

Terpenoids

الترينيات:

اعداد:

د. رباب العماوي

المراجع

كيمياء النباتات الطبية . ا. د. مقبول احمد مقبول ١٩٩٥ .

النبات الاقتصادي ا. د. يوسف عبد العزيز الحسانين ٢٠٠٩

<http://www.smsec.com/ar/encyc/2/phenols/phenols.htm>

أهمية التربينات

تشمل التربينات عدد كبير من المواد الهامة للنبات أهمها

• الزيوت الطيارة Oils Essential

• الكاروتينيدات Caratenoids

• المطاط Rubber

• بعض الهرمونات النباتية مثل الجبرلين وحمض الابسيسيك ،

الزيوت الطيارة هي التي تسبب الرائحة العطرية لكثير من النباتات والأزهار وتلك الزيوت

العطرية يمكن فصلها بالتقطير في تيار من بخار الماء فتطفو على هيئة زيت على سطح

الطبقة المائية

والزيوت العطرية هي مخلوط من الهيدروجينات المكرنة مع الكحولات والألدهيدات

والكيتونات ويحتوى هيكلها الكربوني على وحدات متكررة من الايزوبرين Idoprene

عادة يتم بناء الزيوت العطرية فى خلايا افرازية خاصة أو تتكون بواسطة الخلايا الغدية التى توجد على سطح الورقة ،

اما عن دور الزيوت العطرية للنبات فيعتقد البعض انها تؤدى الى تثبيط نمو النبات وتثبيط انبات البذور ان وجدت بها ووجودها داخل النبات هو وسيلة للدفاع عنه حيث انها تقاوم بل تثبط من نمو الكائنات الدقيقة كالبكتريا والفطريات ان هاجمت النبات

- الكاروتينيدات فهي لييدات ملونة Chromo lipids فهي صبغات متعددة الألوان تندرج من الأصفر الى الأحمر والبنفسجى وهى عبارة عن هيدروجينات مكرينة غير مشتقة تحتوى على اربعين ذرة كربون والبعض منها يحتوى على مجاميع كحولية أو الدهيدية ،

- الزانثوفيلات فهي مشتق كيتونى من الكاروتين أو هى هيدروكسى كاروتين وتتكون الكاروتينيدات أيضا من تكثيف جزيئات الايزوبرين مع فقد الهيدروجين نتيجة لهذا التكثيف.

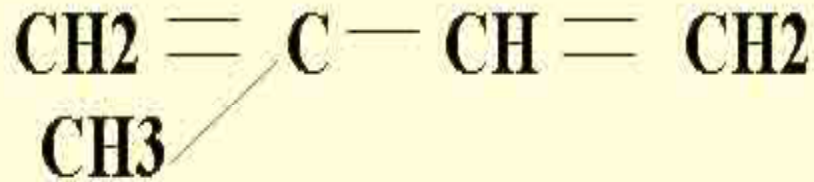
- المطاط فهو من التربينات العليا أى التى تحتوى على عدد كبير من وحدات الأيزوبرين

كيمياء التربينات (Terpenoids)

تعريف التربينات :

تعد مركبات التربين أكبر المجاميع العضوية المشتقة من وحدة الأيزوبرين

والذي يسمى ب هيمي تربين **hemiterpene** ولديه ٥ ذرات كربون.



مشتقات الايزوبرين:

بالبقاء نظرة على التركيب البنائي للتربينات نجد انها تبني من قوالب يحتوى كل منها

على خمس ذرات كربون وهى ماتعرف **بالأيزوبرين Isoprene** ولا يلعب

الايزوبرين دورا فى بناء التربينات الا بعد تنشيطه واتحاده مع البيروفوسفات ليكون

بيروفوسفات ايزوبنتينيل Pyrophosphate Isopentenyl

تقسم التربينات الى مجموعات تبعا لاحتواءها على وحدات الايزوبرين كما بالجدول التالي:-

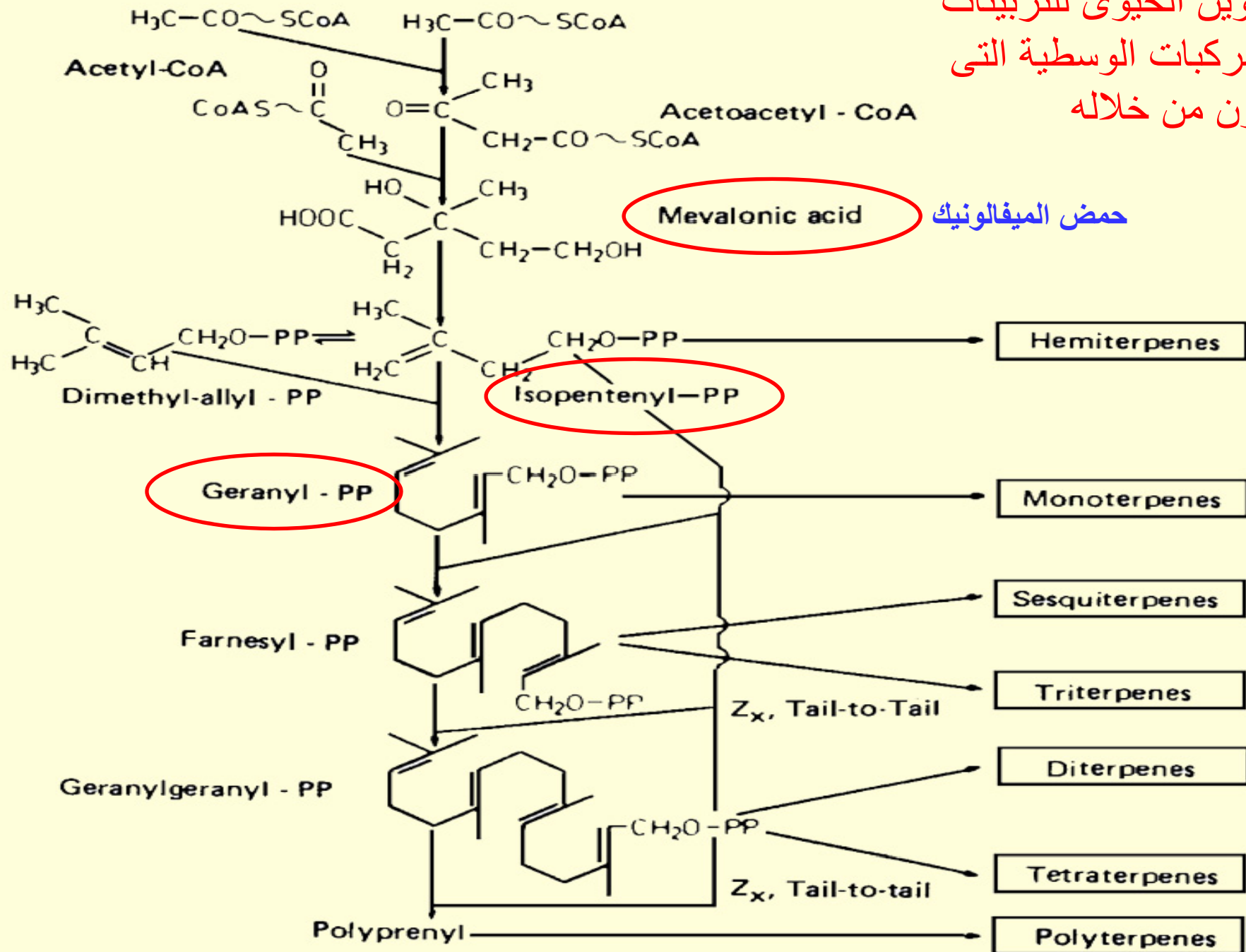
وحدات الايزوبرين 5 = (C)	التربينات C Unite 5 -	Examples
1 X 5 =(C)	Hemiterpenes	reduce in Quinones and Coumarins” <u>Prenyl</u> “
2 X 5 =(C)	Monoterpenes	<u>Open chain</u> : Citral, Geraniol, linalool <u>Monocyclic</u> : Limonene, Menthol, Thymol, Menthone, Carvone, Cineole, <u>Bicyclic</u> : Camphor, Pinene
3 X 5 =(C)	Sesquiterpenes	<u>Open chain</u> : Farnesol <u>Cyclic</u> : Cadinene
4 X 5 =(C)	Diterpenes	<u>Open chain</u> : Phytol <u>Cyclic</u> : Gibberellins, resin acids
6 X 5 =(C) = 2X15 =(C)	Triterpenes	<u>Open chain</u> : Squalene <u>Cyclic</u> : Triterpene alcohols and acids, Steroids, Gossypol, Cucurbitacine
8 X 5 =(C) = 2X20 =(C)	Tetraterpenes	<u>Carotenoids</u> :Carotenes, Xanthophylls
n x 5 =(C)	Polyterpenes	Rubber, Gutta-percha, Balata

فيتمكون Hemiterpenes من وحدة ايزوبرين واحدة (C units^٥) بينما تحتوى Monoterpenes على وحدتين (C^٢-x5) وهى اما ذات سلسلة مفتوحة أو تكون ذات تركيب حلقى وكذلك كلا من Sesquiterpenes التى تحتوى على ثلاث وحدات ايزوبرين و Diterpenes التى تحتوى على اربعة وحدات .. وهكذا كما هو موضح بالجدول السابق ، اما عديد التربين فيتمكون من وحدات الايزوبرين ذات سلسلة مفتوحة فقط دون تكون حلقات .

البناء الحيوي للتربينات : Terpenoids Biosynthesis

يبدأ بناء التربينات باستخدام وحدات acetyl CoA الناتجة من هدم سكر الجلوكوز أثناء التنفس فبدلاً من اتمام حرقها في فرن الخلية أو دورة السترات المعروفة بدورة كربس يسحب الاسيتل المحمل على القرين الانزيمي A لتتحد مع وحدة اخرى منه ليعطى مركب acetoacetyl CoA ثم يضاف اليه جزيء ثالث لينتج في النهاية المركب المعروف باسم **حمض الميفالونيك Mevalonic acid** وذلك بمساعدة قرين الانزيم $NADPH_2$ ثم من حمض الميفالونيك والذي يتحول الى **الايزوبرين النشط** وهو عبارة عن **pyrophosphate Isopentenyl** والذي يتكون من الحمض السابق بعد نزع مجموعة CO_2 وجزيء ماء وكذلك عملية فسفرة في وجود ATP

التكوين الحيوي للتربينات
والمرکبات الوسطية التي
تتكون من خلاله



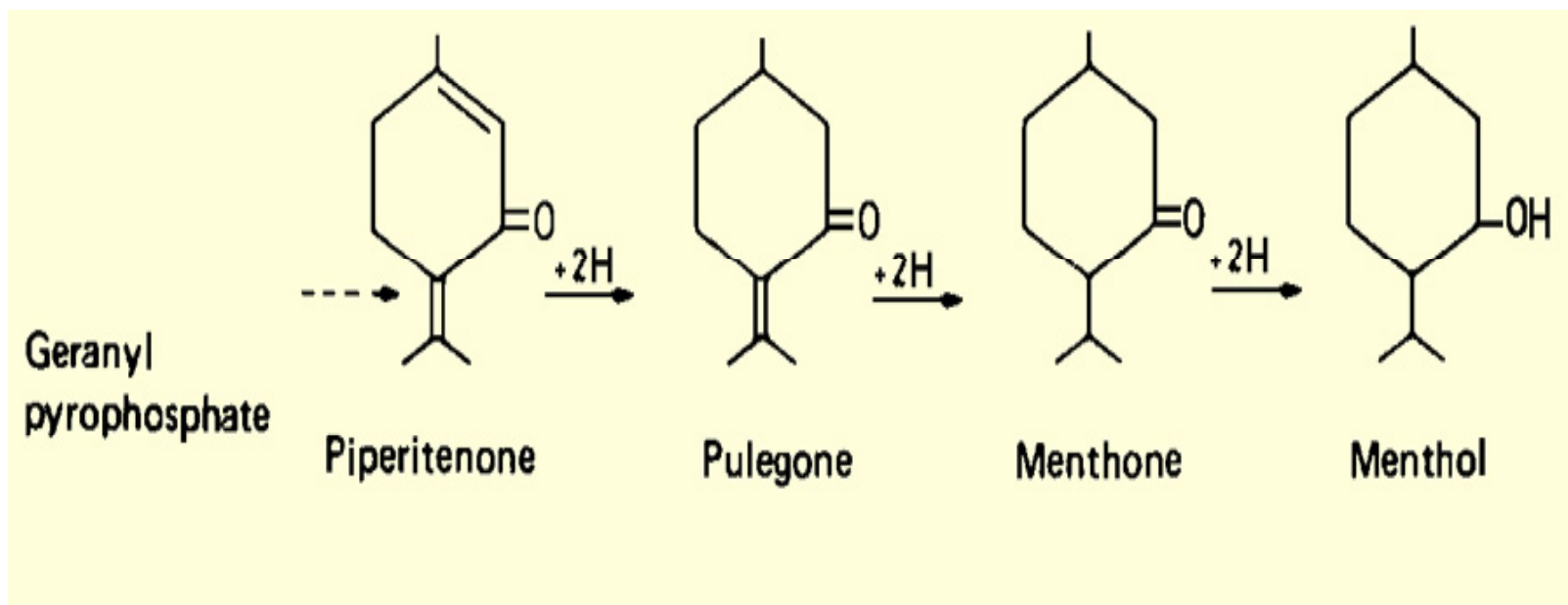
ثم يتحول جزىء من IPP Isopentenyl pyrophosphate الى شبيهة الايزوميرى المعروف باسم Dimethyle Allyl PP والذي يندمج معه ليكون **السلسلة المفتوحة** للتربين الأحادى (monoterpene) **geranyl-pyrophosphate** ومنه **تتكون** التربينات الأخرى الأحادية سواء ذات السلسلة المفتوحة او الحلقية و التى تختلف فيما بينها فى تاكسد او اختزال ذرات الكربون داخل الهيكل الكربونى للتربين

تتكون التربينات الثلاثية و الرباعية وكذلك التربينات العديدة مثل المطاط وغيره.

بأضافة وحدات اخرى من IPP

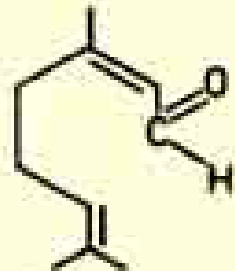
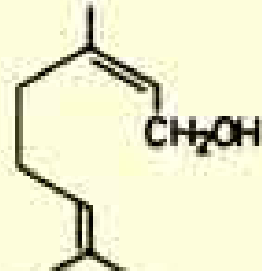
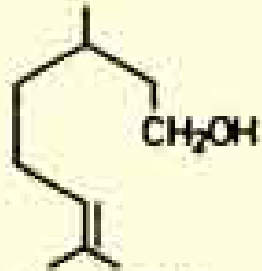
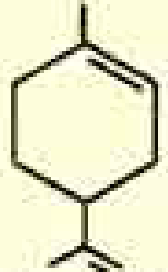
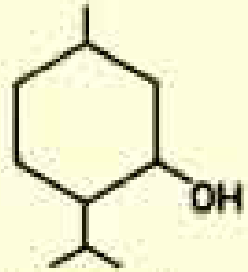
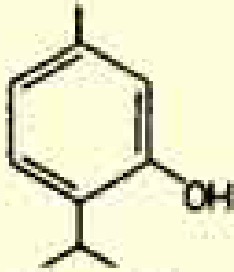
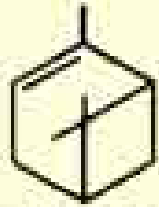
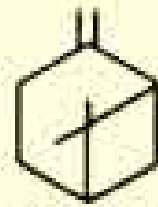
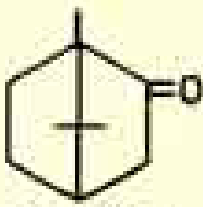
التربينات الأحادية: Monoterpenes

أمكن عن طريق الأبحاث الخاصة بالنظائر المشعة C^{14} تتبع التفاعلات الخاصة بتكوين Monoterpenes بدانا بال Precursors وهو كما سبق ذكره acetyl CoA ثم تكون حمض الميفالونيك حتى بناء IPP ثم Gneranyl PP ثم تكوين الشكل الحلقى للتربين الأحادى وكذلك تحول التربينات الى اشباهها فعلى سبيل المثال يتحول Gneranyl IPP الى مركب Piperitenone فى عدة خطوات وسطية غير معروفة ثم يتحول الأخير الى Pulegone ثم Menthone ثم الى menthal وذلك على ثلاث درجات من الهدرجة



وذلك فى الغدد الزيتية الخاصة بالزيوت الطيارة حيث تحتوى على الانزيمات الخاصة بتلك التحولات و الشكل التالى يبين عدد من التربينات الشهيرة نلمح فيها المسالك التى يمكن عن طريقها تكوين العديد من التربينات الأحادية

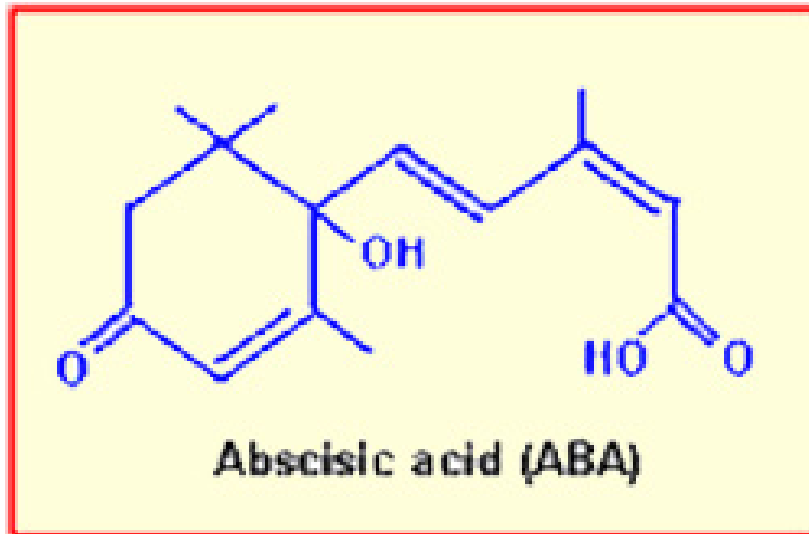
التربينات الأحادية: Monoterpenes

Open	 <p>Citral</p>	 <p>Geraniol</p>	 <p>Citronellol</p>
Monocyclic	 <p>Limonene</p>	 <p>Menthol</p>	 <p>Thymol</p>
Bicyclic	 <p>α-Pinene</p>	 <p>β-Pinene</p>	 <p>Camphor</p>
Monoterpenes			

تربينات : Sesquiterpenes

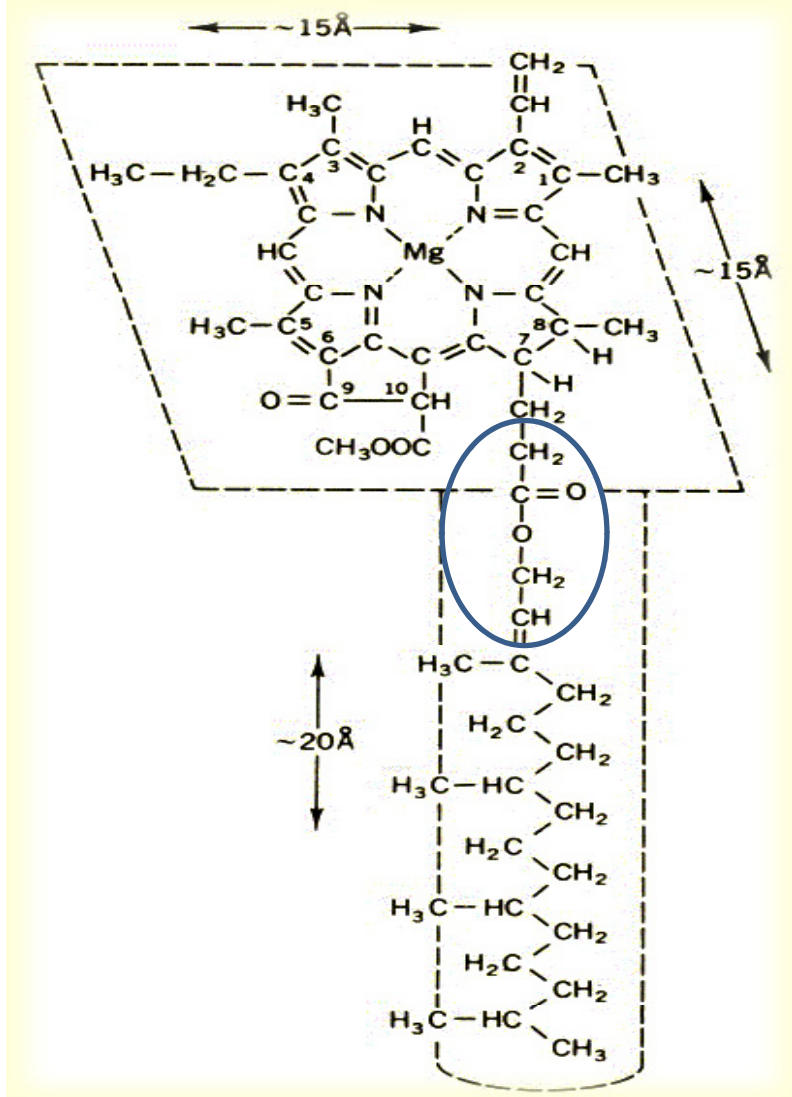
وهى التربينات التى تحتوى على ثلاث وحدات من الأيزوبين وهى فى الطبيعة نادرة الوجود ومن أمثلتها الهامه Earnesol وهو أحد المركبات الهامة التى تدخل فى تركيب عطر أزهار الزئبق والليمون وهو تربين ذو سلسلة مفتوحة اما الصورة الحلقية لمثل هذه التربينات فهو حمض الأبسيسيك والذى يعتقد انه ينتج مباشرة من الميفالونيك كما سبق شرحه او من هدم الكاروتين زانثين - Carotene

Zeaxanthin.



التربينات الثنائية: Diterpenes

وهى التربينات التى يحتوى هيكلها على أربع وحدات من الأيزوبين وأهم المركبات التابعة لهذا القسم مركبان هامان هما **الفيتول** و **الجبرلين**، اما الفيتول فهو تربين رباعى ذو سلسلة مفتوحة يدخل فى تكوين جزيء الكلوروفيل حيث تربط حلقة البيرول مع الفيتول ويتم الاتحاد بين **مجموعة الكربوكسيل** بحلقة البيرول مع مجموعة الأيدروكسيل بالفيتول لييتكون الأستر المروف **بأسم الكلوروفيل**.



التربينات الثلاثية Triterpenes :

وهى التربينات التى تحتوى على ست وحدات من الأيزوبين ويتم تكوينها عن طريق اتحاد وحدتين من مركب Farnesyl pyrophosphate- وتتبع تلك المجموعة مواد هامة خاصة فى المملكة الحيوانية حيث يتبعها عدد هام من المواد مثل الكولوسيترول و الهرمونات الجنسية الستيرويدية ومجموعة فيتامين د وجلوكسيدات القلب والصابونين.

التربينات الرباعية: Tetraterpenes carotenoids

تنقسم الكاروتينيدات الى مجموعتين كبيرتين وهما : الكاروتينات والزانثوفيلات

اما الكاروتينات فتتكون من ٤٠ ذرة كربون وتنتج من اتحاد ثمان وحدات من

الأيزوبرين وتختلف فيما بينها فى درجة عدم تشبعها \ Unsaturation

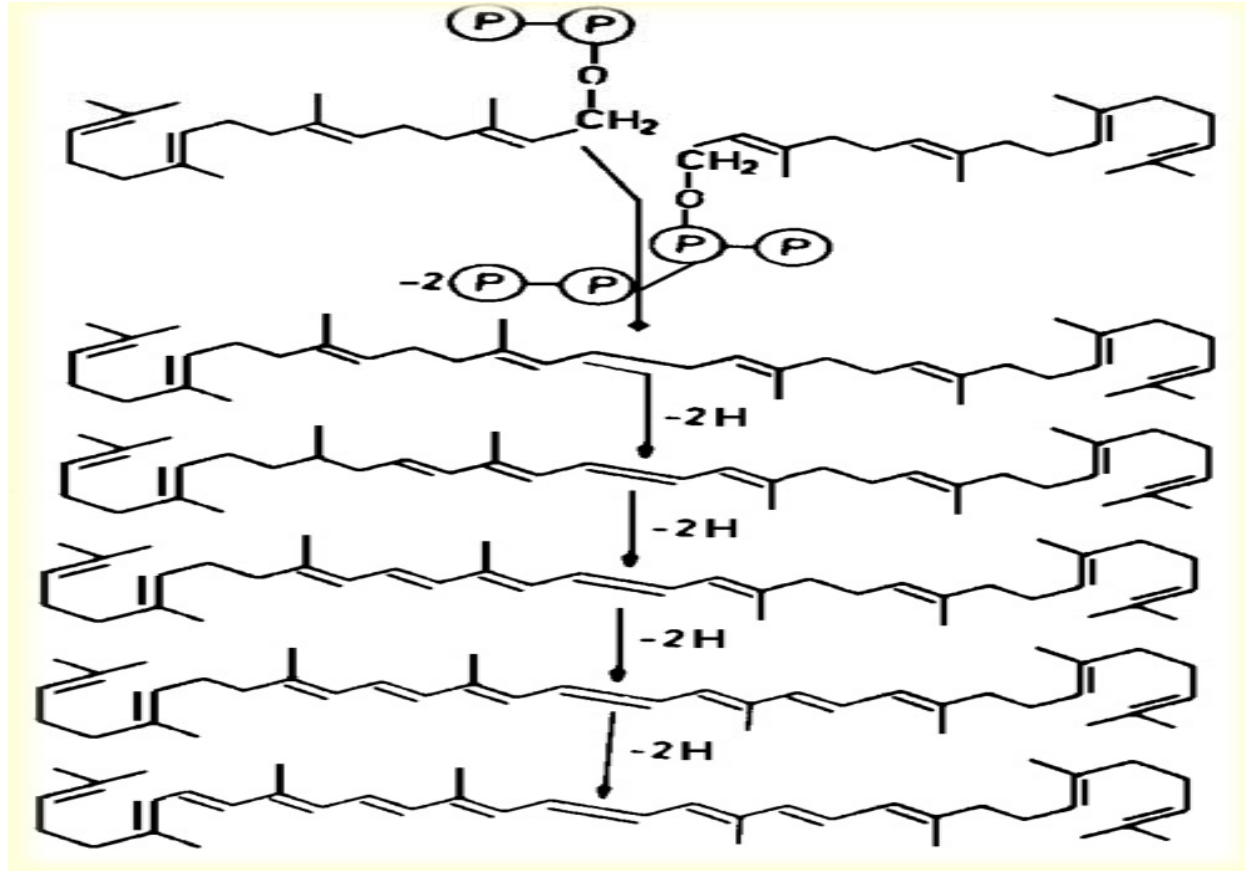
اما الزانثوفيلات فهى مشتقات من الكاروتينات عن طريق الأكسدة ويتكون الهيكل

الكربونى للكاروتينات من اضافة geranyl geranyl pyrophosphat . ثم

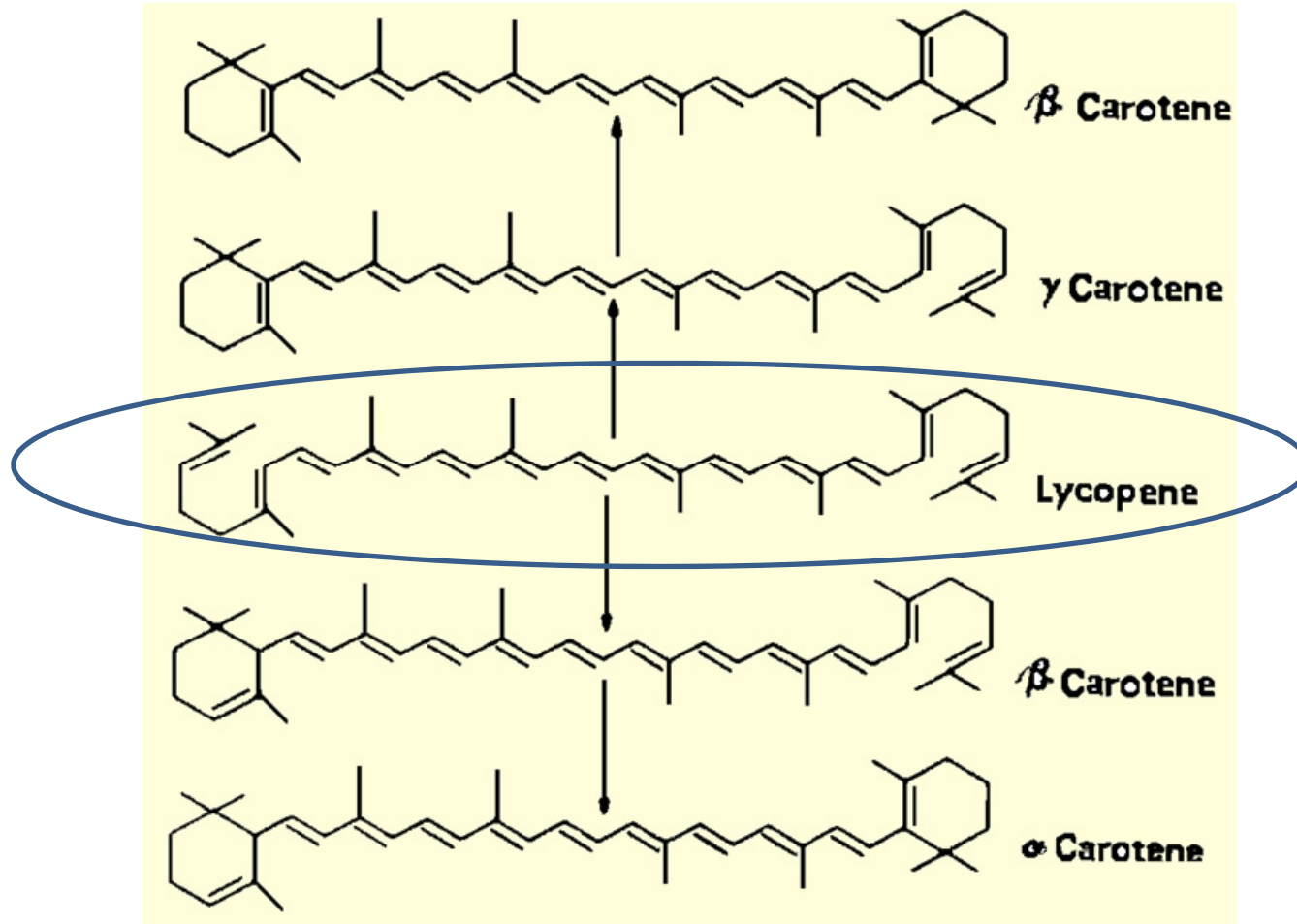
عن طريق عدة تفاعلات نازعة للأيدروجين فيتكون الكاروتين والنيروسبورين

والليكوبين وتظل تلك المركبات ذات السلسلة المفتوحة غير ثابتة حتى تتكون

الحلقات فى نهايتها ثم تتأكسد الكاروتينات ليتكون منها الزانثوفيلات فى النهاية.



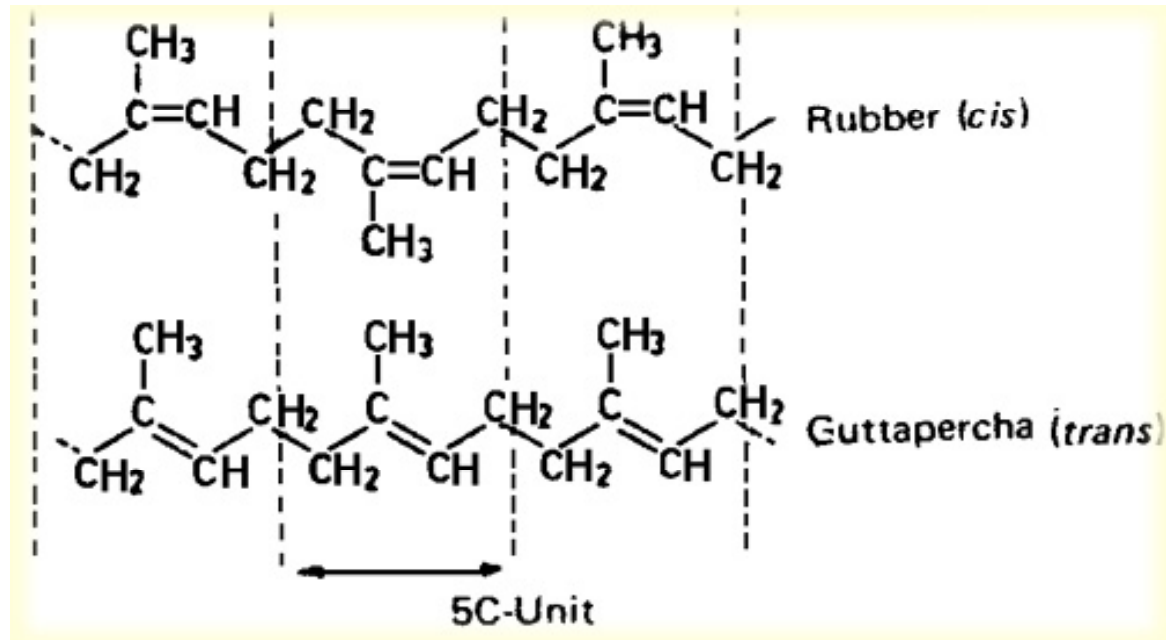
يوضح بناء الكاروتينات من ٤٠ ذرة كربون ناتج من اتحاد مجموعتين من مجاميع Geranyl Geranyl PP الذي يتحول بواسطة نزع ذرتي أيروجين إلى الفيتول ثم الفيتوفلين ثم الكاروتين فالالنيروسبيورين ثم الليكوبين على التوالي.



شكل يوضح تحول الليكوبين الى باقى أنواع الكاروتينات وتحلق الحلقات الطرفية فى المركب الهيدروكربونى

التربينات العديدة: Polyterpens

تتكون التربينات العديدة من اتحاد عدد كبير من وحدات الأيزوبرين لتكون ما يعرف بالتربينات العليا High Terpens وأهم مركباتها المعروفة هي Rubber, Guttapercha, Balata جميعها تشبه المطاط في خواصها ويوجد المطاط في حوالي ٢٠٠٠ نوع نباتي ولكن كميته تكون محدودة في معظمها ولكن يوجد بكمية كبيرة عدد من نباتات تلك العائلات ,Asclepiadaceae, Moraceae, Euphorpaceae, Compositaceae وتبنى التربينات العديدة من وحدات الأيزوبرين والتي يتراوح عددها من ٥٠٠ إلى ٥٠,٠٠٠ وحدة كما بالشكل التالي :



يوضح التركيب الكيميائي لكل من Rubber, Guttapercha