



دانشگاه آزاد اسلامی
واحد تهران مرکزی
دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد (M.Sc)

گرایش: آلی

عنوان:

بررسی ترکیبات طبیعی اندام های مختلف گیاهان ایران و تعیین پایداری برخی از مواد متشکله آنها

استاد راهنما:

سرکار خانم دکتر شیوا مسعودی

استاد مشاور:

جناب آقای دکتر نادر زبرجد شیراز

پژوهشگر:

فرشته حجتی سعیدی

بهار ۱۳۹۰

تقدیم

پدر و مادر عزیزم که در راه موفقیت من لحظه‌ای نیاوردند و موفقیت و شادی هر لحظه از زندگی و

هر آنچه بدست آوردم را مدیون زحمات بی دریغشان می‌دانم.

تشکر و قدردانی :

سپاس از استاد عالیقدر، سرکار خانم دکتر مسعودی، که به ثمر رسیدن این رساله را مدیون راهنمایی های ارزنده و الطاف بی پایانش می دانم؛
و تقدیر از استاد ارجمند جناب آقای دکتر زبرجد شیراز به پاس تذکرات آگاهانه و ارزشمندشان.

فرشته حجتی سعیدی

دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکزی

بسمه تعالی

تعهدنامه اصالت پایان نامه کارشناسی ارشد

اینجانب فرشته حجتی سعیدی دانشجوی کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی با شماره دانشجویی ۸۸۰۸۳۸۴۲۶۰۰ اعلام می‌نمایم که کلیه مطالب مندرج در این پایان نامه با عنوان: بررسی ترکیبات طبیعی اندام های مختلف گیاهان ایران و تعیین پایداری برخی از مواد متشکله آن ها حاصل کار پژوهشی خود بوده و چنانچه دستاوردهای پژوهشی دیگران را مورد استفاده قرار داده باشم، طبق ضوابط و رویه های جاری، آنرا ارجاع داده و در فهرست منابع و مأخذ ذکر نموده ام، علاوه بر آن تاکید می‌نماید که این پایان نامه قبلاً برای احراز هیچ مدرک هم سطح، پایین تر یا بالاتر ارائه نشده و چنانچه در هر زمان خلاف آن ثابت شود، بدینوسیله متعهد می‌شوم، در صورت ابطال مدرک تحصیلی ام توسط دانشگاه، بدون کوچکترین اعتراض آنرا بپذیرم.

تاریخ و امضاء

بسمه تعالی

در تاریخ: ۸۹/۳/۳۰

دانشجوی کارشناسی ارشد فرشته حجتی سعیدی از پایان نامه خود دفاع نموده و با
نمره به حروف و با درجه عالی مورد تصویب قرار گرفت.

امضاء استاد راهنما

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
چکیده	۱
مقدمه	۳
فصل اول : اختصاصات گیاه شناسی	۵
۱-۱- تیره نعنائیان	۶
۲-۱- گونه توکریوم پولیوم. <i>Teucrium polium</i> L	۷
فصل دوم : روغن های اسانسی	۱۱
۱-۲- اسانس ها	۱۲
۲-۲- محل تجمع اسانس ها در گیاهان	۱۴
۳-۲- شیمی اسانس ها	۱۴
۴-۲- ویژگی فیزیکی اسانس ها	۱۵
۲-۴-۱- رنگ	۱۵
۲-۴-۲- بو	۱۵
۲-۴-۳- مزه	۱۶
۲-۴-۴- چگالی	۱۶
۲-۴-۵- فعالیت نوری	۱۶

- ۱۶-۴-۲- ضریب شکست.....۱۶
- ۱۶-۴-۲- دامنه جوش.....۱۶
- ۱۷-۴-۲- حلالیت.....۱۷
- ۱۷-۴-۲- زوال و فساد.....۱۷
- ۱۷-۵-۲- کاربرد روغن اسانسی.....۱۷
- ۱۸-۵-۱- صنایع غذایی.....۱۸
- ۱۸-۵-۲- فرآورده های آرایشی بهداشتی.....۱۸
- ۱۸-۵-۳- فرآورده های دارویی.....۱۸
- ۱۸-۶-۲- اثرات فارماکولوژیکی روغن اسانسی.....۱۸
- ۱۸-۶-۱- اثرات تنفسی.....۱۸
- ۱۹-۶-۲- اثرات کاهش قند.....۱۹
- ۱۹-۶-۳- اثرات ضد میکروبی و ضد قارچی.....۱۹
- ۱۹-۶-۴- اثرات اسانس ها بر روی پوست.....۱۹
- ۱۹-۲-۷- عوارض جانبی اسانس ها.....۱۹
- ۲۰- فصل سوم : ترپنوئیدها.....۲۰
- ۲۱-۳-۱- ترپنوئیدها.....۲۱
- ۲۳-۳-۲- طبقه بندی ترپنوئیدها.....۲۳

- ۳-۳- مونوترپنوئیدها..... ۲۳
- ۳-۳-۱- مونوترپنوئیدهای غیر حلقوی..... ۲۴
- ۳-۳-۲- مونوترپنوئیدهای تک حلقه‌ای..... ۲۴
- ۳-۳-۳- مونوترپنوئیدهای دو حلقه‌ای..... ۲۵
- ۳-۴- سزکوئی ترپنوئیدها..... ۲۷
- ۳-۴-۱- سزکوئی ترین فارانزان های ساده..... ۲۸
- ۳-۴-۲- فارانزان های فورانوئیدی..... ۲۸
- ۳-۴-۳- المان ها..... ۲۸
- ۳-۴-۴- ژرمکرن ها..... ۲۹
- ۳-۴-۵- هومولان ها..... ۲۹
- ۳-۴-۶- کاریوفیلان ها..... ۳۰
- ۳-۴-۷- کوپاران ها..... ۳۰
- ۳-۴-۸- اودسمان ها..... ۳۰
- ۳-۴-۹- آریستولان ها..... ۳۱
- ۳-۴-۱۰- کادینان ها..... ۳۱
- ۳-۴-۱۱- اوپلویان ها..... ۳۱
- ۳-۴-۱۲- گوایان..... ۳۲

- ۳-۴-۱۳- آرومادندران ها..... ۳۲
- ۳-۴-۱۴- کوبیان ها..... ۳۲
- ۳-۴-۱۵- کوپا ان ها..... ۳۳
- ۳-۴-۱۶- بوربونان ها..... ۳۳
- ۳-۵- تفکیک و جدا کردن ترپنوئیدها..... ۳۳
- ۳-۶- شناسایی و تشخیص ترپنوئیدها..... ۳۷
- فصل چهارم: روش های استخراج روغن های اسانسی..... ۳۹
- ۴-۱- روش های جداسازی روغن های اسانسی..... ۴۰
- ۴-۱-۱- تقطیر با آب..... ۴۰
- ۴-۱-۲- تقطیر با آب و بخار آب..... ۴۲
- ۴-۱-۳- تقطیر با بخار مستقیم..... ۴۳
- ۴-۱-۴- استخراج به کمک حلال..... ۴۴
- ۴-۱-۵- استخراج و تقطیر به طور همزمان (SDE)..... ۴۵
- ۴-۱-۶- استخراج به کمک گازها..... ۴۵
- ۴-۱-۷- استخراج با چربی داغ..... ۴۶
- ۴-۱-۸- استخراج با چربی سرد..... ۴۶
- ۴-۱-۹- استخراج به کمک فشار..... ۴۷

- ۴-۲- دستگاه کروماتوگرافی..... ۴۷
- ۴-۲-۱- مخزن گاز حامل..... ۴۸
- ۴-۲-۲- سیستم تزریق نمونه..... ۴۹
- ۴-۲-۳- ستون های جدا کننده..... ۴۹
- ۴-۲-۴- دماپایی ستون (قسمت حرارتی)..... ۴۹
- ۴-۲-۵- آشکار سازی..... ۴۹
- ۴-۳- طیف سنج جرمی..... ۵۰
- ۴-۴- دستگاه گاز کروماتوگرافی - طیف سنجی جرمی..... ۵۰
- ۴-۵- کاربرد ضریب بازداري کوانتس در شناسایی ترکیبات..... ۵۱
- فصل پنجم : شیمی جنس..... ۵۳
- ۵-۱- شیمی جنس توکریوم..... ۵۴
- فصل ششم : بخش تجربی و نتایج..... ۵۶
- ۶-۱- مشخصات دستگاه GC/MS مورد استفاده..... ۵۷
- ۶-۲- استخراج روغن اسانسی برگ گیاه توکریوم *T.polium*..... ۵۷
- ۶-۲-۱- ترکیبات تشکیل دهنده اسانس برگ گیاه *T.polium*..... ۵۸
- ۶-۲-۲- طبقه بندی ترکیبات روغن اسانسی برگ گیاه *T.polium*..... ۶۱
- ۶-۳-۱- ترکیبات تشکیل دهنده اسانس ساقه گیاه *T.polium*..... ۶۳

- ۶-۳-۲- گروه بندی ترکیبات روغن اسانسی ساقه گیاه *T.polium*..... ۶۶
- ۶-۴- استخراج روغن اسانسی ریشه گیاه توکریوم پولیوم *T.polium*..... ۶۸
- ۶-۴-۱- ترکیبات تشکیل دهنده اسانس ریشه گیاه *T.polium*..... ۶۹
- ۶-۴-۲- گروه بندی ترکیبات روغن اسانسی ریشه گیاه *T.polium*..... ۷۲
- ۶-۵- مقایسه ترکیبات موجود در اسانس برگ، ساقه و ریشه گیاه *T.polium*..... ۷۴
- ۶-۶- بررسی طیف های جرمی برخی از ترکیبات تشکیل دهنده اسانس برگ، ساقه و ریشه گیاه
- ۷۶.....*T.polium*
- ۶-۷- بررسی پایداری ایزومرهای فضایی ترکیب α -muuroldol با استفاده از مکانیک کوانتومی ۱۱۵
- ۱۱۸..... بحث و نتیجه گیری
- ۱۱۹..... منابع
- ۱۲۲..... چکیده لاتین

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۲۳.....	۳-۱- جدول بیوسنتز ترپنوئیدها.....
۶۰.....	۶-۱- جدول مواد متشکله روغن اسانس برگ گیاه <i>Teucrium polium</i>
۶۲.....	۶-۲- جدول گروه بندی ترکیبات روغن اسانسی برگ گیاه <i>Teucrium polium</i>
۶۵.....	۶-۳- جدول مواد متشکله روغن اسانسی ساقه گیاه <i>Teucrium polium</i>
۶۷.....	۶-۴- جدول گروه بندی ترکیبات روغن اسانسی ساقه گیاه <i>Teucrium polium</i>
۷۱.....	۶-۵- جدول مواد متشکله روغن اسانسی ریشه گیاه <i>Teucrium polium</i>
۷۲.....	۶-۶- جدول گروه بندی ترکیبات روغن اسانسی ریشه گیاه <i>Teucrium polium</i>

فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
۹.....	۱-۱- شکل گیاه توکریوم پولیوم <i>Teucrium polium</i>
۱۰.....	۲-۱- شکل گیاه توکریوم پولیوم <i>Teucrium polium</i>
۴۱.....	۱-۴- شکل دستگاه کلونجر.....
۴۶.....	۲-۴- شکل دستگاه (SFE).....
۵۱.....	۷-۶- شکل قسمت های مختلف سیستم GC/MS.....
۵۲.....	۳-۴- شکل زمان بازداری آلکان نرمال ها.....
۵۹.....	۱-۶- شکل طیف گروماتوگرافی GC/MS برگ گیاه شکل گیاه <i>Teucrium polium</i>
۶۳.....	۲-۶- شکل طیف گروماتوگرافی GC/MS ساقه گیاه شکل گیاه <i>Teucrium polium</i>
۷۰.....	۳-۶- شکل طیف گروماتوگرافی GC/MS ریشه گیاه شکل گیاه <i>Teucrium polium</i>

چکیده

اندام هوائی گیاه *Teucrium polium* L. که از روستای کلک در بخش صالح آباد در شهرستان مهران در استان ایلام در بهار ۱۳۸۹ جمع آوری شده بود در سایه خشک شد و اندام های مختلف آن جداسازی شد. به وسیله روش تقطیر با آب، دستگاه کلونجر، از برگ، ساقه و ریشه گیاه اسانس گیری انجام شد.

پس از اسانس گیری اسانس ها توسط دستگاه کروماتوگراف گازی کوپل به طیف سنج جرمی مورد آنالیز قرار گرفتند. طیف جرمی ترکیبات آنها با طیف استاندارد هر ترکیب مورد مقایسه قرار گرفت و ترکیبات با این روش و استفاده از اندیس بازداري کوتاس مورد شناسائی قرار گرفتند.

از برگ این گیاه جمعا ۴۱ ترکیب که ۹۸/۴۸٪ کل اسانس را شامل می شود مورد شناسائی قرار گرفت. و ترکیبات آلفا-مورولول (۲۰/۰۳٪)، بتا-کاریوفیلن (۱۰/۱۱٪)، آلفا-کادینول (۱۱/۸٪) و بتا-پینن (۶/۶۵٪) عمده بودند. ترکیبات این روغن اسانسی شامل ۹ مونو ترپن هیدروکربنه (۱۴/۹۶٪)، ۹ مونوترپن اکسیژن دار (۶/۴۹٪)، ۹ سزکوئی ترپن هیدرو کربنه (۲۷/۳٪)، ۱۰ سزکوئی ترپن اکسیژن دار (۴۸/۲۸٪) و ۴ ترکیب غیر ترپنوئیدی (۱/۴۵٪) بودند.

از ساقه این گیاه جمعا ۴۴ ترکیب که ۹۶/۱٪ کل اسانس را شامل می شود مورد شناسائی قرار گرفت. که از این بین ترکیبات آلفا-مورولول (۲۵/۰۲٪)، آلفا-کادینول (۱۵/۷۲٪)، بتا-کاریوفیلن (۱۰/۸۶٪) و المول (۵/۵۳٪) بالاترین درصد را دارا بودند. ترکیبات این اسانس را ۸ مونو ترپن هیدروکربنه (۳/۸۱٪)، ۸ مونوترپن اکسیژن دار (۲/۹۲٪)، ۱۲ سزکوئی ترپن هیدرو کربنه (۲۳/۲۸٪)، ۱۰ سزکوئی ترپن اکسیژن دار (۵۷/۶۱٪) و ۶ ترکیب غیر ترپنوئیدی (۸/۳۹٪) تشکیل می دادند.

از ریشه این گیاه جمعا ۱۵ ترکیب که ۸۸/۴۹٪ کل اسانس را شامل می شود مورد شناسائی قرار گرفت. در بین ترکیبات هگزادکانوئیک اسید (۱۹/۳۷٪)، آلفا-مورولول (۱۸/۵۳٪)، آلفا-کادینول (۱۲/۰۱٪)، ایکوزان (۸/۹۳٪) و بتا-کاریوفیلن (۷/۶۴٪) عمده بودند. ترکیبات ریشه شامل ۴ سزکوئی ترپن هیدرو کربنه (۱۲/۰۰٪)، ۶ سزکوئی ترپن اکسیژن دار (۴۰/۹۸٪)، ۵ ترکیب غیر ترپنوئیدی (۳۵/۵۱٪) بودند.

در هر سه روغن اسانسی برگ ، ساقه و ریشه ترکیبات بتا-کاریوفیلین، المول ، آلفا-مورولول و آلفا-کادینول از درصد بالا و تقریبا مشابه برخوردارند.همچنین با از مکانیک کوانتومی پایدارترین شکل فضایی ترکیب آلفا-مورولول مشخص گردید.

مقدمه :

از آنجا که انسان جزئی از طبیعت است به طور مسلم برای هر بیماری، طبیعت گیاه مداوای آن را عرضه کرد است. گیاهان همیشه یکی از منابع اصلی داروها در تاریخ زندگی بشر بوده اند.

با توجه به اثرات نامطلوب و جانبی ترکیبات سنتتیک برای انسان، بار دیگر توجه دانشمندان و محققین به گیاه درمانی و مواد موثر موجود در گیاهان دارویی معطوف گردیده است. هر گیاهی در طبیعت دارای روند رشد ویژه خود می باشد.

هر ماده که در گیاهی پیدا میشود دارای نقش خاصی در گیاه می باشد. ماده میتواند در ساختار خواص فیزیکی و شیمیایی گیاه نقش داشته باشد. از جمله ترکیبات مهم گیاهان دارویی می توان به روغن های عطری، آلکالوئیدها، مواد پروتئینی، مواد تلخ مزه، فلاونوئیدها و مواد لعاب دار اشاره کرد. سابقه درمان بیماری ها با گیاهان دارویی به قدمت تاریخ زیست انسان بر روی کره زمین است. انسان به حکم تجربه، علم و اندیشه جانوران بنا به مقتضیات خود در طول عمر حیات در کره زمین به کمک گیاهان دارویی خود را مدارا کرده و می کنند. گیاهان دارویی در دشتها، مراتع وسیع و جنگلها و... پیدا می شوند، بدست کسی کاشته نشده است. هزاران سال است که به همین منوال در چرخه حیات بوده است. تاریخچه گیاهان دارویی در ایران به دوران آریایی، در حدود ۷۰۰۰ سال قبل از میلاد مسیح بر می گردد و نیز نخستین نوشته ها و نسخه های بدست آمده از گیاهان دارویی در تمدن های مهم دنیا نظیر ایران باستان، مصر، خاورمیانه، یونان باستان، هند و چین به ۳۰۰۰ سال قبل از میلاد بر می گردد. در ایران که یکی از هفت کشور آسیایی است که بیشترین گیاهان دارویی را دارد این گرایش وجود داشته است و در سه دهه گذشته شاهد روند رو به رشد مردم در زمینه استفاده از این داروهای گیاهی و احیای طب سنتی هستیم. بر اساس آمار موجود در کشورمان نیز بیش از ۱۳۰ نوع داروی گیاهی وجود دارد و منشا اصلی آنها گیاهان هستند.

علاوه بر مصارف دارویی از گیاهان برای تهیه رنگ، به عنوان عطر و خوشبو کننده های محیط، به صورت ادویه و طعم دهنده غذا و در تهیه مواد آرایشی استفاده می شده است. در این میان روغن های

اسانسی گیاهان با داشتن ترکیباتی نظیر ترپنوئیدها، اثرات بیولوژیکی و فارماکولوژیکی قابل توجهی از خود نشان می دهند. از دیر باز روغن های معطر از دو جنبه مورد توجه انسان قرار داشته اند. یکی به لحاظ اثرات دارویی و معالجه و درمان بیماریها از طریق داروهای استخراج شده از گیاهان دارویی و دیگری به عنوان مواد خوشبو که از گیاهان معطر استخراج شده است و در ساخت عطرها بکار می رود. یکی از ضرورات شناسایی خواص دارویی و سمی گیاهان، تعیین ساختار دقیق ترکیبات شیمیایی آنهاست که در گذشته به علت عدم وجود امکانات، این امر میسر نبوده اما در عصر حاضر با استفاده از متدهای مختلف و دستگاههای پیشرفته، عمل استخراج و خالص سازی و تعیین ساختار مولکولی هر یک از ترکیبات موجود در گیاهان امکان پذیر می باشد. امروزه گروههای تحقیقی متعددی در سراسر جهان بر روی تعیین ساختار مولکولی، آنالیز و بررسی خواص ترکیبات گیاهی کار می کنند و تحقیقات در این باره هم در کشور ما از چندی پیش آغاز شده و نتایج درخشانی حاصل گشته است.

فصل اول



۱-۱- تیره نعنائیان

تیره نعنائیان دارای صفات و اختصاصات بسیار با اهمیتی هستند. اختصاصات مزبور به قدری روشن و قابل تشخیص اند که این تیره را باید از اولین تیره های شناخته شده توسط گیاه شناسان دانست. تیره نعنا دارای ۱۸۷ جنس و ۳۰۰۰ گونه است که از میان آنها باید ۵۰۰ گونه سالویا، ۲۵۰ گونه هیپتیس، ۲۰۰ گونه استاکیس و بالاخره ۱۰۰ گونه توکریوم (مریم) نام برد. گونه های این تیره تقریباً در

سراسر جهان پراکنده اند و به طور خاصی در مناطق مدیترانه ای تجمع دارند. [7]

گیاهان تیره نعنا معمولاً علفهای یکساله، پایا و ایستاده اند. ساقه برخی از آنها مانند نعنا معمولی در ناحیه بن، ریشه زا و استولون دار است. در مناطق مدیترانه ای و ایران گاهی برخی از آنها مانند اسطوخدوس ها و بعضی سالویا ها به صورت بوته های چوبی در می آیند و اشکال درختی این تیره مانند برخی از هیپتیس ها در خارج فلات قاره وجود دارند.

ساقه عموماً چهار گوش این گیاهان در محل بند یا گره و یا در زیر گره در بعضی انواع متورم است. برگها متقابل و گاهی ساقه آغوش هستند و آرایش چرخه ای در این تیره بسیار نادر است، یعنی گاهی باریک و خطی و گاهی نسبتاً پهن و در حاشیه دنداندار و یا کامل و گاهی نیز دارای بریدگی های کم و بیش عمیق است ولی این بریدگی ها هیچگاه برگ را به صورت برگ مرکب که شامل برگچه های جدا باشد در نمی آورند.

گونه هایی از این تیره که در مناطق خشک و آهکی مدیترانه ای می رویند و یا در نواحی جنوبی و خشک ایران پراکنده اند غالباً گیاهانی چوبی و دارای برگهای کاهش یافته با پهنگی ضخیم و پوشیده از کرک های بسیار ریز هستند. در تیره نعنا، تکثیر رویشی به وسیله استولون یا بن ریشه زای ساقه که به صورت پاجوش و..... انجام می گیرد تقریباً امری معمولی است. گلها به ندرت به صورت منفرد در کنار برگ ها ظاهر می شوند. آرایش گلها معمولاً به صورت چرخه های کاذب است. گلها کامل و نر و ماده اند و تمایل شدید آنها به نا منظم شدن و سازش کامل برای گرده افشانی بوسیله حشرات بسیار محسوس است. فرمول کلی گل به صورت 3کاسبرگ ، 3گلبرگ ، 4پرچم ، و برچه است. کاسه گل پیوسته کاسبرگ و به صورت لوله ای منظم یا اندکی نامنظم و منتهی به دو لبه است. جام گل همیشه

بیوسته گلبرگ، نامنظم، شامل لوله ای کم و بیش دراز، راست و یا خمیده است که غالباً مجهز به کرک و منتهی به پهنگی با ۵ دندان است که در دو لبه قرار می گیرند. [1]

گونه گیاهی مورد نظر در این تحقیق از تیره نعناعیان می باشند. طبقه بندی این گونه گیاهی به صورت زیر است:

سلسله: گیاهان

زیر سلسله: تراکتوفیت ها

شاخه: پیدازادان

زیر شاخه: نهاندانگان

رده: دو لبه ای ها

زیر رده: پیوسته گلبرگها

راسته: لامیال

تیره: نعناعیان

جنس: توکریوم

گونه: پولیوم [2]

۲-۱- گونه توکریوم پولیوم *Teuclium polium* L.

گیاه پایا، کرکینه پوش و خزی، یا سفید فام - پتوئی "تقریباً با ضمائم پوششی متفاوت، در قاعده چوبی، با ارتفاع ۴۰-۱۰ سانتی متر.

ساقه: ساقه ها متعدد، از قاعده و پایین منشعب، با شاخه های خیزان یا ایستاده، غالباً پیچ و تابدار، کم و بیش در پایین چوبی شده در انتها منتهی به انشعابات دیهیمی.

برگ: بدون دم برگ، پهن دراز، یا واژه سر نیزه ای، یا خطی، با انتهای مدور، در حاشیه کنگره ای -

دندان دار، به طول ۱۶-۱۰ میلیمتر.

گل: سفید، کوچک، مجتمع در گل آذین کپه وار و متراکم و نیمه کروی، یا تخم مرغی، به قطر ۲۰-۱۰ میلیمتر، مختصراً دمکدار، براکته ها به طول ۵-۳ میلیمتر، خطی یا خطی - چمچه ای، نا برابر با گل با