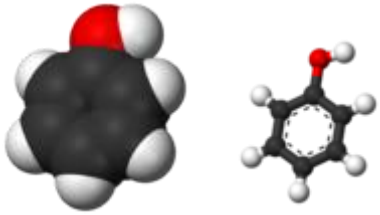
الفينول *Phenol*

هو مركب صلب بلوري عديم اللون ذو رائحة نفاذه ، وغالبًا ما يشار إليها برائحة المستشفيات .

صيغته الكيميائية هو C_6H_5OH. وبنيته عبارة عن زمرة الهيدروكسيل مرتبطة بحلقة فينيل، وبالتالي فهو مركب عطري.



الخـــواص

الفينول محدود الذوبان في الماء (٨.٣ غ/١٠٠مل). وهو حامضي بعض الشيء. ولجزيء الفينول ميل ضعيف لفقد أيون H^+ من زمرة الهيدروكسيل، معطيًا *الفينوكسيد* العالية الذوبان في الماء. $C_6H_5O^-$ بالمقارنة مع *الكحول الأليفاتي*، يظهر الفينول حموضة أعلى من الكحول بكثير، بل ويتفاعل مع محلول *NaOH* ليفقد H^+، في حين أن الكحول الأليفاتي لا يتفاعل.

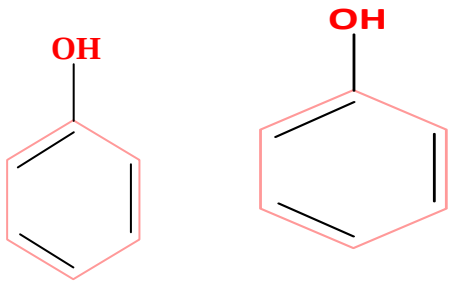
صيغة جزيئية	C6H5OH
الكتلة المولية	94.11 g/mol
المظهر	بلورات صلبة بيضاء
الكثافة	1.07 g/cm^3
نقطة الانصهار	40.5 °C
نقطة الغليان	181.7 °C
الذوبانية في الماء	8.3 g in 100ml
حموضة (pK_a)	9.95

* المركبات الفينولية *Phenolic Compounds*

بدأ تاريخ المركبات الفينولية المستخلصة من النباتات في مجال الصناعة أولاً ومن الأصناف الأكثر شهرة لهذه المركبات هي التانينات والتي استعملت منذ القدم في دباغة الجلود وصناعة الحبر، وكذلك تدخل بعض المركبات الفينولية في صناعة البلاستك والمواد الملونة وتعرف المركبات الفينولية على أنها مركبات فعالة ذات أوزانٍ جزيئية منخفضة حاوية على حلقة أروماتية تحمل واحداً أو أكثر من مجاميع الهيدروكسيل وتؤدي المركبات الفينولية دوراً مهماً في نمو وتكاثر النباتات فضلاً عن أنها تحميها من الإصابة بالأمراض والحشرات وبالتالي تعد عوامل مقاومة طبيعية للنباتات، إذ تجعل جدران الخلايا غير منفذة للماء والغازات، و أنها تكون مسؤولة عن أعطاء صفة الصلابة للنباتات .

تكون اغلب الفينولات ذائبة في الماء وهي توجد مرتبطة مع السكر على هيئة كلايكوسيدات وتنشأ في جدران الخلايا، أن لموقع وعدد مجاميع الهيدروكسيل في الفينولات علاقة مع الفعالية المضادة لهذه المركبات تجاه الأحياء المجهرية والفعالية المضادة للأكسدة.

تتواجد المركبات الفينولية بالطبيعة على هيئة فلافونيدات، حوامض فينولية، تانينات ستلبينات، اللكنينات .



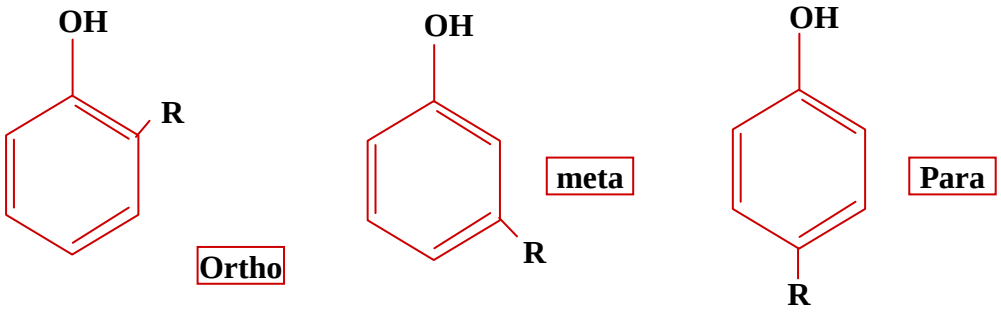
تركيب الفينول

* تصنيف المركبات الفينولية *Classification of phenolic compounds*

- الفينولات والأحماض الفينولية Phenols and phenolic acid

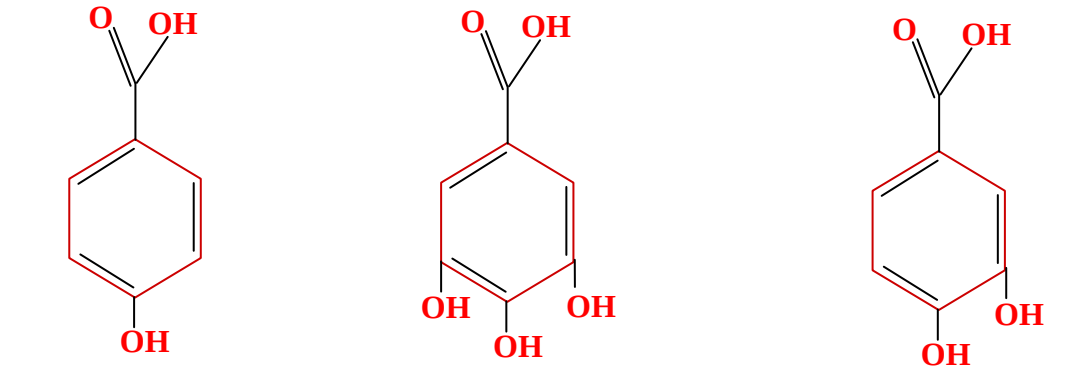
الفينولات البسيطة هي المركبات التي تحتوي على مجموعة هيدروكسيلية متصلة بذرة الكاربون يستبدل فيها موقع مجموعة (R) على حلقة البنزين لينتج عنها Para أو Meta أو Ortho وفي هذه الحالة تكون

المجموعة الفعالة هي المجموعة الهيدروكسيلية



الفينولات البسيطة

ينتج عن التحلل الحامضي للأنسجة النباتية العديد من الفينولات الحامضية الذائبة في الايثر و المتجمعة مع اللكنين وهي غير ذائبة في الكحول، أو تكون ذائبة في الكحول ومرتبطة كاكلايكوسيدات بسيطة (Price *et al.*,1997) ومن الأمثلة على هذه الحوامض هي P-hydroxybenzoic acid و Gallic acid و Protocatechuic acid .



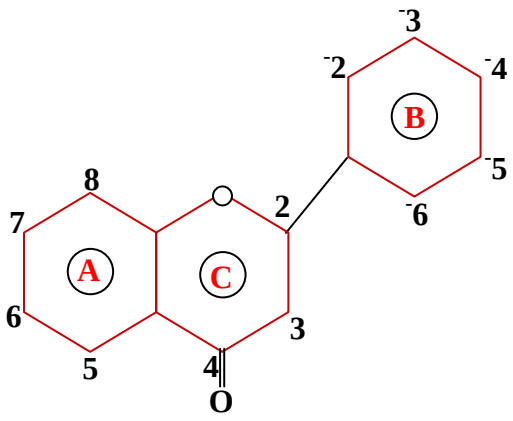
تركيب أنواع من الحوامض الفينولية

* الفلافونيدات *Flavonoids*

التركيب الأساسي للفلافونيدات هو عبارة عن نواة الفلافون Flavon المحتوية على ١٥ ذرة كاربون مرتبطة في ثلاث حلقات ($C_6 – C_3 – C_6$) يطلق عليها (A – B– C) ذات مجاميع هيدروكسيل متعددة، وأن الاختلاف بين أنواع الفلافونيدات يعود إلى اختلاف تركيب الحلقة الوسطى C غير المتماثلة Hetrocycle من

حيث أكسدتها وإشباعها، في حين إن التباين بين النوع الواحد ناتج عن نمط استبدال وإعادة ترتيب Rearrangement الحلقتين B و A .

الفلافونيدات عبارة عن صبغات ذائبة في الماء وتوجد بالنباتات على شكل متأصرة مع السكر ككلايكوسايد وهي واسعة الانتشار في الطبيعة إذ تتواجد في جميع النباتات تقريباً فهي توجد في الأزهار والأوراق والأغصان والجذور والثمار، كما تسهم في أعطاء النكهة والطعم واللون الجذاب لكثير من الفواكه والخضروات أما التركيب العام للفلافونيدات، فيوضحه الشكل أدناه .

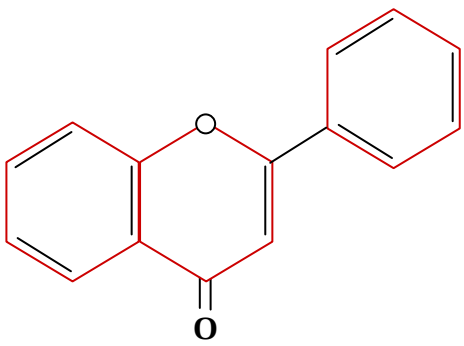


تركيب الفلافونيدات

وتصنف الفلافونيدات إلى خمسة مجاميع رئيسة هي:

١- الفلافونات *Flavones*

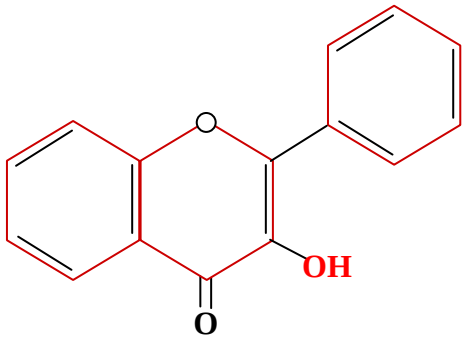
وفيها الموضع ٢: ٣ غير مشبع ويوجد ١٨ مركب منها على الأقل وهي موجودة في العديد من الفواكه والخضروات والتوابل والأعشاب ومن الأمثلة على هذه المجموعة هي Apigenin يوجد في الكرفس والبابونج Chrysin و Tricin ويبين الشكل (٢-٥)ا لصيغة التركيبية للفلافونات



تركيب الفلافونات

٢- الفلافونولات Flavonols

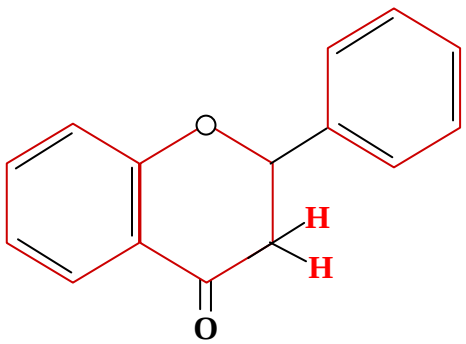
تتميز هذه المركبات عن Flavones بوجود مجموعة هيدروكسيلية في الموقع (٣) وتنتشر هذه المركبات في أوراق العديد من النباتات ويوجد على الأقل (٢٧) مركباً منها مثل Myricetin الموجود في جوزه الطيب Kaempferol و Quercetin والشكل (٢-٦) يوضح الصيغة التركيبية لها:



تركيب الفلافونولات

٣- الفلافانونات Flavonones

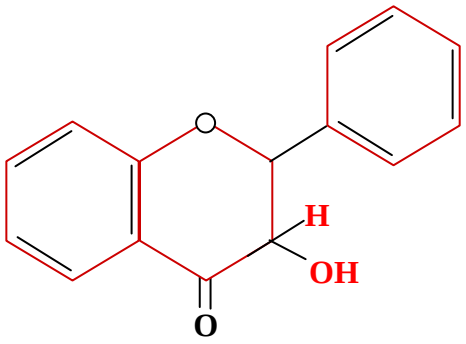
وتتميز هذه المركبات عن سابقتها كون الموقع ٢: ٣ مشبعاً، وهي تتواجد بصورة رئيسة في ثمار الحمضيات ومن الأمثلة عليها Naringenin و Hespertin و Pinocombrin ويشير الشكل (٢- ٧) إلى الصيغة التركيبية للفلافانونات.



تركيب الفلافانونات

٤- الفلافانولات Flavanols

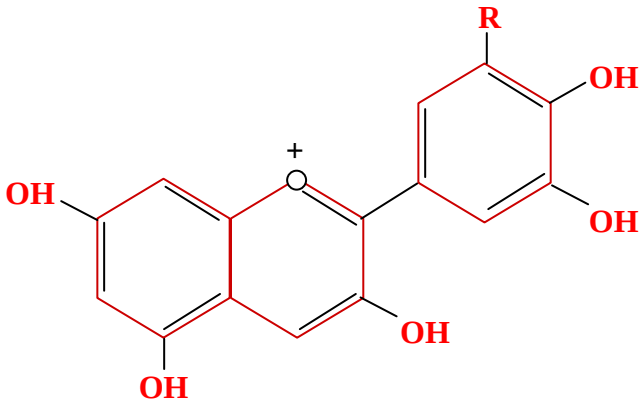
هي مجموعة من المركبات تتميز بكون الموقع ٣ يكون مشبعا مع وجود مجموعة هيدروكسيل عليها ويوجد منها على الأقل ٥ مركبات مثل Epicatechin و Catechin Epigallo و Gallocatchin ويبين الشكل (٢-٨) الصيغة التركيبية للفلافانولات.



تركيب الفلافانولات

٥- الأنثوسيانينات Anthocyanins

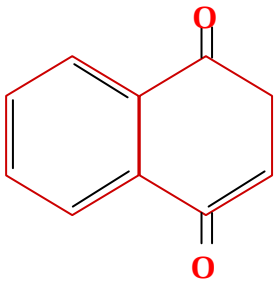
تنتشر هذه المركبات بكثرة في النباتات الملونة وهي صبغات ذائبة في الماء تتميز بوجود آصرة مزدوجة بين الموقعين ١: ٢ وآصرة مزدوجة أخرى بين ٣: ٤ وهذه الصبغات مسئولة عن اللون الأحمر والبنفسجي والأزرق والأسود في الفواكه والأزهار وتوجد ستة مركبات تابعة لهذه المجموعة هي Cyanidin ، Delphinidin، Penoidin، Malvidin، Petunidin و Pelarganidin.



تركيب الانثوسيانينات

* الكوينونات *Quinones*

هي مركبات أروماتية تحتوي على مجموعتي كيتون معوضة ويوضح الشكل (٢-١٠) التركيب الكيميائي لها وهي مركبات ملونة تكون مسئولة عن تفاعلات البناء عند قطع أو تحطيم جدار الثمرة في الفواكه والخضروات. وتكون الكوينونات معقدات مع الأحماض الأمينية في البروتينات مما يؤدي إلى تقليل فعاليتها Inactivation وبالتالي يفقد البروتين وظيفته الشكل (٢-١٠) يوضح الصيغة التركيبية.

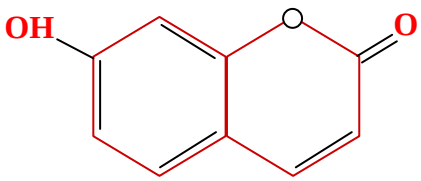


تركيب الكوينونات

* الكيومارينات

Caumarins

هي مركبات فينولية يعبر عنها بالصيغة $C_6 - C_3$ تحتوي على مجموعة كيتونية ذرة الأوكسجين فيها تكون غير متماثلة Heterocycle في الحلقة C_3، تؤدي الكيومارنيات دوراً مهماً في مقاومة النباتات للإصابة بالأمراض وكذلك الأشعة فوق البنفسجية ومن أمثلتها مركب Umbeliferone (Vermerris &



تركيب الكيومارينات

التانينات *Tannins*

تعد التانينات من المركبات التجارية المهمة في دباغة الجلود، ويمكن تعريف التانينات بأنها بوليمرات فينولية ذائبة في الماء، ذات مجاميع هيدروكسيلية متعددة وأن الوحدة الداخلة في بناءها التركيبي مشتقة من أنواع مختلفة من المجاميع الفينولية وتتواجد في كل أجزاء النباتات كالسيقان والجذور والأوراق وبسبب احتواء

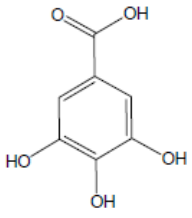
التانينات على عدد كبير من المجاميع الهيدروكسيلية الحرة فأن لها القدرة على تكوين أواصر هيدروجينية مع البروتينات والكاربوهيدرات

تختلف التانينات في تركيبها الكيميائي ولكنها في الوقت نفسه متشابه في بعض الخواص الفيزيائية بكونها مسئولة عن الطعم المر أو الجاف (الطعم القابض)، وفي قابليتها على تكوين الألوان الفاتحة كالأحمر والأزرق والأخضر ولهذا السبب تستخدم في صناعة الحبر.

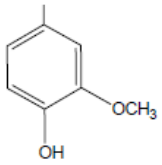
** الاحماض الفينولية Phenolic acids

تعطي الاحماض الفينولية الهيدروجين وتنهي سلسلة تفاعلات الجذور الحرة وتحولها الى مركبات مستقرة توجد الاحماض الفينولية في مختلف النباتات كالفواكه والخضروات والحبوب والعصائر ففي دراسة حول محتوى انواع العسل الذي يحتوي على السكرين الاساسيين الكلوكوز والفركتوزبصورة رئيسية وجد انه يحتوي على الاحماض الفينولية (الجاليك Gallic acid ،كلوروجنيك Chlorogenic acid، كافيك Caffeic acid ، فيريوليك Ferulic acid Hydroxy Benzoic acid بعد تشخيصها بال HPLC . إنَّ أهم الاحماض الفينولية الموجودة في تمور الحلاوي ومجهول حامض الفيريوليك،كيوماريك، كلوروجنيك ، كافيك و حامض الكافيولشكميك caffoylshikimic acid كما شخصت الاحماض الفينولية (فانيليك Vanilic،سرنجيك Syringing،كافيك Caffeic ،كيوماريكCoumaric ،فيريوليك Ferulic،هيدروكسي بنزويك Hydroxy-benzoic وهيدروكسي سينامكHydroxy cinamic لثلاثة اصناف من التمور السعودية .

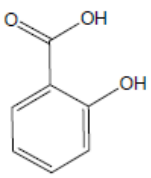
بعض الأحماض الفينولية



Gallic acid



Vanillic acid



Salicylic acid

** استخلاص المركبات الفينولية Extraction of Phenolic Compound

اذ تعد تقنيات الاستخلاص من الدعائم الأساسية للحصول على المركبات الفعالة وتحريرها من الأنسجة النباتية وكفاءة الاستخلاص تعتمد على طبيعة المادة المراد فصلها والجزء النباتي الذي تفصل منه.

كما ان تحضير العينة واحدة من اهم العوامل التي تساهم في نجاح استخلاص المركبات الفعالة في النباتات لا سيما التي تظهر فعالية واطئة او تكون بتراكيز قليلة كما أن كمية الحاصل وفعالية المركبات الفينولية تتاثر بطبيعة المذيب واختيار تكنيك الاستخلاص الذي يعتمد على جزء النبات المراد استخلاص مركباته ومحتواه من الماء ونوع المركبات المراد عزلها و العمليات الابتدائية كالتقشير،التقطيع ، تجنيس العينة ثم الترشيح ، فضلا عن طزاجة العينة وتجفيفها قبل استخلاص المركبات الفينولية منها يجب أن تؤخذ بنظر الاعتبار لتجنب التغيرات الكيميائية التي تطرأ على المواد النباتية عند التجفيف .

استعملت المذيبات العضوية بشكل واسع في استخلاص مضادات الأكسدة من المواد النباتية، ومن أجل الحصول على أفضل استخلاص يستخدم مذيب عضوي قطبي. ويعد الايثانول المطلق Absolute ethanol من أكثر المذيبات شيوعاً في الاستخلاص.

كما يمكن استخلاص المركبات الفينولية من المواد النباتية بالكحول الأثيلي أو المثيلي، إذ أستعمل خليط من الماء والكحول المثيلي بنسبة (٢٠: ٨٠) في استخلاص البولي فينولات من أجزاء مختلفة لخمسة أنواع من النباتات لغرض تقدير فعاليتها المضادة للأكسدة. وكانت أعلى نسبة استخلاص لأوراق الشاي الأخضر Green tea بمقدار ١٠ مرات من رايزومات الكركم *Curcuma longa* لقدرة الخليط على استخلاص المركبات البولي فينولية catechin، epigallocatechin gallate.

كما أستعمل الماء كمذيب قطبي للاستخلاص وقد نال اهتمام متزايد نتيجة لخاصيته الفريدة في الإذابة والتي يمكن أن تتغير بتغير درجات الحرارة .

إستعمال المستخلصات الفينولية كمضادات أكسدة طبيعية في الانظمة الغذائية

إن ألاضافات ألآمنة للمركبات المضادة للاكسدة ألصناعية في الانظمة الغذائية أصبحت مثيرة للجدل لاحتمالية تاثيراتها ألسمية على المدى ألبعيد وبصورة خاصة عند أستخدامها بتراكيز عالية لذا لابد من أستعمال مضادات ألاكسدة وبتركيز محدد لتقليل التاثير المؤذي الذي ينتج من اكسدة الدهون فيما لو لم تضاف مضادات الاكسدة الى الاغذية .الكميات المأخوذة من كل مركب مضاد للاكسدة في ألاقطار المختلفة محددة بقانون أوتنظيم خاص يثبت على أساس أستخدامها بصورة آمنة ولأحتياجاتها التقنية ، غير ان استعمال مضادات الاكسدة الطبيعية المأخوذة من اجزاء النباتات المختلفة كالقشور والثمار والبذور والاوراق لحفظ الاغذية من الطعم المتزنخ أصبح دافع للسلامة وادامة الصحة إذ باتت مضادات الاكسدة هي حياة أو أستمرار وجود الاغذية لدى المستهلك كما ان الجهود المستمرة في البحث عن مضادات الاكسدة الطبيعية خلال العشرين سنة الماضية قد ساعدت في التعرف على مجاميع وفعالية وخصائص هذه المركبات وعلاقتها بالامراض المزمنة التي تصيب جسم الانسان .

تأثير الفينول على صحة الأنسان:-

كأي ماده إخرى فإن درجة تأثيرالفينول علي صحة الأنسان تعتمد علي طول فترة التعرض له وكذلك تركيزه. وقد وجد أن الأستهلاك المستمر لمياه الشرب المحتويه ولو على تركيزات منخفضه من الفينول يؤدي الىالأصابه بالأسهال وإلتهاب الجيوب الأنفيه. كما أن إستنشاق الفينول علي فترات طويله من قبل الحيوانات يؤدي الى إصابتها بالأمراض السرطانيه ويؤثر أيضاً علي عمل القلب والكلى لها ويؤدي الىالوفاه. بينما تأثيره علي الأنسان غير محسوم في الوقت ا لراهن ولكن ماده الفينول من المواد التى تسبب السرطان لحيوانات التجارب الطبيه، وأيضاً وجد أن لها تأثير علي التناسل حيث سببت هذه الماده تشوهات خلقيه للأجنه الفئران المتعرضه لتركيزات عاليه من الفينول.

التمثيل الحيوى للفينولات Phenols Biosynthesis

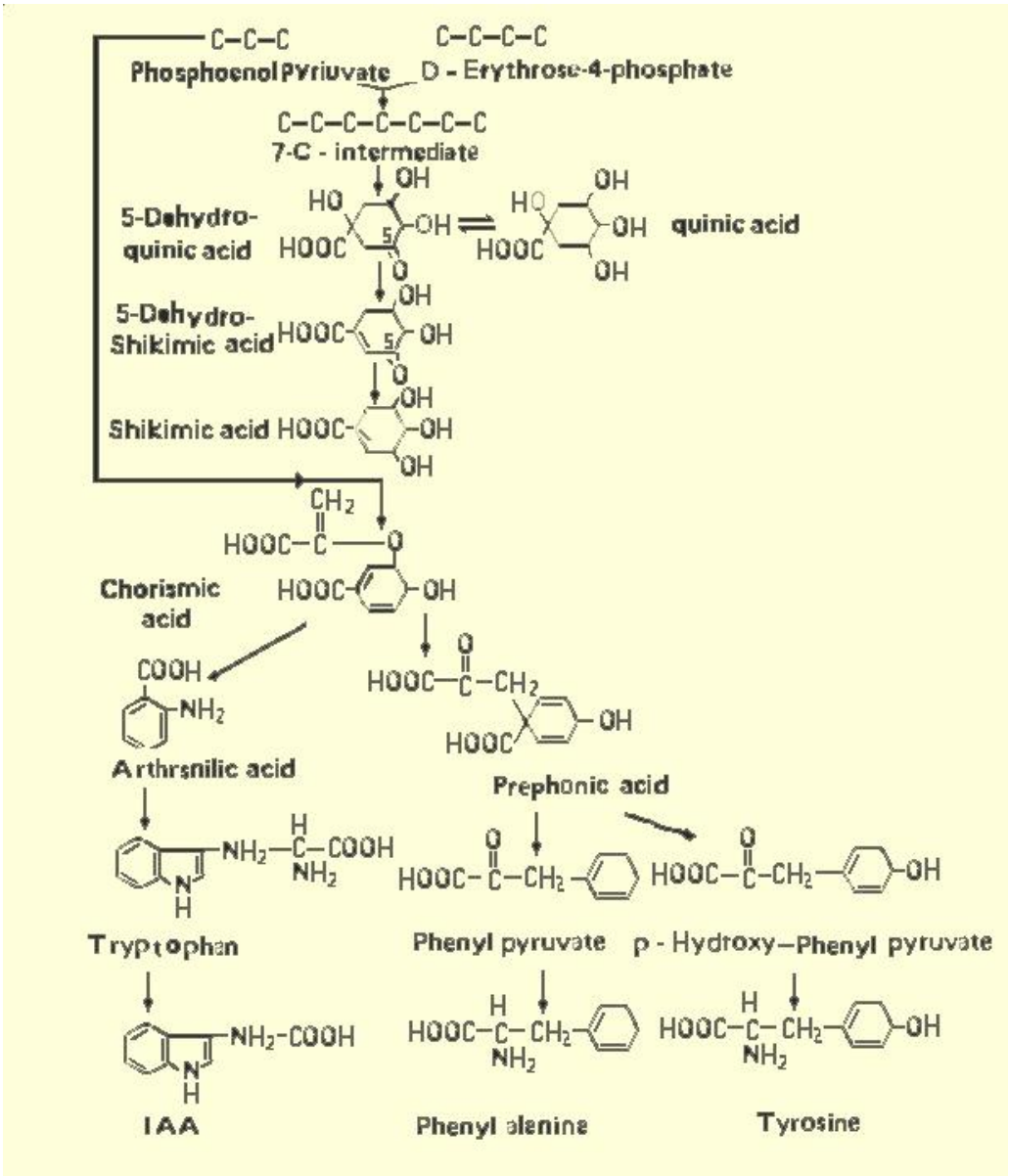
يوجد عدة مسالك لتكوين النظام الحلقى Aromatic system داخل النباتات الراقية . ولكن اهم تلك المسالك هى:

١- مسلك حمض الشيكميك The shikimic acid pathway

٢- مسلك الأستيل مالونيت The Acetate malonate pathway

أولاً : مسلك حمض الشيكميك The shikimic acid pathway

هذا المسلك فى تكوين حمض الشيكميك وكذلك خطواتة الوسطية ذات أهمية كبيرة للنبات ليست لدورها فى انتاج الفينولات فحسب بل فى بناء الأحماض الأمينية الأروميتية مثل الفينيل الانين، تيروزين والتريتوفان. يبدأ بناء حمض الشيكميك بفوسفات انيول حمض البيروفيك والذى يتكون فى نهاية عملية الكلايكولسز glycolysis وكذلك يبدأ بالسكر الرباعى ٤-فو- ارثيروز والذى يتكون خلال دورة البنتوزات pentose cycleحيث يرتبطان معا لتكوين مركب وسطى ذو سبع ذرات كربون والذى ما يلبث حتى يتحلق إلى مركب ٥ dehydroquinic acid -والذى يتحول جزء منه إلى حمض quinic acid بعد اختزالة . ثم ياخذ التفاعل فى هذا المسلك طريقة حتى يتكون حمض الشيكميك كما بالشكل التالي:



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

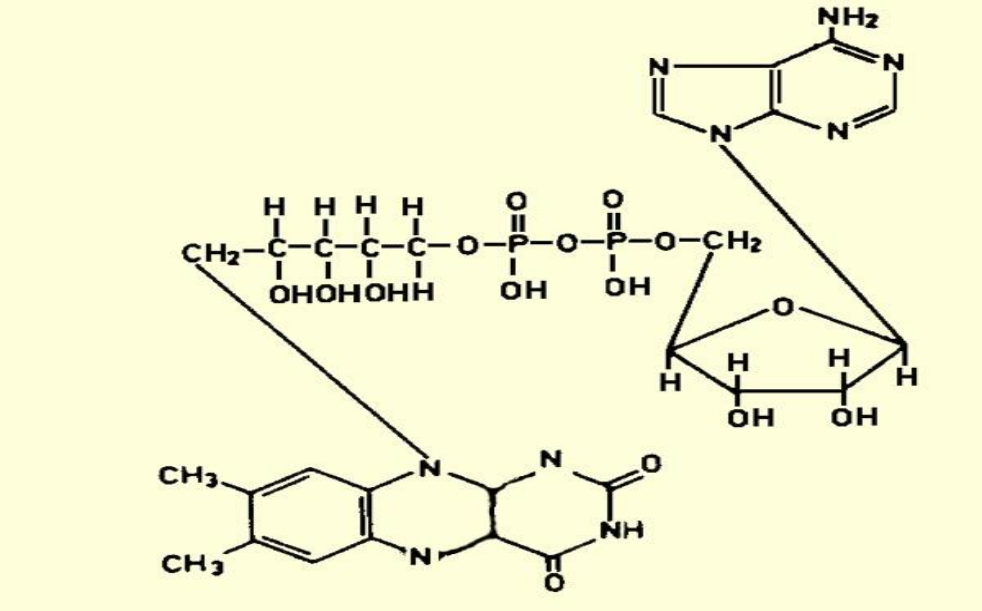
نرى من هذه الخطوات البنائية للفينولات البسيطة انها تخدم فى نفس الوقت تكوين المركبات العضوية ذات الأهمية الكبيرة للنبات الأتية:

١- الأحماض الأمينية الأروميتية كما سبق ذكرها.

٢- من الفينيل الأنين يتم بناء حمض السينامك كما سوف ذكره.

٣- تكوين الأحماض الكربوكسيلية الفينولية مثل حمض الشيكميك والديهيدروشيكميك والكيونيك ولو انها غير ذات اهمية للنباتات الراقية.

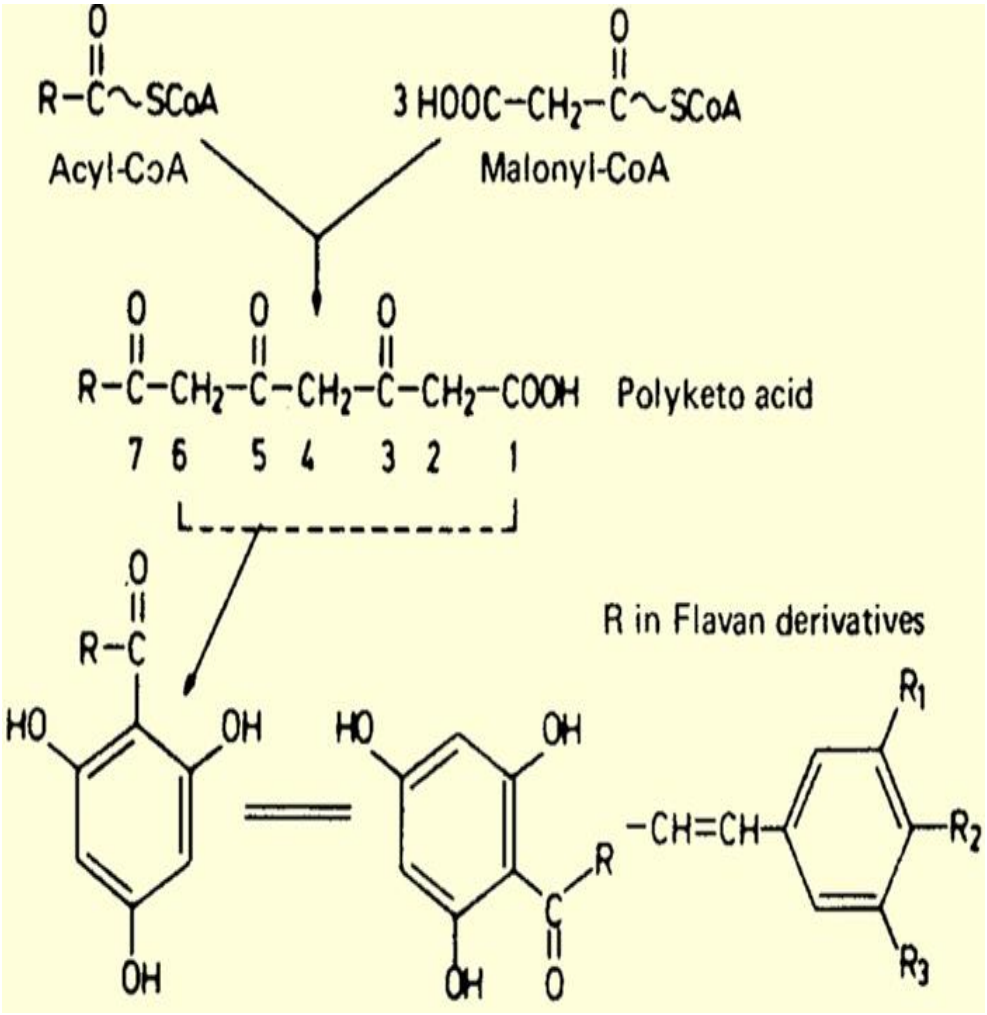
٤- تكوين مركب Benzoquinones والتى تتكون عن طريق تفاعلات معقدة تبدأ Hydroxyphenyl pyrovate ومن أهم تلك المركبات صبغة Plastoquinone والتى لها دور فى عمليات تمثيل الكربوهيدرات.



ثانياً: مسلك الأستيل مالونيت The Acetate malonate pathway

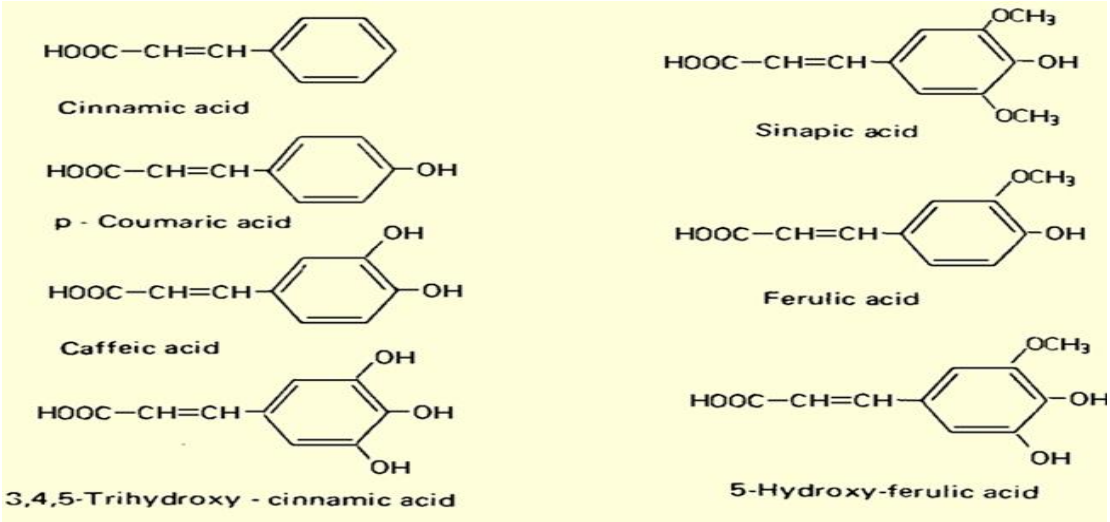
يأتى هذا المسلك لتكوين الفينولات مشابهاً لبناء الأحماض الدهنية حيث يبدأ كل منهما من Acetyle CoA وهناك قرائن للانزيمات أخرى تخدم هذا الغرض وهى Acetyle Co A، Malonyl Co A .

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

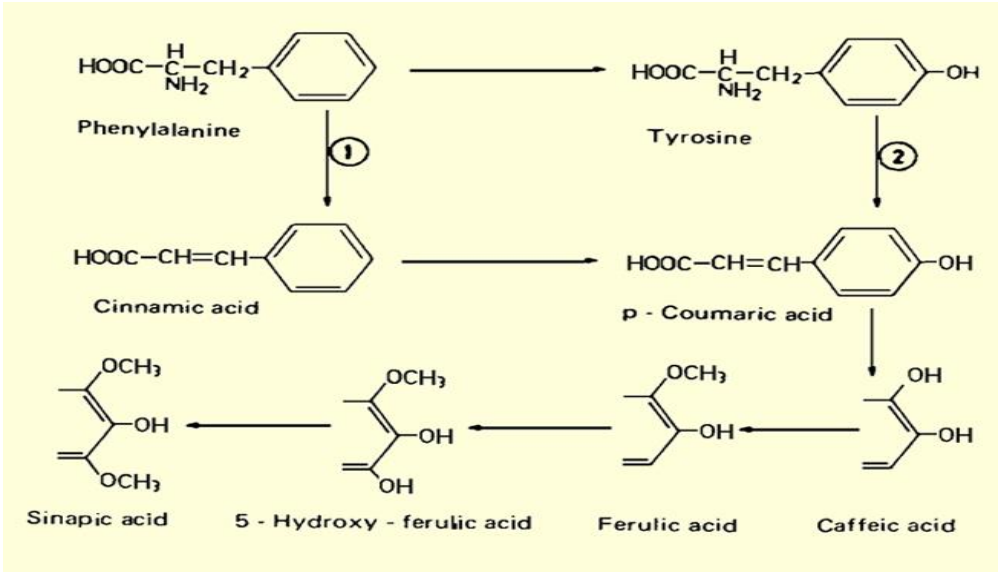


١- مجموعه حمض السيناميك: *Cinnamic acids*

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



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

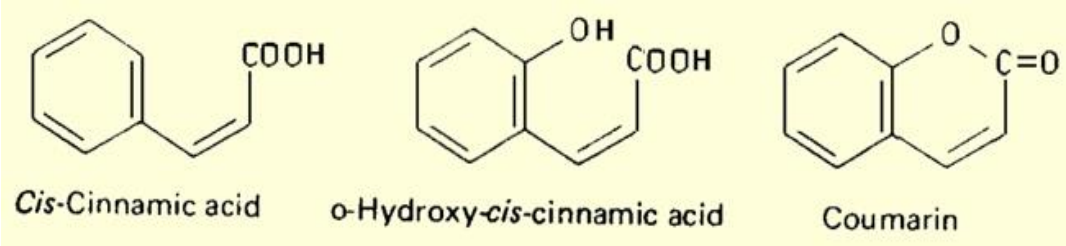


شكل يوضح بناء حمض الشيكيميك فى النبات

١- بمساعدة انزيم Phenylalnine ammoniumlyase ٢- بمساعدة انزيم Tyrosine ammonium – lyase

٢- مجموعة حمض الكيومارين *Coumarins*

عندما يتأكسد حمض السناميك فى الوضع ٥ للسلسلة الجانبية له وتكوين حلقة اللاكتون مع نزع جزىء من الماء سوف يؤدى ذلك لتكوين الكيومارين.

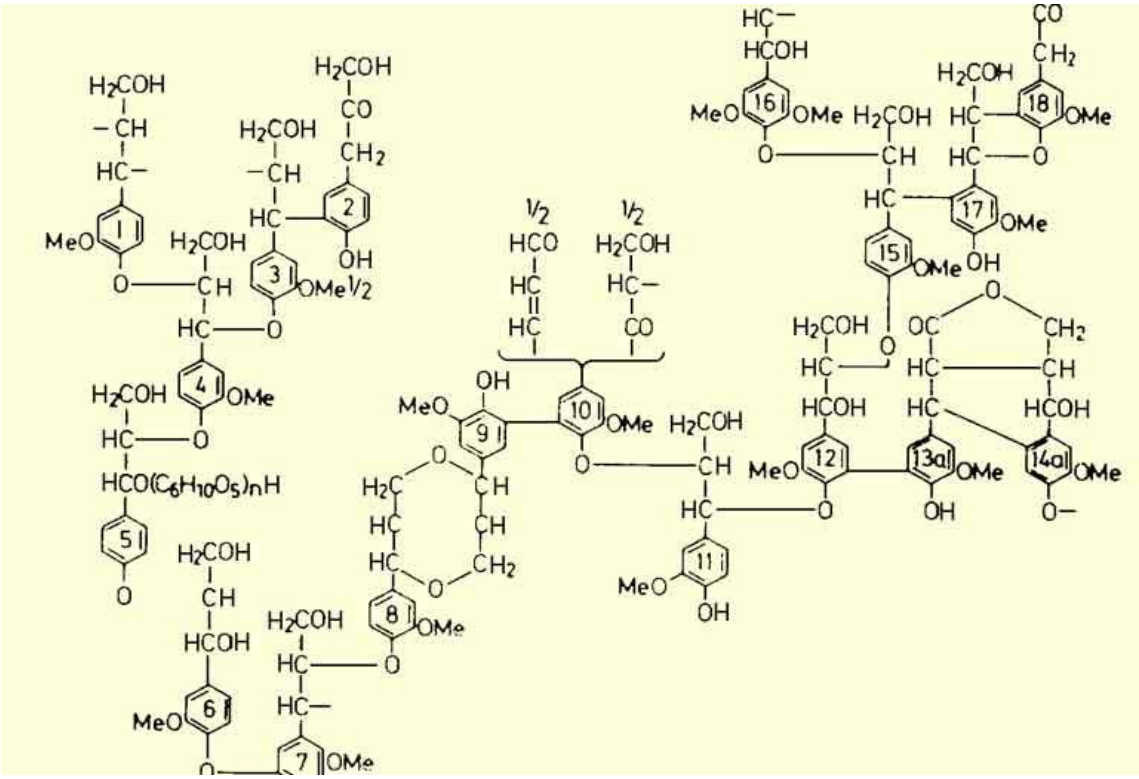


ويعتبرالكيومارين فسيولوجيا أنشط الفينولات فهو المسئول عن تثبيط نمو الكائنات الدقيقة التى قد تهاجم النبات

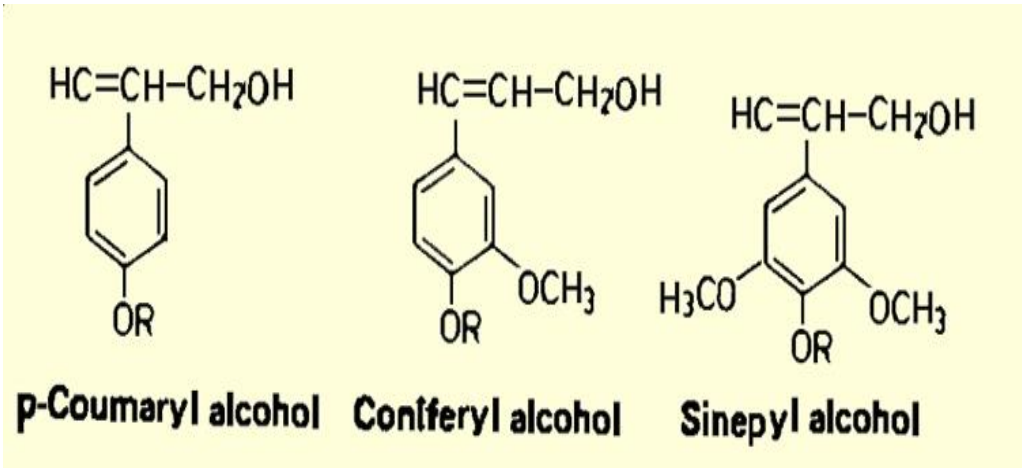
وهو السبب فى تثبيط إنبات بعض البذور واستطالة الخلايا. والمركبات التابعة لتلك المجموعة تنشط انزيم اوكسيد اندول حمض الخليك والذى يؤدى إلى هدم الفيتوأوكسين ولعل النشاط الفسيولوجى للكيومارين راجع الى خفضه لمستوى الأوكسين الداخلى بالنبات .اما الكيومارين فى حد ذاتة فأننا نجدة له تأثير يعرف بالتأثير المتضاعف Synergesting effect للمعاملة بمنظمات النمو التابعة لمجموعة الأوكسينات حيث وجد انه يشغل المراكز النشطة فى انزيم IAA oxidase فيثبط نشاطة مما يدفع الاكسين للعمل بكفائة أعلى.

٣- اللجنين *Lignin*

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



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



وذلك بمساعدة قرين الانزيم NADPH2 ثم يتحد الكحولات الفينولية مع السكريات لتكوين الجلوكسيدات المقابلة أيضا والتى يحدث لها اختزال وبلمرة dehydropolymerization وذلك بإستخدام عدة انزيمات مثل Phenol oxidase , Peroxidesلتكوين اللجنين بين خلايا الخشب ليزداد صلابة.