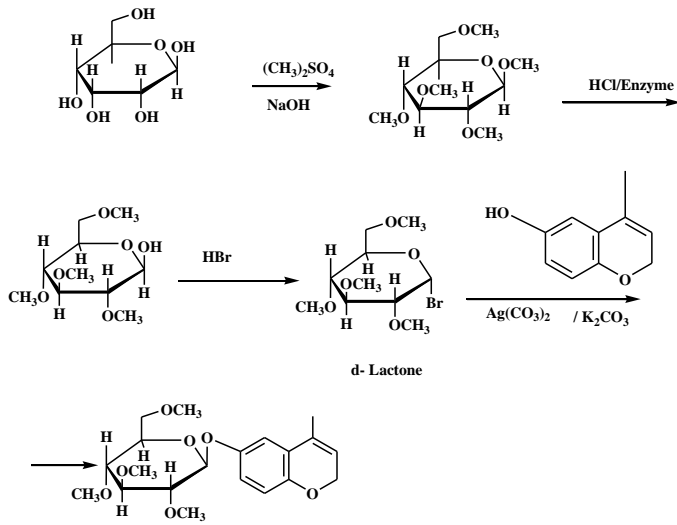
(3) إذا كان R=CH₂CH₂COOEt ، اصطنع المركب B انطلاقاً من بيتا كيتو استر و الفينول

اصطناع المركب B عندما R₁=CH₂CH₂COOEt :



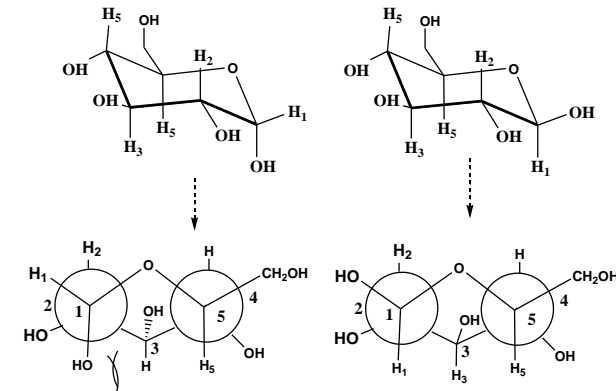
(3) اصطنع المركب A انطلاقاً من الغلوكوز عندما يكون R=H.

- اصطناع المركب A عندما R=H



علل لماذا يكون بيتا غلوكوز اثبت من الفا غلوكوز :

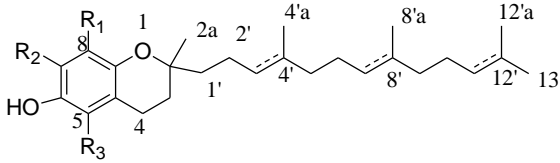
سؤال دورة:



نلاحظ وجود إعاقة فراغية بين H_3 و $(OH)_1$ في المسقط الموافق لـ α - غلوكوز

التوكوترينولات :

يقصد بالوصف فيتامين E كلاً من التوكوفيرولات والتوكوترينولات التي تملك فعالية مضادة للأكسدة مماثلة لـ α - التوكوفيرولات

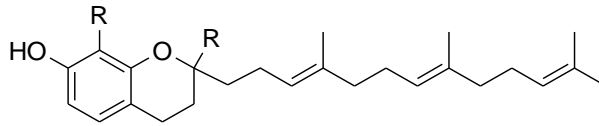


Tocophérol	R1	R2	R3
A	Me	Me	Me
B	Me	H	Me
c	Me	Me	H
d	H	H	M

فالفيتامين E يوافق، في الواقع، 8 مركبات (4) توكوفيرولات و4 توكوترينولات). تنتشر التوكوفيرولات بشكل كبير في زيوت الذرة والصويا

والزيتون. لقد عزلت التوكوترينولات 1 و2 من زيت الزيتون وزيت النخيل وزيت الأرز ومن الشعير وزيت الأركان

Argania

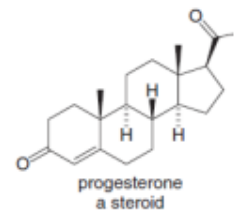
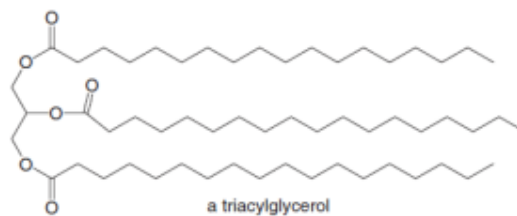
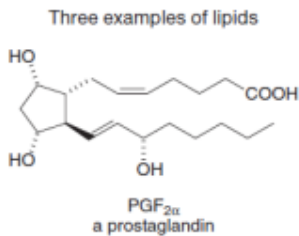


R = H 1

R = CH3 2

- الليبيدات Lipids:

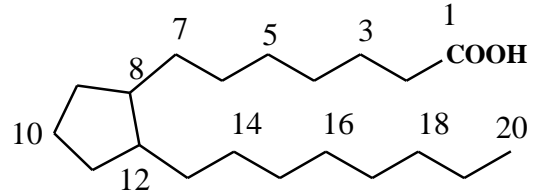
هي مركبات عضوية فريدة لانها تعرف بالاعتماد على خواصها الفيزيائية وليس لوجود زمر وظيفية في بنيتها، تشمل الليبيدات مجموعة كبيرة من المركبات ذات بنى كيميائية متنوعة وتقوم بوظائف متنوعة في الخلية الحية. نبين في الشكل التالي ثلاث أمثلة عن هذه المركبات : البروستاغلاندين و ثلاثي اسيل غليسيرول والبروجيستيرون



All lipids have many C-C and C-H bonds, but there is no one functional group common to all lipids.

البروستاغلاندينات Prostaglandines:

هي حموض عضوية مكونة من 20 ذرة كربون، مشتقة من حمض البروستانويك Acide prostanique .. إنها مركبات طبيعية منشأها حيواني، وقد أطلق عليها هذا الاسم اعتقاداً بوجودها في البروستات، ولكن تبين فيما بعد من وجودها في الاعضاء المختلفة من من الكائنات الحية.



حمض البروستانويك

الاهمية البيولوجية للبروستاغلاندينات :

تملك البروستاغلاندينات وظائف مشابهة للهرمونات ، تقوم بوظائف تقلص أو ارتخاء العضلات، كما تؤثر في تحريض الإجهاض ولما دور في زيادة خفض ضغط الدم وفي مقاومة الالتهابات ولها دور في رفع درجة حرارة الدم لذلك فإن آلية عمل خافضات الحرارة هي في تثبيط عمل البروستاغلاندينات من خلال منع تشكلها. تملك تأثيرات حيوية هامة فهي تساهم في التنظيم والإفراز الهضمي وفي الضغط الشرياني tension arterielle وفي النفس الخلوي muscles respiratoires وفي الالتهابات وفي عمليات دعبية مختلفة

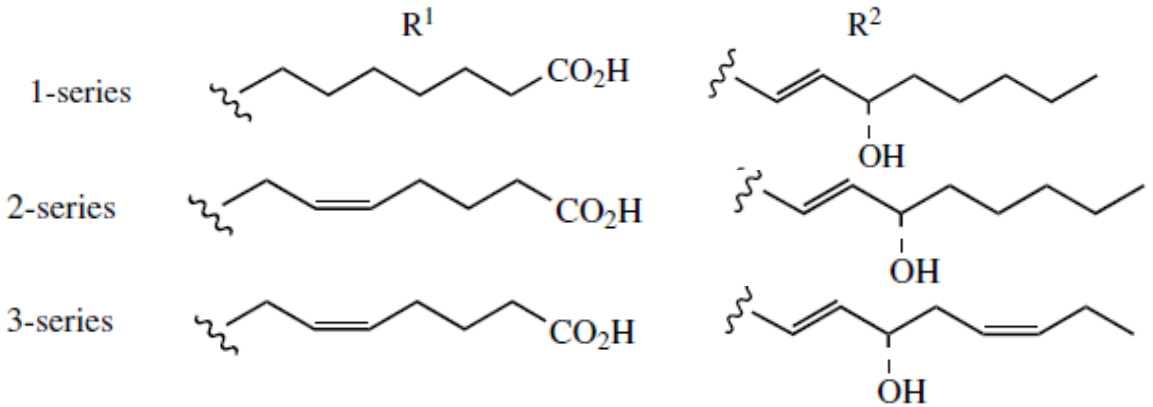
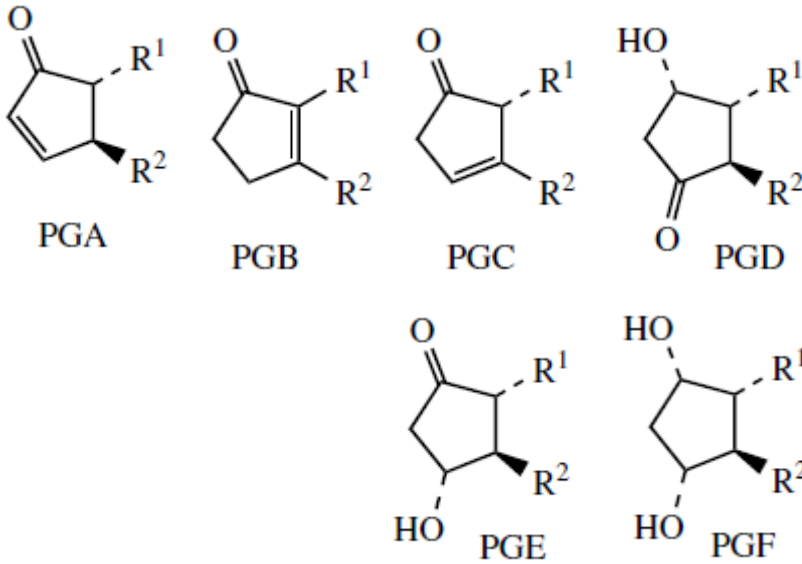
البنية الكيميائية للبروستاغلاندينات:

تتكون البروستاغلاندين Pgs من حلقة البنطانول ومن سلسلتين جانبيتين deux chaîneslatérales أليفاتيتين، تملك إحداها زمرة حمض كربوكسيلي في نهايتها أما السلسلة الثانية فإنها تملك زمرة هيدروكسيل في الموقع 15 ورابطة مزدوجة في الموقع 13 ووجودها تين الزمرتين في هذه السلسلة ضرورية لفعالية هذه المركبات البيولوجية.

تصنيف البروستاغلاندين Classification:

يتم تصنيف البروستاغلاندينات بالاعتماد على اصطناعها الحيوي إلى المجموعات التالية:

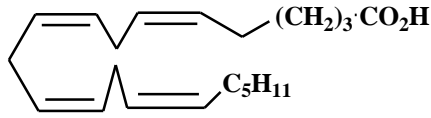
- | | | |
|----|------------|---------------|
| 1- | المجموعة A | 3- المجموعة B |
| 2- | المجموعة C | 4- المجموعة D |
| 3- | المجموعة E | 5- المجموعة F |



تتكون البروستاغلاندينات في البداية في غشاء الخلية

- اللوكوترينينات Leucotriens

اطلق هذا الاسم على مجموعة الحموض الكربوكسيلية غير المشبعة والمكونة من 20 ذرة كربون وكان أول من اكتشفها ساموليسن Samuelsson. ويرمز لها بالاحرف LTs. وهي مشتقات لحمض الاراشيدونيك Arachidonic acid (حمض الايكوزاترونيك Eicosateronic acid)



Arachidonic acid

لقد تم اكتشافها في leucocyte لأول مرة وتم تحديده كمركب ثلاثي أئين ،يتم تسمية هذه المركبات بإعطائها أحرف من A إلى E. ويرمز لها بالاحرف LTs.