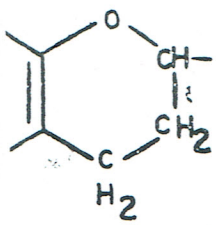
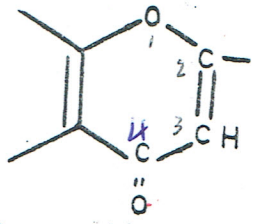
5- كثير من هذه المواد تكسب الاطعمة و الادوية رائحة و طعم مستحب
6- اكثر هذه المواد معرقة و مدرة للبول و بعضها يستعمل كترياق في حالة التسمم ببعض المواد السامة كالافدرين
7- بعضها مسكن للالتهابات الجلدية و اهم استعمالاتها من ناحية طبية انه تزيد في مرونة جدر الأوعية الدموية الشعرية الدقيقة فتمنع تمزقها و انفجارها.

أقسام الفلافونويدات

ان جميع اقسام الفلافونويدات مشتقة من نواة الفلافان Flavan و اهم اقسامها على اساس الحلقة الاكسجينية ما يلي:

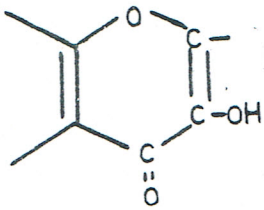


Flavan



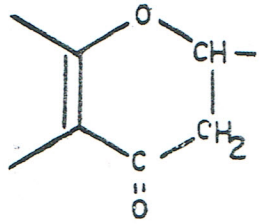
Flavones

1- مشتقات الفلافون Flavones تحتوي على رابطة واحدة بين ذرتي الكربون 2 و 3 و مجموعة كيتونية على ذرة الكربون 4 و من اهمها ابيين Apiin و دنوسمين Diosmin.



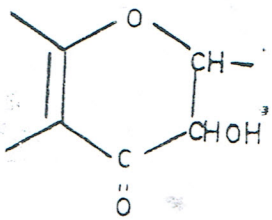
Flavonols

2- مشتقات الفلافونول Flavonols: تشبه الفلافون مع وجود OH عند ذرة الكربون 3 من حلقة البيرون، و من اهمها الرتين Rutin.



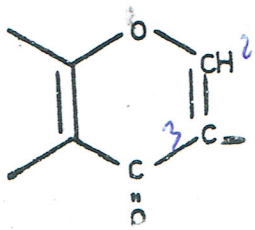
Flavanones

3- مشتقات الفلافانون Flavanones: تشبه الفلافون مع عدم وجود رابطة زوجية بين ذرتي الكربون 2 و 3 و من اهمها الهسبريدين Hesperidin.



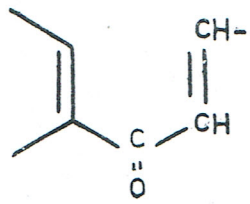
Flavanonols

4- مشتقات الفلافانول Flavanols : تشبه الفلافونول في التركيب الكيميائي مع عدم وجود رابطة زوجية بين ذرتي الكربون رقم 2 و 3 ، و من أهمها الشق غير السكري الفستين Fustin الذي يوجد في حالة جلوكوسيد في خشب انواع البلوط و هو عبارة عن 3.5.7.3`.5`- pentohydroxy flavanol.



Iso Flavones

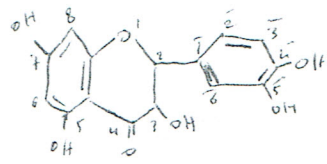
5- مشتقات الايزوفلافون Isoflavones: تشبه الفلافون في التركيب الكيميائي إلا أن مجموعة الفينايل (حلقة بنزينية بها OH) تتصل بذرة الكربون رقم 3 و ليس كالمعتاد بالذرة رقم 2، و من اهمها الأجليكون Genistein الذي يوجد بحالة جلوكوسيد او بحالة حرة في النباتات و هو يعطي الوان زاهية للثمار و الأزهار و له بعض خصائص الهرمونات الجنسية، فعندما تتناوله الماشية بكميات متزايدة فانه يقلل من خصوبتها او يسبب اجهاضها كما يؤثر على ادرار اللبن في الحيوانات المرضعة و هو عبارة عن 5.7.4`- trihydroxy isoflavone.



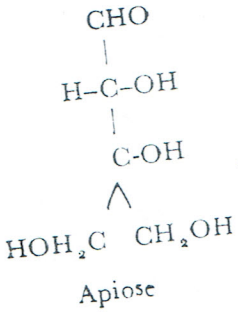
Chalcones

6- الشالكونات Chalcones: و هي مركبات لا تعتبر من مشتقات الفلافون و ذلك بسبب ان الحلقة الوسطى مفتوحة الا ان هذه المركبات يمكن ان تتحول الى مشتقات الفلافون في الوسط الحمضي حيث تغلق الحلقة الاكسجينية، و توجد بكثرة في العائلة المركبة و البقولية.

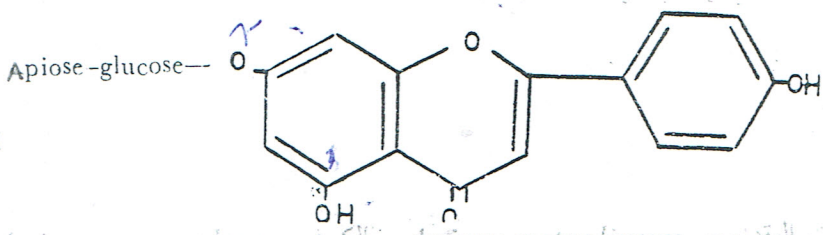
Fustin



3, 5, 7, 3', 4', 5' pentahydroxy flavanol



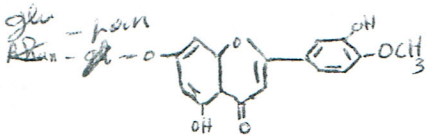
الابيين Apiin: و هو من مشتقات الفلافون و اسمه الكيميائي التفصيلي
5,7,4- trihydroxy flavon 7-glucoapioside
تركيبه الكيميائي:



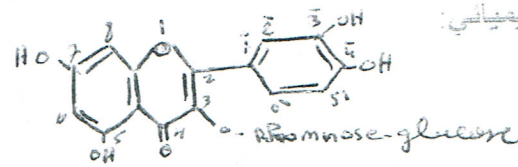
تواجده: يوجد في نبات البقدونس *Apium petrolinum* و الكرفس *Apium graveolens*، هما من العائلة الخيمية Umbellifereae.
تحلله: يتحلل بانزيمات الاملسين و بالخميرة و مستخلصاتها كما يتحلل بالأحماض المعدنية فيعطي سكر خماسي Apiose و سكر سداسي جلوكوز و شق غير سكري Apigenin الذي هو عبارة عن 5,7,4- trihydroxy flavone.

خصائصه: يظهر الابيين على شكل بلورات ابرية عديمة اللون درجة انصهارها 236 م°، يذوب بشح في الماء البارد و الميثانول البارد و يذوب بسهولة فيهما ساخنين، يعطي راسب اصفر مع خلات الرصاص القاعدية و يعطي لون احمر بني مع كلورور الحديديك $Fe\,Cl_3$.

الديوسمين Diosmin: و هو من مشتقات الفلافون و هو عبارة عن
5,7,3- trihydroxy,4 methoxy flavone-7-rhamnoglucoside



الريتين Rutin: و هو من مشتقات الفلافونول و هو عبارة عن
3,5,7,3,4- pentahydroxy flavonol-3-rhamnoglucoside
تركيبه الكيميائي:



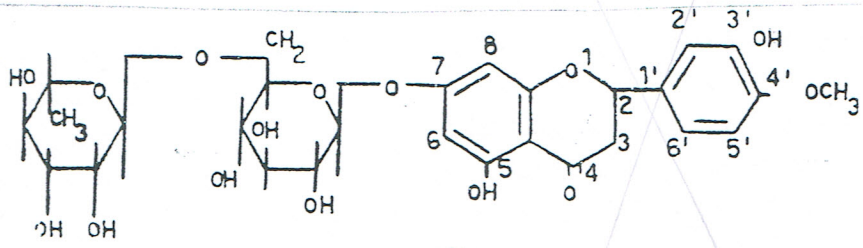
تواجده: يوجد في اوراق نبات الحنطة السوداء Fagopyrum esculentum من العائلة polygonaceae و في اوراق نبات الكالتوس Eucalyptus من العائلة الاسية myrtaceae.
استخلاصه و عزله: و ذلك باستخلاص مسحوق النبات الجاف بالبنزولين اثر حتى تستخلص جميع الدهون و الشموع و الزيوت الثابتة و غيرها ثم يوخذ المتخلف و يستخلص بالايثانول المغلي 80% المستخلص الهيدروكحولي يبخر على حمام مائي تحت ضغط منخفض الى 50 مل، يرشح و الراشح يستخلص مرتين بكمية مساوية له من الاثر، صفة الاثر ترمي و الضبلة المائية تبخر حتى يصبح الحجم 10 مل، تترك في الثلاجة اين تظهر بلورات سمكية عبارة عن مركب الريتين الخام.
و للحصول على عينات نقية منه تذاب البلورات في الايثانول او الميثانول و تمرر على عمود كروماتوجرافي معبأ بهلام السيليكا او البولي أميد polyamide ثم يخفف العمود (يجرى له الاستخلاص) elution الاثر اولا ثم بالكلوروفورم ثم بالايثانول، تستقبل الخلاصات العضوية كل على حدة و تركز فيترسب الريتين في الخلاصة الكحولية.

خصائصه: الريتين عبارة عن مادة متبلورة بشكل ابر ذات لون اصفر، لا تذوب تقريبا في الماء (1 غ يذاب في حوالي 6500 مل على 20°م) و تذوب بسهولة في الإيثانول (1 غ في 650 مل) أو في الأسيتون و لا تذوب في الأثر و البتروليم اثر و الكلوروفرم و هي غير ثابتة في الضوء، و تعطي راسبا أصفرا مع خلات الرصاص القاعدية و لون أخضر مع كلوريد الحديديك.

استعمالات الريتين: يعتبر مادة مقوية للشعيرات الدموية الضعيفة التي تصحب ارتفاع ضغط الدم فتمنع نزيف الدم الذي قد ينتج من انفجار هذه الشعيرات، و يحضر من مادة الريتين اقراص تستعمل في علاج ضغط الدم و امراض القلب.

الهسبريدين Hesperidin: و هو من مشتقات الفلافانون و هو عبارة عن:
5,7,3-trihydroxy,4-methoxy flavanone,7glucorhamnoside

تركيبه الكيميائي:



Rhamnose glucose

Rutinose Hesperitin

Hesperidin

تواجده: يوجد في قشور الموالح خاصة في قشر نبات الليمون و قشر البومبلوموس و النارنج و البرتقال و بكثرة كذلك في الثمار غير الناضجة

خصائصه: الهسبريدين عديم اللون و عديم الذوق يوجد بشكل بلورات ابرية، درجة انصهاره 256-258°م شحيح الذوبان في الماء و الكحول البارد ين و سريع الذوبان فيهما ساخنين، و لا يذوب في الأثر و البنزين و الكلوروفورم.

و الهسبريدين يظهر مماثل أو مشابه لفيتامين Vitamin P (citrin) كما هو ضروري لامتصاص فيتامين C و الاحتفاظ به.

استعمالات الهسبريدين: يشبه الهسبريدين Vitamin P (citrin) حيث يوجد تحت هذا الاسم في الصيدليات مع فيتامين C و هذا الفلافونويد ضروري لامتصاص فيتامين C و الاحتفاظ به و يعمل كوسيط أو عامل مساعد في اتحاد فيتامين C مع البروتينات في جدر الأوعية الدموية الشعرية لكي تظل مقاومة للانفجار و التمزق و يمنع و يقلل من انفجار الأوعية الدموية الشعرية و خاصة أوعية القلب و المخ التي تتعرض للانفجار نتيجة الضغط الناشئ عن الانفعال.

الجلوكوسيدات الصابونية Saponins Glycosides

الصابونيات

هي عبارة عن مواد عضوية غير بللورية يصعب تنقيتها تتميز بأنها:

- تنحل في الماء و تكون رغوة ثابتة
- تساعد على مزج الزيت بالماء مكونة مستحلبا ثابتا (أحد عوامل الاستحلاب)
- لها القدرة على تحليل كريات الدم الحمراء haemolysis.

و الجزء غير السكري فيها استرويدي أو ثلاثي التربينات و يسمى sapoginin، و قد اشتق اسم saponin من الكلمة اللاتينية Sapo بمعنى صابون لأنها تحدث رغوة كبيرة إذا رجت مع الماء و الكحولات المخففة و هذه الرغوة تستمر لفترة طويلة.

و الشق غير السكري يطلق عليه أحيانا sapotoxin نظرا لشدة سميته إذا وصل إلى الدم أما إذا أخذ عن طريق الجهاز الهضمي بحيث لا يصل إلى الدم فليس هناك خطورة.

تذوب الصابونيات في الماء و الكحول و الجلسرين و لا تذوب في المذيبات العضوية الأخرى و خاصة الأثر.

محاليلها في الماء رغوية و إذا رج محلولها المائي مع الدهون و الزيوت يتكون مستحلبا ذائبا بدون رغوة، و الكثير منها يستعمل كمادة سامة للأسماك و خاصة الحيوانات ذات الدم البارد.

و الصابونيات سامة و خاصة إذا أخذت عن طريق الحقن في الدم لأنها تزيل (تذيب) غشاء كريات الدم الحمراء و تحدث سيولة الدم و إذا استنشقت تسبب العطس.

تترسب من محاليلها المائية إذا أضيف إليها محاليل المعادن الثقيلة $FeCl_3$، $AlCl_3$، $CuCl_2$.

تترسب من محاليله الكحولية بإضافة الأثر.

و أهم أقسامها على أساس الجزء غير السكري ما يلي:

أ - الصابونيات الستيرويدية steroidal saponins

القلويدات Alcaloïdes

تعريف/ تعرف القلويدات على أنها مركبات أيض ثانوية نباتية قاعدية، تحتوي على ذرة نتروجين واحدة على الأقل في حلقة غير متجانسة، و أنها تتكون بطريقة مشابهة لتكوين البروتينات، حيث توجد علاقة بين تخليق القلويدات و متابوليزم البروتينات.

توجد القلويدات في النباتات عادة بحالة حرة أو على شكل أملاح لبعض الأحماض النباتية مثل Tannique acide, Tartarique acide, Citrique acide.

للقلويدات صفات القلوية، و ذلك بسبب احتوائها على ذرة نتروجين على الأقل في تركيبها، و ينتهي اسم القلويد بالحروف ine مثل Atropine ، و لمعظمها خاصة تلك المستعملة في الطب و الصيدلة تأثيرات فيزيولوجية واضحة.

خواص القلويدات

- مواد صلبة متبلورة غير متطايرة ما عدا القليل منها مثل النيكوتين (متطاير).
- لا تذوب في الماء و لكن تذوب في الايثانول و الكلوروفورم و الإثر و غيرها من المذيبات العضوية.
- بعض القلويدات سائلة و تذوب في الماء مثل nicotine و القليل منها ملون مثل berberine، له لون أصفر.
- معظم القلويدات لها طعم مر
- القلويدات مركبات نتروجينية و أن معظمها يحتوي على أكسجين.
- تكون القلويدات رواسب غير ذائبة مع محاليل الفوسفوتنجستيك، الفوسفوموليبديك، البكريك و يوديد البوتاسيوم الزئبقي و كثير من هذه الرواسب لها شكل بلوري محدد يمكن به تمييز القلويد.

وظيفة القلويدات في النباتات

1- تعتبر مخزن للنتروجين في النبات و ذلك لكونها نواتج تمثيل نهائية

2- يمكن أن تقوم بدور منظمات النمو

3- نظرا للنشاط الحيوي و الطعم المر للقلويدات ربما تقوم بدور وقائي (دفاعي) ضد الحشرات و الحيوانات .

4- بما أنها مركبات تمثيل نهائية فان النبات يتخلص من السموم الضارة به بواسطتها (ترسيب السموم). ترسيب النبات القلويدات

الذوبان

معظم القلويدات الحرة لا تذوب أو شحيحة الذوبان في الماء ما عدا القلويدات الأمينية التي تحتوي على ذرة نتروجين في السلسلة الجانبية، فإنها تذوب في الماء مثل الكولشسين و الكافئين و النيكوتين، و هي عامة تذوب في المذيبات العضوية، أما أملاحها (أملاح القلويدات) فعلى العكس لأن هذه القلويدات توجد في صورة ملحية.

الكشف عن القلويدات

1- مرسبات القلويدات

تتحد بعض أملاح الفلزات لتكون أملاح معقدة مزدوجة مع القلويدات عديمة الذوبان في الماء و تترسب في وسط حمضي أو متعادل بشكل بلورات مميزة للقلويد، و من أهم هذه المرسبات ما يلي:

كاشف ماير Mayer's reagent (potassium mercuric iodide) و يتكون من:

- كلوريد الزئبق 1.36غ
- ايوديد البوتاسيوم 5.00غ

في 100 مل ماء مقطر يعطي راسب أبيض في الحال مع القلويد.

كاشف واجنر Wagner's reagent (potassim triiodide) يتكون من:

- ايوديد 1.3غ
- ايوديد البوتاسيوم 2.00غ

في 100مل ماء مقطر يعطي راسب أو لون بني شكولاطي مع القلويد

كاشف هاجر Hager's reagent (محلول مشبع من حمض البكريك) يعطي راسب أصفر ذهبي مع القلويد

كاشف مارميه Marme's reagent (potassium cadmium iodid)

- أيوديد الكاديوم 10غ
- ايوديد البوتاسيوم 20غ

في 100مل ماء مقطر يعطي راسب أبيض إلى مصفر بني إلى مصفر مخضر مع القلويد

كاشف التانيك Tanic reagent (Tannic acid solution) و هو عبارة عن 1% من حمض التانيك (العفصيك) في الماء المقطر يعطي راسب بني مصفر

ملاحظة: يجب أن تضاف هذه الكواشف الى محاليل القلويدات الحمضية المخففة ما عدا حمض التانيك الذي يضاف اليه محلول القلويد المعتدل

2- ملونات القلويدات

- **كاشف فروید** Froedd's reagent (حمض سلفوموليبديك) يتكون من:

إذابة 5غ من حمض سلفوموليبديك في حمض H_2SO_4 المركز و يجب أن يكون هذا الكاشف طازج التحضير أثناء الاستعمال. لماذا لون ؟

- **كاشف ماركيز** Marqui's reagent يتكون من خلط 2-3قطرات من الفورمالين (فورم الدهيد40%) مع 3مل من H_2SO_4 المركز يعطي لون أخضر عشبي مع القلويد.
- **كاشف ماندلين** Mandalin's reagent (حمض السلفو فانديك) و هو عبارة عن 1غ من مسحوق أمنويوم فاندات يذاب في H_2SO_4 المركز يعطي ألوان مختلفة تختلف في درجة اللون تبعا لاختلاف القلويدات.
- **كاشف اردمان** Erdman's reagent عبارة عن 10 قطرات من HNO_3 في 100 مل ماء مقطر يضاف إليها 20 مل من H_2SO_4 المركز، يعطي خليط من الألوان المختلفة (حسب نوع القلويد).
- **كاشف دراجندورف المعدل** (potassium bismith iodide) و هو الكاشف المستعمل لإظهار البقع أثناء فصل القلويدات بواسطة كروماتوجرافيا الورق و الطبقة الرقيقة و يتكون من شقين

أ- الشق الأول: 0.85غ من تحت نترات البزموت bismith subnitrate تذاب في 10 مل من حمض الخليك مع 40 مل من الماء المقطر ثم يحفظ في زجاجة داكنة بعيدا عن الضوء.

ب-الشق الثاني: 8غ من أيود يد البوتاسيوم تذاب في 20 مل ماء مقطر و تحفظ في زجاجة داكنة أيضا.

و عند الكشف عن القلويدات، يخلط 5 سم3 من الشق الأول و 5 سم3 من الشق الثاني و يضاف إليهما 20 مل من حمض الخليك الثلجي مع 100 مل من الماء المقطر و يحفظ في زجاجة داكنة و يؤخذ منها الدليل طازجا بعد ذلك.

و هذا الكاشف يعطي لون أحمر قرمزي مع القلويدات.

استخلاص القلويدات

يعتمد اسخلاص القلويدات على الفكرة العلمية القائمة على معاملة العينات النباتية بمحاليل حامضية و قاعدية و مذيبات عضوية لأن القلويدات لها صفات القاعدية.

فلما تكون في صورة حرة تذوب في المذيبات العضوية حسب الترتيب التالي كلوروفورم، أستون، ايثانول، ميثانول، خلات الايثايل، اثر، بنزين و هكسان.

و لما تكون في صورة ملحية فإنها تذوب في الماء.

التعرف على القلويدات

تعرف القلويدات النقية بعدة طرق منها:

- درجة الانصهار القلويد النقي أو أملاحه
- درجة الذوبان في المذيبات العضوية
- الخصائص البلورية لأملاح القلويدات مع مختلف المرسبات
- ألوان التفاعلات مع الكواشف الخاصة
- تقنيات الكروماتوجرافيا المختلفة(الورق، الطبقة الرقيقة، العمود،الغاز السائلة الخ)
- تعريف الوزن الجزئي و التركيب الكيميائي.

(IR. UV. SM. RMN تعرف الطرق الطيفية)

التقدير الكمي للقلويدات

تقدر القلويدات كميا بعدة طرق منها:

- طرق الوزن
- طرق المعايرة
- طرق التلوين
- طرق المطيافية
- طرق الكروماتوجرافية
- و غيرها.

ion of derivatives with low solubility in certain solvents and, in very few cases, fractional distillation (for volatile alkaloids).

Modern methods, however, have been much used in the separation and fractionation of alkaloid mixtures. Among the methods used, are countercurrent distribution and chromatographic methods. In fractional crystallization, as a means of separating alkaloids from mixture, it sometimes happens that a single solvent can be used for the separation of a mixture of two or even more alkaloids, but often it is necessary to use a mixture of miscible solvents. The majority of alkaloids are easily soluble in chloroform and less so in the other organic solvents, the general order being :

chloroform > acetone > ethanol > methanol > ethyl acetate > ether > benzene > hexane. Thus, if all the alkaloids of a mixture are easily soluble in chloroform, and one of the alkaloids is much less soluble in ethanol than chloroform, fractional crystallization of this alkaloid is possible if the mixture in chloroform is concentrated to a suitable degree, and hot ethanol added in small portions. On cooling, crystals of the one alkaloid less soluble in ethanol separate out. The remaining alkaloids of the mixture are then subjected to treatment with other solvents, in the hope that further separation may be effected. If fractional crystallization of the alkaloids fails, fractional crystallization of the salts should be tried. The salts most frequently used for this purpose are the hydrochlorides, hydrobromides, hydroiodides, nitrates, perchlorates, oxalates and picrates. The acids may either be used in aqueous or methanolic solution. From methanolic solution, the salts can be precipitated by the addition of ether, and hydrochlorides can often be crystallized from hot acetone containing a small proportion of methanol. Perchlorates, oxalates and picrates may, in some cases, be precipitated from solutions in acetone, by the addition of ethyl acetate. The picrates, aurichlorides and reineckates are useful for purposes of identification.

IDENTIFICATION OF ALKALOIDS.

The following steps are usually undertaken to identify purified alkaloid obtained :

1. Determination of the melting point of the free alkaloid and some of its salts or derivatives ..
2. Determination of the eutectic melting point with other substances.
3. Determination of its solubility in different solvents.