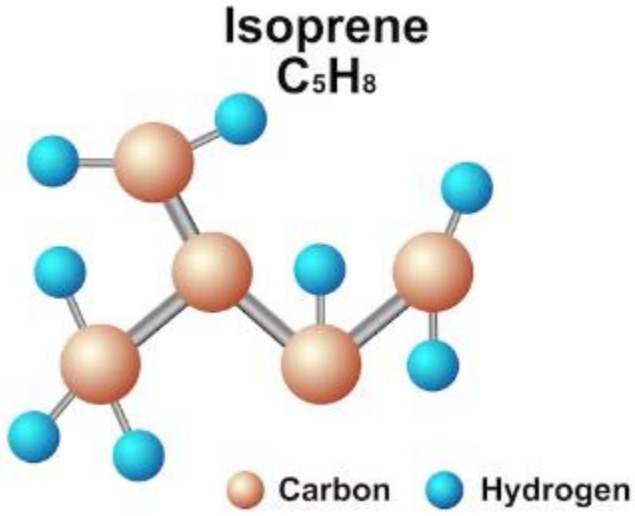
المرحلة الرابعة - فرع الكيمياء

كيمياء النواتج الطبيعية

المحاضرة الثالثة - التربينويدات



الدكتور رافد تاج الدين
دكتوراة في الكيمياء - المملكة المتحدة

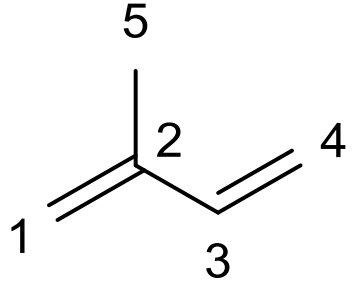
ألأهداف التعليمية

بعد الانتهاء من هذه المحاضرة، يجب أن يكون الطالب قادرًا على:

- التعرف على التركيب الكيميائي للتربينويدات والستيرويدات
- فهم انواعها ووحداتها البنائية
- مناقشة طرق فصلها وعزلها من المصادر الطبيعية
- التعرف على طرق الكشف عنها

التربينويدات: المجموعة الاكبر من نواتج المملكة النباتية

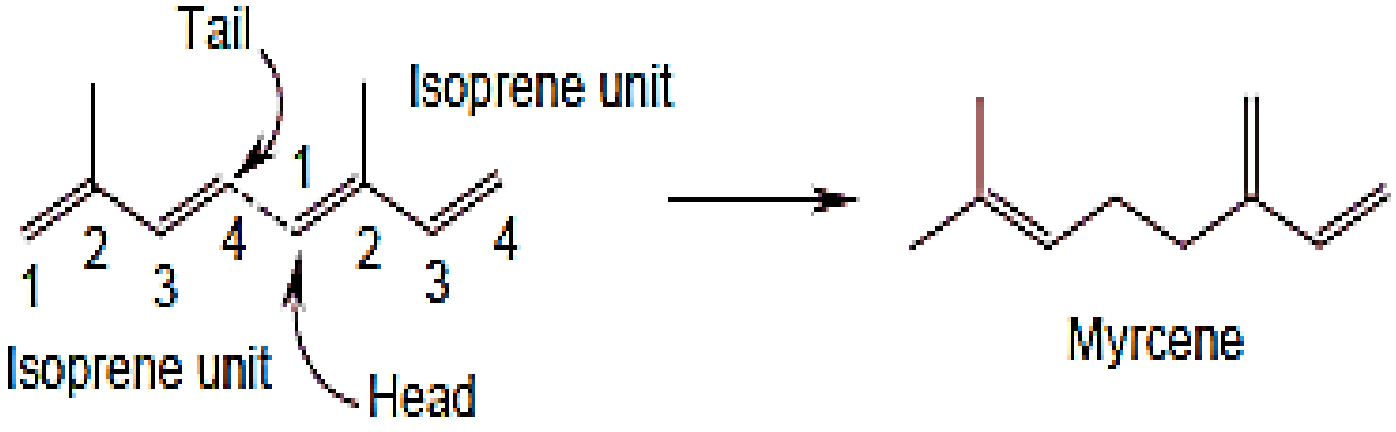
- تعتبر التربينويدات من النواتج الطبيعية الثانوية المهمه وتشكل المجموعة العظمى في المملكة النباتية
- وحدة البناء الكيميائي الاساسية للتربينويدات تسمى الايزوبرين (Isoprene) والتي تتكون من خمسة ذرات كاربون وحسب IUPAC يسمى مركب الايزوبرين كالتالي 2-methyl-1,3-butadiene

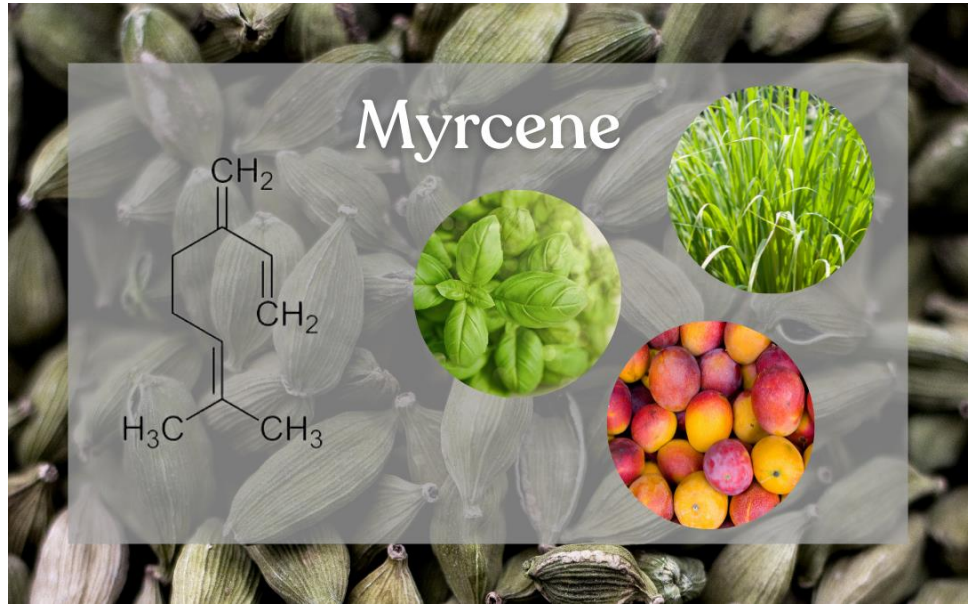


2-methyl-1,3-butadiene (Isoprene)

التربينويدات: المجموعة الاكبر من نواتج المملكة النباتية

- الكثير من الزيوت الطيارة في النباتات العطرية تحتوي مركبات ذات صيغ كيميائية يدخل في هياكلها مضاعفات من 5 ذرات كاربون اي مضاعفات وحدة **Isoprene**. مثال المايرسين (يوجد في الهيل, الريحان, ورق الغار)



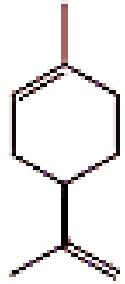


تصنيف التربينويدات

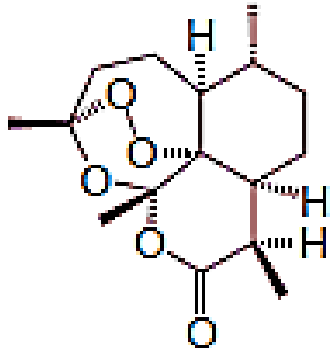
تصنف التربينويدات حسب عدد وحدات الايزوبرين المشتركة بتكوين هذه المركبات

نوع التربينويد	عدد ذرات الكاربون	عدد وحدات الايزوبرين	مثال
Monoterpene	10	2	ليمونين
Sesquiterpene	15	3	ارتميسنين
Diterpene	20	4	فورسكولين
Triterpene	30	6	الفا-اميرين
Tertaterpene	40	8	بيتا-كاروتين
Polymeric terpenoid	متعدد	متعدد	المطاط

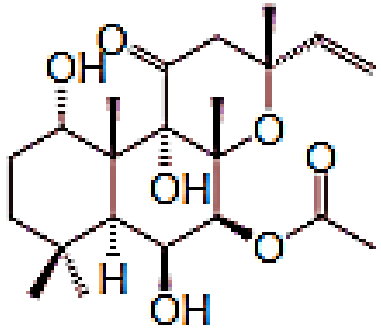
تصنيف التربينويدات



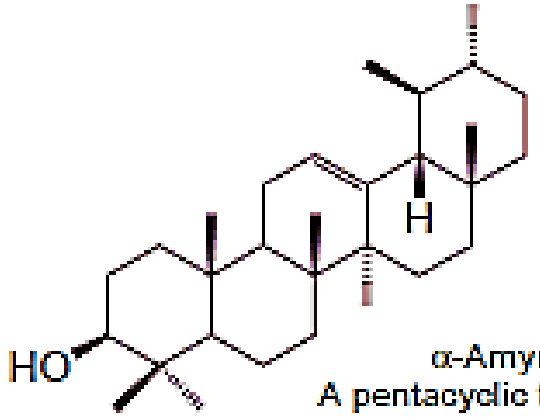
(+)-Limonene, a monoterpene



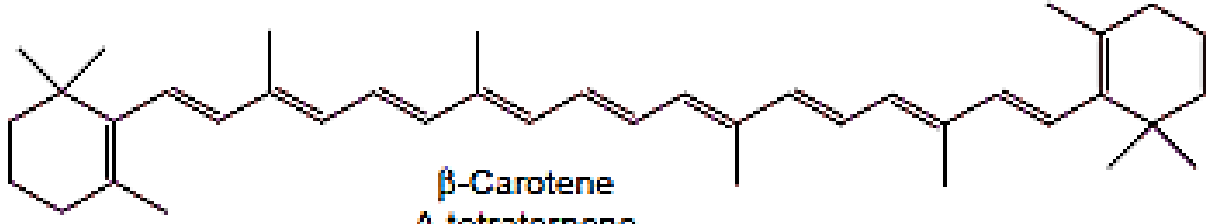
Artemisinin,
An antimalarial sesquiterpene



Forskolin
An antihypertensive diterpene



α-Amyrin
A pentacyclic triterpene



β-Carotene
A tetraterpene

طرق استخلاص وفصل التربينويدات

- **التقطير بالبخار- اكثر الطرق استخداما خصوصا لاستخلاص monoterpene, sesquiterpene وبعض diterpene**
- **اذ تعتبر هذه الانواع من التربينويدات الواطئة والمكونات الاساسية للزيوت الطيارة المفصولة من الاجزاء المختلفة من النباتات**

طرق استخلاص وفصل التربينويدات

- **الفصل بالاستخلاص- المركب التربينويدي يتكسر او يتفكك تحت ظروف التقطير بالبخار**
- **يستخدم الاستخلاص بالمذيب (البترول الاثيري)**
- **درجة حرارة 50 مئوية ولمدة كافية**
- **يزال المذيب عند ضغط منخفض للحصول على خليط الزيوت الطيارة**
- **ثم يستخدم التقطير التجزيئي لفصل خليط الزيوت الطيارة**
- **يتقطر اولا التربينويدات الهايدروكاربونية ثم sesquiterpene**

افضل طرق استخلاص وفصل التربينويدات

- الفصل اللوني (الكروماتوغرافية) وتشمل:
- الطبقة الرقيقة TLC
- تقنية العمود CC وهي المفضلة ويستخدم السليكا جل كطور ثابت ومذيب الكلوفورم معتدل القطبية كطور متحرك
- تقنية كروماتوغرافيا السائل ذات الاداء العالي HPLC (ممتازة ولكن مكلفة ومعقدة)

تعيين التركيب البنائي للتربينويدات

لتعيين التركيب البنائي للمركبات العضوية الطبيعية يجب اجراء التالي:

1. **تنقية المركب وعزله عن الخليط الناتج**
2. **استخدام طرق التحليل الطيفي لمعرفة التركيب الكيميائي وتشمل:**

- ❑ لتشخيص الهيكل الكاربوني للمركب المعزول يمكن استعمال
  - معامل الانكسار
  - او/و الدوران النوعي (ان كان للمركب فعالية بصرية)
- ❑ يستخدم مطياف الكتلة (mass spectroscopy) والرنين النووي المغناطيسي (NMR) لتعيين الصيغة الجزيئية
- ❑ يستخدم مطياف الاشعة تحت الحمراء (IR) للتعرف على وجود المجاميع الفعالة مثل الهيدروكسيل والكاربونيل والامين .. الخ

تعيين التركيب البنائي للتربينويدات

لتعيين التركيب البنائي للمركبات العضوية الطبيعية يجب اجراء التالي:

3. **الطرق الكيميائية وتشمل:**

- استخدام ماء البروم او الهدرجة للكشف عن وجود **الاواصر المزدوجة**
- التحليل الكمي لمركب البروميد او الهدرجة الكمية للكشف عن **(عدد)** الاواصر المزدوجة

التحليل السابق يعطي معلومات جيدة عن الهيكل البنائي للمركب (حلقي او غير حلقي)

- تفاعل التحلل بالاوزون (Ozonolysis) للكشف عن **موقع وعدد** الاواصر المزدوجة

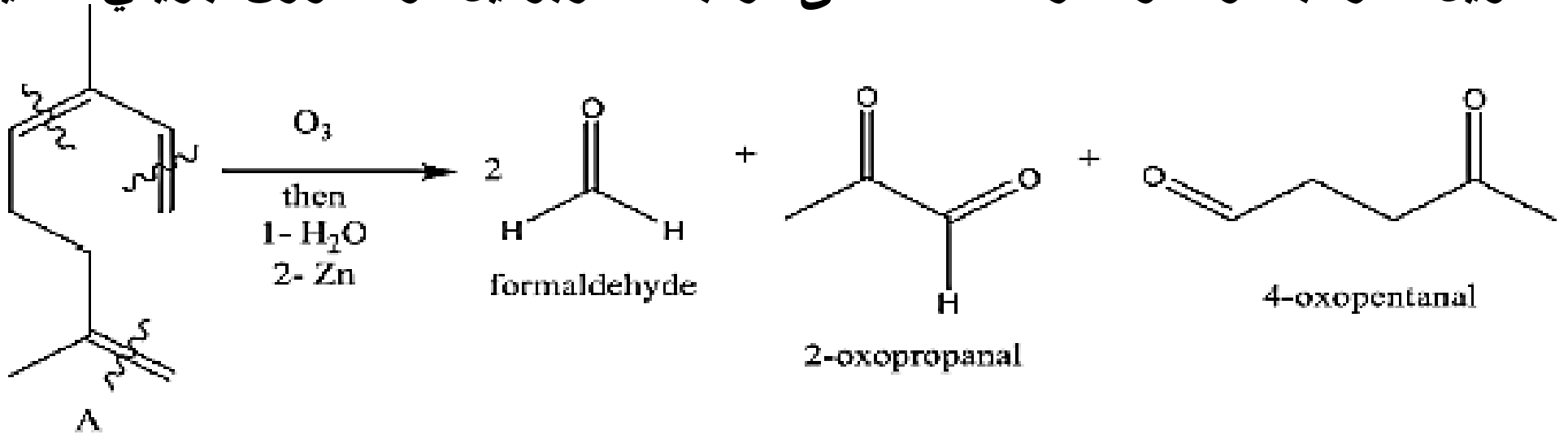
تعيين التركيب البنائي للتربينويدات – التحلل بالاوزون

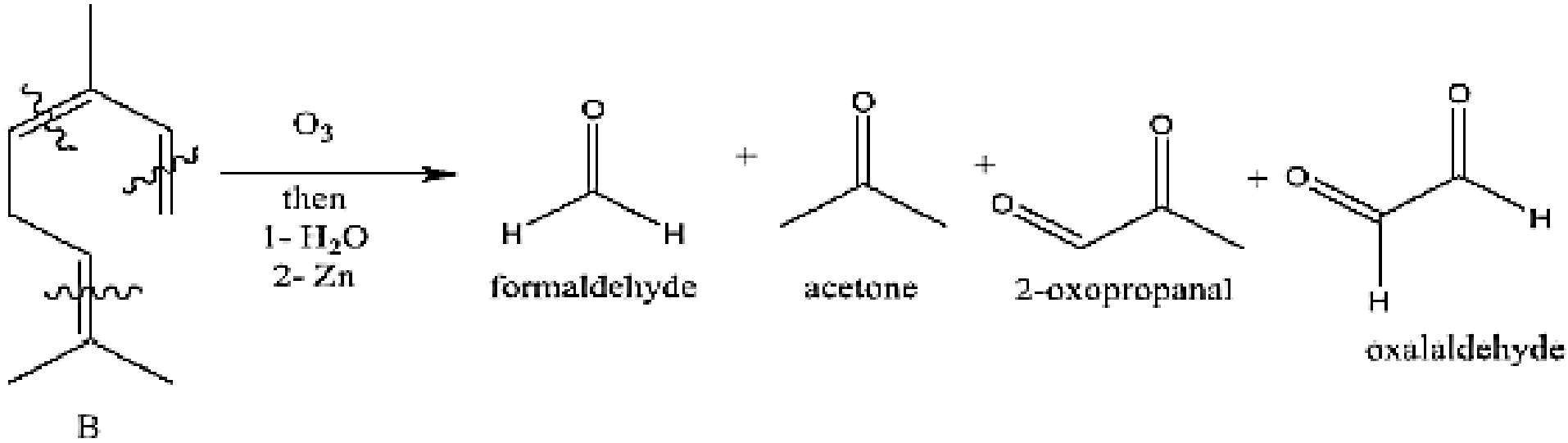
مبدأ العمل :

- يتم تحويل المركب ذو الاواصر المتعددة الى مركبات كاربونيل ذوات وزن جزيئي صغير
- يعطي دليل يساعد على كشف البنية التركيبية للمركب الاصلي . مثال :
- **كل مول متكون من مركب الفورمالديهايد دليل على وجود اصرة مزدوجة طرفية واحدة**
- **تكون مادة الاسيتون دليل على وجود اصرة مزدوجة بين مجموعتي Methyl**

تعيين التركيب البنائي للتربينويدات – التحلل بالاوزون

- يتم تحويل المركب ذو الاواصر المتعددة الى مركبات كاربونيل ذوات وزن جزيئي صغير



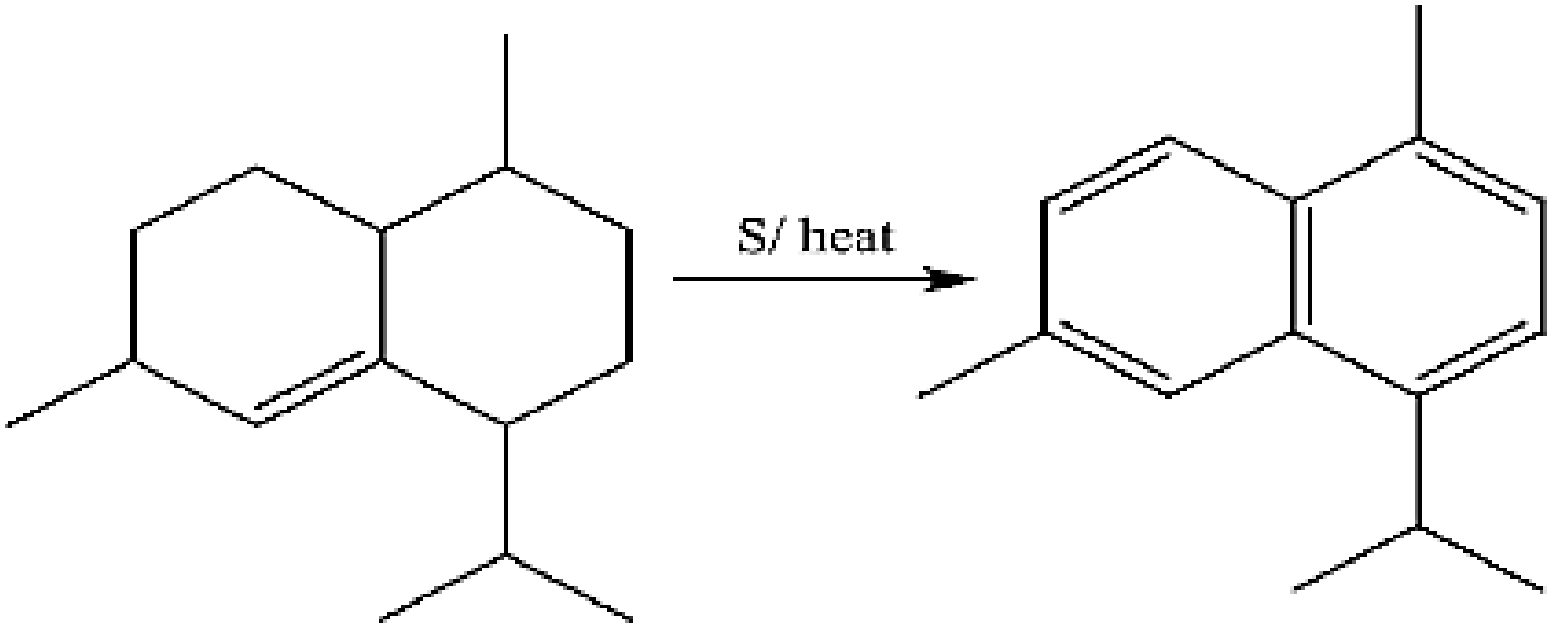


تعيين التركيب البنائي للتربينويدات –

- **طريقة انتزاع الهايدروجين dehydrogenation** بواسطة الكبريت او السلينيوم
- تساعد بالكشف عن التربينويدات الحلقية المشبعة او الشبه مشبعة
- يقوم التفاعل بتحويل التربينويد الحلقي المشبع او الشبه مشبع الى مشتق حلقي اروماتي
- يتم التعرف عن الاخير بسهولة بواسطة **الاحتراق الاعتيادي** حيث
- احتراق المواد الحلقية الاروماتية يعطي دخان اسود وهذا غير موجود في المركبات الغير حلقية

تعيين التركيب البنائي للتربينويدات الحلقية

- طريقة انتزاع الهايدروجين **dehydrogenation** بواسطة الكبريت او السلينيوم



المصادر

1- General, organic, and natural product chemistry.

Authors: Satyajit D. Sarker,Lutfun Nahar.

2- Natural Products Chemistry, Sources, Separations, and Structures

Authors: Raymond Cooper George Nicola

3- كيمياء النواتج الطبيعية لعبد الله خلف- جامعة الانبار