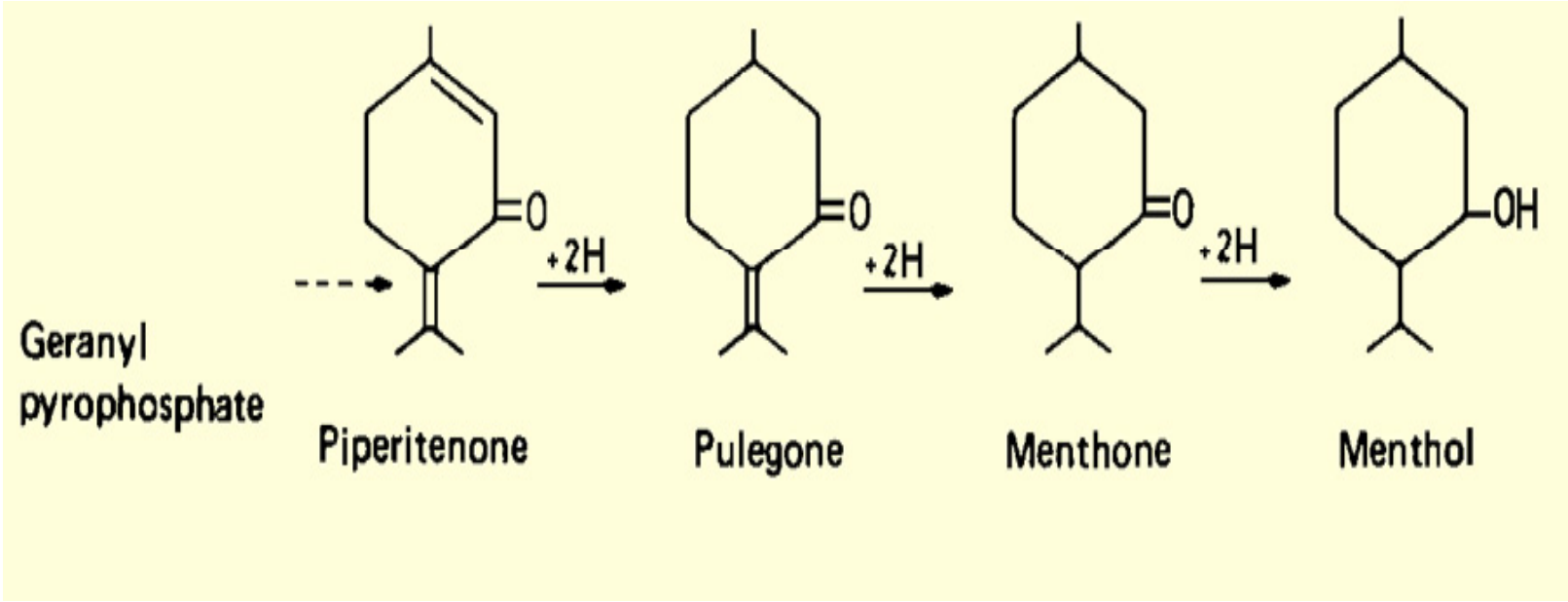
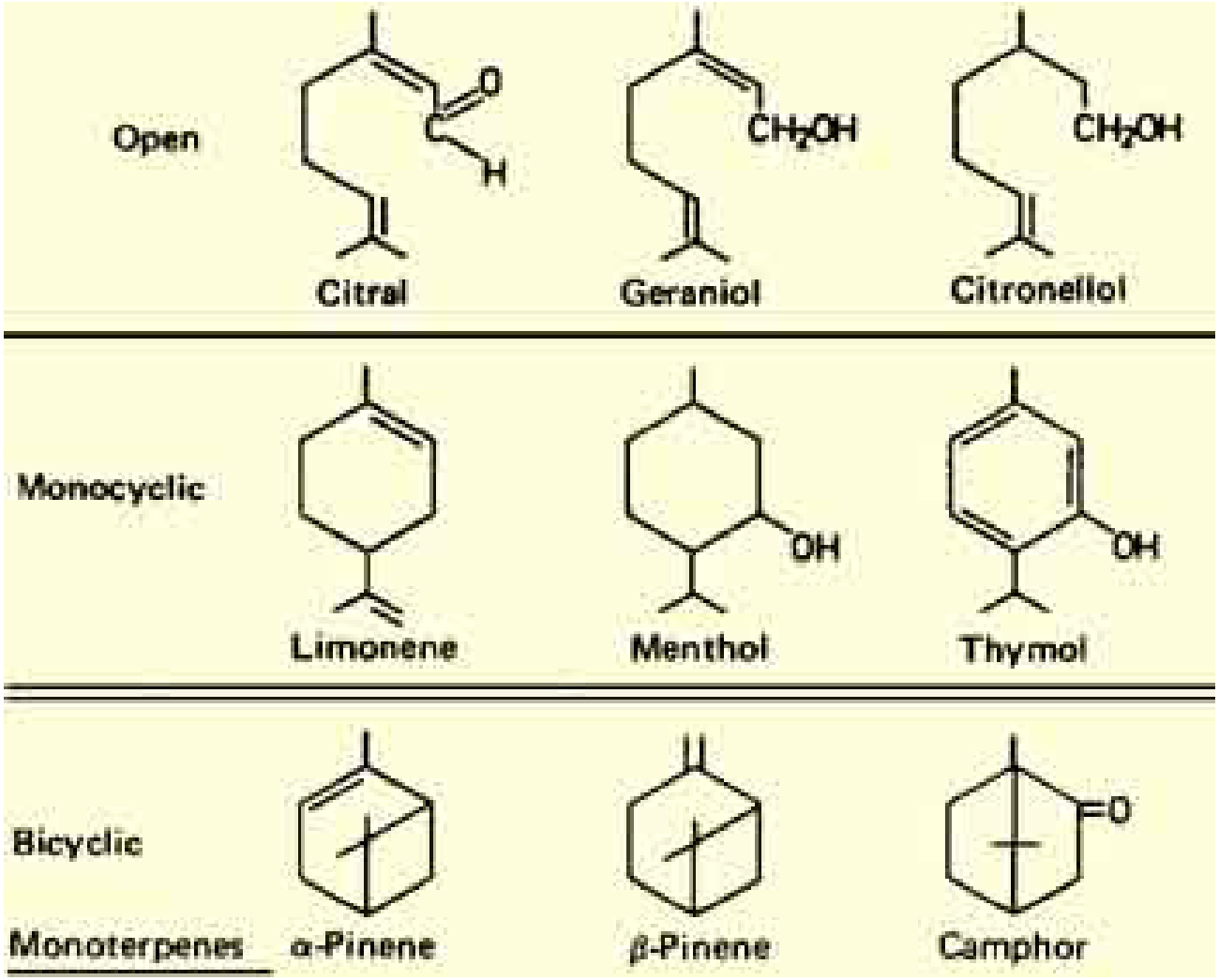
التربينات الأحادية: Monaterpenes

أمكن عن طريق الأبحاث الخاصة بالنظائر المشعة CI4 تتبع التفاعلات الخاصة بتكوين Monaterpenesبدانا 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 Gnerany l PP الى مركب Piperitenone فى عدة خطوات وسطية غير معروفة ثم يتحول الأخير الى Pulegoneثم Menthone ثم الى menthal وذلك على ثلاث درجات من الهدرجة



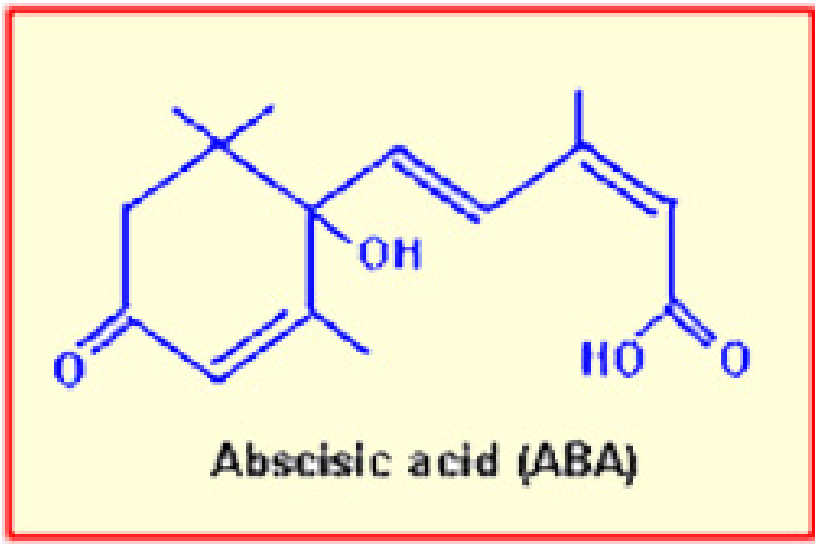
وذلك فى الغدد الزيتية الخاصة بالزيوت الطيارة حيث تحتوى على الانزيمات الخاصة بتلك التحولات و الشكل التالى يبين عدد من التربينات الشهيرة نلمح فيها المسالك التى يمكن عن طريقا تكوين العديد من التربينات الأحادية

التربينات الأحادية: Monaterpenes



Sesquiterpenes : تربينات

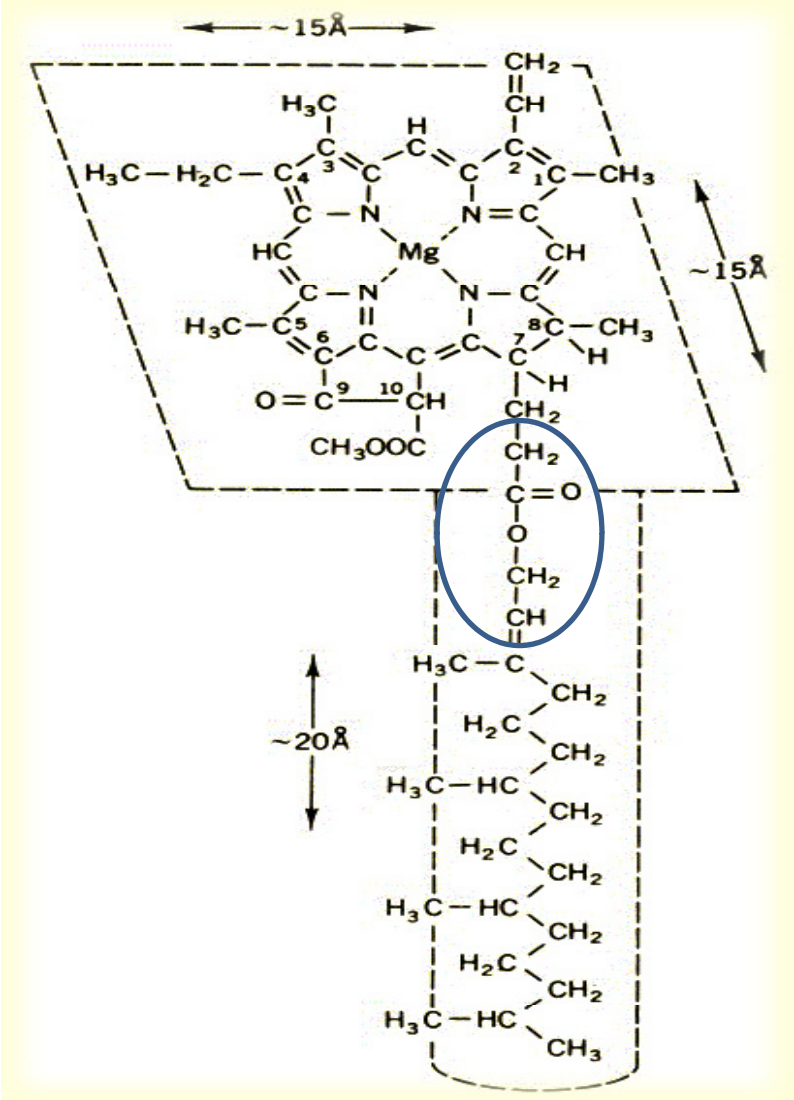
وهى التربينات التى تحتوى على ثلاث وحدات من الأيزوبين وهى فى الطبيعة نادرة الوجود ومن امثلتها الهامه Earnesol وهو أحد المركبات الهامة التى تدخل فى تركيب عطر أزهار الزئبق والليمون وهو تربين ذو سلسلة مفتوحة اما الصورة الحلقية لمثل هذه التربينات فهو حمض الأبسيسيك والذى يعتقد انه ينتج مباشرا من الميفالونيك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



Abscisic acid (ABA)

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 الأتحاد بين مجموعة الكربوكسيل بحلقة البيرول مع مجموعة الأيدروكسيل بالفيتول ليبتكون الأستر المروف بأسم الكلوروفيل.



التربينات الثلاثية Triterpenes :

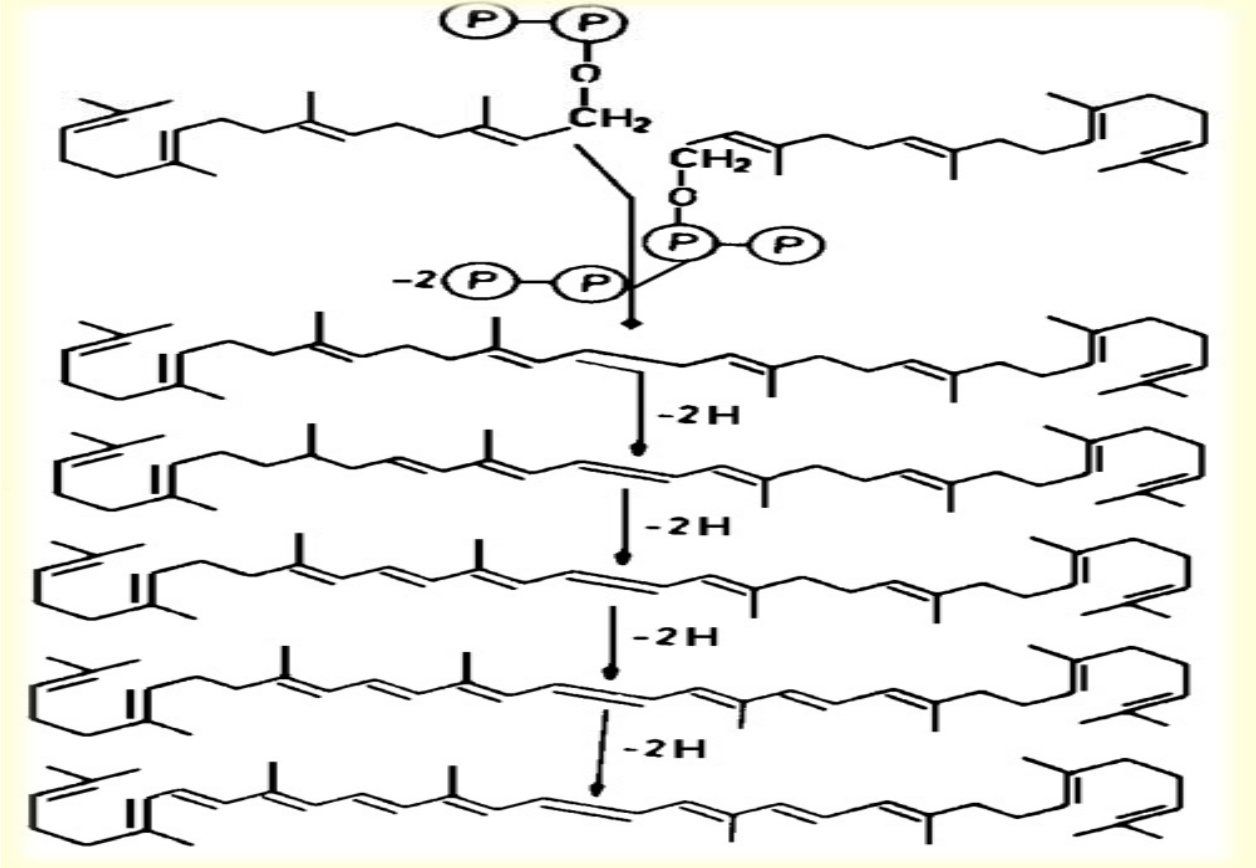
وهى التربينات التى تحتوى على ست وحدات من الأيزوبين ويتم تكوينها عن طريق اتحاد وحدتين من مركب pyrophosphate Farnesyl- وتتبع تلك المجموعة مواد هامة خاصة فى المملكة الحيوانية حيث يتبعها عدد هام من **المواد مثل الكولوسيترول و الهرمونات الجنسية السيترودية ومجموعة فيتامين د وجلوكسيدات القلب والصابونين.**

التربينات الرباعية: Tetraterpenes carotennoids

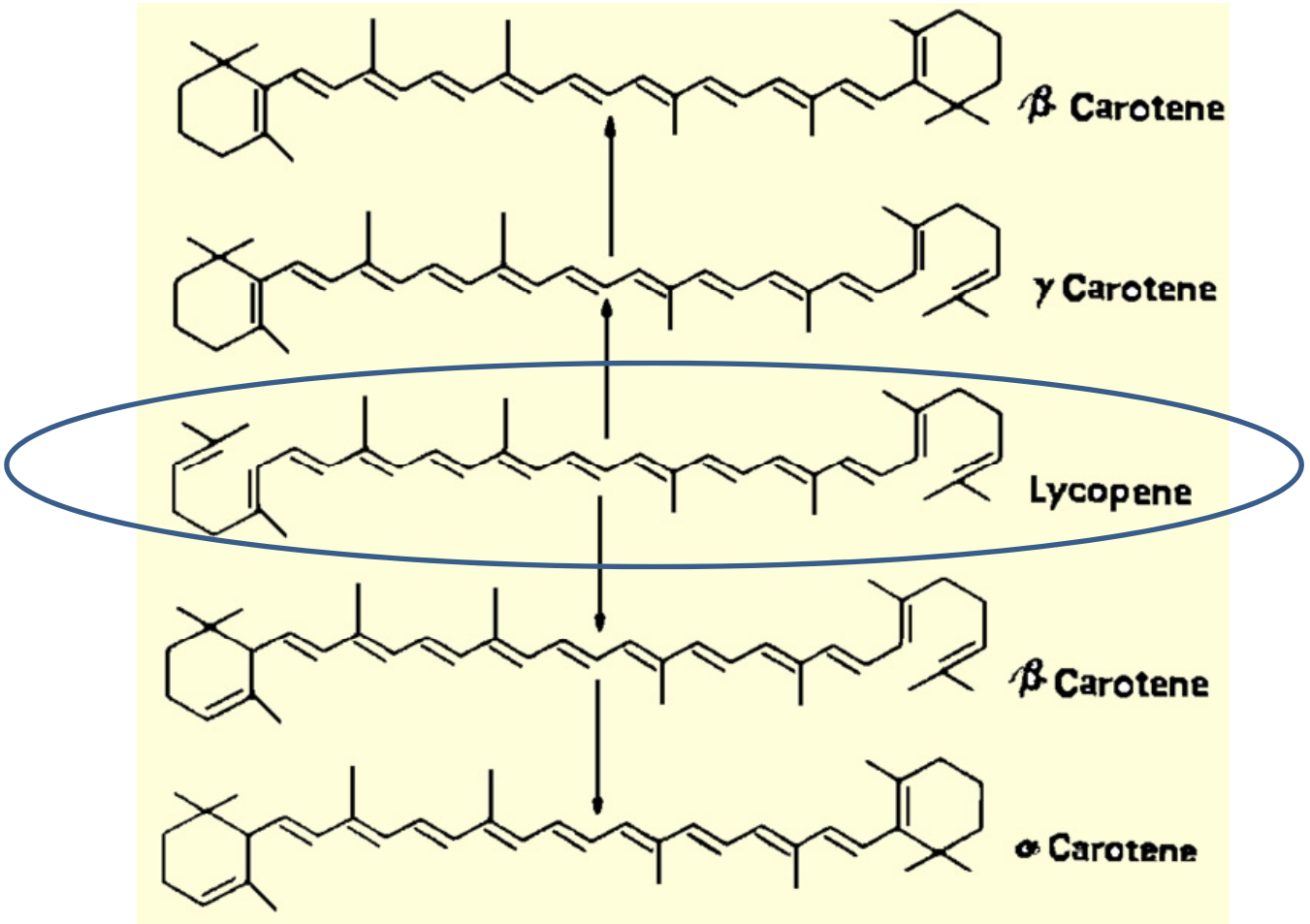
تنقسم الكاروتينيدات الى مجموعتين كبيرتين وهما : الكاروتينات والزانثوفيلات

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.



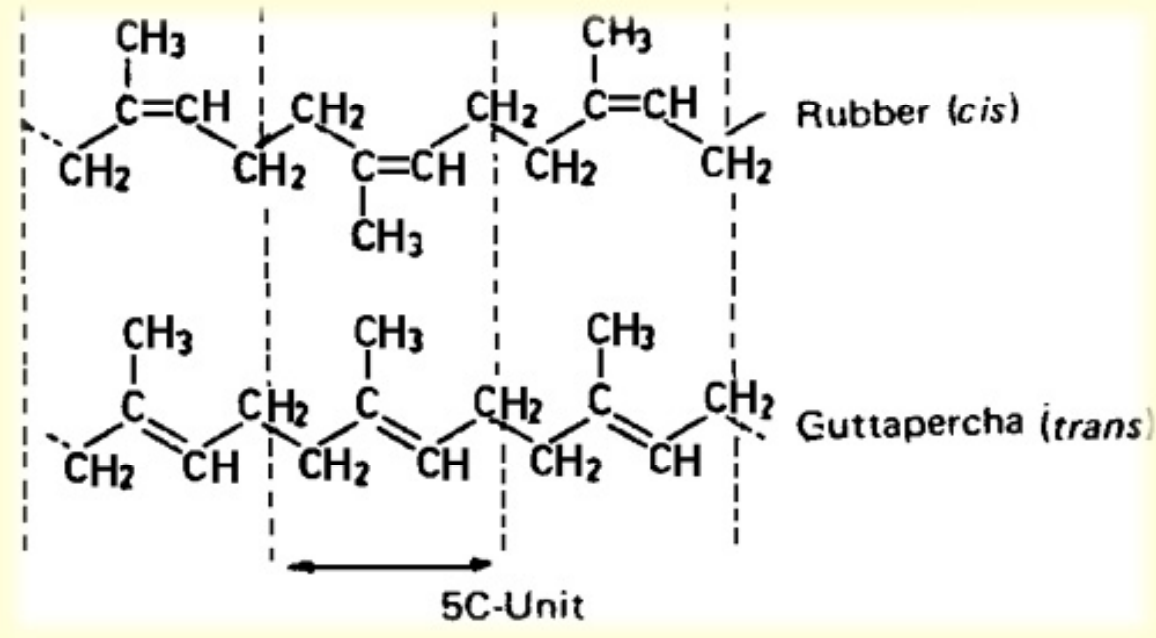
يوضح بناء الكاروتينات من ٤٠ ذرة كربون ناتجم من اتحاد مجموعتين من مجاميع Geranyl Gerany PPالذى يتحول بواسطة نزع ذرتى أيدروجين الى الفيتول ثم الفيتوفلين ثم الكاروتين فالالنيروسبيورين ثم الليكوبين على التوالى.



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

التربينات العديدة: Polyterpens

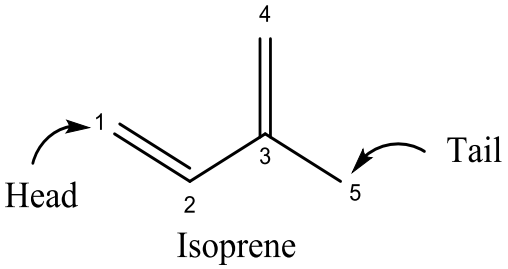
تتكون التربينات العديدة من اتحاد عدد كبير من وحدات الأيزوبرين لتكون ما يعرف بالتربينات العليا High Terpens وأهم مركباتها المعروفة هى Rubber, Guttapercha, Balata جميعها تشبة المطاط فى خواصها ويوجد المطاط فى حوالى ٢٠٠٠ نوع نباتى ولكن كميته تكون محدودة فى معظمها ولكن يوجد بكمية كبيرة عدد من نباتات تلك العائلات Asclepiadaceae, Moraceae, Euphorpaceae, Compositaceae وتبنى التربينات العديدة من وحدات الايزوبرين والتى يتراوح عددها من ٥٠٠ إلى ٥٠,٠٠٠ وحدة كما بالشكل التالى :



يوضح التركيب الكيميائى لكل من Rubber, Guttapercha

التربينويدات والستيرويدات Terpenoids & Steroids

تؤلف التربينويدات المجموعة العظمى من نواتج المملكة النباتية، فالكثير من الزيوت الطيارة في النباتات العطرية تحتوي مركبات ذات صيغ كيميائية يدخل في هياكلها مضاعفات من 5 ذرات كاربون اي مضاعفات وحدة Isoprene (2-methyl-1,3-butadiene)



يطلق على مثل هذه المركبات التي تحتوي عدداً من ذرات الكاربون 10 او 15 او 20 او 25 الخ، بالتربينويدات، ويطلق عليها قاعدة isoprene ،ووفقاً لذلك تقسم التربينويدات الى:

1- Monoterpenes تحتوي على وحدتين من isoprene.

2- Sesquiterpenes تحتوي على ثلاث وحدات من isoprene.

3- Diterpenes تحتوي اربع وحدات من isoprene.

4- Sesterterpenes تحتوي على خمس وحدات isoprene.

5- Triterpenes تحتوي على ست وحدات isoprene.

6- Highterpenes تحتوي على اكثر من ست وحدات من isoprene.

ترتبط وحدات isoprene في الغالب ببعضها البعض عن طريق الموقع رقم (1)(الراس Head) في وحدة isoprene مع الموقع رقم (4)(الذيل Tail) في وحدة اخرى، وهذا النوع من

الارتباط هو الاكثر شيوعاً من ارتباط موقع رقم (1) مع موقع رقم (1) او موقع رقم (4) مع موقع رقم (4) ولكون التربينويدات تتالف من مضاعفات وحدات isoprene يطلق عليها ايضاً الايزوبرينويدات Isoprenoids . يميز بناء المركب الستيرويدي باربع حلقات، وبناؤه قريب الشبه ببناء Triterpene من ناحية تعدد الحلقات وكذلك تعدد مجموعات المثيل الموجودة على الهيكل البنائي، في الواقع تتبع الصلة الوثيقة بين افراد الطائفتين من مسار الاصطناع الحيوي وهو مسار واحد يعرف بمسار الأسيتات Acetate pathway كما سوف نلاحظ ذلك لاحقاً.

طرق استخلاص وفصل التربينويدات Methods of extracting and separation terpenoids

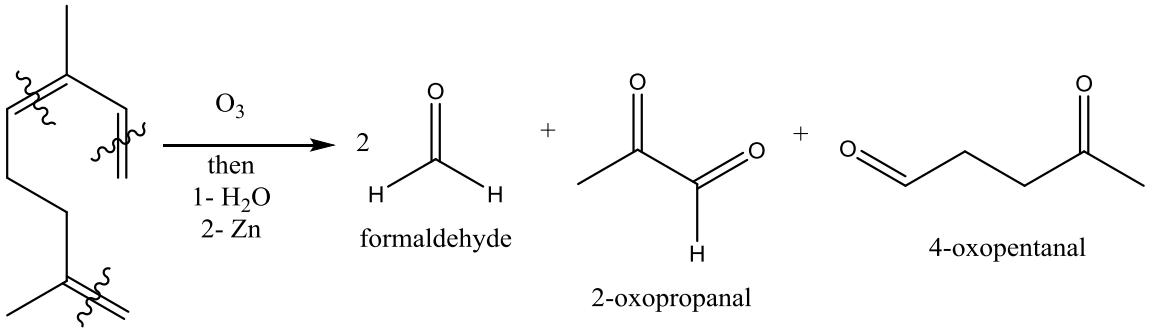
ان الطرق المتبعة لاستخلاص التربينويدات متعددة الا ان اهمها التقطير بالبخار او الاستخلاص بواسطة المذيبات العضوية المتطايرة، وتعتبر الطريقة الاولى (التقطير بالبخار) اكثر الطرق استخداماً وعلى الاخص لاستخلاص monoterpene وsesquiterpene وبعض diterpenes اذ تعتبر هذه الانواع من التربينويدات الواطئة والمكونات الاساسية للزيوت الطيارة المفصولة من الاجزاء المختلفة للنبات. وفي حالة كون المركب التربينويدي يتكسر او يتفكك تحت ظروف التبخير يستخدم الاستخلاص بالمذيب حيث يستخدم petroleum ether للاستخلاص عند درجة حرارة منخفضة (50م0) لمدة كافية وكفيلة باستخلاص جميع المركبات التربينويدية او معظمها ومن ثم يقطر ether عند ضغط منخفض. ويتم بعد ذلك فصل خليط الزيوت الطيارة بواسطة التقطير التجزيئي حيث تتقطر التربينويدات الهيدروكاربونية اولاً ومن ثم تتقطر التربينويدات الاوكسيجينية وsesquiterpene ومن الطرق المستخدمة على نطاق واسع لفصل التربينويدات

بعضها عن بعض هي الطرق الكروماتوغرافية chromatography سواء باستخدام تقنية الطبقة الرقيقة TLC او تقنية العامود CC او تقنية كروماتوغرافيا السائل ذات الاداء العالي HPLC. وتعتبر تقنية العامود باستخدام الطور الثابت (Silica gel) من انسب طرق الفصل الكروماتوغرافي لمعظم التربينويدات العالية مثل diterpenes وtriterpenes وtetraterpenes بوسطة مذيب معتدل القطبية مثل chloroform .

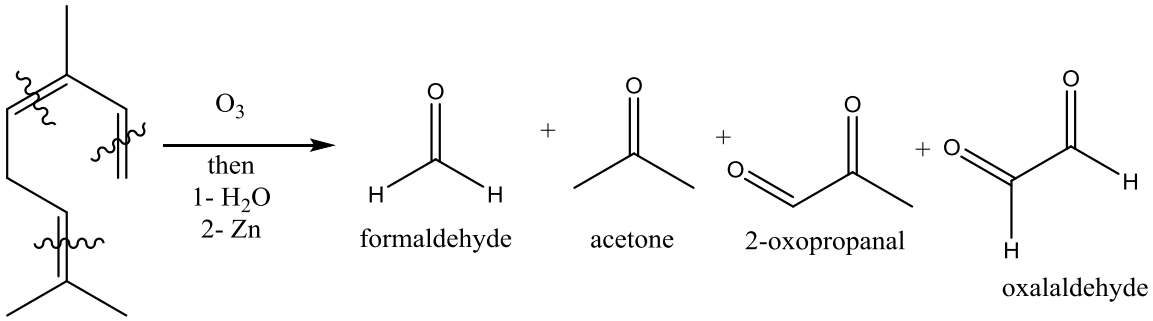
تعيين التركيب البنائي للتربينويدات Determination of the structure composition of terpenoides

عندما يكون المراد تعيين التركيب البنائي لمركب عضوي طبيعي فان اول خطوة يجب عملها هي تنقية المركب ومن ثم تستخدم الطرق الكيميائية وطرق التحليل الطيفي. ان قياس كل من معامل الانكسار والدوران النوعي (اذا كان المركب يمتلك فعالية بصرية) يسهم في التعرف على طبيعة الهيكل الكاربوني، اضافة الى تعيين الصيغة الجزيئية بواسطة مطياف الكتلة Mass spectroscopy في التعرف على طبيعة بعض المجموعات الفعالة وعلى الاخص اذا وجد الاوكسجين في بناء المركب لغرض التعرف على المجموعة الفعالة مثل مجموعة الهيدروكسيل Hydroxyl group او مجموعة كاربونيل Carbonyl group فانه يمكن تحضير مشتقات لهذه المركب، كما يتم الكشف عن وجود الآصرة المضاعفة باضافة ماء البروم او الهدرجة، كما تعيين عدد الروابط المضاعفة بالتحليل الكمي لمركب البروميد الناتج او بواسطة الهدرجة الكمية والاخيرة تعطي معلومات جيدة عن الهيكل البنائي للمركب وهل هو حلقي ام غير حلقي بمتابعة المحتوى الهيدروجيني للمركب الناتج من الهدرجة. كما ان من الطرق للكشف عن موقع وعدد الاواصر

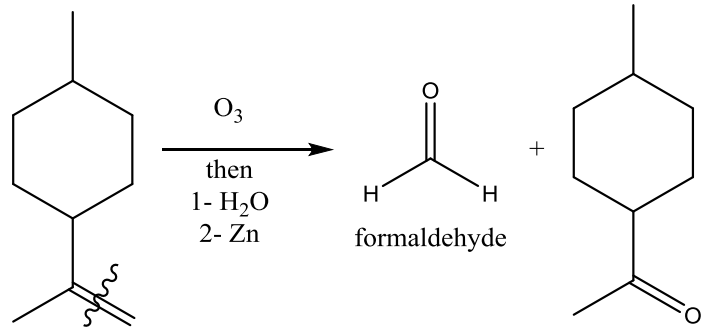
المضاعفة في المركب يمكن اجراء تفاعل الاوزون Ozonolysis حيث يتم تحويل المركب الذي يحتوي على آواصر مضاعفة الى مركبات كاربونيل ذات وزن جزيئي صغير يسهل التعرف عليها مما يعطي الدليل لمعرفة البنية التركيبية للمركب الاصلي كما يتضح من الامثة التالية:



A



B



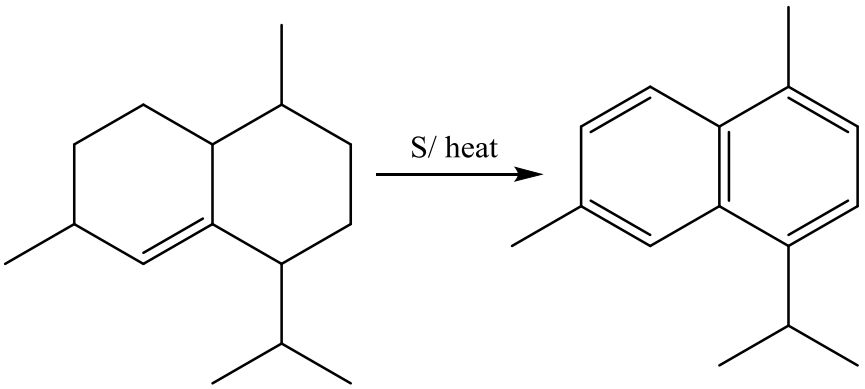
C

1-(4-methylcyclohexyl)ethan-1-one

وبالنظر الى نواتج الاكسدة اعلاه يتبين ان المركب Formaldehyde الموجود في نواتج أوزنة المركبات اعلاه يدل على وجود آصرة مضاعفة طرفية قي المركبات قيد الدراسة وذلك بمقارنة

الكمية النسبية لمركب Formaldehyde فالمركب (A) يعطي مولين من Formaldehyde اي ان المركب الاصلي يحتوي على اصرتين مضاعفتين طرفيتين فيتميز عن المركبان (B,C)، كما ان تكون مركب Acetone في نواتج تفاعل المركب (B) يميز هذا المركب عن المركبين الاخرين (A,C) بان الاصرة المضاعفة تقع بين مجموعتي methyl.

ومن التجارب المستخدمة للتعرف على التربينويدات الحلقية هي عملية انتزاع الهيدروجين Dehydrogenation بواسطة الكبريت او السلينيوم، حيث يتحول المركب التربينويدي الحلقي الى مشتق اروماتي يسهل التعرف عليه عن طريق تفاعل الاحتراق الاعتيادي (يكون احتراق المركبات الاروماتية مصحوب بدخان اسود وهذا غير موجود في المركبات غير الحلقية).



كما يساعد كاشف كرينيارد Grignard reagent في التعرف على موضع مجموعة الكاربونيل وعلى الاخص اذا كانت هذه المجموعة احد اركان الحلقة في المركب التربينويدي. تتلعب طرق التحليل الطيفي دوراً مهماً جداً في التعرف على الهيكل البنائي لمركب التربينويدات المستخلص باستخدام تقنيات (UV, IR, ^{1}H–NMR, ^{13}C–NMR) مثلاً.