

II- الفينولات والفلافونيدات

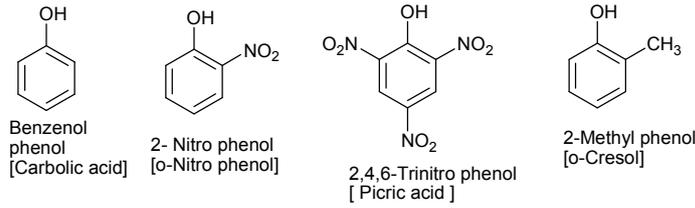
1.II- الفينولات:

1-1.II- تعريف :

تشكل المركبات الفينولية حيزا كبيرا في حقل المنتوجات الطبيعية النباتية ، تتميز بنيتها الأساسية بوجود حلقة عطرية أو أكثر مرتبطة بعدة مجاميع هيدروكسيل حرة أو مرتبطة بوظيفة أخرى . [12] [11].

2-1.II- تسمية الفينولات :

تسمى الفينولات كمشتقات لمركب الفينول مع إتباع قواعد تسمية البنزين



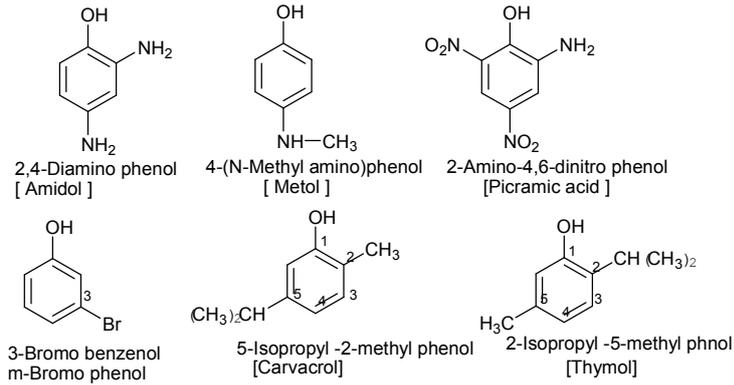
الشكل 2 : بعض مركبات الفينول مع تسميتها

3-1.II- تصنيف الفينولات :

تصنف الفينولات على حسب عدد مجموعات الهيدروكسيل إلى:

1-3-1.II- فينولات أحادية الهيدروكسيل: وهي فينولات تحتوي على مجموعة

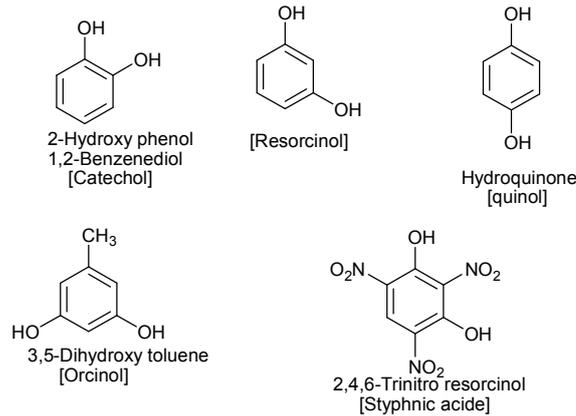
هيدروكسيل واحدة فقط مثل:



الشكل 3: بعض مركبات فينولات احادية الهيدروكسيل

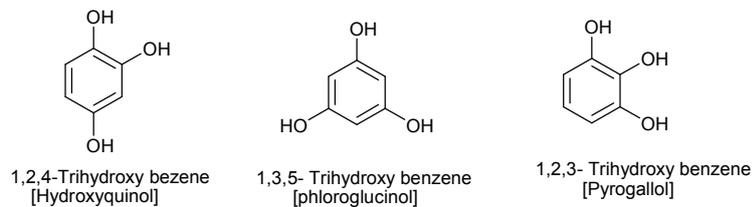
II-3-1-2- فينولات ثنائية الهيدروكسيل: وتحتوي جزيئاتها على مجموعتي

هيدروكسيل مثل:



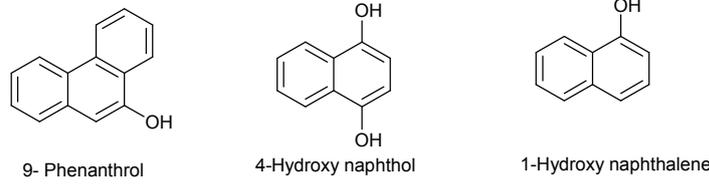
الشكل 4 : بعض مركبات فينولات ثنائية الهيدروكسيل

II-3-1-3- فينولات ثلاثية الهيدروكسيل: مثل



الشكل 5 : بعض مركبات فينولات ثلاثية الهيدروكسيل

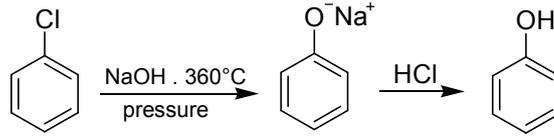
II.1.3-4- فينولات تتصل فيها مجموعة الهيدروكسيل بأشباه البنزين مثل:



الشكل 6 : بعض الفينولات التي تتصل فيها مجموعة الهيدروكسيل بأشباه البنزين

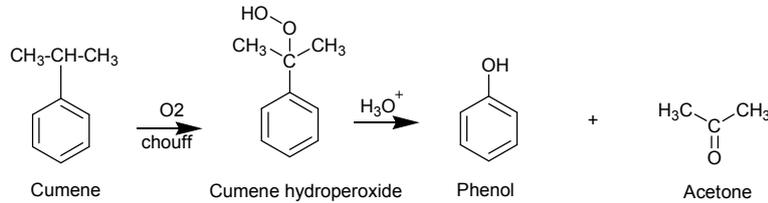
II.1.4- تحضير الفينول وبعض مشتقاته

يحضر الفينول صناعيا من كلورو بنزين وفقاً لعمليات Dow process التالية :



الشكل 7 : تحضير الفينول صناعيا من كلورو بنزين

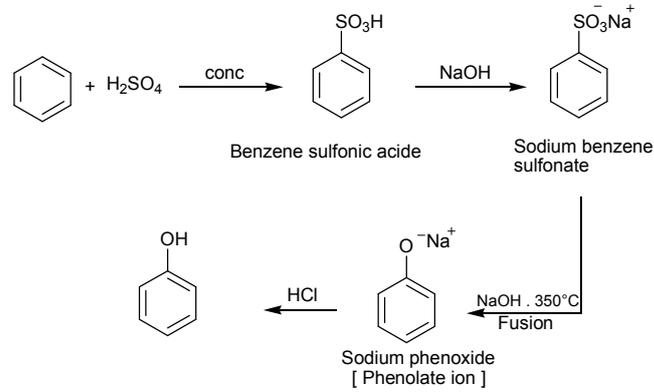
ولكن معظم الفينول يصنع في الوقت الحاضر من الكيومين حيث يعالج الكيومين بالحمض في الهواء الجوي عند درجات حرارة عالية.



الشكل 8 : صناعة الفينول من الكيومين

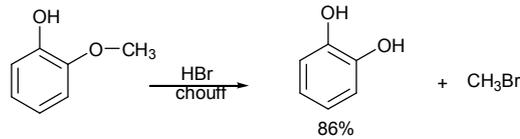
الفينولات والفلافونيدات

ويحضر من البنزين بتحويله الى صوديوم بنزين سلفونات ثم تصهر مع القلوي وتعالج بحمض الهيدروكلوريك كما يلي :



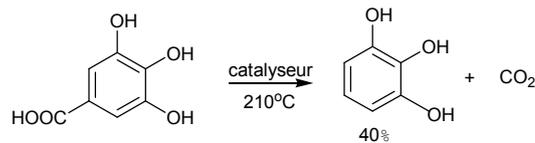
الشكل 9 : صناعة الفينول من البنزين

يحضر الكاتيكول من الإيثر الفينولي Methoxy phenol كما يلي :



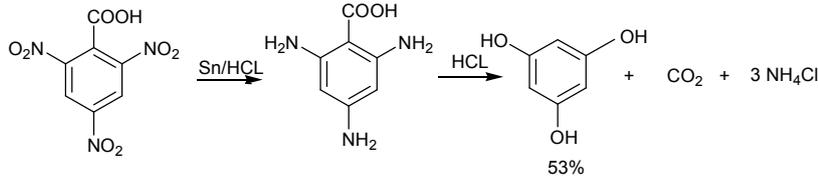
الشكل 10 : تحضير الكاتيكول من الايثر الفينولي

يحضر بايروجالول بتسخين Gallic acid الصلب عند درجة حرارة 210 م في بخار CO_2 او بتسخين محلول مائي من Gallic acid عند درجة حرارة 120 م تحت ضغط عالي



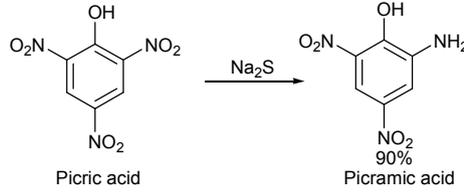
الشكل 11 : تحضير بايروجالول

ويحضر فلورجسينول باختزال 2,4,6-Trinitro benzoic acid



الشكل 12 : تحضير فلورجسينول

يحضر حمض البكرميك باختزال حمض البكريك بواسطة Sodium sulphide Na_2S



الشكل 13 : تحضير حمض البكرميك

II-1-5- الخواص الفيزيائية و الكيميائية للفينولات:

II-1-5-1- الخواص الفيزيائية :

1- درجة الغليان:

للفينولات درجات غليان مرتفعة بسبب مقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاتها ، وبمقارنتها بالكحولات المقابلة لها في الوزن الجزيئي نجد أن درجات الغليان الفينولات أعلى وذلك بسبب حلقة الفينيل الساحبة للإلكترونات التي تزيد من استقطاب الرابطة O-H في مجموعة الهيدروكسيل فتكون روابط هيدروجينية أقوى من التي تكونها الكحولات ومثال على ذلك الفينول والسياكلوهكسانول لهما درجتى غليان 161.5-182 على الترتيب.

2 - الذوبانية:

للفينولات ذائبية منخفضة في الماء بسبب احتواء هيكلها الكربوني على ست ذرات كربون على الأقل وتزداد ذوبانية الفينولات بزيادة مجموعات الهيدروكسيل على الحلقة حيث تبلغ ذائبية الفينول: 9.3 g/100ml H₂O وذائبية كاتيكول: 45 g/100ml H₂O [13].

II.1-5-2- الخواص الكيميائية :

1 - الخاصية الحامضية للفينولات :

حامضية الوظائف الفينولية يمكن أن تتغير كثيرا تبعا للبنية العامة الجزئية فعلى سبيل المثال :

2,4,6 trinitrophenol يعتبر حمضا قويا (pH= 0.71) وهكذا نجد أن مجموعة الكربون (C = 0) في المركبات (flavonol و flavonone) ذات تأثير ميزوميري ساحب لإلكترونات الحلقة البنزينية تزيد من إستقطاب الرابطة O-H وبالتالي حركية H أي الخاصية الحامضية [14][15][16].

2 - الخواص الذاتية لمجموعة هيدروكسيل الفينولات :

أ- **تشكيل الرابطة الهيدروجينية :** الفينولات هي مواقع لاتحاد بين الجزيئات بفضل الروابط الهيدروجينية ، كما يمكن أن تتشكل روابط داخل الجزيئات أيضا في الجزيئات الفينولية المعقدة. وتنشأ الرابطة الهيدروجينية عن اتصال الهيدروجين بأحد الذرات عالية الكهروسالبية كالأكسجين مثلا فينشأ عنه استقطاب الرابطة O-H ، ويفقد الهيدروجين جزئيا لي لإلكترونه فينتج نحو ذرة أكسجين أخرى بكثافة الكترونية عالية . وبالتالي تسمح هذه الروابط للمركب بالاتحاد مع عدد كبير من الجزيئات العضوية [17] .

ب- **تشكيل معقدات مع المعادن :** العديد من المركبات الفينولية الطبيعية الممتلكة لبعض المجموعات البنوية قدرتها على تشكيل معقدات مع المعادن (Al , Fe) [18].

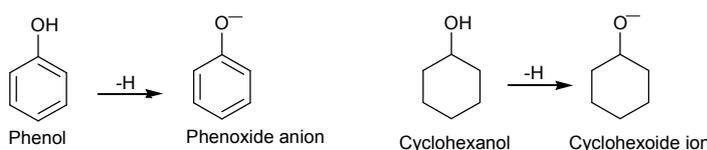
II-1-6- تفاعلات الفينولات:

تنقسم تفاعلات الفينولات إلى قسمين تفاعلات تتم على مجموعة الهيدروكسيل وتفاعلات إحلال الكتروليفي تتم على حلقة البنزين.

II-1-6-1- التفاعلات التي تتم على مجموعة الهيدروكسيل:

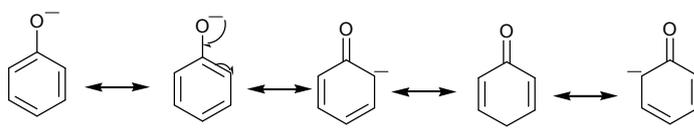
1- الحمضي :

تعتبر الفينولات أحماض ضعيفة ولكنها أعلى حمضية من الكحولات والمثال التالي يقارن بين الفينول والسايكلوهكسانول من حيث الخاصية الحمضية.



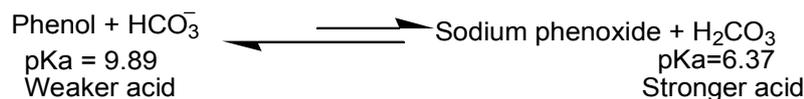
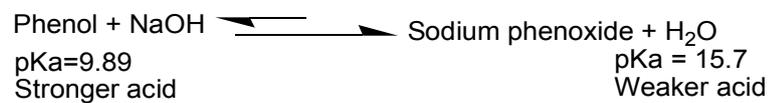
الشكل 14 : المقارنة بين الفينول و السايكلوهكسانول

يفسر ارتفاع حمضية الفينولات عن الكحولات على أساس الرنين في حلقة الفينول الذي يؤدي إلى سحب الإلكترونات من على ذرة الأوكسجين في مجموعة الهيدروكسيل فيقل تركيز الشحنة السالبة الجزيئية عليها فيساعد ذلك على خروج البروتون من جزيء الفينول ويصبح ايون الفينوكسيد مثبت بالرنين أكثر من جزيء الفينول.



الشكل 15 : تفاعل الرنين في حلقة الفينول

إن تفاعل تأين الفينول أقل امتصاصاً للحرارة من تأين الهكسانول الحلقي لذلك فإن التفاعل سيكون في اتجاه تكوين أيون الفينوكسيد



الشكل 16 : تفاعل تأين الفينول في اتجاه تكوين ايون الفينوكسيد

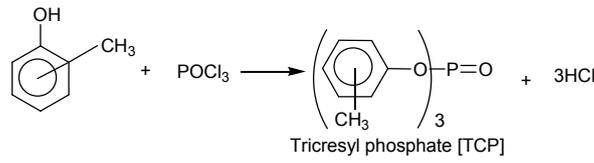
تزداد حامضية ايون الفينوكسيد بوجود مجاميع ساحبة للإلكترونات Electron-withdrawing [EWG] حيث تزيد من ثباته وتقلل المجاميع الدافعة للإلكترونات Electron-donating [EDG] من ثبات ايون الفينوكسيد وبالتالي تقلل من حمضيته والجدول التالي يوضح ذلك من خلال قيم pka .

المجموعة المستبدلة	pK _a موقع بارا	pK _a موقع ميتا	pK _a موقع أورثو
Phenol	9.89	9.89	9.89
- Br	9.25	8.85	8.39
- Cl	9.20	8.80	8.11
- NO ₂	7.15	8.28	7.17
CH ₃	10.17	10.01	10.20

الجدول 2: قيم الحموضة حسب [EWG] و [EDG]

2 - التفاعل مع $POCl_3$

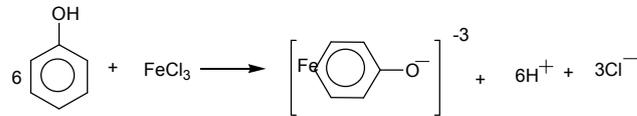
تتفاعل متشكلات الكريسول (أورثو - ميتا - بارا) مع $POCl_3$ وينتج TCP الذي يضاف لوقود الجازولين لزيادة جودته.



الشكل 17 : التفاعل مع $POCl_3$

3 - التفاعل مع كلوريد الحديدك :

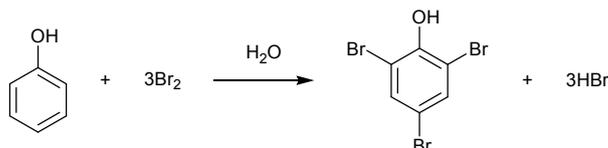
يستخدم هذا التفاعل للكشف عن الفينولات لأنها تعطي محاليل ذات ألوانا مميزة لكل مركب حيث يعطي الفينول لون بنفسجي ويعطي Cresol لون أزرق و Catechol يعطي لونا اخضر وكذلك يمكن استخدامه في تمييزها عن الكحولات حيث تتفاعل مع كلوريد الحديدك وتعطي محاليل غير ملونه.



الشكل 18 : التفاعل مع كلوريد الحديدك

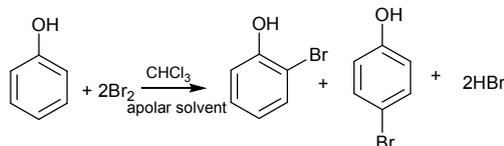
II.1-6-2- تفاعلات الإحلال الإلكتروفيلي

1 - **الهلجنة**: يتفاعل الفينول مع البروم في محلول مائي من دون الحاجة لحمض لويس لان مجموعة الهيدروكسيل مجموعة منشطة قوية جدا ويعطي الفينول ثلاثي الاستبدال بمردود 100 % تقريبا.



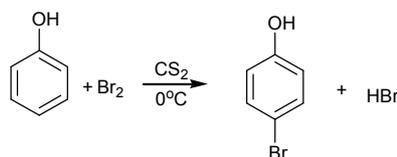
الشكل 19 : تفاعلات الفينول مع Br في وسط مائي

عند إجراء التفاعل باستخدام مذيب غير قطبي مثل الكلوروفورم ينتج خليط من متشكلي بارا و أورثو.



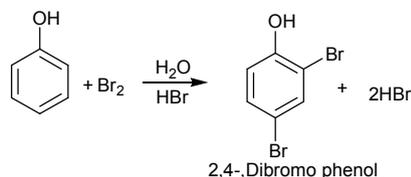
الشكل 20 : التفاعل باستخدام الكلوروفورم

وللحصول على ناتج واحد احادي الاستبدال يتم التفاعل في وجود رباعي كلورو ميثان او ثاني كبريتيد الكربون Carbon disulfide CS₂ عند درجات حرارة منخفضة فيكون الناتج الرئيسي هو متشكل بارا بمردود 82 % تقريبا.



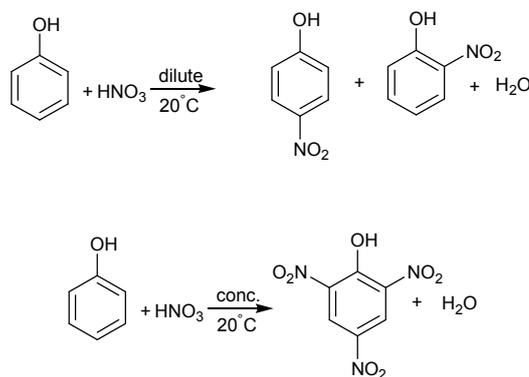
الشكل 21 : التفاعل في وجود CS₂

وللحصول على ناتج واحد ثنائي الاستبدال يستخدم محلول مائي لحمض قوي فيتوقف التفاعل عند الاستبدال الثاني بمرود 87 % تقريبا.



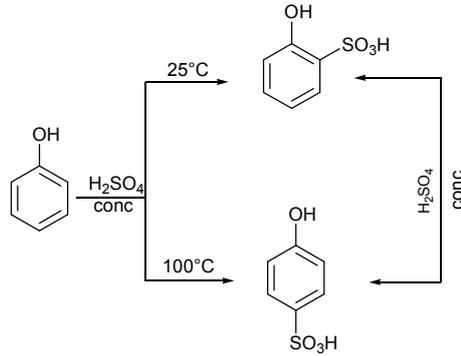
الشكل 22 : التفاعل باستخدام محلول مائي لحمض قوي

2 - النيترة : يتفاعل الفينول مع حمض النترك Nitric acid المخفف عند درجات حرارة منخفضة ويعطي خليط من متشكل أورثو وبارا ، ويتفاعل مع الحمض المركز وينتج حمض البكريك.



الشكل 23 : تفاعل الفينول مع حمض النيتريك

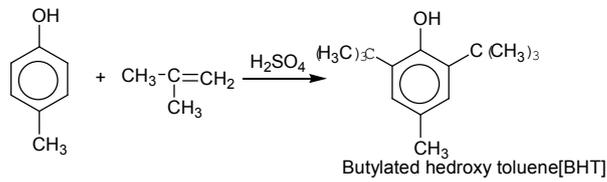
3 - السلفنة : يتفاعل الفينول مع حمض الكبريتيك المركز حيث يعطي متشكل اورثو عند درجات حرارة منخفضة ويعطي متشكل بارا عند درجات الحرارة العالية.



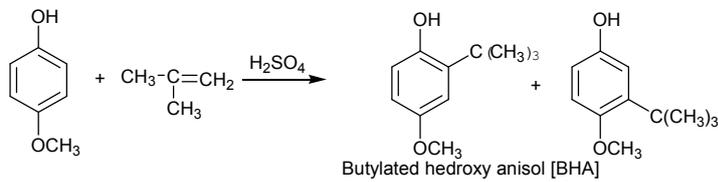
الشكل 24: تفاعل الفينول مع حمض الكبريت

II.1.6-3- ألكة فريدل – كرافت

يستخدم تفاعل فريدل- كرافت في تحضير كل من BHA ، BHT التي تستخدم في حفظ الاطعمة ومنع تأكسدها.

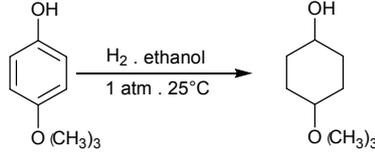


الشكل 25 : تفاعل فريدل- كرافت في تحضير BHT



الشكل 26 : تفاعل فريدل- كرافت في تحضير BHA

II.1.6-4- تفاعل الهدرجة : يتم هدرجة الحلقة الاروماتية عن طريق استخدام rhodium مع الكربون كحافز في وجود غاز الهيدروجين [12] .



الشكل 27 : تفاعل الهدرجة

II.1.7- أقسام المركبات الفينولية الطبيعية :

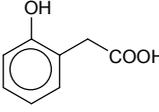
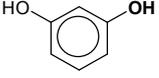
يمكن تقسيم المركبات الفينولية الطبيعية تبعاً لتواجدها وتعقيدها وحسب هاربون و سيموند إلى [19][20]:

II.1.7-1- المركبات الفينولية قليلة الانتشار :

وهي مركبات ذات هياكل بسيطة قليلة الانتشار في الطبيعة ، وتعد في معظم الأحيان مكونات للزيوت الطيارة و هي في الغالب كحولات ، الدهيدات ، كيتونات .

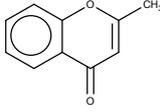
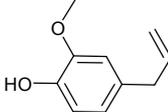
وتضم ثلاثة أنواع :

*المركبات الفينولية من الشكل C6-C1, C6-C2 , C6-C3 (الجدول (3) :مثل:

الشكل C6-C2	الشكل C6-C1	الشكل C6
		
Ac.o-hydroxy phenylacétique	P.hydroxy benaldehyde	Résorcinol

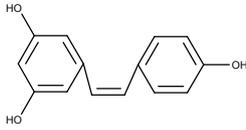
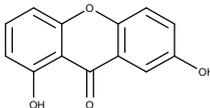
الجدول 3: نماذج للمركبات الفينولية من الشكل C6 , C6-C1 , C6-C2

*المركبات الفينولية من الشكل C6-C3 , C6-C4 الجدول (4) : مثل :

الشكل C6-C4	الشكل C6-C3
	
2-methyl Chromone	Eugenole

الجدول 4: نماذج للمركبات الفينولية من الشكل C6-C3 , C6-C4

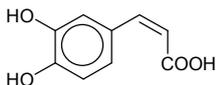
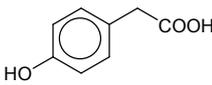
*المركبات الفينولية من الشكل C6-C1-C6, C6-C2-C6 الشكل (5) : مثل :

الشكل C6-C2-C6	الشكل C6-C1-C6
	
Resveratrol	Euxanthone

الجدول 5 : نماذج للمركبات الفينولية من الشكل C6-C2-C6, C6-C1-C6

II.1.7-2- المركبات الفينولية الواسعة الانتشار :

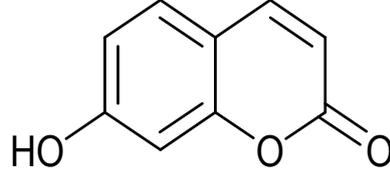
1 - احماض البنزويك C7 و احماض السيناميك C9 : كما هو موضح في الجدول (6) التالي :

حمض السيناميك C9	حمض البنزويك C7
	
Ac.cafeique	Ac.p-hydroxy benzoique

الجدول 6 : نموذج لحمض البنزويك وحمض السيناميك

2 - الكومارينات :

تتشكل اساسا من العنصر ذي البنية C6-C3 اذ تمثل السلسلة C3 حلقة اوكسجينية غير متجانسة كما هو موضح في الشكل (28) التالي [18] :

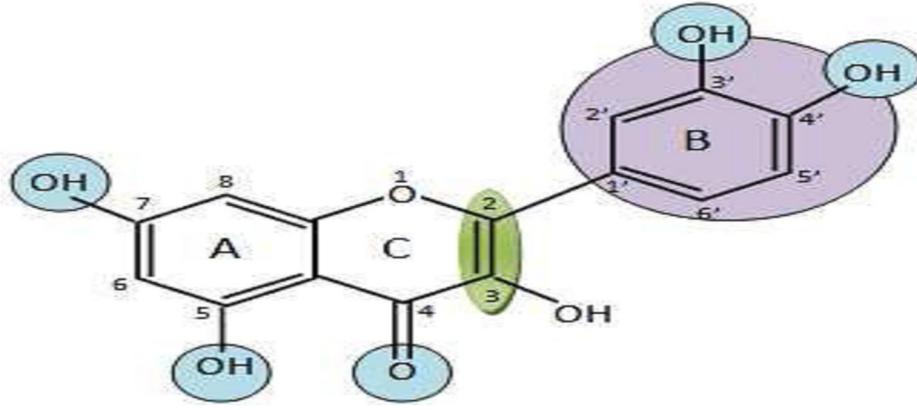


الشكل 28 : الصيغة الكيميائية ل Hydroxy coumarine

3 - الفلافونيدات :

3-1 تعريف الفلافونيدات :

الفلافونيدات عبارة عن عائلة واسعة من المركبات الفينولية التي ينتجها النبات، تحتوي على أكثر من 6000 نوع. تملك الفلافونيدات بنية كيميائية مشتركة يتكون فيها الهيكل الكربوني من 15 ذرة كربون (C6-C3-C6) موزعة على حلقتين عطريتين سداسيتين (حلقة A و B) مرتبطين بحلقة غير متجانسة pyrone أو pycrane تدعى الحلقة C. تتوزع الفلافونيدات بكثرة في الأوراق والقشرة وفي الأزهار، كما تنتشر بكثرة في الخضار الورقية. تساهم الفلافونيدات في إعطاء النكهة ولون الأزهار و الثمار و الأوراق، حيث أن غالبية الألوان عبارة عن Chalcone و Aurones و Anthocyanins، كما لها دور في نمو وتكاثر النبات و المقاومة ضد العوامل الممرضة للنبات و الأشعة UV. تؤدي التغيرات الحاصلة على مستوى الحلقات إلى وجود عدة أقسام من الفلافونيدات و مشتقاتها التي تختلف فيما بينها في عدد و مواقع مجاميع OH، وكذلك في طبيعة ومدى الارتباط بالسكريات هذه الأقسام هي: Flavanols، Flavones، Flavanones و Anthocyanins، Aurones، Isoflavones، Flavanols، Flavonols و Chalcone، Flavan3-ols و Flavan3,4diols [12].



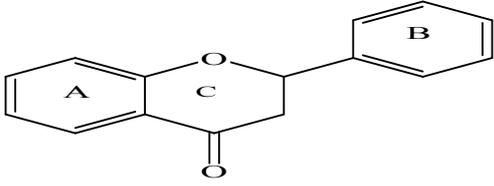
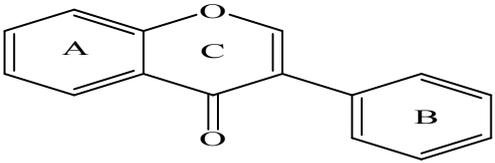
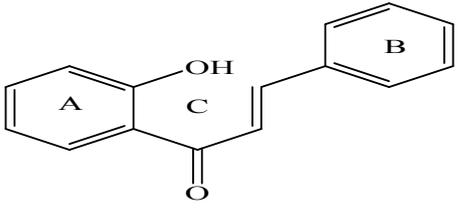
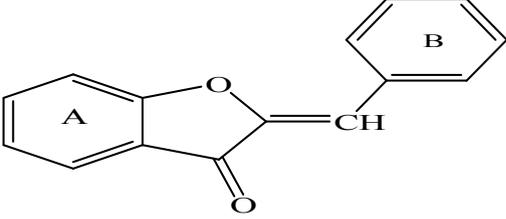
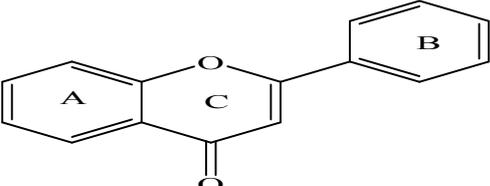
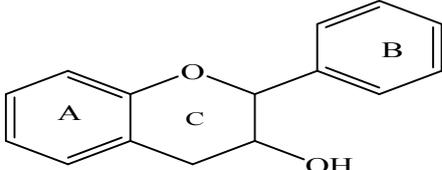
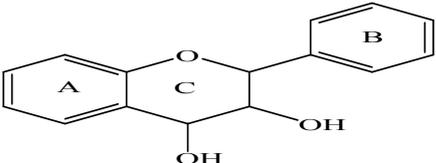
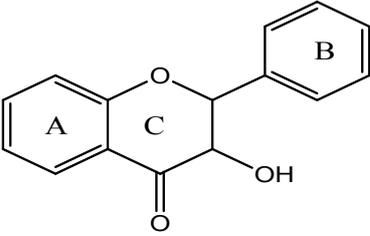
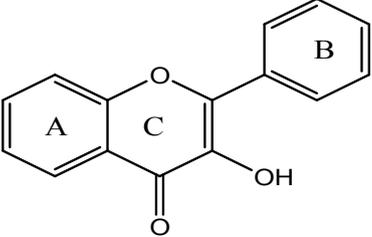
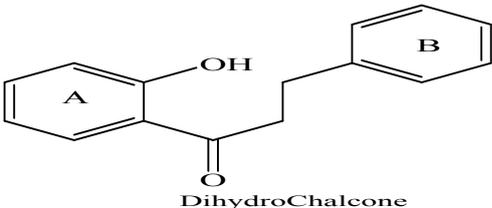
الشكل 29 : الشكل العام للفلافونيدات و أهم المواقع المتدخلة في تأثيراتها الحيوية

3-2- تصنيف الفلافونيدات:

تتضمن الفلافونيدات مجموعات بديلة قد تكون مجموعات هيدروكسيل أو ميثوكسيل وقد توجد هذه المجموعات على هيئة جليكوزيدات في صورة سكر أحادي أو ثنائي، أو قد يدخل في بناء المركب أكثر من مستبدل سكري، أغلب السكريات الأحادية المتوافرة في بناء الفلافونيدات هي (جلوكوز -جالاكتوز -أرابينوز -رامنوز-أو A,B زيلو) إذ يطلق على الفلافونيدات التي تحوي مجموعة أو أكثر من المجموعات أنفة الذكر على حلقات إحداها بالفلافونات، أما إذا وجدت مجموعة بديلة هيدروكسيلية حرة أو مستبدلة على الموضع رقم (3) لمركب 3 في هيكل الفلافون مشبعة فيسمى المركب - فلافوني فعندئذ يطلق على المركب اسم فلافونول، إذا كانت الرابطة 2 عندئذ فلافانول، كما أن هناك منتجات طبيعية وثيقة الصلة بالتركيب البنائي للفلافونات تسمى ايزوفلافونات وهي توجد مرتبطة بالموضع (3) إلا أن هذه الأخيرة B تختلف في بنائها عن الفلافونات إلا باختلاف ارتباط الحلقة حيث لا تنتشر بكثرة في الطبيعة بخلاف الفلافونات والفلافونولات التي توجد بشكل واسع. تمثل الفلافونات والفلافونولات 80 % من الفلافونيدات، بالنسبة للحلقة A أكثر من 90% تكون مستبدلة بواسطة مجموعات هيدروكسيل في الموضعين C-5, C-7 وقد تكون الهيدروكسيلات حرة أو ممثلة أو مرتبطة بسكريات. الحلقة B مستبدلة ب 80 % في الموضع 4 وقد تكون ثنائية الاستبدال في الموضعين 3, 4' وبنسبة أقل تكون ثلاثية

الفينولات والفلافونيدات

الاستبدال في المواضع 3' 4' 5' وأغلب هذه المستبدلات هي OH و OCH_3 . أما بالنسبة للموضعين 2' ، 6' فنادرًا ما تكون مستبدلة.

 <p>Flavanone</p>	 <p>Isoflavone</p>
 <p>Chalcone</p>	 <p>Aurone</p>
 <p>Flavone</p>	 <p>Flavan-3-ol</p>
 <p>Flavan-3,4-diol</p>	 <p>Dihydroflavonol</p>
 <p>Flavonol</p>	 <p>DihydroChalcone</p>

الجدول 7 : أقسام الفلافونيدات

3-3- خواص الفلافونيدات:

لأن الفلافونيدات مركبات هيدروكسيلية فلا بد أن تتصف بخواص وصفات الفينولات ، فهي مركبات ذات صفة حمضية ضعيفة تذوب في القواعد القوية مثل هيدروكسيد الصوديوم، وتتصف الفلافونيدات التي تحمل عدداً أكبر من مجموعات هيدروكسيل حرة أو سكر بالصفة القطبية، وبالتالي فهي تذوب في المذيبات القطبية مثل (ميثانول، إيثانول، أسيتون، ماء).

أما الفلافونيدات الأقل قطبية مثل الإيزوفلافونات والفلافانونات والفلافونات والتي تحمل عدد أكبر من مجموعات الميثوكسيل فإنها تذوب في الايثر والكلوروفورم.

3-4- النشاطية الحيوية للفلافونويدات (الأهمية) :

أثبتت كثير من الدراسات أن تناول الأغذية الغنية بالمركبات الفينولية خاصة الفلافونيدات لها تأثيرات إيجابية على الصحة، إذ تتميز الفلافونيدات بتأثيرات حيوية مختلفة: كمضادات أكسدة وكمضادات إلتهاب و كمضادات للبكتيريا كما تحمي من أمراض القلب و الأوعية و مرض السرطان و لها دور في حماية الجهاز العصبي[10].

اسم الفلافانويد	الامراض المعالجة
Cirsiliol	ضد الاسهال ومساعد للهضم[21]
3 – Rutinosidekaempferol	معالج لازمة البواسير ومعالج الاضطرابات العرقية القلبية[22]
Quercetin	مضاد للملاريا[21]
Morine	معالج شلل الاطفال الفيروسي[21]
Rutinoside -7 – Hesperetine	معالج لارتفاع ضغط الدم[21]
3 – RhamnosideKeampferol	فعال في التخدير[23]

الجدول 8 : بعض الفلافانويدات المستعملة في الصناعة الدوائية

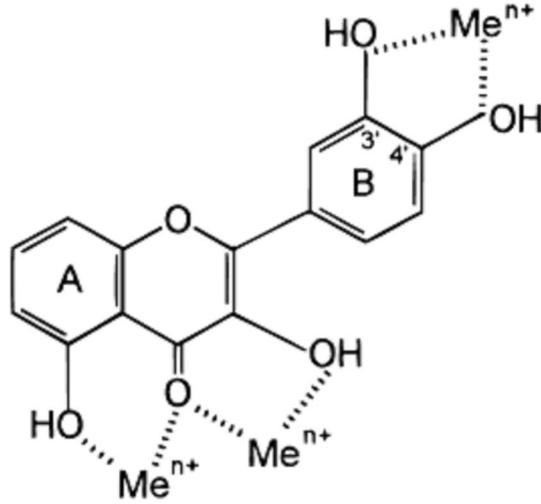
3-5- التأثيرات المضادة للأكسدة للفلافونيدات:

يعود التأثير الوقائي للفلافونيدات من الأمراض أساسا إلى تأثيراتها المضادة للأكسدة، إذ بإمكانها أن تمنع الإصابات الناتجة عن الجذور الحرة بعدة طرق منها: إزاحة الجذور الحرة، إستخلاب الأيونات المعدنية المسؤولة عن إنتاج ROS تثبيط الإنزيمات المسؤولة عن تشكيل هذه الجذور، تنشيط و تجديد الأنظمة المضادة للأكسدة.

- تفاعل الفلافونيدات مع الجذور الحرة و المعادن:

تملك الفلافونيدات بنية خاصة تمكنها من التفاعل مع الأنواع الجذرية و إعطائها إستقرارية أكبر، حيث تقوم الفلافونيدات (Flavon-OH) بإرجاع الجذور الأوكسجينية (R•) مثل OH• و LO• و LOO• و ذلك بنقل الهيدروجين أو إلكترون، تتفاعل النواتج (الجذور الفلافونيدية) المؤكسدة مع بعضها لإنتاج بنية quinine مستقرة، كما تتعرض الفلافونيدات إلى عدة تغيرات بعد إمتصاصها منتجة بذلك أشكال مختلفة التي بإمكانها أن تعمل كعوامل مرجعة و مزيحة ل ROS .

في دراسة قام بها De Souza و De Giovanni (2004) على التأثير المضاد للأكسدة لكل من quercetin و rutin و catechin و galangin وجد أن التأثير الإزاحي لهذه الفلافونيدات مجتمعة على O₂ يكون أكثر فعالية من تأثير كل واحد على حدى، و إفتراض أن هذه الفعالية العالية ترجع لإمتلاك مركز إضافي لإزاحة O₂ الفلافونيدات أكسدة الليبيدات على عدة مستويات، حيث يمكنها إزاحة جذور proxyl الناتجة عبر مختلف مراحل أكسدة الليبيدات أو تقوم بإرجاع α-tocopheryl على مستوى الأغشية ، تمنع كما إن قدرة الفلافونيدات على تثبيط فوق أكسدة الليبيدات مرتبطة ببنيتها الكيميائية، حيث أن وجود مجموعة catechol يرفع من هذه النشاطية. تتفاعل الفلافونيدات مع المعادن و تشكل معها مركبات مستقرة (الشكل 28) مانعة بذلك تشكل ROS عبر تفاعل Fenton ، فمثلا تفاعل quercetin مع أيونات الحديد (المصدر الهام لهذه للجذور الحرة) يؤدي إلى حماية أغشية الكريات الحمراء من أضرار الإجهاد التأكسدي.



الشكل 30 : إرتباط الفلافونيدات مع المعادن

- تثبيط الإنزيمات المنتجة ل ROS

بإمكان الفلافونيدات تثبيط إنتاج حمض اليوريا من جهة وإزاحة ROS التي ينتجها XO من جهة أخرى في أنسجة الإنسان ، بيّن كل من Pauff و Hille في دراسة التأثير التثبيطي لكل من quercetin، silibinin، luteolin و curcumin على XO أن quercetin و luteolin يثبطان الإنزيم بشكل تنافسي بينما يمكن ل silibinin أن يثبط XO بشكل تنافسي أو غير تنافسي، في حين أن curcumin لا يملك أي تأثير تثبيطي على نشاطية XO ، و في دراسة أخرى قام بها Cos وآخرون أجريت على 30 مركب فلافونيدي حول إمكانية تثبيط إنتاج حمض اليوريا وإزاحة جذر O_2 ، توصل إلى أن مركبات Flavones و Flavonols و Dihydroflavonols و Flavanones و Flavan-3-ols و Flavan-3-4- diols هذه النشاطية، يعود هذا التثبيط لوجود رابطة مزدوجة بين C2-C3 عند Flavones و Flavonols. بمقارنة نشاطية مركبات Flavones و Flavonols تبين ان غياب مجموعة OH في C3 يزيد قليلا من النشاطية التثبيطية لإنزيم XO. يملك luteolin أكبر نشاطية تثبيطية على XO و ذلك لوجود مجموعة هيدروكسيل على C5 و C7 و وجود رابطة ثنائية بين C2-C3 و غياب مجموعة OH في C3، كما تعتبر

مشتقات isoflavonoids مثبتات قوية للإنزيمات التي تتدخل في السلسلة التنفسية مثل NADPH oxidase، كما يستطيع Catechin حماية الخلايا الطلائية للأوعية الدموية من الإجهاد التأكسدي غير تثبيط نشاطية و تعبير إنزيم NADPH oxidase. يستطيع quercetin و مشتقاته خفض أكسدة البروتينات و البروتينات الدهنية وذلك بتثبيط إنزيم MPO الخلايا البالعة مما يخفف الإصابة بأمراض قلبية [12] .

II.1-7-3- المركبات الفينولية المتواجدة على صورة بوليميرات :

التانينات :

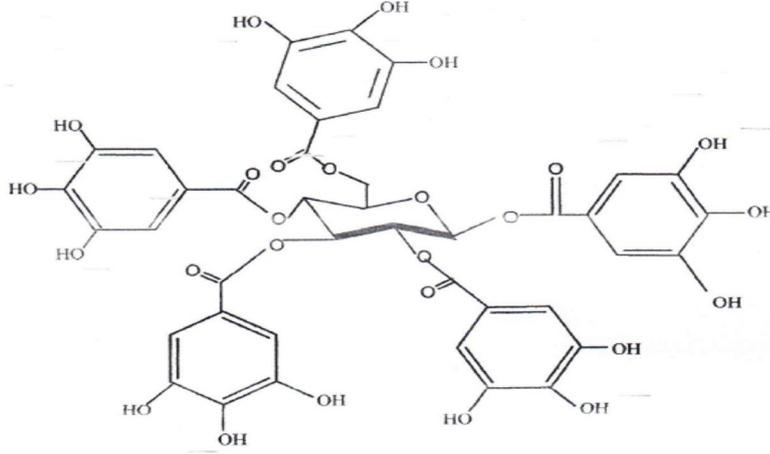
مركبات عديدة الفينولات ذات تراكيب متنوعة ومذاق غير مستساغ , ذات وزن جزيئي من 500-3000 وحدة ولها بالإضافة للفينولات ترسيب البروتينات [10][20].

وحسب الاشتقاق فان التانينات هي المركبات المستخدمة في الدباغة (Tanerie) والتي لها خاصية تحويل جلود الحيوانات الطرية غير قابلة للعفن و قليلة النفاذية ويعزى ذلك قدرتها على الاتحاد بالبروتينات .

تتوزع التانينات في جميع الأعضاء النباتية وخاصة القلف أما داخل الخلية فتتواجد في الفجوات [20].

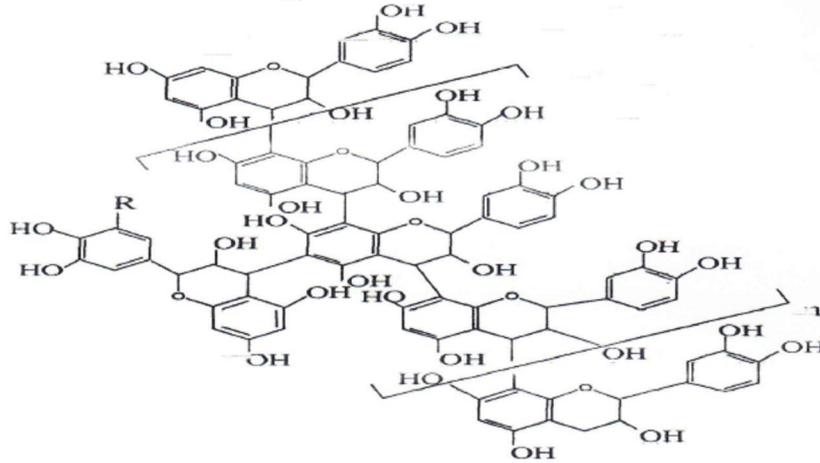
وهي نوعان :

أ - التانينات المتحللة: هي عبارة عن شق سكري مرتبط بوحدة من حمض الغاليك وتذوب في الماء .



الشكل 31: الصيغة الكيميائية للتانين غاليك

ب - التانينات المترابطة: وهي التانينات الأكثر أهمية , وهي مركبات ناتجة من بلمرة لجزيئات أولية تملك البنية العامة للفلافونيدات وهي لا تذوب في الماء [24] .



الشكل 32: الصيغة الكيميائية ل Proanthocyanidols Polymere

8-1.II- أهمية الفينولات :

في المجال الاقتصاد : لها أهمية كبيرة في الصناعات الغذائية حيث تستعمل كمضادات للتأكسد ومثبطات الإنزيمات، كما يتم إستعمالها في صناعة مواد التجميل [10] [19].

في المجال الطبي : تملك خصائص علاجية متنوعة إذ تؤدي الدور الكبير في ميدان الطب والصيدلة لما لها من تأثيرات على الكائنات الحية عامة، وعلى الإنسان خاصة فهي تحمي الأوعية الدموية ،مضادة للإلتهابات ، مضادة للأورام . تحتوي الفينولات على المجموعات الهيدروكسيلية (OH) فكلما كثر وجودها في المركب زادت في نشاط المضاد (المقاومة للأورام) (الجدول (2)[25] .

الأمراض المعالجة	المركب الفينولي
مضادة للسرطان	ليقنان
حماية الاوعية الدموية و مضاد للامراض الجلدية (البهاق)	الكومارينات
مضادات للإلتهاب مضاد للسرطان تخفيض ارتفاع الدم مدرة للبول مضادات للاكسدة تمنع تخثر الدم	الفلافونيدات
مضادات للاكسدة	التانينات
مضادات للبكتيريا مضادات للاكسدة	الأحماض الفينولية

الجدول 9: بعض المركبات الفينولية المستعملة في الطب والصيدلة.