وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة تكريت
كلية الزراعة
قسم البستنة وهندسة الحدائق

Phenols

مدرس المادة

أ.د. اديب جاسم عباس

المحاضرة الثانية

Introduction المقدمـة

تعد الفينولات ثاني اكبر مجموعة من مركبات الايض الثانوي في النبات بعد القلويدات وتحتوي جزيئة الفينول على حلقة بنزين ترتبط بها مجموعة او اكثر من مجاميع الهيدروكسيل (OH) وكذلك تعد الفينولات مركبات عضوية عطرية , اكتشفت من قبل العالم Davis عام 1860 ولم تعرف الوظائف المحددة للمواد الفينولية ولم تحدد اهميتها للنباتات المنتجة لمركباتها المختلفة كيميائياً وحيوياً , وحديثاً تمكن العلماء من فصل مركباتها وتحديد تركيبها الكيميائي وبنائها الهيكلي وتأثيرها البيولوجي والفعالية الفسيولوجية على النمو والتطور للنباتات العديدة.

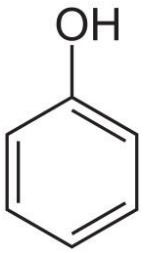
لذلك اعتبرت الفينولات النباتية احد منتجات الايض والتمثيل ممثلة كنواتج ثانوية ذات الوظائف الحيوية داخل النباتات المنتجة.

وتتلخص صفاتها كما يلي: -

1- صفة المقاومة للبكتريا والفطريات المهاجمة للنباتات واصابتها بالأمراض الحيوية
2- اشتراك البلاستيوكونونات plastoquinones الممثلة كحامض اميني في اجسام الكلوروبلاست في انتقال الالكترونات اثناء عملية التمثيل الضوئي وتفاعلاتها الكيميائية.
3- جذب الحشرات الى النباتات المزهرة لزيادة عملية التلقيح والاخصاب ويعزى الى الالوان المختلفة لبتلات الازهار التي تتكون من الفينولات العديدة خاصة مركب الانثوسيانين Anthocyanin .
4- زيادة صلابة الانسجة الدعامية والميكانيكية للنباتات نتيجة تكوين مركبات اللجنين Lignins من وحدات فينايل البروبين phenylprone خلال عملية البلمرة.
5- مركبات التانين Tanins تتميز بفعاليتها المضادة للجبرلين وهذه المواد تتكون من الفينولات العديدة جيلكوسيدياً وتترسب في قلف الاشجار لحمايتها .
6- تنشيط النمو بواسطة الفينولات الثنائية Diphenols والفينولات العديدة polyphenols , بينما الفينولات الاحادية Monophenols تعمل على تثبيط النمو وضعفه.

وتتركب الفينولات كيميائياً من حلقة عطرية متصلة بها على الاقل مجموعة الهيدروكسيل .

7- تسبب الفينولات سبات بعض البذور مثل فعالية مركب الكومارين Coumarin .
8- تؤدي الفينولات دورا مهما في منع إصابة بعض النباتات بالأمراض مثل حامض Protocatechuic acid الذي يمنع مرض التبقع الفطري في البصل .
9- ان النسبة العالية من من حامض Chlorogenic acid تمنع مرض جري البطاطا او جرب التفاح اذا ان الضرر الميكانيكي الذي يحدث للبطاطا يسبب حدوث اسوداد للدرنة ناتج عن حدوث عملية الاكسدة بأنزيم Phenol Oxidase ثم يحدث تجمع للفينولات Phenolization مسببة بذلك اسوداد في الانسجة المقطوعة اذا تعمل هذه الفينولات كمضادات طبيعية للفطريات .
10- تكييف بيئة الخلية من خلال تنظيم درجة الحراة من الغليان والانجماد وتنظيم المحتوى الأزموزي .



(C_6H_5OH)

البناء الحيوي للفينولات Phenols Biosynthesis of

تتكون الفينولات الطبيعية من بعض الاحماض الامينية المحتوية على حلقة عطرية مثل حامض الفينايل آلانين phenylalanine وحامض التيروسين Tyrosine وحامض التربتوفان Tryptophan والتي تتحول خلال التفاعلات البيوكيميائية الى حامض الشيكيمك Shikimic acid ومكتشف هذا المسار هو العالم Davis اثناء دراسته على انواع خاصة من البكتريا وبعض النباتات الراقية .
ويتكون حامض الشيكيمك من مركب الفوسفور اينول البيروفات phosphoenol pyruvate الناتج من عملية التحلل الجليكولي للسكريات خاصة سكر ايريثروز – 4 – الفوسفات _ 4 _ . D Erythrose phosphate خلال دورة فوسفات البنتوز pentose phosphate .

يتحد كل من المركبين السابقين لتكوين مركباً وسطياً ثنائي هيدروكيونيك الحامضي _ 5Dihydroquinic acid الذي يتحول بدورة الى حامض الكيونيك Quinic acid او يسلك طريقاً آخر لتكوين حامض ثنائي هيدرو الشيكيمك الحامضي 5 _ Dihydroshikimic acid ثم يتحول الاخير الى حامض الشيكيمك 5 _ Shikimic acid الذي يتحد بدورة مع مركب الفوسفور اينول البيروفات لتكوين مركبات غير معروفة حتى يتم ظهور المركب الوسطي المسمى حامض الكوريسمك Chorismic acid , ثم يدخل هذا الحامض الاخير في مسارين رئيسيين يختلف كل منهما عن الاخر تبعاً للمنتجات الوسطية التي تكونت والمنتج النهائي الذي يتخلق في النهاية.

وتتلخص خطوات كل مسار على النحو التالي: -

1 – المسار الاول:

يتحول حامض الكوريسمك الى حامض الانثرانليك Anthranilic acid الذي بدوره يتحول الى التربتوفان ومنه يتكون الاوكسين اندول حامض الخليك IAA .

2 – المسار الثاني:

يتحول حامض الكوريسمك الى حامض البريفينك prephenic acid ومنه يتفرع الى مسارين ثانويين ومختلفين عن بعضهما في خطوات كل منهما كالاتي:

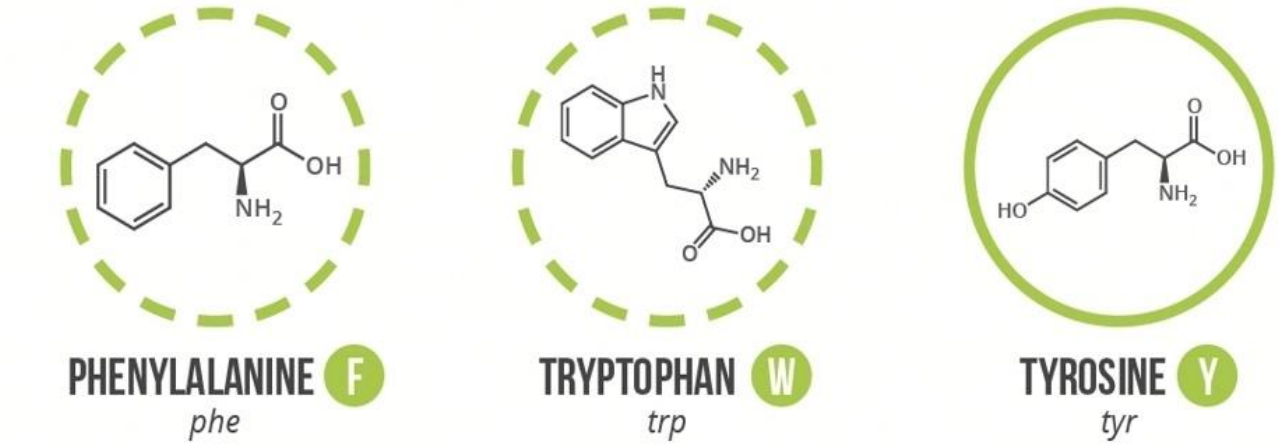
أ(في المسار الاول الثانوي تتكون فينايل البيروفات phenyl pyruvate التي تتحول بدورها الى حامض فينايل الآلانين.

ب(في المسار الثاني الثانوي تتكون بارا – هيدروكسي فينوكسي البيروفات

enoxy pphdroxyhy –provate التي بدورها تتحول الى حامض التيروسين.

علماً بان النواتج النهائية للمسارين الثانويين هما من الاحماض الامينية العطرية والمرتبطة فيما بينهما , لان الحامض فينايل الآلانين يتأكسد بسهوله متحولاً الى حامض التيروسين .

وجميع المسارات الرئيسية والثانوية اللازمة لتكوين حامض الشيكيمك تؤدي الى تخليق الاندولات Indoles والفينولات phenols ومشتقاتها العديدة كما ان المواد الفينولية توجد في حالة حرة في النباتات .



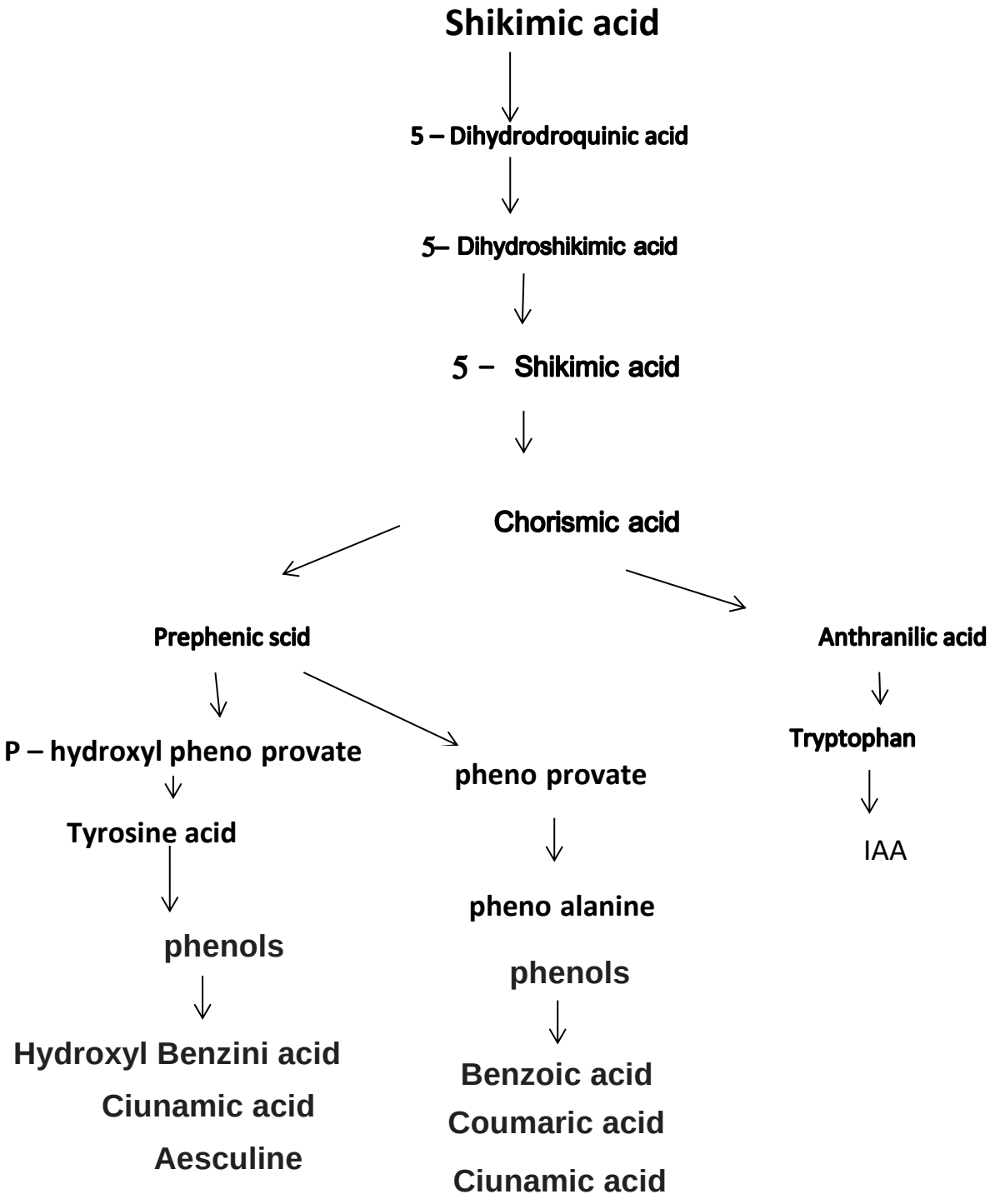
انواع الفينولات

للفينولات انتشار واسع في المملكة النباتية كنواتج ثانوية لعملية التركيب الضوئي وتعد الفاكهة في المصدر الاول.

الفينولات يمكن ان تقسم الى:

1- فينولات بسيطة تحتوي على حلقة فنيل واحدة مثل Comarin
2- فينولات متعددة Polyphenols تحتوي على اكثر من حلقة فينول مثل : Flavono-

Biosynthesis of Phenols



1

Flavonon-
Anthocyanin-
Isoflavonol-

3- فينولات مضادة للأكسدة Anti oxidant

4 – فينولات مضادة للتخثر Anti coagulant

5 – فينولات مضادة للالتهابات المرضية Anti inflammatory

وتوجد الفينولات في السواك لذلك لها اهمية صحية , ولكن الاكثر شيوعاً واستعمالاً هو تقسيم الفينولات بالاعتماد على عدد مجاميع الهيدروكسيل) OH(المرتبطة بحلقة الفينول الى الاتي:

1 – الفينولات الاحادية Monophenols

واهم مركباتها تحتوي على مجموعة هيدروكسيل)OH(مثل حامض السالساليك Salicylic acid , حامض الفيريوليك Ferulic acid , حامض بارا – الكوماريك p– Coumaric acid.

2 – الفينولات الثنائية Diphenols

اهم مركباتها حامض الكافييك Caffiec acid , الكاتيكول Catechol , الكيرسيتين Quarcetin وحامض الجنتستك Gentistic acid . , هيدروالكينون Hydroquinone ,

3 – الفينولات العديدة Polyphenols

وهي تمثل الجليكوسيدات Gylocosides الهامة والمرتبطة بجزيء سكري اما ان يكون سكر الجلوكوز او سكر الفركتوز او سكر الرامنوز , على سبيل المثال مادة الانثوسيانين المسؤولة عن الوان اعضاء النبات مثل الزهرة والثمرة تكون عبارة عن مركب من الفينولات العديدة جليكوسيدياً Glycoside of polyphenol وكذلك مركبات التانينات Tanins , ومركبات اللجنينات Lignins , وحامض الجاليك Gallic acid , وحامض إلا جيك Elagic acid . وتنتشر الفينولات في النباتات اما مفردة او مجتمعة في النباتات المختلفة , على سبيل المثال نبات الذرة يحتوي على تسعة مركبات فينولية مختلفة كيميائياً .

وتمتاز الفينولات النباتية بأن بعضها منشط للنمو خاصة نمو السويقة الجنينية للبادرات واستطالة سوق بادراتها مثل الفينولات الثنائية والفينولات العديدة , بينما الفينولات الاحادية مثبطة للنمو نتيجة ارتفاع مستواها في النباتات سواء كانت حرة او مشتقات فينولية وكذلك تعمل كعوامل مساعدة لانزيم IAA oxidase وبذلك يقل تركيز IAA. وايضاً صعوبة فحص المثبطات الفينولية في النبات بشكل دقيق ؟ بسبب كثرتها في النبات وقلة حساسية الانسجة لها وكذلك حدوث اختلال كبير في العمليات الحيوية للنبات في حالة رشها . ان الفينول المستخلص في المختبر يختلف في خواصة الكيميائية عن الفينول الموجود في النبات اصلاً

اماكن تصنيع الفينولات

ان معظم النباتات الراقية والبدائية تحتوي على الفينولات التي تتخلق طبيعياً داخل خلاياها وانسجتها المختلفة . وهذه المواد تتركز في الاوارق, الازهار , الثمار والجذور , كما توجد في الاعضاء الساقية المتحورة من اجل التخزين . واهم مراكز التكوين والانتاج للمركبات الفينولية تتمثل في بعض الاجسام البروتوبلازمية مثل الكلوروبلاستيدات والاغشية الحيوية , كما توجد في العصارة الناقلة لكل من الخشب واللحاء.

حركة الفينولات في النبات

توجد المواد الفينولية في الخلايا النباتية خاصة فجواتها العصارية وجدرانها الخلوية وان انتقالها يكون لمسافات قصيرة داخل خلايا الانسجة النباتية , حتى العصارة الناتجة من عملية الادماء عند قطع سوق النباتات تكاد ان تكون خالية من المواد الفينولية رغماً من وجودها في جميع خلايا الانسجة اللحائية والخشبية للاوعية الناقلة للاشجار , ولا توجد حقيقة واحدة تعلن عن انتقال وحركة المواد الفينولية الى مسافات طويلة داخل الانسجة النباتية للنباتات الطويلة مثل الاشجار عالية الارتفاع والنباتات الحولية العشبية طويلة الساق.

وفي تجربة قام بها anChailakhy وآخرون (1976) بنقل القمة الطرفية ذات المستوى القليل من الفينولات لنبات البسلة العادية ثم تطعيمها على الاصل ذو المحتوى المرتفع من الفينولات لنبات الطفرة القزمية , وثبت من نتائج هذه التجربة بعدم وجود الدليل المعنوي الذي يبرهن على انتقال الصفات المتميزة لكل من الاصل والطعم من حيث المحتوى الكلي للفينولات .

التأثيرات الفسيولوجية للفينولات

تتميز الفينولات الطبيعية ببعض الظواهر الفسيولوجية والتفاعلات الكيميائية الخاصة بها داخل النباتات لاستجابتها لفعاليتها حيويا دون الهرمونات الاخرى , ويمكن تلخيص اهم التأثيرات الفسيولوجية كالاتي: -

اولا – الانبات:

ثبت ان معظم البذور للنباتات الصحراوية والنامية بريا تحتوي على اهم المركبات الفينولية مثل Coumarin , Coumarin -P التي تمثل احدى المجموعات السامة للكومارينات , وتتركز هذه المواد في أجنة البذور واغلفتها والتي ينتج عنها منع الانبات وفقد حيويتها البيولوجية , ولا تستطيع انباتها الا بعد ا ازلة هذا السكون في انسجة اعضائها عن طريق تخفيفها بفعل الامطار الطبيعية والتخلص منها بخروجها خلال فترة طويلة نتيجة تكرار عملية الاذابة داخليا وسقوط الماء خارجيا.

كما ان الاحماض الفينولية خاصة الاحادية منها والمفصولة من الاوراق النباتية والساقطة تحت الاشجار خاصة متساقطة الاوراق وأهم هذه الاحماض هي) : Coumaric acid -P, Ferulic acid (والتي تمنع انبات البذور عندما تضاف احداها في وسط الانبات.

واثبتت الدراسات ان المسافات الخالية بين الاشجار خالية تقريبا من النباتات الحولية والنامية بريا ,

حتى النباتات الاخرى الموسمية لا تنبت بذورها بنسبة عالية وتصبح هذه المسافات من الارض الواقعة بين الاشجار متساقطة الاوراق غير صالحة للنباتات الحولية ؟ ويرجع ذلك الى تحلل الاوراق الساقطة

وينفصل عنها المواد الفينولية مثل Coumaric acid -P, Ferulic acid مما يؤدي الى ادمصاصها على سطح حبيبات التربة الزراعية مما تعيق او تمنع انبات البذور للنباتات الحولية حتى الحشائش الموسمية والنامية بريا.

ثانيا – النمو الخضري :

معظم الفينولات النباتية تتميز بالنشاط الفسيولوجي والمثبط للنمو الخضري للنباتات المختلفة نتيجة منع استطالة الخلايا الجديدة من الانقسام الخلوي منعكسا ذلك بصفة عامة على عدم استطالة سوقها لقصر طول سلامياتها ولضعف نموها خضريا , لان هذه المواد الفينولية تقوم بتنشيط الانزيم

المحلل للأوكسين IAA – Oxidase , بالاضافه الى ذلك بعد ظهور الفعالية الحيوية لنشاط الفينولات المثبطة للنمو الخضري للنباتات تدخل هذه المواد المانعة في تكوين وانتاج Lignins لترسيبها على جدار الخلايا للانسجة الدعامية لزيادة صلابتها وحمايتها من بعض المواد الضارة او من الاصابات الحيوية بفعل الحشرات والفطريات والبكتريا او بعض العوامل البيئية كما في معظم النباتات الصحراوية والمناطق الجافة.

وتتأثر المواد الفينولية ببعض العوامل الداخلية في النباتات والاخرى الخارجية للمناطق البيئية التي تنمو تحت ظروفها المحلية وتتلخص هذه العوامل كما يلي:

1- العوامل الوارثية:

ثبت علمياً وجود العلاقة العكسية بين مستوى الفينولات الطبيعية وطول النباتات الراقية لان النباتات طويلة الساق عالية الارتفاع منخفضة المحتوى الكلي الفينولي بعكس النباتات متقزمة السوق قصيرة الارتفاع ومرتفعة المحتوى الكلي الفينولي وتعزى هذه العلاقة الى التحكم الجيني للنظام الوارثي داخل النباتات.

2- التداخل بين الفينولات المختلفة:

من الدراسات الحديثة على الفينولات النباتية أمكن تحديد نشاط وفعالية كل مركب فينولي وتأثيره على النبات حيويا.

على سبيل المثال Coumaric acid –P يعتبر احد الفينولات الهامة التي تمنع استطالة الخلايا النباتية كما يعمل على تخفيض حامض التربتوفان الاميني وبالتالي ينعكس على نقص الانتاج الكلي للاوكسين داخليا وكذلك منع تكوين حامض الانثرانيليك المتكون من الحامض الاميني التربتوفان .

3- فعالية الانزيم المحلل للاوكسين:

من الملاحظ أن بعض الفينولات)الاحادية(مثبطة للنمو والبعض الاخر (الثنائية والعديدة) منشطة للنمو لان الفينولات المثبطة للنمو تعمل على سرعة النشاط الانزيمي المحلل للاوكسينات خاصة انزيم

إكسيديز إندول حامض الخليك IAA – Oxidase الذي يعمل بدوره على اكسدة الاوكسين وتحلله مما يفقد خواصه الاوكسينية والمنشطة للنمو بيولوجيا , بعكس الفينولات الثنائية او العديدة التي تسلك سلوكا مخالفا لنشاطها في منع فعالية الانزيم المحلل للاوكسين مع العمل على سرعة الفعالية للهرمون

الاوكسيني منعكسا نشاطه البيولوجي على النمو.

4- تداخل الفينولات في النظام الهرموني للنباتات:

بالرغم من درجة التداخل المباشر للمواد الفينولية على نشاط الاوكسينات حيويا , الا انه يوجد تداخلا آخر بين الفينولات والهرمونات النباتية الأخرى مثل الجبرلينات والسايتوكاينينات مؤدية الى تثبيطا لفعالية الحيوية لكل منهما مبينا فعالية هذا التداخل وتأثيره على النمو للاعضاء النباتية المختلفة.

5- تأثير الضوء:

ان الفينولات الطبيعية يتوقف تكوينها وانتاجها داخل الانسجة للنباتات المختلفة على طول الفترة الضوئية وكثافتها وانواعها , حيث كلما تزداد الفترة الضوئية عن 12 ساعة يوميا قد تؤدي الى تكوين كمية كبيرة من حامض الكلوروجينيك في النبات , وكلما ازدت الكثافة الضوئية يوميا خلال دورة حياة النباتات يرتفع المحتوى الكلي من الفينولات المختلفة في خلايا انسجتها العديدة .

6- فصول السنة المختلفة:

ثبت علميا ان المستوى الكلي من الفينولات الطبيعية منخفض خلال فترات النمو النشط لجميع النباتات الحولية والمعمرة خاصة الاشجار مستديمة او متساقطة الاوراق التي تتميز بالنمو الاقصى نشاطاً خلال بدء الربيع حتى نهاية الصيف , ثم يأخذ في النقصان في الاشجار المستديمة وينتهي تماما في المتساقطة الاوراق في اول الخريف حتى نهاية الشتاء , حيث تتمركز المواد الفينولية في البراعم الخضرية خلال طور سكونها او فترة ارحتها شتاءً .

وثبت من خلال الدراسات ان البراعم الساكنة لاشجار الصفصاف بعد سقوط اوراقها شتاءً تحتوي على ثلاث اضعاف الكمية من المركبات الفينولية خاصة حامض النارنجيرين بالمقارنة بكمية الفينولات في الاوراق العادية خلال فترات النمو النشط سواء في الربيع او الصيف.

ثالثا – النمو الجذري :

ثبت ان الفينولات الاحادية مثبطة للنمو الخضري والجذري للنباتات بينما الفينولات الثنائية والعديدة منشطة لكل من النمو الخضري والجذري , وبينت الدراسات ان الاوكسين IAA يعمل على اسراع نمو بادئات الجذور التي بدورها تنتج جذور عرضية من الدائرة المحيطية lePri cyc لسوق النباتات , ويمكن لهذه الفعالية الناتجة من الاوكسين في هذه الصفة ان تتضاعف الى الاحسن بواسطة التأثير المنشط بيولوجياً عندما يضاف اليه احد الاحماض الفينولية مثل حامض الفريوليك وحامض الكافييك وحامض الكلوروجينيك لكي تعمل معاً كمنشط مساعد لزيادة الاستجابة البيولوجية في تنشيط وكثرة تكوين الجذور العرضية بصورة معنوية , بينما يحدث العكس عندما يضاف الى الاوكسين الفينولات الاحادية مثل حامض بارا – الكوماريك , لان الفينولات الثنائية والعديدة تعمل على عدم تحلل الاوكسين انزيمياً لشدة اتصالها الشديد وبالتالي زيادة عدد الجذور العرضية وتكونها على العقل الساقية المعاملة بمثل هذه الفينولات مع الاوكسينات.

اربعا – ظاهرة المقاومة البيولوجية:

بعض النباتات الراقية تحتوي على بعض المركبات الفينولية الهامة خاصة حامض الكلوروجينيك وحامض الفريوليك وحامض الكومارين وجميعها تتميز بالصفات العالية لمقاومتها الحيوية ضد الكثير من الامراض الفطرية والبكتيرية التي تصيب النباتات الراقية او تهاجم اعضائه الزهرية والثمرية

والورقية .

على سبيل المثال يتركز حامض الكلوروجينيك في الثمار السليمة لكل من الباذنجان والتفاح ودرنات البطاطا وترجع اهميته في وقاية هذه الاعضاء من مرض الجرب Scob الفطري , ويمكن التعرف على هذا الحامض الفينولي عندما تقطع ثمار التفاح او الباذنجان الى نصفين وبعد تعريضها للهواء الجوي سوف يتحول هذا الحامض الى مواد اخرى غير مميزة وظهور اللون البني الداكن بعد تركها فتره قصيرة بسبب فعل نشاط انزيمات عديدة من انزيمات الاوكسيديزات Polyphenol Oxidase المؤكسدة .

بينما حامض الفريوليك الفينولي يلعب دوراً رئيسياً في حماية النباتات والحفاظ عليها من بعض الامراض البيولوجية مثل الفيروسات والبكتريا والفطريات , كما يقوم بتطهير الجروح الميكانيكية الناتجة من كسر الافرع وسقوط الاوراق او قطف الازهار والثمار ويعزى هذا التطهير الطبيعي في النباتات الى ان هذا الحامض الفينولي قد يدخل في التركيب الكيميائي لمركب السيوبرين Subrine الذي يغطي الطبقة الخارجية للاجزاء المجروحة من البشرة الخارجية للعضو النباتي .

كذلك فان بعض النباتات تحتوي اعضائها المختلفة على المركبات الفينولية الخاصة ومنها الكومارين Coumarin والتي تتميز بان لها صفات المقاومة الحيوية ضد الحش ارت الضارة نتيجة رائحتها النفاذة التي تعمل على طرد هذه الحشرات والابتعاد عنها.

المصادر

الشحات , نصر ابو زيد(2000) .الهرمونات النباتية والتطبيقات الزراعية . الطبعة الثانية, الدار العربية للنشر والتوزيع.

باصلاح , محمد عمر عبدالله(1998) . منظمات النمو النباتية والتشكل الضوئي . كلية العلوم – جامعة الملك سعود.

عبد الامير , اسامة قاسم(2016) . منظمات النمو النباتية تقانة المستقبل . محاضرات قسم المحاصيل الحقلية – كلية الزارعة – جامعة بغداد.

الحسن ، فاطمة علي (2018) منظمات النمو النباتية . محاضرات قسم البستنة وهندسة الحدائق – كلية الزارعة – جامعة البصرة .

. **John** Wiley and Sons (2003) . The chemistry of phenols .England