



شیمی ترکیبات طبیعی

(رشته شیمی)

دکتر ردینه معتمدی

امروزه کتاب‌خوانی و علم‌آموزی، نه تنها یک وظیفه‌ی ملی، که یک واجب دینی است.

مقام معظم رهبری

در عصر حاضر یکی از شاخصه‌های ارزیابی رشد، توسعه و پیشرفت فرهنگی هر کشوری میزان تولید کتاب، مطالعه و کتاب‌خوانی مردم آن مرز و بوم است. ایران اسلامی نیز از دیرباز تاکنون با داشتن تمدنی چندهزارساله و مراکز متعدد علمی، فرهنگی، کتابخانه‌های معتبر، علما و دانشمندان بزرگ با آثار ارزشمند تاریخی، سرآمد دولت‌ها و ملت‌های دیگر بوده و در عرصه‌ی فرهنگ و تمدن جهانی به‌سان خورشیدی تابناک همچنان می‌درخشد و با فرزندان نیک‌نهاد خویش هنرنمایی می‌کند. چه کسی است که در دنیا با دانشمندان فرزانه و نام‌آور ایرانی همچون ابوعلی سینا، ابوریحان بیرونی، فارابی، خوارزمی و ... همچنین شاعران برجسته‌ای نظیر فردوسی، سعدی، مولوی، حافظ و ... آشنا نباشد و در مقابل عظمت آنها سر تعظیم فرود نیاورد. تمامی این افتخارات ارزشمند، برگرفته از میزان عشق و علاقه فراوان ملت ما به فراگیری علم و دانش از طریق خواندن و مطالعه منابع و کتاب‌های گوناگون است. به شکرانه‌ی الهی، تاریخ و گذشته ما، همیشه درخشان و پربار است. ولی اکنون در این زمینه در چه جایگاهی قرار داریم؟ آمار و ارقام ارائه‌شده از سوی مجامع و سازمان‌های فرهنگی در مورد سرانه‌ی مطالعه‌ی هر ایرانی، برایمان چندان امیدوارکننده نمی‌باشد و رهبر معظم انقلاب اسلامی نیز از این وضعیت بارها اظهار گله و ناخشنودی نموده‌اند.

کتاب، دروازه‌ای به سوی گستره‌ی دانش و معرفت است و کتاب خوب، یکی از بهترین ابزارهای کمال بشری است. همه‌ی دستاوردهای بشر در سراسر عمر جهان تا آنجا که قابل کتابت بوده است، در میان دست‌نوشته‌هایی است که انسان‌ها پدید آورده و می‌آورند. در این مجموعه‌ی بی‌نظیر، تعالیم الهی، درس‌های پیامبران به بشر، و همچنین علوم مختلفی است که سعادت بشر بدون آگاهی از آنها امکان‌پذیر نیست. کسی که با دنیای زیبا و زندگی‌بخش کتاب ارتباط ندارد بی‌شک از مهم‌ترین دستاوردهای انسانی و نیز از بیشترین معارف الهی و بشری محروم است. با این دیدگاه، به‌روشنی می‌توان ارزش و مفهوم رمزی عمیق در این حقیقت تاریخی را دریافت که اولین خطاب خداوند متعال به پیامبر گرامی اسلام (ص) این است که «بخوان!» و در اولین

سوره‌ای که بر آن فرستاده‌ی عظیم‌الشان خداوند، فرود آمده، نام «قلم» به تجلیل یاد شده‌است: «اقْرَأْ وَ رَبُّكَ الْأَكْرَمُ. الَّذِي عَلَّمَ بِالْقَلَمِ» در اهمیت عنصر کتاب برای تکامل جامعه‌ی انسانی، همین بس که تمامی ادیان آسمانی و رجال بزرگ تاریخ بشری، از طریق کتاب جاودانه مانده‌اند.

دانشگاه پیام‌نور با گستره‌ی جغرافیایی ایران‌شمول خود با هدف آموزش برای همه، همه‌جا و همه‌وقت، به‌عنوان دانشگاهی کتاب‌محور در نظام آموزش عالی کشورمان، افتخار دارد جایگاه اندیشه‌سازی و خردورزی بخش عظیمی از جوانان جویای علم این مرز و بوم باشد. تلاش فراوانی در ایام طولانی فعالیت این دانشگاه انجام پذیرفته تا با بهره‌گیری از تجربه‌های گرانقدر استادان و صاحب‌نظران برجسته کشورمان، کتاب‌ها و منابع آموزشی درسی شاخص و خودآموز تولید شود. در آینده هم، این مهم با هدف ارتقای سطح علمی، روزآمدی و توجه بیشتر به نیازهای مخاطبان دانشگاه پیام‌نور با جدیت ادامه خواهد داشت. به‌طور قطع استفاده از نظرات استادان، صاحب‌نظران و دانشجویان محترم، ما را در انجام این وظیفه‌ی مهم و خطیر یاری‌رسان خواهد بود. پیشاپیش از تمامی عزیزانی که با نقد، تصحیح و پیشنهادهای خود ما را در انجام این وظیفه‌ی خطیر یاری می‌رسانند، سپاسگزاری می‌نماییم. لازم است از تمامی اندیشمندانی که تاکنون دانشگاه پیام‌نور را منزلگاه اندیشه‌سازی خود دانسته و ما را در تولید کتاب و محتوای آموزشی درسی یاری نموده‌اند، صمیمانه قدردانی گردد. موفقیت و بهروزی تمامی دانشجویان و دانش‌پژوهان عزیز آرزوی همیشگی ما است.

دانشگاه پیام‌نور

فهرست مطالب

پیشگفتار مولف

مقدمه

۱	فصل اول - کربوهیدرات‌ها
۲	۱-۱ مقدمه
۴	۲-۱ مونوساکاریدها و مشتقات آنها
۴	۱-۲-۱ ساختمان
۸	۲-۲-۱ صورت‌بندی‌ها در مونوساکاریدها
۱۳	۳-۲-۱ تعادل و موتاروتاسیون
۱۶	۴-۲-۱ واکنش‌های مونو ساکاریدها
۴۰	۵-۲-۱ گلیکولیز
۴۳	۶-۲-۱ تعیین ساختار مونوساکاریدها
۴۸	۷-۲-۱ بیوسنتز منوساکاریدها
۵۰	۳-۱ الیگو ساکاریدها
۵۱	۱-۳-۱ دی ساکاریدها
۵۴	۲-۳-۱ تری ساکاریدها
۵۴	۴-۱ پلی ساکاریدها
۵۶	۱-۴-۱ پلی ساکاریدهای گیاهی
۵۹	۲-۴-۱ پلی ساکاریدهای حیوانی
۶۰	۳-۴-۱ جداسازی پلی ساکاریدها
۶۱	۵-۱ کربوهیدرات‌های پیچیده
۶۱	۱-۵-۱ گلیکوزیدهای پیچیده
۶۲	۲-۵-۱ آنتی بیوتیک‌های کربوهیدراتی

۶۳	۳-۵-۱ نوکلئیک اسیدها
۶۳	۴-۵-۱ گلیکوپروتئین ها
۶۵	۵-۵-۱ پروتئو گلیکان ها
۶۶	۶-۵-۱ پیپتیدوگلیکان ها
۶۷	۷-۵-۱ لیپوپلی ساکاریدها
۶۷	۸-۵-۱ گلیکو لیپیدها
۶۸	خودآزمائی نهائی

۷۱	فصل دوم - آمینو اسیدها و پروتئین ها
۷۲	۱-۲ مقدمه
۷۳	۲-۲ α- آمینو اسیدها
۷۶	۱-۲-۲ یونیزاسیون α- آمینو اسیدها
۷۷	۲-۲-۲ خواص طیفی
۷۹	۳-۲-۲ پیکربندی مطلق
۸۰	۴-۲-۲ خواص بیولوژیکی
۸۱	۵-۲-۲ مصارف تجاری
۸۲	۶-۲-۲ بیوسنتز آمینو اسیدها
۸۷	۳-۲ پلی پپتیدها
۸۹	۱-۳-۲ هیدرولیز پپتیدها و تخمین آمینو اسیدها
۹۱	۲-۳-۲ تعیین ترتیب آمینو اسیدها در زنجیره پلی پپتید
۹۶	۳-۳-۲ کاربرد پپتیدها
۱۰۴	۴-۳-۲ بیوسنتز پلی پپتیدها
۱۰۸	۴-۲ پروتئین ها
۱۱۰	۱-۴-۲ شناسائی پروتئین ها
۱۱۱	۲-۴-۲ تعیین دومین، سومین و چهارمین ساختمان پروتئین ها
۱۱۷	۵-۲ آنزیم ها
۱۱۹	۶-۲ ایمونوگلوبولین ها
۱۲۰	۷-۲ هموگلوبین ها
۱۲۱	۸-۲ پروتئین های پلاسما
۱۲۳	۹-۲ پروتئین های ساختمانی
۱۲۳	۱-۹-۲ کولازن ها
۱۲۸	۲-۹-۲ الاستین
۱۳۰	خودآزمائی نهائی

۱۳۳	فصل سوم - نوکلئوتیدها و اسیدهای نوکلئیک
۱۳۴	۱-۳ مقدمه

۱۳۵	۲-۳ نوکلئوزیدها
۱۳۸	۱-۲-۳ صورت‌بندی نوکلئوزیدها
۱۴۰	۳-۳ واکنش‌های بازهای اسید نوکلئیک‌ها
۱۴۰	۱-۳-۳ خواص اسیدی و بازی نوکلئیک اسیدها
۱۴۲	۲-۳-۳ جایگزینی الکترون دوستی
۱۴۳	۳-۳-۳ آلکیل دار شدن
۱۴۳	۴-۳-۳ هیدرولیز
۱۴۵	۵-۳-۳ احیاء
۱۴۶	۶-۳-۳ اکسایش
۱۴۷	۷-۳-۳ واکنش با هسته دوست‌ها
۱۵۰	۴-۳ نوکلئوتید
۱۵۱	۱-۴-۳ بیوسنتز پیریمیدین ریبو نوکلئوتیدها
۱۵۴	۲-۴-۳ بیوسنتز دزوکسی ریبونوکلئوتیدها
۱۵۴	۳-۴-۳ بیوسنتز پورین نوکلئوتیدها
۱۵۷	۵-۳ عملکردهای دیگر نوکلئوتیدها
۱۵۷	۱-۵-۳ کوآنزیم‌ها
۱۵۸	۲-۵-۳ فسفات‌هایی پرانرژی
۱۶۲	۳-۵-۳ کاربردهای دارویی نوکلئوتیدها
۱۶۲	۶-۳ الیگو و پلی نوکلئوتیدها
۱۶۶	۱-۶-۳ دزوکسی ریبو نوکلئیک اسید (DNA)
۱۸۲	۲-۶-۳ ریبو نوکلئیک اسید (RNA)
۱۸۶	خودآزمایی نهائی

۱۸۹	فصل چهارم - اسیدهای چرب و لیپیدها
۱۹۰	۱-۴ مقدمه
۱۹۱	۲-۴ اسیدهای چرب
۱۹۴	۱-۲-۴ واکنش‌های اسیدهای چرب
۱۹۴	۲-۲-۴ بیوسنتز اسیدهای چرب
۲۰۰	۳-۴ تری آسیل گلیسرول‌ها یا تری گلیسیریدها
۲۰۰	۴-۴ موم‌ها
۲۰۱	۵-۴ لیپیدهای غشائی
۲۰۱	۱-۵-۴ گلیسرفسفولیپیدها
۲۰۳	۲-۵-۴ اسپینگوفسفولیپیدها
۲۰۳	۳-۵-۴ سیربیروسیدها
۲۰۴	۴-۵-۴ گانگلو سیدها
۲۰۴	۶-۴ جداسازی و استخراج لیپیدها

۲۰۷	۷-۴ استفاده تجاری از روغن‌ها، چربی‌ها و موم‌ها
۲۰۷	۸-۴ پروستوگلان‌دین‌ها
۲۱۰	۱-۸-۴ شیمی فضائی پروستوگلان‌دین‌ها
۲۱۱	۲-۸-۴ تعیین ساختار پروستوگلان‌دین‌ها
۲۱۳	۳-۸-۴ بیوسنتز پروستوگلان‌دین‌ها
۲۱۳	۴-۸-۴ جداسازی پروستوگلان‌دین‌ها
۲۱۵	خودآزمائی نهائی

فصل پنجم - ترپنوئیدها (ترپن‌ها)

۲۱۷	۱-۵ مقدمه
۲۱۸	۲-۵ طبقه‌بندی ترپنوئیدها
۲۱۹	۱-۲-۵ مونو ترپنوئیدها
۲۱۹	۲-۲-۵ سزکوئی ترپنوئیدها
۲۲۸	۳-۲-۵ دی ترپنوئیدها
۲۳۴	۴-۲-۵ سزترترپنوئیدها
۲۴۰	۵-۲-۵ تری ترپنوئیدها
۲۴۰	۶-۲-۵ کاروتنوئیدها
۲۴۲	۷-۲-۵ پلی ترپنوئیدها
۲۴۸	۳-۵ تعیین ساختار ترپنوئیدها
۲۴۹	۴-۵ واکنش‌های ترپنوئیدها
۲۵۳	۱-۴-۵ واکنش‌های پیوندهای دوگانه
۲۵۳	۲-۴-۵ واکنش‌های گروه‌های هیدروکسیل
۲۵۴	۳-۴-۵ واکنش‌های گروه کربونیل
۲۵۶	۴-۵ بیوسنتز ترپنوئیدها
۲۵۷	۵-۵ تکنیک‌های جداسازی
۲۶۲	۱-۵-۵ جداسازی روغن‌های اسانسی
۲۶۲	۲-۵-۵ استخراج اسانس با حلال
۲۶۴	۳-۵-۵ جداسازی ترپنوئیدها
۲۶۴	۴-۵-۵ روش‌های کروماتوگرافی برای جداسازی ترپنوئیدها
۲۶۵	خودآزمائی نهائی
۲۶۸	

فصل ششم - استروئیدها

۲۶۹	۱-۶ مقدمه
۲۷۰	۲-۶ نامگذاری
۲۷۱	۳-۶ شیمی فضائی
۲۷۴	۴-۶ تعیین ساختار استروئیدها
۲۷۶	

۲۸۳	۵-۶ بیوسنتز استروئیدها
۲۸۷	۶-۶ استرولها
۲۹۲	۱-۶-۶ واکنش‌های استرولها
۳۰۰	۷-۶ ویتامین‌های D
۳۰۳	۸-۶ اسیدهای صفراوی
۳۰۴	۱-۸-۶ واکنش‌های اسیدهای صفراوی
۳۱۰	۹-۶ هورمون‌های جنسی
۳۱۰	۱-۹-۶ استروژن
۳۱۳	۲-۹-۶ گستوزن (پروژستوزن)
۳۱۵	۳-۹-۶ آندروژن
۳۱۷	۴-۹-۶ واکنش‌های هورمون‌های جنسی
۳۲۴	۱۰-۶ هورمون‌های آدرنالینی (غده فوق کلیوی)
۳۲۶	۱-۱۰-۶ واکنش‌های هورمون‌های فوق کلیوی
۳۲۹	۱۱-۶ گلیکوزیدهای گیاهی
۳۲۹	۱-۱۱-۶ گلیکوزیدهای قلبی
۳۳۳	۲-۱۱-۶ ساپونین‌ها
۳۳۵	۱۲-۶ آلکالوئیدهای استروئیدی
۳۳۸	خودآزمایی نهائی

۳۴۱	فصل هفتم - آلکالوئیدها
۳۴۲	۱-۷ مقدمه
۳۴۸	۲-۷ طبقه‌بندی آلکالوئیدها
۳۴۸	۱-۲-۷ بر اساس نوع ماده اولیه سازنده آلکالوئیدها
۳۴۹	۲-۲-۷ بر اساس خصوصیات فارماکولوژی
۳۴۹	۳-۲-۷ بر اساس منبع
۳۴۹	۴-۲-۷ بر اساس ساختمان شیمیائی
۳۵۰	۳-۷ نامگذاری آلکالوئیدها
۳۵۱	۴-۷ خصوصیات فیزیکی آلکالوئیدها
۳۵۲	۵-۷ روش‌های شناسائی ساختمان آلکالوئیدها
۳۵۹	۶-۷ بیوسنتز آلکالوئیدها
۳۶۰	۱-۶-۷ آلکالوئیدهای مشتق از آمینو اسیدهای اورنیتین و لیسین
۳۶۶	۲-۶-۷ آلکالوئیدهای مشتق از آمینو اسیدهای تیروسین و فنیل آلانین
۳۷۱	۳-۶-۷ آلکالوئیدهای مشتق از آمینو اسیدهای آروماتیک تریپتوفان
۳۷۷	۴-۶-۷ آلکالوئیدهای پورینی
۳۷۹	۷-۷ استخراج آلکالوئیدها
۳۸۰	خودآزمایی نهائی

۳۸۳	فصل هشتم - فلاونوئیدها
۳۸۴	۱-۸ مقدمه
۳۸۵	۲-۸ طبقه‌بندی فلاونوئیدها
۳۸۷	۳-۸ تعیین ساختار فلاونوئیدها
۳۸۹	۴-۸ بیوسنتز فلاونوئیدها
۳۸۹	۱-۴-۸ مسیر استات یا پلی کتید تشکیل حلقه A
۳۹۰	۲-۴-۸ مسیر شیکیمات
۳۹۴	۵-۸ بیوسنتز ایزوفلاونوئید
۳۹۵	۶-۸ آنتوسیانین‌ها و آنتوسیانیدین‌ها
۳۹۸	۷-۸ لوکوانتوسیانین‌ها و لوکوانتوسیانیدین‌ها
۳۹۸	۸-۸ فلاون‌ها
۳۹۹	۹-۸ فلاونول‌ها
۴۰۰	۱۰-۸ دی هیدروفلانول‌ها
۴۰۱	۱۱-۸ فلاوانون‌ها
۴۰۱	۱۲-۸ ایزوفلاونوئیدها
۴۰۲	۱-۱۲-۸ ایزوفلاون
۴۰۳	۲-۱۲-۸ ایزو فلاوانون
۴۰۴	۳-۱۲-۸ روتنوئیدها
۴۰۵	۴-۱۲-۸ پترو کارپان‌ها
۴۰۶	۱۳-۸ چالکون‌ها
۴۰۷	۱۴-۸ اورون‌ها
۴۰۸	۱۵-۸ C- گلیکوزیل فلاونوئیدها
۴۰۹	۱۶-۸ ننو فلاونوئیدها
۴۱۰	۱۷-۸ جداسازی و استخراج فلاونوئیدها
۴۱۰	۱۸-۸ روش‌های آنالیز و جداسازی
۴۱۰	۱-۱۸-۸ کروماتوگرافی لایه نازک
۴۱۲	۲-۱۸-۸ کروماتوگرافی مایع با کرائی بالا
۴۱۲	۳-۱۸-۸ کروماتوگرافی گازی
۴۱۲	۴-۱۸-۸ کروماتوگرافی کاغذی
۴۱۲	۵-۱۸-۸ کروماتوگرافی ستونی
۴۱۳	خودآزمایی نهائی
۴۱۵	منابع

پیشگفتار مولف

در طی چند دهه گذشته ترکیبات طبیعی بسیار مورد توجه شیمیدانان قرار گرفته است. ترکیبات طبیعی هر روز و هر دقیقه و ثانیه در زندگی ما حاضر هستند. بافت‌های حیاتی همه موجودات زنده از ترکیبات طبیعی مانند، پروتئین‌ها، کربوهیدرات‌ها، نوکلئیک اسیدها، لیپیدها، هورمون‌ها، استروئیدها و پروستوگلاندین‌ها تشکیل شده‌اند. بعضی از این ترکیبات نیز جزء فعال بسیاری از داروها، ویتامین‌ها، افزودنی‌های خوراکی، طعم‌دهنده‌ها و عطرها، کودهای شیمیایی و علف‌کش‌ها هستند.

امروزه با استفاده از تکنیک‌های پیشرفته، جداسازی و شناسایی ترکیبات طبیعی میسر شده است. این تکنیک‌ها شامل کروماتوگرافی‌هایی با کارایی بالا، روزیناس مغناطیسی هسته دوبعدی با کیفیت بالا، کریستالوگرافی با اشعه X، طیف سنجی رامان و مادون قرمز و میکروسکوپ الکترونی با کیفیت بالا، هستند.

در بسیاری از دانشگاه‌های دنیا، درس شیمی ترکیبات طبیعی در مقطع کارشناسی ارشد در رشته شیمی آلی و فیتوشیمی تدریس می‌شود. اما متأسفانه منابع لاتین کمی که دربرگیرنده مطالب کامل در مورد این ترکیبات باشند در دسترس هستند. از آنجا که منبع فارسی نیز در دسترس دانشجویان قرار ندارد، مرکز تدوین دانشگاه پیام‌نور تصمیم به تهیه یک منبع کامل برای این درس گرفته است. مطالب این کتاب برای استفاده دانشجویان مقطع کارشناسی ارشد فیتوشیمی یا شیمی آلی تنظیم شده است. به دلیل اهمیت ترکیبات طبیعی در داروسازی، کشاورزی و صنعت، این کتاب برای دانشجویان سایر گرایش‌های شیمی که علاقه‌مند به دریافت اطلاعات در مورد این

ترکیبات باشند، قابل استفاده است.

هدف اصلی کتابی که مطالعه می‌کنید، ارائه دانش کلی در مورد شیمی ترکیبات طبیعی است. در این کتاب، ترکیبات طبیعی مهم به هشت فصل، کربوهیدرات‌ها، پروتئین‌ها، نوکلئیک اسیدها، ترپنوئیدها، لیپیدها، آلکالوئیدها، استروئیدها و فلائوئیدها تقسیم شده‌اند. در هر فصل به معرفی گروه‌های عاملی، طبقه‌بندی، واکنش‌های شیمیایی، خواص فیزیکی، برخی خواص بیولوژیکی مهم، جداسازی و بیوسنتز ترکیبات طبیعی پرداخته می‌شود.

پس از جستجوهای بسیار در بین منابع لاتین، کتاب "شیمی ترکیبات طبیعی"^۱ نوشته اس.وی.بهاث^۲، بی.آ.ناگاسامپاگی^۳ و ام. سیواکومار^۴ چاپ شده در سال ۲۰۱۰ از انتشارات ناروسای^۵ کشور هندوستان و کتاب "ترکیبات طبیعی: شیمی و اهمیت بیولوژیکی"^۶ نوشته جی.مان^۷، آر.اس. دیویدسون^۸، جی. بی.هابس^۹، دی.وی. بانتورپ^{۱۰} و جی.بی. هاربورن^{۱۱} چاپ سال ۱۹۹۶ از انتشارات لانگمن^{۱۲} کشور انگلستان به عنوان دو منبع اصلی برای تألیف کتاب انتخاب شدند. بسیاری از مطالب مربوط به فصل اول، کربوهیدرات‌ها از کتاب "شیمی آلی زیستی - کربوهیدرات‌ها"^{۱۳} نوشته سیدنی ام. هیچ^{۱۴} چاپ ۱۹۹۹ از انتشارات دانشگاه آکسفورد کشور انگلستان، استفاده شده است. در نگارش فصل هشت، فلائوئیدها نیز از فصل فلائوئیدهای کتاب "مقدمه‌ای بر شیمی گیاهی" نوشته دکتر بیگدلی چاپ سال ۱۳۸۸ از انتشارات نشر آموزش کتاب کشاورزی کمک گرفته شده است. جهت روشن‌سازی برخی از جزئیات در مراحل بیوسنتز ترکیبات طبیعی نیز از کتاب "بیوشیمی (هارپر)" ترجمه دکتر مصباح‌الدین بلاغی، دکتر محسن فیروز رای و دکتر اسماعیل کوچکی شلمانی استفاده

-
1. Chemistry of Natural product
 2. S.V.Bhat
 3. B.A.Nagasampagi
 4. M.Sivakumar
 5. Navosa
 6. Natural Product (Their Chemistry and Biological Significance)
 7. J. Mann
 8. R.S.Davidson
 9. J.B.Hobbs
 10. D.V.Banthrope
 11. J.B.Harborne
 12. Longman
 13. Bioorganic Chemistry (Carbohydrates)
 14. Sidney M.Hecht

شده است.

بنابراین مطالب این کتاب حاصل گردآوری از کلیه منابع فوق‌الذکر می‌باشد. با وجود سعی تمام اینجانب برای روشن‌سازی مطالب در جهت ارائه مفید مطالب به دانشجویان و بیان مطالب مفید در مورد این ترکیبات، مسلماً این کتاب هنوز دارای نواقصی خواهد بود و نظرات و پیشنهادات شما دانشجویان و همکاران محترم می‌تواند اینجانب را در رفع این نواقص، یاری رساند.

همچنین در اینجا لازم است از ویراستاران محترم سرکار خانم دکتر رجبی و جناب آقای دکتر سعیدیان که با نظرات و دقت و نکته‌سنجی این کتاب را اصلاح و ویراسته کردند تشکر کنم.

ردینه معتمدی

تابستان ۱۳۹۳

"اگر آرزوی تسخیر طبیعت را داریم، باید از روش‌های
مشابهی که استفاده می‌کند، استفاده کنیم و من زمانی را
پیش‌بینی می‌کنم که دانش شیمی فیزیولوژیکی نه تنها قادر
به استفاده از آنزیم‌های طبیعی خواهد بود، بلکه موفق به
سنتز آنها خواهد شد."

امیل فیشر برنده جایزه نوبل (۱۹۰۲)

مقدمه

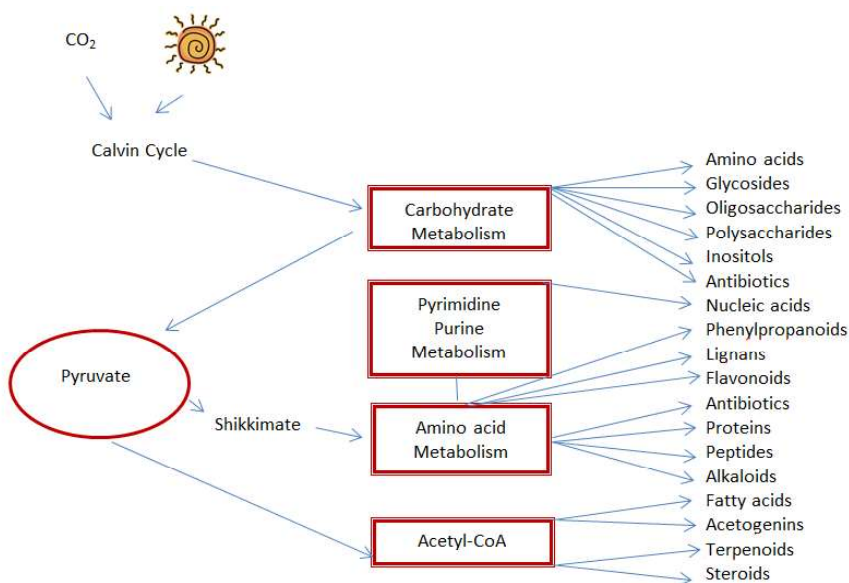
علم شیمی ترکیبات طبیعی حاصل کنجکاوی بشر درباره رنگ، مزه، بوی گیاهان و اهمیت داروئی آنها برای انسان‌ها و جانواران است. عبارت "ترکیبات طبیعی" به مواد استخراج شده از گیاهان، میکروارگانیسم‌ها، بی‌مهرگان و مهره‌داران که کارخانه‌های بیوشیمیائی مناسب برای تولید هر دو متابولیت‌های اولیه و ثانویه هستند، اطلاق می‌شود.

کربوهیدرات‌ها، لیپیدها، پروتئین‌ها و اسیدهای نوکلئیک که بافت‌های اصلی موجودات زنده را تشکیل داده مستقیماً به وسیله گیاهان، میکروارگانیسم‌ها، بی‌مهرگان و مهره‌داران ساخته می‌شوند متابولیت‌های اولیه نامیده می‌شوند.

متابولیت‌های ثانویه، از بیوستز متابولیت‌های اولیه به دست می‌آیند و به عنوان ترکیبات فرعی و انتهائی متابولیسم اولیه محسوب می‌شوند. این ترکیبات نقش

اکولوژیکی مهمی در ارگانسیم‌های زنده و محیط اطرافشان بازی کرده و اهمیت حیاتی دارند.

آلکالوئیدها، استروئیدها، ترپنوئیدها، ویتامین‌ها و هورمون‌ها جزء متابولیت‌های ثانویه محسوب می‌شوند. متابولیت‌های ثانویه در گونه‌ها و خانواده‌های خاصی از سلسله گیاهان تولید می‌شوند. این ترکیبات به مقدار کمی در سلول ذخیره شده و عمدتاً در سلول‌های تخصصی و در مرحله خاصی از چرخه زندگی گیاه تولید می‌شوند، در نتیجه استخراج و تلخیص آنها نسبت به متابولیت‌های اولیه دشوارتر است. شیمی همه این ترکیبات در فصول این کتاب مورد بررسی قرار خواهند گرفت. در طرح زیر ارتباط متابولیتی بین متابولیت‌های اولیه و ثانویه نشان داده شده است.



شکل اجمالی از بیوسنتز ترکیبات طبیعی

در بعضی از فصول این کتاب، با اصطلاح‌های سلول‌های یوکاریوت و پروکاریوت برخورد می‌کنیم. لذا در اینجا به طور مختصر به تعریف این عبارات پرداخته می‌شود. حیات بر پایه واحدهای هم شکل به نام سلول قرار دارد. سلول‌ها را به

دو دسته یوکاریوت (یو در زبان یونانی به معنای خوب و واقعی + کاریون به معنای مهره یا هسته است) و پروکاریوت (پرو در زبان یونانی به معنای قبل است). تقسیم‌بندی می‌شوند. سلول‌های یوکاریوت دارای غشای حول هسته هستند که رشته‌های DNA را محصور می‌کند. اما سلول‌های پروکاریوت دارای یک کروموزم بدون غشاء هستند. پروکاریوت‌ها که دربرگیرنده انواع مختلف باکتری‌ها هستند، ساختمان ساده دارند و همواره تک سلولی هستند. درحالی‌که یوکاریوت‌ها، در تک سلولی‌ها و چند سلولی‌ها یافت می‌شوند. ویروس‌ها نیز، توده‌های مولکولی فاقد توانایی تولیدمثل در خارج از سلول‌های زنده هستند.

پروکاریوت‌ها اغلب متابولیسم سازگار دارند که آنها را قادر به زنده بودن در شرایط محیطی مختلف مانند محیط‌های شیمیایی نامعمول، فقدان اکسیژن و دمای بالا می‌کند. به‌علاوه بسیاری از باکتری‌ها قادر به تشکیل تخم‌های مقاوم هستند که به آنها اجازه می‌دهد در شرایط سخت زنده بمانند.

سلول‌های یوکاریوتی دارای غشائی هستند که اندامک‌هایی مانند ریبوزوم، کلروپلاست، میتوکندری را از هسته جدا می‌کند. هسته شامل کروموزوم‌های سلولی (DNA) و هستک است که در آن RNA ریبوزومی سنتز می‌شود. متابولیسم اکسایشی و سنتز آدنوزین تری فسفات (ATP) در میتوکندری انجام می‌شود. سنتز پروتئین در ریبوزوم انجام می‌شود در حالی‌که سنتز لیپید و اصلاح پروتئین‌هایی که برای ترشح طراحی شده‌اند در شبکه اندوپلاسمی و انجام مراحل بیشتر در این ترکیبات در دستگاه گلژی صورت می‌گیرد.

فصل اول

کربوهیدرات‌ها

هدف کلی

پس از مطالعه این فصل دانشجو باید در مورد ساختمان و شیمی فضائی، خواص فیزیکی، واکنش‌های شیمیائی و روش‌های بیوستتر منوساکاریدها و همچنین دسته‌بندی‌های کربوهیدرات‌ها اطلاعات کافی کسب کند و به‌وسیله آشنائی با شیمی کربوهیدرات‌ها از روی ساختمان و یا خواص شیمیائی، کربوهیدرات‌ها را در بین سایر ترکیبات طبیعی شناسائی کند.

هدف‌های یادگیری

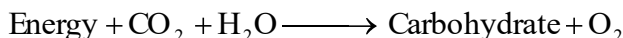
- پس از پایان این فصل، دانشجو باید توانائی‌های زیر را کسب کرده باشد:
- انواع دسته‌بندی کربوهیدرات‌ها را بیان کند.
- روش‌های بیوستتر منوساکاریدها را توضیح دهد.
- واکنش‌های مشخصه منوساکاریدها را نام برده و هر واکنش خواسته شده را با نوشتن مکانیسم شرح دهد.
- انواع مختلف الیگوساکاریدها را نام برده روش‌های مختلف بیوستتر و جداسازی دی ساکاریدها را بیان کند.
- دسته‌بندی پلی ساکاریدها را بیان کند و بتواند از روی ساختمان یک پلی ساکارید، نوع آن را تشخیص دهد.

اصطلاحات و واژه‌های کلیدی

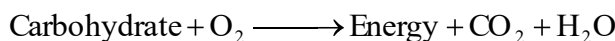
کربوهیدرات، منوساکارید، دی ساکارید، تری ساکارید، الیگوساکارید، پلی ساکارید، موتاروتاسیون، فورانوزید، پیرانوزید، گلیکوزید، گلیکولیز، گلیکوزیدهای پیچیده، آنتی بیوتیک‌های کربوهیدراتی، گلیکوپروتئین‌ها، پروتئوگلیکان‌ها، پیپتیدوگلیکان‌ها، لیپوپلی ساکاریدها، گلیکو لیپیدها

۱-۱ مقدمه

در قرن نوزدهم کلمه کربوهیدرات به همه ترکیباتی که دارای فرمول عمومی $C_n(H_2O)_n$ بودند اطلاق شد. با کشف ترکیبات جدیدی که خصوصیات مشابه داشتند، اما از این فرمول تبعیت نمی کردند، تعریف کربوهیدرات اصلاح شد. در حال حاضر این ترکیبات شامل پلی هیدروکسی آلدئیدها، کتون‌ها، الکل‌ها، اسیدها و همه مشتقات ساده و یا پلیمرهای آنها هستند که دارای اتصالات پلیمری از نوع استالی می باشند، حتی اگر از فرمول عمومی $C_n(H_2O)_n$ تبعیت نکنند. کربوهیدرات‌ها، فراوان ترین ترکیبات طبیعی موجود در بافت‌های گیاهی و حیوانی هستند. این ترکیبات با گستره وسیعی از گروه‌های عاملی نسبت به بقیه ترکیبات طبیعی بیشترین تنوع را دارند. منبع اصلی کربوهیدرات‌ها گیاهان هستند که در طی عمل فتوسنتز از آب و دی اکسید کربن تولید می شوند.



D- گلوگز فراوان ترین کربوهیدراتی است که در فتوسنتز تهیه می شود و گیاهان از آن برای ساخت سلولز و نشاسته استفاده می کنند. سلولز فراوان ترین ماده روی زمین است که جزء ساختمانی گیاهان را تشکیل می دهد، در حالی که نشاسته به عنوان بافت تغذیه ای مورد استفاده قرار می گیرد. حیواناتی که کربوهیدرات را از گیاهان به دست می آورند، این مولکول را در حضور اکسیژن به دی اکسید کربن، آب و انرژی تبدیل می کنند. این واکنش عکس فرایند فتوسنتز است.



حیوانات همچنین قادر به تبدیل D-گلوگز به پلیمر گلیکوژن هستند که به عنوان بافت ذخیره انرژی از آن استفاده می کنند.

کربوهیدرات‌ها ۳

هر چند کربوهیدرات‌ها خود گروه مهمی از مولکول‌ها به‌شمار می‌آیند، اما بیشترین جزء اصلی سازنده ترکیبات طبیعی نیز محسوب می‌شوند. به‌عنوان مثال، آنتی بیوتیک‌های طبیعی مانند استرپتو مایسین^۱ و پیورومایسین^۲، در ساختمان خود دارای قندهای آمینی^۳ هستند.

نوکلئیک اسیدها، پلیمرهایی که در ساختمان خود کربوهیدرات دارند، بیوستتر پروتئین‌ها را کنترل کرده و مسئول انتقال اطلاعات ژنتیکی هستند. مولکول‌های آدنوزین تری فسفات (ATP) و آدنوزین دی فسفات (ADP) نیز دارای بخش کربوهیدرات در ساختمان خود هستند و وظیفه تبادل انرژی بسیاری از واکنش‌های متابولیسم در بدن موجودات زنده را به عهده دارند.



پروتئین‌هایی که دارای اجزاء کربوهیدراتی هستند، گلیکوپروتئین‌ها نامیده می‌شوند. پروتوگلیکان‌ها، اجزاء سازنده بافت‌های پیوندی حیوانات هستند و شامل پپتیدوگلیکان، ماکرومولکول‌های پیچیده، مسئول سخت شدن دیواره سلولی باکتری‌ها و لیپوپلی ساکاریدها، اجزاء اصلی پوشش خارجی باکتری‌های گرام منفی^۴ می‌باشند. کربوهیدرات‌ها را به دو دسته مهم کربوهیدرات‌های ساده و پیچیده طبقه‌بندی می‌کنند.

الف) کربوهیدرات‌های ساده. ساختمان این ترکیبات فقط شامل مولکول کربوهیدرات است. کربوهیدرات‌های ساده را براساس اندازه به سه دسته مهم طبقه‌بندی می‌کنند؛ مونوساکاریدها، الیگوساکاریدها و پلی ساکاریدها. کلمه ساکارید به معنی "شبهه به قند" است و کلمه قند (Suger) در زبان سانسکریت به معنای شن شیرین است که در حال حاضر برای اعضای کوچک‌تر کربوهیدرات‌ها مانند مونوساکاریدها و الیگوساکاریدها که در آب محلولند و معمولاً نیز شیرین هستند مورد استفاده قرار می‌گیرد. مونوساکاریدها و مشتقات آنها کوچک‌ترین اجزاء کربوهیدرات‌ها هستند که به‌وسیله هیدرولیز به مولکول کوچک‌تر تجزیه نمی‌شوند. این ترکیبات اجزاء

1. Streptomycine

2. Puromycin

3. Amino sugars

4. Gram-negative

ساختمانی الیگوساکاریدها و پلی ساکاریدها را تشکیل می دهند. الیگو ساکاریدها دارای ۲ تا ۱۰ واحد مونوساکاریدی هستند که با پیوندهای استالی به هم متصل شده اند. در حالی که پلی ساکاریدها بیش از ۱۰ واحد مونوساکاریدی دارند و در طی واکنش هیدرولیز به مونوساکاریدهای تشکیل دهنده و یا مشتقات آنها تبدیل می شوند.

ب) **کربوهیدرات های پیچیده.** ساختمان این ترکیبات شامل مولکول کربوهیدرات و سایر مولکول ها مانند لیپیدها، پروتئین ها، گلیکان و غیره است. اغلب ترکیبات طبیعی جزء این گروه قرار دارند. گلیکوزیدها، گلیکوپپتیدها، آنتی بیوتیک های کربوهیدراتی، نوکلئیک اسیدها، گلیکوپروتئین ها، پروتوگلیکون ها و پپتیدو گلیکون ها و لیپو پلی ساکاریدها از جمله این ترکیبات محسوب می شوند.

۱-۲-۱ مونوساکاریدها و مشتقات آنها

۱-۲-۱-۱ ساختمان

مونوساکاریدها در ساختمان خود سه تا نه کربن دارند. این ترکیبات به دو گروه پلی هیدروکسی آلدئیدها (آلدوزها)^۱ و پلی هیدروکسی کتونها (کتوزها)^۲ با فرمول عمومی $C_n(H_2O)_n$ تقسیم بندی می شوند. همه مونو ساکاریدها به جز دی هیدروکسی استون، یک یا چند کربن کایرال دارند و فعال نوری هستند. تعداد ایزومرهای نوری ترکیبات کایرال از رابطه 2^n به دست می آید. به عنوان مثال هگزوزها با چهار مرکز کایرال دارای ۱۶ ایزومر نوری هستند. از این ۱۶ ایزومر نوری، هشت ایزومر D و هشت ایزومر L هستند.

به دلیل قابلیت چند عاملی شدن، اغلب آنها در فرم های ایزومری حلقوی و زنجیره ای یافت می شوند. بیشتر ایزومرهای حلقوی این ترکیبات به صورت خالص قابل جداسازی هستند در حالی که ایزومرهای خطی در تعادل با فرم حلقوی بوده و به مقدار جزئی در محلول قابل مشاهده هستند. اغلب این ترکیبات در طبیعت به شکل محصولات متراکم شده، مانند دی ساکارید، تری ساکارید و تتراساکارید یا گلیکوزیدها

1. Aldoses
2. Ketones

کربوهیدرات‌ها ۵

یافت می‌شوند. در بین آلدوزها، آلدوپنتوزها و آلدو هگزوزها در طبیعت بسیار متداول‌تر هستند.

آلدو پنتوزها در پلی ساکاریدها، گلیکوزیدها، نوکلئیک اسیدها و واحدهای تشکیل‌دهنده آنها و کوآنزیم‌ها یافت می‌شوند. آلدوهگزوزها نیز در گلیکوزیدها و پلی ساکاریدها و به‌صورت آزاد در میوه‌ها و محصولات تخمیر وجود دارند. جداول ۱-۱ و ۲-۱ پراکندگی پنتوزها و هگزوزها در طبیعت را نشان می‌دهند.

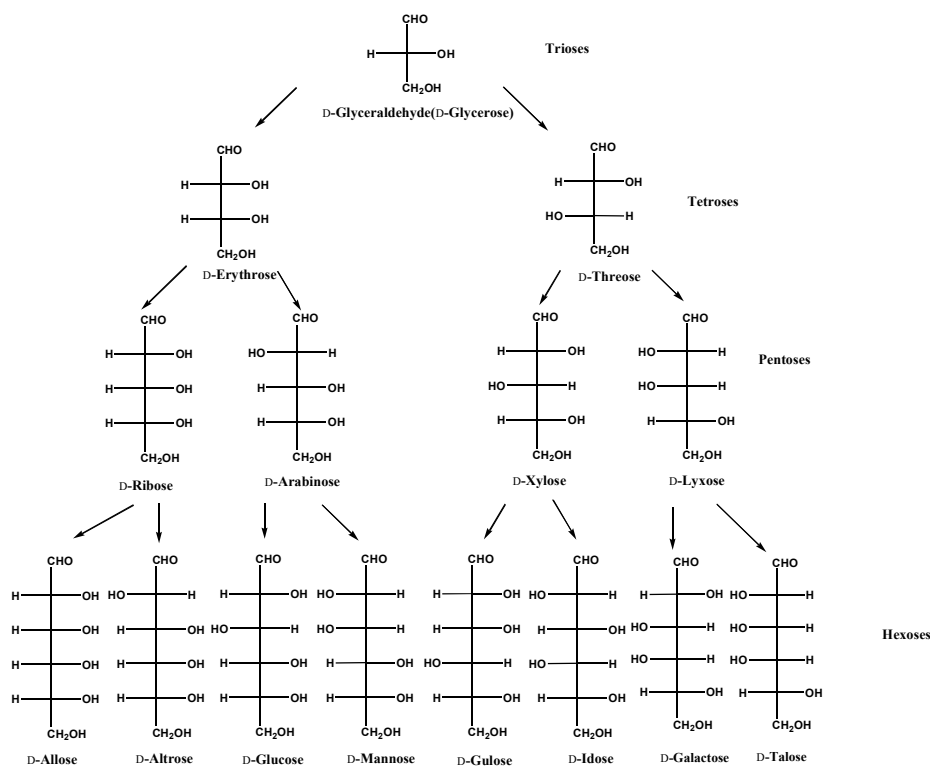
جدول ۱-۱. پراکندگی طبیعی پنتوزها

پنتوز	پراکندگی در طبیعت
L-Arabinose	واحدهای پلی ساکاریدها در کتیرا، غلات و گلیکوزیدها
D-Arabinose	گلیکوزیدهای الوئه، پلی ساکاریدهای باکتری‌ها
D-Ribose	نوکلئیک اسید، نوکلئوزید، نوکلئوتید، کوآنزیم‌های مانند NAD^+ ، مقدار کمی از قند آزاد در ماهیچه‌های حیوانات پرورشی
D-Xylose	پلی ساکاریدهای گیاهی مانند زیلان در غلات، همی سلولزهای داخل چوب (چوب مرده) و مخروطیان
D-Lyxose	نوکلئیک اسیدهای موجود در مخمر، ماهیچه‌های قلب انسان، انتی بیوتیک کانامایسین
L-Lyxose	انتی بیوتیک کانامایسین

جدول ۲-۱. پراکندگی طبیعی هگزوزها

هگزوز	پراکندگی در طبیعت
D-Glucose	گیاهان، حیوانات و میکروارگانیسم‌ها، در بسیاری از پلی ساکاریدها و گلیکوزیدها
D-Galactose	بسیاری از الیگو و پلی ساکاریدها و گلیکوزیدها، به شکل آزاد تنها به مقدار کم در شراب، محصولات تخمیر شیر
D-Mannose	پلی ساکاریدها (مانوز و گالاتومانوز) به شکل آزاد به مقدار بسیار کم در میوه جات مانند سیب و هلو
D-Talose	انتی بیوتیک‌ها، هیدرومایسین B
L-Rhamnose	پلی ساکاریدها و گلیکوزیدها. به شکل آزاد تنها به مقدار کم در شراب و در برگ گیاه <i>Rhus toxidendron</i>
D-Rhamanose	پلی ساکاریدهای کپسولی شکل در باکتری‌های گرم-منفی
L-Fucose	پلی ساکاریدها و گلیکوزیدهای گیاهی، شیر انسان، جلبک دریایی و گلیکوپروتئین‌ها
D-Chinovose	گلیکوزیدهای پوست درخت cinchona
D-Allamethylose	گلیکوزیدهای قلبی

گلوکز فراوانترین مونوساکارید است که در ساختمان پلی ساکاریدهای مانند سلولز و نشاسته و به صورت آزاد در عسل و آبمیوه‌ها یافت می‌شود. ساختمان اولیه این ترکیب که دارای چهار کربن کایرال است، توسط امیل فیشر^۱ تعیین شد. فیشر، پیکربندی ۴ کربن نامتقارن در ساختمان اولیه این ترکیب را به‌طور صحیح پیش‌بینی و در سال ۱۹۰۲ موفق به دریافت جایزه نوبل شد. او هیچ راهی برای تعیین استرئوشیمی مطلق نداشت، اما فرم D را برای این ترکیب انتخاب کرد (شکل ۱-۱). این ساختمان در سال ۱۹۵۱ توسط تکنیک پراش اشعه ایکس تأیید شد.

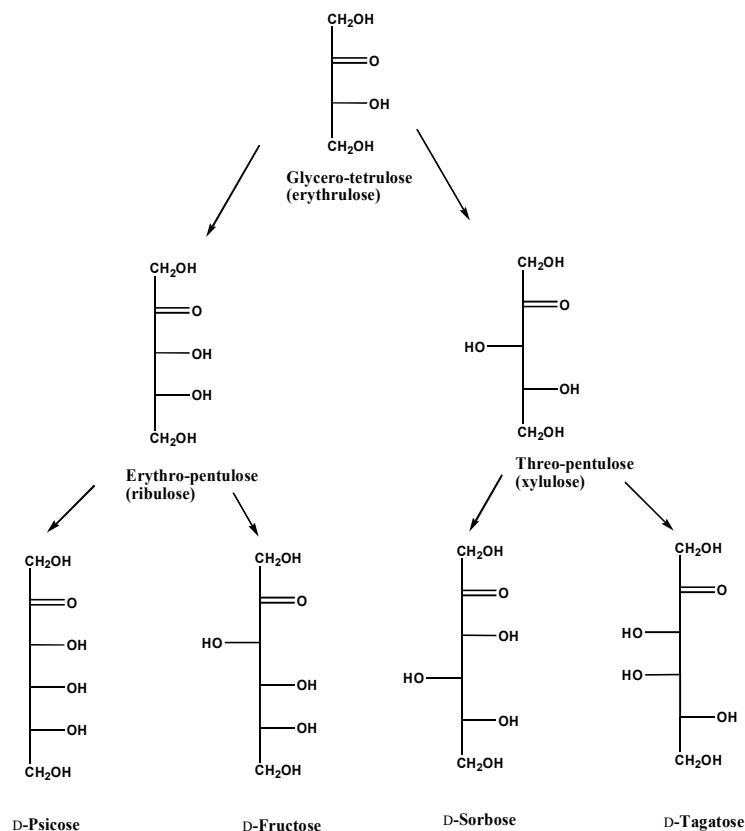


شکل ۱-۱

کربوهیدرات‌ها ۷

کتوزها، قندهای شامل چهار تا نه کربن هستند که گروه کربونیل، نزدیک به گروه هیدروکسی متیل انتهایی قرار می‌گیرد. در این ترکیبات نیز یک یا چند کربن کایرال به چشم می‌خورد و به همین دلیل دارای ایزومرهای نوری و فرم‌های D و L مشابه با آلدوزها هستند. ایزومرهای D از قندهای کتونی یا کتوزها در شکل ۲-۱ نشان داده شده است. تترولوزها در طبیعت یافت نمی‌شوند اما بقیه آن‌ها مطابق با جدول ۳-۱ در طبیعت پراکنده هستند.

D- فروکتوز یکی از ایزومرهای ساختاری D- گلوکز، از مهمترین اجزاء کتوزهاست که در شکل ۲-۱ به چشم می‌خورد.



شکل ۲-۱

جدول ۱-۳. پراکندگی طبیعی کتوزها

کتوزها	گروه	پراکندگی در طبیعت
D-Ribulose	Pentuloses	به شکل آزاد در برگهای جوانه چغندر و جو، مشتقات فسفریله آن مواد اولیه در فتوسنتز هستند
D -Fructose	Hexuloses	واحدهای تشکیل دهنده بسیاری از الیگو و پلی ساکاریدها. به شکل آزاد در بسیاری از میوه‌ها، عسل و گیاهان
D -Psicose	Hexuloses	به شکل آزاد در ملاس تخمیر شده
D -Tagetose	Hexuloses	پلی ساکاریدهای صمغ گیاه <i>Sterculia setigera</i>
L-Sorbose	Hexuloses	واحدهای تشکیل دهنده در پکتین در پوست میوه <i>Passiflora edulis</i>
Sedoheptulose	Heptuloses	به شکل آزاد به عنوان حدواسط در همه گیاهان سبز و برگ گل ناز
Volemose	Heptuloses	به شکل آزاد در میوه اوکادو
D -Glycero- D -mannooctulose	Octuloses	به شکل آزاد در میوه اوکادو کالیفرنایی
D -Erythro-L-Glucononulose	Nonulose	به شکل آزاد در میوه اوکادو

۱-۲-۲ صورت‌بندی در مونوساکاریدها

ساختمان‌های خطی که برای درک ارتباط بین مونو ساکاریدها استفاده می‌شوند، مفید بوده اما در اغلب شرایط با ساختمان واقعی مطابقت ندارد. ساختمان واقعی این ترکیبات به وسیله شواهد به دست آمده از مطالعات اخیر شیمیائی و بررسی کریستالوگرافی پراش اشعه X تعیین شده است. برای مثال اگر چه گلوکز یک اکسیم تشکیل می‌دهد، اما مانند یک آلدئید عمل نکرده و با معرف شیف^۱ (یک کمپلکس بین SO_2 و آهن که در فرم احیاء شده رنگی است) واکنش نمی‌دهد و SO_2 را جذب نمی‌کند، بنابراین رنگ صورتی هم آزاد نمی‌کند. گلوکز در واکنش با متانول و کاتالیزور اسیدی به جای دی متیل استال، دو ایزومر مونو متیله تشکیل می‌دهد. حقایق اخیر و فقدان مشاهده جذب کربونیل در طیف مادون قرمز نشان می‌دهد که گلوکز، یک یا چند فرم همی استال حلقوی دارد (طرح ۱-۱). هم چنانکه می‌دانید هر آلدئید و کتون با یک مول الکل همی استال تشکیل می‌دهد. اگر هر دو گروه عاملی در یک مولکول موجود باشد، یک تعادل بین شکل خطی و حلقوی مولکول تشکیل می‌شود. مسلماً موقعیت تعادل به پایداری دو فرم خطی و حلقوی وابسته است. از آنجا که در مولکول مونو

1. Schiff's reagent