

# شیمی سیر و پیاز

اریک بلاک

بوی تند سیر و ریزش اشک در موقع خرد کردن پیاز در نتیجه وجود تعدادی از ترکیبات جالب گوگردی است. خواص دارویی که از دیرباز به سیر و پیاز نسبت داده شده نیز ناشی از این ترکیبات است.

طبیعت نادر می‌باشند، متصاعد می‌شوند. این ترکیبات بسیار واکنش پذیرند و خود به‌خود به ترکیبات آلی گوگردی دیگر تغییر شکل می‌دهند و اینها خود نیز در تبدیلات دیگر شرکت می‌نمایند. به‌علاوه، مولکولهای مذکور اثرهای وسیع و جالب زیست-شناختی از خود نشان می‌دهند. اشک‌آوری تنها نمونه‌ای از خصوصیت پیاز است. قسمتی از عصاره سیر و پیاز دارای خاصیت ضد باکتری و ضد قارچی می‌باشد. بخشی دیگر از عصاره دارای خاصیت ضد لخته‌گی است بدین ترتیب که از تبدیل پلاکت‌های خون به لخته جلوگیری می‌نماید (لخته از الحاق پلاکتها به پروتئین فیبرین ایجاد می‌شود). به‌طور خلاصه، این عصاره از انعقادخون جلوگیری می‌کند.

سیر و پیاز از خانواده گیاه زنبق هستند. نام علمی آنها آلیوم ساقیوم<sup>۱</sup> و آلیوم سپا<sup>۲</sup> است (آلیوم احتمالاً از کلمه قدیمی آل به معنای بوی نافذ و مزه تند مشتق شده است). این دو از قدیمیترین گیاهان کشت کردنی بوده و منشأ آنها براساس تاریخ قدیم از آسیای مرکزی است. این دو در طول هزاران سال قسمتی از داروهای بومی را تشکیل می‌داده‌اند. کتاب خطی طب مصری به زبان عبری و مندرج در پاپیروس با قدمت ۱۵۵۰ سال قبل از میلاد مسیح دارای ۸۰۰ دستور معالجه امراض است که ۲۲ مورد اثر دارویی سیر را در درمان دردهایی نظیر ناراحتیهای قلبی، سردرد، نیش‌زدگیها، دردهای انگلی و تومورها ذکر کرده است. این نوع درمان تنها در مصر قدیم مرسوم نبوده است. ارسطو، بقراط و آریستوفانس نیز سیر را به‌علت اثرهای دارویی اش تجویز می‌نمودند. پلینی بزرگ، طبیعیدان رومی تعداد زیادی از اثرهای درمانی سیر و پیاز را ذکر کرده است. دیوسکوریدس سرطیب ارتش رم در قرن اول سیر را به‌عنوان دافع کرمهای رودهای تجویز می‌کرده است. در اولین دوره مسابقات المپیک، ورزشکاران سیر را به‌عنوان محرک مصرف می‌کردند.

مردم دنیا همواره دو گروه بوده‌اند، گروهی که سیر و پیاز را دوست داشته و گروهی که از این دو متنفرند. فراعنه مصر از گروه اول بوده‌اند، جسد آنان را همراه با اشکال سفالی و چوبی پیاز و سیر دفن کرده‌اند تا غذای آنها در زندگی پس از مرگ چاشنی بیشتری داشته باشد. یهودیانی که چهل سال در بیابان سینا سرگردان بودند نیز در این گروه قرار دارند. آنان همواره در لذت این خاطره بودند که «چه ماهی فراوانی در مصر می‌خوردیم، چه کدوها و سیفی جاتی و چه تره‌هایی و چه پیاز و سیری که می‌خوردیم». نویسنده قرن نوزدهم، سیدنی اسمیت نیز جزو این گروه بوده است که دستور کار تهیه سالاد را همراه بیت شعری بدین گونه بیان می‌کند که «بگذار اتمهای پیاز در کاسه کمین کنند و بدون آنکه کمترین گمانی رود، بوی خود را به‌همه سالاد منتقل کنند».

کشیشهای مصری در گروه متنفرین سیر و پیاز بوده‌اند که بنا به قول پلوتارک «همیشه خود را از این دو دور نگاه می‌داشته‌اند. مصرف این دونه در هنگام روزه‌داری مناسب است و نه در جشن و میهمانی زیرا که در مورد اول ایجاد عطش نموده و در مورد دوم باعث ریزش اشک اطرافیان می‌شود.» یونانیان قدیم نیز جزو این گروه بوده‌اند که بوی سیر و پیاز را ناپسند دانسته، در مراسم دعا از ورود مصرف‌کنندگان سیر و پیاز به معبد سیبل<sup>۱</sup> جلوگیری می‌کردند. باتام<sup>۲</sup> نیز جزو همین گروه است که به‌هنرپیشگان نمایشنامه دژیای شب نیمه تابستان توصیه می‌کند که «سیر و پیاز نخورید زیرا نفس ما باید در هنگام صحبت خوشبو باشد».

شیمیدانها را به‌دلیل حرفه‌ای باید در گروه دوستداران سیر و پیاز محسوب داشت: موادی که دارای بوی نافذ، مزه تند و از نظر فیزیولوژیکی مؤثرند، همواره مورد توجه شیمیدانها بوده‌اند. بررسیهایی که در طول بیش از یک قرن توسط شیمیدانها انجام گرفته مشخص نموده است که در نتیجه بریدن سیر و پیاز، تعدادی از ترکیبات آلی با وزن مولکولی کم و دارای اتمهای گوگرد که در

1. Allium sativum 2. Allium cepa

1. Cybele 2. Bottom

در هند از سیر به عنوان داروی ضد عفونت در شستشوی جراحاتها و زخمهای عمیق استفاده می شده است. چای پیاز مدت‌های مدیدی در چین برای درمان تب، سردرد، وبا و اسهال به کار می رفته است. پزشکی سنتی گاهی با افسانه‌هایی نظیر افسانه سرکه چهار دزد همراه شده است. داستان از این قرار است که در سال ۱۷۲۱ چهار محکوم جنایی مأمور می شوند تا جنازه‌های مردمی را که در شهر مارسی در اثر طاعون وحشتناکی از بین رفته بودند دفن کنند. گورکنها ثابت کردند که در مقابل این مرض مقاوم اند. راز مقاومت آنها در نوشیدن معجون‌ی از شیرۀ سیر در شراب بود.

به دنبال اثرهای سنتی دارویی ذکر شده، شواهدی در تأیید نتایج درمانی سیر و پیاز در زمانهای اخیر وجود دارد. یکی از این نتایج خواص ملایم آنتی بیوتیکی است. در سال ۱۸۵۸ لویی-پاستور گزارش داد که سیر خاصیت ضد باکتری دارد. اخیراً نقل شده که آلبرت شوایتزر سیر را در درمان آمیبی مورد استفاده قرار داده است. در جنگ جهانی دوم سیر به عنوان ماده ضد عفونت در جلوگیری از ایجاد قانقاریا مورد استفاده قرار گرفته است. بررسیهای آزمایشگاهی نشان می دهد که رقیق نمودن شیرۀ سیر تا غلظت ۱ به ۱۲۵۰۰۰ باعث جلوگیری از رشد باکتریها از جنس استافیلوکوک، استرپتوکوک، دپیریو (از جمله ویبریوکلر) و باسیلوس (از جمله باسیلوس تیفوئوس، باسیلوس دیسانتریس و باسیلوس انتریتیدیس) می شود. به علاوه شیرۀ سیر دارای طیف فعالیت وسیعی بر علیه قارچهای بیماریزا در حیوانات و بسیاری از سویه‌های قارچهای مخمری از جمله سویه‌هایی که تولید التهاب مهبل می نمایند می باشد.

از طرف دیگر شواهدی مبنی بر خواص ضد لخته‌گی سیر و پیاز وجود دارد. این شواهد هم در زمانهای گذشته و هم در سالهای اخیر مشاهده شده است. در فرانسه به اسبهایی که از انعقاد خون در ناحیه پا رنج می بردند، سیر و پیاز خورانده می شد. در سال ۱۹۷۹، سینانی<sup>۱</sup> و همکارانش در کالج طب دانشگاه پونای هند نتایج یک بررسی اپیدمیولوژیکی سه گروه از مردمی را که مقادیر مختلفی سیر و پیاز مصرف می کردند منتشر کرده است. افراد مورد مطالعه همگی خام خوار و از جماعت جین<sup>۲</sup> هندوستان بودند، یک گروه زیاد سیر و پیاز می خوردند (حد اقل ۵۰ گرم سیر و ۶۰۰ گرم پیاز در هفته)، گروه دیگر کمتر (در حدود ۱۰ گرم سیر و ۲۰۰ گرم پیاز در هفته) و بالاخره گروه سوم هرگز سیر و پیاز مصرف نمی کردند. نتایج بررسی نشان داد آن گروه که از مصرف سیر و پیاز امتناع می کنند زمان انعقاد خونشان از همه کوتاهتر است. به علاوه میزان پروتئین فیبریژن پلاسماي خون این گروه در حد اکثر مقدار خود می باشد (بخشی از فرایند انعقاد خون به علت تبدیل فیبریژن به فیبرین است). مطالعات انجام شده طی سالهای ۱۹۷۰ نشان داد که روغنهای استخراج شده از سیر و پیاز باعث جلوگیری از تجمع پلاکتها می شوند. بنا بر این به نظر می رسد که نظریات عامیانه درباره سیر و پیاز تا حدی اعتبار پیدا می کنند.

چگونه سیر و پیاز اثرهای خود را تولید می کنند؟ برای یافتن پاسخها می باید در مقیاس مولکولی و در اجزای سیر و پیاز جستجو

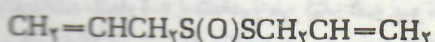
شود. یکی از اولین مطالعات شیمیایی در سال ۱۸۴۴ توسط شیمیدان آلمانی تئودور ورتهایم<sup>۱</sup> انجام شد. موضوع مورد مطالعه او سیر بود. ورتهایم خاصیت سیر را «عمدتاً به وجود جسمی مایع و گوگرددار که به روغن سیر موسوم است» نسبت می داد. او می گفت «تمام آنچه درباره این ماده دانسته شده است محدود به واقعیتهایی ضعیف درباره محصول خالصی است که از تقطیر پیازهای گیاه آلیوم-ساتیووم با بخار آب به دست می آید، از آنجا که تا کنون درباره تشکیل پیوند گوگرد تحقیقات اندکی صورت گرفته است انتظار می رود که مطالعه بر روی این ماده منجر به نتایج علمی مفیدی شود.»

ورتهایم روش تقطیر با بخار آب را مورد استفاده قرار داد. او سیر را در آب جوش قرار داد؛ بخاری که از ظرف متصاعد می شد شامل مقادیر کمی روغن سیر بود. از تقطیر این روغن ترکیبات فراری با بوی نافذ حاصل شد. ورتهایم نام آلیل (از کلمه آلیوم) را به گروه هیدرو کربنی روغن و نام  $\text{schwefelallyl}$  یا «آلیل گوگرد» را به مواد فرار اطلاق نمود. آلیل امروزه هنوز استفاده می شود و به گروههایی که ساختار  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$  یا به اختصار  $\text{C}_3\text{H}_5$  دارند اطلاق می شود. تعدادی از ترکیباتی که دارای بنیان آلیل هستند، از بوی نافذی برخوردارند.

در سال ۱۸۹۲ محقق شیمیدان آلمانی دیگری به نام زملر<sup>۲</sup> با استفاده از تقطیر با بخار آب بر روی سیر موفق شد یک تا دو گرم روغن بدبویی را از یک کیلو گرم سیر به دست آورد. از تقطیر این روغن ترکیب دی آلیل دی سولفید ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_2$ ) و یا دقیقتر  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SSCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  همراه با مقادیر کمی از ترکیبات دی آلیل تری سولفید و دی آلیل تترا سولفید به دست آمد (شکل ۱). از تقطیر با بخار آب ۵۰۰۰ کیلو گرم پیاز، روغن متفاوتی به دست آمد. این روغن متشکل از پروپیون آلدهید ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ ) و چندین ترکیب گوگردی از جمله دی ایزوپروپیل دی سولفید ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_2$ ) است.

کشف کلیدی بعدی در شیمی سیر و پیاز در سال ۱۹۴۴ توسط کاوالیتو<sup>۳</sup> و همکارانش از شرکت شیمیایی استرلینگ-وینتروپ در رنسلار نیویورک انجام شد. آنها ثابت کردند که با استفاده از روشهایی ملائمتر از تقطیر با بخار آب مواد متفاوت دیگری نیز به دست می آیند. کاوالیتو با استفاده از اتیل الکل به عنوان حلال از چهار کیلو گرم سیر در دمای اتاق شش گرم روغن به فرمول  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}$  به دست آورد. تحقیقات نشان داد که روغن به دست آمده دارای خواص ضد باکتری و ضد قارچی است. به علاوه اثر این روغن بر ب-تیفوئوس شدیدتر از پنی سیلین و یا سولفا گوانیدین بوده و در موارد دیگر این اثر ضعیفتر از پنی سیلین می باشد.

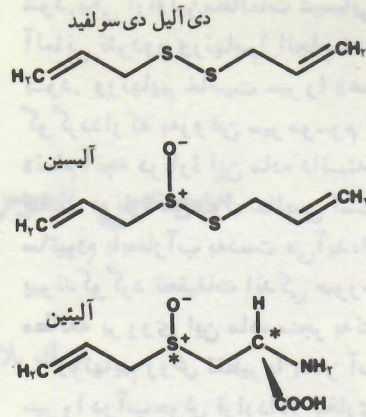
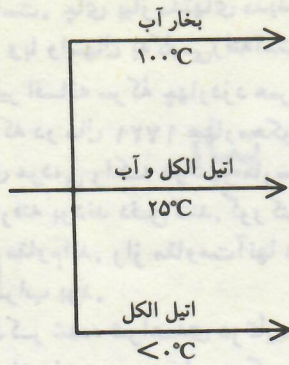
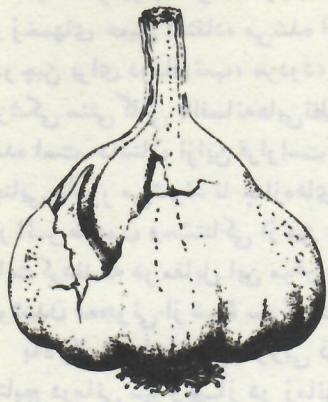
از نظر شیمیایی روغن کاوالیتو، اکسید دی آلیل دی سولفید یعنی اکسید همان ماده اصلی است که زملر بیش از نیم قرن قبل از آن به دست آورده بود. ساختار دقیق شیمیایی آن



است که بیانگر نام آنوس بودن نام آن می باشد. نام دقیق این ترکیب آلیل ۲-پروپیل تیوسولفینات است. لازم به ذکر است که هر چند

1. Theodor Wertheim 2. F. W. Semmler 3. Chester J. Cavallito

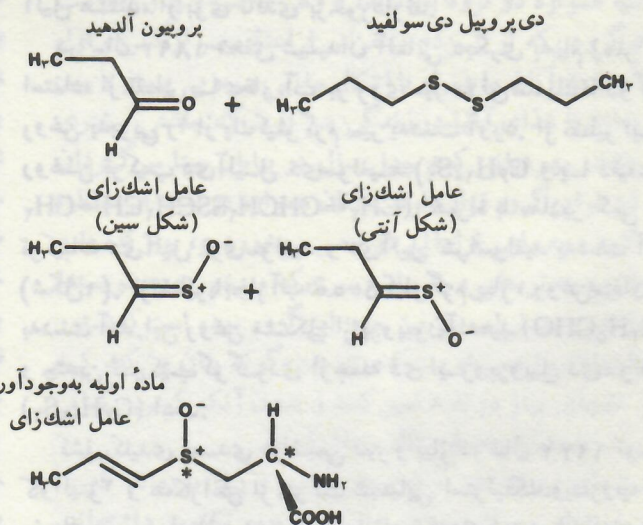
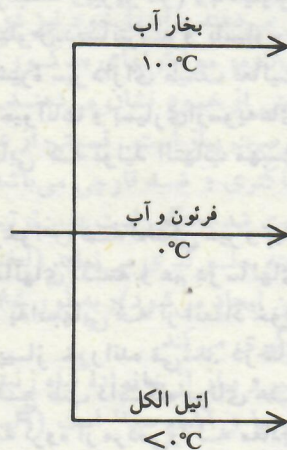
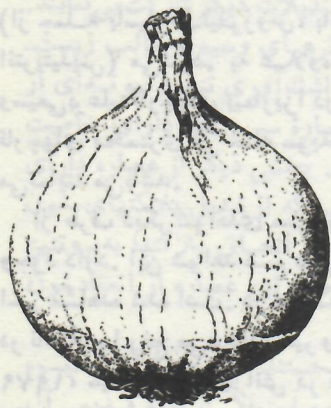
1. G. S. Sainani 2. Jain



شکل ۱

ترکیب است. استفاده از روش کاملاً ملایم و به کار بردن اتیل الکل خالص در دمای زیر صفر آلیئین را ایجاد می کند که یک ایزومری نوری و دارای اشکال تصاویر آینه‌ای نسبت به اتمهای گوگرد و کربن می باشد (مراکز ستاره‌دار). (چهار ایزومر برای این ترکیب امکان پذیر می باشد که تنها یک ایزومر در سیر وجود دارد). آنزیم آلیئین را به آلیسین تبدیل می نماید. در هر مولکول تنها اسکلت کربنی در شکل نشان داده شده است.

ترکیبات گوگردی استخراج شده از سیر بستگی به شرایط استخراج دارد. روش نامعتدلتر تقطیر با بخار آب یعنی جوشاندن سیر و استخراج مواد از بخار متراکم شده است که در این صورت دی آلیل دی سولفید به دست می آید. در روشی معتدلتر که با استفاده از حلال اتیل الکل و در دمای اتاق انجام می پذیرد، دی آلیل دی سولفید اکسید و آلیسین حاصل می شود که بوی تند سیر ناشی از این



شکل ۲

اشک از چشم می شود. این عامل به دو صورت سین و آنتی است، ولی نوع سین ترکیب غالب در مخلوط است. استفاده از اتیل الکل خالص در دمای زیر صفر ماده اولیه عامل اشک‌زای را ایجاد می کند. این ترکیب از نظر ساختمانی ایزومر آلیئین است بدین معنی که این دو تنها از نظر ساختار با یکدیگر اختلاف دارند. در پیاز نوعی آنزیم ماده اولیه عامل اشک‌زای را به عامل اشک‌زای تبدیل می کند.

ترکیبات گوگردی استخراج شده از پیاز نیز بستگی به شرایط استخراج دارد. تقطیر با بخار آب تولید پروپیون آلدهید و دی پروپیل دی سولفید می کند. استفاده از مخلوط حلالهای فرتون و آب در صفر درجه سانتی گراد عامل اشک‌زای ایجاد می کند و این همان ماده‌ای است که در حین خرد کردن پیاز موجب ریزش

ترکیب مایعی بی‌رنگ و ناپایدار است و منشأ بوی سیر بیش از آنچه که مربوط به دی آلیل دی سولفید باشد به آلیسین مربوط می شود. آلیسین موضوع دوحق ثبت اکتشاف آمریکایی با نام کوالیتو است ولی استفاده کلینیکی آن به عنوان ماده ضدباکتری پس از تجربه‌ای کوتاه مدت به دلیل بوی بد آن متروک شد.

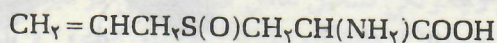
اگرچه بوی سیر ناشی از وجود آلیسین است، سیر قبل از بریده شدن و یا خرد شدن یا بویی ندارد و یا این بو بسیار ضعیف است. در سال ۱۹۴۸، آرتور استول<sup>۱</sup> و اوالد سی‌بک<sup>۲</sup> از شرکت ساندوز

نامگذاری شیمیایی پیچیده و مشکل است ولی در توصیف هویت واقعی مولکول کاملاً دقیق است. هر قسمت از نام بیانگر ساختار یک جزء از اسکلت کربنی مولکول و یا نشانه‌های انفصال این اسکلت توسط اتمهایی نظیر گوگرد است. در مولکول آلیل ۲- پروپیل تیوسولفینات، شماره ۲ مشخص می کند که پیوند دوگانه کربن به کربن (=) از دومین اتم کربن نسبت به محل اتصال اتم گوگرد شروع می شود. وجود پرانتز در اطراف یک اتم و یا یک گروه از اتمها نشان دهنده آن است که این اتم و یا گروه اتمی خارج از زنجیر مولکولی قرار دارد.

به هر حال، کوالیتو ماده کشف شده خود را آلیسین نامید. این

1. Arthur Stoll 2. Ewald Seebeck

شهر بازل نشان دادند که آلیسین موقعی ایجاد می شود که آنزیمی تشکیل آن را از مولکول اولیه و بدون بویی که آنها آن را با فرمول (+)S-آلیل-L-سیستئین سولفو کسید یا



مشخص نمودند، آغاز کند (علایم (+) و (L) بیانگر ترتیب آرایش خاص اتم گوگرد و اتم کربن متصل به نیتروژن می باشد). به نظر می رسد در نتیجه بریده شدن و یا خرد شدن سیر، این امکان به وجود می آید که آنزیمی به نام آلیناز با ماده به وجود آورنده آلیسین تماس حاصل کند.

استول و سی بک این ماده اولیه را که ۲۴ درصد وزنی سیر را تشکیل می دهد، آلیئین نام نهادند. این ترکیب از الحاق گروه آلیل و یک اتم اکسیژن به اتم گوگرد آمینو اسید سیستئین به وجود می آید. آلیئین را نیز می توان از سیر به دست آورد و لسی شرایط شیمیایی استخراج باید ملایم باشد. پس از عمل تبلور، بلورهای خالص سوزنی بی رنگ و بی بو حاصل کار می باشد.

آلیئین مولکولی فوق العاده است. مشخصاً، این ترکیب اولین ماده طبیعی به دست آمده بود که نشان دهنده خاصیت موسوم به ایزومری (همباری) نوری است که ناشی از وجود اشکال تصاویر آینه ای در اطراف گوگرد و نیز کربن می باشند. ایزومری نوری زمانی حادث می شود که مولکول دارای اشکال تصاویر آینه ای باشد و طبیعت یکی را بر دیگری ترجیح می دهد. محلول چنین ماده ای می تواند شعاع نور قطبیده را بچرخاند. در مولکول آلیئین، پیکربندیهای تصویر آینه ای هم نسبت به گوگرد و هم نسبت به کربن می تواند وجود داشته باشد. آلیئین تحت تأثیر آنزیم آلیناز به ۲- پروپین سولفنیک اسید تجزیه می شود (شکل ۳) آنزیم مرجحاً برایزومر آلیئین که با علامت (+) مشخص شده، یعنی ایزومری که نور قطبیده را در جهت عقربه های ساعت می چرخاند، اثر می کند. متعاقباً ترکیب ۲- پروپین سولفنیک اسید دی مر (دوپار) شده و آلیسین حاصل می شود.

در طی زمانی که شیمی سیر تحت بررسی بود، پژوهش در شیمی پیاز نیز جریان داشت. در سال ۱۹۶۱، زیست شیمی دان فنلاندی، آرتوری ویرتانن<sup>۱</sup> (که در سال ۱۹۴۵ جایزه نوبل شیمی را به خاطر کارش در دامپروری تصاحب نمود) ثابت کرد که پیاز حاوی ترکیب ترانس- (+)S- (۱- پروپینیل) -L-سیستئین سولفو کسید است که این ماده ایزومر ساختمانی آلیئین می باشد (شکل ۲). بدین معنی که از نظر فرمولی با آلیئین یکسان بوده و تنها از نظر ساختمانی با آن متفاوت است (همان گونه که عدد ۱ در نامگذاری نشان می دهد، موقعیت پیوند دو گانه دقیقاً با آلیئین متفاوت بوده و این پیوند مستقیماً به گوگرد متصل است) ترانس- (+)S- (۱- پروپینیل) -L-سیستئین سولفو کسید ماده اولیه عامل اشک زایی است که آنزیم آلیناز آن را به عامل اشک زایی تبدیل می نماید، ماده ای که در موقع خرد نمودن پیاز ایجاد اشک در چشمها می کند.

فرمول شیمیایی عامل اشک زایی،  $\text{C}_7\text{H}_6\text{SO}$  است که با بیش از پنجاه ساختار شیمیایی متفاوت تطبیق می کند. ویرتانن فرض کرد

که ساختار واقعی به صورت  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHS}(\text{O})\text{H}$  است و نه احتمال دیگر به صورت  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHS}-\text{O}-\text{H}$  که در آن اتم اکسیژن در زنجیر اصلی مولکول قرار گرفته است. (هر دو این ترکیبها ترانس- ۱- پروپین سولفنیک اسید نامیده می شود) با وجود این در همین فاصله زمانی ویلکینز<sup>۱</sup>، دانشجوی دوره دکترای دانشگاه کرنل ساختار  $\text{C}_7\text{H}_6\text{CH}=\text{SO}$  با نام پروپان تیال S- اکسید را پیشنهاد نمود. ده سال بعد یعنی در سال ۱۹۷۱، برودنیتس<sup>۲</sup> و پاسکال<sup>۳</sup> از شرکت بین المللی فلاورز و فراگرناسس در یونیون بیج فرضیه ویلکینز را تأیید نمودند.

بنابراین در سیر، آنزیم آلیناز ترکیب آلیئین را به آلیسین یعنی ماده بوزای سیر تبدیل می نماید. در پیاز، آنزیم آلیناز ماده اولیه عامل اشک زای را به عامل اشک زای تبدیل می کند. این واکنشها تنها نقشهای آنزیمهای مذکور نمی باشند. در سیر و پیاز آنزیمها بر روی تعدادی از مولکولها و یا به زبان شیمیایی بر تعدادی از سوبستراها عمل می نمایند. این سوبستراها همگی مواد گوگردی هستند که از طریق مراحل مختلفی از آمینو اسید گوگرد دار سیستئین به وجود می آیند. در نتیجه عمل آنزیمهای آلیناز بر این مواد چندین نوع سولفنیک اسید RSOH به وجود می آیند که در آنها R نوع رادیکال را که می تواند به صورت آلیل  $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)$ ، ۱- پروپینیل  $(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH})$ ، متیل  $(\text{CH}_3)$  و یا پروپیل  $(\text{C}_2\text{H}_5)$  باشد، مشخص می نماید. محصولات جانبی واکنشها پیرووات  $(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CO}_2^-)$  و آمونیاک  $(\text{NH}_3)$  هستند.

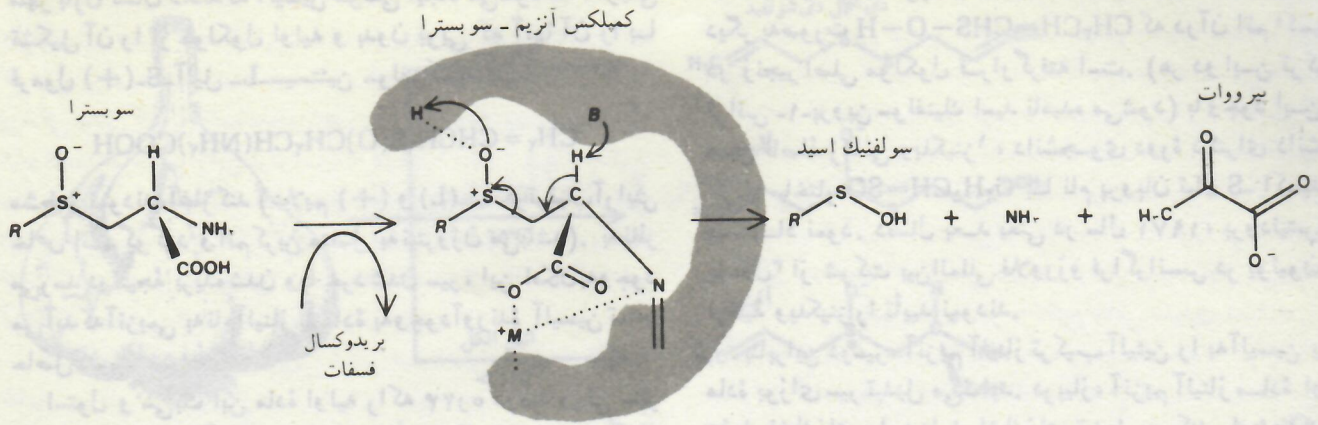
تحقیقات اخیر نشان می دهد که انجام واکنشهای مذکور به شرکت ماده دیگر یا کو آنزیمی که پیریدوکسال فسفات نامیده می شود، نیازمند است. ظاهر آدر نتیجه برهم کنش کو آنزیم و سوبسترا، شکل فعال شده سوبسترا ایجاد می شود. سپس یک گروه بازی در آنزیم (یعنی یک گروه گیرنده پروتون) به وجود آوردن سولفنیک اسید را آغاز می کند. چون سولفنیک اسیدها به شدت ناپایدارند به هر مقدار که به وجود آیند، به طور خود به خود در واکنشهای دیگر شرکت می نمایند.

کار خود من در شیمی سیر و پیاز در سال ۱۹۷۱ به منظور بررسی بیشتر در خواص آلیسین آغاز شد. من و همکارانم در دانشگاه میسوری سنت لوئیز مطالعه در تبدیل شیمیایی متیل متان تیوسولفینات را با فرمول  $\text{CH}_2\text{S}(\text{O})\text{SCH}_3$  شروع نمودیم. این ترکیب ساده ترین همرد آلیسین می باشد؛ از طرفی دارای گروه شیمیایی  $(\text{S}(\text{O})\text{H})$  است که گروه مرکزی در شیمی آلیسین می باشد و از طرف دیگر اسکلت کربنی آن از اسکلت آلیسین ساده تر است. من به کمک همکارم اکونور<sup>۴</sup> دو فرایند غیر معمول را کشف نمودیم (شکل ۴). در یک فرایند، از تجزیه متیل متان تیوسولفینات ترکیب متان سولفنیک اسید با فرمول  $\text{CH}_2\text{SOH}$  و تیوفورمالدهید با فرمول  $\text{CH}_2=\text{S}$  به دست می آید. متعاقباً دو مولکول متان سولفنیک اسید که فوق العاده فعال است با یکدیگر ملحق شده (با حذف یک مولکول آب) و ترکیب متیل متان تیوسولفینات را مجدداً ایجاد می نمایند. در فرایند دیگر از خود تراکی متیل متان تیوسولفینات ترکیب  $\text{C}_3\text{H}_4\text{S}$

1. W. F. Wilkins 2. M. H. Brodnitz 3. J. V. pascale

4. John O'Connor

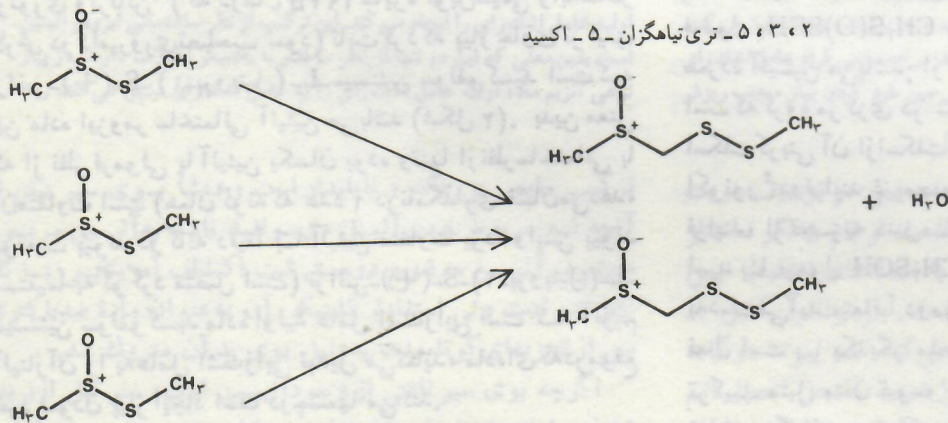
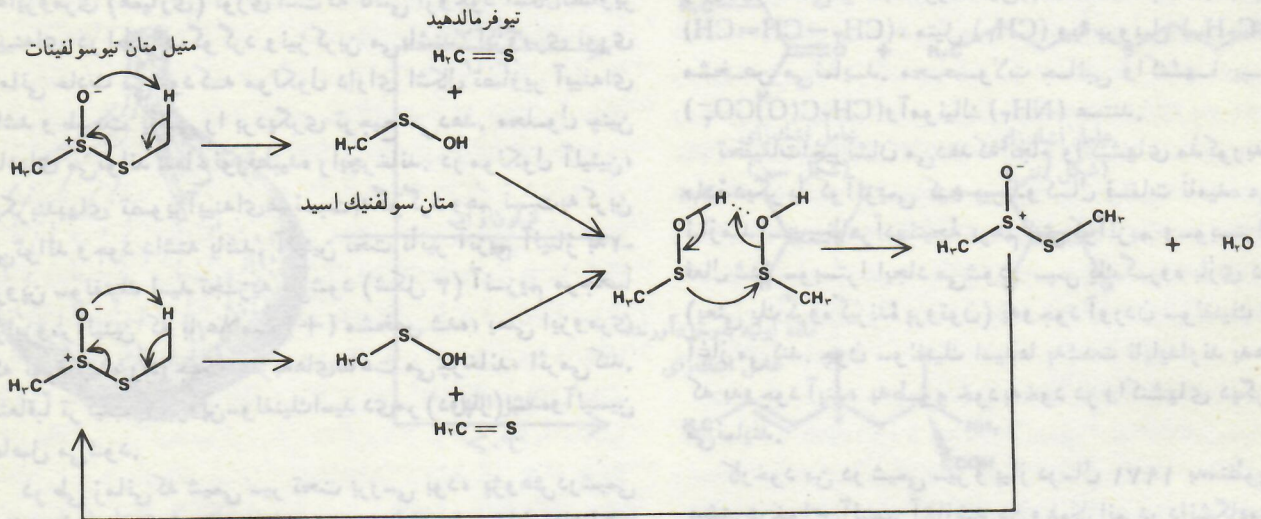
1. Artturi Virtanen



شکل ۳

اتصالات شامل برهم کنشهای الکترواستاتیکی بین سوبسترا و یون فلزی ( $M^+$ ) می باشد. سپس گروه بازی B در آنزیم یک پروتون یا یون هیدروژن از سوبسترا جدا می کند و باعث تجزیه آن به سولفینیک اسید، آمونیاک و بیرووات می شود. اساس یک واکنش، تبدیل پیوندهای شیمیایی در مولکولها است که می تواند آن را با انتقال جفت الکترونها نشان داد. پیکانهای خمیده محتملترین انتقالات جفت الکترونی را نشان می دهند.

آنزیم آلیناز تبدیل چندین ترکیب گوگردی در سیروبیاز را کاتالیز می کند. جالب توجه آن است که در سیراین آنزیم برآلینین عمل می نماید در صورتی که در بیاز بر ماده اولیه عامل اشک زای عمل می کند. در شکل چگونگی عملکرد کاتالیزور بر یک سوبسترا در حالت کلی نشان داده می شود (به عنوان مثال اگر R گروه آلیل یعنی  $C_3H_5$  باشد، سوبسترا آلینین است. کوآنزیم پریدوکسال فسفات به گونه ای با سوبسترا وارد عمل می شود تا ترکیب بتواند با آنزیم کمپلکس تشکیل دهد، نوع



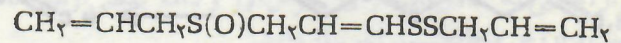
شکل ۴

می شود، سپس دو مولکول از متان سولفینیک اسید متراکم شده و یک مولکول متیل متان تیوسولفینات به وجود می آورد. در فرایند دیگر (پایین) سه مولکول متیل متان تیوسولفینات متراکم شده و ترکیب ۵، ۳، ۲ - تری تپاهگزان - ۵ - اکسید را ایجاد می کند.

راههای تجزیه متیل متان تیوسولفینات که، یک ترکیب همرده یا شکل ساده شده آلینین است مسیرهای تجزیه آلینین را ساده تر بیان می کند. در یک فرایند (بالا) متیل متان تیوسولفینات به ترکیبات متان سولفینیک اسید و تیوفرمالدهید تجزیه

۵-تری تیاهگزان-۵-اکسید با فرمول  $\text{CH}_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_2\text{SSCH}_2$  به وجود می آید.

دوازده سال بعد اهمیت نتایج پژوهشهای ما در شناسایی ساختار مولکولی و چگونگی تشکیل عامل ضد لخته‌گی در سیر ثابت شد. چین<sup>۱</sup> و کریسیلی<sup>۲</sup> از دانشگاه دلاوار<sup>۳</sup> به اتفاق کاسترو<sup>۴</sup> و کروزه<sup>۵</sup> از انستیتوی پژوهشهای علمی ونزوئلا در کاراکاس تعدادی از عصاره‌های سیر را که در جلوگیری از جمع پلاکتها در خون مؤثرند، به دست آوردند. فعالترین این عصاره‌ها دارای فرمول شیمیایی  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}$  بود. من و همکارم سلیم احمد که در آن زمان در دانشگاه ایالتی نیویورک مشغول کار بودیم با کمک همکارانمان در دلاوار و ونزوئلا ثابت نمودیم که ساختار مولکولی ترکیب مذکور به صورت



یا ۹،۵،۴،۵،۶،۶،۱۱-تری آن-۹-اکسید می باشد. ما این ترکیب را اهوئن<sup>۶</sup> نامیدیم چون اهو در زبان اسپانیولی به معنای سیر است.

با توجه به پژوهشهای قبلی من مینی برخود تراکی ترکیب متیل متان تیوسولفات، به نظر رسید که اهوئن احتمالاً از خود تراکی آلپسین ایجاد می شود. ما این نظر را به سادگی با گرم کردن آلپسین در مخلوطی از آب و یک حلال آلی مانند استون ثابت نمودیم (شکل ۵). شواهدی که تا کنون به دست آمده نشان می دهند که قدرت ضد لخته‌گی اهوئن دست کم مشابه آسپیرین است. مطالعات پژوهشگران مرکز پژوهش ونزوئلا و دلاوار و جیمز کاتالفا<sup>۷</sup> از اداره بهداشت ایالتی نیویورک در آلبانی ثابت نمود که اهوئن خاصیت خود را از طریق جلوگیری الحاق فیبرینوژن به پلاکتها اعمال می نماید. به عبارت دقیقتر، در نتیجه برهم کنش گروههای هیدروکربن گوگرد-اکسیژن و گوگرد-گوگرد اهوئن با گروههای مکمل در سطح پلاکتها، الحاق فیبرینوژن به پلاکتها میسر نمی گردد. آزمایشهای بیشتری می باید در جهت استفاده احتمالی از اهوئن به عنوان یک دارو انجام شود.

دستاوردهای دیگری از مطالعات شیمی متیل متان تیوسولفات که همرد آلپسین است، نیز مشتمل بر واقع شده. من قبلاً متذکر شدم که از تجزیه متیل متان تیوسولفات،  $(\text{CH}_2=\text{S})$  حاصل می شود. به نظر می رسد که واکنش مشابهی نیز در مورد آلپسین انجام شود. مشخصاً از تجزیه آلپسین، ترکیب تیوسو آکروئین به فرمول  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}=\text{S}$  به دست می آید. این ترکیب به رنگ آبی فیروزه‌ای بوده و از نظر شیمیایی بسیار واکنش پذیر است. هنز بولک<sup>۸</sup> از دانشگاه فرانکفورت ثابت نمود که در نتیجه دی مر شدن تیوسو آکروئین دو ترکیب حلقوی حاصل می شود. ما دو ترکیب مذکور را با نسبتی که بولک گزارش نموده است، در سیر به دست آوردیم. عمل دی مر شدن در نتیجه واکنش دیلز-آلد<sup>۹</sup> و از الحاق یک واحد چهار اتمی از یک مولکول با دو اتمی از مولکول دیگر و تشکیل

حلقه شش اتمی انجام می گردد. واکنشهای دیلز-آلد<sup>۹</sup> از مهمترین واکنشها در شیمی آلی می باشند.

نکته باقی مانده در مورد پیاز آن است که فرمول عامل اشک زای  $\text{C}_7\text{H}_8\text{CH}=\text{SO}$  یا پروپان تیال S-اکسید دارای دو ایزومر می باشد. برای تعیین نوع ایزومر موجود در پیاز، لاری رول<sup>۱</sup>، رابرت پن<sup>۲</sup> و علی بازی<sup>۳</sup> مطالعاتی را در آزمایشگاه من انجام دادند. به منظور استخراج عامل اشک زای، آنها پیاز منجمد را به قطعات بسیار کوچک خرد نموده و با استفاده از یک حلال (فرئون) عصاره‌ای را به دست آوردند و پس از خارج کردن حلال در  $78^\circ\text{C}$ ، آن را در دمای  $20^\circ\text{C}$  - و تحت خلأ تقطیر نمودند. سپس با استفاده از دوروش طیف بینی (ریز موج و رزونانس مغناطیسی هسته) ساختار مولکولی عامل را مشخص نمودند. معلوم شد این عامل عمدتاً ایزومر سین پروپان تیال S-اکسید است و ایزومر آنتی تنها به مقدار خیلی کم وجود دارد. دو ایزومر سین گروه اتیل  $(\text{C}_2\text{H}_5)$  در یک سر زنجیر مولکول کربنی نزدیک اتم اکسیژن در سردیگر زنجیر است. مسأله دیگری در نتیجه دو آزمایش دیگر در آزمایشگاه من نیز روشن شد. آنزیم آلیناز در سیر سولفنیک اسیدها را ایجاد می کنند در صورتی که آنها در پیاز پروپان تیال S-اکسیدها را به وجود می آورند که از سولفنیک اسیدها متمایزند. بخصوص آنکه پروپان تیال S-اکسیدها متعلق به گروهی از مواد مرکب موسوم به سولفینها هستند. بنا بر این چنانچه ترکیبات سولفینها مستقیماً به وجود آمده باشند، واکنشهای کاملاً متفاوتی می باید به وقوع پیوسته باشد و این نتیجه گیری نادرستی است زیرا معمولاً آنزیم توانایی یک نوع واکنش را دارد و نه بیشتر.

در آزمایش اول، پن با استفاده از روشهای طیف بینی نشان داد که ساختار متان سولفنیک اسید (ساده ترین سولفنیک اسید) به صورت  $\text{CH}_2\text{S}-\text{O}-\text{H}$  است و نه به صورت  $\text{CH}_2\text{S}(\text{O})\text{H}$ . در آزمایش دوم من و پن متوجه شدیم که وقتی ترکیب ترانس-۱-پروپن سولفنیک اسید (که بنا به گزارش ویرتانهن عامل اشک زای می باشد) از راههای شیمیایی تهیه می شود، به سرعت تغییر آرایش داده و به سین-پروپان تیال S-اکسید تبدیل می شود. چنانچه (بر اساس نتیجه آزمایش اول) فرض کنیم که ساختار ترانس-۱-پروپان سولفنیک اسید  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHS}-\text{O}-\text{H}$  و نه  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHS}(\text{O})\text{H}$  است، می توان به مکانیسم تغییر آرایش که از طریق انتقال داخلی هیدروژن صورت می گیرد پی برد (شکل ۶). بنابراین چنین نتیجه می شود که اولین مرحله به وجود آمدن عامل اشک زای ایجاد یک سولفنیک اسید (۱-پروپن سولفنیک اسید) است که سریعاً به عامل اصلی اشک زایی یعنی سین-پروپن تیال S-اکسید تبدیل می شود. این عامل خود نیز بسیار واکنش پذیر است. چنانچه این ترکیب در آزمایشگاه تحت شرایط آبکافت قرار گیرد، چندین محصول از جمله سولفوریک اسید به وجود می آید. ترکیب مذکور می تواند دی مر شده و محصولی را که دارای یک حلقه چهار اتمی است، به وجود آورد. همان گونه که من و آلن وال<sup>۴</sup> پی بردیم، ترکیب سین-پروپن تیال S-اکسید و سیکلوپنتادی ان که مولکول حلقوی واکنش پذیری

1. Larry Reville 2. Robert E. Penn 3. Ali Bazzi  
4. Alan Wall

1. Mahendra K. Jain 2. Roger W. Creceley 3. Delaware  
4. Rafael Aplitz-Castro 5. Maria R. Cruz 6. ajoene  
7. James Catalfamo 8. Hans Bock 9. Diels-Alder



ترکیبات حلقه‌ای ضد لختگی را در گرد خشک سیر، روغن، عصاره و یا هر شکلی از آن تشخیص دهیم. توضیح محتمل این است که چنین موادی در حین تقطیر با بخار آب بروی سیر به وجود می‌آیند. بر اساس آنچه تا کنون مشخص شده، اثرات سودمند مربوط به سیر از نوع تازه آن به دست می‌آید. البته مداوای سرخود با معجونهایی که از سیر و پیاز تهیه می‌شوند نباید جایگزین روش تشخیص درمان پزشکی معمولی شود. مهمترین دلیل را عقل ارائه می‌کند و لسی حس بویایی ممکن است دلیل دیگری داشته باشد. سیر و پیاز آثار دیرپایی در جریان هضم به وجود می‌آورند زیرا ترکیبات گوگردی وارد جریان خون می‌شوند و راهی به هوای بازدم و تعریق می‌یابند.

ترجمه مهدی قندی

● the chemistry of garlic and onions  
Eric Block  
Scientific American. March 1985

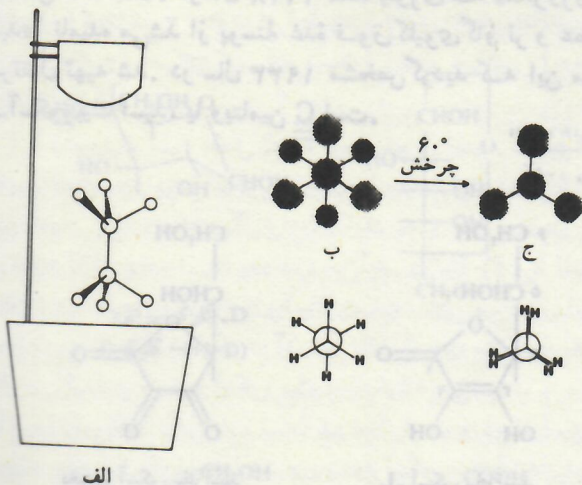
است و دارای یک واحد چهار اتمی دی‌ان می‌باشد، واکنش دیلز-آلدر را انجام می‌دهد. این واکنش ساختار ایزومر سین عامل اشک‌زای را با یک چارچوب مولکولی محکم که شامل دو صفحه متصل به هم است، قفل می‌کند.

مؤثر بودن روشهایی که در آشپزخانه برای کاهش ناراحتیهای ناشی از پیاز به کار می‌رود، ناشی از خواص شیمیایی عامل اشک‌زای می‌باشد. سرد نمودن پیاز فراریت عامل اشک‌زای را کاهش می‌دهد. پوست کندن پیاز زیر آب جاری عامل را از محیط خارج می‌کند، بنابراین عامل باید محلول در آب باشد.

چرا طبیعت وسایل ایجاد آلرژین و عامل اشک‌زای را در سیر و پیاز قرار داده است؟ چون آلرژین خواص ضد قارچی و آنتی بیوتیکی دارد و باعث محافظت گیاه سیر در برابر قارچهای مخرب می‌شود. و از آنجایی که عامل اشک‌زای خارش آور و دافع بعضی از حیوانات است، ارزش محافظتی برای پیاز دارد.

سؤالی که باقی می‌ماند، مربوط به خاصیت ضد لختگی ترکیبات مشخصی از سیر است. من و همکارانم هرگز نتوانستیم اهون ویا

## چگونه فرمول تصویری نیومن را در کلاسهای بزرگ نمایش دهیم؟



فرمول تصویری نیومن برای نشان دادن ایزومرهای هم صورت به کار می‌رود. با اولین آشناسازی دانشجویان با این فرمولها این سؤال برای اغلب آنها پیش می‌آید که «کربن دیگر کجاست؟» اگر به دانشجویان مدل مولکولی ترکیبی که همپارهای هم صورت در آن بررسی می‌شوند نشان داده شود، معمولاً متوجه خواهند شد که حلقه تصویری نیومن دو کربن را نشان می‌دهد، یک کربن در جلو و یک کربن در عقب.

هر چند در یک کلاس بزرگ، مشکل یا حتی غیرممکن است مدل را در حالتی قرار دهیم که هر دانشجو بتواند دو کربن مورد نظر را درست مقابل هم ببیند. برای حل چنین مشکلی می‌توان از پروژکتور استفاده کرد. اگر یک مدل اتان روی سطح پروژکتور قرار داده شود به نحوی که یک کربن درست بالای کربن دیگر باشد (الف)، تصویری که دیده می‌شود بسیار شبیه تصویر نیومن (ب) و (ج) است. هیدروژنهایی که روی کربن نزدیکتر به سطح پروژکتور است مشخصتر از هیدروژنهایی است که روی کربن دورتر قرار دارد. بنابراین ماهیت هیدروژن به آسانی تعیین می‌شود. چرخش در اطراف پیوند کربن-کربن به وضوح ایزومرهای هم صورت نامقابل (ب) و متقابل (ج) را نشان می‌دهد.

● illustrating Newman projection formulas large classes  
Stella D. Elakovich  
Chemical Education. July 1986

ترجمه سایه وزیریا