

7.11.2017

كيمياء عقائد
فا / محمد عيسى
2014

11/7/2017

Terpenoids and Steroids

التيربينويدات والستيروئيدات

1

Phyto. 2014

Prof Dr. Isam agha

Biogenetic Generalities

عموميات في الاصطناع الحيوي

- Terpenoids and Steroids constitute the largest known group of plant secondary metabolites. تشكل التيربينويدات والستيروئيدات أكبر مجموعات المستقلبات النباتية الثانوية
- The majority of terpenes are specific to the vegetable kingdom. معظم التربينات مميزة للمملكة النباتية

2

Phyto. 2014

Prof Dr. Isam agha

Biogenetic Generalities

عموميات في الاصطناع الحيوي

- Terpenes are also occur in animals: sesquiterpenoid insect pheromones and juvenil hormones, diterpenes of marine organisms (Coelenterates, Spongiae).
بعض التيربنات موجودة في الحيوانات مثل الفرمونات الحشرية أحادية ونصف التيربين، وثنائيات التيربين الموجودة في العضويات البحرية (مثل الرخويات البحرية: قنديل البحر، والاسفنج)

3

Phyto. 2014

Prof Dr. Isam agha

Origin of terpenes

منشأ التيربنات

- The precursors for the chief classes of terpenes are formed by تتشكل طليعة التيربنات الرئيسية على النحو الآتي:
- Reactions catalyzed by enzymes, and are phosphoric esters of (C5)_n alcohols تشكل الكحولات الفوسفورية الاسترية عبر تفاعل منشط بالانزيمات

4

Phyto. 2014

Prof Dr. Isam agha

Origin of terpenes

منشأ التيربينات

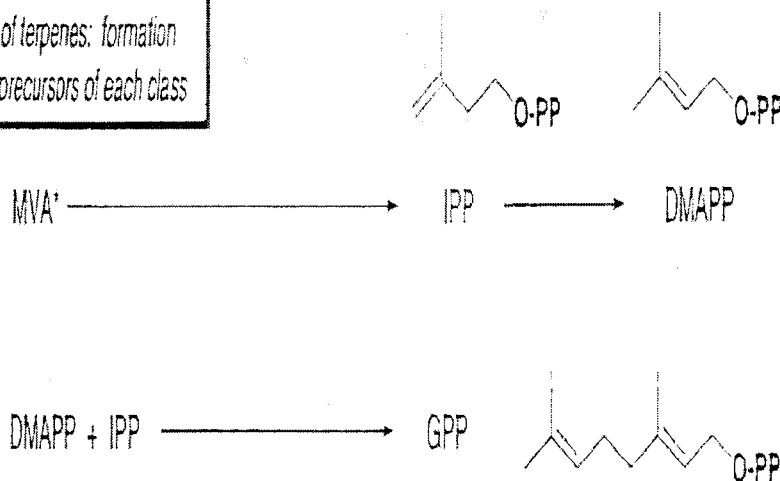
1. With first unit in the series being أول الوحدات المتشكلة هو الدايمثيل اليل بيرو فوسفات dimethylallyl pyrophosphate (DMAPP):
2. Geranyl pyrophosphate (GPP), precursor of C10 monoterpenes ومن ثم الجيرانيل بيرو فوسفات الذي يعد أساس لتكوين أحاديات التيربين
3. Farnesyl pyrophosphate (FPP), precursor of C15 sesquiterpenes وبعده الفارنيزيل بيرو فوسفات الذي يعد أساس لتكوين أحاديات التيربين ونصف

5

Phyto. 2014

Prof Dr. Isam agha

Origin of terpenes: formation of the precursors of each class



6

Phyto. 2014

Prof Dr. Isam agha

Origin of terpenes

منشأ التيرينات

4. Geranylgeranyl pyrophosphate (GGPP), precursor of C20 diterpenes

- والجيرانيل جيرانيل بيرو فوسفات الذي يعد أساس تكوين ثنائيات التيربين

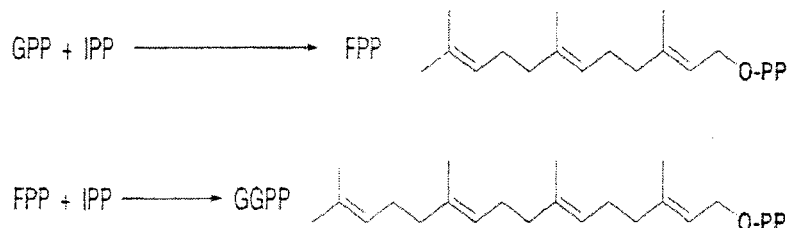
5. Geranylarnesyl pyrophosphate (GFPP), precursor of C25 sesterterpenes

والجيرانيل فارنيزيل بيرو فوسفات الذي يعد طليعة لثنائيات ونصف التيربين

7

Phyto. 2014

Prof Dr. Isam agha



8

Phyto. 2014

Prof Dr. Isam agha

Formation of C30 triterpenes (and steroides) and C40 carotenes

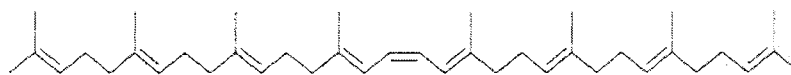
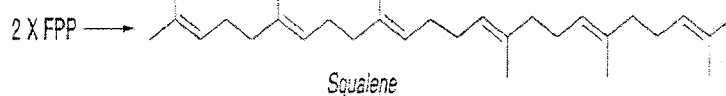
تشكل ثلاثيات التيربين ورباعيات التيربين

4. The formation of C30 triterpenes (and indirectly of steroides) and of C40 carotenes does not completely escape the rule: ان تشكل ثلاثيات التيربين ورباعيات التيربين لا يخرج بشل تام عن القاعدة العامة للاصطناع
- they arise from squalene and phytoene, (from the reductive coupling of two FPP units ($2 \times C_{15} = C_{30}$), and of two GGPP units ($2 \times C_{20} = C_{40}$)) انها تنشأ من السكوالين والفيثونين الناتجين عن ارتباط وحدتي فارنيزيل (تفاعل ارجاع) بيروفوسفات للأول; ووحدي جيرانييل جيرانييل بيروفوسفات للثاني

9

Phyto. 2014

Prof Dr. Isam agha



* MVA = Mevalonic acid ; IPP = isopentenylpyrophosphate ; DMAPP = dimethylallylpyrophosphate ;
FPP = farnesylpyrophosphate ; GPP = geranylpyrophosphate ; GGPP = geranylgeranylpyrophosphate.

10

Phyto. 2014

Prof Dr. Isam agha

البولي برينولات Polyprenols

- In the case of polyprenols (rubber and related compounds), the addition of C5 units takes place a great number of times. في حالة البولي برينولات (مثل المطاط والمواد الأخرى ذات العلاقة) يحدث إضافة وحدات خماسية الكربون بعدد كبير من المرات

11

Phyto. 2014

Prof Dr. Isam agha

احاديات التربين غير النظامية irregular" monoterpenes

- In a few cases, the isoprene rule does not seem to be followed: "irregular" monoterpenes (e. g., pyrethric acid, santolinatriene) arise from the coupling of two DMAPP units, by a mechanism similar to the one which leads to triterpenes and carotenes. في بعض الحالات لا يتم اتباع قاعدة الايزو برين في الاصطناع الحيوي عندها تتشكل مركبات تدعى أحاديات تيربين غير نظامية (مثال: حمض البيرتريك، والسانتوليناترين) التي تتشكل باتحاد وحدتين من دي ميثيل أليل بيرو فوسفات بألية مشابهة لتلك التي تحدث عن تشكل ثلاثيات ورباعيات التيربين

12

Phyto. 2014

Prof Dr. Isam agha

diversity of natural terpenoids

تنوع التيربينويدات الطبيعية

1. Regular monoterpens (essential oils, oleoresins, iridioids) تشكل أحاديات التربين النظامية (وتنتشر في الزيوت الطيارة، الراتينات الزيتية، الأيريديوئيدات)
2. Irregular monoterpenes (pyrethrins) تشكل أحاديات التربين غير النظامية
3. Sesquiterpenes (essential oils, sesquiterpenoid lactones) تشكل أحاديات ونصف تربين (الموجودة في الزيوت الطيارة، اللاكتونات أحاديات ونصف التربين)

13

Phyto. 2014

Prof Dr. Isam agha

diversity of natural terpenoids

تنوع التيربينويدات الطبيعية

4. Diterpens تشكل ثنائيات التربين
5. Triterpenes and steroids (saponins, cardiac glycosides, phytosterols, modified triterpens) تشكل ثلاثيات التربين والستيروئيدات، الصابونينات، الغليكوزيدات القلبية، الفيتوستيروولات، والتيربينات المعدلة
6. Carotenes تشكل الكاروتينات
7. Polyisoprenes تشكل البولي ايزوبرين

14

Phyto. 2014

Prof Dr. Isam agha

Reactions of Existence of all terpenes and steroid

التفاعلات المسؤولة عن وجود التيربينويدات والستيروئيدات

- There are three fundamental reaction sequences which account for existence of all terpenes and steroids : يوجد ثلاث تفاعلات تسلسلية مسؤولة عن وجود التيربينويدات والستيروئيدات
1. Formation of the reactive C5 units from acetate, via mevalonate; تشكل وحدات فعالة مكونة من خمسة ذرات كربون اعتبارا من الأسيتات الى المألونات

15

Phyto. 2014

Prof Dr. Isam agha

Reactions of Existence of all terpenes and steroid

التفاعلات المسؤولة عن وجود التيربينويدات والستيروئيدات

2. Head-to-tail coupling of isoprene units involved in the formation of mono- sesqui-, di, sester-, and polyterpenes ارتباط رأس الى زيل بين وحدات الايزوبرين وتشكل كل من أحاديات التيربين، أحاديات ونصف التيربين، ثنائيات التيربين، ثنائيات ونصف التيربين، البولي برينولات

16

Phyto. 2014

Prof Dr. Isam agha

Reactions of Existence of all terpenes and steroid

التفاعلات المسؤولة عن وجود التيربينويدات والستيروئيدات

- Tail- to- tail coupling of C15 and C20 units, leading to the precursors of triterpenes (squalene) and carotenes (phytoene).
- ارتباط زيل الى زيل بين وحدات كل من الفارنيزيل والجيرانيل جيرانيل بيرو فوسفات لتشكيل طليعة ثلاثيات التيربين (السكوالين) والكاروتينات (الفيتونين)



الزيوت الطيارة Essential Oils

Pharmacognosy
Phytochemistry Medicinal Plants
Jean Bruneton p. 484-

1

Prof. Dr. Isam Agha

11/7/2017

Definition

تعريف

- Essential oils (French Pharmacopoeia 1965) (=essences=volatile oils = oils) are: "products, generally of rather complexes composition, comprising the volatile principles contained in the plants, and more or less modified during the preparation process.
- الزيوت الطيارة هي منتجات تتألف من معقدات مختلفة التركيب من المكونات الطيارة الموجودة في النباتات والتي يمكن أن يتعدل تكوينها خلال مراحل التحضير

2

Prof. Dr. Isam Agha

11/7/2017

Definition

تعريف

- To extract these volatile principles, there are various procedures. Of these, only two may be used to prepare official oils: steam distillation of oil-containing plants or of selected plant parts, and expression.”
- لأجل استخلاص هذه المكونات توجد العديد من الطرق أهمها اثنتين : التقطير ببخار الماء للمواد النباتية أو أجزاء المواد النباتية أو طريقة العصر

3

Prof. Dr. Isam Agha

11/7/2017

الخواص الفيزيائية

Physical properties

- Essential oils are liquids at ambient temperature, but they are also volatile, which is what differentials them “fixed oils”. الزيوت الطيارة سائلة بدرجة حرارة الغرفة ولكنها طيارة وهذا يميزها عن الزيوت الدسمة (الثابتة)
- They have a refractive index, لها منسب انعكاس
- Most of them rotate the plane of polarized light. معظمها تحرف الضوء المستقطب
- They are soluble in common organic solvents and liposoluble. ذوابة في المذيبات العضوية وفي مذيبات الدسم.

4

Prof. Dr. Isam Agha

11/7/2017

الخواص الفيزيائية

Physical properties

- They can be steam distilled, يمكن تقطيرها ببخار الماء,
- Sparingly soluble in water; they are water – soluble enough, however, to impart a distinct fragrance to water. ضعيفة الذوبان في الماء ولكن المقدار الذائب في الماء يعد كافيا لإضفاء الرائحة المميزة للماء
- تتميز بانها ذات كثافة أقل من الماء بشكل عام عدا بعضها التي تكون كثافتها أعلى من الماء
- درجة غليانها تزيد عن 150 درجة مئوية

5

Prof. Dr. Isam Agha

11/7/2017

Chemical composition

المكونات الكيميائية

- Essential oils constituents belong to two groups characterized by distinct biogenetic origins: the group of terpenoids, and the group, far less common, of aromatic compounds derived from phenylpropane.
- تنتمي مكونات الزيوت الطيارة الى مجموعتين تختلفان عن بعضهما وفق المنشأ الحيوي لهما: مجموعة التيربينويدات، ومجموعة أقل انتشارا هي مجموعة الفينيل بروبان
- Some essential oils contain degradation products of non-volatile constituents.
- بعض الزيوت الطيارة تحوي منتجات تحطم مكونات غير طيارة

6

Prof. Dr. Isam Agha

11/7/2017

Terpenoids

التيربينويدات

- Essential oils contain compounds which molecular weight is not too high: mono- and sesquiterpenes. تحوي الزيوت الطيارة مركبات ذات وزن جزيئي ليس مرتفعا جدا منها أحاديات التيربين وأحاديات التيربين ونصف

7

Prof. Dr. Isam Agha

11/7/2017

المكونات العطرية

Aromatic compounds

- Phenylpropanoids, allyl- and propenylphenols (anethole, anisaldehyde, apiole, estragole, eugenol, safrole, asarones), (vanillin). مركبات مشتقة من الفينيل بروبان، أليل وبروبنيل فينيل بروبان (انيتول، الدهيد اليانسون، ابيول، استراغول، يوجينول، زعفرانول، أزارون، الفانيلين)
- Lactones (coumarins) (كومارينات) لاكتونات

8

Prof. Dr. Isam Agha

11/7/2017

Methods of production of essential oils

طرق تحضير الزيوت الطيارة

1. Steam distillation:

-consist in immersing the plant material to be treated directly in a still filled water, which is then brought to a boil. التقطير بالبخار: يتكون من غمر المواد النباتية بالماء ومن ثم الغليان

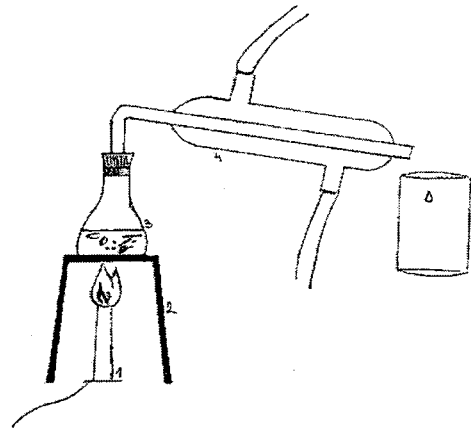
-The heterogeneous vapors are condensed on a cold surface, and the essential oil separates based on the difference in density and immiscibility. يتجمع البخار غير المتجانس والمتكثف على سطح بارد حيث ينفصل الزيت عن الماء تبعا لكثافته وتبعا لعدم انحلاله في الماء

9

Prof. Dr. Isam Agha

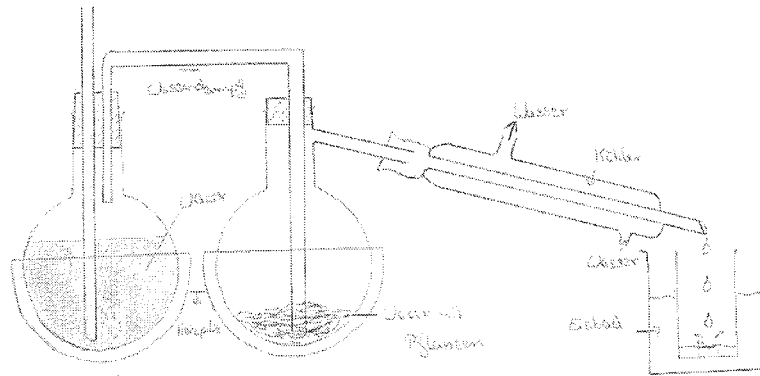
11/7/2017

Volatile oils



10

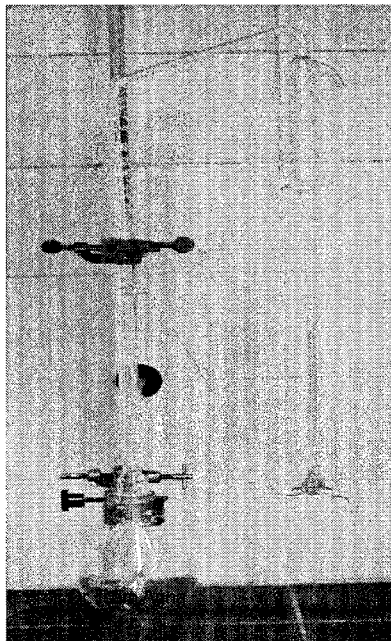
Volatile oils



Prof. Dr. Isam Agha

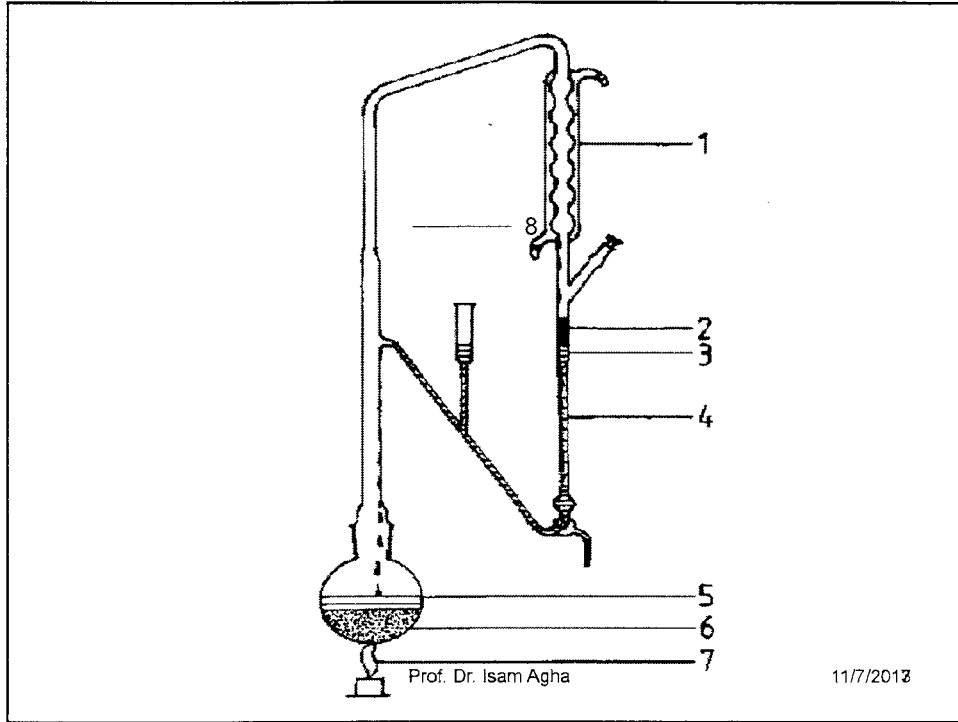
11/7/2017

Waterdistillation



tus

11/7/2012



Methods of production of essential oils

طرق تحضير الزيوت الطيارة

2. In saturated steam distillation: التقطير بالبخار المشبع

-the plant does not come in contact with the water: the steam is injected through the plant material placed on perforated trays. لا يتم وضع المواد النباتية مع الماء ولكن يتم حقن البخار من خلال المواد النباتية الموضوعة على صينية مثقبة

Methods of production of essential oils

طرق تحضير الزيوت الطيارة

3. Hydrodiffusion المائي الانتشار

-consists of sending pulses of steam under very low pressure through the plant material, from top to bottom يتكون من ارسال دفعات من البخار تحت ضغط منخفض جدا عبر المادة النباتية من الأعلى الى الأسفل

15

Prof. Dr. Isam Agha

11/7/2017

Methods of production of essential oils

طرق تحضير الزيوت الطيارة

4. Expression of Citrus epicarps: عصير قشور الحمضيات

-consists in applying an abrasive action on the surface of the fruit in a flow of water. After eliminating the solid waste, the essential oil is separated from the aqueous phase by centrifugation. تتكون من تطبيق ضغط سلبي على سطح الثمار بوجود جريان من الماء. بعد التخلص من المفضلات الصلبة، يفصل الزيت الطيار من الطور المائي بالتبديد

16

Prof. Dr. Isam Agha

11/7/2017

Methods of production of essential oils

طرق تحضير الزيوت الطيارة

-Citrus oils are also obtained directly from the fruit juices (by vacuum de-oiling) زيوت الحمضيات تستحصل أيضا بشكل مباشر من عصائر الحمضيات (نزع الزيت بالخلاء)

17

Prof. Dr. Isam Agha

11/7/2017

Methods of production of essential oils

طرق تحضير الزيوت الطيارة

5. Solvent Extraction: الاستخلاص بالمذيبات

- the solvent selection is influenced by technical and economical parameters: selectivity, stability, boiling point, and handling safety. يتأثر انتقاء المذيب بعوامل تقنية. واقتصادية أهمها: الانتقائية، الثباتية، درجة الغليان وأمان الاستعمال والتعامل

18

Prof. Dr. Isam Agha

11/7/2017

Methods of production of essential oils

طرق تحضير الزيوت الطيارة

6. Methods using oils and fats:

-the plant material is placed in contact with the surface of the fat and the extraction is achieved by cold diffusion into the fat, whereas the "digestion" technique is carried out with heat, by immersing the plant parts in the melted fat. طرق تستخدم فيها الزيوت الدسمة والدسم: توضع المواد النباتية بتماس مع سطح مادة دسمة حيث يحدث الاستخلاص بالادمصاص البارد في المادة الدسمة، بينما يتم في حال طريقة تقانة الهضم بتطبيق الحرارة حيث يغمس النبات في الدسم المصهور

19

Prof. Dr. Isam Agha

11/7/2017

Methods of production of essential oils

طرق تحضير الزيوت الطيارة

- Extraction by supercritical fluids الاستخلاص بالسوائل الحرجة
- Subsequent treatments of the oils: Chromatographic techniques (gel filtration chromatography).
- المعالجة اللاحقة للزيوت المستحصلة: تصحيح وتنقية الزيت
- باستعمال الكروماتوغرافيا والترشيح على الهلام

20

Prof. Dr. Isam Agha

11/7/2017

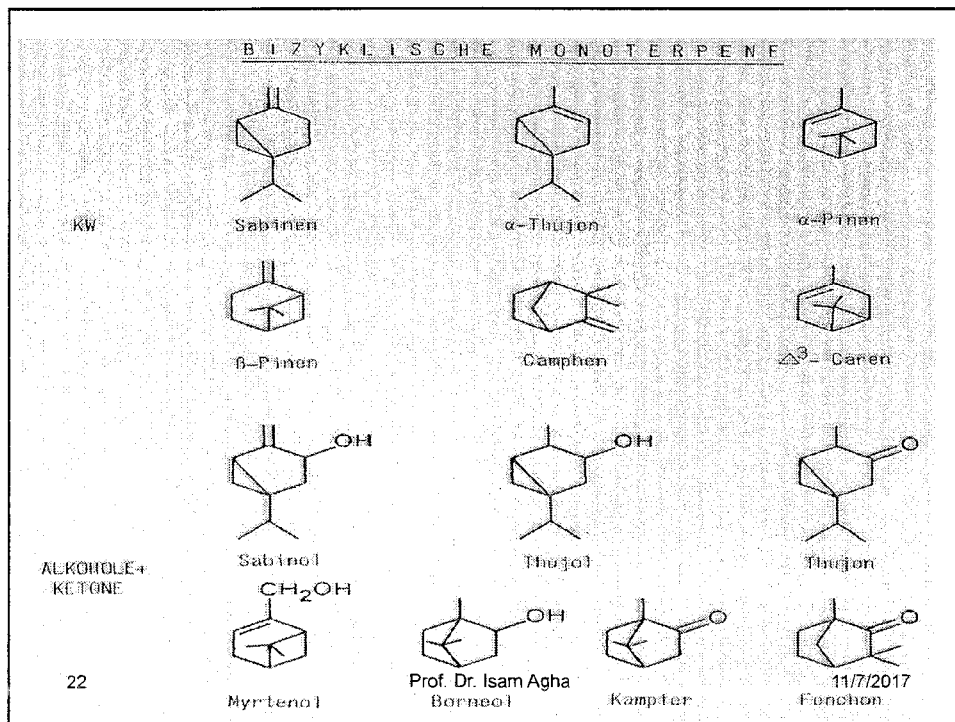
ضبط الجودة Quality control

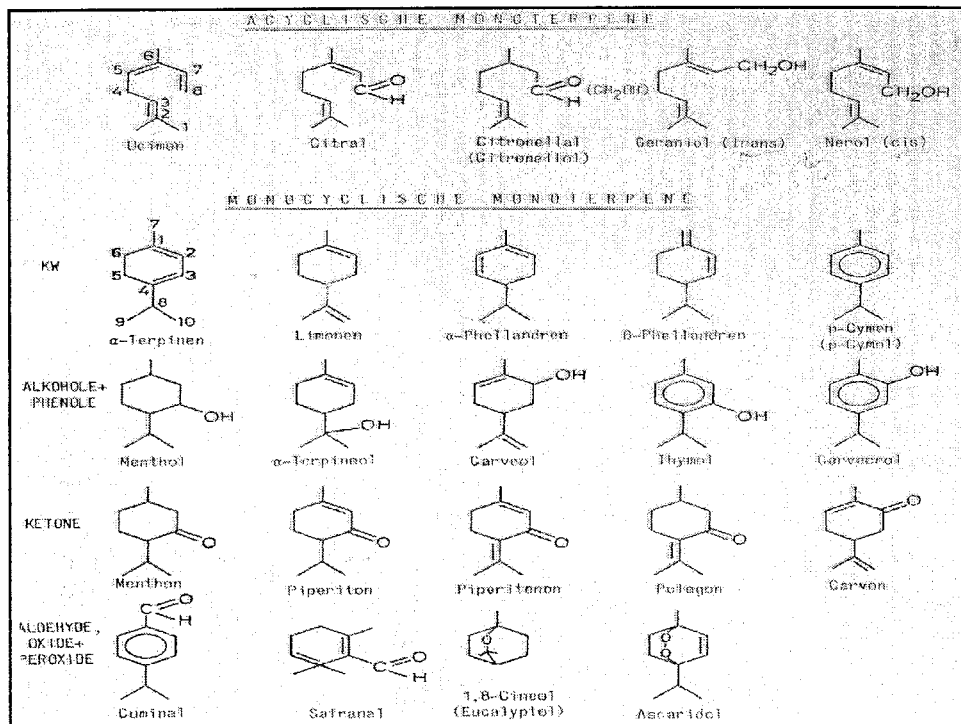
- يتضمن ضبط الجودة للزيوت الطيارة والعقاقير الحاوية على زيوت طيارة ويتضمن:
 1. تحديد نسبة الزيت الطيار في العقار الخام
 2. تحديد مكونات الزيت الطيار وذلك باستخدام
 - GC
 - HPLC
 - EN (Electronic Noses)

21

Prof. Dr. Isam Agha

11/7/2017





Volatile Oils

الزيوت الطيارة

Impurities and adulterants

الشوائب والممددات (الغش)

Impurities'

الشوائب

- Halogens (detergents), detected using AgNO_3 reagents (precipitation) الهالوجينات ومصدرها غالبا المنظفات ويتم الكشف عنها باستخدام كاشف نترات الفضة لترسيبها على شكل هالوجين الفضة
- Heavy metal (Parle's, Tanks, reservoir ...), detected using Thiocyanate reagent (precipitation) المعادن الثقيلة ومصدرها العبوات ويتم الكشف عنها باستخدام التيوسيانات لترسيبها على شكل سلفيد المعدن الثقيل

11/7/2017

Prof. Dr. Isam Agha

25

Adulterants

الممددات

- Alcohols (Ethanol), detected using the clear solution forming without disturbance in seeing. الكحول ويكشف عنه باستخدام تجربة تشكل المحلول الرائق
- Water soluble liquids (Polyethylene glycol, Glycols,...), detected with Water saturated NaCl. السوائل الذوابة بالماء (البولي ايتيلين غليكول، الغليكول) ويكشف عنها بمعاملتها بمحلول مائي مشبع بكلوريد الصوديوم
- Fixed Oils (Spot on Filter paper evaporation) الزيوت الدسمة (يكشف عنها بتجربة البقعة المتبقية على ورقة الترشيح)

11/7/2017

Prof. Dr. Isam Agha

26

Volatile Oil

الزيت الطيار

Glycoside degradation in to Volatile
principals

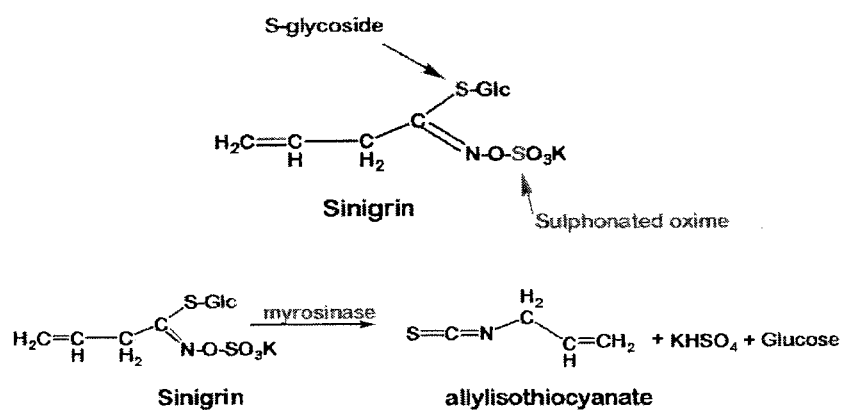
تحول الغليكوزيدات الى مكونات طيارة

11/7/2017

Prof. Dr. Isam Agha

27

Glucosinolates - Sinigrin

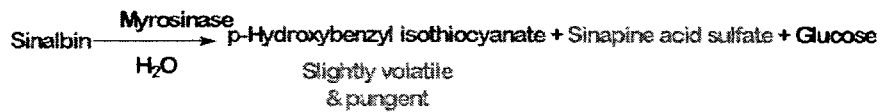


Glucosinolates - Sinalbin

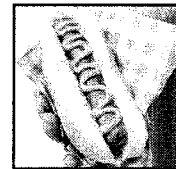
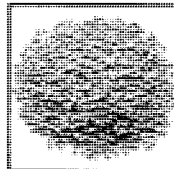
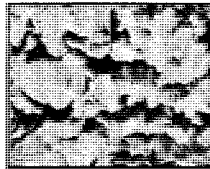
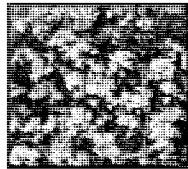
Source

Seeds of *Brassica alba* (white mustard), Brassicaceae.

Hydrolysis



Uses: Condiment



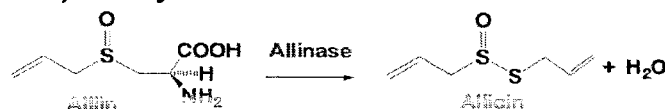
Non-glycosidic organo-sulfur drugs- Alliin

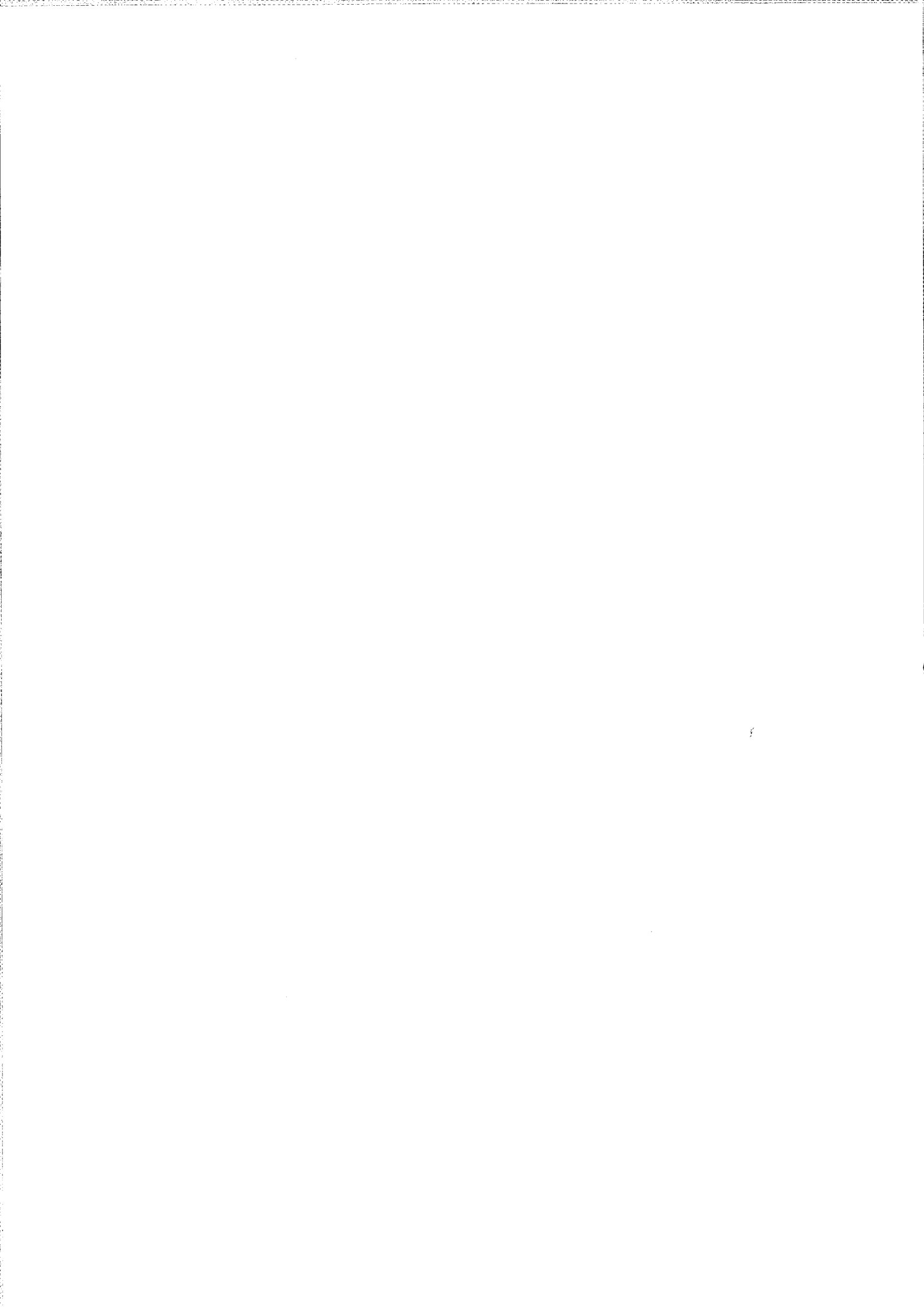
Source & decomposition

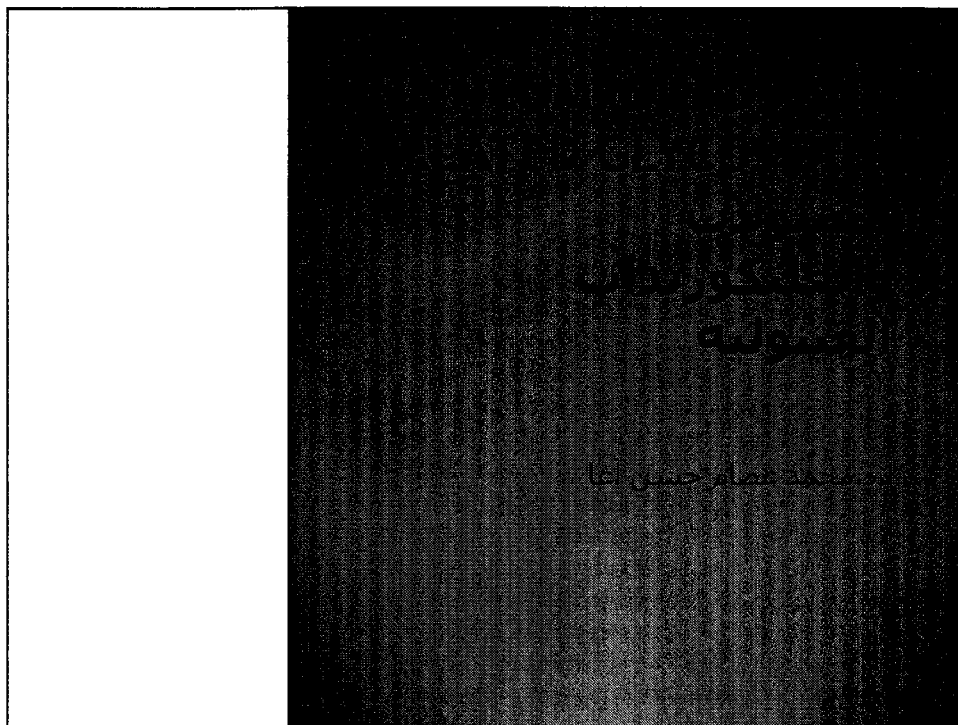
- » Bulb of *Allium sativum* (Fam. Liliaceae)
- » Food & traditional medicine since Pharaohs.
- » Intact cells of garlic contain Alliin (1.2 % in fresh garlic).
- » Alliin + crushing (allinase enzyme) → Allicin (diallyl thiosulfinate).
- » Allicin is responsible for the characteristic odor & flavor of garlic.
- » Allicin + air + water → diallyl disulfide + diallyl trisulfide + polysulfides (All strong smelling).



Uses: Allicin is used as antibacterial, antihyperlipidemic; inhibits platelet aggregation & enhances the blood fibrinolytic (anti-thrombic) activity.







KINDS OF PHENOLIC COMPOUNDS أنواع المركبات الفينولية

- .1 بسيطة Simple Phenolic compounds
- .2 التانينات Tannins
- .3 الكومارينات وجليكوزيداتها
glycosides of coumarins
- .4 الأنثراكينونات وجليكوزيداتها
glycosides of anthraquinons
- .5 النافتوكينونات Naphtoquinons
- .6 الفلافونات والجليكوزيدات الفلافونويدية
glycosides of flavonoides
- .7 الأنثوسيانيدات والأنثوسيانينات
and Anthocyanins
- .8 الليغنانات والليغنينات

PHENOLIC COMPOUNDS

Phenols are aromatic compounds (aromatic cycle linked to hydroxylic groups).

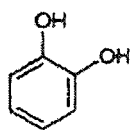
الفينولات مركبات عطرية (حلقة عطرية مرتبطة مع مجموعات هيدروكسيل)

Dr.Isam Agha

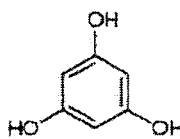
3

SIMPLE PHENOLIC COMPOUNDS

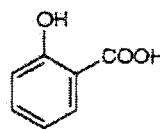
الفينولات البسيطة



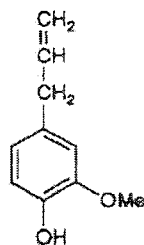
Catechol



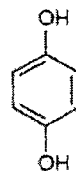
Phloroglucinol



Salicylic acid



Eugenol



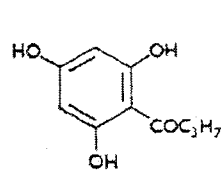
Hydroquinone

Dr.Isam Agha

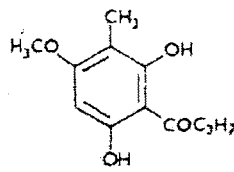
4

PHLOROGLUCINOL DERIVATIVES

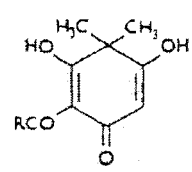
مشتقات الفلوروغلوسينول



Butyrylphloroglucinol



Aspidinol

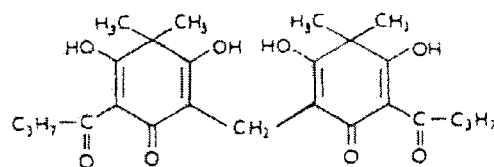
Acylflicinic acid
(R = CH₃; C₂H₅; C₃H₇)

Dr. Isam Agha

5

PHLOROGLUCINOL DERIVATIVES

مشتقات الفلوروغلوسينول



Albaspidin

Dr. Isam Agha

6

KINDS OF PHENOLIC COMPOUNDS

- ◎ Lipophylic compounds which can be extracted with water steam distillation (eugenol) مركبات ليبيدية يمكن استخلاصها بالتقطير ببخار الماء مثل مركب اليوجينول
- ◎ Glycosidic phenols which can be dissolved in ethylacetat and ethanol فينولات in غليكوزيدية يمكن أن تنحل بالايثيل اسيتات والايثانول
- ◎ Phenolic salts which are soluble in water (antocyanidins) أملاح فينولية ذوابة بالماء
- ◎ High polymeric phenols which are not soluble in water or organic solutions (phlobaphens) فينولات عالية التماثر غير ذوابة بالماء أو في المذيبات العضوية مثل الفلوبافينات (تصبح ذوابة بالحرارة)

Dr.Isam Agha

7

تشخيص الفينولات

CHARACTERIZATION OF PHENOLICS

- ◎ Some phenolic compounds are directly visible (flower anthocyanins), مباشرة (انتوسيانيات الأزهار وهي متلونة)
- ◎ others can be visualized under ultraviolet light (directly or after exposure to ammonia vapors). بعضها الآخر يمكن اظهاره بالتعرض للأشعة فوق البنفسجية (مباشرة أو بعد رذها بالأمونياك)
- ◎ Or by color reactions which are used preferably after TLC of an ethanolic extract. أو باستخدام تفاعلات لونية يمكن استخدامها بعد إجراء كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة للخلاصات الايثانولية

Dr.Isam Agha

8