المنتجات الطبيعية النباتية

(الكيمياء – الإستخلاص والتنقية – التعرف– الاستخدام)

Plant Natural Products

(Chemistry-Extraction and Purification-Structure Determination-Use)

الأستاذ الدكتور/ سمير عبد العظيم محمد عبدالجليل

أستاذ كيمياء وسمية المبيدات

كيميائى المنتجات الطبيعية

كلية الزراعة

جامعة الأسكندرية

تمهيد Preface

تنتج النباتات عدداً ضخماً من المركبات الطبيعية والتى تسمى المنتجات الثانوية، ولهذه المركبات أهمية كبيرة لتفاعل النباتات مع البيئة المحيطة بها، حيث أنها تحمى النباتات من المهاجمة بأكلات الأعشاب والكائنات الحية الدقيقة الممرضة للنبات، كما أنها تعمل على جذب الحشرات التى تساعد على تلقيح النبات ونشر بذور النباتات فى الأماكن المختلفة، كما لهذه المركبات دور فى منافسة النباتات الأخرى فى النمو وجعل بعض النباتات سائدة ومنشرة فى بعض المناطق دون الأخرى.

على مر العصور استخدم الإنسان المنتجات الطبيعية النباتية كمصدر للأدوية وكمواد مكسبة للطعموم والنكهات فى الأطعمة والمشروبات وفى صناعة العطور، وكذلك فى عمليات خفظ الأطعمة ومكافحة الأفات الطبية والرزاعية، هذا إلى جانب العديد من الاستخدامات الأخرى.

فى السنوات الأخيرة حدث تقدم سريع فى فهم عمليات التخليق الحيوى للمركبات الطبيعية ومعرفة دور ووظيفة هذه المركبات داخل النبات وخارجه، كما حدث تقدم فى مجالات الكيمياء والكروماتوجرافى والأجهزة الطيفية أو الأسبكتروسكوبى والبيولوجى وعلم بيئة النبات وعلم المحاصيل والعلوم المتعلقة بصحة الإنسان، التطور فى هذه العلوم وغيرها كان له كبير الأثر على تقدم علوم كيمياء المنتجات الطبيعية وهذا أدى إلى عزل والتعرف على ألأف المركبات الجديدة ، وأضاف لها استخدامات جديدة ومتعددة ومتنوعة.

هناك العديد من الأسباب التى دعتنى إلى إعداد هذا الكتاب ، ومنها على سبيل المثال أن هناك نقص فى المعلومات المتعلقة بكيمياء المنتجات

الطبيعية النباتية وسوء استخدام من الناحية الطبية، كما أن العديد من الشعوب حول العالم يثقون ويستخدمون المنتجات النباتية فى الوقاية من الأمراض ومع ذلك لا يعرفون مدى خطورة الاستخدام غير المدروس لهذه المنتجات والأثار الجانبية لاستخدامها، وأيضا العديد من النباتات ذات الأهمية الطبية تعطى مصدر جديد للأدوية والمبيدات ، وكما أن العديد من الأدوية والمبيدات التى تستخدم حالياً أصلها مستخرج من النبات، كما أن النباتات مصدر للسموم والأدوية والمخدرات لذا فهى ذات أهمية كبيرة لحياة الإنسان من الناحية الصحية والناحية الإجتماعية، النبات عادة ما يلهم الكيميائين والبيولوجيين ويعطيهم معلومات هامة عن كيفية تخليق وتكسير المركبات الكيميائية والإستفادة منها لصالحه.

هذا الكتاب تم إعداده ليقدم للقارىء معلومات متكاملة حول المواضيع العديدة المتعلقة بكيمياء المنتجات الطبيعية النباتية، وتنقسم محتويات هذا الكتاب إلى تسعة أبواب، يشمل الباب الأول على مقدمة عامة عن المنتجات الطبيعية النباتية وبعض المصطلحات الهامة فى هذا المجال ولماذا تنتج النباتات المركبات الثانوية وأمثلة لبعض المركبات الطبيعية النباتية التى لها استخدامات طبية وفى مكافحة الأفات. الباب الثانى يستعرض طرق ونظريات ودورات تخليق الأقسام المختلفة للمركبات الطبيعية داخل النبات. والأبواب من الثالث إلى السادس تغطى كيمياء وأقسام ووظيفة المركبات الطبيعية الرئيسية وهى التربينات والقلويدات والبوليكيتيدات والفينايل بروبانيدات. الباب السابع يعرض طرق إختيار النباتات للبحث عن مركبات جديدة واعدة وطرق إعداد العينات النباتية للإستخلاص وطرق الإستخلاص المختلفة للعينات النباتية. أما الباب الثامن فيتناول طرق الفصل الكروماتوجرافى التقليدية والحديثة المستخدمة فى عزل وتنقية المركبات الطبيعية النباتية. والباب التاسع والأخير فيستعرض أهم الأجهزة الطيفية المستخدمة فى التعرف على التركيب الكيميائى للمركبات

الطبيعية الجديدة وكيفية الإستفادة من المعلومات المتحصل عليها من الأجهزة فى معرفة التركيب الكيميائى والشكل الفراغى للمركبات الطبيعية الجديدة.

ولقد حاولت جاهداً أن يكون هذا الكتاب شاملاً ومحتوياً على أحدث ما توصلت له الأبحاث العلمية فى هذا المجال حتى يمكن استخدام الكتاب للطلاب فى مرحلة التعليم الجامعى، كما يمكن استخدامه كمرجع للباحثين وطلاب الدراسات العليا فى مجال كيمياء المنتجات الطبيعية وتطبيقاتها المختلفة فى مجالات الغذاء والأدوية والمبيدات وغيرها.

وأخيراً فإنى آمل من الله تعالى أن أكون قد وفقت فى إعداد هذا الكتاب بالشكل المناسب الذى يستفيد منه القارىء وأن يسهم فى إثراء المكتبة العربية فى هذا المجال الهام من العلوم، كما أننى أحمد الله العلى القدير على أن أعاننى على إعداد هذا الكتاب.

سمير عبد العظيم محمد عبد الجليل

المحتويات

تمهيد..... ٣

الباب الأول: مقدمة عامة عن المنتجات الطبيعية النباتية..... ١٧

١. مقدمة ١٧

٢. بعض المصطلحات الهامة فى مجال كيمياء
المنتجات الطبيعية النباتية.....١٩

٣. لماذا تنتج النباتات المركبات الثانوية.....٢٢

٤. الفروق بين المركبات الطبيعية والمركبات المحضرة معملياً.....٢٥

٥. فرص الحصول على مركبات طبيعية جديدة
فعالة فى مجال العقاقير.....٢٦

٦. المركبات الطبيعية المعزولة من النبات والمستخدمة كعقاقير.....٣٠

٧. المركبات المعدلة أو المخلقة معملياً المعتمدة
على المركبات النباتية الطبيعية.....٣١

٨. إتجاهات البحث العلمى فى المركبات النباتية الطبيعي..... ٣٣

٩. دور التكنولوجيا الحيوية فى إنتاج العقاقير
أو المركبات الفعالة بيولوجياً.....٣٨

المراجع.....٤١

الباب الثانى: التخليق الحيوى للمنتجات الطبيعية النباتية.....٤٧

١. مقدمة.....٤٧

٢. تخليق المركبات الطبيعية داخل النبات.....٤٩

٣. التخليق الحيوى لمركبات الفينايل بروبانويدات.....٥١

٤. تخليق القلويدات.....٥٣
أ. القلويدات المشتقة من الحمض الأمينى الأرونيثين.....٥٥
ب. القلويدات المشتقة من الحمض الأمينى الليسين.....٥٧
جـ. القلويدات المشتقة من الحمضين الأمينين
الفينايل الأنين والتيروسين.....٥٨
ء. القلويدات المشتقة من الحمض الأميني التربتوفان..... 60
٥. تخليق التربينات.....٦٢
٦. تخليق البوليكيتيدات..... ٦٥
المراجع.....٦٧

الباب الثالث: التربينات Terpenoids.....٧١
١. مقدمة.....٧١
٢. أهمية التربينات للنبات والكائنات الحية الأخرى.....٧٤
٣. الهيميتربينات Hemiterpenes.....٨٠
٤. المونوتربينات Monoterpenes.....٨٣
الإريدويدات Iridoids.....٨٩
٥. السسكيوتربينات Sesquiterpenes.....٩١
السسكيوتربينات اللاكتونية
Sesquiterpene lactones.....٩٩
٦. الدايتربينات أو التربينات الثنائية Diterpenes.....١٠٣
٧. الترايتربينات أو التربينات الثلاثية Triterpenes.....١١٢
أ. الستيرولات النباتية Phytosterols ١١٩
ب. الصابونينات Saponins.....١٢٢
جـ. الجليكوسيدات القلبية Cardiac glycosides.....١٢٧

٨. التتراتربينات (التربينات الرباعية) Tetraterpenes.....١٣١
المراجع.....١٣٤

الباب الرابع: القلويدات Alkaloids.....١٤٣
١ مقدمة.....١٤٣
٢. تعريف القلويدات Definition of alkaloids.....١٤٤
٣. تقسيم القلويدات.....١٤٧
أ. القلويدات التقليدية True alkaloids.....١٤٨
ب. القلويدات غير التقليدية Protoalkaloids.....١٤٨
جـ. القلويدات الكاذبة Pseudoalkaloids.....١٤٩
٤. تواجد وتوزيع القلويدات فى النبات.....١٤٩
٥. وظائف القلويدات فى النبات.....١٥١
٦. تأثير القلويدات على الإنسان.....١٥١
٧. تسمية القلويدات..... ١٥٢
٨. الخصائص العامة للقلويدات.....١٥٩
٩. أقسام القلويدات الهامة.....١٦١
أ. قلويدات التروبان Tropane alkaloids.....١٦١
ب. قلويدات البيروليزيدين Pyrrolizidine alkaloids.....١٦٦
جـ. قلويدات البيورين Purine alkaloids.....١٧٢
ء. قلويدات الأيزوكينولين Isoquinoline alkaloids ١٧٨
أولاً: قلويدات Benzylisoquinoline.....١٧٨
ثانياً: Ipecac alkaloids.....١٨٣
هـ. قلويدات الأندول التربينية
Terpenoid indole alkaloids.....١٨٤

و. قلويدات البيريدين Pyridine alkaloids.....٢٠١
ز. قلويدات الببريدين Piperidine alkaloids.....٢٠٥
حـ. القلويدات الإستيرويدية Steroidal alkaloids.....٢٠٦
ط. قلويدات الإميدازول Imidazole alkaloids ٢١١
ى. قلويدات الكينوليزيدين Quinolizidine alkaloids ٢١٤
ك. القلويدات المشتقة من الفينايل ألانين.....٢١٦
المراجع.....٢٢١

الباب الخامس: البوليكيتيدات Polyketides.....٢٢٩
١. مقدمة.....٢٢٩
٢. النافثوكينون Naphthoquinones.....٢٣٠
٣. الأنثراكينون Anthraquinones.....٢٣٤
٤. الفلافونيدات Flavonoids.....٢٤٣
أ٠ الفلافونيدات Flavonoids.....٢٤٥
ب. الأيزوفلافونيدات Isoflavoniods.....٢٤٥
جـ٠ النيوفلافونيدات Neoflavonoids.....٢٤٦
ء. الأستروجينات النباتية Phyto-oestrogens.....٢٥٣
٥. الستيلبينات Stilbenes.....٢٥٥
٦٠ الستيريلبيرونيات Styrylpyrones.....٢٥٨
٧٠ الكوركيوميندات Curcuminoids.....٢٦٠
٨. البوليكيتيدات التى تحتوى هيكل تربينى
Polyketides with terpenoid building blocks.....٢٦٢
٩٠ القلويدات البوليكيتيدية Polyketide alkaloids.....٢٦٦
المراجع.....٢٧٠

الباب السادس: الفينايل بروبانيدات Phenylpropanoids.....٢٧٧
٠١ مقدمة.....٢٧٧
٠٢. اللجنانات Lignans.....٢٧٨
٠٣ اللجنينات Lignins.....٢٨١
٠٤ الفينايل بروبينات Phenylpropenes.....٢٨٣
٠٥ البينزينويدات Benzenoids.....٢٨٦
٠٦ الكيومارينات Coumarins.....٢٨٨
المراجع.....٢٩٦

الباب السابع: إستخلاص العينات النباتية.....٣٠١
٠١ مقدمة.....٣٠١
٠٢ إختيار النبات أو العينة النباتية Plant selection.....٣٠٢
٠٣ تجميع والتعرف على العينات النباتية.....٣٠٣
٠٤ تجفيف وطحن العينات النباتية Drying and grinding.....٣٠٤
٠٥ الإستخلاص Extraction.....٣٠٦
أ. النقع مع المذيب Maceration.....٣٠٨
ب. الإستخلاص بمساعدة الموجات فوق الصوت
Ultrasound-assisted solvent extraction.....309
جـ. الترشيح Percolation.....٣١٠
ء. الإستخلاص بجهاز سوكسلت Soxhlet extraction.....٣١٢
هـ. الإستخلاص تحت ضغط عالى
Pressurized solvent extraction.....٣١٣
و. الإستخلاص تحت المكثف الراجع
Extraction under reflux.....٣١٥

ز. الإستخلاص بالتقطير Distillation.....٣١٧
حـ. الإستخلاص بالسائل فوق الحرج
Supercritical fluid extraction (SCF).....٣١٩
٦. بعض الملاحظات العملية فى إستخلاص العينات النباتية.....٣٢١
٧. بعض الطرق العامة لإستخلاص بعض
أقسام المركبات الطبيعية.....٣٢٢
٨. الكشف عن مجاميع المركبات الطبيعية
فى المستخلصات باستخدام الجواهر الكاشفة.....٣٢٤
أ. القلويدات.....٣٢٥
ب. السيسكيوتربينات اللاكتونية والجليكوسيدات القلبية.....٣٢٦
جـ. الفلافونويدات Flavonoids.....٣٢٨
ء. البولي فينولات Polyphenols.....٣٢٩
هـ. الستيرولات Sterols.....٣٣٠
و. الصابونينات Saponins.....٣٣١
المراجع.....٣٣٢

الباب الثامن: عزل وتنقية المركبات الطبيعية النباتية.....٣٣٧
٠١ مقدمة.....٣٣٧
٠٢ كروماتوجرافى الطبقة الرقيقة (السطحى)
Planer chromatography.....٣٤١
أ٠ كروماتوجرافى شرائح الطبقة الرقيقة التقليدية
Preparative thin-layer chromatography.....٣٤١

ب٠ كروماتوجرافى الطبقة الرقيقة ذو الطرد المركزى
Centrifugal Thin Layer Chromatography
(CTLC) ٣٤٣
جـ٠ كروماتوجرافى الطبقة الرقيقة ذو الضغط العالى
Over Pressure Thin Layer
Chromatography (OPTLC).....٣٤٥
٠٣ الأعمدة الكروماتوجرافية
Column Chromatography (CC).....٣٤٦
أ٠ العمود الكروماتوجرافى المفتوح أو التقليدى
Open Column Chromatography.....٣٤٦
ب٠ عمود الفلاش الكروماتوجرافى
Flash Chromatography (FC).....٣٤٨
جـ٠ عمود الكروماتوجرافى السائل تحت تفريغ
Vacuum Liquid Chromatography (VLC).....٣٤٩
٠٤ كروماتوجرافى السائل منخفض الضغط
Low Pressure Liquid
Chromatography (LPLC).....٣٥١
٠٥ كروماتوجرافى السائل متوسط الضغط
Medium Pressure Liquid
Chromatography (MPLC).....٣٥١
٠٦ كروماتوجرافى السائل عالى الضغط
High Pressure Liquid
Chromatography (HPLC).....٣٥٢

أ. كروماتوجرافى السائل عالى الضغط من نوع Semi–preparative.....٣٥٣

ب· كروماتوجرافى السائل عالى الضغط من نوع Preparative HPLC.....٣٥٤

٠٧ كروماتوجرافى تيار السائل المستمر

Countercurrent chromatography (CCC).....٣٥٥

أ· كروماتوجرافى تيار القطرات السائل Droplet countercurrent chromatography (DCCC).....٣٥٦

ب· كروماتوجرافى التوزيع السائل ذو الطرد المركزى.....٣٥٧

١. أجهزة اللفائف الدوراة Rotating coil instruments.....٣٥٨

٢. أجهزة الخراطيش الدوراة Cartridge instruments.....٣٥٩

٨. تكامل طرق الفصل الكروماتوجرافى.....٣٦٠

المراجع.....٣٦٦

الباب التاسع: تقدير التركيب الكيميائى للمركبات الطبيعية النباتية الجديدة.....٣٧١

١. مقدمة.....٣٧١

٢. جهاز الرنين النووى المغناطيسى Nuclear Magnetic Resonance (NMR).....٣٧٢

أولاً: الرنين النووى المغناطيسى لذرة الهيدروجين ^{1}H NMR....٣٧٤

أ· الإنتقال الكيميائى (δ) Chemical shift.....٣٧٥

ب· الإنتقال الكيميائى للبروتونات المتكافئة وغير المتكافئة
Chemical shift for equivalent
٣٧٩.....and non–equivalent protons
جـ· مساحة الإشارة (شدة الإشارة النسبية)
٣٨٣.....Signal Areas (Integration)
ء· إزدواج الحركات المغزلية للذرات
المجاورة أو إزدواج الإشارة
٣٨٤.....Signal splitting or Spin–spin coupling
١. أنواع الإزدواج Types of Coupling.....٣٨٦
٢. ثابت الإزدواج (*J*) Coupling constant.....٣٨٨
ثانياً: الرنين النووى المغناطيسى لذرة الكربون ^{13}C NMR.....٣٨٨
ثالثاً: القياسات المختلفة لأطياف الرنين النووى المغناطيسى
NMR techniques or measurements
٣٩٠..... or spectra
أ. طيف الرنين النووى المغناطيسى لذرة الهيدروجين العادى
٣٩٣.....^{1}H NMR spectrum
ب. طيف الرنين النووى المغناطيسى لذرة الكربون العادى
٣٩٤.....^{13}C NMR spectrum
جـ. طيف الرنين النووى المغناطيسى
للهيدروجين ثنائى الإتجاه أو الكوزى
$^{1}H–^{1}H$ shift correlated spectroscopy
٣٩٤ ..... (COSY spectrum)

ء. طيف الرنين النووى المغناطيسى للهيدروجين
ثنائى الإتجاه أو النويزى
Nuclear overhauser enhanced
spectroscopy ($^1H,^1H$ NOESY).....٣٩٥
هـ. طيف الرنين النووى المغناطيسى لذرة الكربون (الديبت)
Distortionless enhancement by
polarization transfer (DPET).....٣٩٥
و. طيف الرنين المختلط الذى يربط بين
البروتون والكربون المتصلين
Heteronuclear multiple quantum
coherence (HMQC.....٤٠٠
ز. طيف الرنين المختلط بين البروتون
والكربون طويل المدى
Heteronuclear multiple bond
connectivity (HMBC).....٤٠١
٣. جهاز مطياف الكتلة Mass Spectroscopy (MS).....٤٠٣
٤. جهاز قياس الأشعة تحت الحمراء
Infrared Spectrophotometer.....٤٠٤
٥. جهاز قياس الأشعة فوق البنفسجية والأشعة المرئية
Ultraviolet (UV)/Visible Light (Vis)
Spectrophotometer.....٤١٢
المراجع.....٤١٥