الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قسنطينة -1-

كلية العلوم الدقيقة | قسم الكيمياء

رقم الترتيب: ....

رقم التسلسل: ....

رسالة

مقدمة لنيل شهادة الماجستير في العلوم

تخصص: كيمياء عضوية

شعبة: كيمياء النباتات

تحت عنوان

دراسة كيميائية للأيض الثانوي لنوعين من الفصيلة الخيمية
Foeniculum vulgare Mill و *Bunium incrassatum* Boiss

تقديم الطالبة: حالي موسطلة

إشراف الأستاذ: صالح غواطي

أعضاء لجنة المناقشة:

الأستاذ صالح عكال	أستاذ التعليم العالي بجامعة قسنطينة - 1 -	رئيسا
الأستاذ صالح غواطي	أستاذ التعليم العالي بجامعة قسنطينة - 1 -	مشرفا
الأستاذ [illegible]	أستاذ التعليم العالي بجامعة باتنة	ممتحنا
الأستاذ [illegible] دريدي	أستاذ محاضر بجامعة باتنة	ممتحنا
الأستاذ [illegible] غراف	أستاذ التعليم العالي بجامعة أم البواقي	ممتحنا
الأستاذ [illegible] عطار	أستاذ التعليم العالي بجامعة قسنطينة - 1 -	ممتحنا

سنة -2014-

إهـــــــــداء

إلى حامل لواء العلم و المعرفة

إلى عائلتي الكريمة

شكـــــــوتقديــر

انذًلسبلعانً ٍ انز ّبَسخع ٍ، انفِق الأولنُا فَ إجاص رُاانبذث انَخاضع وانز ّشج أ ك ٌ ولو هالىع ٌانلآخر ٍي طهبت وبلث ٍ. وانظلاة وان ال و عأشف انزَسه ٍ ِس ٍذ َا يذًذ هللا عهّ وآنّ وصحبه أجًع ٍيوعذ:

حأقذوبشكش انخانص نلعاشف ا انجً م نأ ُالسخار طانخ ٍغاطألسخانخعهٍ لعانَ و عًّ ٍكهٍت ناعهِ وقانقبٍ بجايعتقس ُطُت - 1 - عهأخ ٍج ٍاث وانًساعذاثان خق ذيَان ُا خلالخشة إجاص رُا انبذث عهًٍ نشغهى ي يٍسؤول ٍاحنعذ ٍذة. وأ حٍ بشكشانخاضنحضّ م نُ ألسخار طانخعكالأسخار انخعهٍىانَ بجايعتقس ُطُت - 1 - عهٍ قبىن ت نجُت انًُاقشة وأ ٍبانًسا َذاث وانًساعذاثان خَق ذيَان ُا خلالي ش ادم إجاص رُاانبذث.

شكش شعفا ّ إنُ ٍأعضا نجُت انًُاقشت عهًٍ قبىلٍهى إثشاء وحثً ٍ رُاانعمل وانز ّشكف ُا دض ٍس ٍى وهى:ألسخار ي ٍن ٍد ٍذ ٍ أسخانخعهٍىانعـــ ـانَ األسخار قسه ٍ ٍدش ٍذ ٍ أسخارة ياضشة بجايعت - انذ ـانخخص ش ببباحت.

ألسخار َسٍ انذ ٍ ٍغ شاف أسخانخعهٍىانَ بجايعت أوانبإ ق َ األسخار يهذ ً انذ ٍ ٍنفطاس أسخانخعهٍ ى بجايعتقس ُطُت - 1 -.

ثُاءيعتبر ولكشش خاص نُ ٍ األسخار عًا ص الق أسخانخعهٍىانَ بجايعت أوان ٍ اقَ عهٍُ ٍج ٍاحّ انعهًّت وعلى انًساعذاثان خق ذيَان ُاف َ يجال حظ ُ قـانبُاث وان ٍ إن ٍاجطـفـت عاي ــت.

شكر واخ ُ ٍا نُ ٍ األسخار قدورن عهًٍ بذأسخار بانَسخشف ٍانجايعً ٍا ب ٍبادّس قس ُطُت -ي ٍخشٍش انكخيرو ٍل ج ٍانهسًاحن ُا ب عًًٍم خاص ب انًَضادنقن ٍكشش ٍا.

شكش ٍث ٍا وخاص نُ ٍ األسخار ٍ ٍذ ٍافوش ٍ ّق عًّ:ألسخاذة وفاب ٍص ٍذ األسخاذة سعاد عث ٍُيُت األسخارة س ّهت ب ٍبِت ب ًخ ٍش انًايكروب ٍن ٍج ٍا وان ٍ ٍج ٍك ُنإ ٍجبجايعت ٍـباحت -انهسًاحن ُا ب عًًٍم انعلوانث انًَضادنلأكسذة و عهًٍ ٍاقذي ٍن ُا ي ٍ َطائح و مساعذاث.

شأكشفطسا األسخف ٍلسهٍ ٍ ب ٍ عظ ٍذة عهٍ عًٍن ُا أط ٍافأنشعتلسن ٍٍت)RX(.

كما أوجه خالص شكشّ و عً ٍق ايخ ُا ٍ َ إنُ ٍ الأسخزة انبلث ٍ خاس جان ٍط ٍ؛ وانز ٍ إسخضفله ٍ َ بأخشَ ٍى وح عهّج ي ٍُي انكش ٍش عهًلاخشة حشبطا حَ وانخَ بانُسبت أود أ ٍشكشجايعت انذاخ ٍخضش ببحتـ عهٍانًساعذاث وانذعى انًَاد ٍانَقذون ُا وهى:

أل سخ ا ي إ س ق ب ض أ س خ ار ب ج اي ع ت ع ًا ً ا أل س د ً. ا أل س خ ار ة أي ا َ ش ف ق ع اد أ س خ ار ة ج اي ع ت ان ً م ـــ ك س ع إ ن ش ٢ ع، ان ً م ك ت ن ا ع ش ي ـ ت ن ل س ع إ ذ ت. ا أل س خ ار ة Bolma KONUKLUGIL أل ار ة ب ج اي ع ت أ َ ـــ ق ش و ت خ ش ك ٢.

ال ف ج ً أ ً أ إ َ ب ذ و ا أل س خ ار ة ان ب ا ث ٍ ب ً خ ش ا، ي خ ش ان ً ك ُ ج ا ث ار ا ث الأ ص ـــــــــــــ م ان ط ب ع َ ا ال ط ط ُ ا ر ع ض ّ ب ي ج اي ع ق س ُ ط ُ ت ـ 1 ـ و ه ى: ك ً ال د س و ي ش و أ ح م ذ ط و ي ل و ر ش ث ب ٍ ك ٌ إ س و خ ا ل ذ ي ظ ب ا ح و ن ا ر م ٍ س ق ن ي و ر ف ا س ش ا و ي و ف ي و ص ي إ س ا و ي و د ا ل و د ش ل ا ف و س ك ُ ت ح ْ ج ا َ.

و أ خ ش ا ش ك ش ن ّ ج ض ّ م ي ع ا خ ش ا ف ب ا ن ج ّ م إ ن ٌ الأ ص ذ ق ا ن و ظ ي ل ا ء: س ر ّ ت، س م ّ ت، ي ـ ـــ ٌ، آ س ٢، َ ج ء ، ن ً ا ء ، د ٌ ا، ي ُ ش ة، َ ع ّ ت ،ف ـ ي ر و ز، َ ع ّ ت ي ب ر و ك ة و َ ظ ش ق ب الإ ف ـ ا ت إ ن ٌ ع ي ن ش ؤ و ف و ع ذ ان ً ا ك.

List of abbreviations قائمة المختصرات

Solvents and reactifs:

AcOEt: Ethyl acetate

AcOH: Acetic acid

$AlCl_3$: Aluminum chloride

n-BuOH: Butan-1-ol

CD_3OD: Deuteriomethanol

$CHCl_3$: Chloroform

$CDCl_3$: Deuteriochloroform

CH_2Cl_2 : Dichloromethane

Et_2O : Diethyl ether

EtOH: Ethanol ; Ep : Peterolum ether

DMSO-d_6: (Hexadeutero-)Dimethylsulfoxid

H_3BO_3: Boric acid

HCl: Hydrochloric acid

MeCN: Acetonitril

MeOH: Methanol

NaOAc: Sodium acetate anhydrous powder

NaOH: Sodium hydroxide

Chromatographic techniques:

CC: Column chromatography

GC_MS: Gas chromatography _ Mass spectroscopy

HPLC: High performance liquid chromatography

TLC: Thin _ layer chromatography

R_f: Retention factor

RRI: Relation retention indice

Structural determination:

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

Api: Apiose

Ara: Arabinose

Gal: Galactose

Glu: Glucose

Glu A: Glucouronic acid

Rha: Rhamnose

ax: Axial

d: Doublet

dd: Doublet of doublet

dt: Doublet of triplet

eq: Equatorial

sep: Septet

J: coupling constant (Hz)

t: Triplet, *q*: Quartet, *s*: Singlet

^{1}H-NMR: Proton Nuclear Magnetic Resonance

^{13}C-NMR: ^{13}Carbon Nuclear Magnetic Resonance

Dept: Distortionless Enhancement by Polarization Transfer

HMBC: Heteronuclear Multiple Bond Correlation

HMQC: Heteronuclear Multiple Quantum Coherence

Cosy: Correlation Spectroscopy

2D: Two Dimensional

TMS: Tetramethylsilane

MS: Mass Spectrometry

EI MS: Electron Impact Mass Spectrometry

m/z: Mass_to_Charge ratio

M^{+}: Molecular ion

UV: Ultraviolet

UV/Vis: Ultraviolet _ Visible

Unites:

°C: Degree Celsius

%: Percent

α : Alfa

β : Beta

δ: Delta: chemical shift (ppm)

λ: Lambda maximum wavelength

C≡[ ] : Concentration

Cm^{-1}: Per centimeter

G: Gram

Hz: Hertz

MHz: Mega Hertz

µg: Micro gram

µl: Micro liter

mg: Milligram

nm: nanometer

ppm: parts per million

eV: electron Volt

M: Molar

min: Minute

Biological activities:

ATTC: American Type Culture Collection

NCCLS: National Committee for Clinical Laboratory Standards

IC_{50}: 50% inhibitory concentration

M – H: Muller – Hinton Agar

DPPH: 1,1-diphenyl -2- picrylhydrazyl radical

$ATBS^{\cdot+}$: 2,2'-azino-bis-(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonate) radical cation

MIC: Minimum Inhibitory Concentration

BHT: Butylated hydroxytolune

OD: Optical density

ROS: Reactive oxygen species

الفهـــرس

مقدمة 01

I- الفصل الأول: عموميات حول الأمراض المعدية

I-1- مدخل 03

I-2- الخصائص المميزة للأمراض المعدية 03

I-3- أهمية وأسباب انتشار الأمراض المعدية 03

I-4- الحلقات التي تمر بها الأمراض المعدية 04

I-4-1- الكائنات الممرضة 04

- مفهوم الممرض 04
- الخصائص العامة للكائنات الممرضة 06
- الكائنات الممرضة المعدية 06
- الطفيليات المسببة للأمراض 10
- أهمية ودور الكائنات الممرضة 11

I-4-2- الوسط الخارجي 13

- مفهوم الوسط 13
- الوسط الخارجي للأمراض المعدية 15
- الطفيليات المسببة للوسط الخارجي 22
- الأمراض التي تنتقل عن طريق الوسط الخارجي 24

I-4-3- الأحماء الوسيطة 24

- أحماء وسيطة مشتركة من حيوان إلى حيوان 25
- أحماء وسيطة مشتركة من حيوان إلى إنسان 25
- أحماء وسيطة للأمراض المعدية 25
- وظائف وأهمية الأحماء الوسيطة 26

I-4-4- الخزانات 27

- خزانات أحياء 28
- خزانات الأشياء الميتة 28
- خزانات النظام الثالث 29
- خزانات الشؤون 29

- حزين ا ث ال ي ث 29
- ر ا ز ي ث ا ن ع ط ي ن ت أ ل س ا س ي ت (..... 30

I-4-5 ا ن ق ه ي ذ ا ث 31

- ق ه ي ذ ا ن ع ا ئ ه ا ت ا ن خ ي ت 32
- ف ى ظ و ا س خ ع م ا ل ا ن ق ه ي ذ ا ث 33

I-4-6-ا ن م ز ك ا ب ا أ ل س خ ي ي ت 33

II ا ن ف ظ م ا ث ا ن ا ي ا ث ا ن م ذ ر س ت

II-1-ك ي م ي ا ن ج ن س *Bunium* 35

II-2-ك ي ا ء ا ر ن ى ع *Foeniculum vulgare* Mill 43

III ا ن ف ظ م ا ث ا ن ا ث : ا ن ذ ا ر ت س ا ر ن ض ا ت ا ن ك ي ي ت

III-1-ا ن ذ ا ر ت س ا ن ك ي ي ت ا ث ا ف ن ت ا ن ك ي ي ت *Foeniculum vulgare* Mill 54

III -1-1- ا ن م ا د ة ا ر ن ض ا ت 54

III-1-2- و ط ف ا ر ن ب ا ث 54

III-1-3-ا ن ى ك ع ك ت م ن ا ن خ ظ ي ف ا ر ن ف ا ي 55

III-1-4- ع م ي ا ا إ ل س خ ا ل ص 55

III-1-5- ع م ي ا ث ا ن ف ظ م ا ر ن ج ت 57

III-1-6-ا خ ع ي ن ا ن ى ي ن ى ي ن م ز ك ا ث ا ن م ف ظ ت

- ا خ ع ي ن ا ن ى ي ن ى ي ن م ز ك ب F_{45} 62
- ا خ ع ي ن ا ن ى ي ن ى ي ن م ز ك ب F_{77} 68
- ا خ ع ي ن ا ن ى ي ن ى ي ن م ز ك ب F_{82} 70
- ا خ ع ي ن ا ن ى ي ن ى ي ن م ز ك ب F_{71} 73
- ا خ ع ي ن ا ن ى ي ن ى ي ن م ز ك ب F_{suc} 77

III -2-ا ن ذ ا ر ت س ا ن ك ي ي ت ا ث ا ر ن ب ا ث *Bunium incrassatum* Boiss

III -2-1- ا ن م ا د ة ا ر ن ض ا ت 79

III -2-2- و ط ف ا ر ن ب ا ث 79

III-2-3-ا ن ى ك ع ك ت م ن ا ن خ ظ ي ف ا ر ن ف ا ي 80

III-2-4- ع م ي ا ا إ ل س خ ا ل ص 81

III-2-5- ع م ي ا ث ا ن ف ظ م ا ر ن ج ت 83

III-2-6-اختبار التأثير المثبط لمستخلصات
III-2-6-1- من الجذور 84
- اختبار التأثير المثبط لمركب B_{suc} 84
- اختبار التأثير المثبط لمركب B_{11} 87
- اختبار التأثير المثبط لمركب B_{19} 90
- اختبار التأثير المثبط لمركب B_{94} 93
- اختبار التأثير المثبط لمركب B_4 97

III-2-6-1- من الأجزاء الهوائية
- اختبار التأثير المثبط لمركب Bc_1 100
- اختبار التأثير المثبط لمركب B_k 102
- اختبار التأثير المثبط لمركب B_Q 106
- اختبار التأثير المثبط لمركب BQ_G 109
- اختبار التأثير المثبط لمركب B_r 115
- اختبار التأثير المثبط لمركبي AL_1 و AL_2 120

III-3- تحليل مستخلصات النبات *Bunium incrassatum* بتقنية GC/MS 123
III-3-1- مواد النبات 123
III-3-2- استخلاص الزيوت الأساسية من الأجزاء الهوائية 123
III-3-3- تحليل مستخلصات النبات بتقنية GC/MS 123
III-4- النتائج المحصل عليها 124
V- الخلاصة العامة والآفاق المستقبلية 131
V-1- دراسة التأثير المثبط لمستخلصات *Bunium incrassatum* 131
V-2- دراسة التأثير المثبط لمستخلصات *Bunium incrassatum* 143
خاتمة 159
قائمة المراجع 162
ملخص باللغة العربية .
ملخص باللغة الإنجليزية .
ملخص باللغة الفرنسية .

مقدمة

مقـــــدمة

لّ ُ الإنسان مزِ ّامذتلّبِاذا خ كّ ّ اِ، ّ دّذنس اتمامه بدايةًتأو ِا كّ ّ طريق ّاذ ّاح ّا ّخطأ أسن ِلثكّبِ غ اِ ِ ّ خطظئض علاجية رّ ّه ثلّاء اج را دِ ّاذا ئُ ّفّ ّآيا خ ّاذياف يهافأيِ هتَ زّ ه أنها مضنس ّطال رّ ّدي يته ونشاطه ّاظئُ. ونظرا لأن حياة الإنسا ّشنِطحتغزائ ّ ّطذرفمذ اسركّ ّ و ّ ظلشق ّذظيٍ كّ ّلثِاذا خ خاطح اِ ّاطَية ه ِالشيج غ ّابا ما يعز ّ إليها ّلِثأيِ ّاطث ِأ ّافسيول جِ ّا ّزتّ ج ّ دِ يوشّ ّلثِا خ ثاذا تيّيا [1].

يوش راّاس يخ أرتذاية اهرّا ّ الإنسـ ا ّاس ركّاّ ّيّس رخظا خ ّلثِاتية لغ ِز ألاف ّاس ِين كّتش ِش اضّ ّنيةِ كّينهش ُل ت كّذ رّ مت كّ ّ ّاذس انثِي ّاطّية أ ّافّش اوثية ؛ ديس ي ّطف ّلثِا خ ّاطث ِ تدلح ِ غرش الّجض اء ّارذِس ركّ ّ وزّ ه عشِق تحضير ّاّجشكا خ االصح ّا ر ِ يج ة كّ .

ا ّشي غ ذ ِا ّ ّا] 2[ب كّذ أ ّ أطّخ الأصـ ّاي يلحئ ِ ّاف كّياي ف ّاكّذي ذ ّ ّلثِاذا خكّشف ّا ّغ اص ديادا ّطِ ة كّ ّاكّملِيثي كّ ّذ ّاي يمائ ي ّ ّ إلى تركيب هز ِ ّاش وثا خ ِ كّ ّيا وفي ّاخلث ش ِمِذين ّا كّيِا خ ّار ِ ذذذ زكّ ِذ لّثِا خ ، ّعيشِث د أ ّ كّظ ُ الأدوية ّار ِ ذظ ِغ هنيا لا تخلو م ّ كّتشا ع جانبيةضكيثا ِ اذكّشِت ا ّشي غ ا ّز ّوِ ّاف ِاد . ا ّكّيِاء ث كّ ِ الثا ئعتاّش ج ّع ئ ّ لّثِاذا خ ّاطّية وأ ّط د ّا ِ اشا خ ا ّذّية بالعدج ئ ّ ّاطّيعة الأ ّ ّالاهرّا ّ تطّيها من ثاذا خ تظ ف را ِ ظس ِا ّ ّ ِذاء ّاغذاء. لّذ لاي لثشائ لذيما: « ّيكن غ ِزاؤن دأون ّ كّا ّجا ّ وَشي غ تثِا خ أس كّ ّ ف ّ أج ّشف ائ ّ«] 3-4[.

ف ِ سح ّح لثنس ّاذا ئح ّا ّس شِّ كّ ّ ا ّذا ء ّاذفظح كّ ُ لمّاء، أسن الإنسـ ا ّاكّا أ كّ ِشح لّثِا خ كّ ِ فح دميقية رّ مت ّطف ّ ّذظ ِيفهش ُ ذذذي ذ خظ ائظّ ّا الجية ّاكّ ُ تّى دّ اذّ ّاي يميائية كّ ّاح ّاكّ ّ كّ ّ كّ ِ ح ِذ ذأثيراته لثّيولوجية ّافيسيولوجية كّ ُ ّاي ظ ّ اذ ِ ال يمكن أن يوذمك ال تو كّ اش جّ يع ّاجَ ّد ّف ِ جّ يع ّايادين)ويميا ءتيول ّجيا و كّ ُنثا خ ّ طيذّح...(. ِ زا ّاِ طرِك ذّ ى ِ ّح ّال ا تضّ الؤنا من تطويِ ّاس لذج ئِ ث ح ب لس ّ ِّاي يمياء لثّيولوجيا، ال ّ اس اسروِ ا ّز ِ زّ ّاكّ كّح ّار ِ ش ّ د جّاذ ة نظريةتيبلي ّ غ فلية وأخرى ذطّيقية ذّص ِ د ف ِ أكّ ّا ّ ا ّاخاطح ِ اد ئِ ثورين ذ ِ رّيا ّ ّ ئاّكّ ائح ّاخيمية ّ ّا:

ِ اِ مورش ّزيز وتعتذف ذ كّيم ه ّ رّ *Bunium incrassatum* Boiss ّ *Foeniculum vulgare* Mill ّاطث ِ ّاش كّث ِ ّ جّ ح ِ ّ جّح أخش ِسغيِ رؤّيائ ّ ز لثِاذا خ ّاطبية لثّنس ّاِ مِي ة كّ ّ ت ِيا خ جذيج يمكن أنذى ّي ِا ِ ارا خغلاج علاجية ّطيذلانية. لذاش رّ ِ د ّ ز ِ ّاساسح كّ ُ جضئ ي ّ :

❖ جض ء أ ِ دّصَّف ِ سخ ِ ىه ث ِ دئ أ ِ كـ ا ئ ِ ح أ خ ي م ي ة ٔ أ ر ذ ِ ك ـ ذ ث ا ذ ا ظ ش ٍ ك ـ ذ ي ذ ِ ـــــــ ٔ
أ ا د ا ٔ غ ر ط ئ ي ة و ا ٔ ت ق ا ئ ي ة. ف ز و ش ن ا ت ا خ ر ظ ل ت ك غ ٓ ن و ا ت ج أ ي ض ـ ه ـ ص ل ا ذ ٔ ٔ و أ ى ٓ ا س ي ِ ا خ
ٔ ف ـ ا ف ي ٔ ذ ئ ذ ا خ ٓ ا أ ح ـ ا ـ ع أ ف ـ ي ِ و ل ي ة ... أ خ ِ ش ف ِ أ ف ـ ظ ا ٔ ز ٔ ي ل ي ه ل ّ ت ـ س خ ـ ي ِ ر ؤ ّ ي ا ئ ِ ٍ ِ ٔ ع
Foeniculum vulgare Mill ٍ ج س *Bunium* ل ٔ س ف ـ ش ز ا أ س خ ك ٓ أ س ث ق ي ة س ٔ ذ ا س ح ا ل ح ا ل ي ة ف ِ
ذ ِ ا ٔ ي و ي م ي ا ء أ ِ ٔ ع *Bunium incrassatum* Boiss ٔ و ز ا د س ا س ح أ ف ع ا ل ي ة ن ٔ ي و ل و ج ي ة ٔ س ر خ ظ ا ذ ٔ.

❖ جض ش ا ٔ ذ ك ّ ٓ أ ف ـ ظ ً ط ٔ ا س أ ك ّ ٓ ا ٔ ا خ ث ـ ش ي ة أ خ ا ط ـــــ ح ت ِ ا ٔ ك ـــــ ٍ ّ ي ا خ
الاستخلا ص أ ف ـ ظ ً ٔ ل ِ ق ي ة ش ر ك ـ ي ن ن ٔ ي ِ ٔ ٍ ش و ث ا خ أ ف ـ ظ ّ ح ٍ ّ ث و ر ي ٓ ا ر ٔ ا ٔ ٓ ا ذ ٔ س ا س ا س ر ِ ا
و ز ٔ ه تحليل GC/MS ض ي ِ د ي د ئ ذ ا ٓ ا. ف ِ د ي ٓ ا ر ِ ٔ ٔ. أ ف ـ ظ ً ن ٔ ل ي ن ل غ ك غ أ ف ا ي م أ ك ا ِ ح ك ٓ أ ف ع ا ل ي ة
أ ك ـ ا ج ـ ث ٍ ّ ي ت ي ر ي ن ٔ ك ـ ش ع ل ٔ ن ح ذ ٔ ي ش ا خ ِ س ر خ ظ ا خ ث ا خ ا ٔ ـ *B.incrassatum* ك ٍ ّ ك ذ ج أ ن و ا ع
ت ي ت ي ر ي ة ِ ش ك ـ ح. ٓ أ ي ض ـ ا س ح أ ن ِ ٔ ف ـ ا ف ي ذ ِ ي د ي و ا ل ف ي ِ ٍ ّ ز ا س ر خ ظ ا خ ذ أ ث ي ر ا ك ٍ ّ
أ ج ز س ن ٔ ن ج ز ّ ٔ م ت و ذ ا س ـ ح ف ـ ك ـ أ ي ة أ ك ـ ا ج ـ ٔ ل أ ك س ن ت ـ ج ك ذ ج ش ق.

أخيرا و ا ذ د أ خ ا د ّ ح أ ر ِ ٔ خ ظ ِ ف ـ ي ه ا ج ٍ ّ أ ك ّ ٓ ا ِ ل ّ ِ ث ا ف ي ه ا ز ٔ ي ج ض ف ِ ا. أ ذ م ِ ا ٓ ا ت ّ ِ خ ظ ا خ
ت ا ٍ غ ك ٔ ك ـ ي ش ت ي ة و ا ٍ غ ٔ ٓ ا أ ل ج ِ ث ٔ ي و ي ٓ ا ل إ ن ج ل ي ز ي ة و ا ل ف ر ن س ي ة.

الفصـــل الأول:

العائلـــة الخيميـــــة

I-1- مدخل:

تركيش نبات خيمي ينتمي لفصيلة خرس، اعتبر ابن البيطار الاسم اللاتيني Umbella يعني المظلة أو الشمسية [6]: Apiaceae أو Umbelliferae.

تركيش العائلة الثالثة ضمن ثلاث عائلات رئيسية : Apioïdeae، Hydrocotyloideae، Saniculoïdeae. تنتشر أنواعها بكثرة في المناطق المعتدلة من نصف الكرة الشمالية [7]. يتراوح طول ساقها ما بين 55 سم إلى 130 سم [8].

I-2- الخواص الفيزيائية والكيميائية:

تتميز الأجزاء الهوائية للنبات بوجود زيت طيار ذو رائحة عطرية قوية. تستخدم هذه الزيوت في الصناعات الغذائية والعطرية والطبية. تحتوي الثمار على نسبة عالية من الزيت الطيار تتراوح بين 2.5 إلى 4.5 %. تتكون الزيوت الطيارة من مركبات الفينول والتربينات والكحول والألدهيدات والإسترات. تتميز الأنواع المنتمية لهذه العائلة بوجود قنوات إفرازية في الثمار والأوراق والسيقان.

- **الساق:** تكون مجوفة في الغالب، مضلعة، متفرعة في الأعلى، ذات عقد واضحة.
- **الثمار:** تتكون من ثمرتين صغيرتين متلاصقتين تنفصلان عند النضج، تحتوي كل منهما على بذرة واحدة. تتميز الثمار بوجود أضلاع طولية بارزة على سطحها، وهي من الصفات المهمة في تصنيف الأنواع. تختلف الثمار في الشكل والحجم واللون حسب النوع، وتتراوح بين البيضاوية والكروية والمستطيلة، وتكون خضراء أو بنية أو سوداء عند النضج [9].

I-3- أهمية استعمالات وفوائد النباتات العائلة الخيمية :

يستخدم الإنسان منذ القدم أعضاء نباتات الفصيلة الخيمية كالجذور والسيقان والأوراق والثمار والبذور لما تحتويه من زيوت عطرية ومواد فعالة ذات خصائص علاجية وغذائية. حيث تتنوع استعمالاتها بين الطبية والغذائية والعطرية والصناعية. تستخدم بعض أنواع الجنس *Foeniculum* (الرازيانج) وجنس *Dacus* (الجزر) وجنس *Apium* (الكرفس) وجنس *Anetherieus* (الشمار) وجنس *Carum* (الكراوية) وجنس *Pimpinella* (اليانسون) جميعها في الطب الشعبي لعلاج العديد من الأمراض.

ف أنواع الأجناس كـ (*Angelica* أنجليكا)، أنجب لـ (*Eryngium* الإرنجيوم) وزا جزب در الأضرحة الأضواء وتخ (*Trachymene* أغ)]10[.

أبر الإحية أطياف زغ كبطيء د أزر رغزخشطكب ل نجرب د الكبيئخطبس دغ اص د وج كذح مذا غ -رغزخشطبحساويجية (resin) ثكب ل أنواع *aluref* لعلاج حالا د غكبي كثث. جزس أخ *Ammi visnaga* فئذ هبيةتكظيمة يشغبكت ذ كغ نظاخ أيب ثب يق، وبصأجز ذ أصيل نثزس ب) أخير (هايبفزثتخ أقنسية. زا جمذونس) أغظ *Petroselinium*(فئذكذيح ، فثير للشهية فكبي غ للآلاكب ل أكب ء يستخدم عصيرفه يبلا د رأب ة أجذ البسيطة تقشكبي فيقاف اليرلبكنثذء انفثخ ث.

ثببهث ريزثكب ل ١٤ذ اع كغ ل يذا دعبخفوثبتيوانا دكبتيبيةتكذر ببب. يغش جنب د *Conium maculatum* ربنلياتخ اضح لذ وبن يعطى كسم بثخكخ أ دكنذبء أيثانيي ، يقال أ أفيلسوف اتش **"السقراط"** ب د ثكذ أش تكصير هزا جب د]11[.

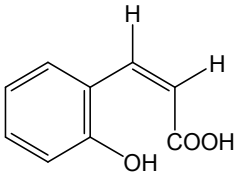
I- 4-ووات- ألي- لطثاو-وريهوعاءهلثخيميت:

يلبية أيميائيةكلكبئخ أخيمية غنية ث إرظ١٤يطبلذ ، ن أيئبس يب د الفلك ئيذا د أيضا ١٤ئب كأفيولية أزشينات خاصة١٤ئبدية منها أو ما يعرفثبض يد أطيارة ئمفبخ ئ راعتكب ل أم ئيذا د جيبريذينيه أشجب د ١٤عتيلنيةفثكب ل أذاكب]12[.

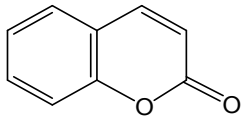
I- 4- 1-انكورميلي ىـــاث:

- **مفهي ـــم عام ـــت :**

أ دخ قطكب أيئبس ي أ يشح ع خ 1820 شف أكبب **"Vogel"**. الاسد زكي أي خ ramuoCou الاسم أيئبس يغ تشح Tonka كشف خ كيا *Coumarou Odorata* Aubt. أيئبس يب دجس حكن لاكو نا د تل يس وغ عينامي كئى - 1-ر زئ عكخ أشجب د رغ α–benzopyrone ئى -2-زى مخ كطشية غطوخ ثتمخثشا .

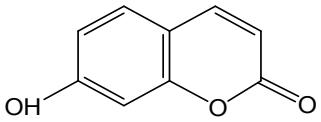


ئ ى- ً -1-



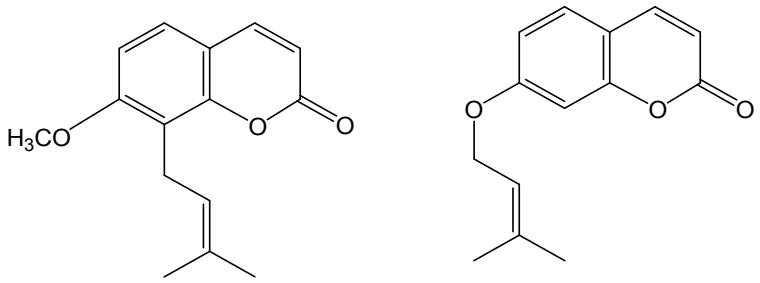
ئ ى– ً -2-

أ ّ ز أ ى ب س ي ن أ ط ب ي ع ي ا ع ب ئ ز ك ً ف ق ً إ ّ أ ي ش ض ً enorefillebmU ّ ال ذ ي ي ع ر ف ش ب ع 7- ي س ّ و غ و ب س ي ن ئ ى ً -3-.



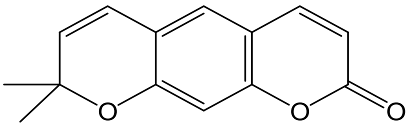
ئ م ي -3-

ك ظ أ ى ب س ي د أ ج غ ي ط ة ج غ د خ غ س أ ي ذ س و غ ي ً)HO-(أ أ ي ز و غ ي ً)HCO_3-(ث ب ل ك ي ن 6 أ 7 .ر ز ا ع ذ أ ي ض ا ك ٍ ئ ى ً ع ي ك و ز ي ذ ا د ش ج ط خ ض ء ع ى ش ّ ذ ع)ulGO-(، ا ل ق ل ي ل م ن ه ا ج غ ي ف ٍ أ ل غ 4، إ ل س ئ ي ج ا د ع ك خ ز ق خ ث ب ل غ 3 إ ل س ع ذ ئ ي ج ا د ع ك خ أ ى ي ل ي ة ش ج ط ح ش و ش ج ب ش ح Isoprene ش ج ط خ ض ح س ئ ح أ و غ ي ّ ي م ك ن أ ز ى ٌ ع ك خ ش ج ط خ ض ح س ئ ح أ ز ق خ ض ح س ئ ح ش و ت 7-Isopentenyloxycoumarin)O(و ّ ب ف ٍ ش و ت)C(ض ً ب ف ٍ ش و ت lohtsO ئ ى ً - 4 -.

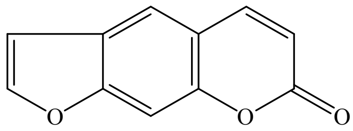


ئ م ي - 4-

ر ت م ي ز أ غ ل ت أ ى ب س ي د أ ط ي ع ي ق ث ع ذ ح ل ق ة إ ض ا ف ي ة ئ ٌ ئ م ز ٍ ذ ا ح أ ى ب س ي ن ّ ز أ ت م خ ئ ب أ ى ٌ ك ٍ ع ك خ Psoralen ً ض niramuoconaruf ئ ى ً-5- ئ ب أ ى ٌ ع د ا س ي ف ٍ ت ق ً ك ٍ ع ك خ Pyranocoumarin ض ً ش و ت Xanthyletin]13[ئ ى ً -6-.



-6-ێئً



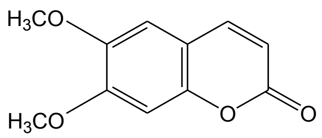
-5-ێئَ

◆اوتش ـارانکورمولی ى ـاثفي ال مهك ـتيابات ي ـت:

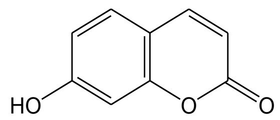
رزيئش ڒ قتاش ٱىئبسیب نشخص حيئرر ُفـق ً ڒ ئئذيذطنو ش ِ 1300 ثٍ ية منجزنب صريبىٍيةأف مٍخ كـبـحـبـر ٍز ِّ ئً ئئ ئؤ بنف لّقبىئ ًزاٌبٌية: ٱفصيلة ٱخيمية Aeaecaipe، ٱفصيلة ٱغزبية eaecatuR، ٱفصيلة ٱبقلية eaecabaF، ٱفصيلة ٱنجمية eaecaretsA) رغ ٌأيطڵكيلب ئؤخ ٱش وجخ eaetisopmoC( ]14-15[.

◆ كومرلِين ـاتن اعاهـسلن خ يمي ـت:

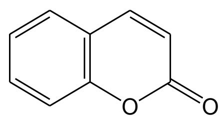
ركيڼش ٱئبس يب ىدااًح رئخ يصية) Taxonomic markers ٌ ٍكهبىؤخ ٱخيمية ئيشفـق ً ٱكيـذيذ ٍب باختلافـث ٍيتها مـ ٌ ٌّ ٱكيـبىؤخ ؛ ٌوتش كٍّ عبيل المثال لا ٱئقشجكي لٍـبَ ىئً-7-.



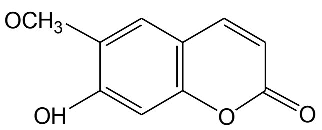
Scoparone [16]



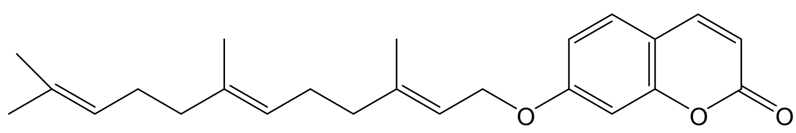
Umbelliferone [16]



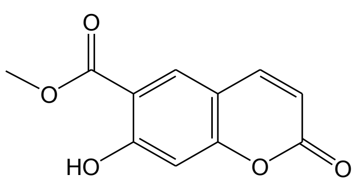
Coumarin[16]



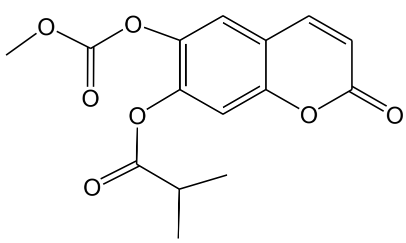
Scopoletin [16]



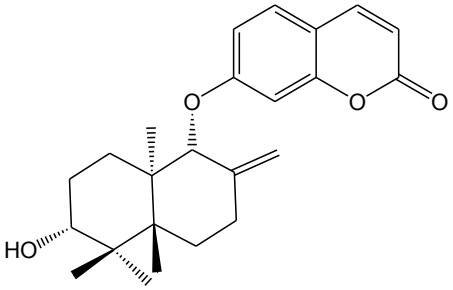
Umbelliprenin [17]



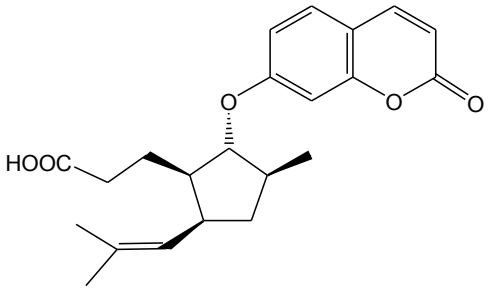
Officinalin [18]



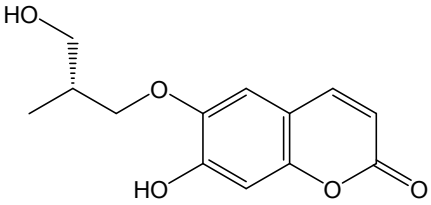
Officinalin isobutyrate [18]



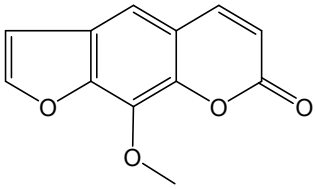
Caladonin [19]



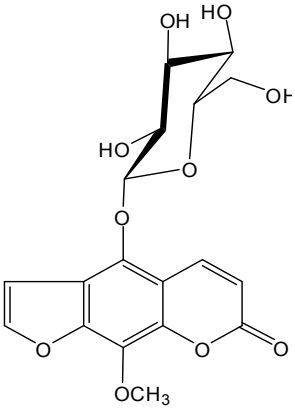
Ferulsinic acid [19]



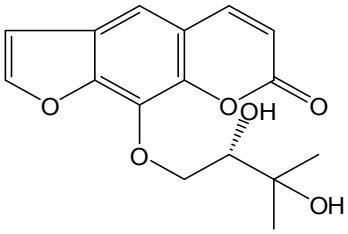
Pavietin [20]



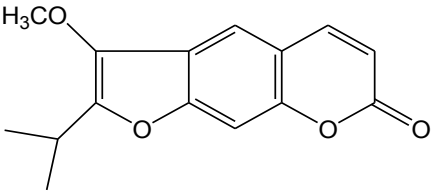
Xanthotoxin [21]



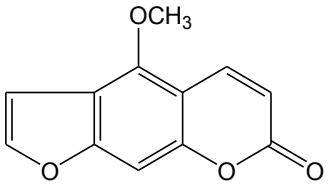
Carumoside [21]



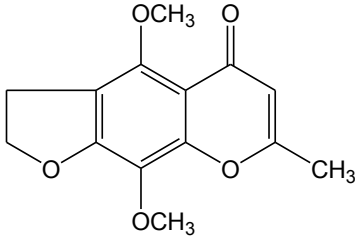
(-) Heraclenol [22]



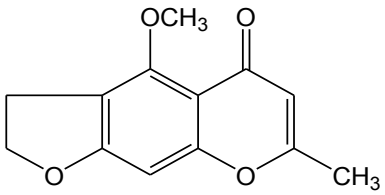
Peucedanin [24]



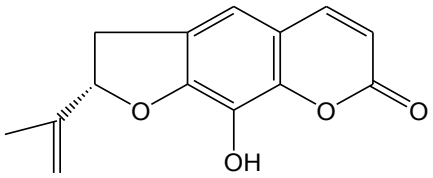
Bergapten [23]



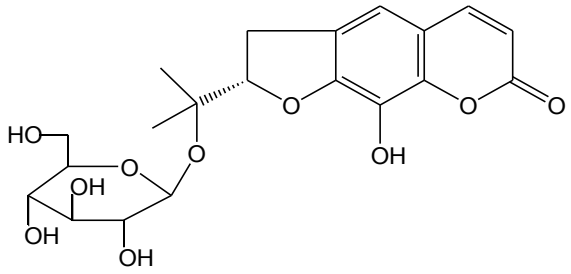
Khellin [25]



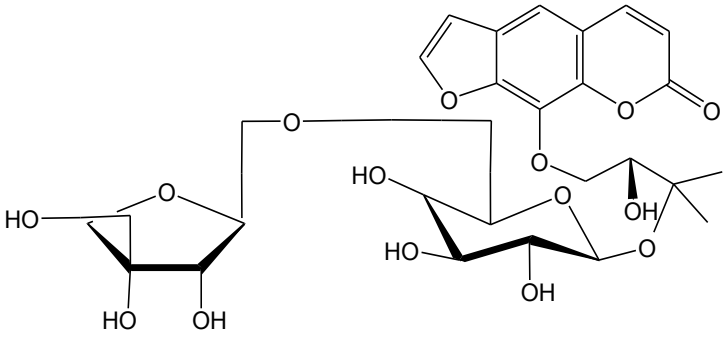
Visnagin [25]



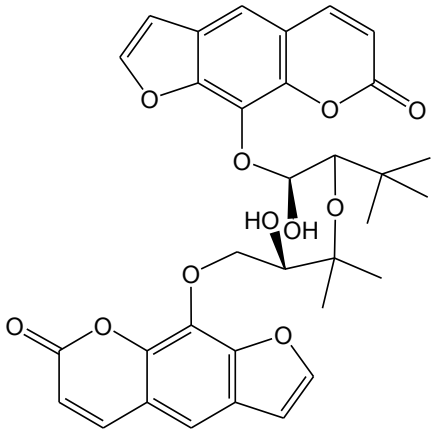
Apiumetin [26]



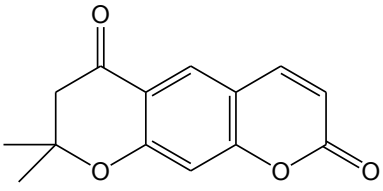
Rutaretin [26]



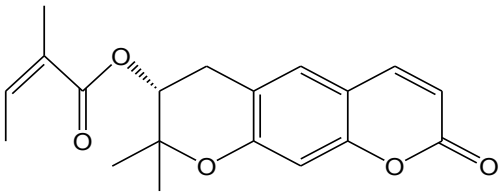
13-O-[β-D-apiofurannosyl(1 → 6)-O-β-D-glucopyranosyl]-(12R)-heraclenol [27]



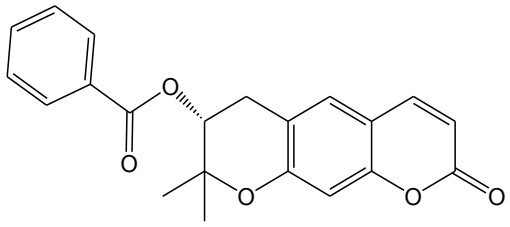
(12R , 12R')-Diheraclenol [27]



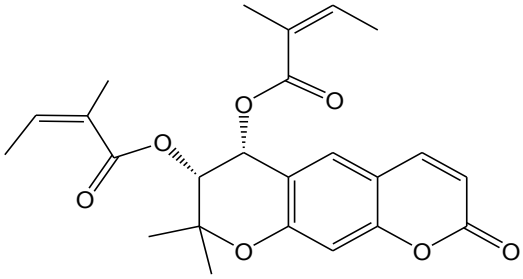
Graveolone [28]



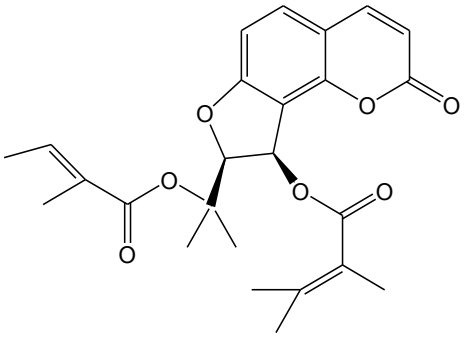
Agasyllin [29]



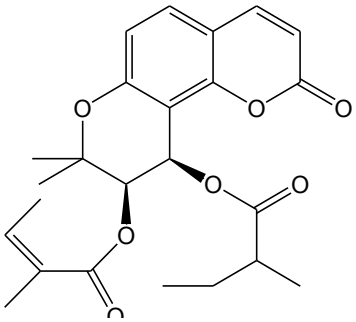
Benzoylaegelinol [29]



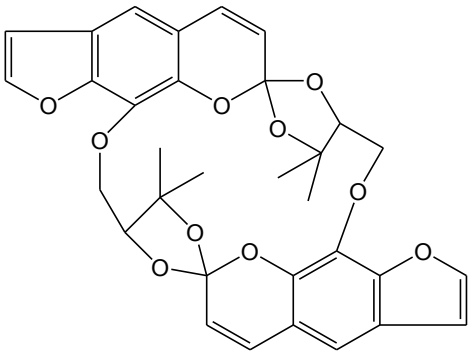
Xanthalin [30]



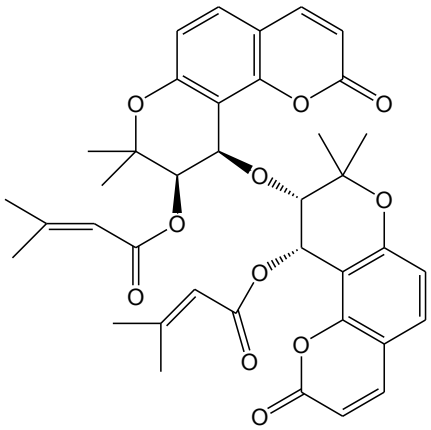
Archangelicin [31]



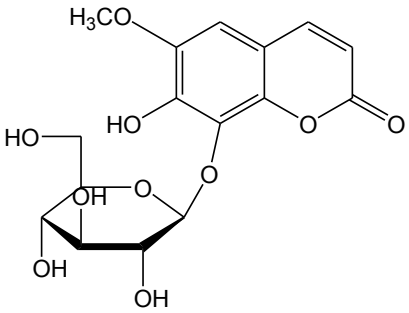
Anomalin [31]



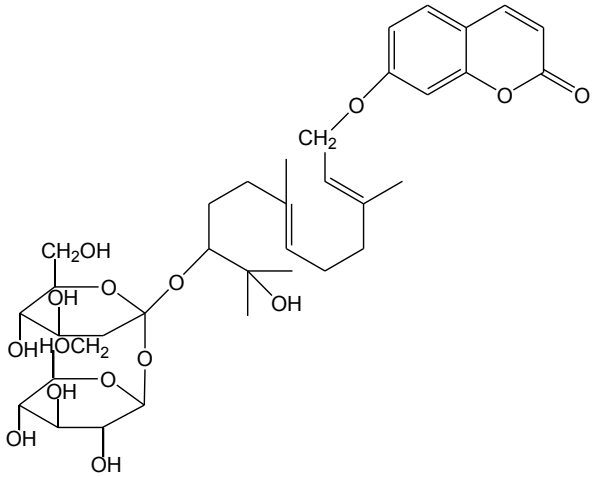
Cyclorioulobirin [33]



Piranocoumarin Dimmer [32]



Fraxin [35]

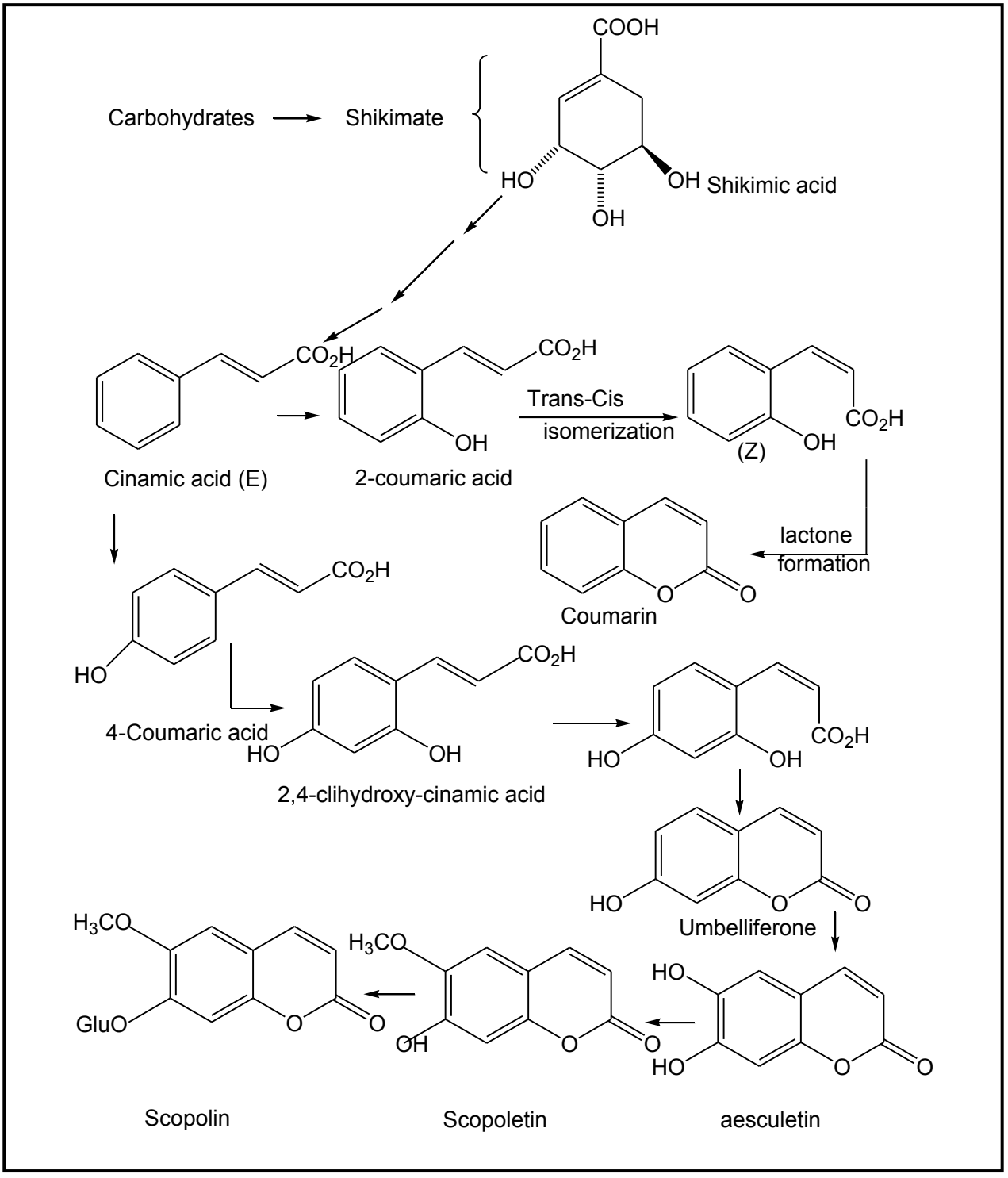


Reoselin A [34]

خـیمخاُ خـؤپکاُخـ ـضـکاُ د اـنیسبئاُل پکتـّـ ـیئ

- **المسار الحيوي لتكوين الكومارينات:**

أبسط مركبات الكومارين هو الكومارين نفسه الذي يعتبر المركب الأم لهذه المجموعة من المركبات الفينولية [36].



شكل -8- المسار الاصطناعي لتكوين بعض مركبات الكومارين

- أهمية وودوران كومارينات:

ٌ اىنبسيب د ِّخ ٌ ىَجٍ ب د ٌ اىتي ٌ افه غيوٍ ٌعيا وثيوٍ ٌعيا رِكٍ زجش ِ أ ُ ا ٌ قٌ خ ب د اطجيعية ىزر غزكٍ ٌ فيٓا ىفبظخ ٌ ٥غذية رِنبف ٌ أ ٌ غزئنٍ ى ا د اتجميل وٌكٍ طش]37[. ٢ ٤ ٌ ِ رٌك أنهار ذقٍ ِ رشويبه كٍ ل ١٤د يٍة آنبي وخٍضش ا ٌ ذ tnalugaocitna؛ ىيش يخوجي وٌ َ lyoramuocib اطجيعي و nirafraw اىنبسين ٌ آق ِ غ َ أ ُ ز ِ آشجب د،زا ا ٤ خٍيٍ و ب ٌ كلاي يسر كٍ وغ ٌ ِ فشٍيا ٌ ثكٍ ذ ع ِ ا د ِ ا خٍ ذ ا ٌ عد أنه آ ِ قعال نسجيا فِ غ رىى َ ضٌ خٍسا د]38[.

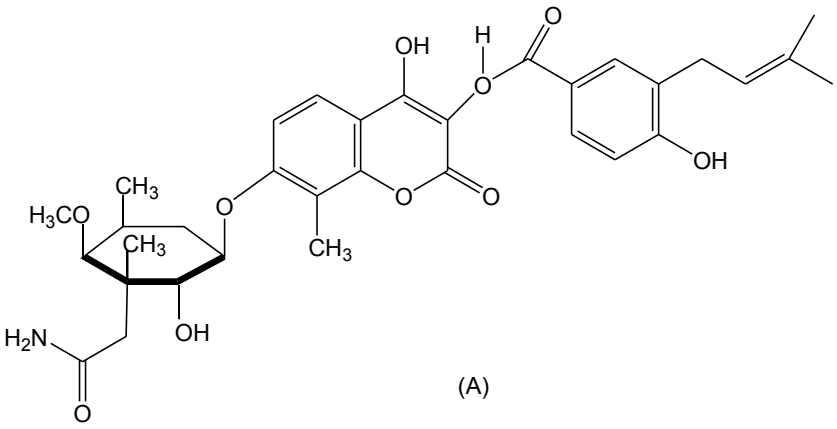
يستعمٍ و ٍ ِ افٍشيا ذ وٌ نبسين psoralen ٌ xanthotoxin في علاج ِ ش ك giliitiVo ِّ ش ك Psoriasis ٌ ٍ ِ ثٍِا ك جلدية بوغ جٍ َ ركٍ ش ك ا ٌ ذغ ٤ ىكٍ خ آ ىٍ ظ (β-UV) ٌ أثنٍ ح]39[.

صلاج ذ و ٍ ِ ٌ ىش ٌ ٍ ٌ khellin ٌ visnadin ٌ ِ شجوٍ يبف كٍ ب ٌ خ ف ِ جٌ ز خ اطبية *Ammi Visnaga* فعالية ِ كٍ ب ٌ غ خ ِ ش ك Angina Pectoris ٌ Myocarditis]40[.

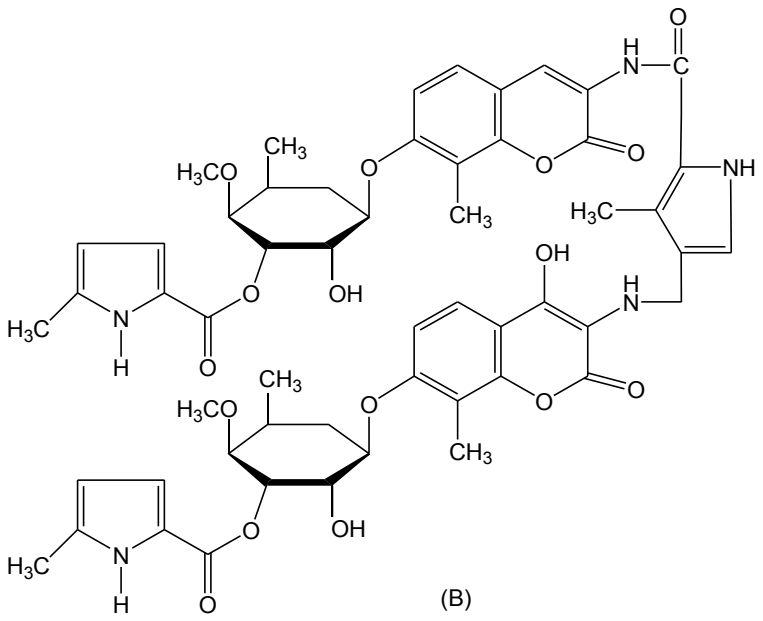
ٌ ع ذ أ وٌ َ اىنبسين aesculetin ٌ fraxetin ٌ ب آ ذسح كٍ طٍ ب بيط كٍ ل الأنزيما د ٌ ه ى ٌ ه ِ إديثز ٌ يد ٌ ذ ِ يا ِ ى ا ل ٌ ة ى ٌ ة اعتقلا ٌ كٍ ِ اإيص ِ زا ٌ ٍ ا cyclogenase ٌ lipoxygenase ظنس ىثبلات الالتٌ ة، ٌ زٌ ه كنوع ِ اىنبسيب د ِ آشجوب د آنبدح ٌ لالتٌ ة Anti inflamatory]41[.

فدِس اعخ ِ كٍ ِ خ كٍ ثٍ كٍ ل اىنبسيب د ز ٌ ه زٌجين اعلاخ ِ نية فكٍ ب ٌ ية(ٌ ع ذ أ اىنبسيب د آ زِ ىٍ ٌ كٍ ِ غ ٌ كٍ خ آيسوكسيل أ ظٍ شض ٌ aesculetin ٌ daphetin ٌ ب آ ىِ حٍ كٍ ب ٌ ية على ىلٍ ب ىث ا ٌ غز ٌ سٍ ىشٍ ح،ٌ ثٍ ب ٌ زٌ ب ٍ ِ أظٍ شا فعالية جذر ِ كٍ ش ح ِ نبدح ٌ ٥ وغ ٍ ح Anti oxydant]35[.

يستعمٍ ٌ وٌ َ novobiocin : (A) ٌ coumermycin: (B) وٌ نبدا د ىيوية ٌ ِ وٌ نبسيب د ِ كٍ ِ ح ِ كٍ ضٌ ٌ خ ِ ا ٌ ع Streptomycin]42[ىىٍ ٌ -9- .



(A)

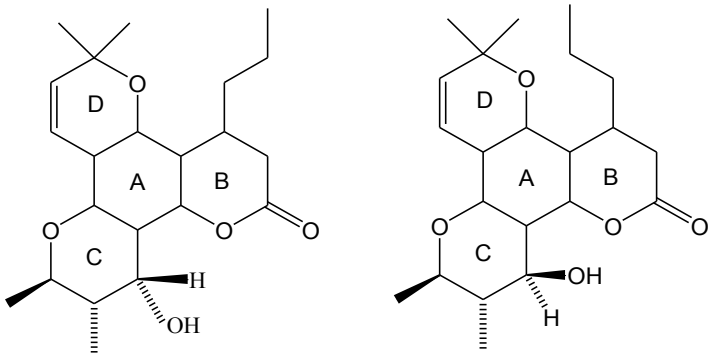


(B)

ـــ ـِيسبئ وً ـــکيّ اد رخـــيوئ د ادبـــنِ - 9 - ـَيئ

يستعمـ ًـچ ل ـَاُيسبئ د ويجّ ًشئ جـچ ضـخ الآخرفـگـبـُية عّية علشچ ل اُچـنيا د
اُ ّغشية ئ ًشيئ ع أُيسبئ د ابسيطةـحـبـرزرعّ غ زّى ذط كٍ ُ عطچ ا ّس٤ق فٍ
ـُسز ل ا ّمـيف نمؤچ اُ ّمش خ د يا شطـفـُ]43 - 44[.

ـّ كـِّبف أُ يسبئ د ـُبـكـبـفّ مضاد ية ـُبـكـبـچ ،يا يتيئ جـُ ،ِنبـحـ ٍّفيرـُ]45[ذ ل أظـّ وً
.]46[(VIH) سوريفـ ٌمضاد ية ـُبـكـبـلإ - ً ئ)+(edilonalaC)B(ّ)+(edilonalaC)A(



II I

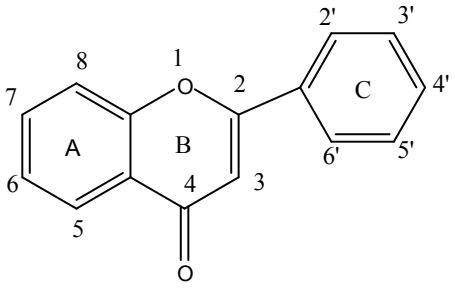
I :)+(edilonalaC)A(II :)+(Calanolide (B) - 10 - ً ىذ–

I-4-2- فافلوي ـذاث :

◆ مفاهيم عامة:

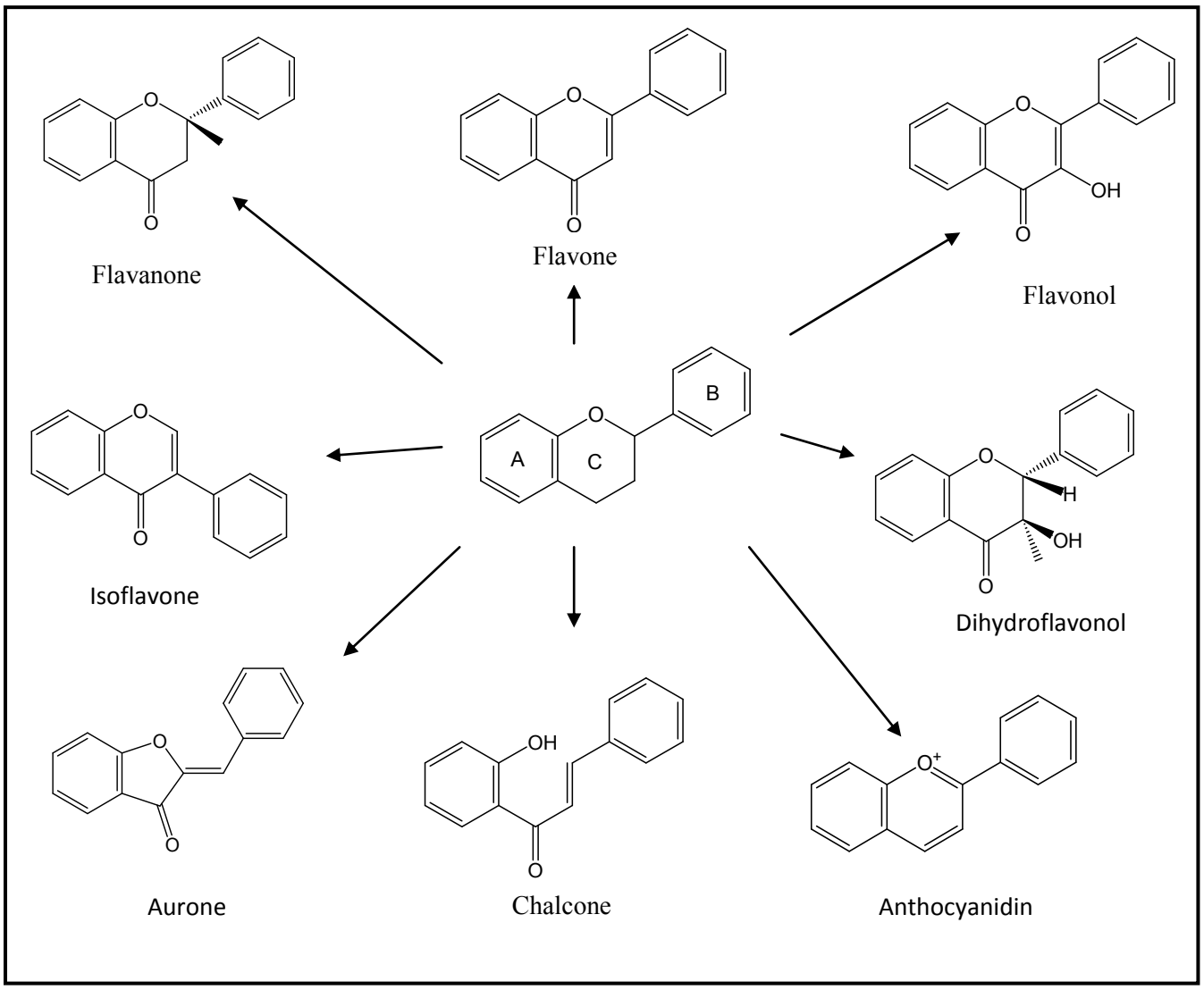
ا ّقطيف إغخ ا٤ عجية ِتز ك ِ ّ ا ّيخ اللاتينية " flavus"ركب أفـشرركنجش ِ ّ أ ّ ا ّغـب دافـيولية رّضً امغ٤اوجش ّ إظ ا٤يـ ظ ّبـذ ّجب د.رزتش ّ ز ّ ا ّتوغب د ّافـش اء أذيانا ّ ا ّيضـ ِ ا٤ عض اء ّ أخز ِ خ ّ ؛ حيث تكون مسؤولة مع مركبات أخرى على ألوان الأزهار فيه. رزاع ذف أسرق .العائلا د ّجبتية (Asteraceae, Fabaceae, Apiaceae .....) ّ ظش ّ ك ِذ أحادية ّ ف ِخ ّ اطت ّ ب ت أذيانا ّ ا ّ ظ ّ يا د [47].

ذظ ِ د الفلا ثيذا دث ّ ب ّ ذس اطج ا ّ افـس ا ّ ز تب ف ّ ب ّ ب ِ ّ هش ف ّ ك ّ ب ّ ا ّ ذيمياء ا ّ تيد ذية " Albert Szent Gyorgi "]48[ذئلا أو ّ ِخ فلا ثيذ أدخ ذكـبَ 1952 َ ِ ّ هش ف"Hinreiner" ّ "Geissman" ر ّ طٍ ك ّ كً . ع ّ يع ا ّ توغب د ّجبتية ّ ا ز ِ ر ّ ه ّ ا ّ يكً ا ّ ز ّ يضم 15 C$_6$-C$_3$-C$_6$ رس ح وش ّ ْ ضرك خ كً . ذ ِ ين)A ّ B(رع ّ ك ّ ب ذ ِ مخ غ ذ ِ ش غ ب نسة)C(ر ت ّ ك ِ ق أوغ ين ىذ ً -11- [49].



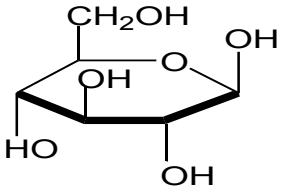
ا ّ تمـي -11-

أي - ط ش 6000 ش وت فلا ت يدي من أنواع نبوية مختلفة ر ر ت ذيذ ج . ر ق ي فها غ ت
ر غ ي ش ه بيعة د س ع خ ر أو غ ذ أ م خ (C ف غ ذ : فلا ف لافاند ق فلا ت ي ئ ي ز ق فلا أ س
ب ى ئ ى - 12- [50].

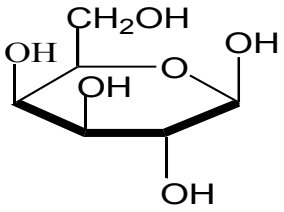


ى - ً - 12- ِ خ ز ِ ف أ ي ا ك ً الفلا ت يدي ة

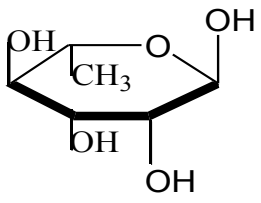
ر ع أ ش ب د الفلا ت يذية عل . ذ ك ي ب أ ع ي ك ت ا د ر ى ك ب د ح ر ت ّ غ ِ د لات هيذس و غ ي ً
أ ِ ز و ك سيل أ ً ع ي ك وزي ذا د ي ض م ث ب و ب ن ى ع ي ة ي ش ى و ً ِ ش ر ج ط خ ت ّ غ ّ خ أ ي ذس و غ ي ً أ
ِ ش ر ج ط خ ش ى ث ح ش ى خ ب ل ط ش ي ة . أ غ ت ع ي ش ى ا ك ب د ح ً أ ح ادية ج ب أ ى ش ب:
ا ً غ ي ك وز، أ غ لا ص، ل ا ص ا ط، ص ا ف ر ي ص ي ى ً -13- .



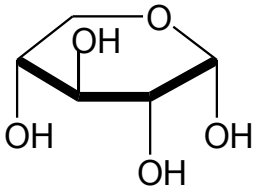
ß-D- glucose



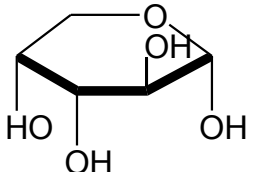
ß-D-galactose



α-L-rhamnose



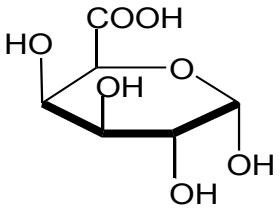
α- D- xylose



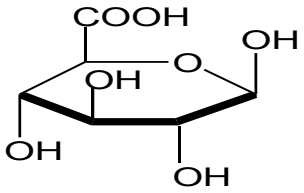
α-D- Arabinose

ئەي -13عىش ـلا أئبدحـتّ غيطـح

ـزا ٍ يمكن أن رزاعزعىشياصربيئية أو ظلاية و حـ زشبكـية ، لـلوى ٍ ْ ِشرطشجئب ذ . ِيهب د أئب ك عيكوزيدية أو جلاكوزيديةض ً [51] ئىسًرلُ -14- .



D-galacturonic acid



D-glucononic acid

ئى ً - 14 -

تشير إب ئُأ الفلا ئيذا د اُغيكوزيديةر زاعذ فـفِغ ح الخلية جُبوية أيزوى ٌرُاثخف ِ ألبء أِب ا٤عيك ئا د ٌ فلا ئيذا د غيشلطبيقوى كـّب دح ِتخف ٍ عزوبلازم الخلية، أين ر زّ ٌمغ كـّ ُ ا٤نسجة السطحية جُب د ؛ ئيشر إ ّب أئّاية ماءئيكخ ُج ِفسجية (UV) ا ّنشح[52].

- **الفـووـيداثـرـاعئاقخيمـيـة:**

زيجش **" Harborne "** أيلِبئذاسخ ِكّمخ كّ ُ فلا ئيذاكبـئخ ُأخيمية لّد نشِبّمخ خبـفمّ ذطُس شَ 30 ذ ٌع ّز العائلة؛ لاحع خلالها أن أهُ ا٤نواععىشية ا ّغجدّخ ٌ:

ا ُغيكوز، ُأشإص، ا ُمريثيـ إص ا ُكيفيش أوضش ُأال غ اعجدالا ّ 3 ُجم يليها ُأال غ 4ص ُف ِ الأخير ُأال غ 5.ف ِ ئي ّ أ ْ ِ ُغ ـب د ُأيسوكسيلكـبـدحـبوى ُ ّشحف ِ ُأال غ 3'، 4'، 5، 7.
أب ِ غـ ـّكـــب د ُأيزوغيفوى ُ ّف ِ ُأال غ 4'،3'،7. أ ُأ ـــــ ـغ ـب د ُأغـــ فـبّتية (NaSO3H أ KSO3H)فوى كـبـدحـ ِشحطخ ثـبـلـكـين 3 أ 4'. ّ زا ّ يضم ُأغذ ي - 1- ُأشحوب د الفلك ئيدية الأجليكـ ئية. ُأغذ ي - 2- الفلك ئيذا د ا ُغيكوزيذية. ُأغذ ي - 3- ُأشحوب د الفلك ئيدية فلُغبّتيةكلُص ّ ُخ ُأكـبـئخ ُأخيمية [53]. ِشفـبـكـبّتى ً - 15- ي ُمكـ ُأياك ً الفلك ئيدية ُأوسحف ِ ُأغذا ي ُأغبـثـخ.

عـذ ي -1- فلك ئيـذا د أعيكـ ئيـة من بعـ ل أنـواع ُأكـئـخ ُأخيميـة

ن ط ى ـف	ب ل ـس ـم ل م ر ك ـب	ا ر ي ـي ـت	ل ت ـو ي ـع
Flavonols	Quercetin	1a	ُأعغ ا ٦ انتشار ف ِطُوس ش ّ 62% ِ ّ ا ٤ ّس اق ف ِ طُوس ش ّ 300 ذ ئع ب لاضفاخ ُأ ر اع ذف ِ ُأاص ّبـس ّ ُأ فـ ُاو ُ.
	Kaempferol	1b	ُأعغ الانتشار ا ٤ ّس اق ئغجخ 40% ُ ّف ش ش ّ 300 ذ ُع ، ّ ي ُعذف ِ ُأاص ّبـس ّ ُأ فـ ُاو ُ.
	Isorhamnetin	1c	*Bupleurum, Oenanthe, Pestinaca.*
Flavones	Luteolin	2a	ّ عذف ِطُوس ش ّ 300 ذ ُع ئغجخ 26% ِ ّ ا ٤ ّس اق ثالاضافة ُأ ظ ّ ش ف ِ و ً ّ ُأاص ّبـس ّ ُأ فـ ُاو ُ.
	Spigenin	2b	*Spium, Daucus, Laserpitium, Peucedanum.*
	Chrysoeriol	2c	*Spium, Daucus, Pseudorleya, torilis, Turgenie*
	Diosmetin	2d	*Angelica, Cnidium , Conopodium.*
	Acacetin	2e	*Ammi Visnaga*

Anthocya-nidin	Cyanidin	3a	*Chaefosciadium, Daucus, Heracleum, Torilis.*
Flavanones	Hesperitin	4a	*Cnidium sifaifolium*
	Selinone	4b	*Selinum Vaginatum*

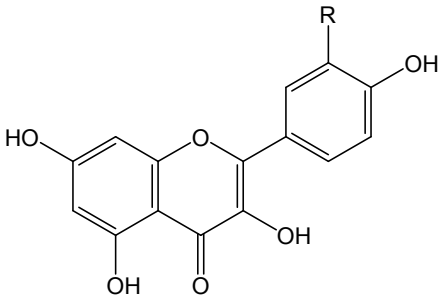
عـذ يّ -2- فلك ثيـذا د عيكوزيديـة من بعـ ل أنـواعأكيئـخ أخيميـة

الصنـف	المركب	النمرة	التوزيع
Flavonols glycoside	• Kaempferol		
	3- Glucoside	5a	*Daucus Caota*
	3- Rutinoside	5b	*Bifora testiculata*
	3-Glucuronide 3-arabinoside	5c 5d	*Foeniculum Vulgare*
	3-Diglucoside	5e	*Daucus Caota*
	• Quercetin		
	3-Glyciside	6a	*Hydrocotyle* .....
	3-Rutinoside	6b	*Bupleurum falcatum*
	3-Glucoronide 3- Arabinoside	6c 6d	*Foeniculum Vulgare*
	3-Galctoside	6e	*Orlaya kochii*
	3- Rhamnoside	6f	*Pimpinella procumbens*
	• Isorhamnetin		
	3-Rutinoside	7a	*Bupleurum Multinere*
	3-Glucoside-4'-rhamnoside	7b	*Pastinaca sativa*
Flavones glycoside	• Apigenin		
	7-Glucoside	8a	*Peucedanum villosum*
	7-Apiosylglucoside	8b	*Apium graveolens*
	7-rhamnosyl glucoside	8c	*Torilis* ....
	7-Diglucoside	8d	*Pseudorlaya pumila*
		8e	

	7-Arabinosyl rhamnosyl glucoside 7-Glycosylglucironide	8f	*Orlaya ducorlaya*
	• Luteolin 7- Glucoside 7-Apiosylglucoside 7-Rhamnosyl glucoside 7-Diglucoside 7-Triglucoside	9a 9b 9c 9d 9e	*Daucus carota* *Petroselinum crispum* *Torilis ....* *Torilis nodasa* *Torilis leptophylla*
	• Chrysoeriol 7- Glucoside 7-Diglucoside 7-Apiosylglucoside	10a 10b 10d	*Pseudorlaya pumila* *Spium graveolens*
	• Diosmetin 7-Rutinoside	11a	*Trinia glauca*

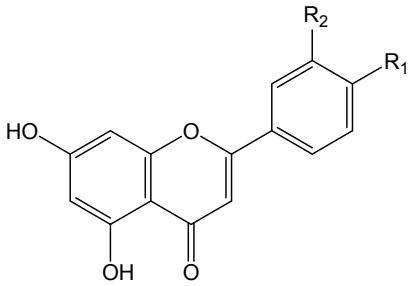
عـذ يّ -3ـثـكـ ل الفلا ثيـذا د فلعقّبتيـخكّلـض ˙ ـُ-خـِاكيـئـخ اُخيميـة

نطاق الفصيلة	اسم المركب	النبات	التوزيع
Flavonols	• Isorhamnetin 3-Potassium hydrogen sulphate	12a	*Oenanthe stolonifera*
	• Rhamnetine 3-sulphate	12b	*Ammi visnage*
	• Ouercetin 3-sulphate	12c	*Oenthe crocate*
	• Luteolin 4'-sulphate	12d	*Ducus carota*



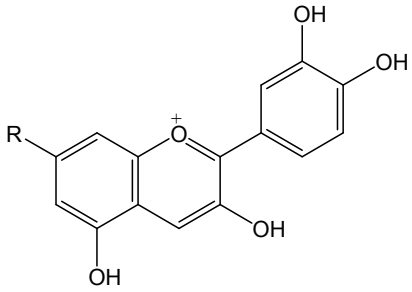
	R
A	OH
b	H
c	OCH_3

1



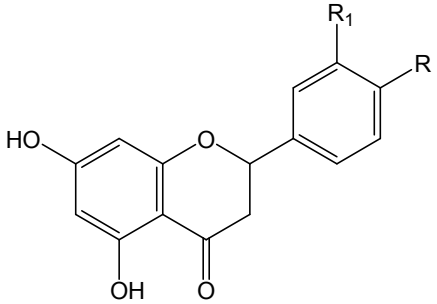
	R_1	R_2
A	OH	OH
b	OH	H
c	OH	OCH_3
d	OCH_3	OH
e	H	OCH_3

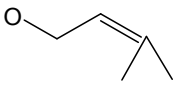
2



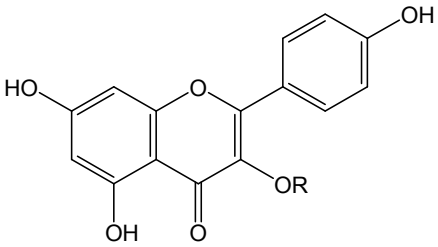
	R
A	OH

3



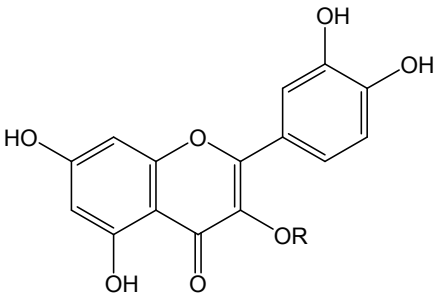
	R_1	R
a	OH	OCH_3
b	H	

4



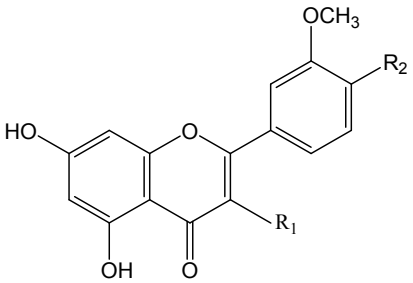
5

	R
a	Glu
b	Rha-O-Glu
c	Glu
d	Ara
e	Glu-O-Glu



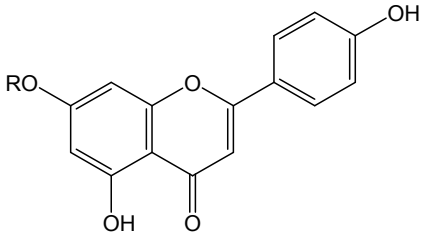
6

	R
a	Glu
b	Rha-O-Glu
c	Glu
d	Ara
e	Gal
f	Rha



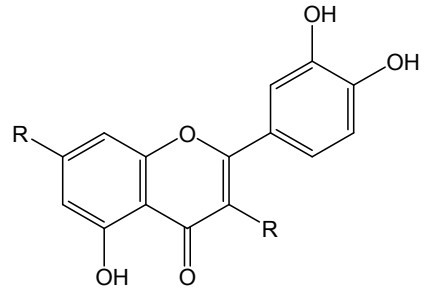
7

	R_1	R_2
a	Rha-O-Glu	OH
b	Glu	Rha



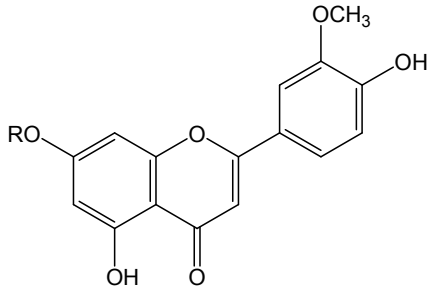
8

	R
a	Glu
b	Api-O-Glu
c	Rha-O-Glu
d	Glu-O-Glu
e	Ara-O-Rha-O- Glu
f	Glc-O-Gluc



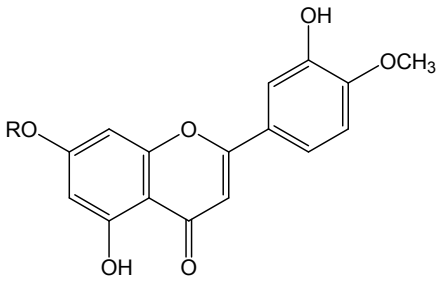
9

	R
a	Glu
b	Api-O-Glu
c	Api-O-Glu
d	Glu-O-Glu
e	Glu-O-Glu-O-Glu



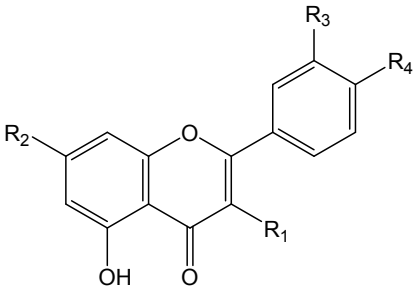
10

	R
a	Glu
b	Glu-O-Glu
c	Api-O-Glu



11

	R
A	Glu-O-Rha



12

	R_1	R_2	R_3	R_4
A	$OSO_3^-K^+$	OH	OCH_3	OH
B	OSO_3^-	OCH_3	OH	OH
C	OSO_3^-	OH	OH	OH
D	H	OH	OH	OSO_3^-

ى ى ـــً - 15- فلاف ئ ئيذاكچبئخ أخيمية

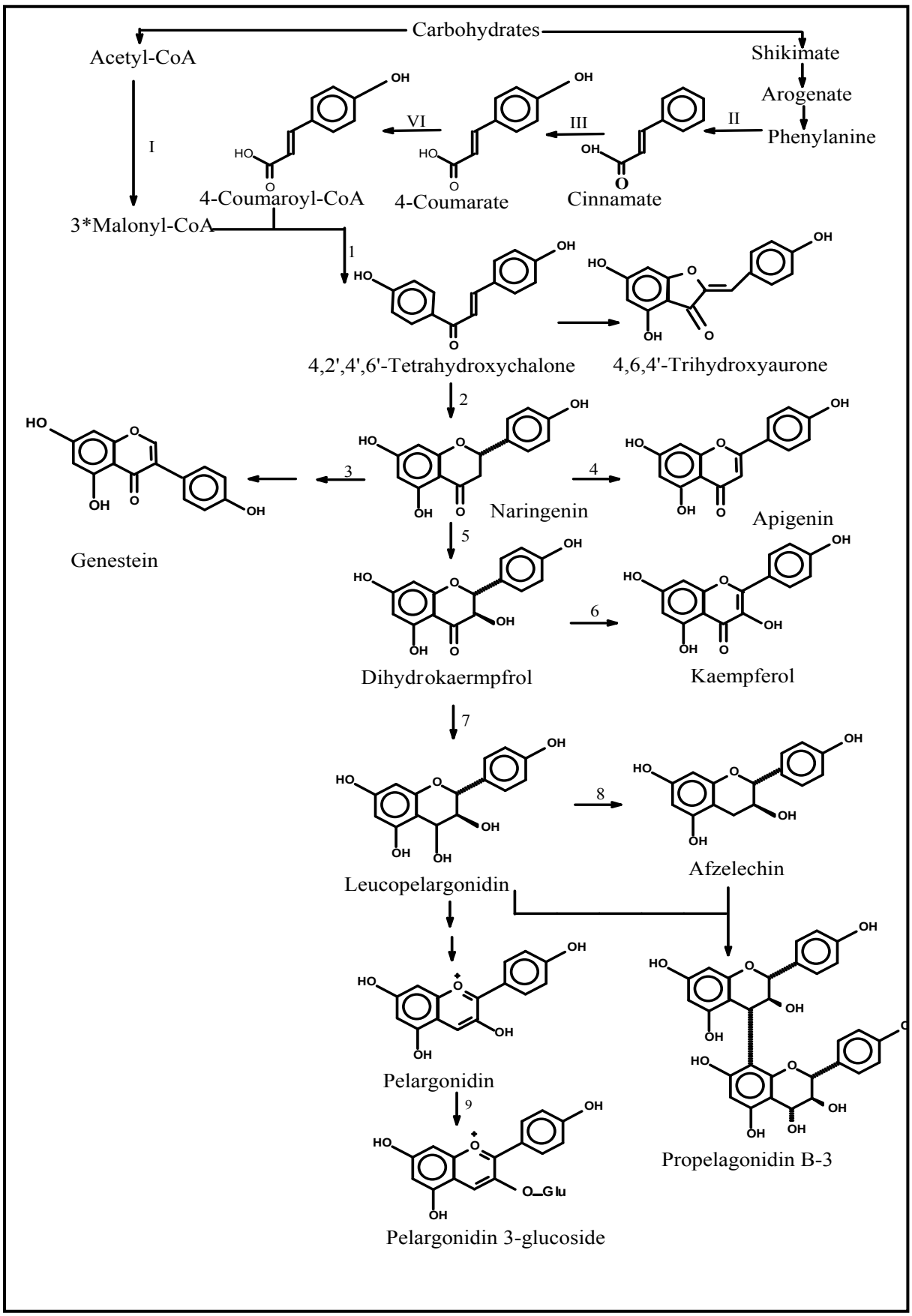
- **المسطح الخارجي للغشاء الهيولي الذاتي:**

أما الجزء الذي يقع في الهيولى فيحتوي على أنزيمات تركيب الفلافونيدات وهي: الخلاصة الشكيمية.

فيتم تحويل A الزائد عن حاجة الخلية إلى malonoyl CoA بواسطة أنزيم acetyl-CoA carboxylase الذي يحول الـ *p*-coumaroyl Co A إلى مركب B الذي يحتوي على سلسلة من ثلاث ذرات كربون C_3- بالإضافة إلى حلقة C_6 عن طريق تكاثف الأنزيمات المتعددة الوظائف. وتتشكل الفلافونيدات بعد ذلك بواسطة أنزيمات مختلفة، يزداد تشكيل الفلافونيدات بعد التعرض للأشعة فوق البنفسجية. وتتضمن الأنزيمات المتعددة الوظائف الـ 4-كومارات-كوا ليغاز والـ 4-كالكون سينثاز فقط بينما يمثل الـ 4-كالكون ايزوميراز والـ 4-كالكون ريدكتاز [54].

جدول 4- الأنزيمات المتعددة الوظائف في الاصطناع الحيوي

اسم الأنزيم	رقم الأنزيم
Acetyl-CoA carboxylase	I
Phenylalanine ammonia-lyase	II
Cinamate 4-hydroxylase	III
4-Coumarate-CoA liase	IV
Chalcone synthase	1
Chalcone Isomerase	2
3-hydroxy isoflavone synthase	3
Flavone synthase	4
(2S)-Flavone-3-hydroxylase	5
Flavonol synthase	6
Dihydroflavonol 4-reductase	7
Flavan-3,4-Cis-diol 4-reductase	8
Anthocyanidin flavonol 3-O-glucosyltransferase	9



ىئ-16- غبر الاصطبع أتيد ٭للفلاف ئ ٹيذا د

- **ألهمية بعض الفلافونويدات في العلاج التقليدي:**

لاحظ الكثير من الباحثين وجود علاقة بين الاستخدام التقليدي لبعض النباتات الغنية بالفلافونويدات وبين فعاليتها العلاجية. فمثلاً يستخدم مستخلص قشور الحمضيات الغني بالفلافونويد hesperidin لعلاج الأوعية الدموية الشعرية الهشة [55].

تتميز الفلافونويدات بخصائص كيميائية تجعلها مؤهلة لأن تكون مضادات أكسدة فعالة؛ حيث تحتوي على مجموعة هيدروكسيل حرة في موقعين على الأقل في الحلقة B، وتتميز بوجود رابطة مزدوجة بين الكربون 2 والكربون 3 في الحلقة C، بالإضافة إلى مجموعة كيتو في الموقع 4 في الحلقة C، وتتميز بوجود مجموعة هيدروكسيل في الموقع 3، وبوجود رابطة مزدوجة بين الكربون 2 والكربون 3 في الحلقة C، بالإضافة إلى مجموعة كيتو في الموقع 4 في الحلقة C [56-57].

تتميز الفلافونويدات بقدرتها على الارتباط مع الأيونات المعدنية سواء كانت في الحلقة A، B، أو C، وتتميز بقدرتها على تثبيط الأنزيمات المحللة للدهون والبروتينات، وتتميز بقدرتها على تثبيط نمو الخلايا السرطانية [58].

تتميز الفلافونويدات بقدرتها على تثبيط الإنزيمات المحللة للدهون والبروتينات، وتتميز بقدرتها على تثبيط نمو الخلايا السرطانية [59-60].

تتميز الفلافونويدات بقدرتها على تثبيط الإنزيمات المحللة للدهون والبروتينات، وتتميز بقدرتها على تثبيط نمو الخلايا السرطانية [61-62].

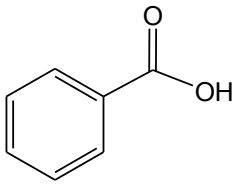
تتميز الفلافونويدات بقدرتها على تثبيط الإنزيمات المحللة للدهون والبروتينات، وتتميز بقدرتها على تثبيط نمو الخلايا السرطانية [63].

I- 4- 3- أهم مضادات الفلافونويدات :

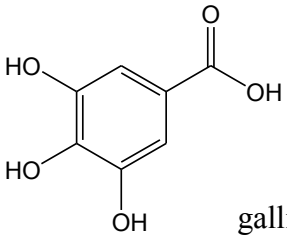
تتميز الفلافونويدات بقدرتها على تثبيط الإنزيمات المحللة للدهون والبروتينات، وتتميز بقدرتها على تثبيط نمو الخلايا السرطانية [64].

- **أحماض فينولية بسيطة ومشتقاتها:**

تتواجد الأحماض الفينولية البسيطة عادة على شكل مركبات C_6-C_1 وتختلف عن بعضها البعض بعدد ومواقع مجموعات الهيدروكسيل على حلقة البنزين. انظر الشكل -17-.



Benzoic acid



gallic acid

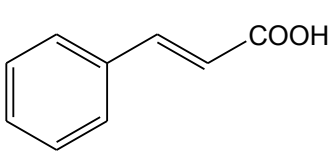
الشكل -17-

- **أحماض فينولية مشتقات حمض السينامك:**

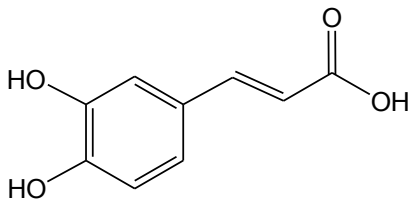
تتواجد هياكل الأحماض الفينولية C_6-C_3 عادة على شكل مشتقات حمض السينامك وحمض الكافيروليك وحمض الفيروليك وحمض السينابيك وحمض الكافيك وحمض الفيروليك وحمض السينابيك مع الأحماض العضوية (حمض الشيكميك وحمض الكينيك) وتتواجد أيضا الأحماض الفينولية على شكل مركبات الإستر مع السكريات وتعرف باسم الجليكوسيدات الفينولية [65].

- **أحماض فينولية مشتقات حمض الهيدروكسي بنزويك:**

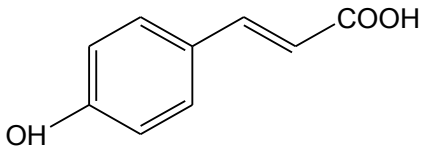
تتواجد الأحماض الفينولية المشتقة من حمض الهيدروكسي بنزويك بكثرة في الأطعمة النباتية ؛ وتتواجد بشكل أساسي على شكل مركبات الإستر والجليكوسيدات [66 -67] انظر الشكل -18- .



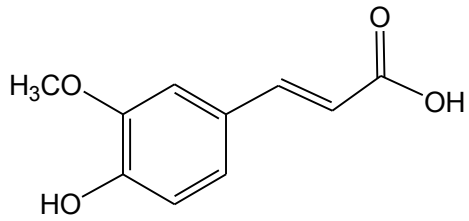
Cinnamic acid



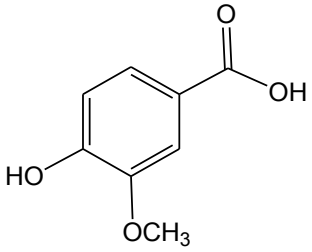
Caffeic acid



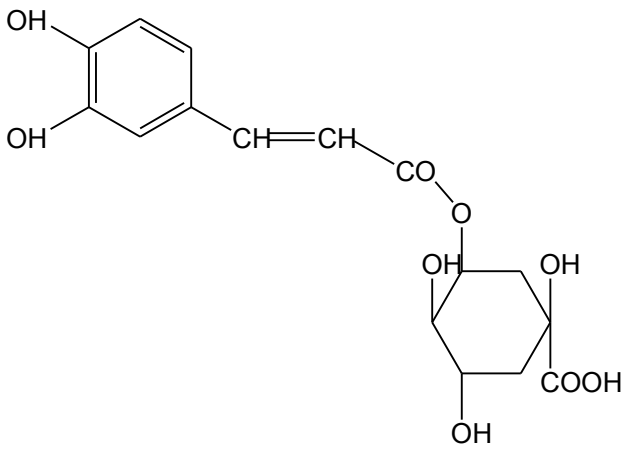
P-Coumaric



Ferulic acid



Vanilic acid

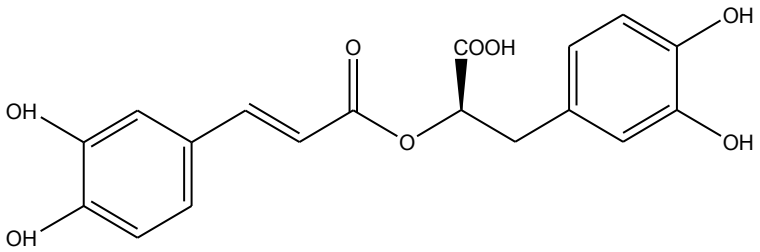


Chlorogenic acid

ئ ى ـــ ً - 18- ا ئ ّ ب ل ك ف ي ء و ل ي ة ث ض ّ خ ُ إ ك ّ ب خ ئ ي ة

◆ **ف ـ و ئ ـ ذ و أ ه ي ت ا أ ل ح م ـ ا ض ف ي ئ ي ت:**

ر ت م ي ز ا ء ئ ّ ب ك ُ ف ي ء و ل ي ة ث ف ع ا ل ي ة ث ي و ل و ج ي ة م ـ ّ أ ُ ف ك ب ُ ي ة أ ن ب د ح ج ُ ئ ي ت ي ر ي ا ؛ ئ ي ش ّ ع ذ ب ث ٤ خ - ئ ّ ل ُ ش ّ ص ب س ي ه Rosmaric acid ئ ى ً - 19- ف ـ ك ب ُ ي ة م ض ا د ح ج ُ ئ ي ت ي ر ي ا ك ِ ش ح [68]. و ّ ب ك ِ ن ث ل ا ء ئ ّ ب ك ُ ف ي ء و ل ي ة ِ ش ح ب د ِ ن ح ٌ و غ ٌ ح ِ ن ح غ ٌ ِ ش ب ْ ه [69].

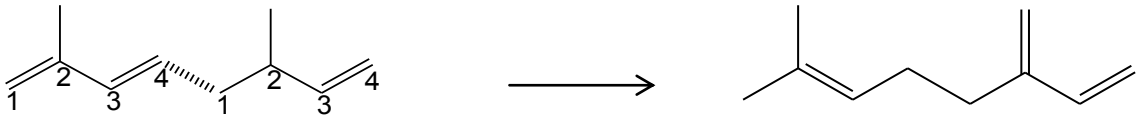


ئ ى ـــ ً -19-

كـ ذب نوأوغذ ىّ ل أغيبيب ه ف ا مغ أسص ُغ غخأغبخية "يك ° ىقة لاكو ٌع نزع
عضب أبء، يؤدي ىؤى ٍين أىٍبسيب ¯ا ُز ّيخجر فيسيول ٌعيا من أنشطأفيب لا دف ¯ا ٌغ إ ّي
كـ ُبيط نمأىيبيب د ألية أز ر رشٍبجٌب د.

I- 4- 4 انتوبيىاث :

يذسطرى ئع أزشٍيب دكذح شرٍب د ويميائيةزشٍبكبدة فيمٍينها ثخا ىكيخض:
العطرية ¯أخاصية أعلاجيةصاج ذأكبٌ **"Ruzika"** عخ 1953 َ أ أثخ ا٤ عب عية ا ٌىونة ٤ ً
ىگ رشٍيب ¯ ٍ ىذح الايزٍشين (C5H8) Isoprene أ ٍضيج من ىٍنين مٍب أ ٍطٍرشزى ً
خزف أياكلأزشٍينية ٍزٍىبس أط –ريً)Head - Tail(وّب ٍ ٌمكفضٍبي الآر:



Myrcene

-20 - ىى– ً

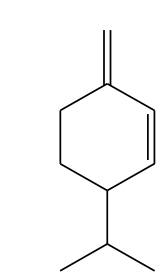
رمغ أزشٍيب د كـ ُىغت ىذا د الأيزٍشين أذاخ ٍ رىيً أشوت وّب ٍ ٌمكف
أغذ ي -5- أ ُ أ ٍ]70-71[.

عذي-5أىغب أزشٍيب د

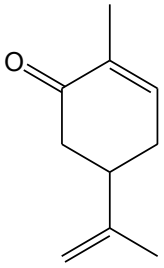
ووع أىتربي ـه	عذد رراث أىٍىب ـون	عذد وح ـذاث الأيسوريه
Merotertpenoids	C_5	1
Monoterpenoids	C_{10}	2
Sesquiterpenoids	C_{15}	3
Diterpenoids	C_{20}	4
Sesterpenoids	C_{25}	5
Triterpenoids	C_{30}	6
Carotenoïds	C_{40}	8
Natural rubber ¯ أ ُ ىزٍ ىبٍ أىٍ ا ٌطبه أطبيعي	Polymer	n>8

تِين أشجار الزنزلخت الزيتية في بعض المناطق الجبلية من اليمن ما يلي :-21

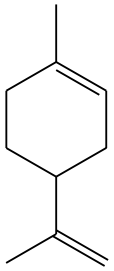
- **مشتقات التربينات الأحادية]72[:**



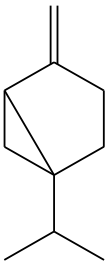
β-phellandrene



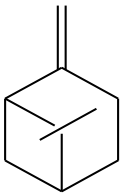
Carvone



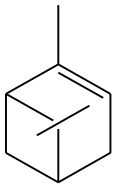
Limonene



Sabinene

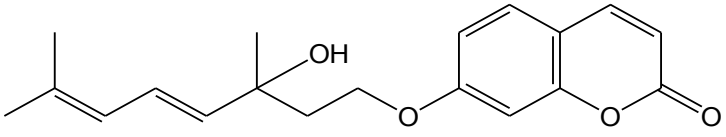


β-pinene

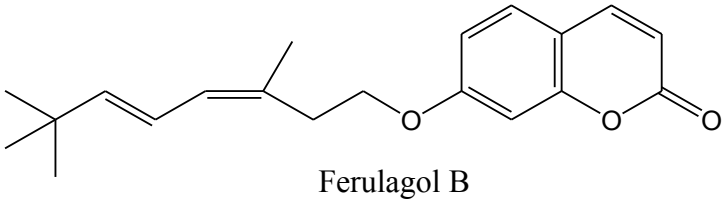


α-pinene

- **مشتقات التربينويدات الكومارينية]73[:**

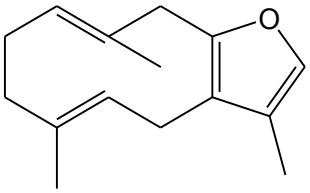


Ferulagol A

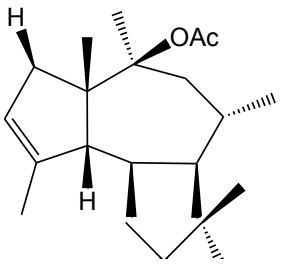


Ferulagol B

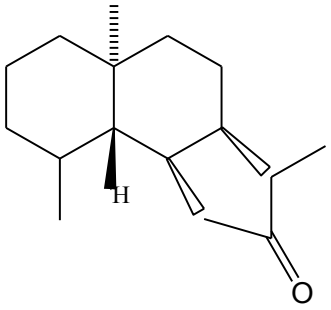
- جرمكرانوليد (فيوروديين)]74[:



Germacranolide(furodiene)

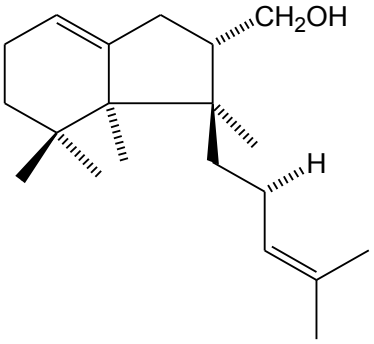


Guaianolide(slovanolide)

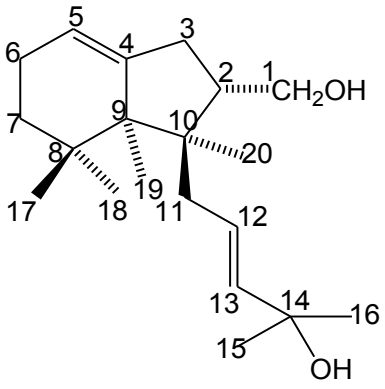


Eudesmanolide (5βH, 6αH, 7αH, 10αMe, endesman-6, 12-olide)

- جرمانشينات]75[:

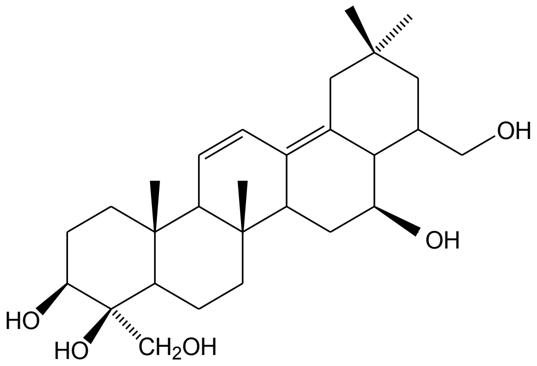


Anisotomen-1-ol

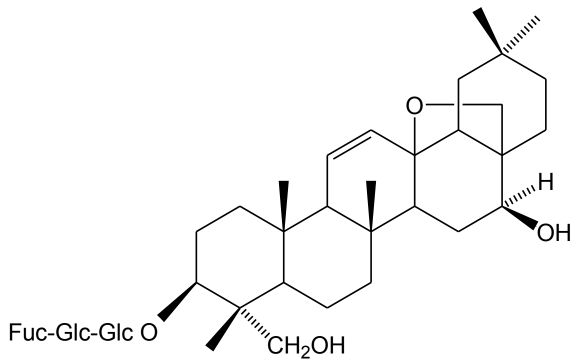


13, 14-dihydrro anisotom-12E-ene-1, 14-diol

- جرمانوليدات]76[:



Saikosapogenin



Buddlejasaponin IV

-21-ىًَ

◆ انسيوثانعطريةالأساسية (:

رئق ˆ ˜طسي ˆ دكيلطشية على شجبه كطشيضيتيةموضح ˜ب خقبئ ـ علاجية رّيلية زكيذح ٌرغزخ كبدخبؤقطير.

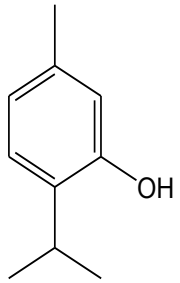
رغزخدَف فبكخ ْكطلوضيذ ياسمي (Jasmain oil) ضي ذ ْسد (Rose oil) رّذخ ًَف غزئشا د ًتجميل وفي مواد رنظيفوضيخب دّحض أً (Lavender) ْلاّمبفخ ئًأ ˆ ˜بفئذ هبية وعلاجية؛ ووش ِبضي ذ ئشًاىبٌخ ط (Eucalyptus) يستخدمفكلاج الأشا ك ْقذسيبضي ذ كيجع ضي ذ ْينس ˆ يضاف وٍّب ثّكي ل أد ّية الأطفال لاكغبثتيئئخ ّهكيُم جّيّ. زا و يسو كيصّي ذاّمشنف ً (Eugenol) وّغئ ٌٍلام الأسب طّنخ.

كيظ ˜طسي ˆ د ٤عاسية تجسبح كّدًا عبئ حطبشيح ؛ لارز ˆ ةف ًٍب ء رّز ˆ ةف ٍ يجي د ٍكيهو يضى ً: ًئشفشسيطٌاّلينول والايثر ˆز ّه يطلكيها اع ˜طسي ˆ د الايثرية.

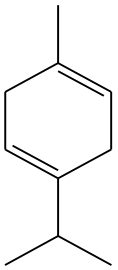
ِى تاتها لا تحمل فعضئيب رتبِاد جلسيرنية أو دهنية ثبتاتالي لارزق جؤ ˜ رّزهبف ع كّ حيعتها وٍب ˜ زًٌٍ زّكي ف ˜ى ئًا كشم ذ ًٍن ˆ ء اًجبٍقضخإنهارزجٌ رّئ ي ئ سرنا غب د]64[.

رئزلكيبئخ ًخيميةثفش ًب كّ نسبة كيحح وجلية م ˜طسي ˆ د ˆ كّ رِغ: ٤ًعضاء ًاًئية ِب خبفخ، زلساغ ئ ˜ع ًدل ًِإ صيتية داخل الأضلاعكلبذ ية ˜جرب د ًكيبئخ]77[.

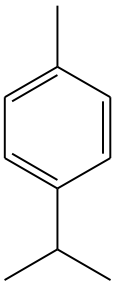
نشير هب ئ ًأ ًزشبيب د)ع ًاء الأحادية أو ًٍ قف ثلاية(ٍ ًَِ ى ًتد ٤عبعيةضي ˆ د العطرية يّثي ˜ز ًشجب د ًزِر ُفق يِب ًكيبئخ ًخيمية ˆ ًزِ ˜ب فعاليةثيولوجية زنوشجكي لِبى ً -22-]78-79[.



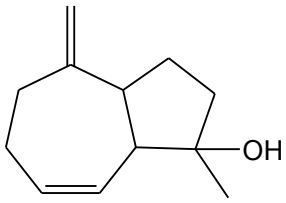
Thymol



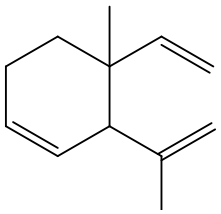
ɤ-Terpinene



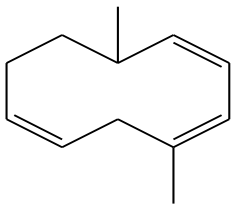
p-Cymene



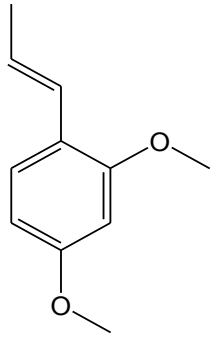
Dictamnol



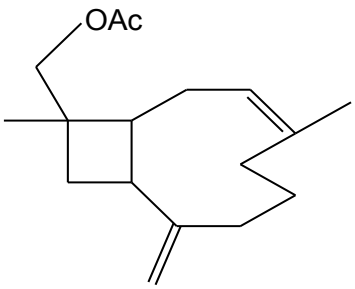
Geijerene



Pregeijerene



(E) – Isoosmorhizole



12-Hydroxy-β-cergophell-eneacetate.

I- 4- 5انقوويــذاث:

ركنزخ جاربب دطرهرية أقنس ئرئيسي لإستخلا ث أم ئذا د، إلا أنه ف أ ل ذ اتبشركضري لخريش ز أشجاب د ق بس زخ ض: أتشا د اى بئب د أليقة جاربب د أذنيا.رزش ز أشجاب دف لخريش أفنزئل والعائلا د جابوية ؛ى أئشنزئعبب أ: أفصيلة أفيه أفصيلة أخشابية Apocynaceae أفصيلة جاربنجانية Solanaceae أفصيلة Papaveraceae ثبم٦ خف

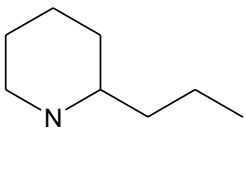
ئ راعذب ف ق ئ أخش ى ث يا د قليلة كما ه ا ب ي ف ا فصيلة اخيمية ل ر ت ش ث ب م ئ ذا د ل ي ب ذ ن ي ه]67[.

يعرف ب س ي خ ز ا ب ف ا م ئ ذات واستخلاصها من ل ب د ئ أ خ ش ا م ش ب غ ك ت ش؛ ئ ش رف ا ك ب ا ي م ي ا ئ "Dersone" ع خ 1803 ئ ك ض ي ل ئ ذ و ا م ب ح ب ذ ل ت خ ب ك *Papaver somniferum* ن ع ب ش ك ذ ا ك ب ا ٤١ ب ي "Sertürner" ع خ 1805 ك ض ي ز ا ب د ح ك ر ف ها على أنها Morphine ا و ز ت ف اخ ا ث ٤١ ع ب ع ية ب ر ت ا ت بعد ها ا ل ا ك ف ب د ف ز ا ا ذا ا ت ع ب ر ت ا ت ا ل ف ر ن س ي ب "Pelletier" و "Caventou" ع إ د 1817 ئ 1820 ر ى العالمان ف ي م ا ث ي ع ؛ ئ ا ك ذ ي ذ ا م ئ ذا د ر ا د أ ه م ية ص ي د ل ا ن ية مثل: Strychnine, Emetine, Caffeine, Quinine.....]81[.

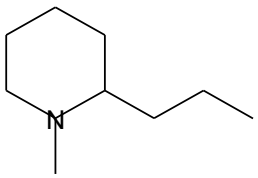
أ ب و خ ل ئ ذ Alkali) ب ي ه ا م ك ذ ف م ذ أ د خ ذ ش ف ا ك ب ا "Meissner" ع خ 1816 ر ط ك ئ ع ي ع ا ش ب د ا ك ن ئ ة م ع د ح ا ز ش و ي ل ب ع د ية) ا ب ف ف ب د ل ئ ة (ر ت ك ق ش ا ر ا ش ع ي ن ك ع ن ص ر أ ع ب ع ب م ف خ ئ ك ب ف ش ا ل ش ث ا ي ا ن ا ٤١ و غ ي ن]82[.

- **ق و ي ذ ا ث ا ع ه ل ن خ ي م ي ت:**

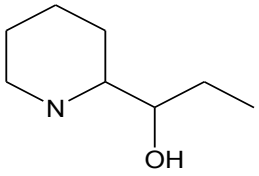
ت ي ن ل ب د ا ه ر س م ي ت ب د ا ش ى ت ب د *Conium maculatum* ا ز ي ز ا ك ل ب ئ خ ا خ ي م ية، ي ح ث ك ل ا م ئ ذا د ل ي ب ذ ن ي ه مثل: coniceine, pseudohydrine, conhydrine, methylconiine, N- coniine ل ئ ذا د ئ ذ ح ا ع ي ى - 23-]83[.



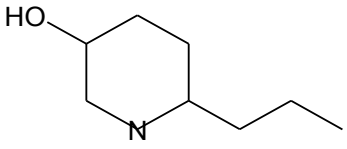
Conine



N-methylconiine



Conihydrine



Pseudoconihydrine

ئ ى - 23- ل ا د ا ت ا ا *Conium maculatum*

◆ فـوائـد استعمال القلويدات:

كثير من ألقلويدات تستعمل في الطب كأدوية نظرا لفعاليتها وتأثيرها الفيزيولوجي على الإنسان Assymetric

ث ب غ خ د عذب عذ يحميها من الحشرات الحيوانات ش ق ش ب ف ش آ ز
ب ع ب ف نموه خ ب ف خ ك ش ز ش عين ئ م ب ف خ ئ أنها تشك ظ ب د ٤١ ي ل
ب ش. ا ب ث ب غ خ للإنسان ش:

- ِ غ ئ خ ٌ ض ً Morphine ٌ Hyoscin ٌ ى ت ز ا ب أخ ز د ث غ ك ب د ش ح
  ر إد ٌ ئ ٦١ د ب ْ.
- ْ ع ك خ ٌ ح ب د كلئية مثل Theophylline.
- مرخية للعضلات د ض Tubocurarine.
- ف س ك خ ٌ ن غ ض ً Ephedrine ٌ خ ب ف ن خ ٌ ض Reserpine.
- ْ ع ك خ ٌ ت ك خ ك ب ي ن ض ى Atropine ً ِ ن يقة ٌ ض ً Pilocarpic.
- ِ ن ب د ح للخلايا ا غ ش ه ب ن ي ض ى ً ل ِ ي ذ ا د Vinca.
- ِ ك ب غ خ ي ش ك الملاريا ض ى ً ل ِ ي ذ ا د Quinine.

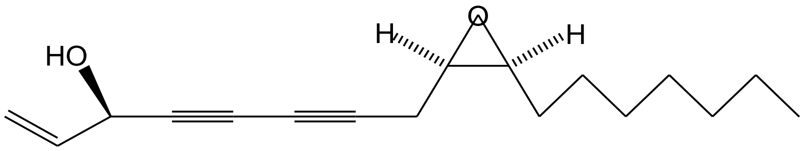
ز ا ي ض ف ا ي ك ر ي ِ ا غ ت ص ا ك ق ج ش و ض Nicotine ك ر ن ك ب ه ي ه بكميات قليلة ولكن يصبح
ا غ ك ب در إد ٌ ئ ِ ئ ً ك ق ج ٌ ٌ ع ب . ر ش ا ك غ ش ك خ م ل ب و خ ب ث ين 40 ئ 60mg]84[.

I- 4- 6 - مركبات الستيرويدات :

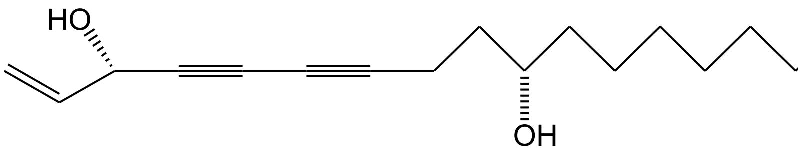
ا ش ج ب د ٦١ غ ي ل ي ج ز ك ي ذ ح senelytecaylop ض ب ي ك ز نوراظ ٤١ ي ض ل ب ذ ا ف ك ي ب ٌ خ ا ي غ ي
ش غ ب فيه ب ٌ غ ج خ ٌ ظ ب ا غ زائ للإنسان ز ه ٌ خ ا ف ب ا ٌ غية. ٌ ش و ج ب د ي س و ش ئية
ر ى ٌ رابطة ثلاثية ك ز ا ل ث ي ن و س ر و ش ٌ ٌ و ع ك خ ٌ ظيفية]85[.

ك ض ي ط ش 1400 ش وت اعيتليني أكثرها فعالية ٌ ع ذ ف ج ز ي ب ا ك ي ب ئ خ ا خيمية، ٌ ا ز ك ي ب د ح ب
ر ى ٌ حية أزذا ٌ خ وثيرا وأغزية ض ٌ ض س ٌ ل ش ف ظ ..... غيرها .

ٌ ذ ج ك ل ِ ٌ ز ا ش ج ب د فعاليةف ِ ئ ب ية ا ٌ غ ذ ا ئ غ ب ط، ل ذ أظ ن ج ك ل ٤١ خ ش خ ا ئ
سمية ضذ الخلايا ا غ ش ه ب ن ي ض ى ً ش و ج : Panaxydol ٌ Panaxydiol ئ ى ً -24-]86[.



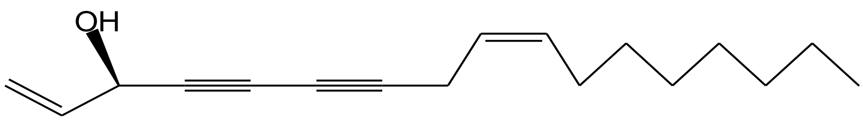
Panaxydol



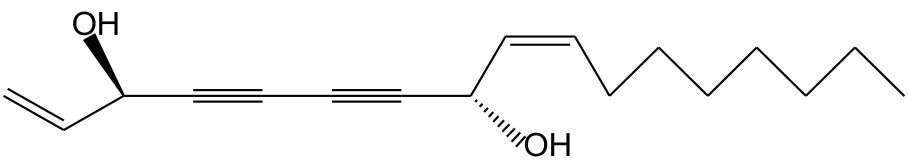
Panaxydiol

-24 - ئىً

يغخِّض وًّ ٱشوت loniraclaf ٰٱشوت loidniraclaf ئىً-25- ِ ٱشجوب د ٱ ّخ ئىِ رُ
رىٰفيكبـ ٌيتها ٌّجيولـ ٔعية كمضاخٌّغطشيا د ، ِنـبـدح ٌّيىغاسيةقب ٦مفبخ ئىٌّٱلس رـب كٌّطِّبيط نمو
الخلايآ ٌّغشهبنية ٍّ ٌّ مٌّ ّ]87[.



Flacarinol



Flacarindiol

-25- ئىً

الفصـــل الثانـي:

المسح الفيتوكيميائي للنباتات المدروسة

خطة العمل:

يقيم بمخبر حماية النباتات بقسم علوم الطبيعة والحياة بكلية العلوم بتونس شراكة مع فرقة الاستخلاص انظر.

البنيوث الأول Boiss *Bunium incrassatum* نبات كثير الفشوش يتميز بساق وحيدة من قاعدته متفرعة في أعلاه، أوراقه السفلية مجزأة إلى فصوص خطية، أما العليا فهي مجزأة إلى فصوص خيطية *Bunium*.

البنيوث الحلو و Mill *Foeniculum Vulgare* نبات كثير الفشوش يتميز بساق وحيدة متفرعة في أعلاه، أوراقه السفلية مجزأة إلى فصوص خيطية، أما العليا فهي مجزأة إلى فصوص خيطية أو خطية.

ان جميع أنواع البنيوث التونسية تحتوي على زيوت أساسية ذات خصائص مختلفة حسب النوع النباتي وحسب الأعضاء النباتية المستعملة في التقطير.

II-1 كيمياء الجنس *Bunium*:

من خلال الدراسات السابقة لوحظ أن نبات *Bunium* وجد أنه:

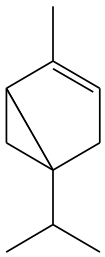
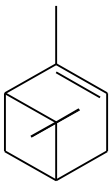
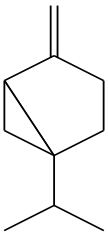
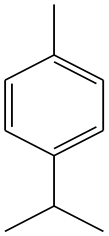
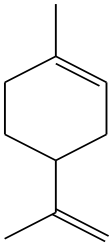
- **مكون التلزيوت الأساسية:**

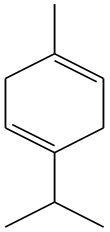
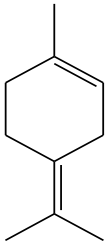
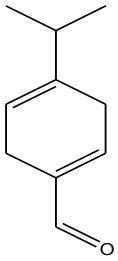
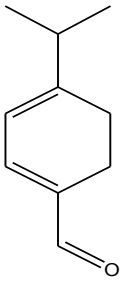
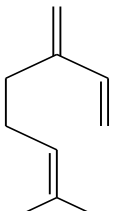
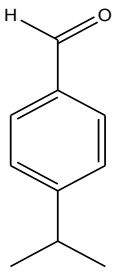
بيجي حيال بكضطشت) ألعيت (انمغخخظه موجبثبجخمـــ ـأنيانيجـظ *Bunium* اخأيكهيحشيبأحبتعغكخشبثبكلكهيمشيلبثفيزتمهت.

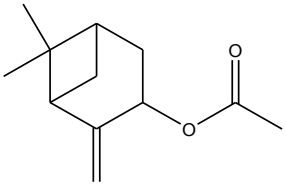
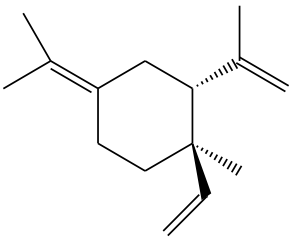
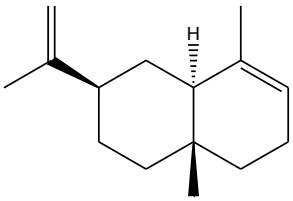
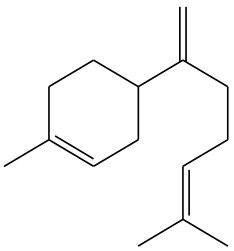
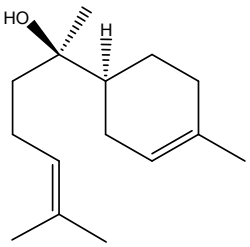
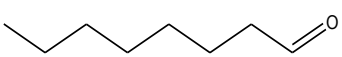
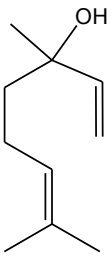
- **ضيسيلويتينلت و كورميتات ومركبات استيرانية:**

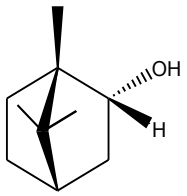
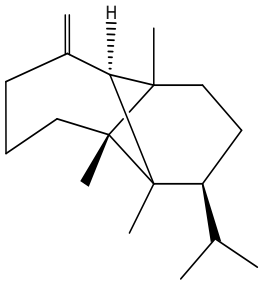
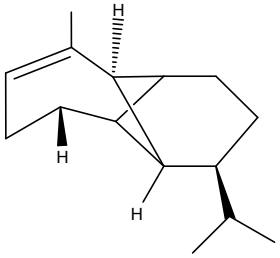
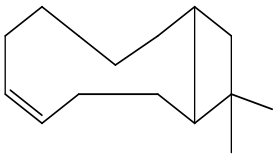
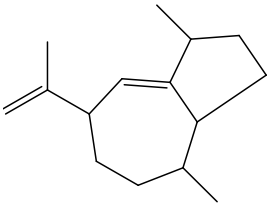
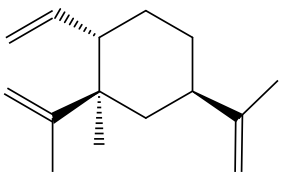
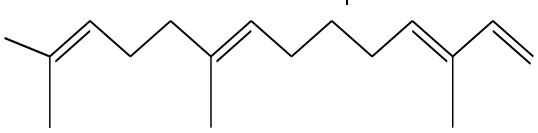
أخضكبجضمدوبثبوجبثجمأنيانيجظ *Bunium* إنيدعتفخكميتبكذكمبثالاستخلاص انقت؛حمانكفيكهيعغكخشبالخوتلكبسبتبلإطاتإنيكضابلبألعخت انغخشتنجلـ 06- ـهخضأضيمكضانفظنتمغلشوعأجيظانمشجغ.

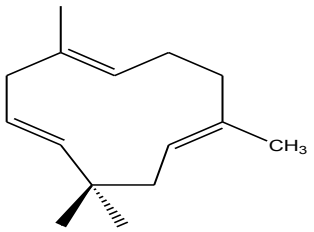
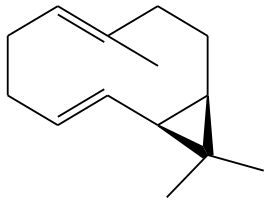
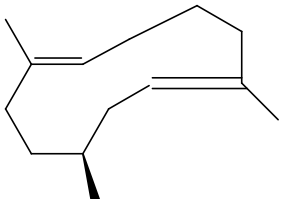
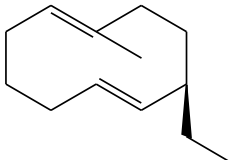
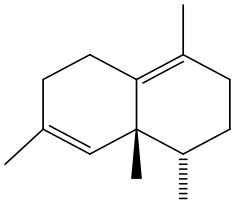
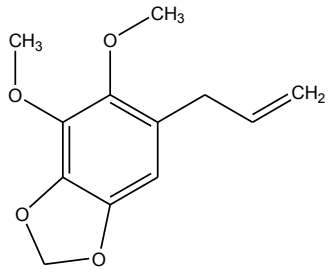
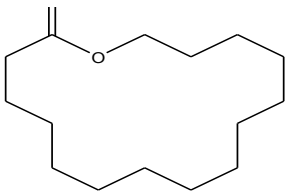
جـذ ل - 06- مغـحبهٍ ُغىافـنَّهجىظ *Bunium*

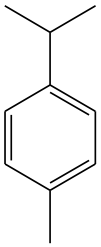
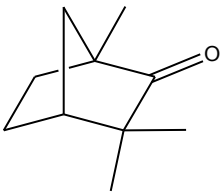
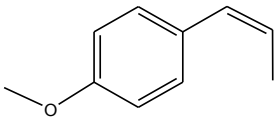
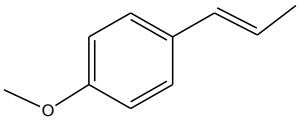
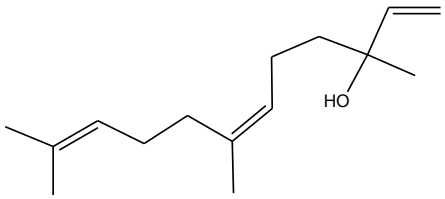
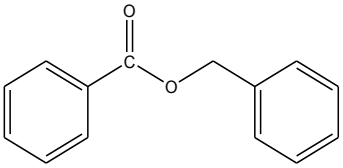
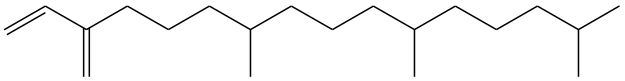
المركب	البنية	المصدر النباتي	المرجع
		Bunium persicum	[88]
α-Thujene			
α-Pinene			
Sabinene			
p-Cymene			
Limonene			

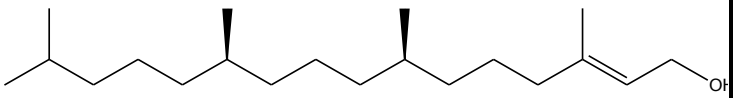
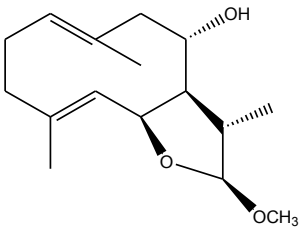
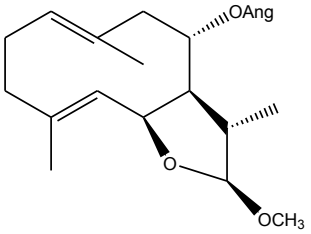
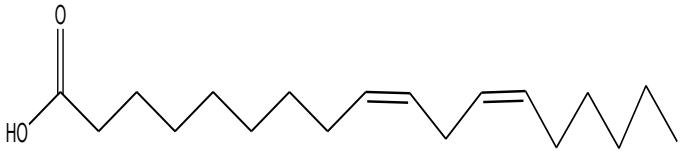
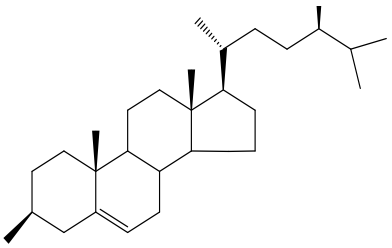
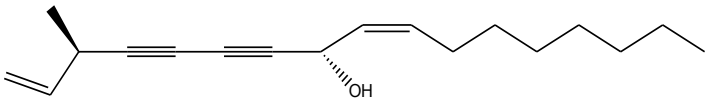
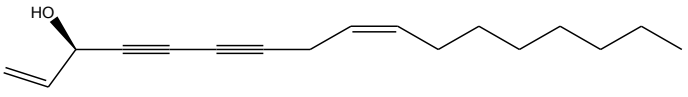
γ-Terpinene			
α -Terpinolene			
p-Mentha-1,4-dien-7-al			
p-Menta-1,3-dien-7-al			
Myrecene		*Bunium persicum*	[89]
Cuminaldehyde			

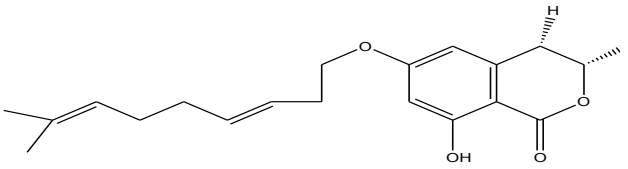
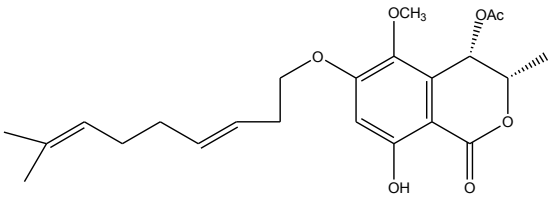
Pinocaroyl acetate			
γ-Elemene			
α-Selinene			
β-Bisabolene			
α-Bisabolol			
n-Octanal		*Bunium elegans*	[90]
Linalool			

Borneol			
β-Copaene			
α-Copaene			
E-Caryophyllene			
γ-Gurjunene			
β-Elemene		*Bunium croides*	[90]
Z- *β*-Farnesene			

α- Humulene			
Bicyclogermacrene			
Germacrene A			
Germacrene D			
δ-Amorphene			
Dillapiole			
Cyclopentadecanolide			

Cymol		*Bunium Luristanim*	[91]
Fenchone			
(*Z*)-Anethole			
(*E*)-Anethole			
(*E*)-Nerolidol			
Hexadecane			
Benzyl benzoate			
Octadecane			
Neophytadiene			

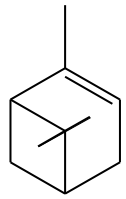
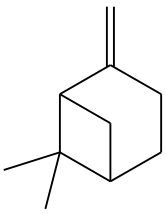
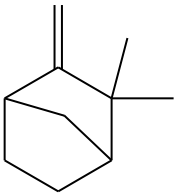
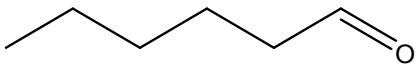
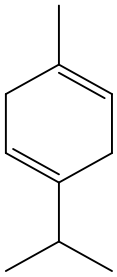
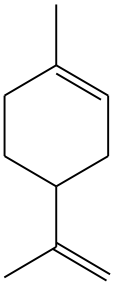
Phytol			
Desacylmethylhallerin		*Bunium paucifolium*	[92]
Methylhallerin			
Linoleic acid			
β-Sitosterol			
Falcarindiol			
Falcarinol			

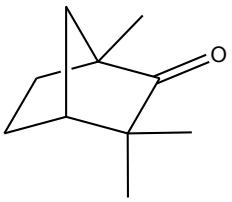
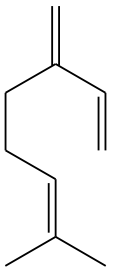
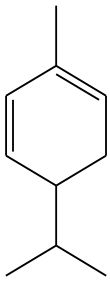
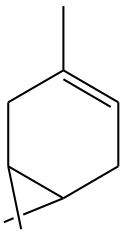
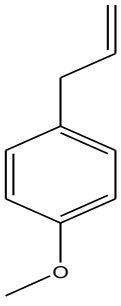
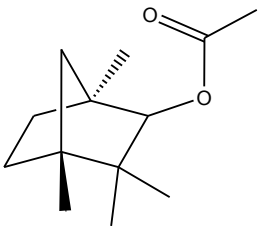
5-Methoxy-6-geranyl oxymellein		*Bunium paucifolium*	[93]
Cis-2-Acetoxy-5-methoxy-6-geranyloxmellein			

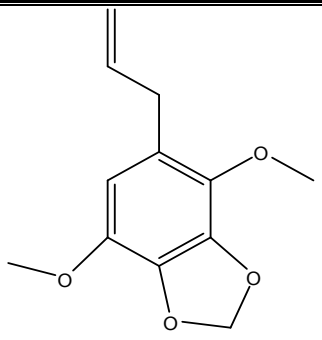
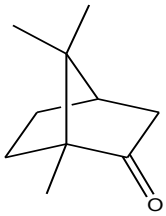
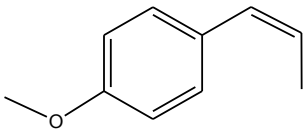
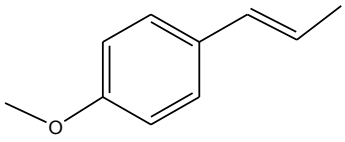
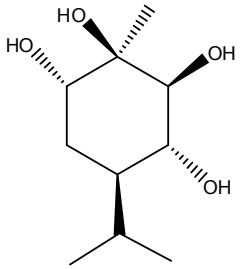
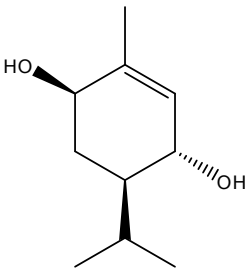
II-2- الكمون البلدي *Foeniculum Vulgare* Mill:

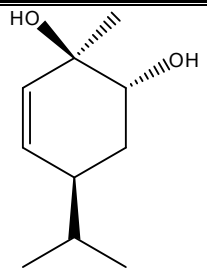
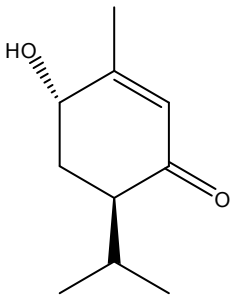
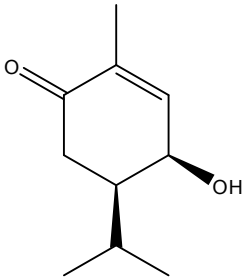
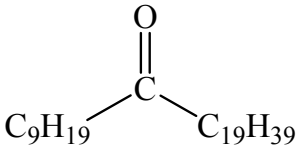
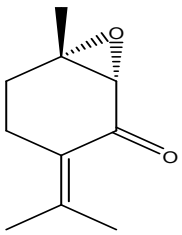
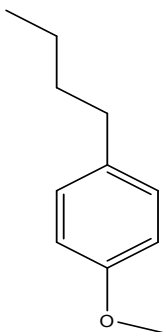
أوجز بحث دراسة بحثية كيميائية نبات *Foeniculum Vulgare* Mill الكمون البلدي لأهميته الغذائية والطبية والعطرية [94].

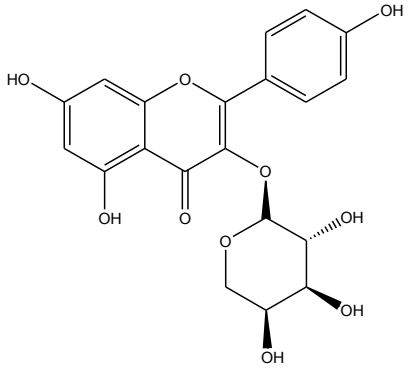
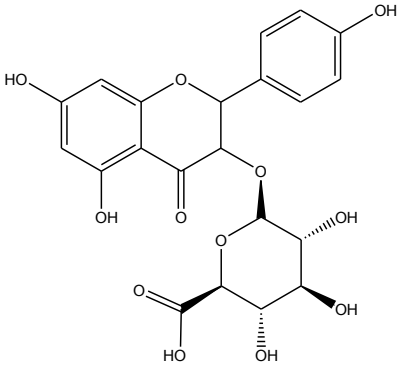
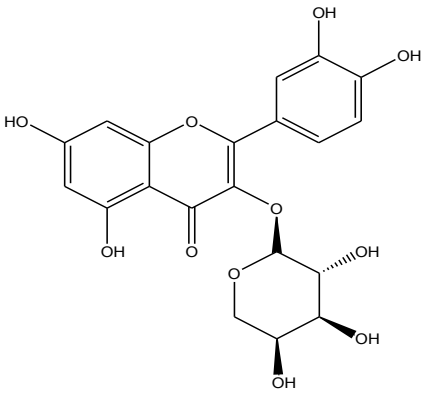
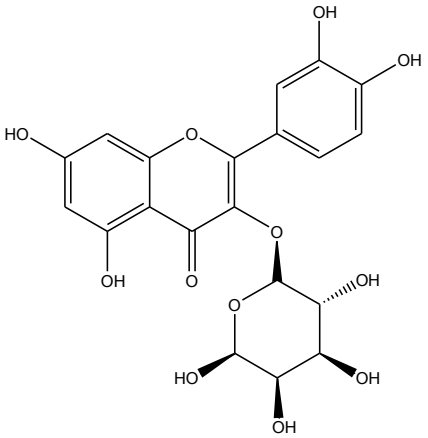
تم فصل المركبات الفينولية من الثمار الناضجة المجففة بالطريقة المعتادة [95]. تم تحضير مستخلص الميثانول الخام عن طريق نقع 1 كجم من المسحوق الناعم في 5 لتر من الميثانول لمدة 7 أيام. تم ترشيح المستخلص وتركيزه تحت ضغط منخفض في مبخر دوار عند 40 درجة مئوية. تم تعليق المستخلص الخام (70 جم) في الماء المقطر (1 لتر) وتم استخلاصه بالتتابع بالهكسان والكلوروفورم والإيثيل أسيتات والبيوتانول المشبع بالماء. تم تركيز كل جزء على حدة تحت ضغط منخفض في مبخر دوار عند 40 درجة مئوية. تم تجفيف الأجزاء المركزة في فرن تحت فراغ عند 40 درجة مئوية.

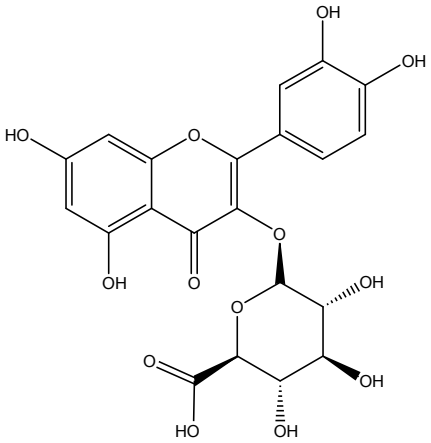
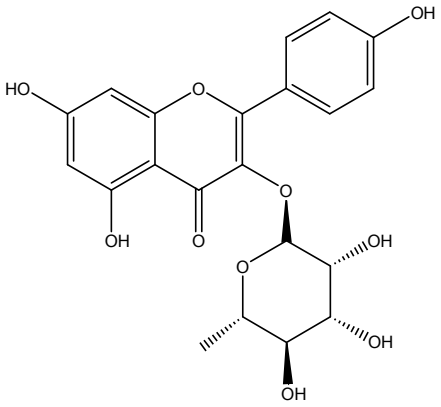
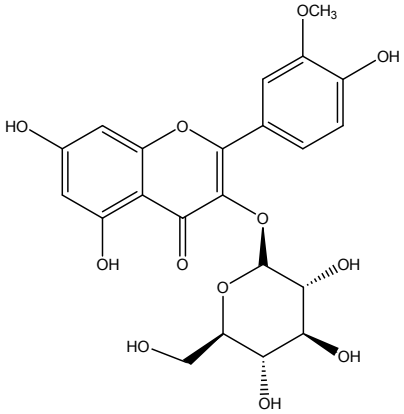
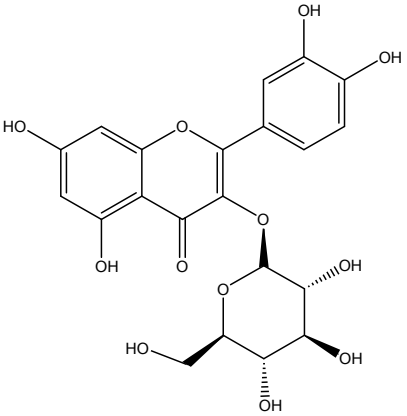
المركب	البنية	المرجع
α-Pinene		[94]
β-Pinene		
Camphene		
Hexanal		
γ-Terpinene		
Limonene		

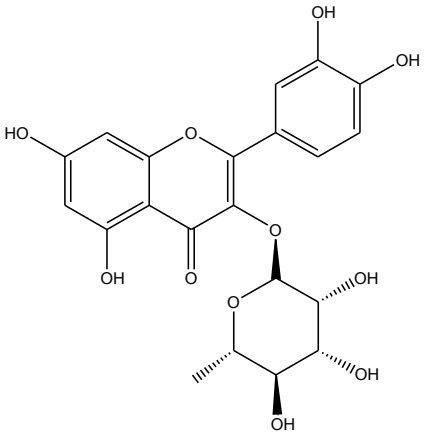
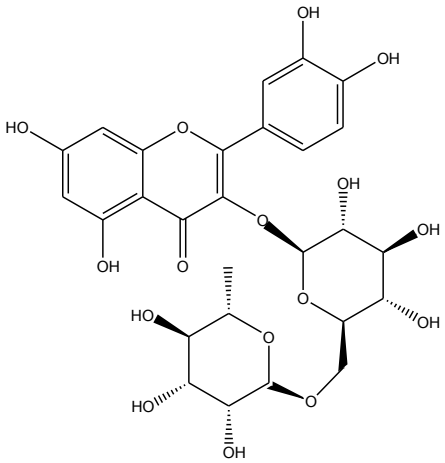
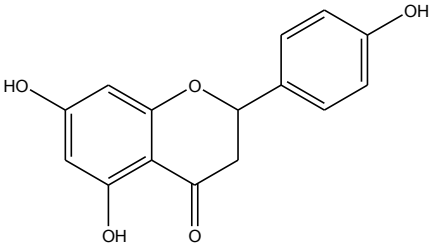
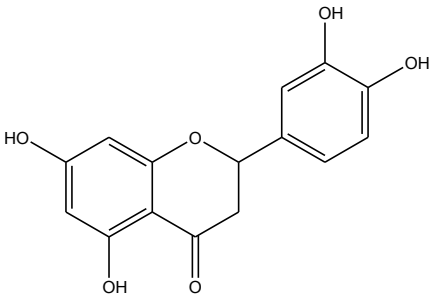
Fenchone		[95]
β-Myrcene		
α-Phellandrene		
Δ^3-Carene		
Estragole		
Fenchyl acetate		

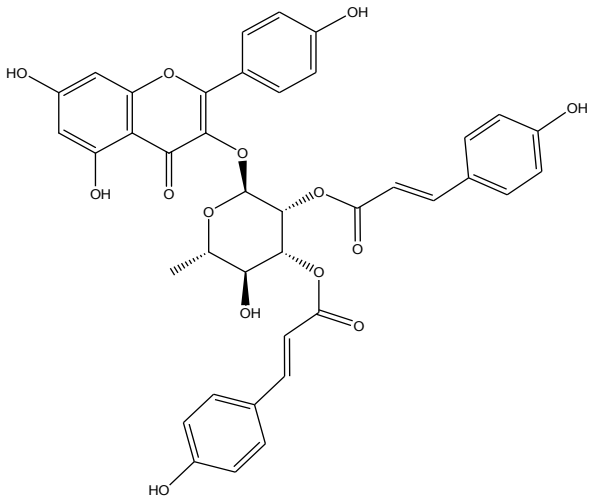
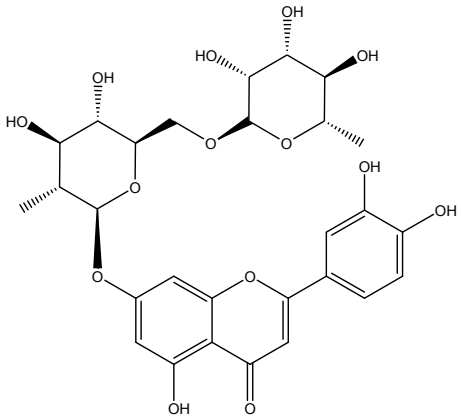
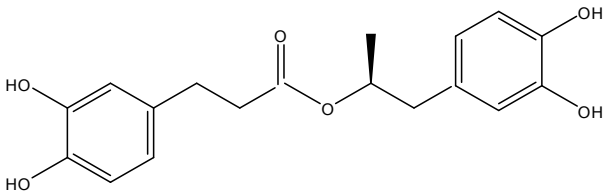
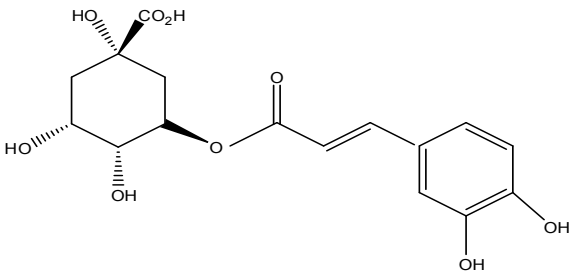
Apiol		[96]
Champhor		
Cis-anethole		
Trans- anethole		
(1*R*,2*S*,3*R*,4*R*,6*S*)-*p*-Menthane-1,2,3,6-tectrol		[97]
(1*R*,4*S*,6*R*)-*p*-Menthane-3,6-diol		

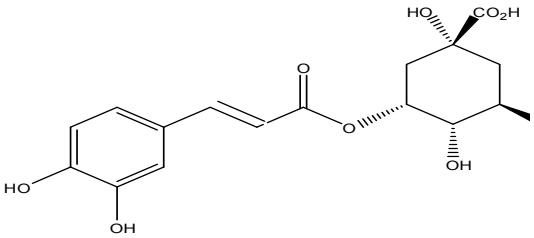
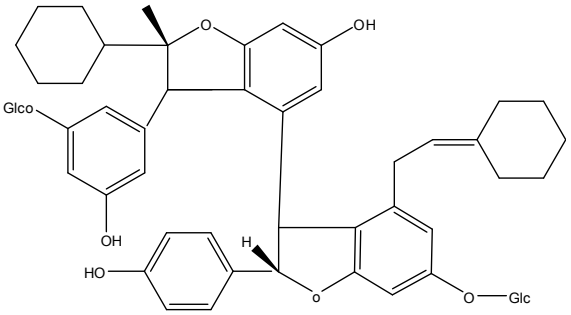
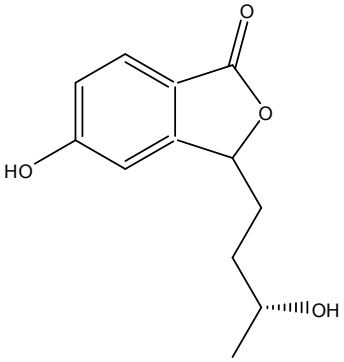
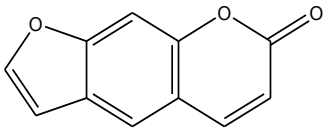
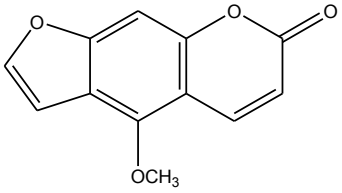
3,4-dihydroxy-*p*-Menth-1-ene		
(4*R*,6*S*)-6-Hydroxypiperitone		
(4*R*,3*R*)-3-Hydroxypiperitone		
10-Nonacosanone		[98]
Rotundifolone		
p-Butylanisole		

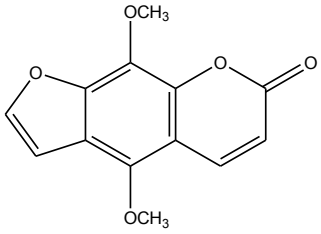
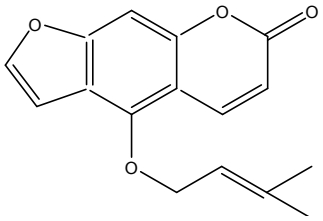
Kaempferol 3-arabinoside		[99]
Kaempferol 3-0-glucuronide		
Quercetin 3-arabinoside (Foeniculin)		
Quercedin 3-0-β-galactoside (Hyperin)		

Quercetin 3-0-β-D-glucuronide (Miquelianin)		[100]
Kaempferol-3-0-α-L-rhamnoside (Afzelin)		
Isorhamnetin 3-0-β-D-glucoside		
Quercetin 3-0-β-glucoside(Isoquercetrin)		

Quercetin 3-0-α-L-rhamnoside(Quercetrin)		[101]
Quercetin 3-0-β-rutinoside (Rutin)		
kaempferol		
Quercetin		

Kaempferol -3-0-α-L-(2”,3”-E-di-p-couumaroyl)-rhamnoside		
Eriodictyol-7-0-rutinoside (Eriocitrin)		
Rosmaric acid		
Chlorogenic acid (5-0-caffeoyl quinic acid)		

Neochlorogenic acid (3-0-cafeoylquinic acid)		
Foeniculocide XI		[102]
(3'R)-5-hydroxy -3-(3'-hydroxybutyl)-isobengofuran-1(3h)-one		[103]
Psoralen		
Bergapten		

Isopimpinellin		
Imperatorin		

الفصـــل الثالث:

الدراسـة النباتية والكيميائيــة

III-1-الدراسة النباتية والكيميائية لنبات *Foeniculum Vulgare* Mill:

III-1-1- المادة النباتية:

تم جمع نبات الشمر (الخضراء) من ولاية ورقلة في أخر ماي 2005. تم التعرف على النبات بمعهد علوم الطبيعة والحياة بجامعة قاصدي مرباح ورقلة تحت الرقم ZA102 (الشكل-1). تم تجفيف النبات في الظل وفي مكان جيد التهوية، ثم طحنت الأوراق والثمار بواسطة مطحنة كهربائية للحصول على مسحوق ناعم، ثم تم تخزينها في أكياس بلاستيكية محكمة الغلق في الظل وفي مكان جيد التهوية، ثم تم وزن الكمية المستعملة (1200g).

III-1-2- وصف النبات:

نبات الشمر عشبي معمر يصل ارتفاعه إلى 2 متر، ساقه مجوفة ومتفرعة، أوراقه مركبة ريشية طويلة، تتكون من 3 إلى 4 أزواج من الوريقات الخيطية الشكل، يبلغ طولها 1-2 سم، وعرضها 1-2 مم، لونها أخضر فاتح، وتحمل على عنق طويل يصل طوله إلى 20-26 سم. النورات خيمية مركبة، تتكون من 6-20 شعاع، يبلغ طول الشعاع الواحد 2-3 سم، وتحمل على عنق طويل يصل طوله إلى 5-7 سم. الثمار بيضاوية الشكل، طولها 5-7 مم، وعرضها 2-3 مم، لونها أخضر مصفر عند النضج، وتحتوي على بذور صغيرة الحجم، لونها بني فاتح، ورائحتها عطرية قوية تشبه رائحة اليانسون بسبب احتوائها على مادة الأنيثول Anethole.

ش-26-

أ- الجزء المستعمل:

الأوراق والثمار والجذور.

ب- التركيب الكيميائي:

يحتوي الشمر على زيت عطري غني بالأنيثول، بالإضافة إلى الفلافونويدات والفينولات، وله خصائص مضادة للأكسدة والالتهاب [5].

ج- الفوائد:

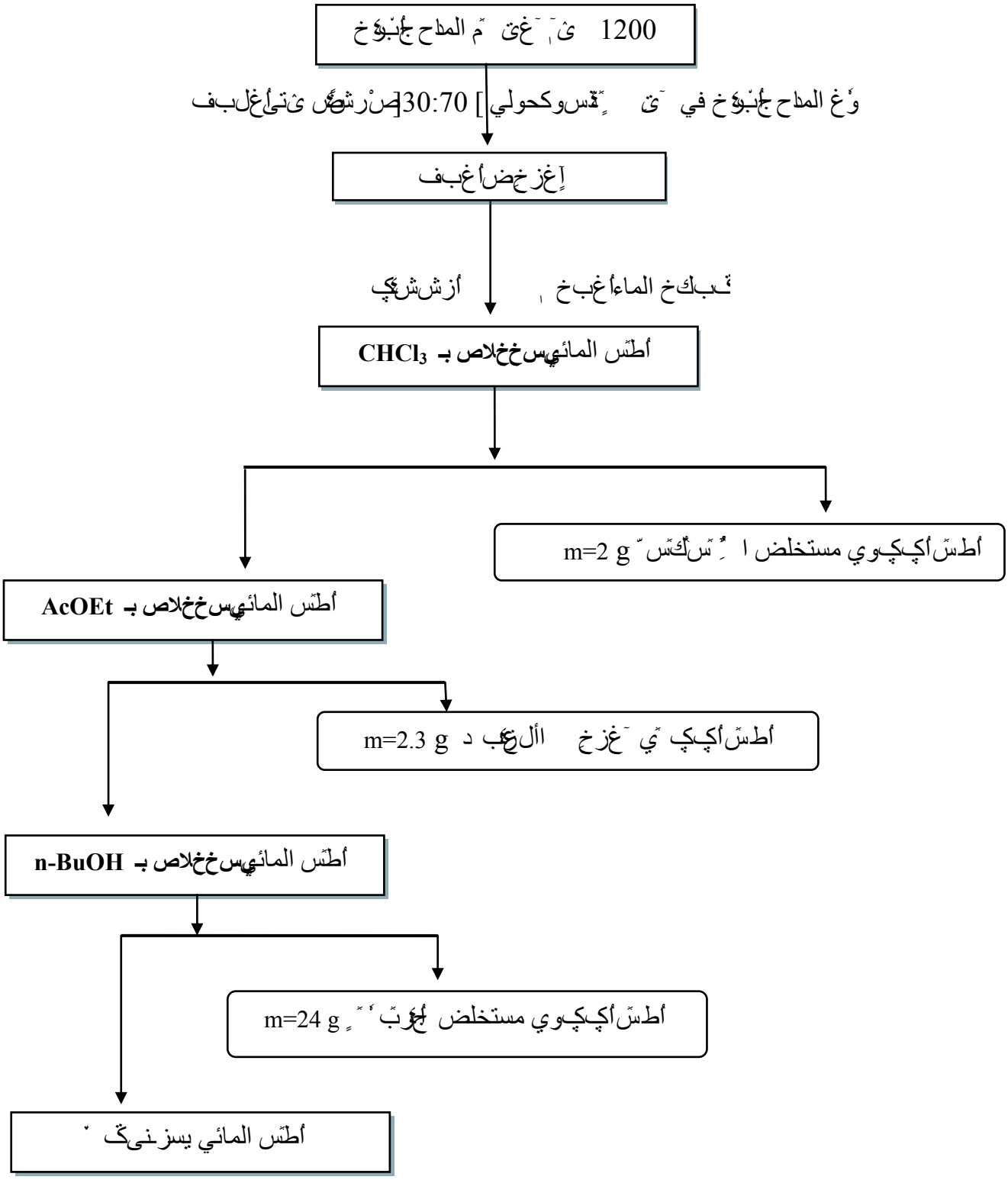
III-1-3-تصنيف النبات المدروس:

Plantae	المملكة
Spermaphytae	الشعبة
Angiospermae	تحت الشعبة
Apiales	الرتبة
Dicotyledonae	الطائفة
Rosidae	تحت الطائفة
Apiaceae	العائلة
Apioideae	تحت العائلة
Foeniculum	الجنس
Foeniculum Vulgare Mill	النوع

III-1-4-استخلاص الزيت:

وضعت المادة النباتية الجافة (1200g) في خليط من الماء والإيثانول بنسبة [ ] 30:70 لمدة 24 ساعة. تم فصل المستخلص الإيثانولي عن المادة النباتية بالترشيح ثم تركيزه بواسطة المبخر الدوراني. المستخلص المركز تم تعليقه في (1200ml) من الماء المقطر وتم استخلاصه بالتتالي بواسطة المذيبات العضوية المتحصل عليها في الأخير هي الأكثر فعالية وهي الطبقة الـ (n-BuOH) ثم (AcOEt) ثم ($CHCl_3$) على التوالي.

جمعت الزيوت المتحصل عليها من كل مستخلص وتم تجفيفها على كبريتات الصوديوم اللامائية (Na2SO4) وحفظت في الثلاجة عند 4-7°C لحين استعمالها.



شكل -27- مخطط عزل الصابونين الثلاثي من *Foeniculum Vulgare* Mill

III -1-5 انف ظـــم وأجهزة:

ثكيذ اغجبسا دَش ٓبو تَشلكية على Whatman(3MM) ُشم ٍ ً غ جمل مملصا د) BAW

15% AcOH(، ًزُي عمـ َ CCM في جمل مملصا ذكيذدح ـذ ُخ في اُغذ ْ ٍ - 08-. تم جمع

مستخلصي الأنبب د ُ اجوُرِبَ اُكيـبديَكيـب) ُ ًع ًد َتجهيَبد ًشزشًخ(.

ع- ذُشِه ٌ -08- جمل مملصا د ألظ اٌُش ٓبوًَثشافي

اُكـبَـخ	الممـِـــض
Silica gel GF_{254}	S_1 : $CHCl_3$: MeOH (9:1 / 8:2) S_2 : n-Heptane : AcOEt (9:1 / 8:2 / 1:1) S_3: Cyclohexane : CH_2Cl_2 : AcOEt (1:1:1 / 1:2:2) S_4: AcOEt: MeOH : H_2O (10:1:1 / 8:1:1)

❖**مسخخهض انكهوفورو:**

ع-َـلـيٍ د ا ُقـصـ ٍ ثذأ د أِ ألَـش مـع-ـّ- ُدَش ٓبوًَثشافــي $(\Phi 3 \times 60cm)$ ً – ٍ

ٍ ثِإج َ بِ ُأمملض ْ كَسَصَحَثبوخ]230-400 mesh ASTM merck, 40- 63µm[Silica gel

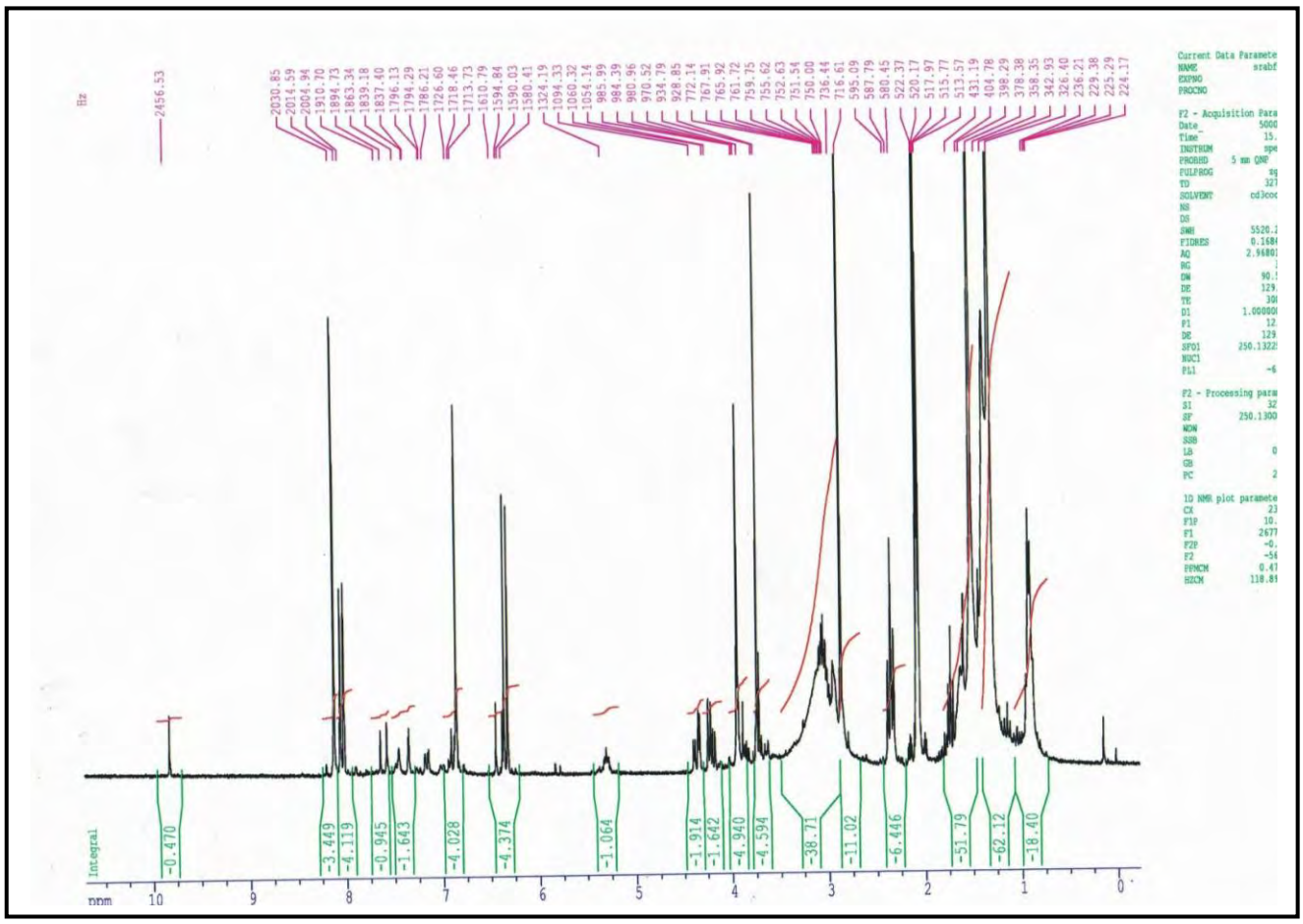
اُكيـبدي غَ رشيج٤ كيـرَٗسيجب أترعِب د الاطيٍ٤ .رَتَبُكيخٌُاض ّ في أ ْ الأشيٍَ ب ُثنب عتعما جَظبُك (UV)

ُز غِو جَ أعلَ العمـ ًد في دُسم (100ml) صرِشًض درى ذ كـ ـى َخل غ.كَـلما أر ـ٤ش أوجيَ٤ خ

يك يَثـبُزض اٍ َغ عمـ َ CCM ُ غَسَ.رم جمع زالتيـبثـ.خ َبٍ في اُ ظَبّ (S$_2$)جزض ُذ إليهيلتشكشح

َغشا زُ ْ ٍ ٙحبِس خمسة ُنرابِيب . ٌتَشِ بّ أ ٙ قمـبتزغغ ٤ ئ ٤ق أـ H-NMR[1] لأحذ ا ُغسّ ُذ

رج ٤ ٍ أٍيحوي كَبسيٍنرُشتٍ ٤ ٍ شٌ 28- .

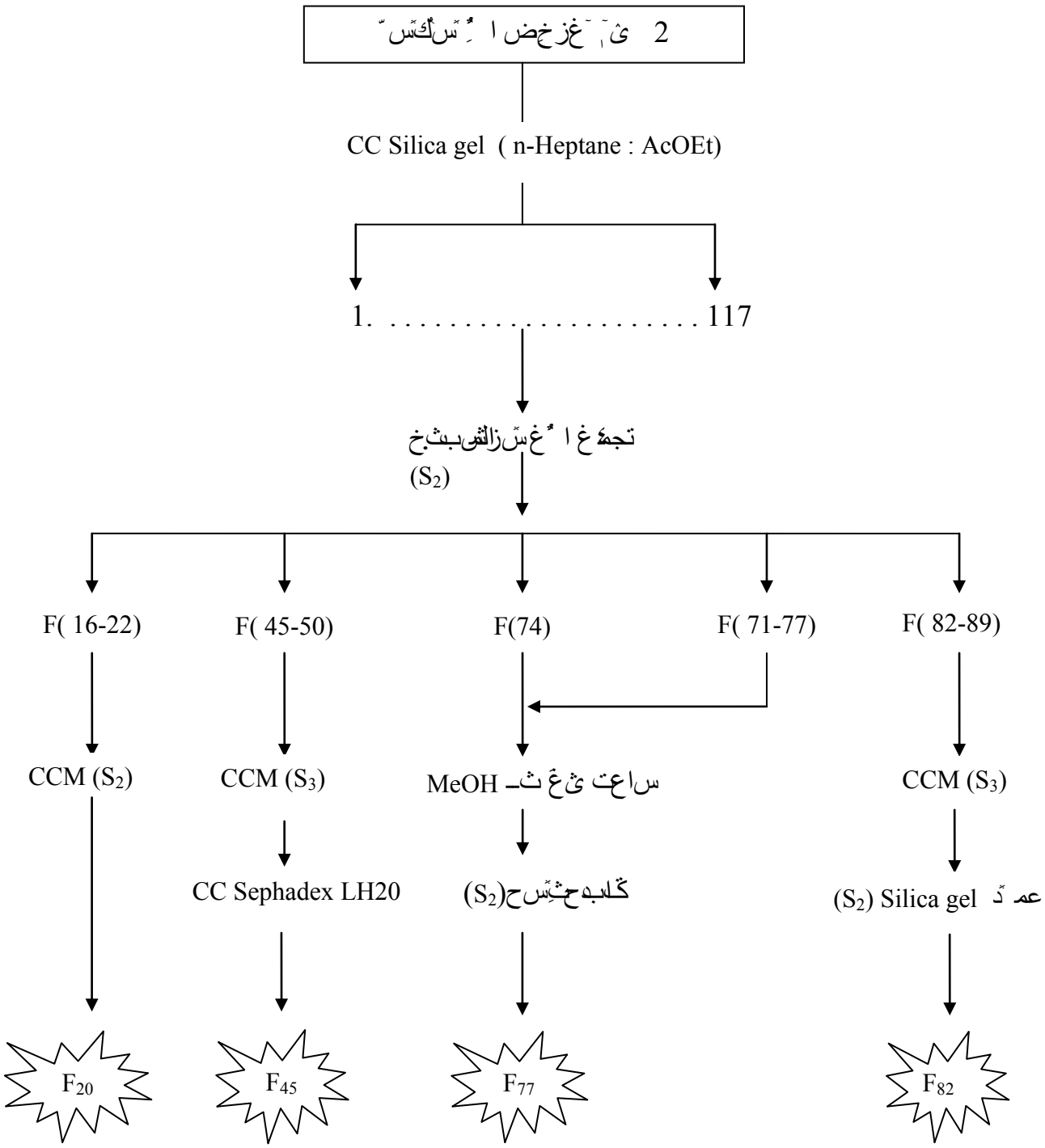


شـ -ـ-28- ئ ٤ ق أـ ^{1}H-NMR لأحذ ً غ ّس ّغ زخ ض ا ُ ّس ّكس ّ

ر ْ ك ظ ً و ْ ٤ خ أس ش غ ّ ش ّ ب ّ ج ً د؛ باستعمال ّس ّ ب ّ ش ّ ك ل ش خ ٤ أط خ ُ ش ه ٤ و خ ٤ ّ ـ ً ع Silica gel GF_{254} ّس ّ ب ّ ش ّ ك ل ش خ العمد ّ CC ص ْ ك ـ ذ ر و ٤ ز ب ش ح أخ ش ، إ ب ت ث س ّ ت ها أو تمريرها على ْ ـ ُ د ط ٤ ش ّ Sephadex LH20 أمرجكب ُ د هي: F_{20} (m= 0.5mg، F_{45} (m= 10mg، F_{77} m=) F_{82} (m= 9mg، 30mg).

اعزطكب أخ ٤ ش ار ت ذ ي ذ ت ار ش ٤ خ أ ظ ت غ ك ْ أ ظ ت ا ب ج خ ب ُ ؛ ب ُ خ ب ج ع ك ي ث ي ر ُ ْ بمختلق ز ب ك ٤ ل ٤ ب ك ق ز ب ت ا ض ي د ٤ ٤ ه ك ي خ ر ً أي والسبس ّ ب ُ خ ب ّ مراجع ج ع ك ش ّ خ.

ّس ٤ ش ّ ب ّ ك ل ت ى إ أمركت F_{20} ظ ّ ش ا لكمء ّ ز أ ظ ت ق ح ق ّ ب ّ ز غ ع ً ٤ ئ ق (UV) ك ى ت ؛ ئ ٤ ش ٤ ئ ج ٤ ، أ ّ ب س ي ن ، ّ ُ ْ ٤ ط غ ر ت ذ ي ذ أ ظ ٤ ـ خ ا ب ج خ. أب أمركت F_{82} ك ى ذ ع غ ّ ب ٤ ئ ق ^{1}H- NMR ك ى ت ّ ك ب ّ ك ب ّ ط ٤ ـ خ أ ّ ية محتملة. يلخص ا ش ّ -29- ب ج خ ظ ب س ّ ز ً أ خ ط ا د.

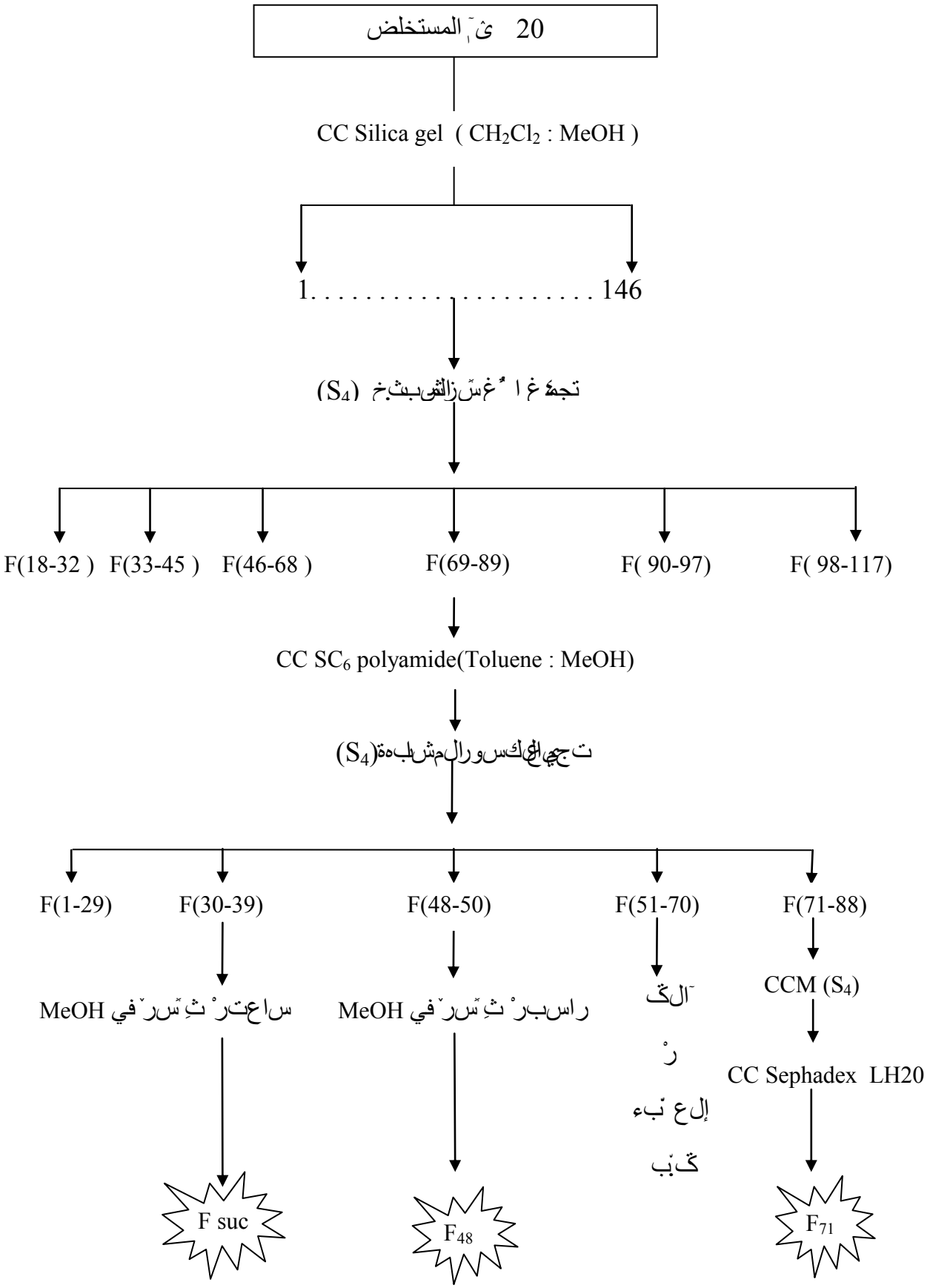


خطة - 29- خطا دظ وخ شهب دغزخض ا ُسكس

❖ تحضير العينات للتحليل الأولي:

تم إخضاع 20g من المستخلص الميثانولي إلى عمود زجاجي ($\Phi 4 \times 85\ cm$) يحتوي على Silica gel [70-230- mesh ASTM merck, 0.063-0.200mm] كطور ساكن. جمع الأجزاء المتحصل عليها بواسطة الطور المتحرك (الإيثر البترولي) في 146 أنبوب اختبار. تم تجميع الأجزاء المتشابهة من 69 إلى 89 وتم تجفيفها بواسطة الطور المتحرك (الإيثر البترولي) في آخر شرائح من (SC6) Polycaprolactame (100mg)؛ تمت عملية التمليح بواسطة الطور المتحرك (الإيثر البترولي)، في الأخير تم الحصول على خليط مهمة. أخضع الأخير إلى عملية CCM في المذيب (S_4) أين تم الحصول على (F_{71} m= $16mg$). تم تجميع الأجزاء المتشابهة في أنبوب اختبار واحد، (F_{suc} m= $40mg$). تمكن في الأخير من تحديد الأجزاء (F_{48} m= $10mg$). تم تجفيف الأجزاء المتحصل عليها بواسطة المذيب العضوي المناسب باستعمال مختلف الأنابيب الزجاجية والمسخن الكهربائي، الجزء F_{48} الذي لم تتمكن من تبلوره في طشت الزجاجي.

تم تجفيف الطشت -30- 35°C حتى تصبح عملية التبخير المستخلص.



شكل - 30 - خطاطة تحضير المستخلص الكلوروفورمي

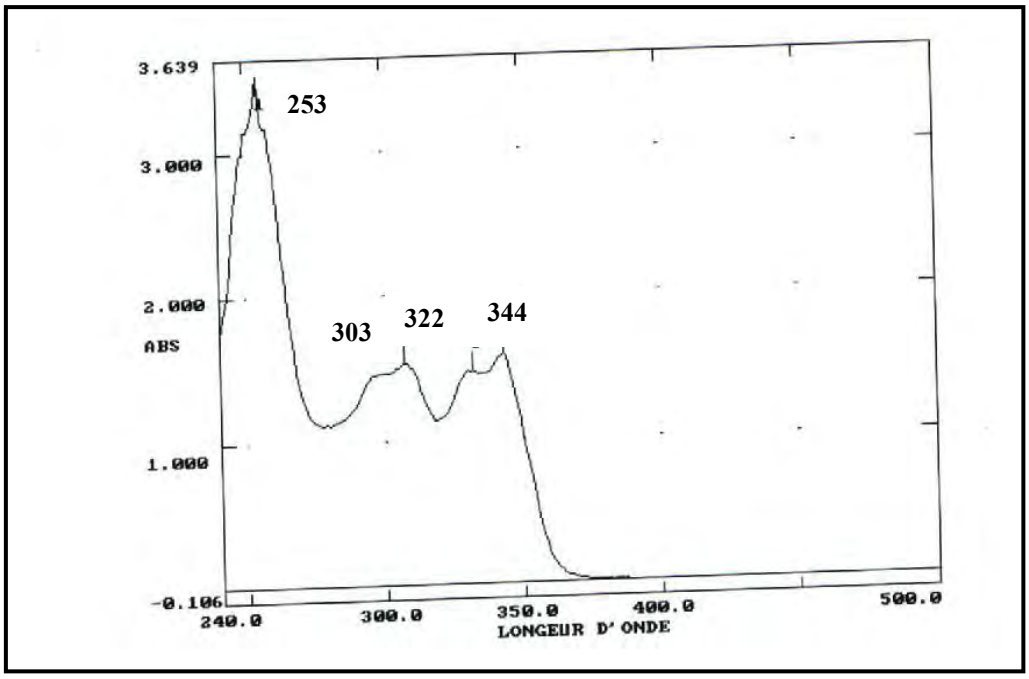
III -1-6- دراسة الخواص الفيزيائية والطيفية للمركب المعزول:

◆ الخواص الفيزيائية – الطيفية للمركب F_{45} :

- **m.p:** 176 - 178 °C
- **Color under UV:** Deep bleu
- **UV -visible λ (max) nm:** MeOH 253 303 322 344.
- **^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm):** 1.52(6H, *s*, 2 ×CH_3); 2.79(2H, *s*, H-2'); 6.32(1H, *d*, *J* = 9.5 Hz, H-3); 6.86(1H, *s*, H-8); 7.69(1H, *d*, *J* = 9.5 Hz, H - 4); 8.05 (1H, *s*, H-5).
- **^{13}C-NMR(100 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm):** 27.12 (C - 4', C - 5'); 49.05 (C - 2'); 81.16 (C - 3'); 106.02 (C - 8); 113.71 (C - 6); 115.01 (C - 3); 118.04 (C - 10); 127.50 (C - 5); 143.56 (C - 4); 159.49 (C - 9); 160.33 (C - 7); 162.61 (C - 2); 191.25 (C - 1').
- **EI MS (m/z):** $[M]^+$ 244 $[M-CH_3]^+$ 299 $[M-CH_3-CO]^+$ 201.

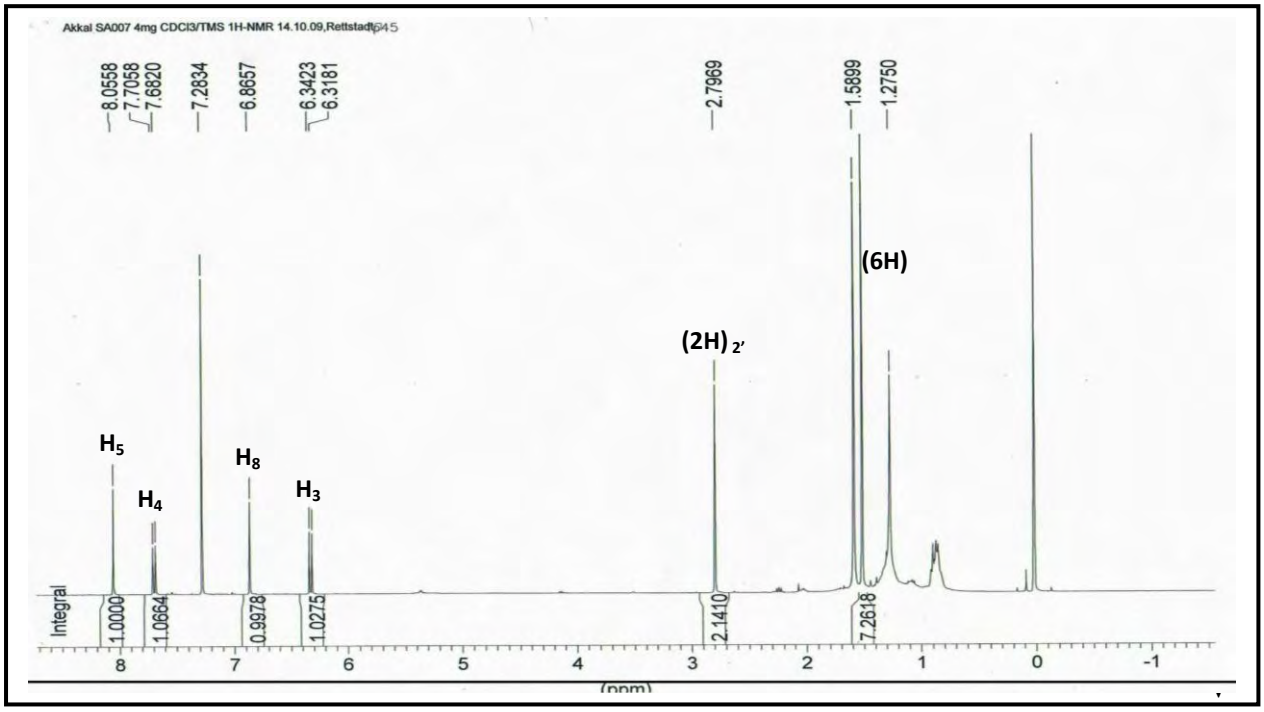
◆ الخواص الفيزيائية – الطيفية للمركب F_{45} :

المركب المعزول على شكل مسحوق أصفر (UV) ، يذوب في الكحول الإيثيلي وكذلك في الأحماض المعدنية (NH_3) ويعطي لون أصفر عند إضافة كاشف الأمونياك إلى محلوله الكحولي. يظهر المركب تحت الضوء فوق البنفسجي (UV) بلون أزرق فلوري. يظهر المركب على الصفيحة الرقيقة المسجلة (UV) تحت الضوء فوق البنفسجي بطول موجة 254 nm بلون أسود مطفأ. يمتص المركب الأشعة فوق البنفسجية عند الأطوال الموجية 253 nm و 303 nm و 322 nm و 344 nm كما هو موضح في الشكل-31-.



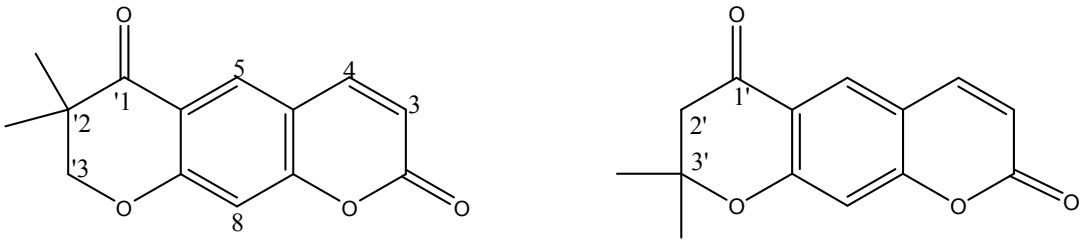
الشكل -31- طيف الأشعة فوق البنفسجية (UV) للمركب F_{45}

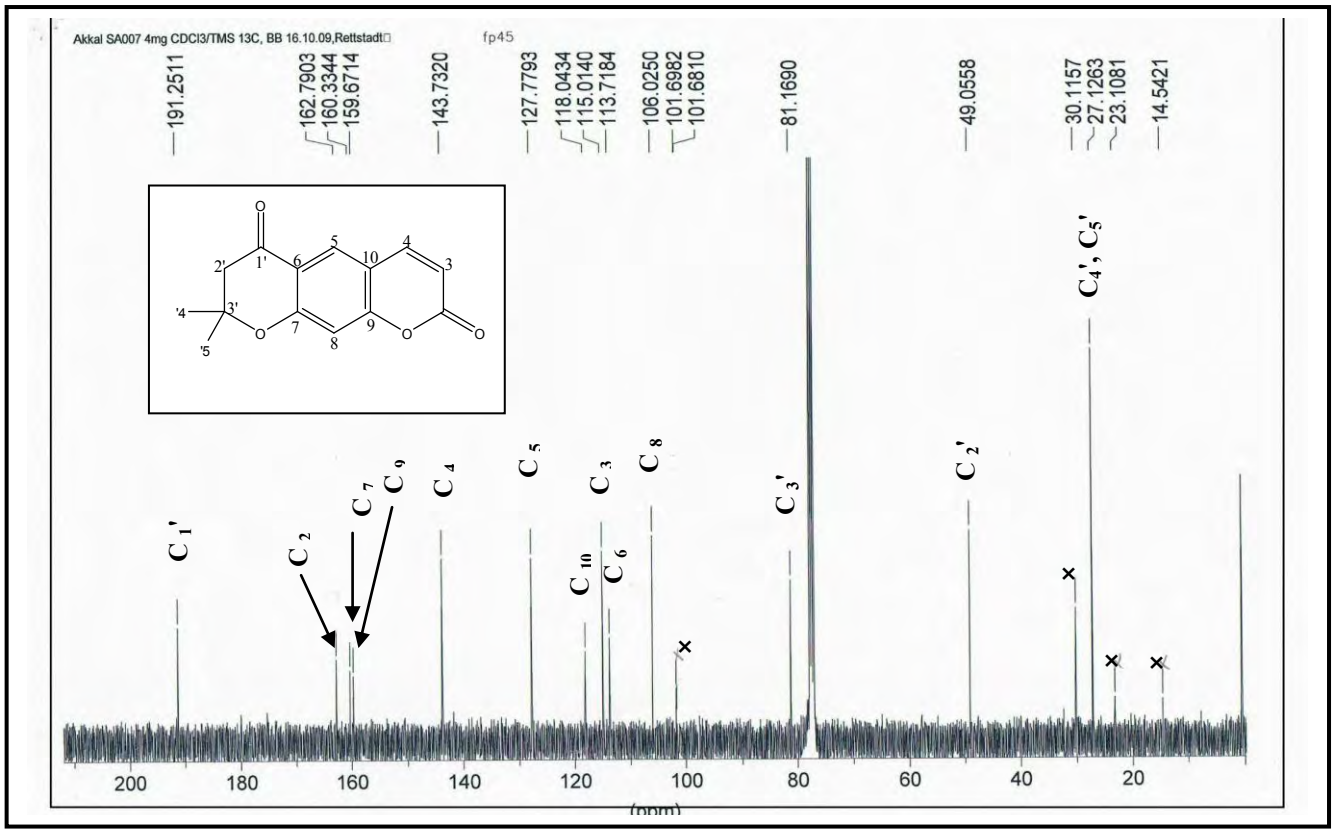
أظهر شكل -32- طيف ^{1}H-NMR المغناطيسي للجزء الفعال F45 على شكل مضاعفات ثنائية عند 6.32 ppm و 7.69 ppm بثابت ازدواج *Ortho* J= 9.5 Hz لكل منهما وهما لبروتوني H_3 و H_4 على التوالي بالإضافة إلى مضاعفات ثنائية عند 6.86 ppm و 8.05 ppm لبروتوني H_5 و H_8 على التوالي. بالإضافة إلى مضاعف أحادي عند 1.52 ppm يكامل لـ 6H يعود إلى مجموعتي الميثيل المتناظرتين على الموقع 2' بالإضافة إلى مضاعف ثنائي عند 2.79 ppm يكامل لـ 2H يعود لبروتونات الموقع 3' الحلقة غير المتجانسة في البيرانوكومارينات pyranocoumarins.



شكل -32- طيف ^{1}H-NMR للمشتق F45

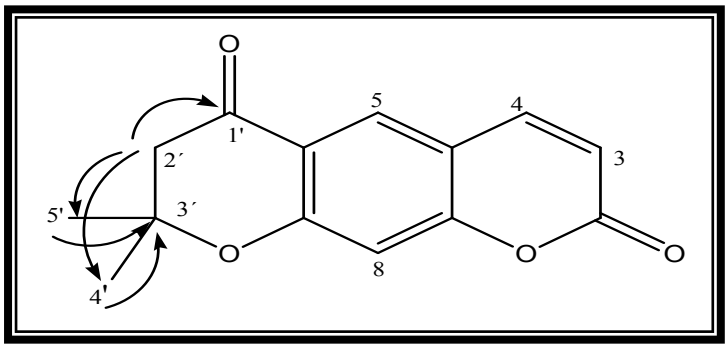
أعطى طيف ^{13}C NMR شكل -33- الاعتماد على المرجع [104] بموقعي الذروتين المتماثلتين:



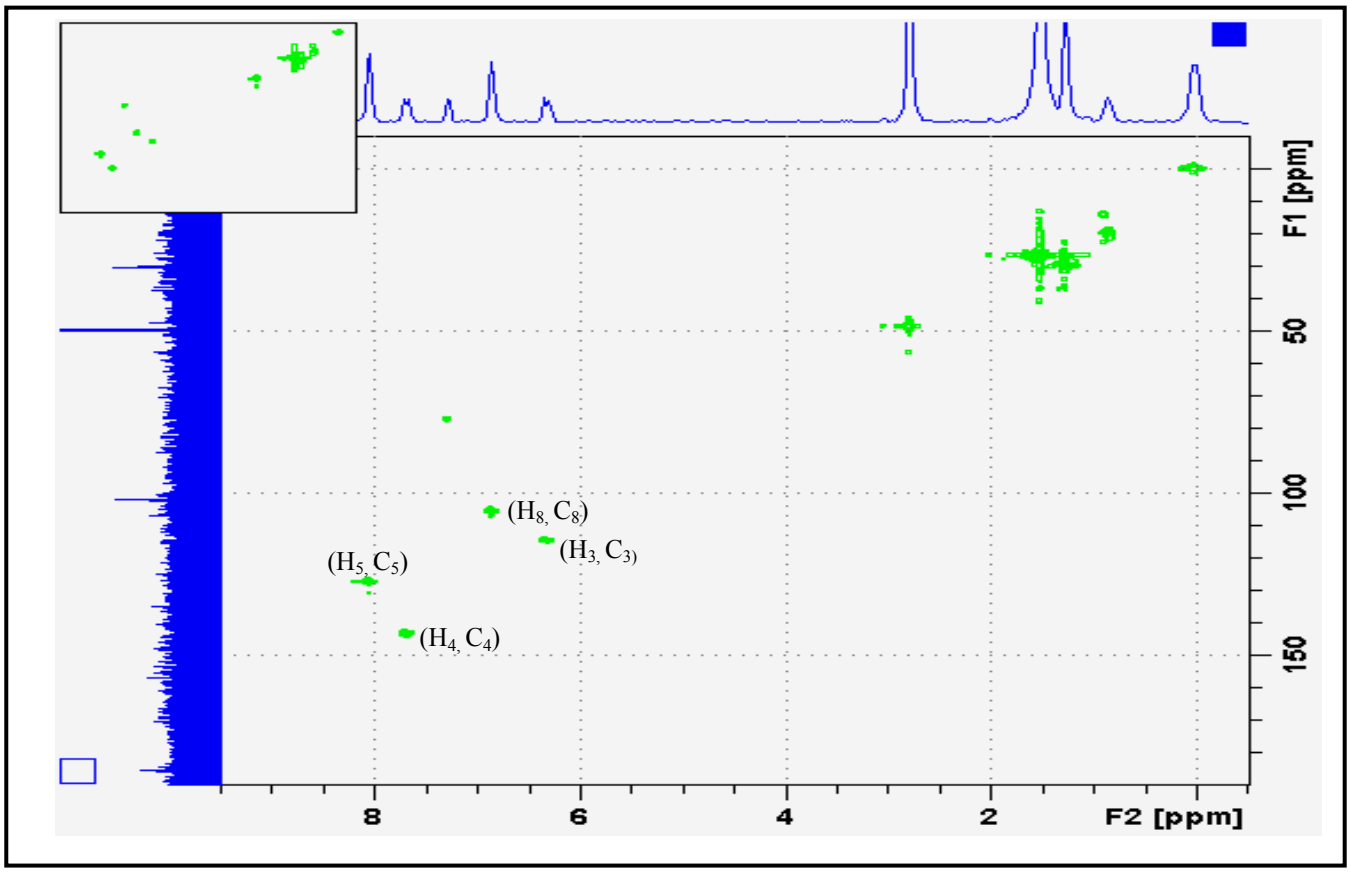


شٌـ ـ ـ-33- ـطـيـفـ ^{13}C -NMR للمشـــت F_{45}

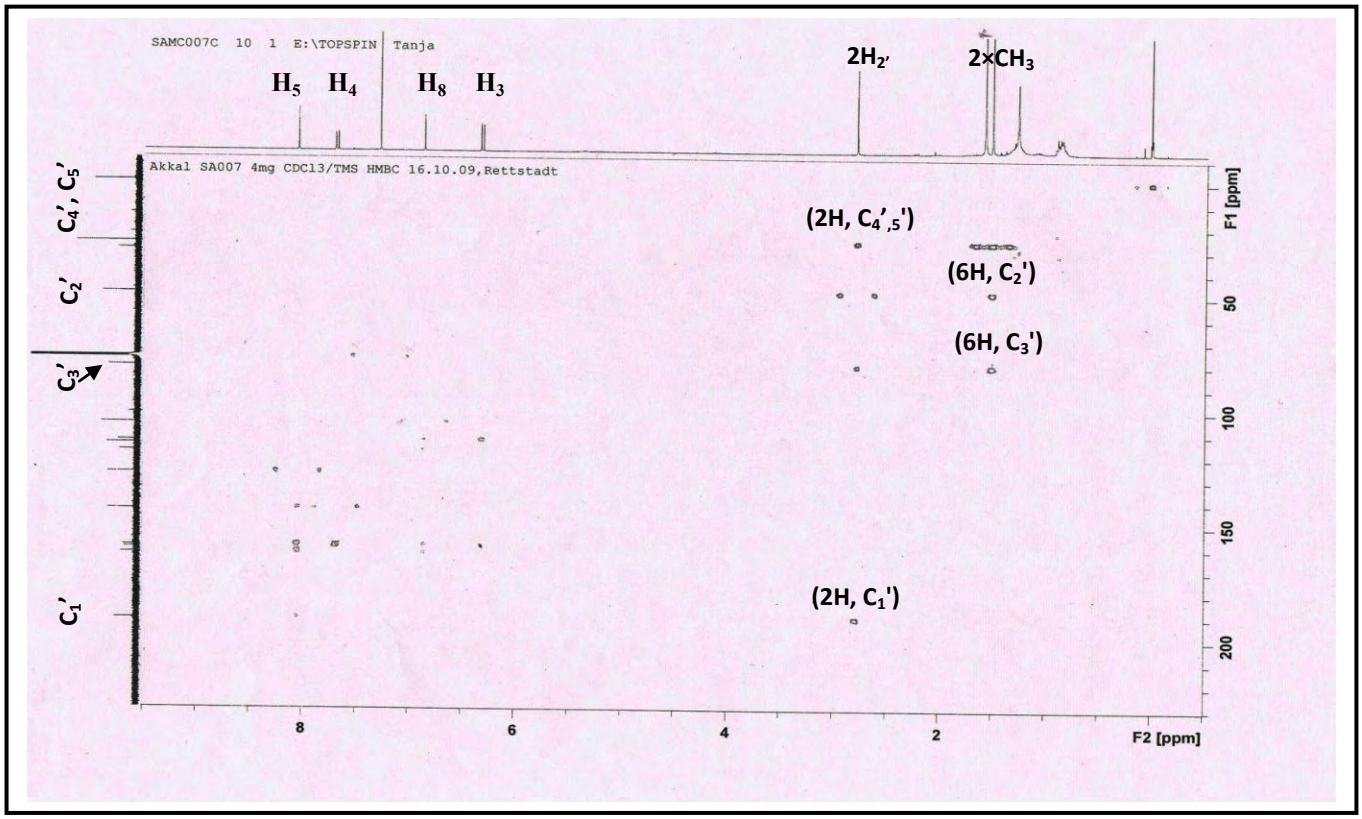
ـُغـلَّب إلـى روّع خ HMQC شٌ-34- ؛ ئـ ـشـأس ـكـوّبـاجـش رْ ـبّ د ـاكـتـشـبـ ـشـ ـبّ د ـاتـبـخ ـبـصْ روّع خ HMBC شٌ-35- ـزأ ذ ـهـغ مجمـكـتـي الـضـ ـئـ الـئـظـبـثـوركـيـبـ ـنـ ـئـ مجمـكـتـي الـضـ ـئـ ـشـ ـعـ خ ـشـ ـثـوركـيـبـ ـنـ ـئـ ـزـ المجمـكـخ ـرسْ ـشـ ـعـ خ ـشـ ـثـوركـيـبـ ـنـ ـجـشـ رْ ـئـي هـ ـألـ ـشـ ـحـ ومجمـكـخ ـشـ ـئـ ـئـ ـزـ ـقـ إلى أ مجمـكـتـي الـضـ ـئـ ـضـ ـخ ـئـ على ـشـ ـئـ $C_{3'}$ ـكـ ـئـ أمركت **F_{45}** :



F_{45} : Graveolone .

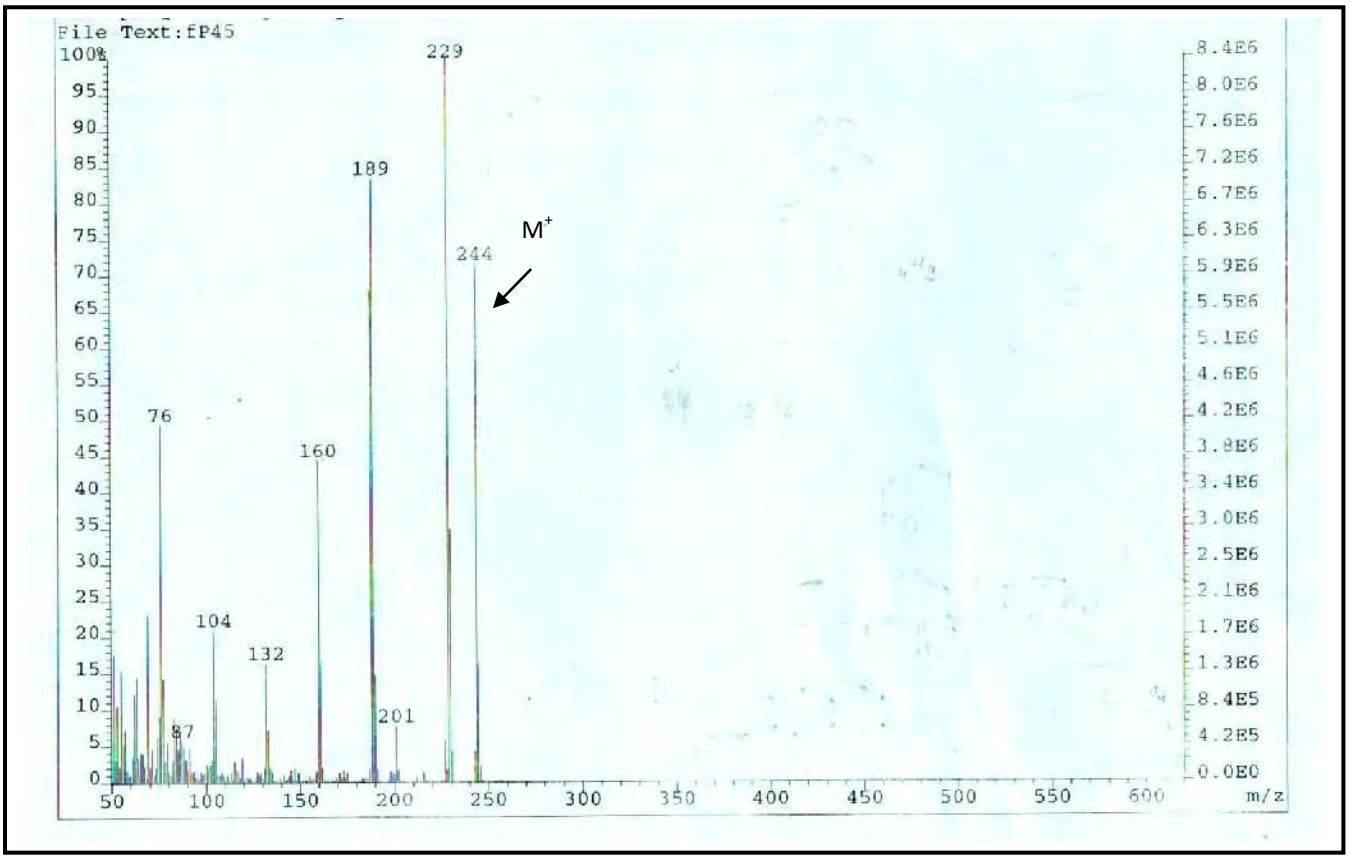


شڵـ ـَ-34- HMQC مُرکـت F_{45}

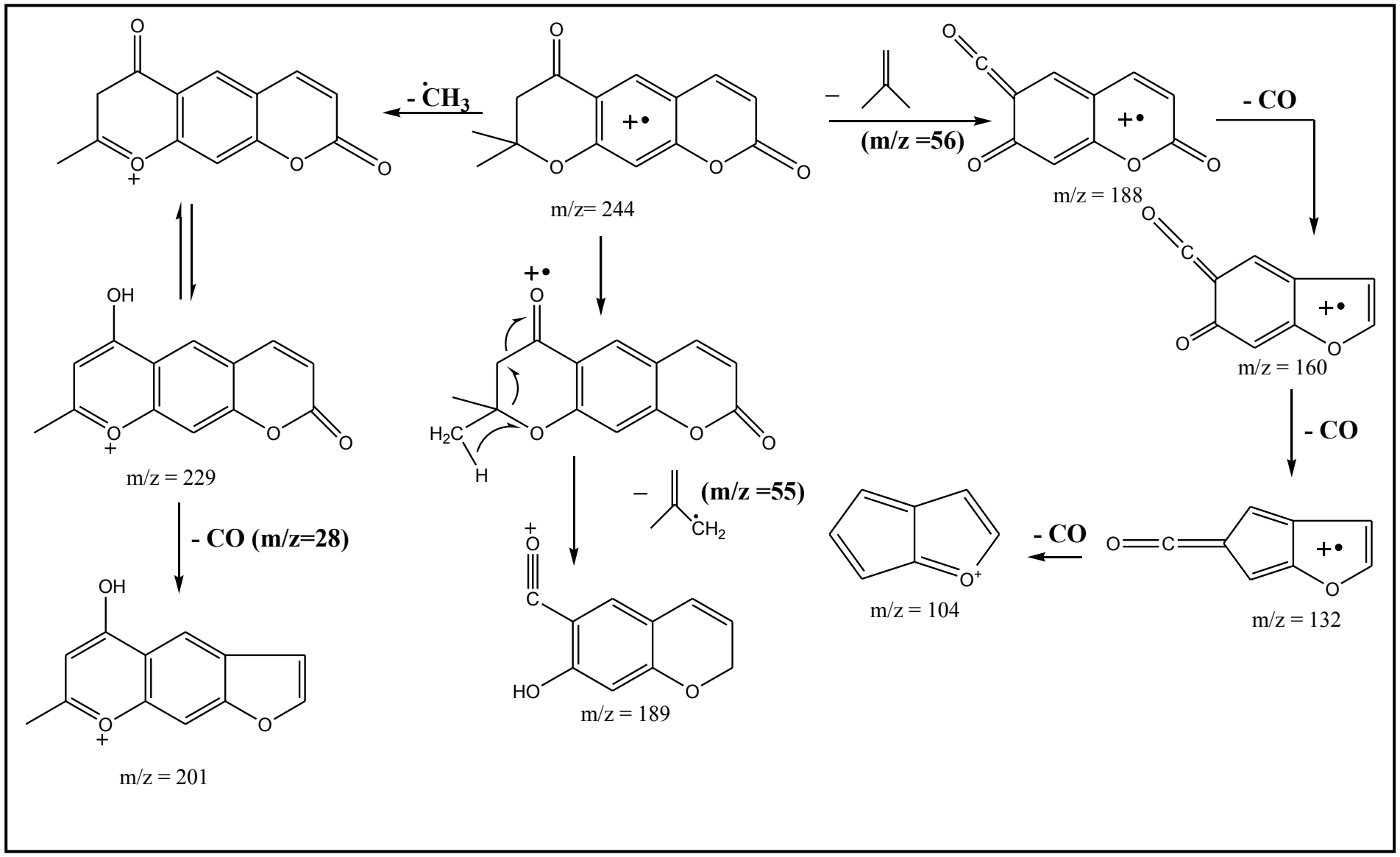


شڵـ ـَ-35- HMBC مُرکـت F_{45}

طيف الكتلة للمركب F45 المعزول من نبات Graveolone ر
أظهر الوزن الجزيئي $C_{14}H_{12}O_4$ كما هو موضح في الشكل 36- والشكل 37- .



شكل 36- طيف الكتلة للمركب المعزول F_{45}



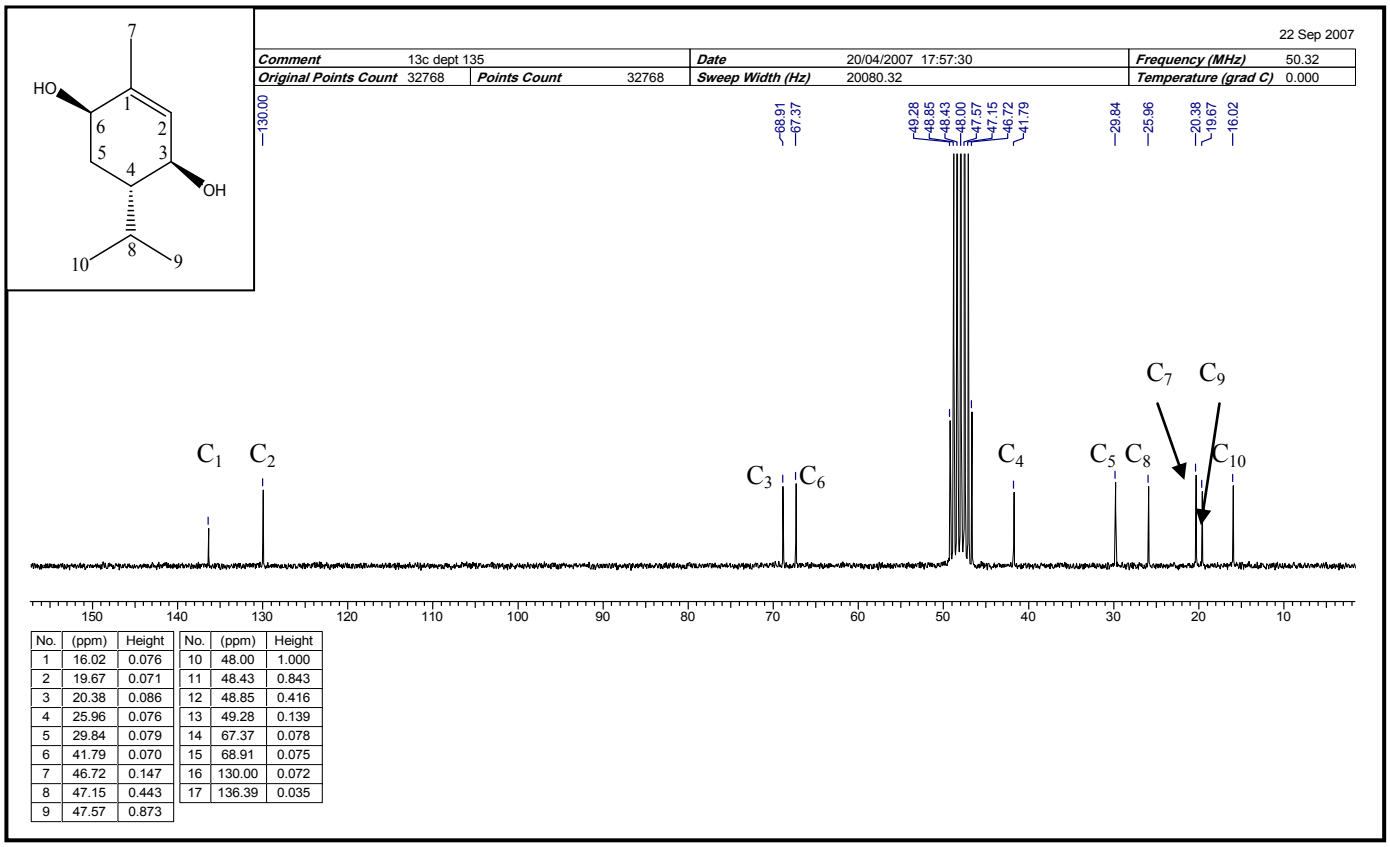
شكل ٣٧- طيف الكتلة EI MS خ٤ورنيولون Graveolone F_{45} أمركت خ-٤ظشر خ-٣٧

◆خواص فیزیکی و کیمیاوی مرکب F_{77} :

- **m.p:** 164 - 165 °C
- **^{1}H-NMR (300MHz, CD_3OD, δ, ppm):** 5.39(1H, *s*, H-2); 3.84(1H, *s*, H-6); 3.76 (1H, *t*, *J*=9.0Hz, H-3); 3.21(*s*, OH-6 or OH-3); 2.02(1H, *dsp*, *J*=13.4Hz, H-8); 1.68(3H, *s*, CH_3-7); 1.60(1H, *dt*, *J*=13.4, 4.5Hz, H- 5β); 1.51(1H, *dt*, *J*=12.9, 3.0Hz, H-4); 1.30(1H, *td*, *J*=13.4, 4.1Hz, H-5α); 0.92(3H, *d*, *J*=7.0Hz, CH_3-9); 0.72 (3H, *d*, *J*=7.0Hz, CH_3-10).
- **^{13}C-NMR (75MHz, CD_3OD, δ, ppm):** 136.39 (C - 1); 130.00 (C - 2); 68.91 (C - 3); 67.37 (C - 6); 41.79 (C - 4); 29.84 (C - 5); 25.96 (C - 8); 20.38 (C - 7); 19.67 (C - 9); 16.02 (C - 2).

◆خواص هیستوکیمیاوی مرکب F_{77}:

أطیف ی٤ق ^{13}C-NMR شڵ -38- ڕا ئامرکت ئۆکسفۆرد ئینستروومێنت ئێکوێخ ئۆزشیفت ئەبدی.

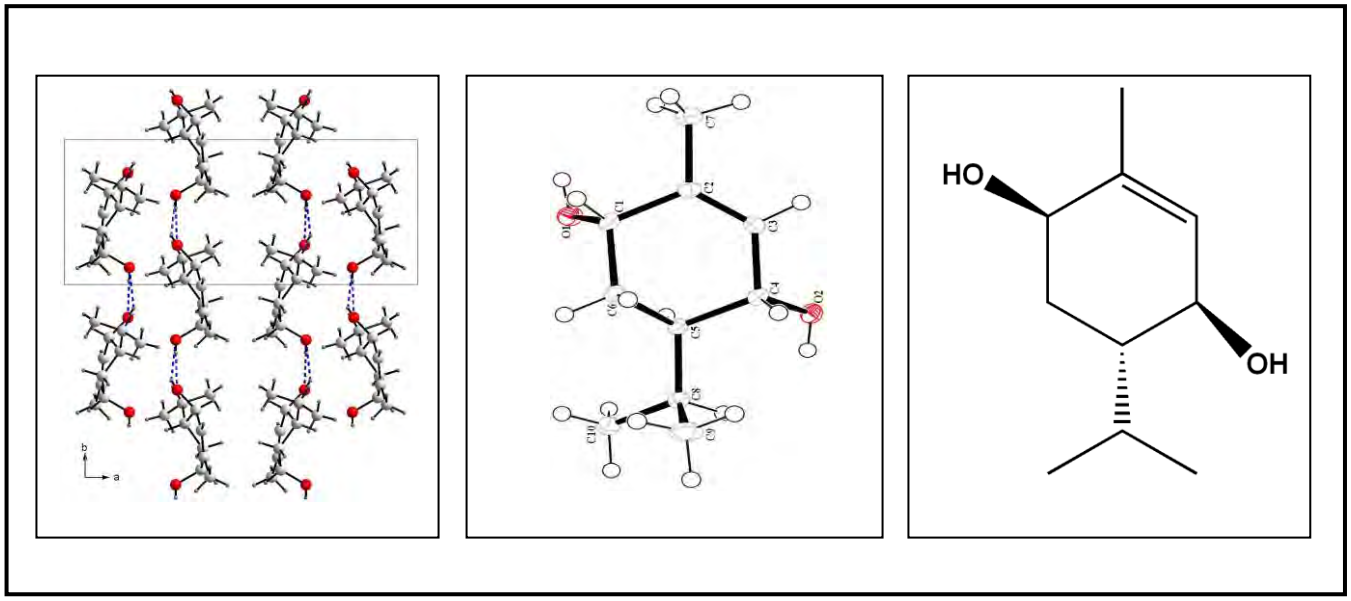


No.	(ppm)	Height
1	16.02	0.076
2	19.67	0.071
3	20.38	0.086
4	25.96	0.076
5	29.84	0.079
6	41.79	0.070
7	46.72	0.147
8	47.15	0.443
9	47.57	0.873

No.	(ppm)	Height
10	48.00	1.000
11	48.43	0.843
12	48.85	0.416
13	49.28	0.139
14	67.37	0.078
15	68.91	0.075
16	130.00	0.072
17	136.39	0.035

شڵـ -38- ی٤ق ^{13}C-NMR ئامرکـت F_{77}

الإشباع بسبب وجود الأواصر الأولى ذات الـ 136.39 ppm الخاص بكربون رباعي الاستبدال في حين ظهر الـ 130.00 ppm في طيف الـ DEPT-135 كإشارة موجبة تعود لكربون ثلاثي الاستبدال من نوع Sp^3 في مجموعة الميثين. أما الإشارة الموجودة عند 19.67 ppm فتعود لمجموعة الميثيل المرتبطة بالكربون الثالث، في حين ظهرت الإشارة عند 20.38 ppm كإشارة موجبة في طيف الـ DEPT-135 تعود لمجموعة الميثيل المرتبطة بالكربون الثاني. وظهرت الإشارة عند 16.02 ppm كإشارة موجبة في طيف الـ DEPT-135 تعود لمجموعة الميثيل المرتبطة بالكربون الأول. وبعد تحليل بيانات الـ RX المسجل لهذا المركب؛ أعطى الـ ORTEP الخاص بالمركب المجملة صيغته الجزيئية $C_{10}H_{18}O_2$ كما هو موضح في الشكل -39-.

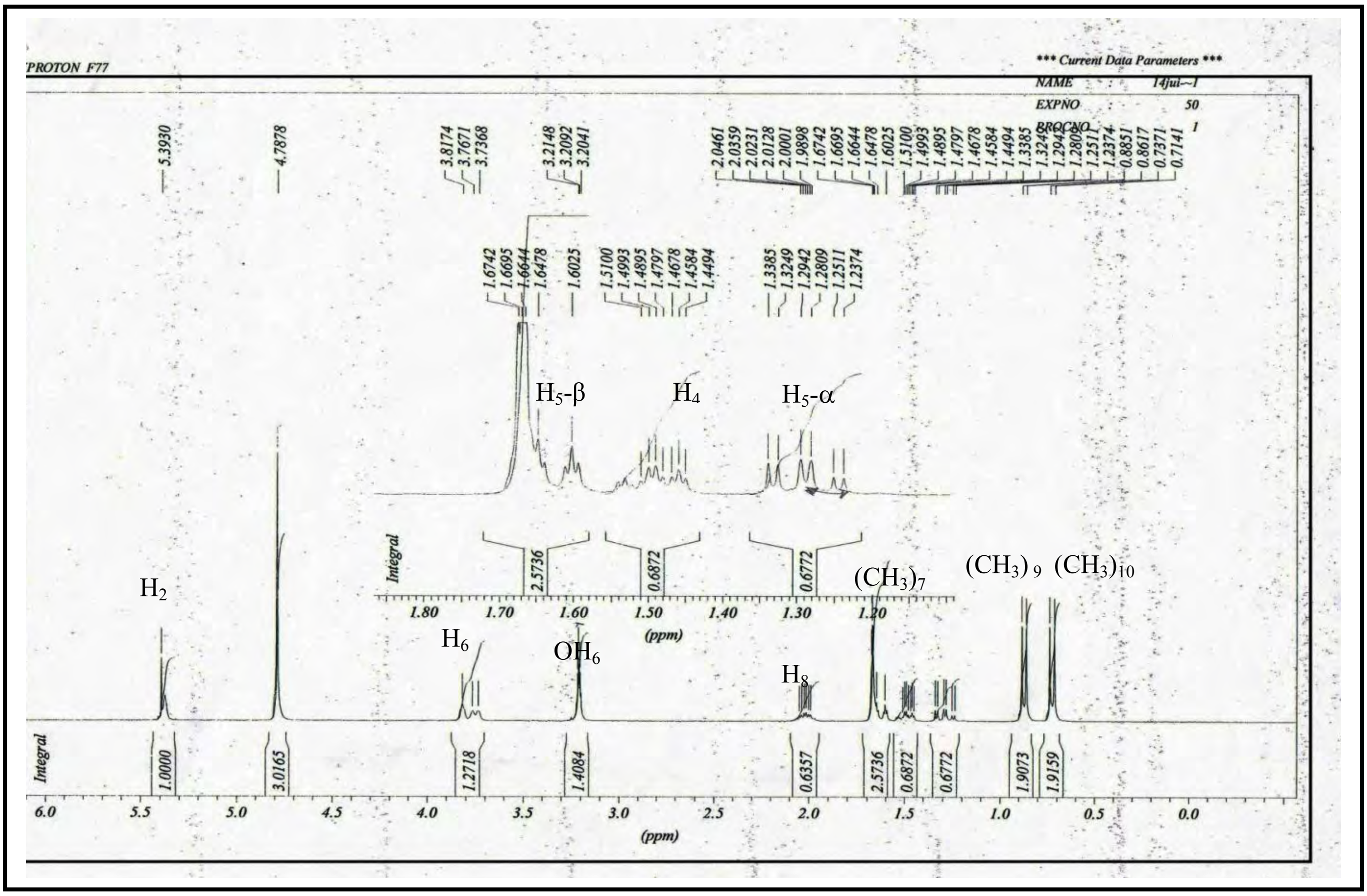


الشكل -39- يمثل الـ RX والـ ORTEP لمركب F_{77}

نلاحظ في هذا الجزء أن الطيف يشبه إلى حد كبير طيف المركب في الشكل -38- وذلك لتشابه المركبين في التركيب الكيميائي؛ مما يفسر تشابه الطيفين. وقد ظهرت نقطة انصهار المركب عند $m.p = 164 - 165^{\circ}C$ وهي نقطة انصهار حادة تدل على نقاوة المركب وتبلوره في النظام أحادي الميل.

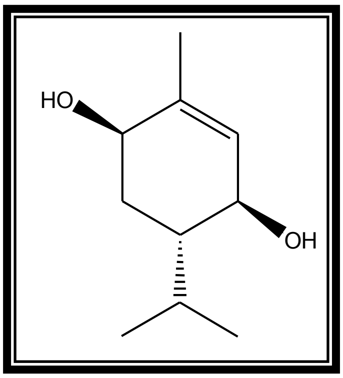
Crystal Data: $C_{10}H_{18}O_2$, **M**= 170.25, monoclinic, $\mathbf{C_2}$, **a**= 17.837A°, **b**=7.113A°, **c**=8.096A°.

أما طيف الـ ^{1}H-NMR الخاص بالمركب الثاني فهو مشابه لطيف المركب في الشكل -40- وذلك من خلال هذه المعطيات المتشابهة والمرجع [105].



شّ- َ-40- يٓ ق ^{1}H-NMR ُِمركت F_{77}

ڭِكٓ يٍ أمركت F_{77} :



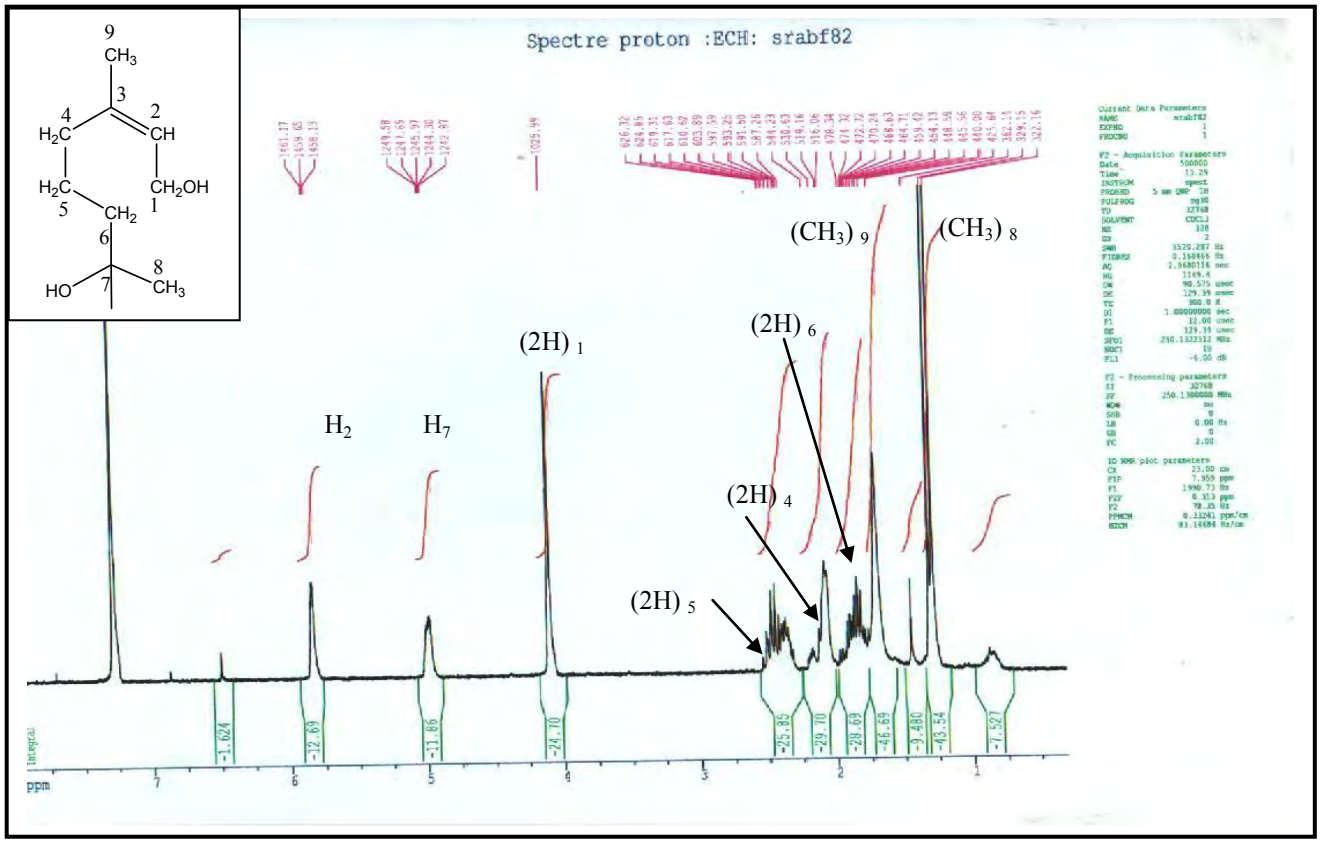
F_{77}: 1-p-Menthene-3,6-diol .

◆انخٕاص انطٍفٍت نهًزكب F_{82} :

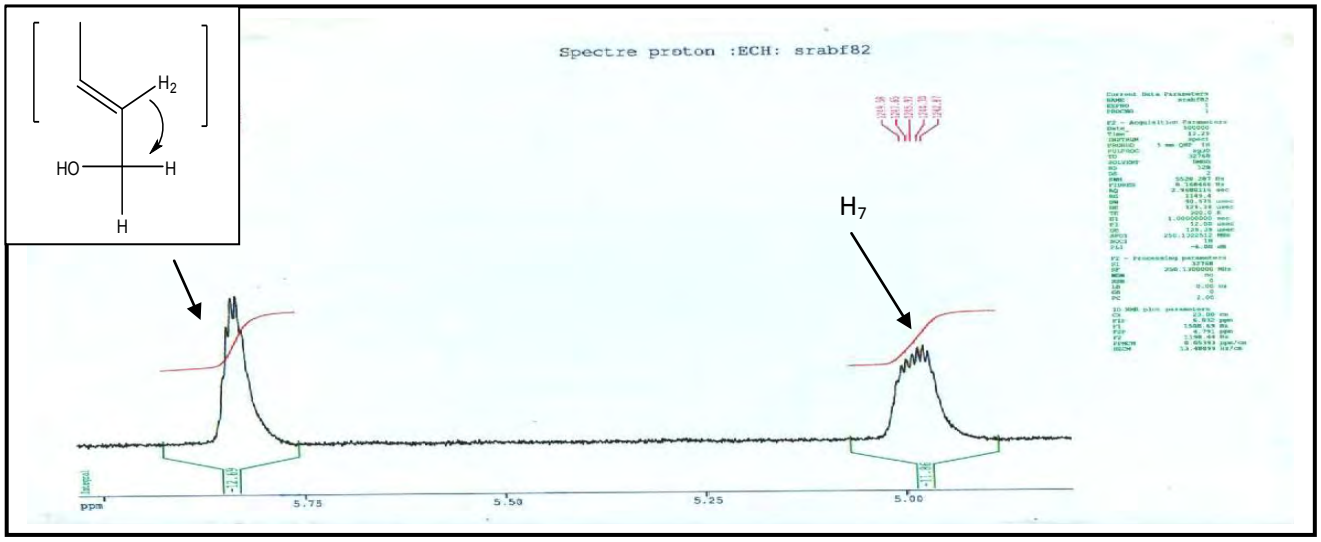
- **^{1}H-NMR (250MHz, CDCl$_3$, δ, ppm):** 1.30(3H, *d*, *J*=6.9Hz, CH$_3$-8); 1.70(3H, *s*, CH$_3$-9); 1.76-1.97(2H, *m*, H-6); 2.00 -2.20(2H, *m*, H-4); 2.30-2.50(2H, *m*, H-5); 4.1 (2H, *s*, H-1); 4.90- 5.01(1H, *m*, H-7); 5.80(1H, *dd*, *J*=3.0, 1.5Hz, H-2).

♦من خلال الدراسة الطيفية لمركب F_{82}:

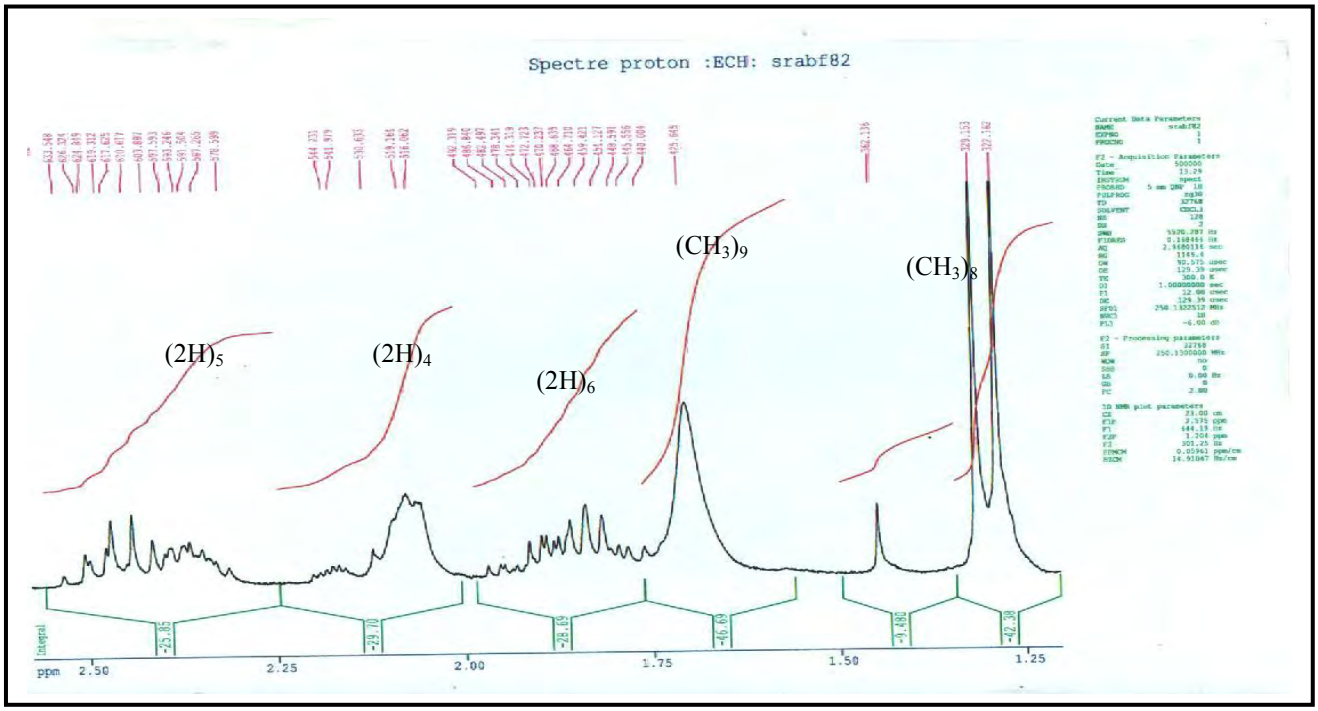
أظهر الطيف للكمية أولية المفصولة من المركب، في طيف ^{1}H-NMR الشكل-41-أ. هذه القمة الإشارة الإشارات الإضافية التي تعود للشوائب أو محتملة.



الشكل-41- طيف ^{1}H-NMR لمركب F_{82}



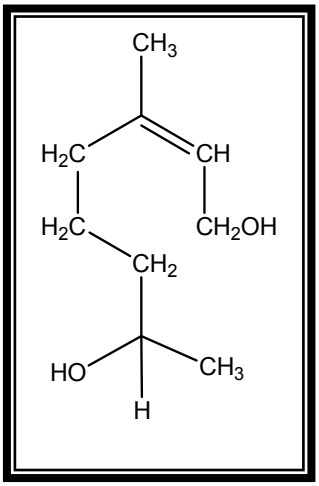
الشكل-41- توسع للمنطقة (6-5 ppm) من طيف ^{1}H-NMR لمركب F_{82}



طيف البروتون H-NMR ^{1} لمركب F_{82} في المنطقة (1-3 ppm) - 41- غ من الجزء F_{82}

يظهر هذا الطيف ثلاث إشارات مميزة عند 1.3 ppm على شكل ثلاثي (3H) J=6.9Hz يعود إلى H_6. أما الإشارة الثانية فتظهر على شكل رباعي (2H) عند 1.76 ppm إلى 1.97 ppm وتعود إلى H_8. وتظهر الإشارة الثالثة على شكل مضاعف ثنائي (dd) J=3.0, 1.5 في المجال الأولفيني بين 4.9 ppm إلى 5.0 ppm وتعود إلى H_2. أما الإشارة الرابعة فتظهر على شكل متعدد (m) عند 4.1 ppm وتعود إلى H_7.

الصيغة الجزيئية للمركب $C_9H_{18}O_2$ وفق تسمية L'UPAC للمركب يسمى:



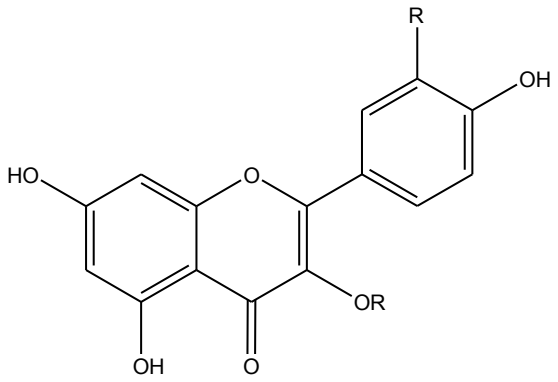
F_{82} :(2Z) -3- methyloct -2- ene -1,7- diol .

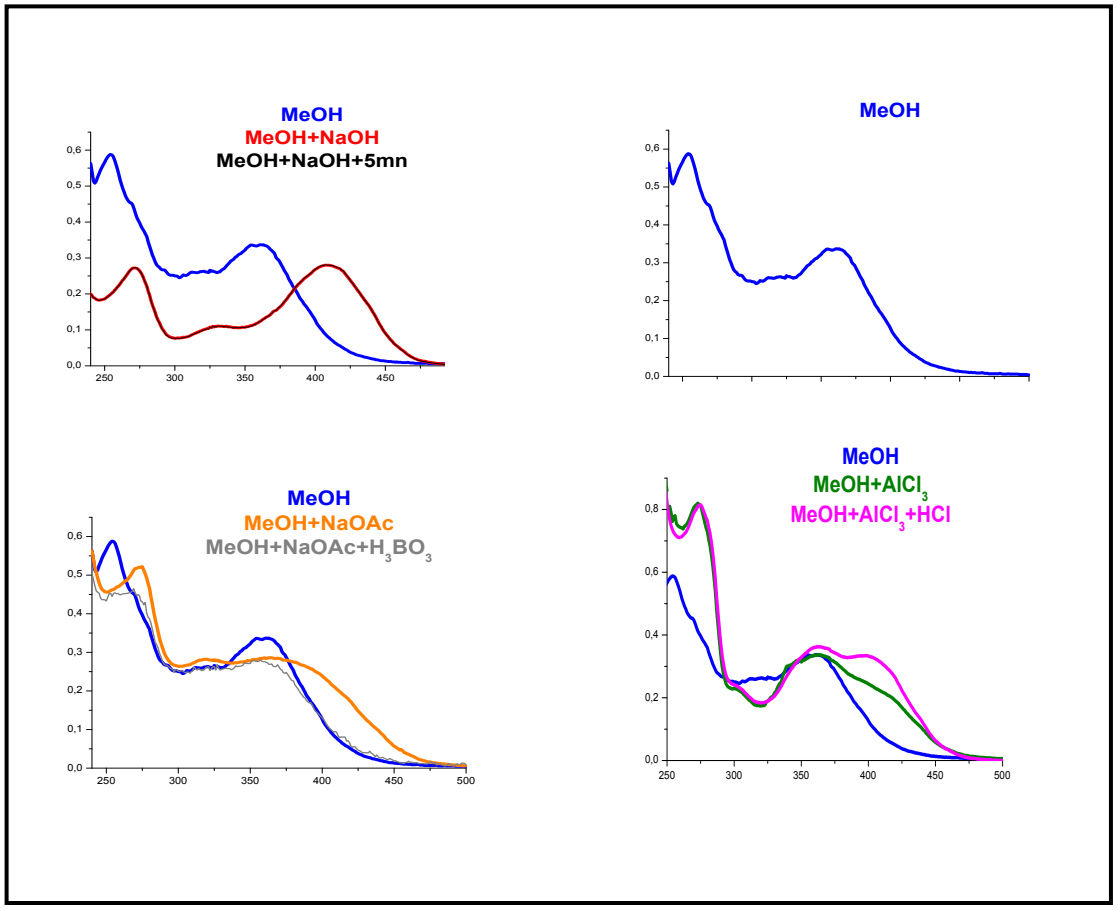
◆ خصائص المركب F_{71} :

- **m.p:** 184 -186 °C
- **Color under UV:** Dark purple
- **UV-visible λ (max) nm:** MeOH 255 Sh 300 357; +NaOH 273 330 404; + NaOAc 273 323 383; NaOAc+H_3BO_3 267 Sh 314 366; +$AlCl_3$ 257 Sh 302 364 Sh 401; $AlCl_3$+HCl 267 Sh 303 358 Sh 402.
- **^{1}H-NMR (250 MHz, DMSO-d_6, δ, ppm):** 8.39(1H, *J*=2.0Hz, H-2'); 7.45(1H, *dd*, *J*=8.4, 2.0Hz, H-6'); 6.85(1H, *d*, *J* = 8.4Hz, H-5') ; 6.20(1H, *d*, *J*=2.0Hz, H-8); 6.08(1H, *d*, *J* = 2.0Hz, H - 6); 5.60(1H, *J*=7.5Hz, H-1''); 3.95(3H, *s*, 3' - OCH_3).

◆ تحليل طيف الأشعة فوق البنفسجية للمركب F_{71} :

يعطي المركب المدروس طيف امتصاص في مجال الأشعة فوق البنفسجية (UV) بقيمة أعظمية λ_{max} = 357nm (الشكل I-42). يدلان على أن المركب هو من مشتقات الفلافونول كما هو موضح في الموقع 3. لاحظنا إزاحة باتوكرومية بمقدار 47 nm عند إضافة قلوي (NaOH) إلى المركب في الطريقة الميثانولية، دليل على وجود مجموعة هيدروكسيل حرة في الموقع 4' (الشكل I-42). لاحظنا إزاحة باتوكرومية بمقدار 18 nm عند إضافة NaOAc إلى المحلول الميثانولي للمركب المدروس (الشكل I-42)، دليل على وجود مجموعة هيدروكسيل حرة في الموقع 7 (الشكل I-42). لاحظنا إزاحة باتوكرومية بمقدار 45 nm عند إضافة $AlCl_3$+HCl إلى المحلول الميثانولي للمركب المدروس (الشكل I-42)، دليل على وجود مجموعة هيدروكسيل حرة في الموقع 5، في حين أن إضافة $AlCl_3$ إلى المحلول الميثانولي للمركب المدروس لم تظهر أي إزاحة باتوكرومية إضافية بالمقارنة مع $AlCl_3$+HCl، دليل على وجود مجموعة أورثو ديهيدروكسيل على الحلقة B (الشكل I-42).





شكل -42- أطياف UV لمركب F_{71}

الناتج في طيف ^{1}H-NMR المسجل لهذا المركب -43- موضح بالشكل التالي

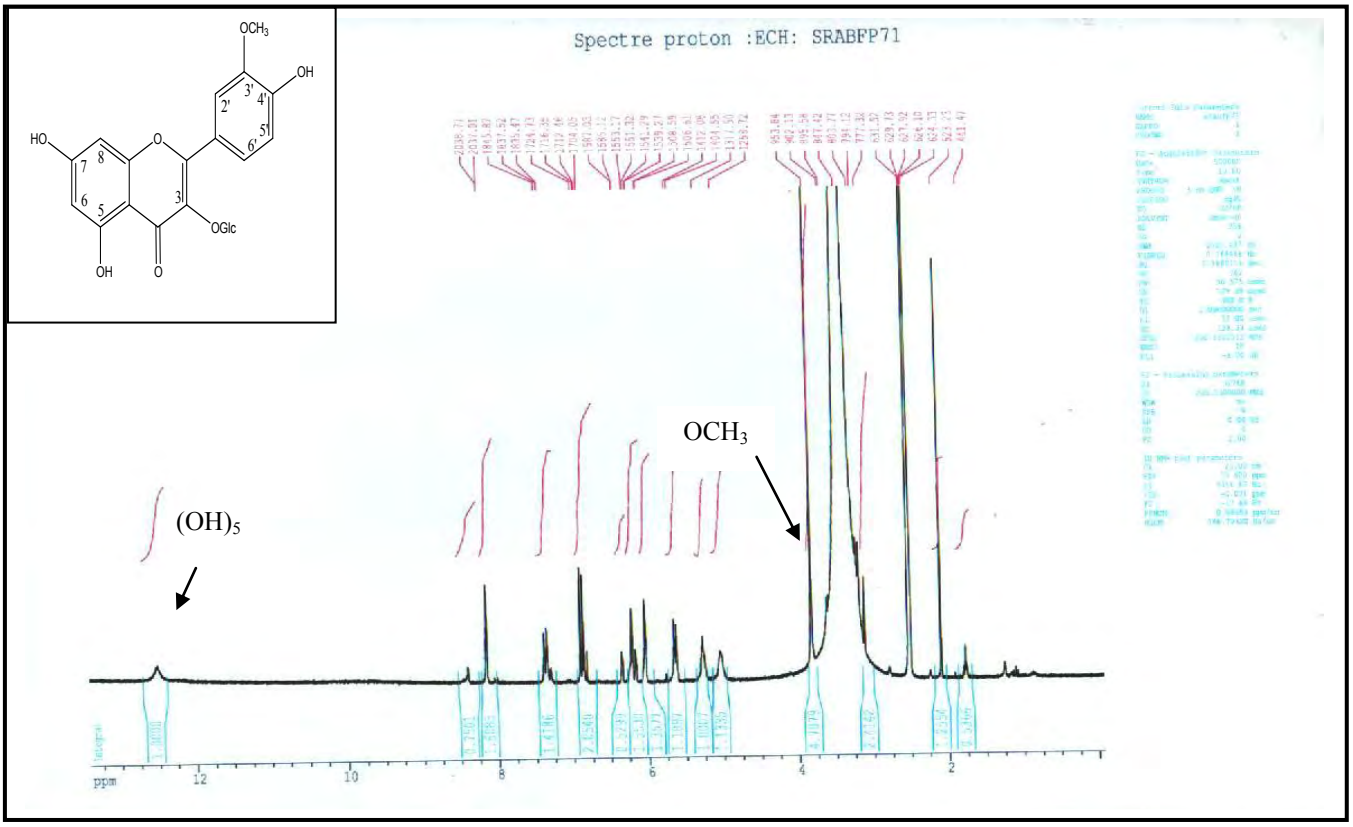
يتمثل (A) في :

- إشارة ثنائية مضاعفة (د) عند 6.08 ppm لبروتون H_6 .
- إشارة ثنائية مضاعفة (د) عند 6.20 ppm لبروتون H_8 .

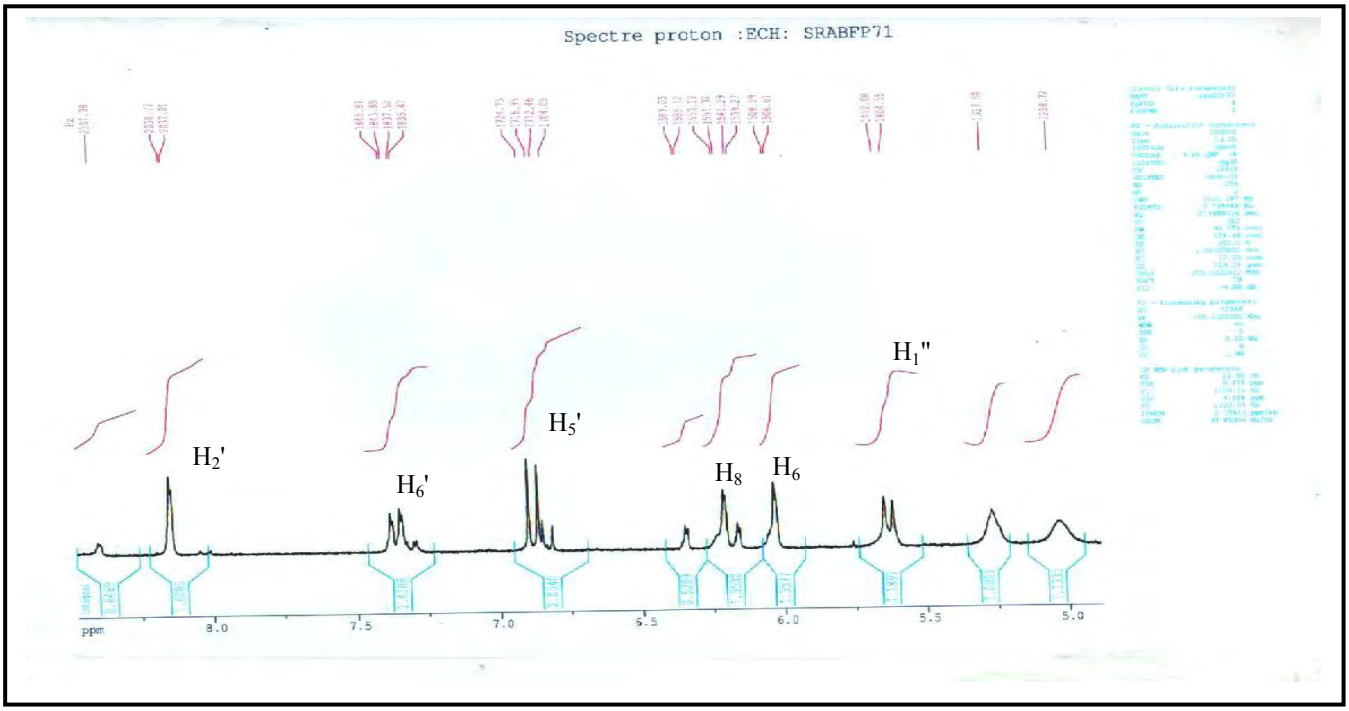
أيضا الشكل التالي (B) يمثل الحلقة المرتبطة في :

- إشارة ثنائية مضاعفة (د) عند 6.85 ppm لبروتون $H_{5'}$.
- إشارة ثنائية مضاعفة مزدوجة (د د) عند 7.45 ppm لبروتون $H_{6'}$.
- إشارة ثنائية مضاعفة (د) عند 8.39 ppm لبروتون $H_{2'}$.

ُلاحظ أيضاً بسرح أحاديةث زٌب َ (3H)ك ذ 3.95 ppm خاصة بمجمّخ المء زّغ َ)OCH_3(.



شكـــل -43- مطيفية ^{1}H-NMR للمشـّـت F_{71}

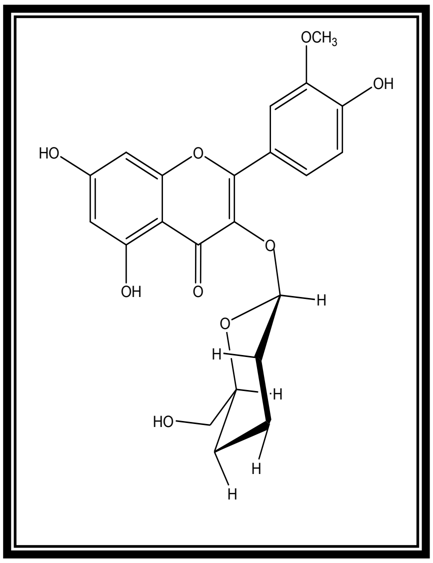


ربثغ ُ شّ -43- ج٤ـش للمّطو ـخث٤(5-8 ppm) ُمركت **F_{71}**

شكل رقم -44- كروماتوغرافيا الورقية للتحلل الحمضي للمركب F_{71}

ٍقطجش زُ ّ الأ ٌّشي ُ ِغ ٌصاشسوح ِّنخك ـد 5.60 ppm ضِشت زِضاط ِزس J= 7.5 Hz مما يدل على أُ شاشطخٌ ِ ُغـُش الع ٌ ِ ّ هي اشطخ β. ُذ رأذ ِ َبُ رُِشْهِّد عمٌخ حلمــخ حمضـخ أيزرِّقس ُ ـب لغشء أغكري ٌ ّ بمسحىق ِ ع ـ ش ُ غ ّ صَ شٌ -44- شــن أع ٌوني، ّظ ـِث ـ ّ أطشرــى ذ ّ جِطِ)UV(. ِ خلال هــــزَ المعطيات بُ لاتمادكـــــلى أمراجع [106-107] ؛ أًقبِ أ ًغـتبلـه ٍغ 3 ومجموعـخ الم زٌغٌ َ بالموقع '3 ٍُقوخ (B) لُشُنبس د أمراجع أغبيشوخ ث إك ّـذرداخ َشَبستي $H_{2'}$ ٍ $H_{6'}$ ٍ ُقـوخ (B) يدل على ُ عّذ زٌ المجموعخ فــي الموقع '3 .

ُشّك ٌك ئ أمركت F_{71} ٍ :



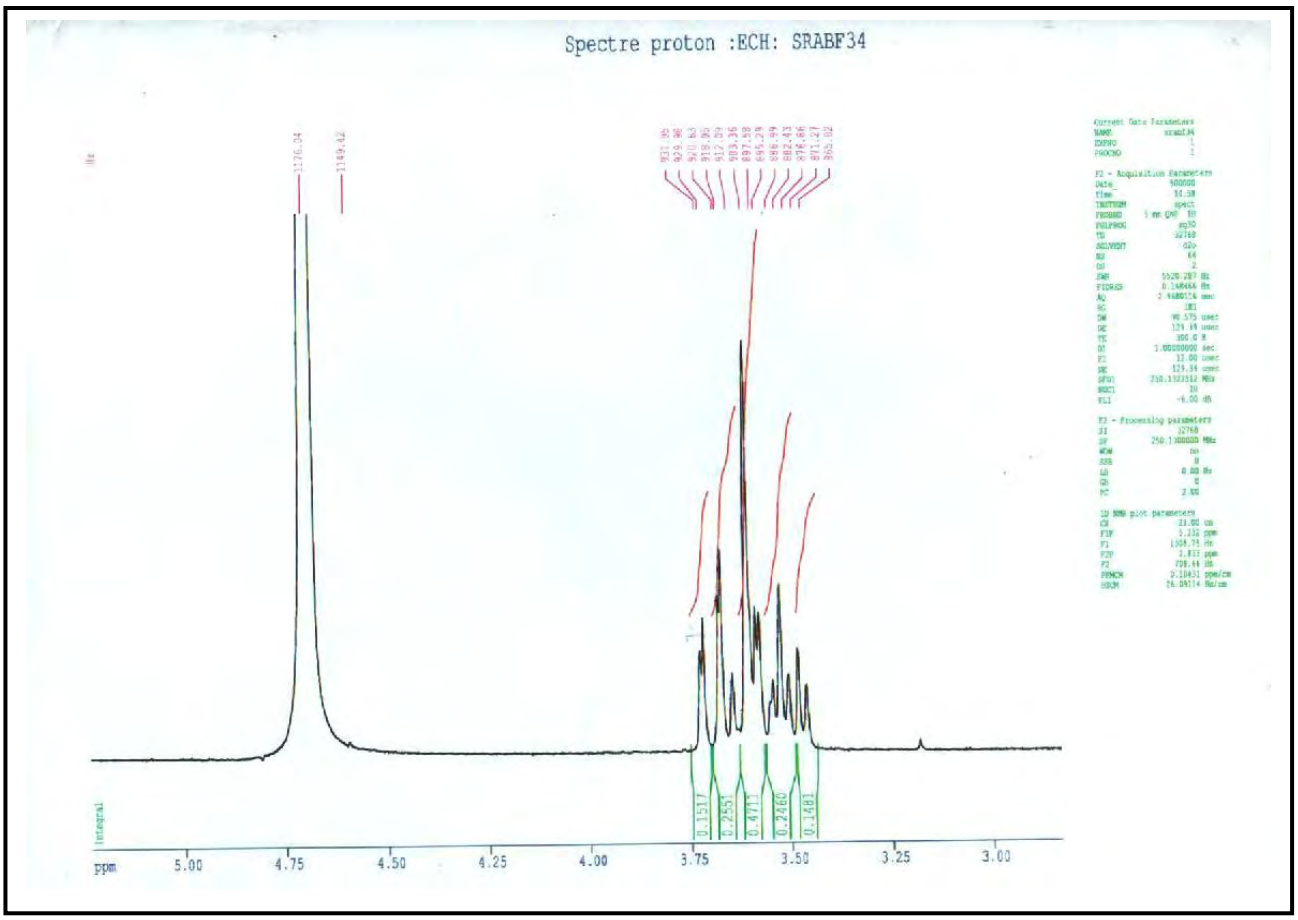
F_{71}: Isorhamnetin -3- 0- β- glucoside .

◆ خصائص الفركتوزان المشتت F_{suc} :

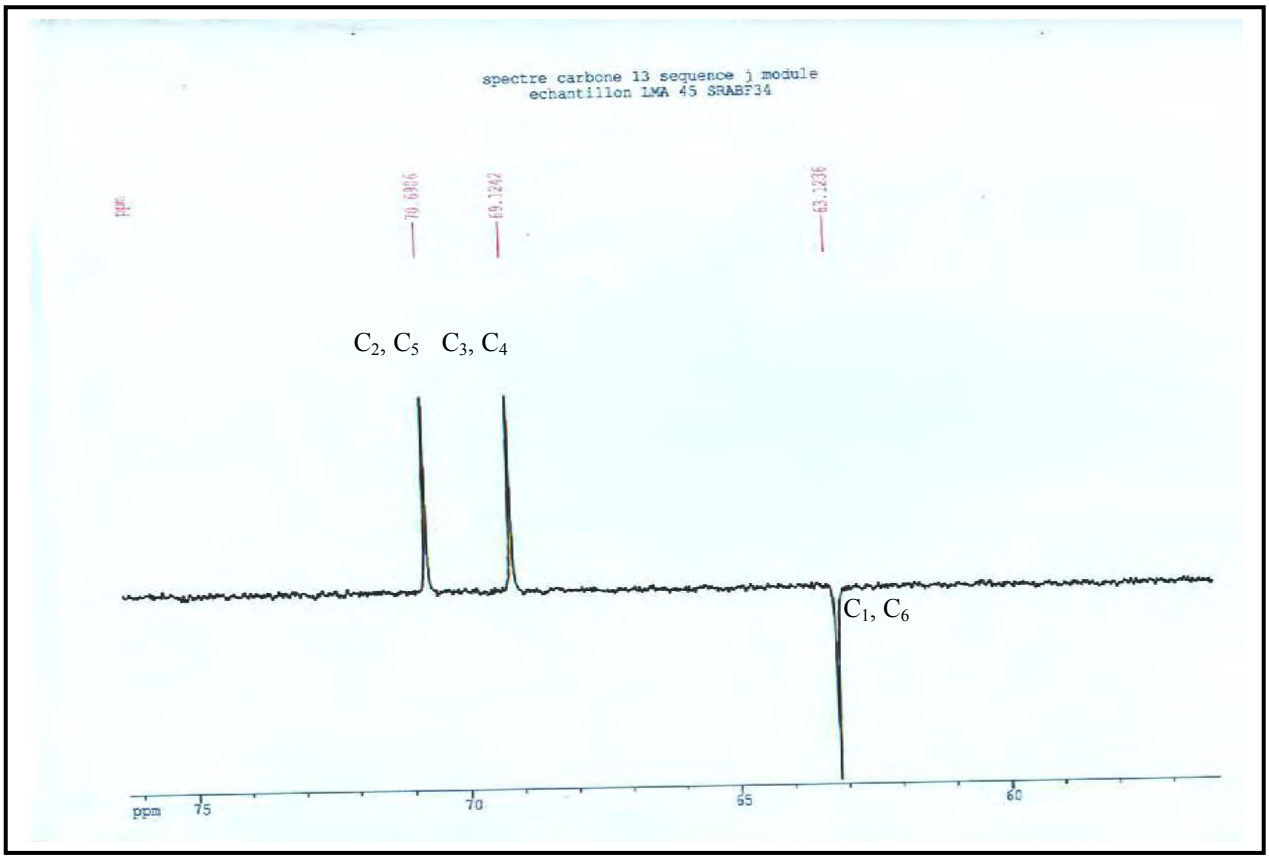
- **m.p:** 161 - 164 °C
- **^{1}H-NMR (250 MHz, D_2O, δ, ppm):** 3. 42 - 3.75.
- **^{13}C-NMR (62.5 MHz, D_2O, δ, ppm):** 70.69 (C - 2, C - 5); 69.12 (C - 3, C - 4); 63.12 (C - 1, C - 6).
- **ES$^-$ SM (m/z):** [M - H]$^-$ 181.2 [M]$^-$ 182.2 .

◆ تحضير الفركتوزان المشتت F_{suc} :

تم عزل المشتت على شكل مسحوق أبيض بعد تجفيف الراسب في طبق بتري. في حين أعطى طيف الـ ^{1}H-NMR للمشتت المنجز في الماء المقطر (D_2O) شكل الـ doublet الناتج عن الـ *J*mod عند 70.69 ppm و 69.12 ppm و 63.12 ppm مما يدل على أن المركب المحضر هو الفركتوزان المشتت.

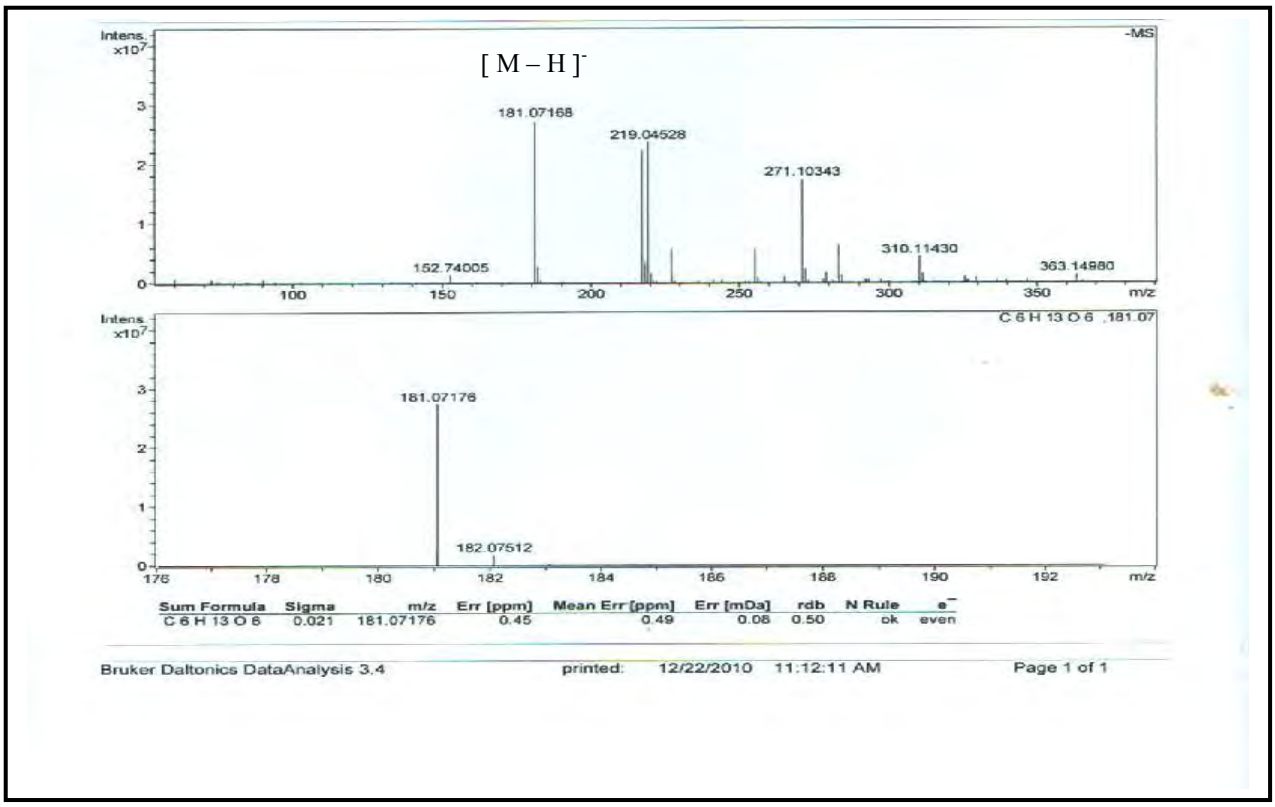


شكل 45- طيف ^{1}H-NMR للمشتت F_{suc}



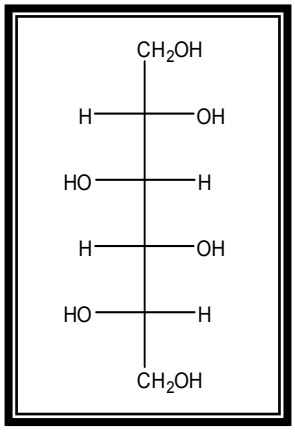
شـ ـ ـ46ـ ئ٤ق ^{13}C-NMR لئوّ٤خ *J*mod للمشـــت F_{suc}

أعطى طـ ق أزخئو٤ّخ (ES$^-$ SM) شـ-47ـ قمتش جضئ٤خ كـ ذ 181.07 لـ خ ُ- [M – H]$^-$.



شـ ـ ـ47ـ ئ٤ق أزـخ للمشـــت F_{suc}

ـ خلال هزـ المعطـب د أطلـخ وألبسـبـلمرجع [108] ىـ ذدزا أمركت على أ ـ:



F_{suc}: Hexane – 1, 2, 3, 4, 5, 6 – hexol (L- Iditol).

III-2- اذراسـتبـاحـيانـكـيـمـيـتـبـاث *Bunium incrassatum* Boiss:

III -2-1- لـمـادةـبـاحـيـت:

ـطـغـجـبّ د وجمع من ـلاية أم اـجـاقي، عـوق نعمبـ) ـطـوـخـبـشـشـغـطـاـئـشـي(في أ ـاخر ماي 2007 ـ)ـنـاـعـخ اـغـزـس(ـصـ 2009 ـ)ـدـسـاـعـخ اـغـء أـائـي(ـصـ 2012 ـ)ـعـملـطـيـدـ ـ اـلـبـعـخ رـىـ٤ـبـ(ـ.ـجـبـركـشـف ـ٤ـ اـلـزـعـبـ "عمار زلاقي" أـعـبـذ بمعهذ لـجـ ـ٤ـبـعـبـكـخ أـ لـجـ ـاقي . ـرـ الـزـبـطـكـ٤ـ ـخـ بمعهذ لـجـ ـ٤ـبـعـبـكـخ هـغـطـخـ -1ـرـىـ ذـسـهـ (AZ 103)ـبـكـذـرـوـ ـ٤ـزـ ـ اـشـرـئـت رـلـأـثـخ عـلـق في ـبـ عـذ أـزـوـيـة ـفي اـظـثـكـذـب رـوـطـ٤ـكـ ـىـضـ ـصـ .

III -2-2- وطف ـبـاث:

نبات بري ـىـ ـلي مـ ـكـظـ٤ـخ اـخـيـعـب د أـضـشـبـ يـجـ ذ في حق ـضـاـسـع. أ طـبّ أـدسـكـغـبـهـ ـ ع ـذـاخـبـسـعـبـكـبـء د اـغـجـ ـوـيـة اـ شـ،ـرـشـىـ ثـغـ ـخـعـبـعـشـداء ـىـعـخ ركـيـ ـىـ اـلي اـ ـظـق رـشـ، أـسـاـبـ خـطـخ زـأـطـكـأـصـنـبـسـهـا خـيـمـكـبـء اـ ـ؛ رـظـشـكـ ـذـ يـبـية الأـىـظـ بـ ـأـبّ أـبـهـ ـ ـغـذـيـحـطـبـسـنـبـبـث ٤ـ 5 7 عـ. زـا ـيـمـ ـ اـ شـ 48ـ) طـسـحـكـرـ ـشـكـخ ـزـا جـبّ د(.

- **أل ـــش ا ع م ل ى خ ع م ـــت:** أ ك غ و ً ِ) أ س ا ِ (ُ أ ج ز ْ س.
- **ا ن ع ى ا ط ـــ ن ف ع ل ـــت ج ـ ي ـ ً د ش ْ ب ء ....**
- **م ل ى ا ف ـــ ع ـــ ت ز ش ْ ب ـ غ خ أ س ا ن ه ا ه ا ض م ة؛**

تزيل ا ل ا ن ب ـ ى ر ش ُ أ ج؛ و ي س و خ ش ط ـ ّ ب ص ي ـ ذ ى ب ـ ك ـ س ـ ب ـ د ُ ـ ص ا د ا م ع ذ ح ُ ا م غ ض. ُ ه ذ ر ش أ ج ش ش ش ش قديما ك ـ ً ا يجمع ب ّ ي ع م ل ِ ّ أ ي ـ ا خ ج ض ا ي ؤ ك ث ـ ب ـ ض ـ ذ، ُ ه ـ ـ ـ ً أ ب ر ـ ش ِ ج ـ ُ أ ـ ى ـ ـ ـ ـ ت المرض ـ ع. ُ ز ا ُ ت ـ س ت ع م ـ ـ ً ـ ذ ا ء ع ـ ك ـ ـ ب ـ ِ ُ ز ا ب ا ُ و ش ك ـ ب ـ ي) ا ُ و خ ب د ُ ك خ([5].

ش ٌ -48-

III-2-3 ن ـ ى ـ ض ع ـ ض ـ ه ـ خ ظ ى ي ـ ف ـ ي ل ـ ا ح ـ ي:

Plantae	أ م م ل ك ة
Spermaphytae	ا ل ش ع ش ك ـ ك خ
Angiospermae	ر ت ذ ا ل ش ع ر ت ذ ش ك ـ ك خ
Dicotyledonae	أ و ع / أ ظ ق
Rosidae	ر ت ذ أ و غ ر ت ذ أ ظ ق
Apiales	ُ ش ـ ك خ
Apiaceae	أ ك ـ ب ـ ئ خ
Apioideae	ر ت أ ك ـ ب ـ ئ خ
Bunium	أ غ ظ
Bunium incrassatum Boiss	أ ع ّ

III-2-4- عزل المركبات الفينولية:

❖ استخلاص الفينولات الخام:

تم وزن (800mg) من المسحوق النباتي الجاف وتركت في خلاط كهربائي مع المذيب المناسب [1:1] لمدة أيام مع التحريك المستمر. بعد ذلك تم ترشيح الخليط وتبخير المستخلص في جهاز المبخر الدوار تحت ضغط منخفض عند درجة حرارة 35°C -40. في الأخير تم وزن المستخلص الخام (m=100g). ثم أخذ المستخلص الخام وإذابته في أدنى كمية من المذيب المناسب ثم تم تجفيفه على حمام مائي عند درجة حرارة 40°C. يحضر عمود زجاجي مملوء بمادة الهلام السيليكي [Silica gel 70-230- mesh ASTM merck, 0.063-0.200mm] ثم يوضع المستخلص الخام في أعلى العمود الزجاجي ويتم الفصل بواسطة الأنظمة المذيبية المتعاقبة في أوعية زجاجية مرقمة من 01- إلى 09-.

الجدول 01- الأنظمة المذيبية المستخدمة في فصل المستخلص الخام على عمود هلام السيليكا Silica gel

الرقم	النسبة	المذيب المستخدم
S_1	100 %	n-Hexane
S_2	75 : 25 %	n-Hexane-CH_2Cl_2
S_3	50 : 50 %	n-Hexane- CH_2Cl_2
S_4	25 : 25 %	n-Hexane- CH_2Cl_2
S_5	50 : 50 %	CH_2Cl_2-CH_3OH

جمع الأجزاء المتشابهة بعد الكشف عنها على صفيحة CCM وتم تجفيفها. الكشف عن الفينولات تم باستعمال كاشف فانيلين (Vanilin 0.5g + 100ml MeOH : محلول الفانيلين + حمض الكبريت H_2SO_4 المركز).

المستخلص الخام [1:1] تم ترشيحه وتركيزه بواسطة المبخر الدوار؛ ثم تم تركيز المستخلص الخام (S_2) الذي أعطى أكبر عدد من البقع في المذيب المناسب (B_{suc} m= 150mg). تم تركيز المستخلص الخام (B_{11} m= 10mg) على أعمدة هلام السيليكا بواسطة المذيب المناسب.

تم جمع الأجزاء المتحصل عليها بالمذيب (S_3) و(S_4) (كما هو موضح في الشكل) وتركيزها، ثم تم تجفيف المستخلص الخام (B_{19} m= 75mg)، ثم تم تجفيفه إلى

عمد ش ٔبو ٔش افي $(\Phi 3\times 125\ cm)$ ٔكتب خ ً ب ٔ ذ Silica gel 60 أب أمملضرك ٌب إطش
ل ج زش ٌ غ إش ح ك ٔز س ي ٔب ب ٔب ب ط لأ ش ك زي ظ ٔب ٔ زا العمد على ٔش ً ن هما B_{94})m= 8mg($B_4^{\prime}$
)m= 4mg(ب ٔث ٔب لاك ٔتماد على مختلق زا ي ٔب ٔ ل ٤ أض ي ٔ ي ٔب ٔ ك غ أط ي أ ي ٤ خ
ٔمرجع د المـ ل ظ ٔخ ٔ ز ع ٔ ي ٔب ٔث ٔب ٔمراجع ٔ ز أذ.

❖ **اس خ خ-ال ص ن ج ـ ش ا ن ه ى ا ئ ي:**

ر ٔ و ٔ ع ض اء ٔ خ زل خ ج ٔ ب د *B. incrassatum* Boiss أ ه ص ٔ ب س ٔ ع ٔ ب ٔ أ ٔ ش ام(ز ٔ ز ب
)m=1800g(في خ ـ ي ٔ ظ ٔ ب ٔ ً :ٔ ب ء [[2:8] ٔ ك ذ ح ش ات على أ غ ب خ ٔ ث ٔ ك ٔ ل ٔ ز ش ش ٔ ك تجمع
ٔ ش ٔ ب ش ٔ ب د المزي ظ ٔ ك ٔ ٤ ب ٔ ي ٔ ز ٔ ج ع ش ٔ ب ر ي ذ ك ٔ ي ٔ ٔ خ ل غ ي ٔ ي ٔ ى ٔ ل ٔ ع ب ف ص ٔ
ي ز ا ة في الماء أ غ ب خ ٔ ث ٔ ك ذ ر ل ك ي ر ش ح ب ٔ ٤ ٔ خ ٔ ز خ ض ٔ ا الأ ت ش خ العالقة والمواد ا ٔ ج ٔ ك ٔ ٤ خ ٔ أ س ك ٔ ٤ ٔ
) ٔ غ ب (ٔ ي ٔ ز ل ٔ ع ٔ ش ب ي ٔ خ) أ ط ٔ ع خ المـ ٔ خ(. ٔ ٔ أ ل ٔ ع ش ٔ ح ي ٔ ز ي ٔ ك ٔ ب ٔ ب ٔ غ ز ب ٔ ث ٔ ع ٔ ل ب د ا ل ظ ٔ ٔ ع ع ي ٔ ئ ٔ -
ع ي ٔ ئ ٔ ٔ غ ٔ ز ي ٔ ب د ٔ خ ل خ أ و ٔ ط ٔ ع خ ٔ ث ٔ ذ ا ي ة ب ـ n-Hexane ٔ ص ـ $CHCl_3$ ٔ ص ـ AcOEt أ خ ٤ ٔ ش ا n-BuOH ؛ ي ٤ ٔ ش
ي ج ف ق ٔ ً ي ٔ س ٔ ّ على ي ٔ ذ ر ي ٔ ذ ك ٔ ـ ي ٔ ت ٔ خ ل غ ص ٔ ل ي ز ٔ ص ٔ ا لكعب د المزي ظ ٔ ك ٔ ٤ ب في ك ٔ ي ٔ س ٔ ّ
وهي مذ ٔ خ في ا ٔ غ ذ ٔ ي ٔ -10- :

ا ٔ غ ذ ٔ ي ٔ -10- كمـ ٔ خ المسوخ ظ ب د

ن ـ ـ ى س ن	ف ي س خ خ ـ ـ ض
m = 0.5g	أ غ ب ء
m = 2 g	ا ٔ س ك ٔ ّ س ٔ ّ
m = 2.52 g	أ ٔ ع ب د الا ٔ ي ٔ ٤ ٔ
m = 25 g	ل ٔ ؤ ب ٔ أ ٔ ك ٔ ـ ب ـ د ي

III -2-5-عزل ونقاوة المركبات الفينولية:

تجفف الأوراق المجموعة في الظل ثم تطحن بواسطة مطحنة كهربائية إلى مسحوق ناعم. يستخلص المسحوق النباتي بالإيثانول الأكسجيني الأزوتي 15% (HOAC 15%) ثم يرشح بواسطة ورق الترشيح Whatman(3MM) على شكل أقماع.

تجفف المستخلصات الإيثانولية بواسطة المبخر الدوار تحت ضغط منخفض عند درجة حرارة 40°C، أحدهما يكشف عن الفينولات الكلية بواسطة كلور الألمنيوم ($AlCl_3$) والآخر بواسطة النشادر (NH_3). تستعمل كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة CCM لفصل المركبات الفينولية على صفيحة من السيليكاجل Silica gel GF 254 باستعمال المحلل [$CHCl_3$: MeOH] [9.5 : 0.5] للحصول على بقعة واحدة لكل مركب فينولي، ثم تجمع المستخلصات الفينولية المنقاة بالمبخر الدوار تحت ضغط منخفض عند درجة حرارة 40°C للحصول على الكتلة الجافة لكل مستخلص (B_k) ($m= 10mg$) والكتلة الجافة لكل بقعة (Bc_1) على حدى على صفيحة السيليكاجل Silica gel ($m= 8mg$).

في حين تجفف المستخلصات الفينولية المنقاة بالمبخر الدوار تحت ضغط منخفض عند درجة حرارة 40°C، ثم تجمع المستخلصات الفينولية المنقاة بالمبخر الدوار تحت ضغط منخفض عند درجة حرارة 40°C للحصول على الكتلة الجافة لكل مستخلص (B_Q) ($m= 50mg$) والكتلة الجافة لكل بقعة (BQ_G) على حدى على صفيحة السيليكاجل Silica gel ($m= 12mg$) باستعمال المحلل [CH_2Cl_2:MeOH] [98 : 2] على صفيحة السيليكاجل Silica gel (0.04-0.63mm) ذات سماكة 0.2mm. Sephadex LH 20.

تجفف المستخلصات الفينولية المنقاة بالمبخر الدوار تحت ضغط منخفض عند درجة حرارة 40°C، ثم تجمع المستخلصات الفينولية المنقاة بالمبخر الدوار تحت ضغط منخفض عند درجة حرارة 40°C للحصول على الكتلة الجافة لكل مستخلص (B_r) ($m= 13mg$) والكتلة الجافة لكل بقعة على حدى على صفيحة السيليكاجل Silica gel GF 254 باستعمال المحلل [CH_2Cl_2 : AcOEt : MeOH] [70 :25 :5] و[30 :5 :6] [AcOEt : MeOH : H_2O] [65 :30 :5] على التوالي.

تجفف المستخلصات الفينولية المنقاة بالمبخر الدوار تحت ضغط منخفض عند درجة حرارة 40°C، ثم تجمع المستخلصات الفينولية المنقاة بالمبخر الدوار تحت ضغط منخفض عند درجة حرارة 40°C للحصول على الكتلة الجافة لكل مستخلص (B_r) ($m= 13mg$) والكتلة الجافة لكل بقعة على حدى على صفيحة السيليكاجل Silica gel GF 254 باستعمال المحلل [AcOEt : MeOH : H_2O] [100 :13 :10] و[100 :17 :13] على التوالي.

تجفف المستخلصات الفينولية المنقاة بالمبخر الدوار تحت ضغط منخفض عند درجة حرارة 40°C، ثم تجمع المستخلصات الفينولية المنقاة بالمبخر الدوار تحت ضغط منخفض عند درجة حرارة 40°C للحصول على الكتلة الجافة لكل مستخلص (B_r) ($m= 13mg$) والكتلة الجافة لكل بقعة على حدى على صفيحة السيليكاجل Silica gel GF 254 باستعمال المحلل [AcOEt : MeOH : H_2O] [80 :10 :0] و[70 :30 :0] على التوالي.

تجفف المستخلصات الفينولية المنقاة بالمبخر الدوار تحت ضغط منخفض عند درجة حرارة 40°C، ثم تجمع المستخلصات الفينولية المنقاة بالمبخر الدوار تحت ضغط منخفض عند درجة حرارة 40°C للحصول على الكتلة الجافة لكل مستخلص (B_r) ($m= 13mg$) والكتلة الجافة لكل بقعة على حدى على صفيحة السيليكاجل Silica gel GF 254 باستعمال المحلل [AcOEt : MeOH : H_2O] [30 :5 :6] و[70 :25 :5] [65 :30 :5].

تجمع المستخلصات الفينولية المنقاة بالمبخر الدوار تحت ضغط منخفض عند درجة حرارة 40°C، ثم تجمع المستخلصات الفينولية المنقاة بالمبخر الدوار تحت ضغط منخفض عند درجة حرارة 40°C للحصول على الكتلة الجافة لكل مستخلص (B_r) ($m= 13mg$) والكتلة الجافة لكل بقعة على حدى على صفيحة السيليكاجل Sephadex LH20، أخيرا تجمع المستخلصات الفينولية المنقاة بالمبخر الدوار تحت ضغط منخفض عند درجة حرارة 40°C للحصول على الكتلة الجافة لكل مستخلص (B_r) ($m= 13mg$) والكتلة الجافة لكل بقعة على حدى على صفيحة السيليكاجل Sephadex LH20 باستعمال المحلل [MeOH : H_2O] [100 :0] و[80 :20] على التوالي.

تشخص المستخلصات الفينولية المنقاة بالمبخر الدوار تحت ضغط منخفض عند درجة حرارة 40°C، ثم تجمع المستخلصات الفينولية المنقاة بالمبخر الدوار تحت ضغط منخفض عند درجة حرارة 40°C للحصول على الكتلة الجافة لكل مستخلص (B_r) ($m= 13mg$) والكتلة الجافة لكل بقعة على حدى على صفيحة السيليكاجل Sephadex LH20 باستعمال المحلل [MeOH : H_2O] [100 :0] و[80 :20] على التوالي.

تشخص المستخلصات الفينولية المنقاة بالمبخر الدوار تحت ضغط منخفض عند درجة حرارة 40°C، ثم تجمع المستخلصات الفينولية المنقاة بالمبخر الدوار تحت ضغط منخفض عند درجة حرارة 40°C للحصول على الكتلة الجافة لكل مستخلص (B_r) ($m= 13mg$) والكتلة الجافة لكل بقعة على حدى على صفيحة السيليكاجل Sephadex LH20 باستعمال المحلل [MeOH : H_2O] [100 :0] و[80 :20] على التوالي.

III -2-6- تحضير مشتقات الكيتوزان الوظيفية:

III-2-6-1- مبدأ التحضير:

♦ تحضير الكيتوزان الوظيفي بالكربوكسي ميثيل B_{suc}:

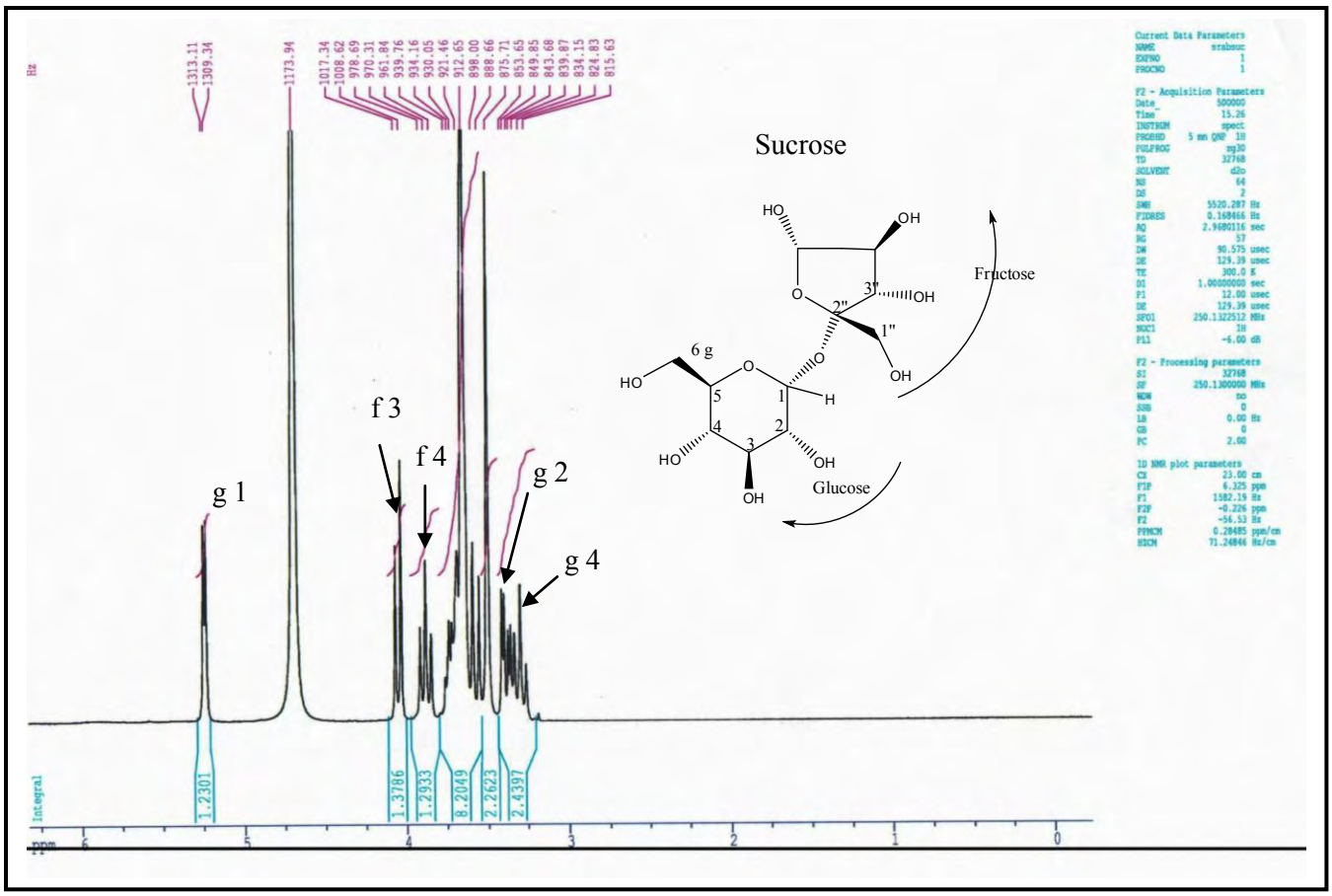
- **m. p:** 186 - 187 °C
- **^{1}H-NMR (250 MHZ, D_2O, δ, ppm):** 5.25(1H, *d*, *J*=3.8Hz, H-g_1); 3.35(1H, *d*, *J*=3.8 Hz, H-g_2); 3.58(1H, *t*, *J* = 9.1Hz, H-g_3); 3.27(1H, *t*, *J* = 9.1 Hz, H-g_4); 4.01(1H, *d*, *J* = 8.4Hz, H-f_3); 3.58(1H, *t*, *J* = 8.36Hz, H-f_4).
- **^{13}C -NMR (62.5 MHZ, D_2O, δ, ppm):** 92.0 (C - g_1); 70.9 (C - g_2); 72.4 (C - g_3); 69.0 (C - g_4); 72.2 (C - g_5); 59.9 (C - g_6); 61.1 (C - f_1); 103.5 (C - f_2); 76.2 (C - f_3); 73.8 (C - f_4); 81.2 (C - f_5); 62.2 (C - f_6).

♦ تحضير الكيتوزان الجزيئي الوزن بالكربوكسي ميثيل B_{suc}:

إذابة 1 غ من الكيتوزان في 40 مل من الماء؛ يظهر الكيتوزان غير قابل للذوبان في الماء، ثم إضافة 8 مل من المحلول المائي الحمضي (H_2SO_4: CH_3COOH: H_2O 1 :1 :8) ثم تسخين المزيج عند 100°C.

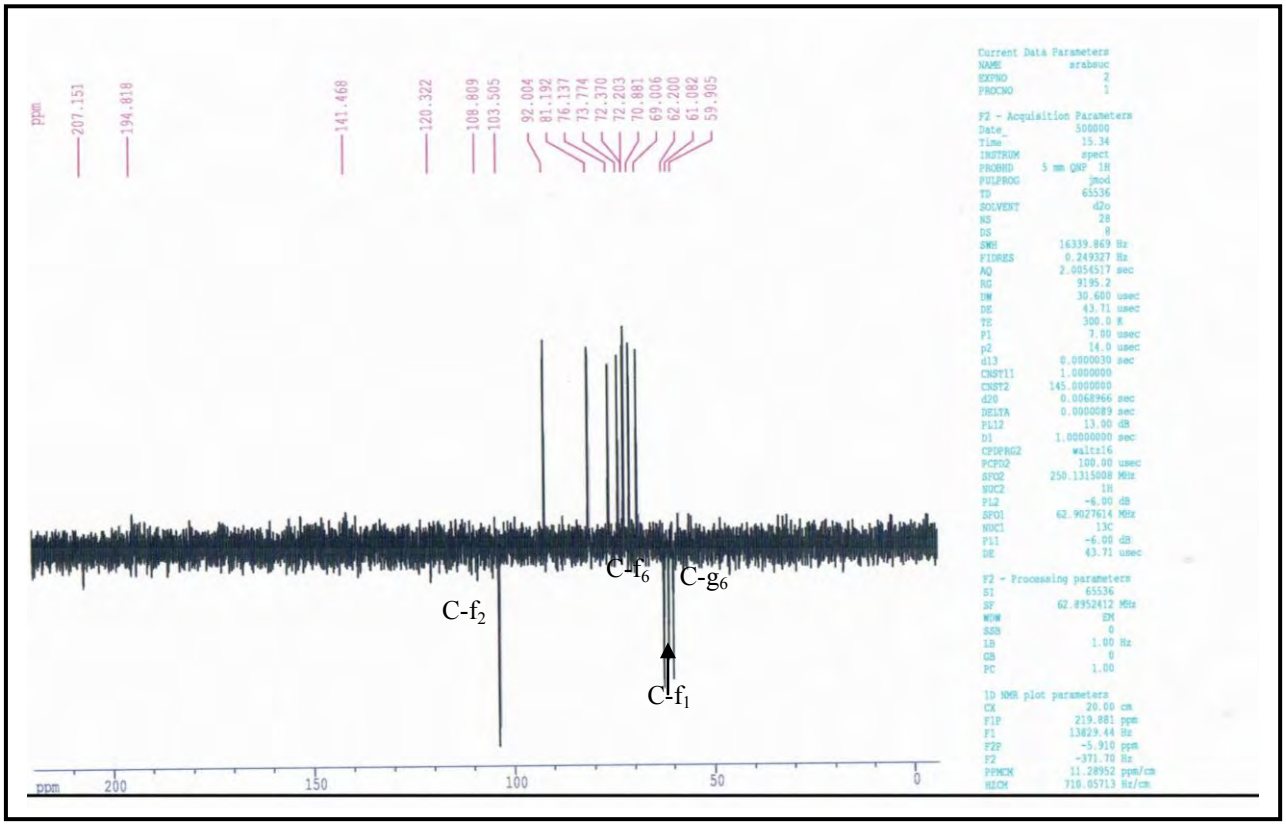
أظهر طيف الرنين النووي المغنطيسي ^{1}H-RMN المسجل لمركب الشاهد رقم 49- إشارة على شكل مضاعف عند 5.25 ppm ثابت الازدواج (*J*= 3.77 Hz) هي خاصة بالبروتون الأنومري H - g_1 إشارة على شكل مضاعف عند 3.40 ppm ثابت الازدواج (*J*= 10.0, 3.8 Hz) تعود للبروتون H – g_2 المقترن بالكربون α الحامل لزمرة الأمين الذي يعني هذا أن الاستبدال هي على مستوى H – g_2 إشارة على شكل ثلاثي عند 3.58 ppm ثابت الازدواج *J*= 9.3 Hz تعود للبروتون المحوري مع H – g_3 إشارة على شكل ثلاثي عند 3.27 ppm تعود للبروتون المحوري مع H – g_4 إشارة على شكل مضاعف عند 3.58 ppm تعود للبروتون H – g_3 المقترن بالبروتون H – g_4 المحمول على الكربون الحامل لزمرة الكربوكسي ميثيل. أيضا إشارة على شكل مضاعف عند 3.60 ppm - 3.75 ppm تعود للبروتونات H – g_5 و H – g_6.

تثبت الزمرة الكربوكسي ميثيل على الموضع 6 (حلقة خماسية) لا يحوي برتون أنومري) حيث يظهر الانزياح الكيميائي في C-2'f) الذي يحمل زمرة الأمين) H-4'f) حيث يعطي انزياح كيميائي في هذا الموضع قيمة 3.85 ppm .

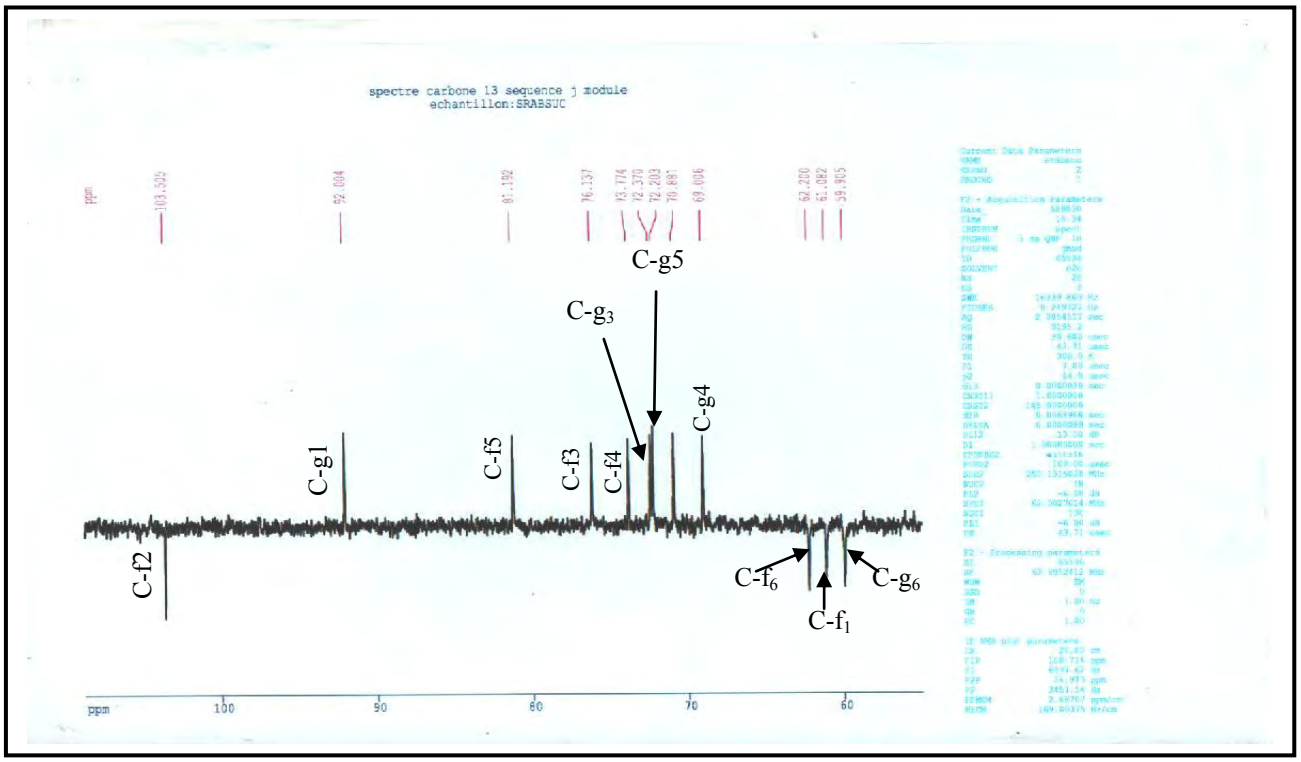


شكل 49- طيف ^{1}H-NMR لمركب B_{suc} في المذيب الماء الثقيل

أعطى طيف ^{13}C-NMR للمركب B_{suc} شكل 50- نتائج مشابهة لما هو موجود في المراجع حيث ظهرت إشارات الكربون في المجال الواقع بين 60-110ppm (الإشارات المميزة لذرات الكربون في الحلقات السكرية) بينما ظهرت إشارات ذرات الكربون المجموعة (CH_2) إلى الأعلى في حين ظهرت إشارات ذرات الكربون المجموعة (CH و CH_3) إلى الأسفل. تظهر إشارة ذرة الكربون C-2f عند 92.0ppm وهي أكثر إشارات الكربون حساسية للتغيرات البيئية في الجزيء وتظهر إشارة ذرة الكربون C-6g عند 103.5ppm. تظهر إشارات ذرات الكربون C-1'f و C-6'f في المجال الواقع بين 59.2 – 62.2ppm، أما إشارات ذرات الكربون المتبقية فتظهر في المجال الواقع بين 69.0 ppm و 81.2 ppm. لمزيد من التفاصيل حول تقنيات التحليل الطيفي ثنائية البعد – 2D NMR، في حال الرغبة في ذلك، فيمكن الرجوع إلى المرجع[109] للمقارنة.

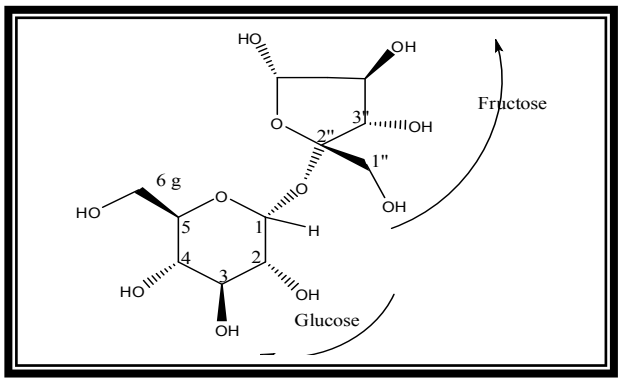


شٌ -50- ىٮ٤ق ُش ً ٤ِ أ ّ ّ ْي المغ ّاطيسي ُمركت Bsuc ؤوّ٤ خ *J*-mod



ربثغ ُ شٌ -50- رّجُش للمّطوخثة ، (60-120 ppm) ُمركت Bsuc ؤوّ٤ خ *J*-mod

رطب ثوذ ˆ ز ˉ زأبيئظ ˉ غ زأبيئظ الم زسّخبلمرجعأغبثن[109]. ˚ كِءكئ B_{suc} ˚:



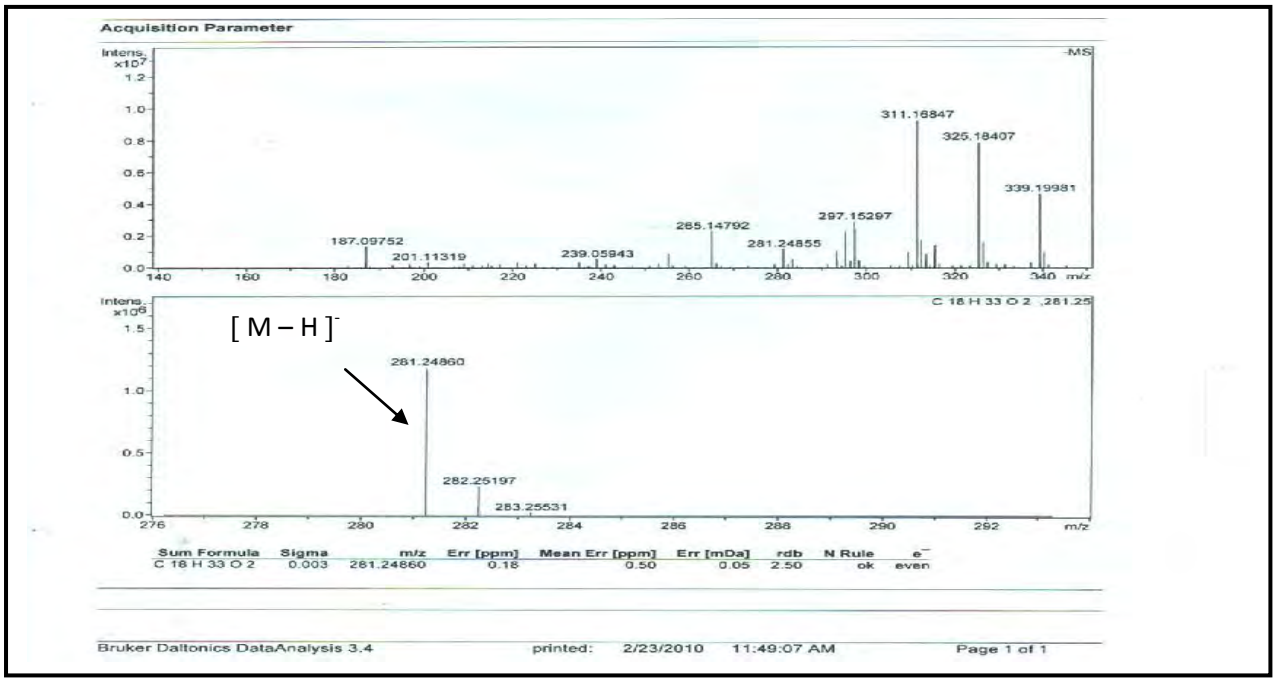
B_{suc}: Sucrose

◆خ ي ي–اوبيي–ى ي ن مزكـــب B_{11}:

- **m.p:** 16 -17 ˚C
- **^{1}H-NMR (250MHz, $CDCl_3$, δ, ppm):** 0.98(3H, *t*, *J*=6.8Hz,$(CH_{13})_{18}$); 2.36(2H, *t*, *J*=7.6Hz, H-2); 5.35(1H, *m*, H-9, H-10).
- **^{13}C-NMR(62.5MHz, $CDCl_3$, δ, ppm):** 179.6 (C - 1); 33.9 (C - 2); 24.6 (C - 3); 29.4 (C - 4); 29.2 (C - 5); 29.3 (C - 6); 29.4 (C - 7); 27.2 (C - 8);130.0 (C - 9); 129.7 (C -10); 27.1 (C - 11); 29.5 (C - 12); 29.7 (C - 13); 29.6(C - 14 , C - 15); 31.9 (C - 16); 24.6 (C - 17); 14.16(C - 18).
- **ES$^-$ MS (m/z):** $[M-H]^-$ 181.24 $[2M]^-$ 282.25 .

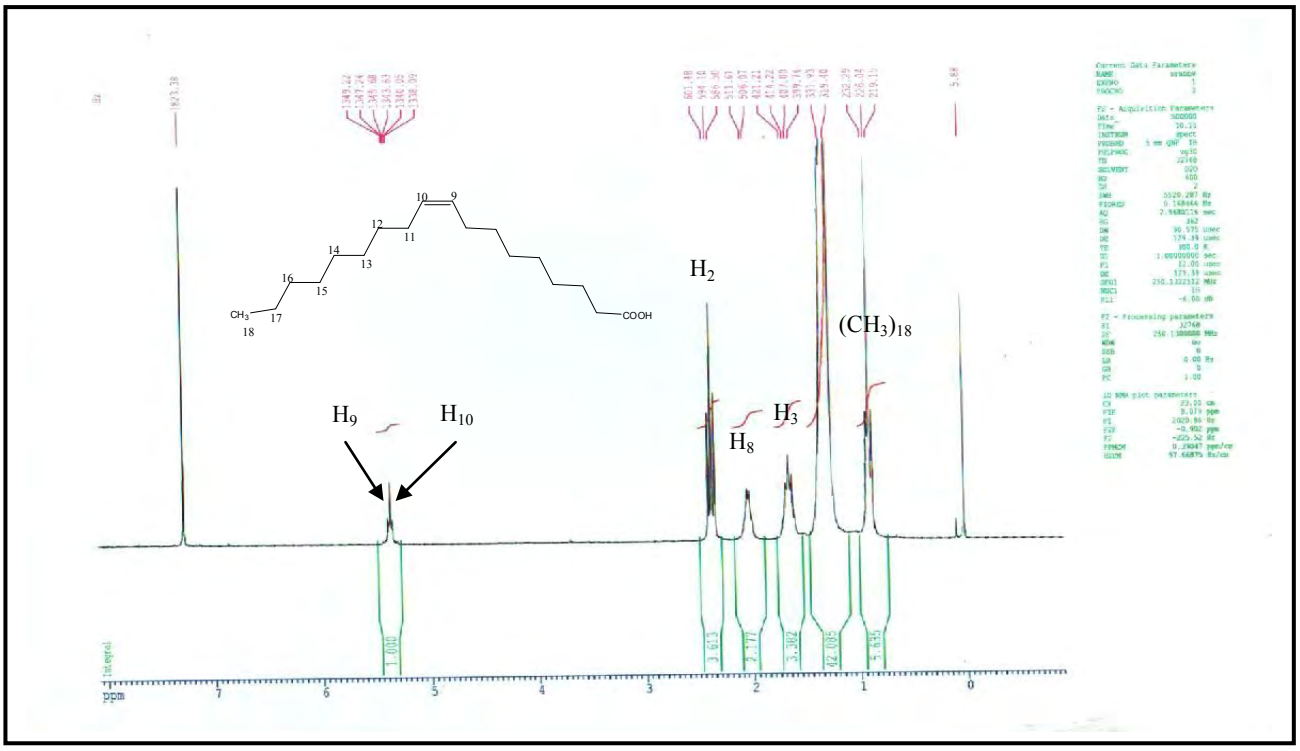
◆ان خ ح ي ل ي ه ي-ى ي ن مزكـــب B_{11}:

أعطى ئ ق أزخ أمسجل رُا أمركتئوخ)ES$^-$ MS(بسح ضئ ح ك ذ القمة 281.24 الكوخ $[M-H]^-$ بسح أخ ش ك ذ 282.25 الكوخ ـُ $[M^-]$ ك ب ذ أظ ـخ المجملة مُركب هي $C_{18}H_{34}O_2$ ش -51- .



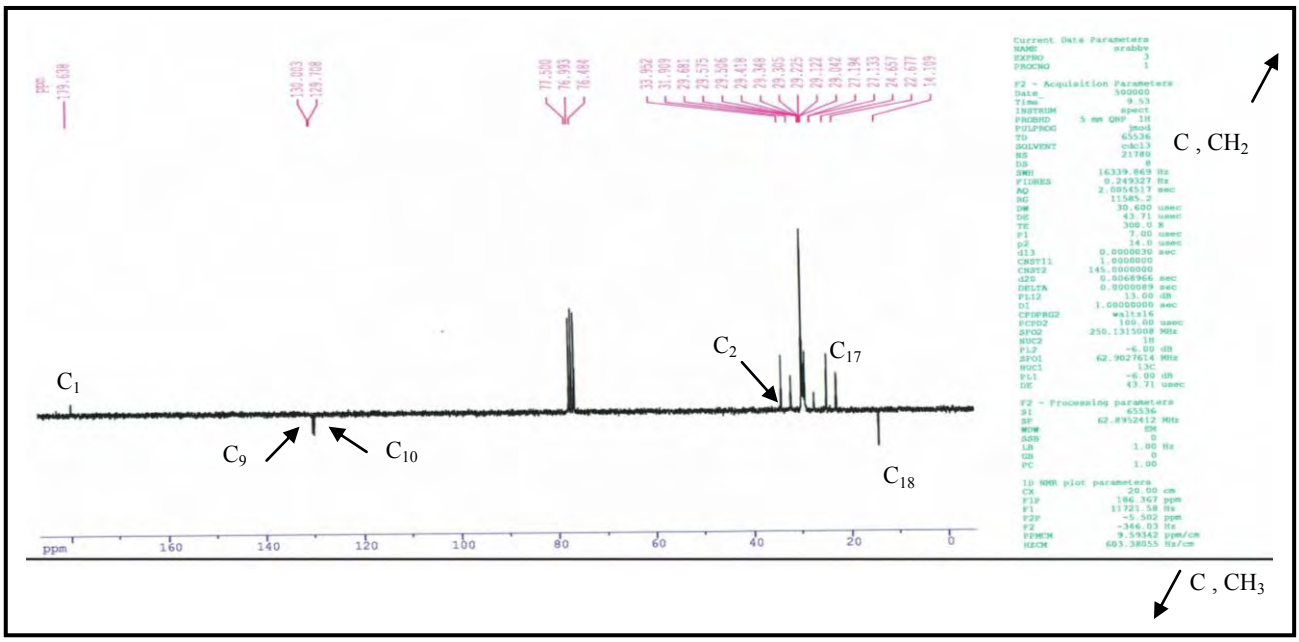
شكل -51- طيف الكتلة ES- MS المركب B_{11}

الشكل في طيف الـ ^{1}H-NMR للمركب B_{11} شكل -52- نلاحظ ظهور إشارة ثلاثية عند 5.35 ppm تعود لبروتونات الهيدروجين H_9 و H_{10} المرتبطة بالرابطة المضاعفة، وإشارة ثلاثية عند 2.36 ppm تعود لبروتونات الهيدروجين H_8 المجاورة للرابطة المضاعفة، وإشارة ثلاثية عند 0.88 ppm تعود لثلاثة بروتونات (CH_3) الطرفية، وإشارة ثنائية عند 1.28 ppm تعود لبروتونات (CH_2) المتبقية في السلسلة الطرفية.

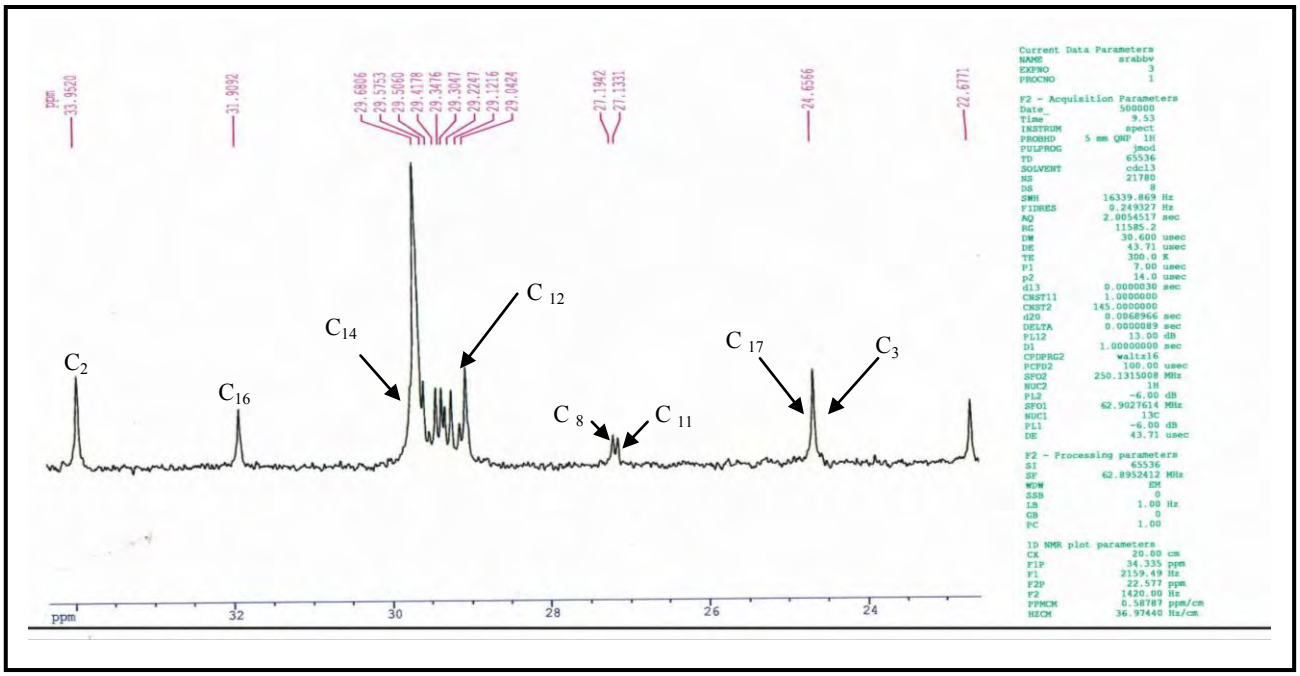


شكل -52- طيف الـ ^{1}H-NMR للمركب B_{11}

بمعاينة طيف الـ ^{13}C-NMR لمركب B_{11} المؤكد بتقنية J mod نلاحظ وجود 18 إشارة (ما عدا إشارة المذيب) موزعة بين 14.10ppm و 179.6ppm تعود لذرات الكربون المختلفة في الجزيء (ذرات الكربون الكربوكسيلي COOH).

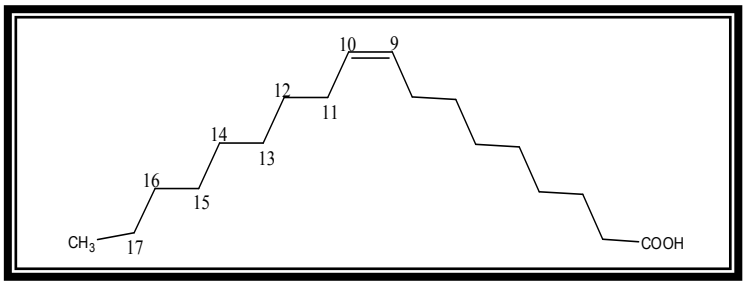


طيف الـ ^{13}C -NMR لمركب B_{11} المؤكد بتقنية J-mod



طيف الـ ^{13}C -NMR لمركب B_{11} المؤكد بتقنية J-mod مع تكبير لمجال الإشارات

رزيذيذ أزأذ إضيبدرسا د اشث ٍ لنخ كشش؛ إتمادا على المرجع [110].
ثبتالي بمركت B_{11} يذ على أنه :



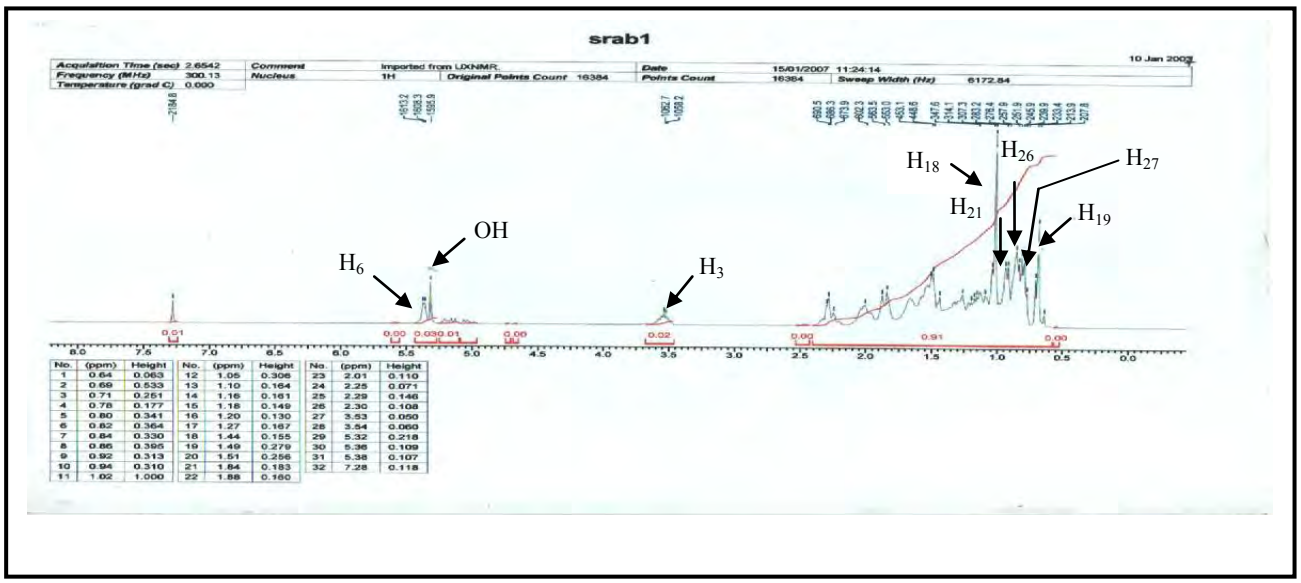
B_{11} : Oleic acid .

♦ان خ ي اوبي ـى ي ن ه مز ك ب B_{19} :

- **m.p:** 135- 137 °C
- **^{1}H - NMR (300 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm):** 3.60(1H, *m*, H-3); 5.39(1H, *m*, H-6); 1.01(3H, *s*, H-18); 0.68(3H, *s*, H-19); 0.84(3H, *d*, *J*=6.0Hz, H-26); 0.82(3H, *d*, *J*=6.0Hz, H-27); 0.85(3H, *m*, H-29); 0.92(3H, *d*, *J* = 2.9Hz, H-21).
- **^{13}C - NMR (75MHz, $CDCl_3$, δ, ppm):** 37.27 (C - 1); 31.64(C - 2); 71.81 (C - 3); 42.28 (C - 4); 140.75 (C - 5); 121.73 (C - 6); 31.88 (C - 7); 31.91 (C - 8); 50.11 (C - 9); 36.50 (C - 10); 21.10 (C - 11); 39.76 (C -1 2); 42.39 (C - 13); 56.75 (C - 14); 24.29 (C - 15); 28.92 (C - 16); 56.75 (C - 17); 11.85 (C - 18); 19.40 (C - 19); 34.97 (C - 20); 18.97 (C - 21); 33.70 (C - 22); 25.41 (C - 23); 42.29 (C - 24); 28.82(C - 25); 19.40 (C - 26); 18.70 (C - 27); 21.07 (C - 28); 12.25 (C - 29).

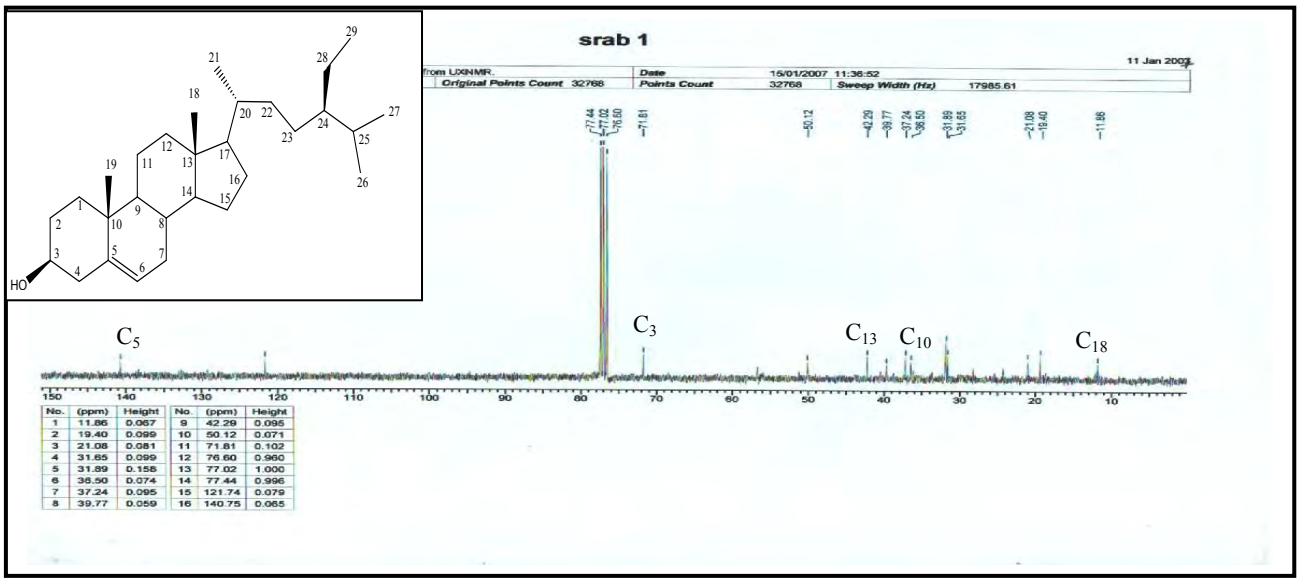
♦ن خ ح ه ي ا ـى ي ن ه مز ك ب B_{19} :

يظهر ى ن ق ل ا ي المغناطيسي ^{1}H-NMR ش - 54- ر ا أمركتإش بس خ كذح ثزبّ(1H)ك د 3.60 ppm طش بس ر ن على ش صّ بّ ئي ثزبّ (3H) ة ى د منهمط ثبث ذ رض أطذيق ثـ J=6.0Hz مميزر ن لمجمكتي الفع ن (CH_3(26) CH_3(27)ك د 0.84 ppm 0.82 ppm على أتوالي ش -55- مما يذ جّ ب على أ ع ن ش.

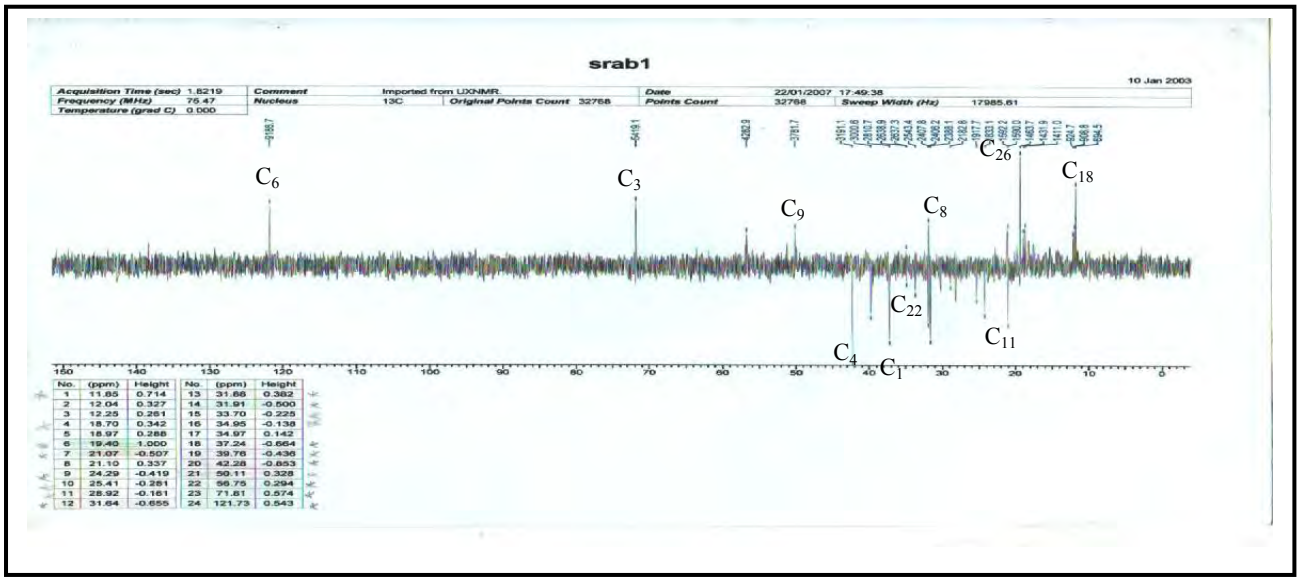


شكل -54- طيف الرنين النووي المغنطيسي للبروتون ^{1}H-NMR لمركب B_{19}

أظهر طيف الرنين النووي المغنطيسي للكربون ^{13}C-NMR الموضح على الشكل -55- ؛ وجود 29 ذرة كربون في المركب. تتميز ذرة الكربون C_5 المرتبطة بمجموعة الهيدروكسيل بإشارة عند 140.75 ppm، بينما تظهر ذرة الكربون C_3 المرتبطة بمجموعة الهيدروكسيل بإشارة عند 71.81 ppm. أما ذرة الكربون C_{13} فتظهر بإشارة عند 42.39 ppm، وذرة الكربون C_{10} بإشارة عند 36.50 ppm. وتظهر ذرة الكربون C_6 المرتبطة بذرة الهيدروجين بإشارة عند 121.73 ppm. أيضا يظهر طيف الكربون ^{13}C-NMR للمركب B_{19} الموضح على الشكل -56- ؛ وجود 29 ذرة كربون في المركب. تتميز ذرة الكربون C_5 المرتبطة بمجموعة الهيدروكسيل بإشارة عند 140.75 ppm، بينما تظهر ذرة الكربون C_3 المرتبطة بمجموعة الهيدروكسيل بإشارة عند 71.81 ppm. أما ذرة الكربون C_{13} فتظهر بإشارة عند 42.39 ppm، وذرة الكربون C_{10} بإشارة عند 36.50 ppm. وتظهر ذرة الكربون C_6 المرتبطة بذرة الهيدروجين بإشارة عند 121.73 ppm. أيضا يظهر طيف الكربون ^{13}C-NMR للمركب B_{19} الموضح على الشكل -56- ؛ وجود 29 ذرة كربون في المركب. تتميز ذرة الكربون C_5 المرتبطة بمجموعة الهيدروكسيل بإشارة عند 140.75 ppm، بينما تظهر ذرة الكربون C_3 المرتبطة بمجموعة الهيدروكسيل بإشارة عند 71.81 ppm. أما ذرة الكربون C_{13} فتظهر بإشارة عند 42.39 ppm، وذرة الكربون C_{10} بإشارة عند 36.50 ppm. وتظهر ذرة الكربون C_6 المرتبطة بذرة الهيدروجين بإشارة عند 121.73 ppm. أيضا يظهر طيف الكربون ^{13}C-NMR للمركب B_{19} الموضح على الشكل -56- ؛ وجود 29 ذرة كربون في المركب. تتميز ذرة الكربون C_5 المرتبطة بمجموعة الهيدروكسيل بإشارة عند 140.75 ppm، بينما تظهر ذرة الكربون C_3 المرتبطة بمجموعة الهيدروكسيل بإشارة عند 71.81 ppm.

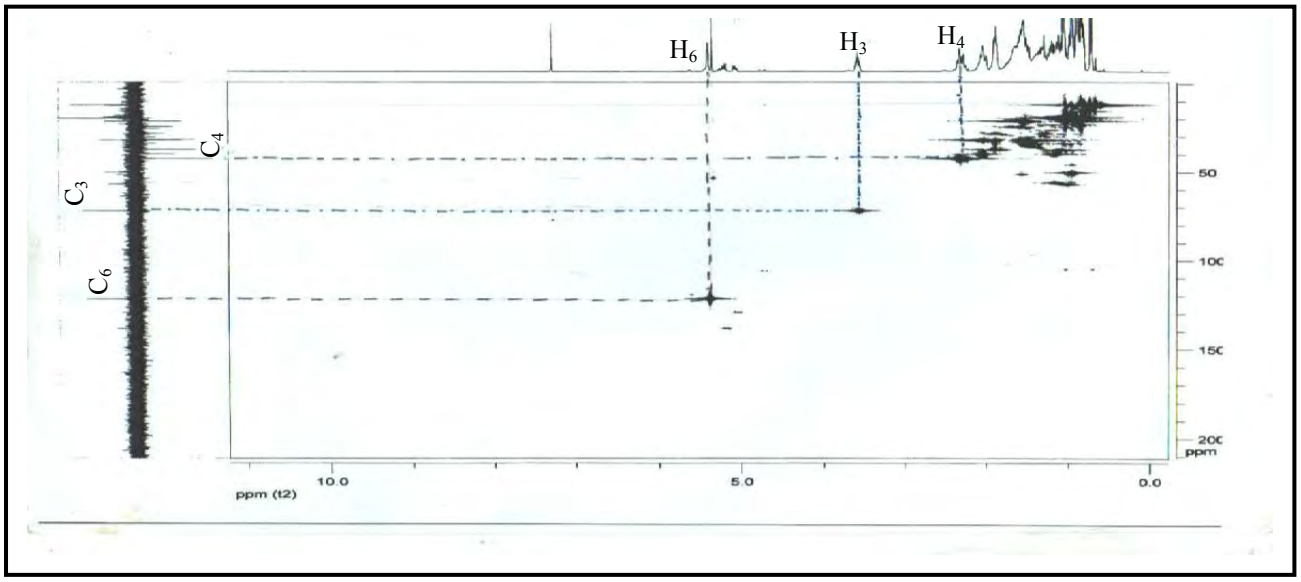


شكل -55- طيف الرنين النووي المغنطيسي ^{13}C-NMR لمركب B_{19}



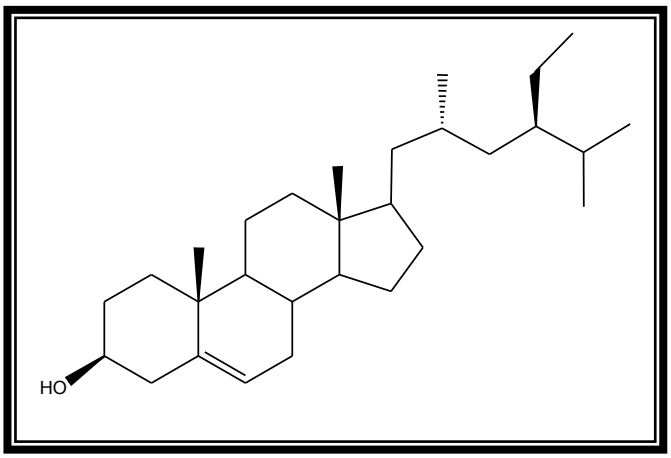
شٌـ -56- ئ ق وؤهؤ ٤ خ DPT 135 مُركت B_{19}

اغ ٍ ال خ ِ ـَ بـكـطـ HMQC أمسجل رُا أمركـتـثـأ ِ شٌـكـثـكـپ ع ش ر ٌـَ ب د أأ ـتـ خ
ـثـب ٌشـ ئـَ ب ـتـأ ب ـَ خ ُ ب شٌ -57- .



شٌ -57- ئ ق HMQC مُركت B_{19}

ـذا وفي الأخـرـ ـَ وبـس ـخ ـزـ ـَ المعطـبـثـبـلمرجع [112] ـزأ ذـ ـ أظ٤-خ أ ـئـ٤ خ ـهي:



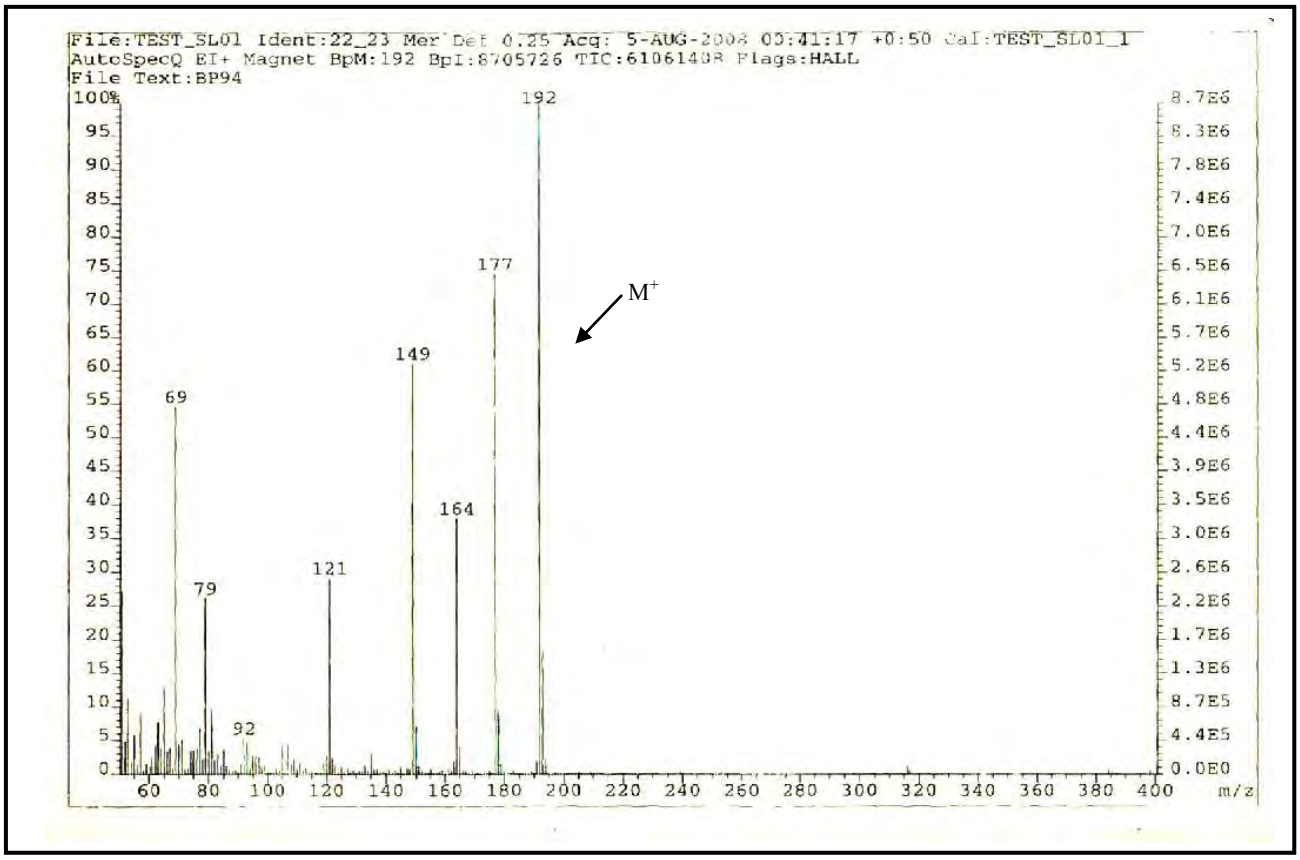
B_{19} : β – Sitosterol .

◆ خواص الفيزيائية للمركب B_{94} :

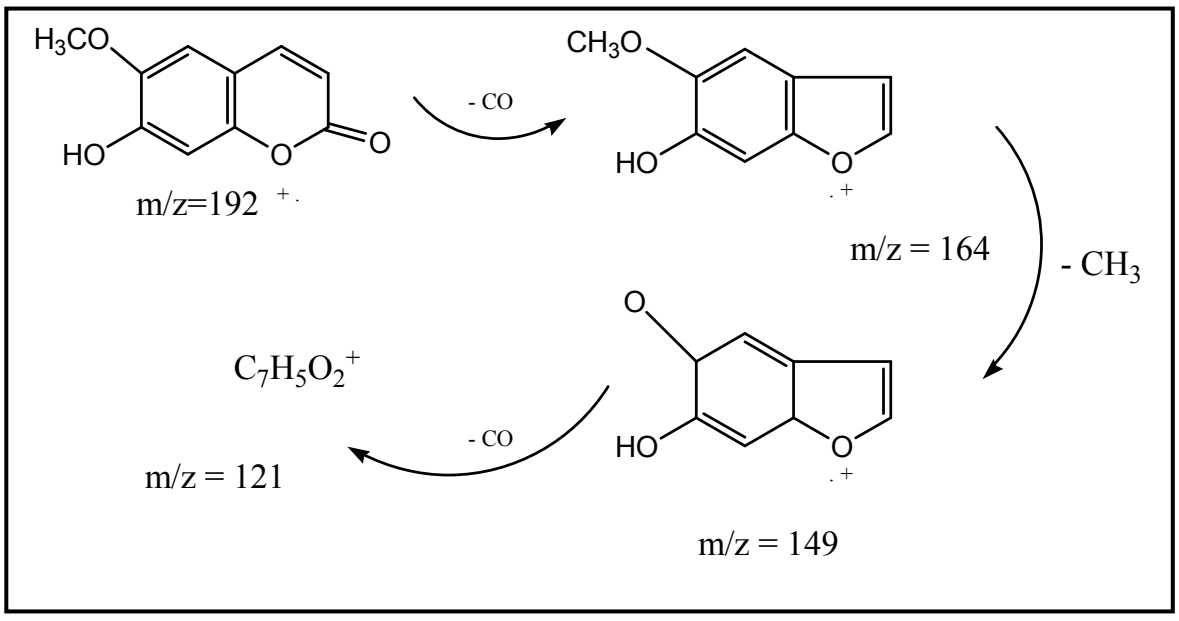
- **m.p:** 202 - 204 °C
- **Color under UV :** blue
- **UV – visible λ (max) nm:** MeOH sh256 294 344; + NaOAc 279 391.
- **^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm):** 7.79(1H, *d*, *J*=9.5Hz, H-4); 6.89(1H, *s*, H-8); 6.82(1H, *s*, H-5); 6.24(1H, *d*, *J*=9.5Hz, H-3); 3.92(3H, *s*, 6-OCH_3).
- **^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm):** 161.84 (C-2); 150.66 (C-7); 144.69 (C-6); 143.69 (C-4); 113.85 (C-3); 111.90 (C-10); 107.85 (C-5); 103.59 (C-8); 56.81 (6-OCH_3); (C-a_4) ; 111.90 (C-a_8).
- **EI MS (m/z):** [M]$^{+}$ 192.

◆ الخواص الطيفية للمركب B_{94} :

أعطى طيف الكتلة m/z = 192 كقمة أيون جزيئي كذلك قمة ـ 58 ـ ناتجة عن انشطار جزيء الكومارين $C_{10}H_8O_4$ ـ CO ـ 59 ـ .

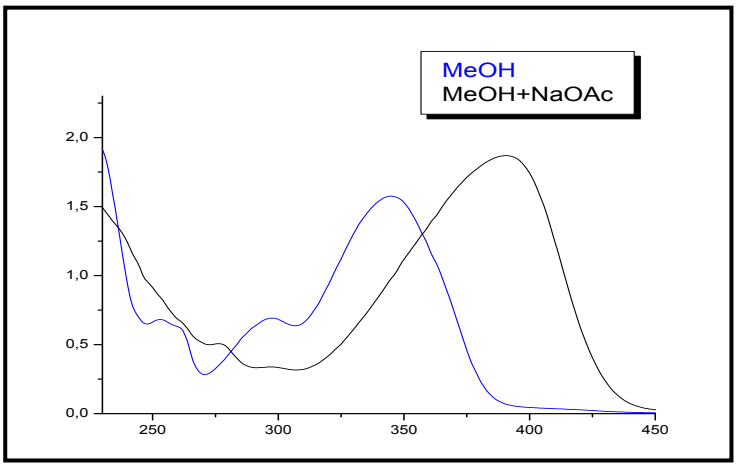


شٌ-58- يئ ق أزخ ُمركت B_{94}



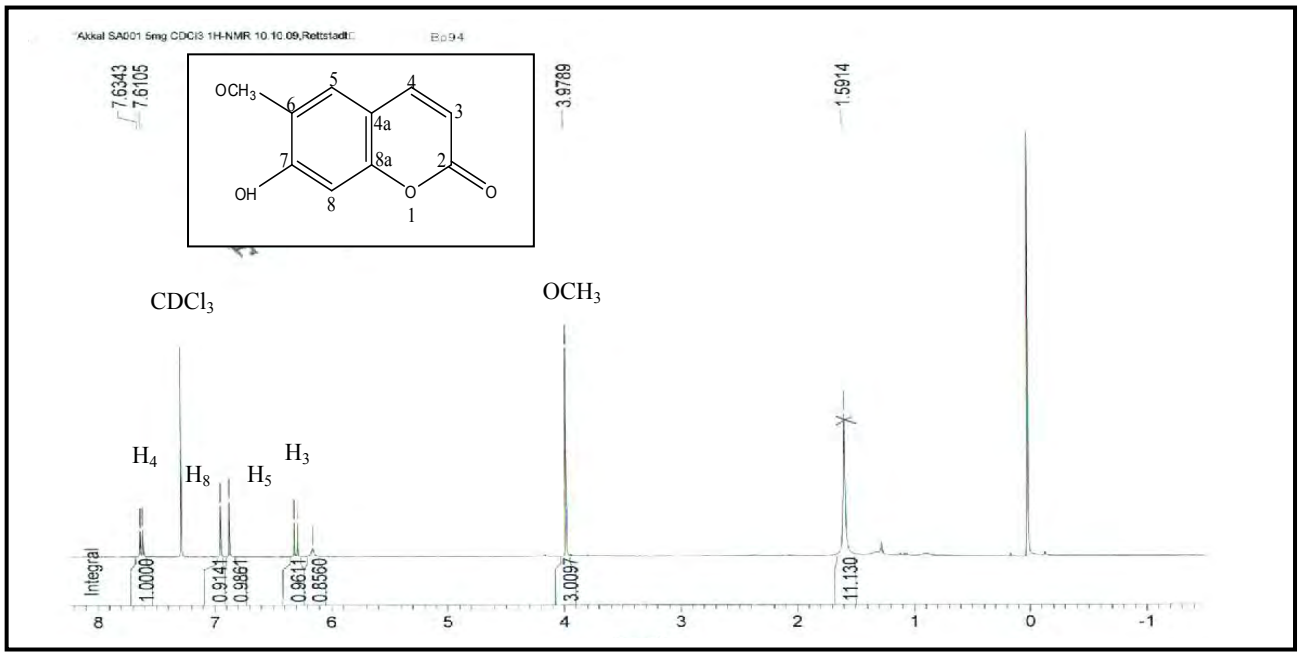
شٌ-59- أ أشظبيا في طء ق أزخ

ُهذ أظلى ئ ق)UV(أمسجل رُا أمركت فيطلمئب ُ ً قمماك ذ 279nm 252 ُ 344 وهي
مضوح ٍّبسيّب دأجغطخ؛ كذ ّإكبكخأبش ق)NaOAc(إلى هزا أمركت فيطلمئب ٍّ شٌ -60-
لاحظ اضيلخبو ّ رمي بمقنلس λ=46 nm. رُا أزمش أ الئع وكما يشش المرجع [13] ُ ً
ُلأسبد " **Murray** " المخوض في أبسينات يسز ذٍ ث ّ على أ ِ مجمّخ ُ ذسٌّغ ّ ّ عدّح في
الموقع 7 مما يق تّب إلى أ ِ المر ّت ُ ً ظ٤ أمركت -7 Scopoletin أي 6- methoxycoumarin
. Isoscopoletin أي methoxycoumarin



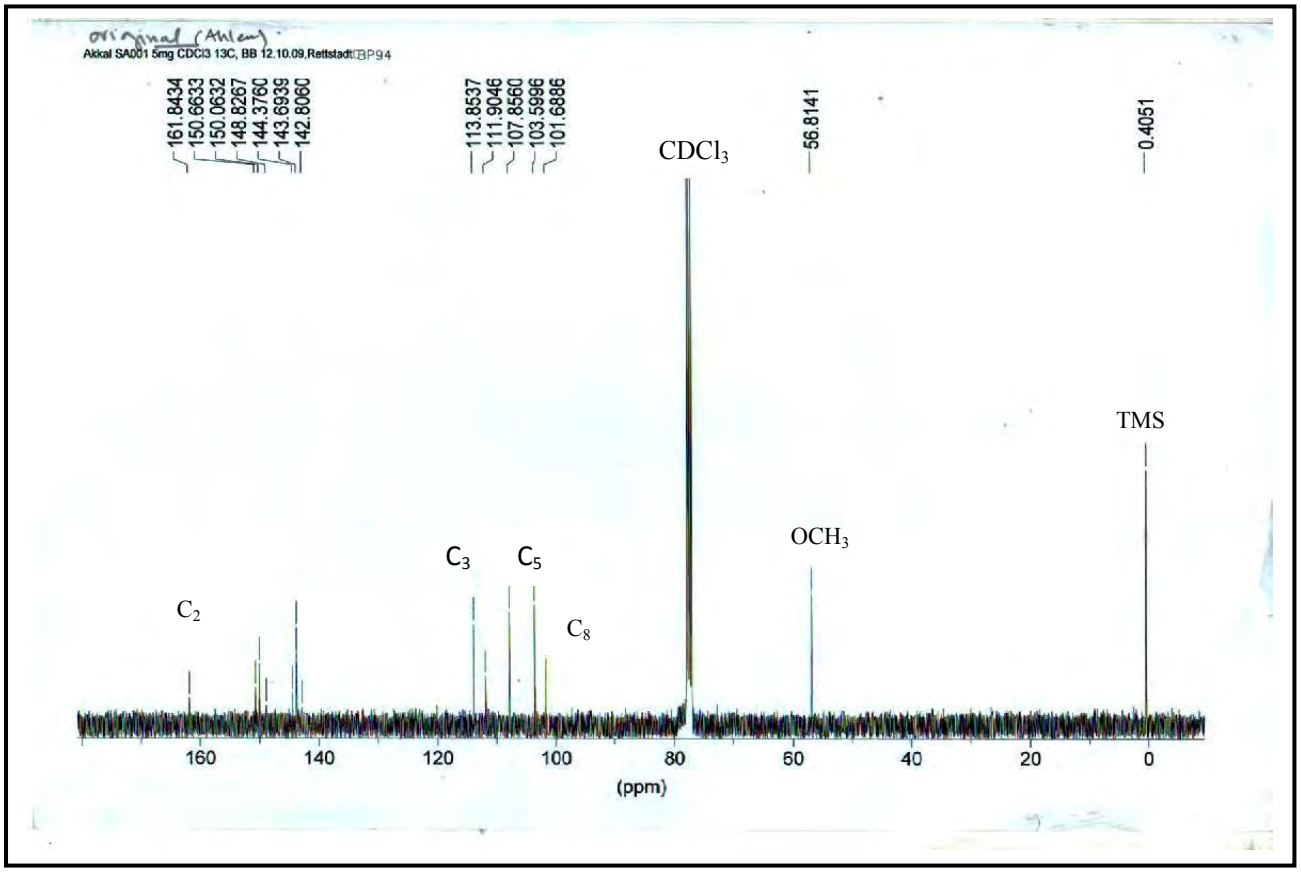
شٌ -60- عغخ أئبف UV

أظبش ئ ق ^{1}H-NMR شٌ - l إلى بسر مضيئز ٤ث ّزبّ) 1H(ُ كل منهما ثبثش نوض أط *J*=
9.3Hz ك ذ 7.79 ppm ُ 6.24 ppm لل ُ خ H_4 ِ ً H_3 ُ على ل ّ ألي وهما مميزر ٤ ِ ُ ٤ ً
أبسيني ِ ش بس ح أ ك ئ خ ك ذ 3.92 ppm ث ّزبّ (3H) مضوح لمجمّخ المغ ً ٤ غ .أخ٤ ا ش
ع ِ ئ بسر ٤ ِ أئ بدنو ٤ ك ذ 6.82 ppm ُ 6.89 ppm ُ بلئ ٤ ُ ج ش ر ً ّ ٤ H_5 ِ H_8 ُ .

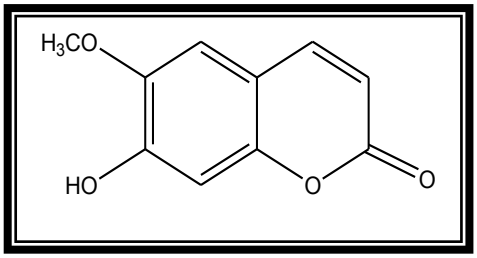


شـ -61- ئ٤ق ^{1}H-NMR ُمركت B_{94}

فيما يخض ئ٤ق اُشث ^{13}C-NMR ّ شـ -62- كوذ قـتمثّب على المراجع [113 - 114] ُزأ ذ ّ رشه ُ اُشث ئّب طشوخ ئ٤تخ على إشّسبح .



شـ ـ -62- ئ٤ ق ^{13}C-NMR للمشـّـت



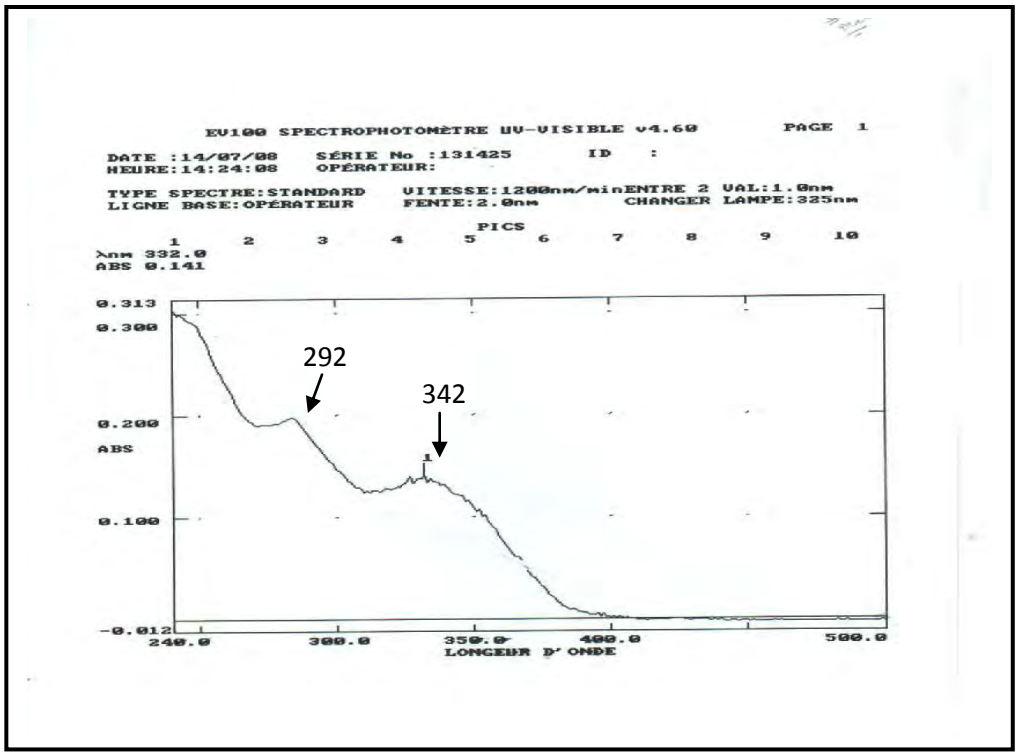
B_{94} : Scopoletin (7-hydroxy-6-methoxycoumarin) .

◆ خواص فيزيائية لمركب B_4:

- **m.p:** 143 - 145 °C
- **Color under UV :** blue
- **UV- visible λ (max) nm:** MeOH 292 342.
- **^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm):**7.60 (1H.*d*, *J*=9.4Hz, H-4); 6.84(1H, *s*, H-8); 6.81(1H, *s*, H-5); 6.25(1H, *d*, *J*=9.4Hz, H-3); 3.94(3H, *s*, 6-OCH_3) ; 3.91(3H, *s*, 7-OCH_3).
- **ES^+ MS (m/z) :** $[M+H]^+$ 207.16 $[M]^+$ 206.11

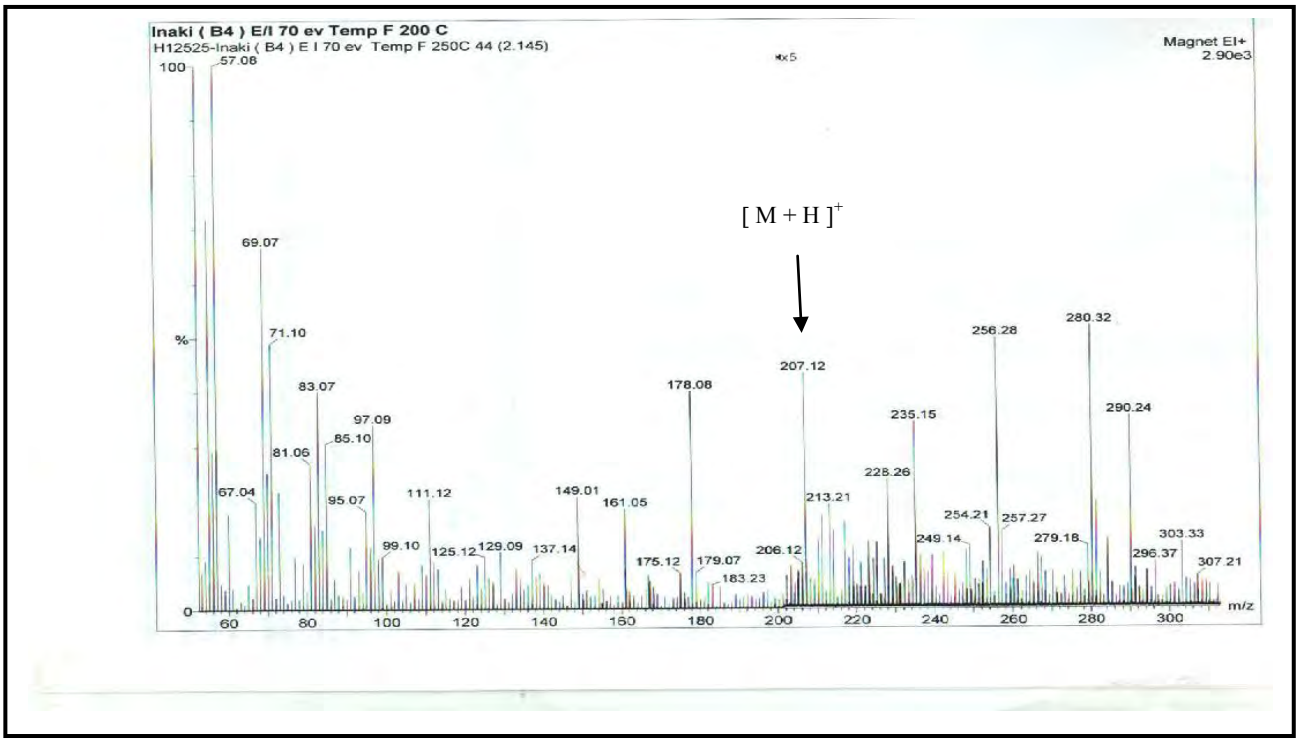
◆ الخواص الطيفية لـ B_4 :

أظهرت مركبات الكومارين (UV) في طول موجة 63- شٌ - في طول موجة 292 nm و 342 nm زائد صبغة الكومارين وهي خاصة بالكومارين الأساسي .

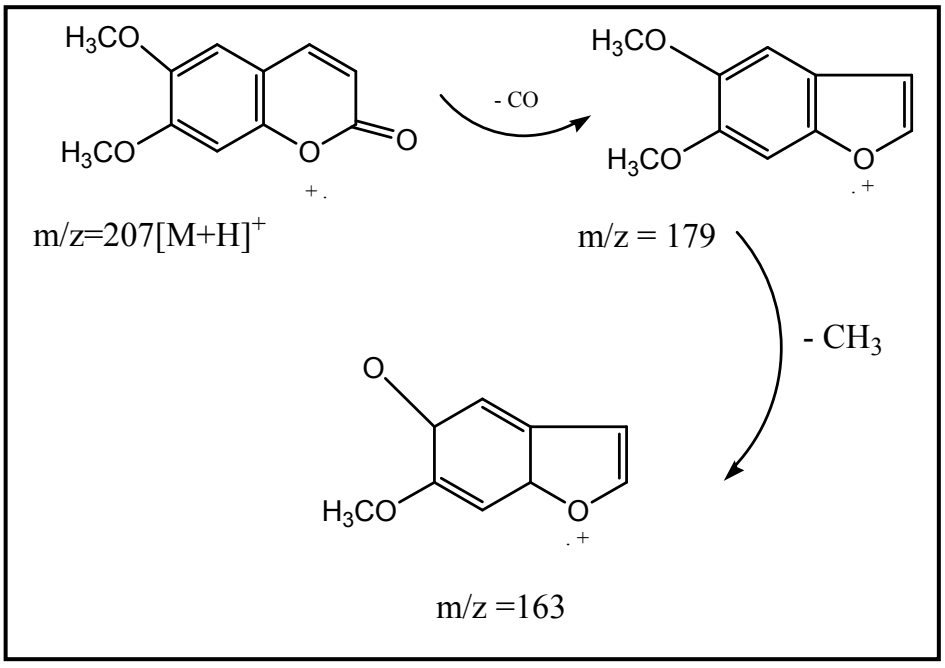


طيف UV لمركب B_4 في طول موجة 63- شٌ - هسه - ٤ق

أب ئ ق ز خ ز ا مركت ش- 64 ذ أعطى قمة أيـ ش ض ئ ك ذ 207.12 ث خ ط ب ـ
$[M+H]^+$ ط- خ- غ ملة $C_{11}H_{10}O_4$ ث ك ش ا ت غ ئ ب ش غ ل ك ي م ي ا ب ظ ش غ -65- ش .

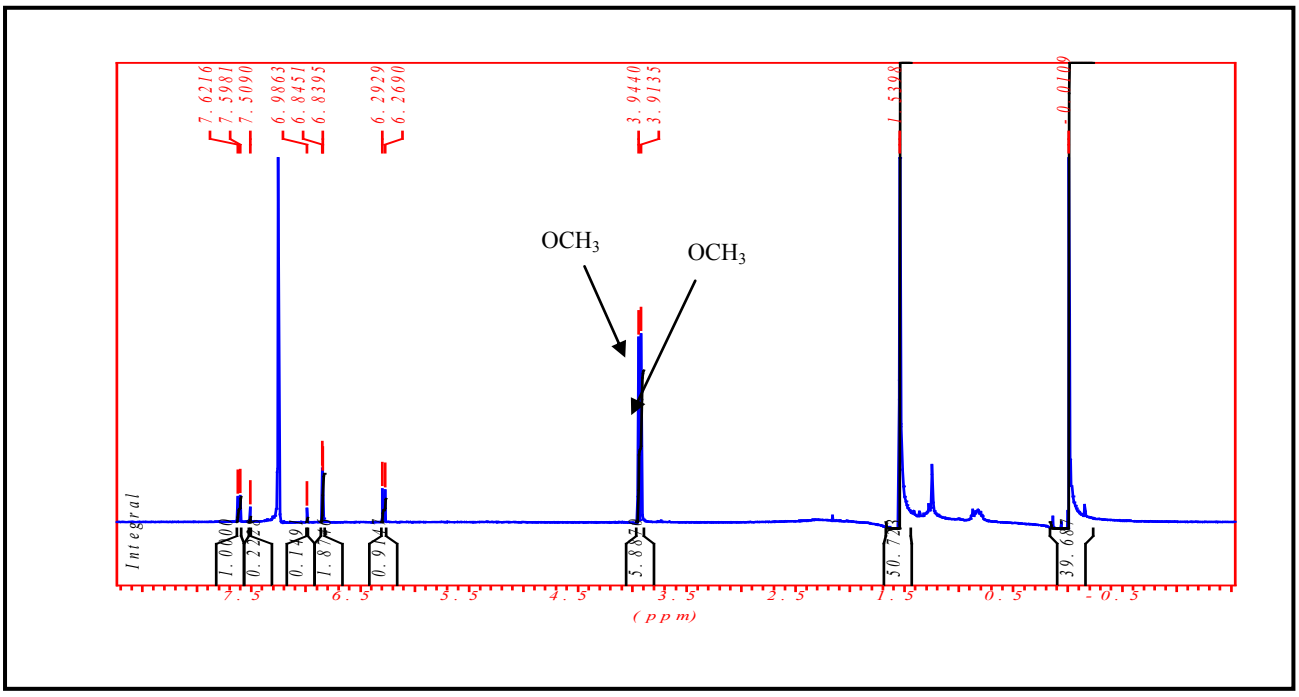


ش- 64- ئ ق ز خ ُمركت B_4

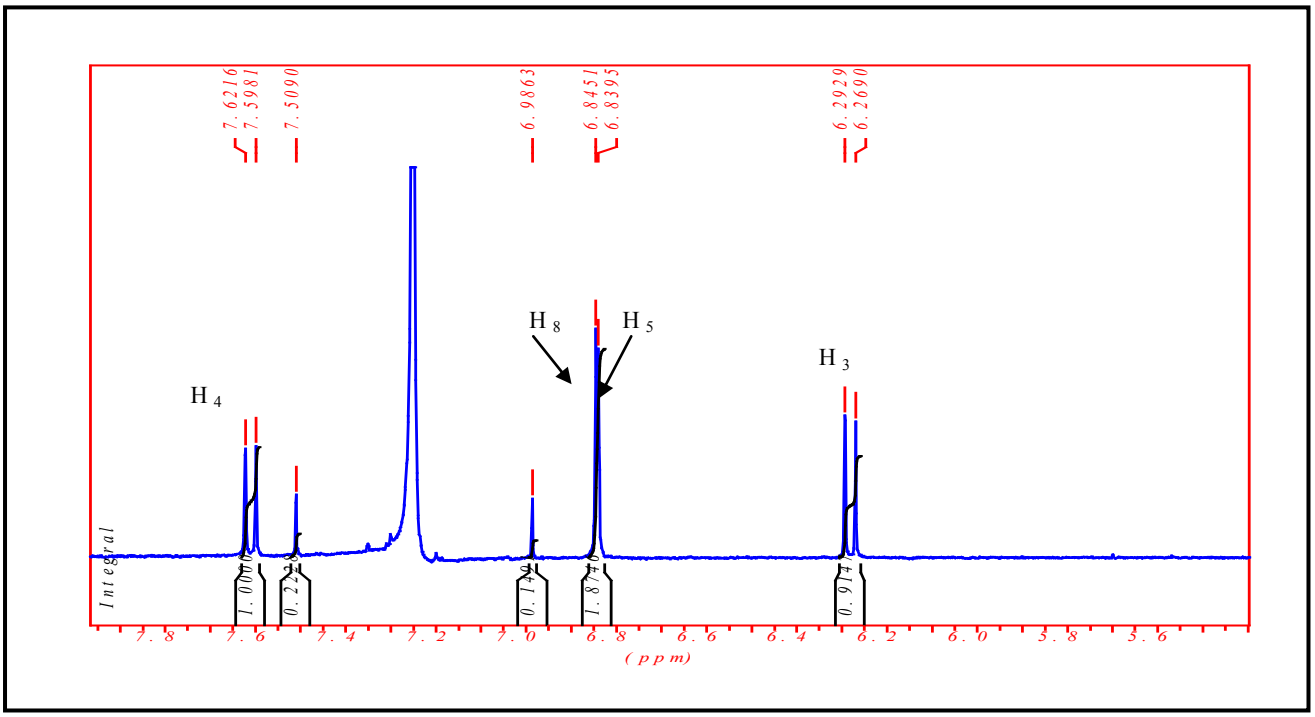


ش -65- ك ف غ ز ا ل غ ش ُ ا ظ ش ب ا مركت B_4

أظهر ت ق ط ش ء ا ي المغناطيسي ^{1}H-NMR ش - 66- ر ا مركبات سربشين أ ب د ذ ء
ث ز ب ك (3H) ع ز ء المجموعة خاصة بمجموعتي $OCH_3(6)$ $OCH_3(7)$ ،
. H_4 H_3 ـث خط بع= 9.4 Hz ط ض ر ش ص ر ب ئ ض ش على سربشين إلى اليمين ب ث

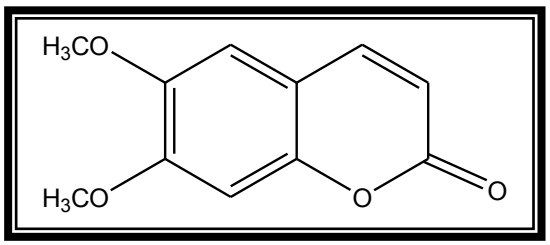


ش- ـ 66- ق ـ ء ث ^{1}H-NMR مركبات B_4



ر ب غ ش -66- ج ش ط ق ^{1}H-NMR ث ء (6-8 ppm) مركبات B_4

بمقارنة الزمن الاحتباسي للمعقد مع الزمن الاحتباسي لمراجع [115] وجد أن المركب هو :



B4 :Scoparone (6,7 - dimethoxycoumarin).

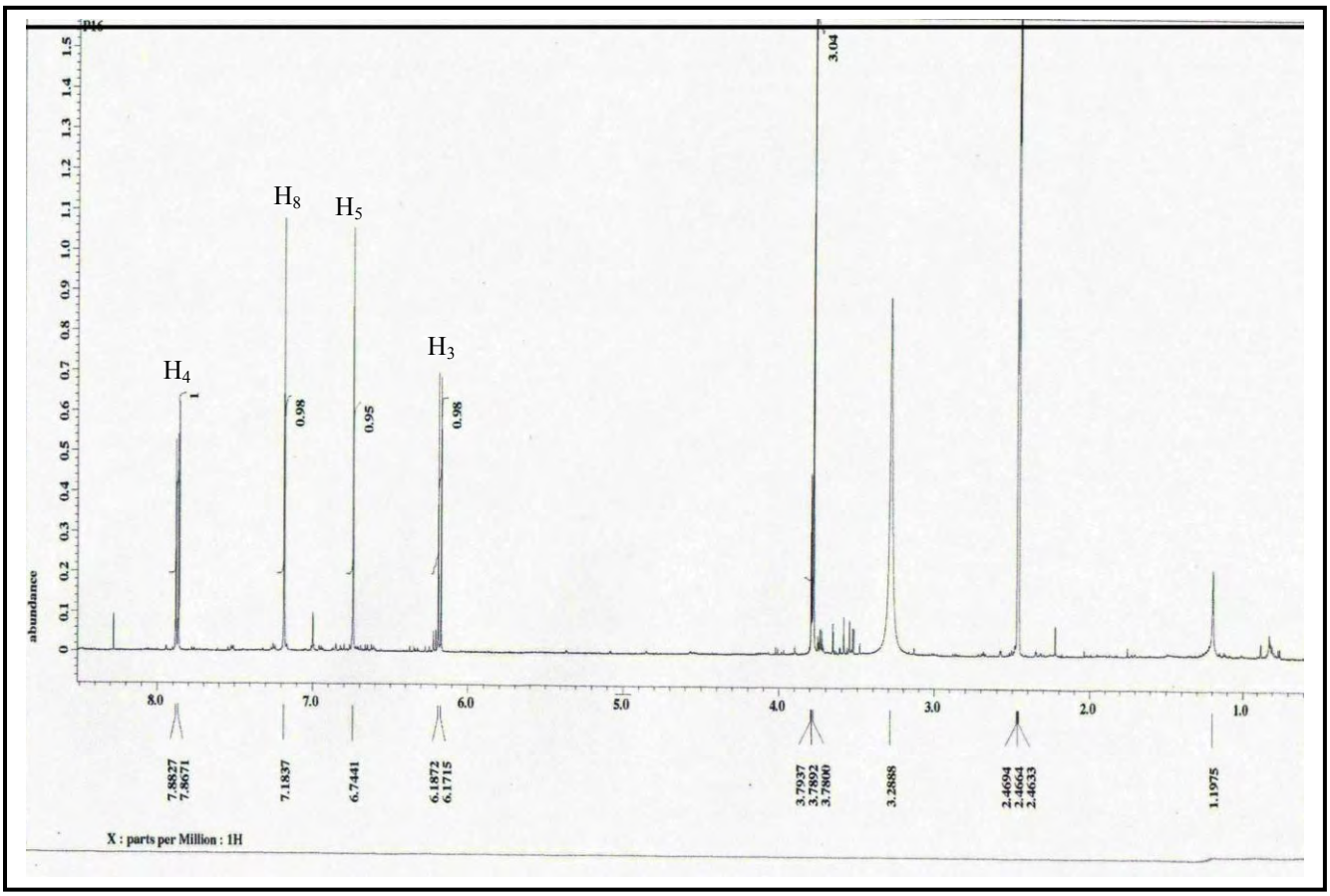
III-2-6-1- مميزات الطيف لمركب :

♦ الخصائص الفيزيائية-الكيميائية للمركب Bc_1 :

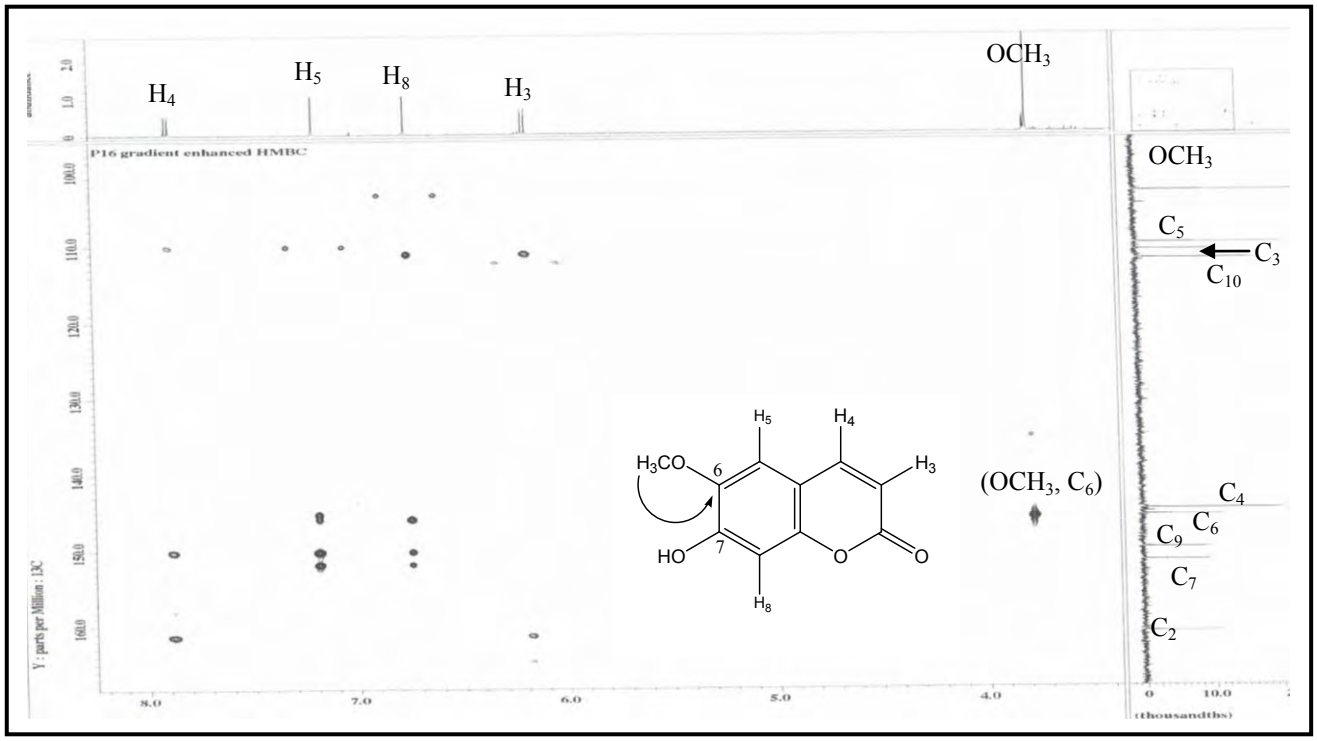
- **Color under UV:** blue
- **^{1}H-NMR (600MHz, DMSO-d_6, δ, ppm):** 7.87(1H, *d*, *J*= 9.4Hz, H-3); 7.18(1H, *s*, H-5); 6.74(1H, *s*, H-8); 6.18(1H, *d*, *J*= 9.4Hz,H-); 3.78(3H, *s*, OCH_3).
- **^{13}C-NMR (150 MHz, DMSO-d_6, δ, ppm):** 161.23 (C - 2); 151.78 (C - 7); 150.09 (C - 9); 145.04 (C - 6); 145.04 (C - 4); 112.21 (C - 3); 111.06 (C - 10); 110.17 (C - 5); 103.33 (C - 8); 56.57 (OCH_3).

♦ النتائج الحيوية-ي-ية للمركب Bc_1:

تم عزل المركب من نبات *B.incrassatum* Boiss الذي ينتمي إلى العائلة Rutaceae. تم تحديد بنية المركب بواسطة ^{1}H-NMR 2D و HMBC و 68-NMR-67- بالإضافة إلى مقارنة المركب مع مراجع ؛ حيث أن المركب يحتوي على مجموعتين الميثوكسي (OCH_3)، وهذا ما يظهر على شكل إشارتين مفردتين في المجال الزمني 6 أين حدد المركب على أنه Scopoletin.



شٌ -67- ئۇ ق–^{1}H-NMR ُمرکـت Bc_1



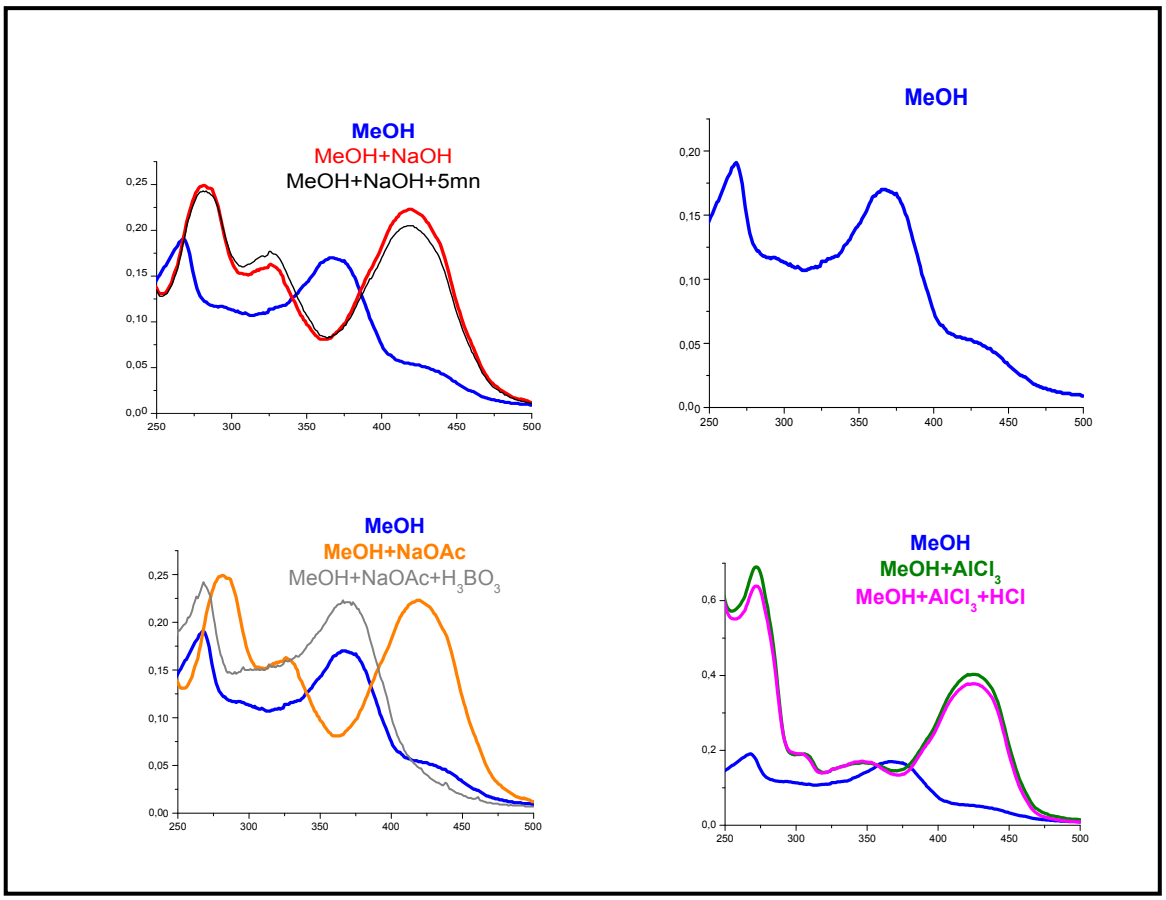
شٌ -68- ئۇ ق HMBC ُمرکت Bc_1

◆ خواص طيفية – أشعة فوق بنفسجية – مرئية لمركب B_k :

- **Color under UV :** yellow
- **UV-visible λ (max) nm:** MeOH 269 Sh 306 368; +NaOH 281 326 420; +$AlCl_3$ 272 Sh 306 Sh 347 424; +$AlCl_3$+HCl 272 Sh 305 Sh 346 424; +NaOAc 282 Sh 326 420; NaOAc+H_3BO_3 267 299 368.
- **^{1}H-NMR (600MHz, DMSO-d_6, δ, ppm):** 8.01(2H, *d*, *J*=8.9Hz, H-6'); 6.87(2H, *d*, *J*= 8.9Hz, H-3', H-5'); 6.15(1H, *d*, *J*=2.0Hz, H-6); 6.40(1H, *d*, *J*=2.0Hz, H-8).
- **^{13}C-NMR (150 Hz, DMSO-d_6, δ, ppm):** 176.48 (C - 4); 164.46 (C - 7); 161.28 (C - 5); 159.76 (C - 9); 156.74 (C - 4'); 147.39 (C - 2); 136.23 (C - 3); 130.07 (C - 2', C - 6'); 122.42 (C - 1'); 116.01 (C - 3', C - 5'); 103.61 (C - 10); 98.77 (C - 6); 94.04 (C - 8).

◆ الخواص الطيفية – الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمركب B_k :

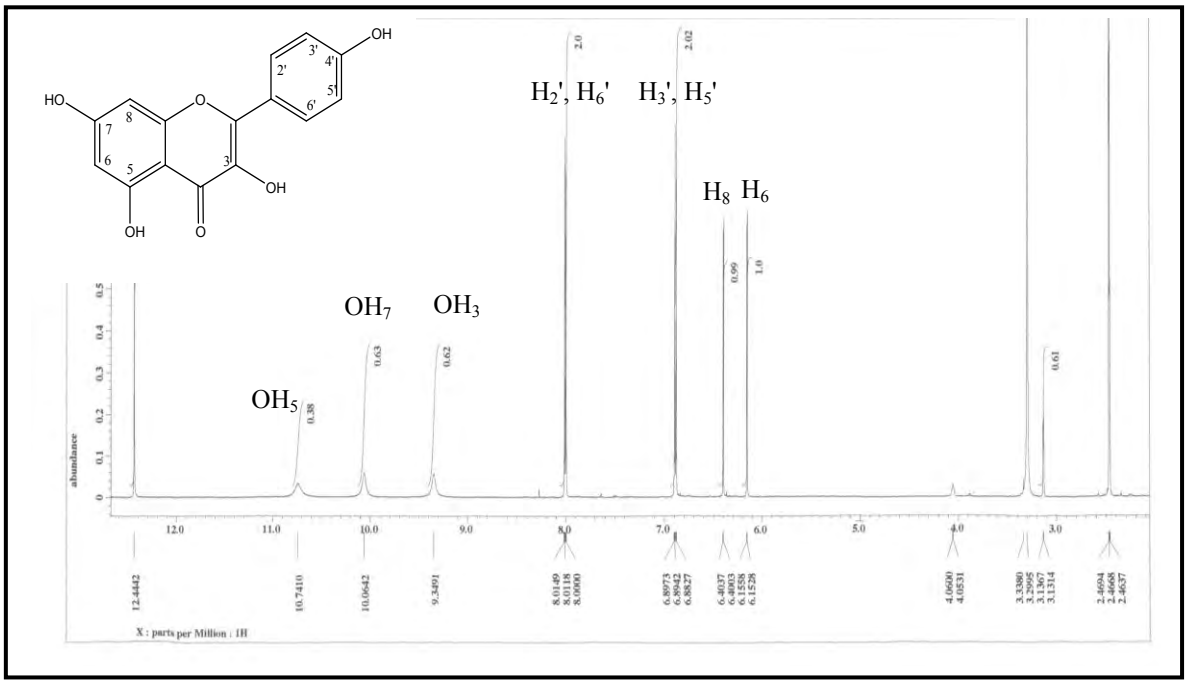
أعطى المركب المدروس عند تحليله بالأشعة فوق البنفسجية (UV) لونا أصفر تحت الضوء العادي، ويحوي المركب المدروس بعد إضافة كاشف كلور الألمنيوم 2% ($AlCl_3$) المسجلة في الموقع 3. وعند تحليل المركب المدروس بالأشعة فوق البنفسجية (UV) المسجلة في الموقع 3 أعطى طيف امتصاص بقمة عظمى عند الطول الموجي 368 nm وبإضافة كاشف هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) بتركيز 2% إلى المركب المدروس في الموقع 3 أيضا ظهرت قمة امتصاص عظمى بمقدار 52nm في الطول الموجي 326 nm مما يدل على أن المركب المدروس يحوي مجموعة هيدروكسيل (OH) في الموقع 7، وبإضافة كاشف كلور الألمنيوم إلى المركب المدروس في الموقع 7 أعطى طيف امتصاص بقمة عظمى عند الطول الموجي 420 nm مما يدل على أن المركب المدروس يحوي مجموعة هيدروكسيل (OH) في الموقع 5. وبإضافة كاشف كلور الألمنيوم إلى المركب المدروس في الموقع 7، 5 وبإضافة كاشف خلات الصوديوم (NaOAc) المسجل في الموقع II بمقدار 13nm. أيضا لوحظ انزياح باتجاه الأطوال الموجية الأكبر عند إضافة كاشف كلور الألمنيوم ($AlCl_3$ + HCl) دلالة على وجود مجموعة هيدروكسيل في الموقع 5. وبإضافة كاشف كلور الألمنيوم ($AlCl_3$) وكاشف حمض كلور الماه ($AlCl_3$+ HCl) لوحظ انزياح باتجاه الأطوال الموجية الأكبر دلالة على وجود مجموعة هيدروكسيل في الموقع β.



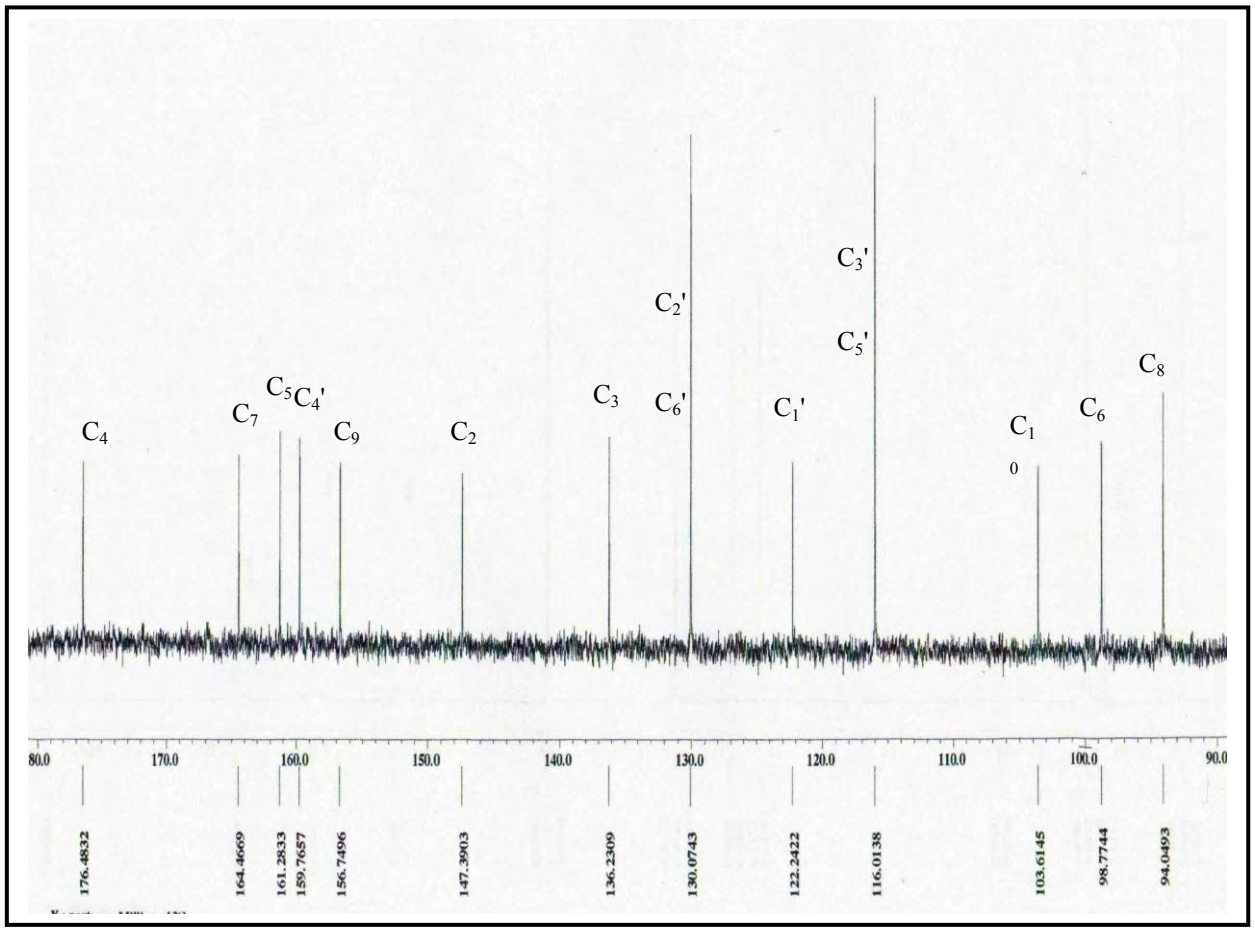
شكل -69- الأطياف UV لمركبات B_k

بمعايرة كل منهما بمحلول المغناطيسي شكل - 70 - نجد أن الثابتين المميزين لكل منهما J= 2.0Hz مضاعف مضاعف لـ H_8 و H_6 (وهما A) عند 6.15 ppm و 6.40 ppm. الثابتين المميزين لكل منهما (2H) مضاعف مضاعف J= 8.9 Hz لـ $H_{2'}, H_{6'}$ (B) عند 8.01 ppm و $H_{3'}, H_{5'}$ عند 6.87 ppm على التوالي.

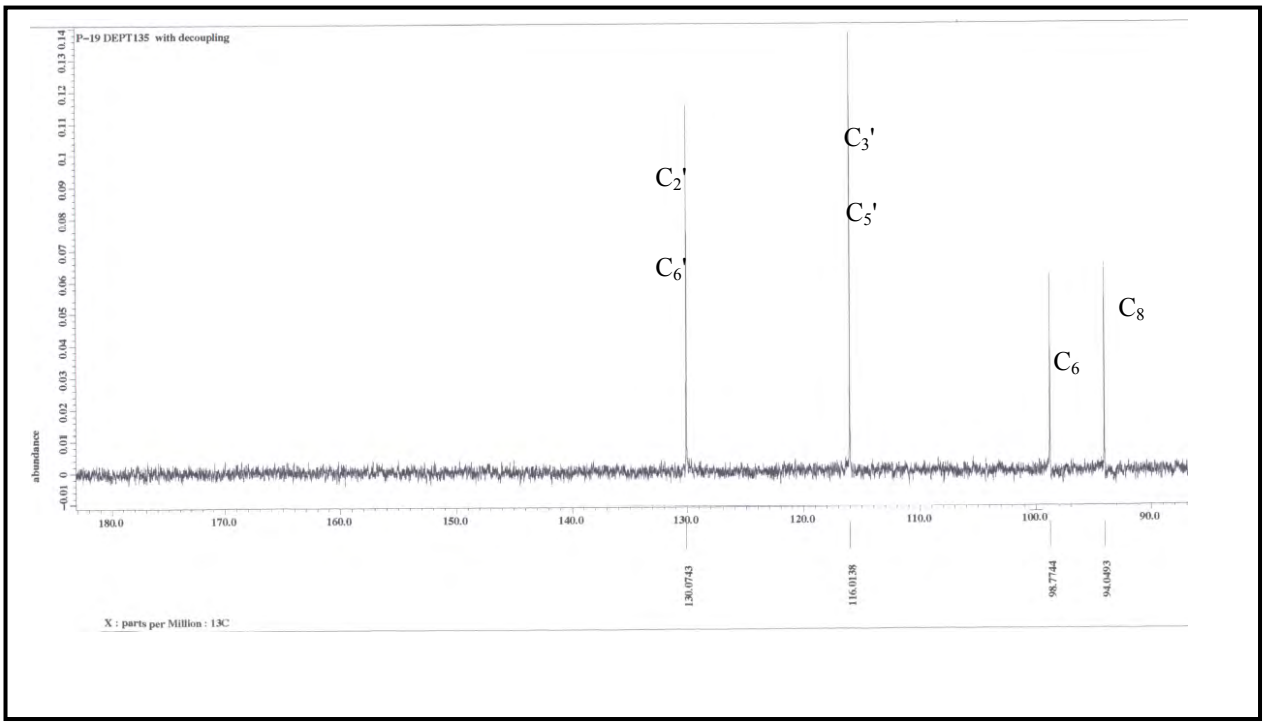
أما طيف ^{13}C-NMR لـ الشكل -71- و DPT 135 الشكل -72- فإنهما يسمحان بالإشارة إلى أن المركبات المدروسة هي خاصة مركبات الفلافونول المعقدة بالألمنيوم [116].



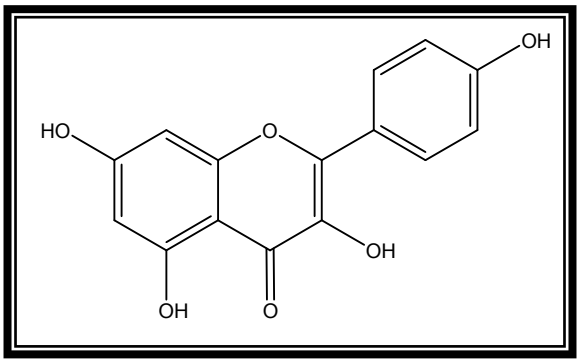
شڵ ـَ - 70- ئەق H-NMR ^{1} ـُمرکت B_k



شڵ -71- ئەق C-NMR ^{13} ـُمرکت B_k



شـ ـَ-72- ىـ٤ق اُشث بّوو٤ّخ DPT 135 ُمركت B_k



***B_K : Kaempferol* (*3,4',5,7, – Tetrahydroxyflavonol*) .**

: B_Q بـكزمنيـى–يـيـوفـي–ي ي◆خ

- **Color under UV (+ NH_3) :** yellow
- **UV-visible λ (max) nm:** MeOH 255 Sh 298 374; +NaOH 279 324 420 ; +NaOAc 255 272 Sh 321 Sh 321 380; +NaOAc + H_3BO_3 259 388 ., $AlCl_3$ 270 Sh 331 450 ., $AlCl_3$+HCl 265 353 426.

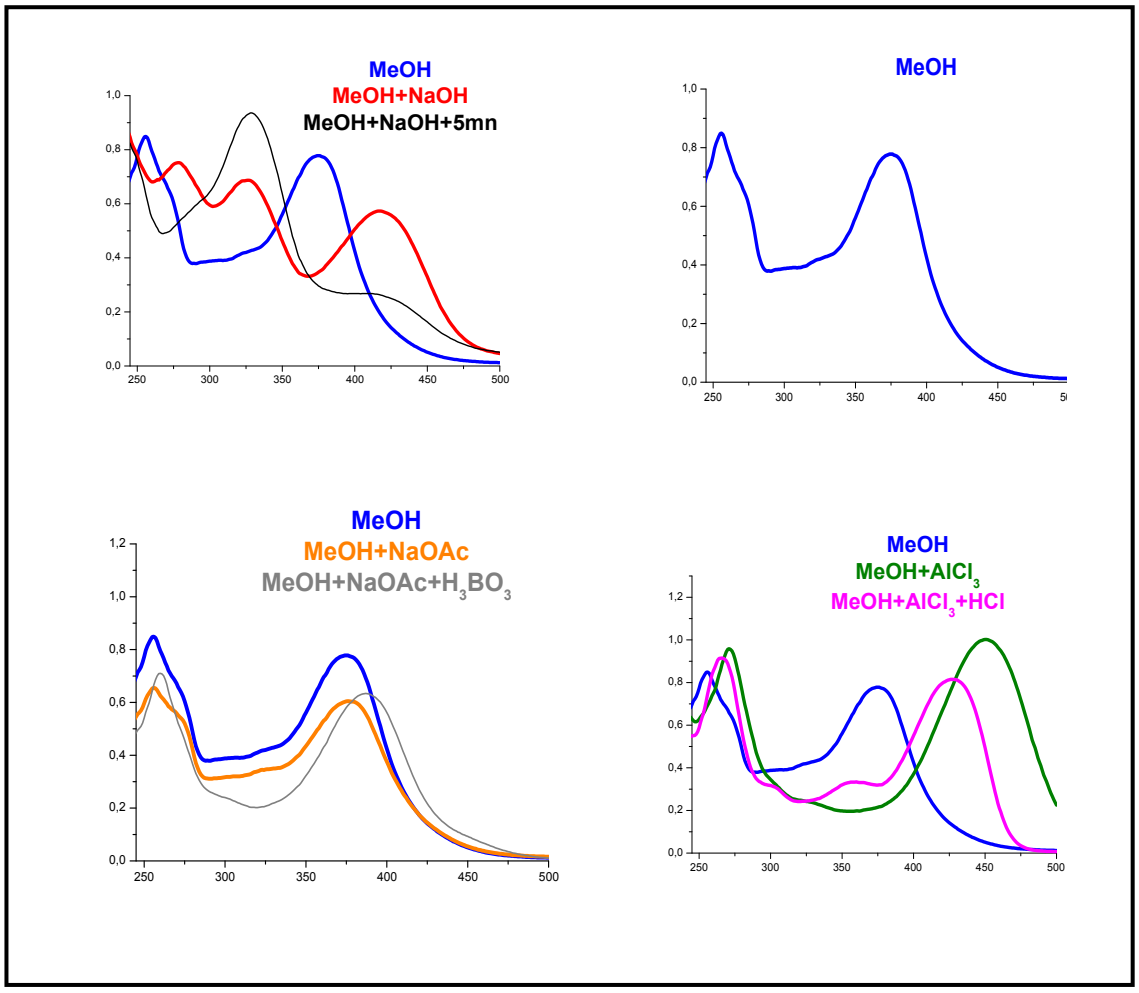
- **^{1}H-NMR (400MHz, CD_3OD, δ, ppm):** 6.18(1H, *d*, *J*=2.0Hz, H-6); 6.39(1H, *d*, *J*= 2.0Hz, H-8); 6.84(1H, *d*, *J*=8.4 Hz, H-5'); 7.61(1H, *dd*, *J*= 8.4, 2.0Hz, H-6'); 7.72(1H, *d*, *J*=2.0Hz, H-2').
- **ES^+ MS (70ev) (m/z):** $[M+Na+H]^+$ 326.4 $[M+Na]^+$ 325.4 .

♦ ان خ ـيـحـي ـيـحـ ـب ـكـزمـه ني ى-B$_Q$:

ُ ٍ أمركت أطلشرى نجَظبـكـ)UV(ـكـدّبـكـيـبـ ا ُغ ُ خغغ ُأطلخ ُلأشعة ك ّم لجلخغغ زُا

أمركت ش ّ-73 ألىع ميهؤكِـظبـثخ)I(فيطلهب ٍ وىحـث-374nmروحيث إ أمركتحسبخ

كـ ِالك ّ ٍ.



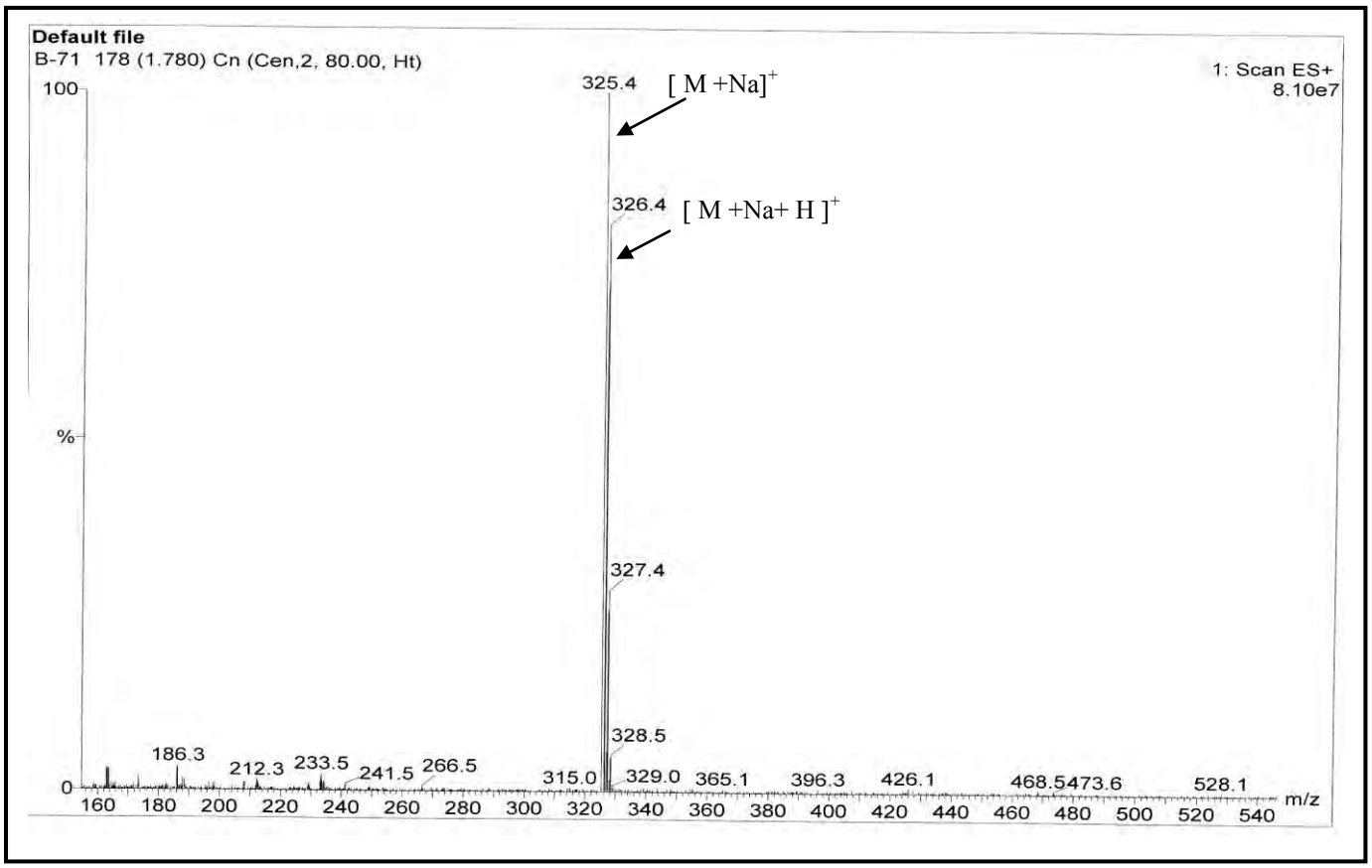
ش-73- ا ُغ ُ خغغ ُأطلخ٤ UV ُمركت BQ_1

إلصراىخ ىلبو ّ٤سخ ُكِـبـثخ)I(المسجلة زُا أمركب والمقىحـث- 46nmكِـبـثخ إكـلـبخ ًبـش ق

غ ّخ ىكـ ُاخ ثـظبـكـ ّظبسـ أب .4' موقع في ش ىَغ ّ مجم كـ ّخ ّ ع ُ على ردل(NaOH)

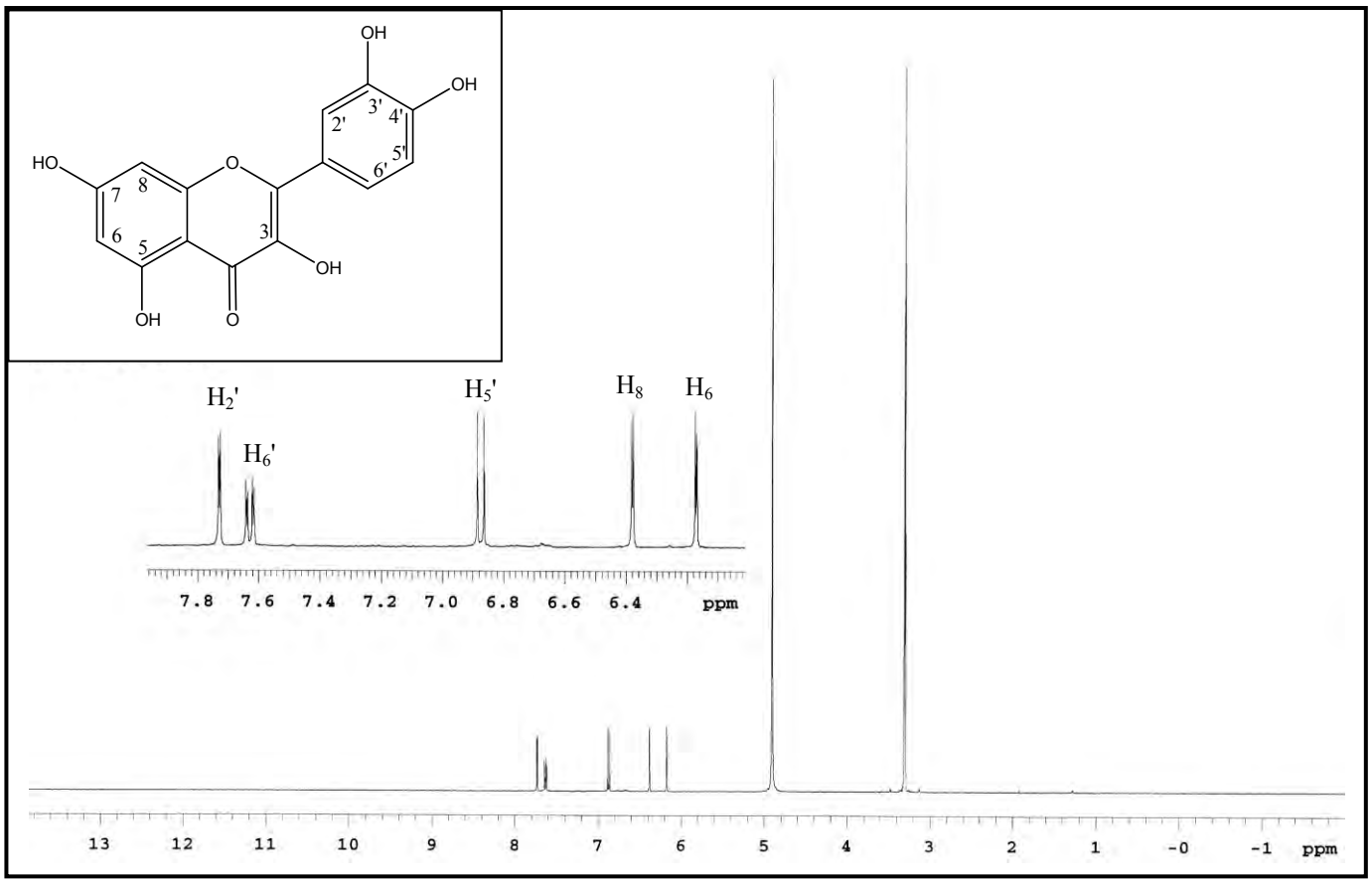
اسلوب ع في أشرح أكيئ٤خ كّ ذ 324 nm كدليل على ٤ع ّدّ قس ّغ ع٤ئش في الموقع 7. ٤ع ضّرّب ئي أس قس وكسيل على أتوخ)B(ّغ ذ كّ ّ ا الصرائخ ٤أجغ ّسّ٤خ المقترحة- 24 - ٤رُيكّ ذ وبّس ّخ أط٤ق المسجّ َ في ٤ع ّدّ َب ش ق)AlCl3(ّ ئخ حضّ كّ ك ب كخ أب ش ق)HCl(إ ٤. ّغ دل على ٤ع ّدّ مجم كّ خ٤ ذس ّغ َ ئش في الموقع 5 ّ ا إلصرائخ جلبو ّسّ٤خ ّكيبك خ) I(كّ وّنبّس ّخ ئ٤ ق)AlCl3 + HCl(أط٤ق المسجّ َ في طلب ّ.

٤ب ّط٤خ ّرُخ المسجلة بؤو٤خ) ES+ MS (ّرُا أمركب أعطى قمة ّ ا ّكئ ّ٤ ش ّ - 74- ّ ا ّكوزئ ّ ا ّظ٤خ المجملة $C_{15}H_{10}O_7$.

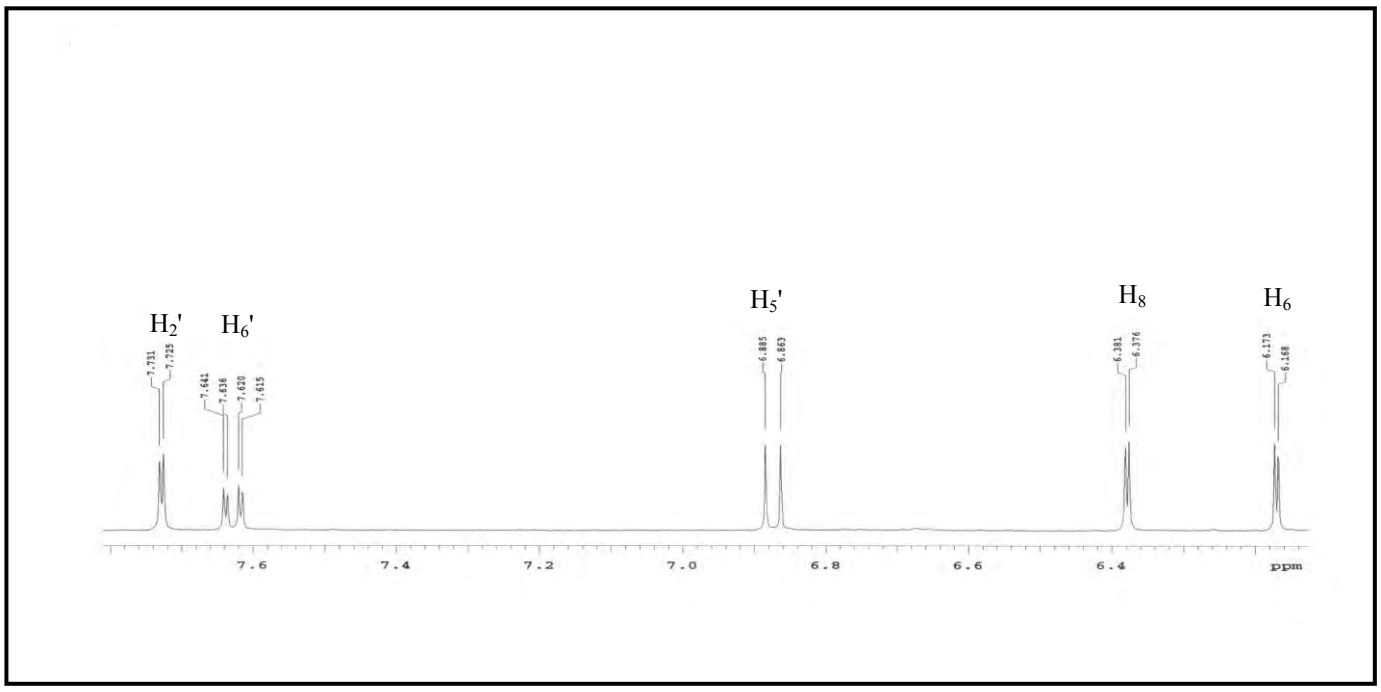


ش ّ-74- ئ٤ ق ّ أز خ ّ مركت B_Q

أعطى طيف ّ ش ّ ٤ ا ّ أ ّ ّ ي المغ ئ يسي ّ جش ر ّ ّ ّرُا أمركبات ش ب ا ع ضيئة ال ك ّ ّ ّ ش ّ-75-.

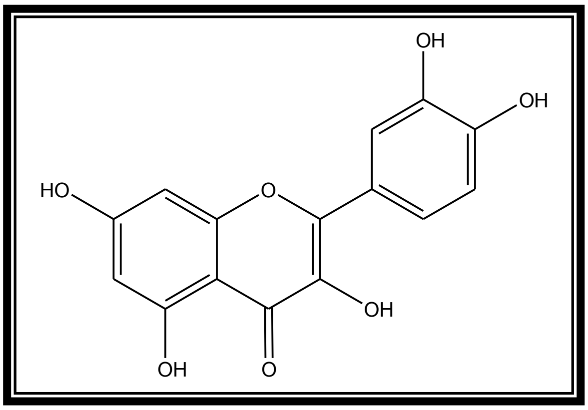


شٌ -75- ىئ٤ ق ^{1}H-NMR ُمركت B_Q



ربثغ ُشٌ َ - 75-جرٌ٤ش ُطٌ ق ^{1}H-NMR ٤ث(6-5 ppm) ُمركت B_Q

خلال هذ المعطب د الطئ خ وبالمعب سخ غ المرجع [117] زأ ذ أظ٤خ أبعخ زا أمركت هي:



B_Q : Quercetin (3',3, 4', 5, 7 – Pentahydroxyflavonol) .

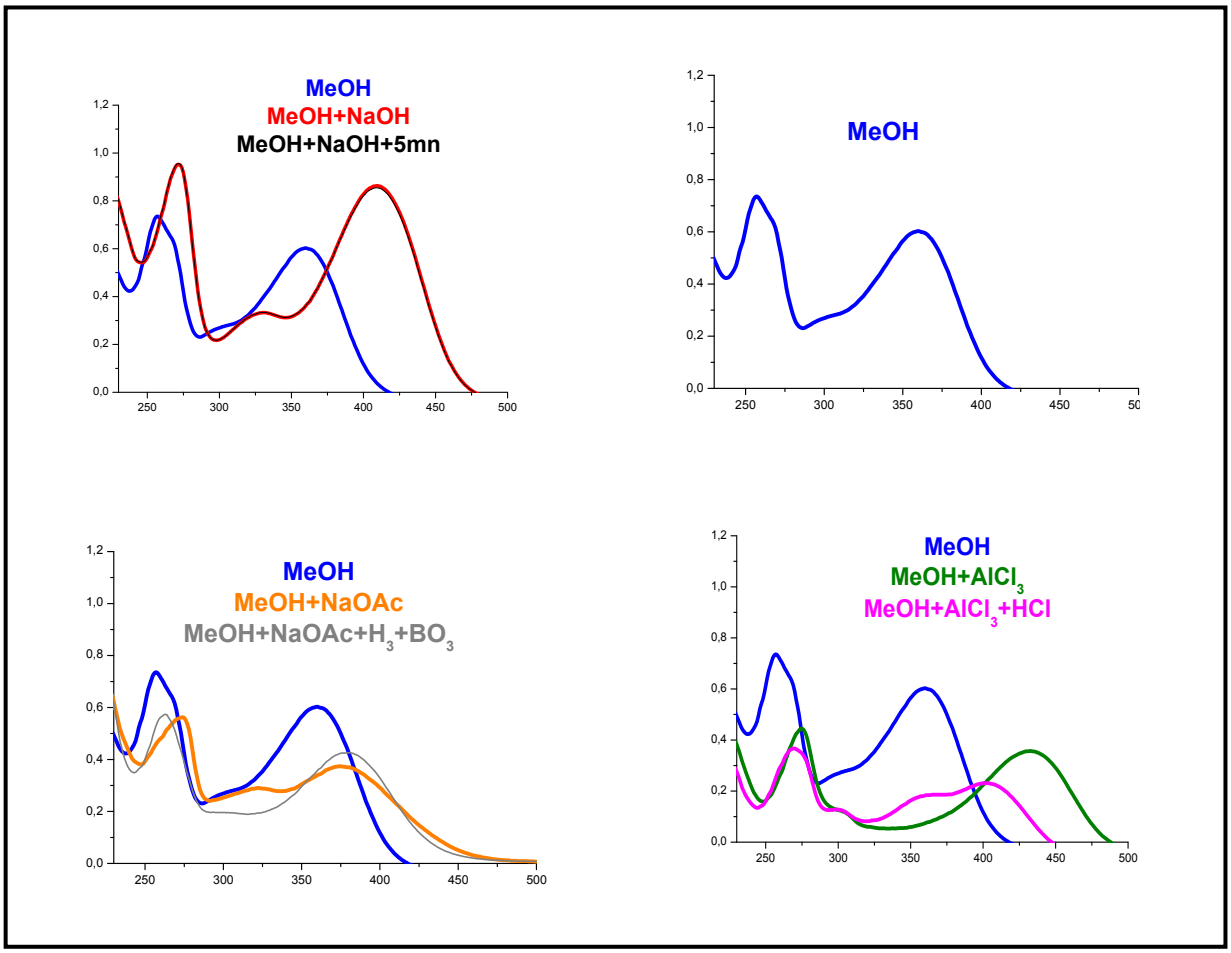
◆ خصائص الفيزيائية والطيفية للمركب BQ_G :

- **Color under UV:** Dark purple
- **UV-visible λ (max) nm:** MeOH 261 Sh 299 367., + NaOH 271Sh 324 403; + NaOAc 271Sh 324 407., + NaOAc+ H_3BO_3 262 383 ., $AlCl_3$ 272 436., $AlCl_3$ + HCl 275 434.
- **^{1}H-NMR (300MHz, DMSO-d$_6$, δ, ppm):** 6.25(1H, *d*, *J*=2.0Hz, H-6)., 6.40(1H, *d*, *J*= 2.0Hz, H-8); 6.75(1H, *d*, *J*=8.5Hz, H-5')., 7.49(1H, *d*, *J*=2.0Hz, H-2')., 7.65(1H, *dd*, *J* =2.0Hz, 8.5Hz, H-6')., 5.35(1H, *d*, *J*=7.6Hz, H-1").
- **^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d$_6$, δ, ppm):** 177.98 (C - 4)., 164.63 (C - 7)., 161.71 (C -5)., 156.78 (C - 2, C - 9)., 148.95 (C - 4')., 145.32 (C - 3')., 133.96 (C - 3)., 129.49 (C - 6')., 121.58 (C - 1')., 116.43 (C - 5')., 115.68 (C - 2')., 104.40 (C - 10)., 99.17 (C - 6)., 94.00 (C - 8)., 102.27 (C - 1")., 76.33 (C - 5")., 73.67 (C - 3")., 71.69 (C - 2")., 68.41 (C - 4")., 60.62 (C - 6").
- **ES$^-$ MS (m/z):** $[M – H]^-$ 463 $[2M – H]^-$ 927.18 $[M – H – Gal]^-$ 283.26.

◆ التحليل الطيفي للمركب BQ_G:

أمركت ذ (UV) وقيمة (I) 360nm في طيف شن 76- ردل على أ الك في الموقع 3. (NaOH) إلى أمركت في طيف

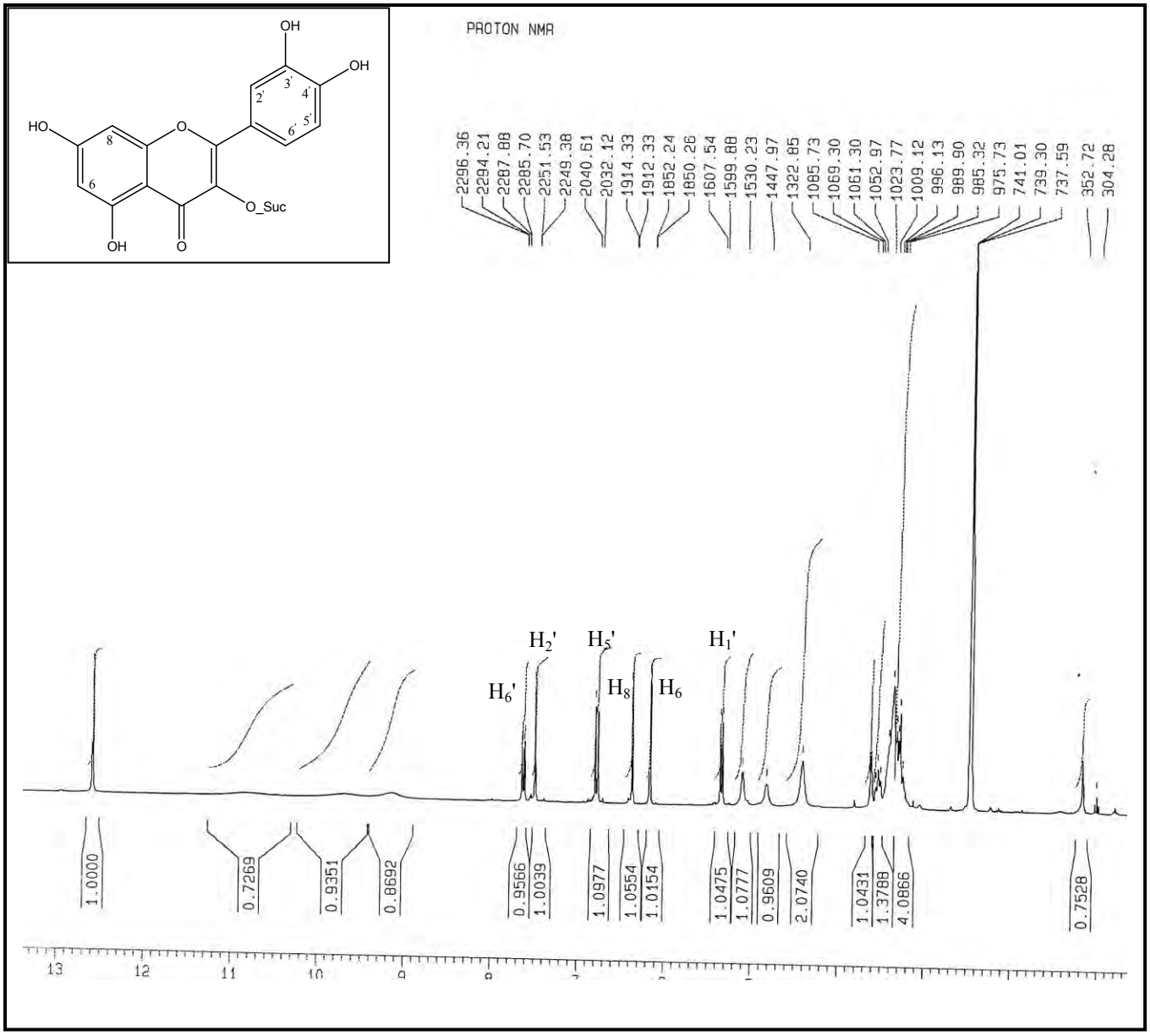
لاحظ انزياح طيف البوكروميد الحر + 49nm يدل على وجود مجموعة OH في الموقع 4، أما انزياح طيف الفلافونول في الموقع 7 فقد كان 323nm دل على وجود مجموعة OH في الموقع 7. أما انزياح طيف الفلافونول والمقارن بعد إضافة كاشف (AlCl3 + HCl) إلى المركبات في الطول الموجي 42nm دل على وجود مجموعة OH في الموقع 5؛ في حين أن انزياح طيف الفلافونول والمقارن بعد إضافة كاشف (AlCl3 + HCl) إلى المركبات في الطول الموجي 29nm- دل على عدم وجود مجموعة OH في الموقع 5 في المركبات المشبوهة بعد إضافة كاشف (NaOAc+ H3BO3) إلى المركبات في الطول الموجي 21nm- والمقارن.



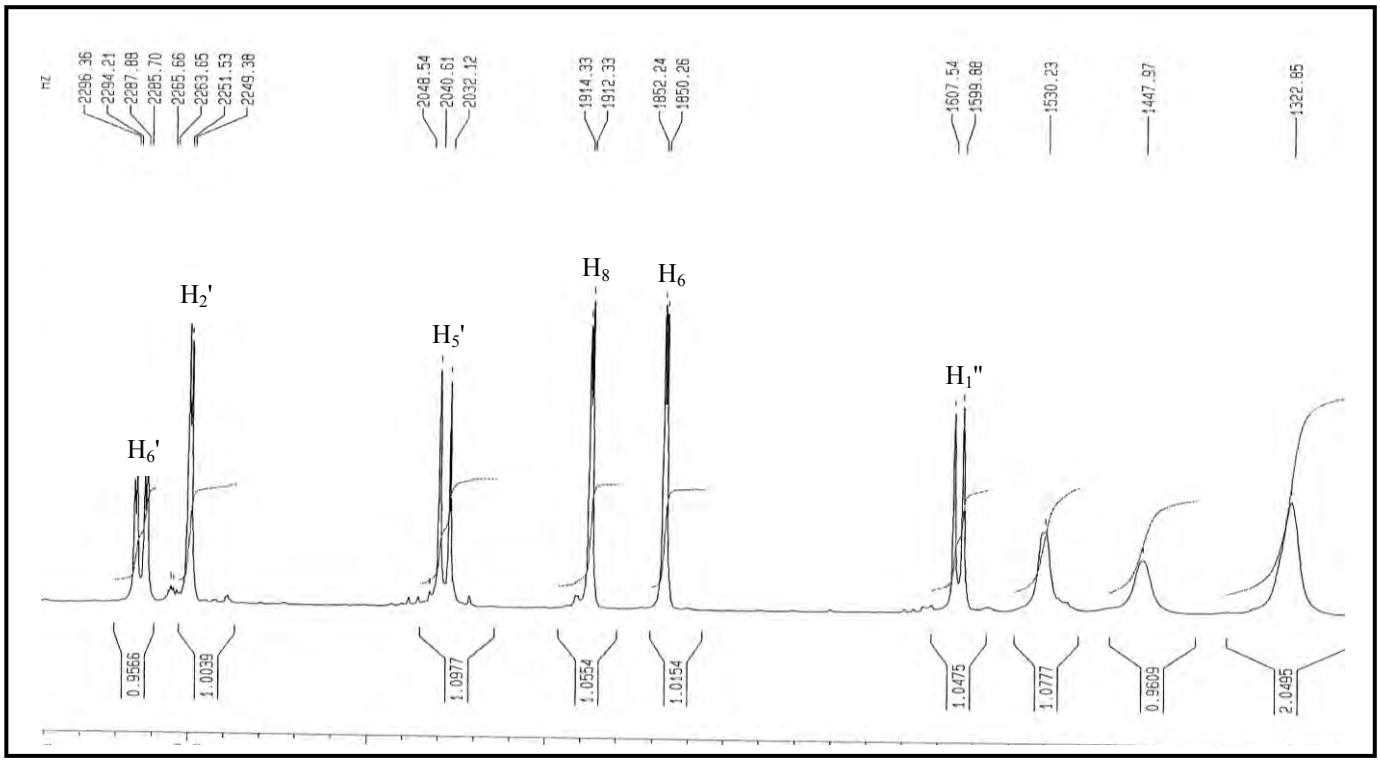
الشكل 76- أطياف UV لمركبات BQ_G

أذكر قيم الإشارات في طيف الرنين المغناطيسي ^{1}H-NMR الشكل 77- لمركب البوكروميد الحر. يظهر الدبل المشبوه الأول عند 6.75 ppm على شكل دبل (dd) ثنائي الاقتران بثابت اقتران $J = 8.5$Hz يعود للبروتون $H_{5'}$-. الدبل المشبوه الثاني عند 7.49 ppm على شكل دبل (dd) ثنائي الاقتران بثابت اقتران $J = 2.0$Hz يعود للبروتون $H_{2'}$-. الدبل المشبوه الثالث عند 7.65 ppm على شكل دبل دبل (dd) ثنائي الاقتران بثابت اقتران $J = 8.5$Hz, 2.0Hz يعود للبروتون $H_{6'}$-.

أب ـشـش رْ نّـب د اُـتـوخ) A(ك ـلاحظـبْـلَ رش ـ في ـ ـغـبـإِـجـش رْ نّـب د اُـتـوخ ـكـيـلُـطـش ـية ولـكـ ـ في مجا ـ
ـگـلـى ـمـتـش رْ نّـب د اُـتـوخ) B(، ـهُـذ ـگـقـط إِـش ـسـس ـحـرّـيـئـة ـخ)dd(ـنـبـت نـرض اُـط J = 2.0Hz ـگـ ـذ ppm
6.25 ـخـبـط ـخـث ـ H6 أُـش ـسـس ـحـرّـيـئـة ـخ)d(أيـضـا ـنـبـت نـرض اُـط J = 2.0 Hz ـگـ ـذ 6.4 ppm ـخـبـط ـخـث ـ H8؛
ـمـما ـيـ وَـذ أ ـغـض ـ ـألـع ـةٌ ـنّـي ـ ـشَـت Quercetin. أب ـ ـغـاء السكري ـكـزـكـپـ ـ ـبّـ ـخلال ـظـبـسّ
إِـش ـسـس ـحـرّـيـئـة ـخ ـگـ ـذ 5.35 ppm ـبـ ـخـبـط ـخـ ـجـش رْ نّـ ـ الأ ـةٌ ـشـي ـ ـغـش ا ـغـ ـةٌ ـصّ أ
ـغـلاـكـصّ؟



شـ -77- ـئـة ق ^{1}H-NMR ـُمركت BQ_G



ربثغ ُ ِشٌ_ ـَ -77-جرٌُش ُطـ٤-ـق ^{1}H-NMR ُمركت BQ_G

أظ ىئ ق ُأزخ شٌ - 78- المسجـ نَؤوٌ٤خ (ES$^-$ MS) قمتكـ ذ m/z= 463.08 كـوخُشظ٤خ

[M – H]$^-$ ُأخشِكـ ذ m/z = 283.96 كـوخ ُ- [M - H - Gal]$^-$ ُكـ٤ِئ أمركتر ُط٤-خ

$C_{21}H_{20}O_{12}$.

كـذ ّكـبـيّخ ىئ٤ق ُشٌ ُ٤ أ ّ ُي المغ ّاطيسيّ ربـئيجكـذ HMQC شٌ -79ع زطكـبّ أ ِئ ن ً ّ

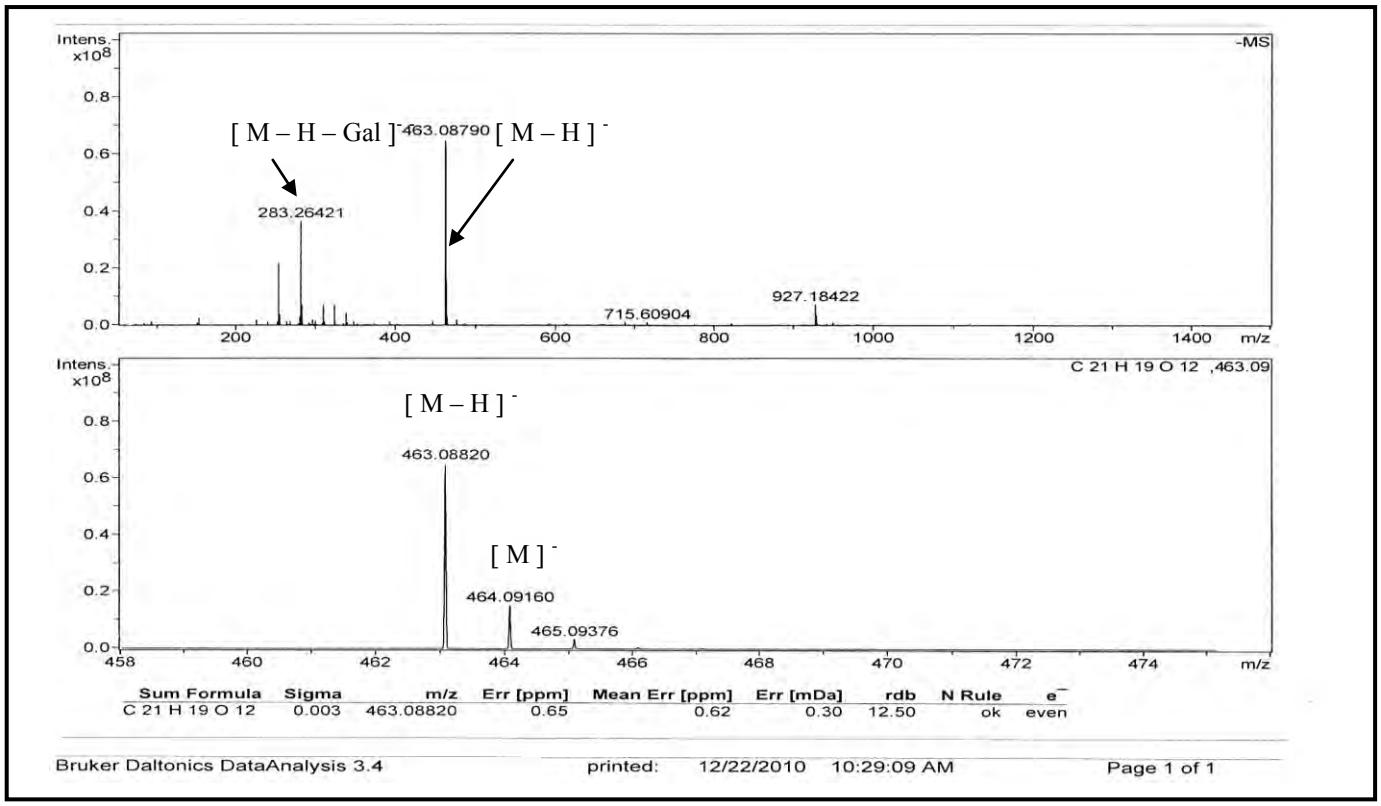
ثشز ثّبٌُشٌ ّ ِ أىتبّ ّ ُبّ عِ إبسبس ُ اس ذكـ ذ 102.27 ppm، 76.33 ppm، 73.67 ppm

، 71.69 ppm، 68.41 ppm ُ 60.62 ppm ُئ٤غت المرجع[18] ئ ِ الإشاس ا د رلكـن ّ ثّبٌُشٌ د

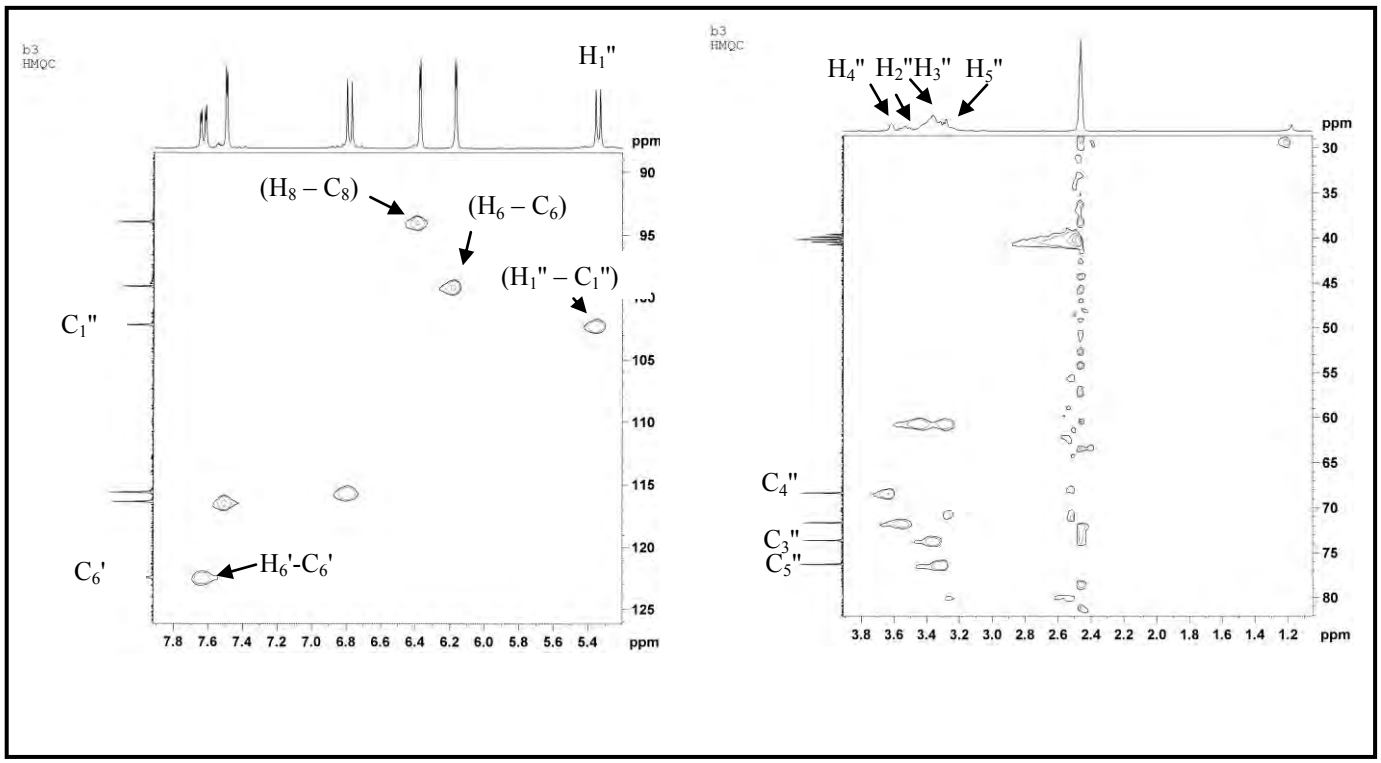
ٌُ أغلاوٌص.

في حـ ِ إئ٤ق HMBC شٌ -80عبـكـذنا علىرتذيذ ذ ّ ٌُ٘غ ٌُ أغلاوٌص أ ِ ال ثّبٌُشٌ خ

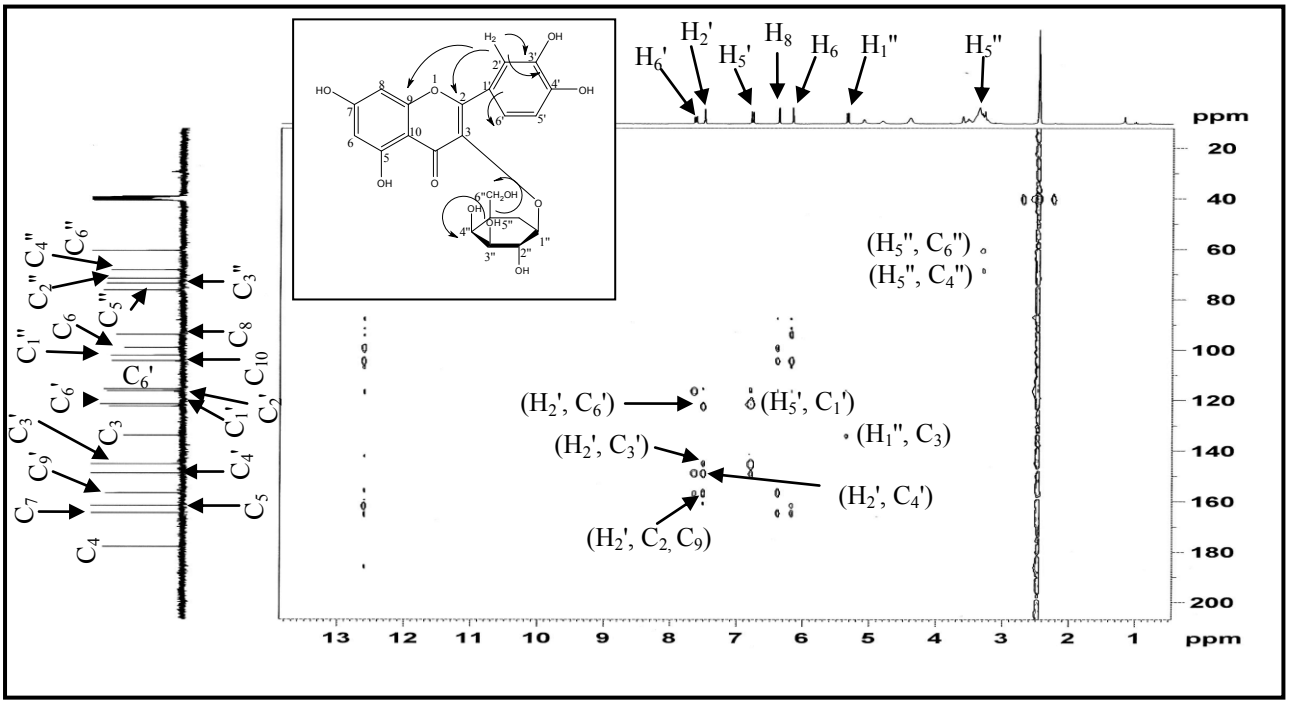
ركـبـ ُنثـ٤ أجشز ّ ِ الأوميري $H_{1"}$ ُغٌُش ُأٌُشٌ ِ ّسه C_3 ُلأجلـ٤ ّ ِ.



شڵ ـ 78 ـ ئەی ق ئازـخ ـُمرکت BQ_G

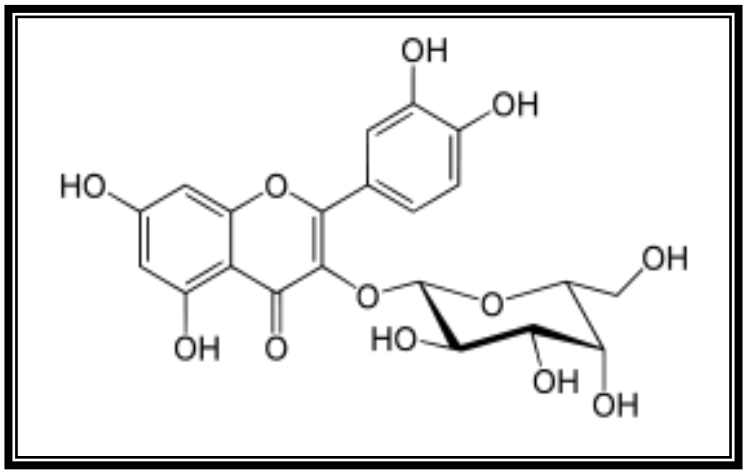


شڵ -79- ئەی ق HMQC ـُمرکت BQ_G



شٌ -80- ئ٤ ق HMBC ُمركت BQ_G

كٌِ ٤ٔئغت المرجع [118]ئ ِ المر ًت ٌ ّ:



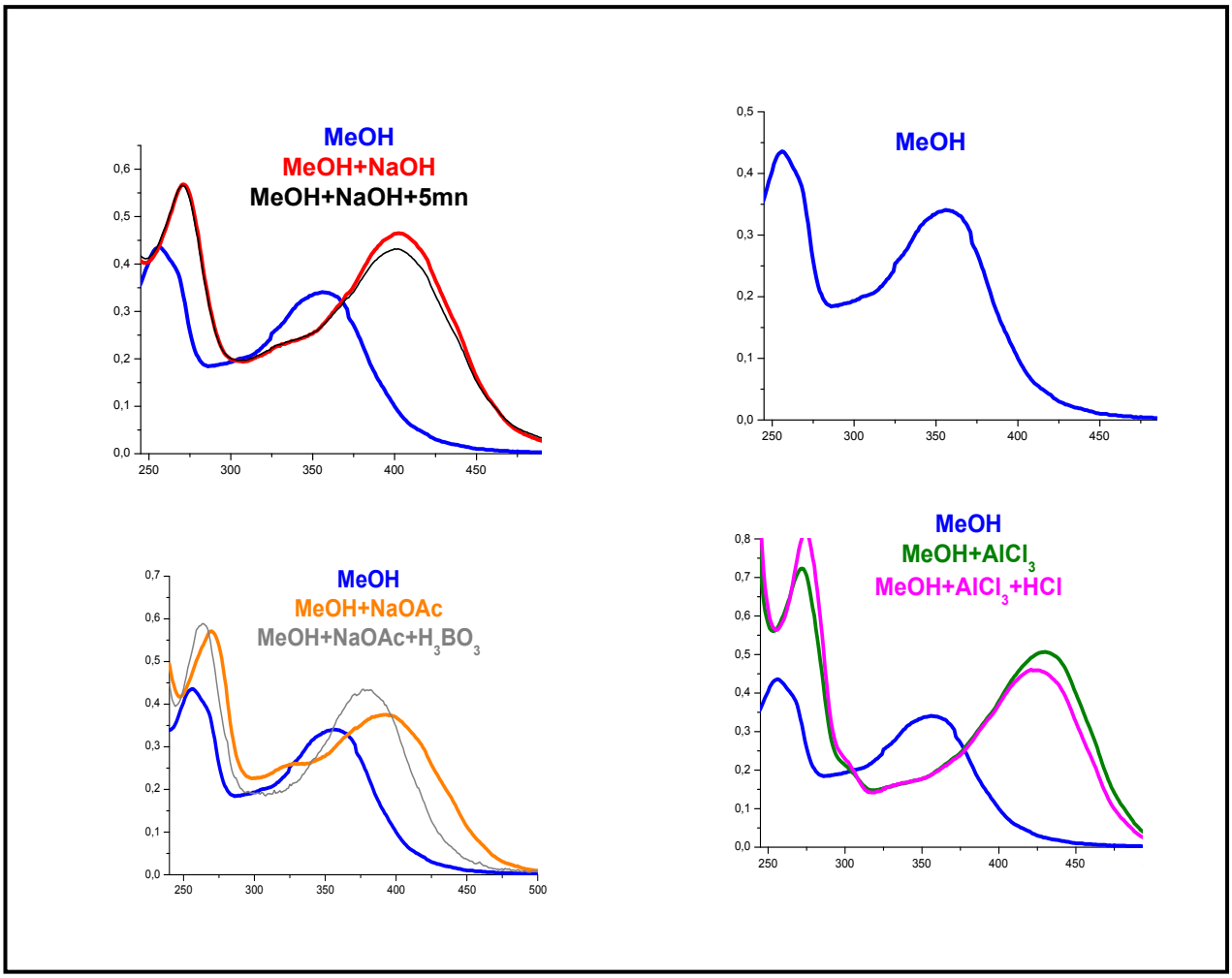
***BQ_G : Quercetin - 3 - O - β - galctoside* (*Hyperin*) .**

◆ خواص طيفية لمركب B_r :

- **Color under UV:** Dark purple
- **UV-visible λ (max) nm:** MeOH 256 356., + NaOH 271 327 403; + NaOAc 270 Sh 323 395., + NaOAc + H_3BO_3 264 300 376., $AlCl_3$ 271., 430 + $AlCl_3$ + HCl., 274 414.
- **^{1}H-NMR (600MHz, CD_3OD, δ, ppm):** 6.18(1H, *d*, *J*=2.0Hz, H-6)., 6.37(1H, *d*, *J*=2.0Hz, H-8); 6.85(H, *d*, *J*=8.4Hz, H-5')., 7.62(1H, *dd*, *J*= 8.4Hz, 2.0Hz, H-6')., 7.64(1H,*d*, *J*=2.0Hz, H-2'). 5.09(1H, *d*, *J*=7.7Hz, Glc H-1"), 4.49(1H, *d*, *J*=1.3Hz, Rha H-1")., 1.10(3H, *d*, *J*=6.1Hz, Rha, H-6''').
- **^{13}C-NMR (150 MHz, CD_3OD, δ, ppm):** 157.98 (C - 2); 134.27 (C - 3); 178.07 (C - 4); 161.66 (C - 5); 98.60 (C - 6); 164.75 (C - 7); 93.51 (C - 8); 157.19 (C - 9); 104.27 (C - 10)., 121.76 (C - 1'); 114.70 (C - 2')., 144.51 (C - 3'); 148.47 (C - 4')., 116.32 (C - 5'); 122.19 (C - 6'); 103.37 (C - 1"); 74.38 (C - 2"); 75.88 (C - 3");70.04 (C - 4");76.83(C - 5"); 67.20(C - 6");101.08 (C - 1'''); 70.88 (C - 2'''); 70.76 (C - 3'''); 72.58 (C - 4'''); 68.36 (C - 5'''); 16.54 (C - 6''').

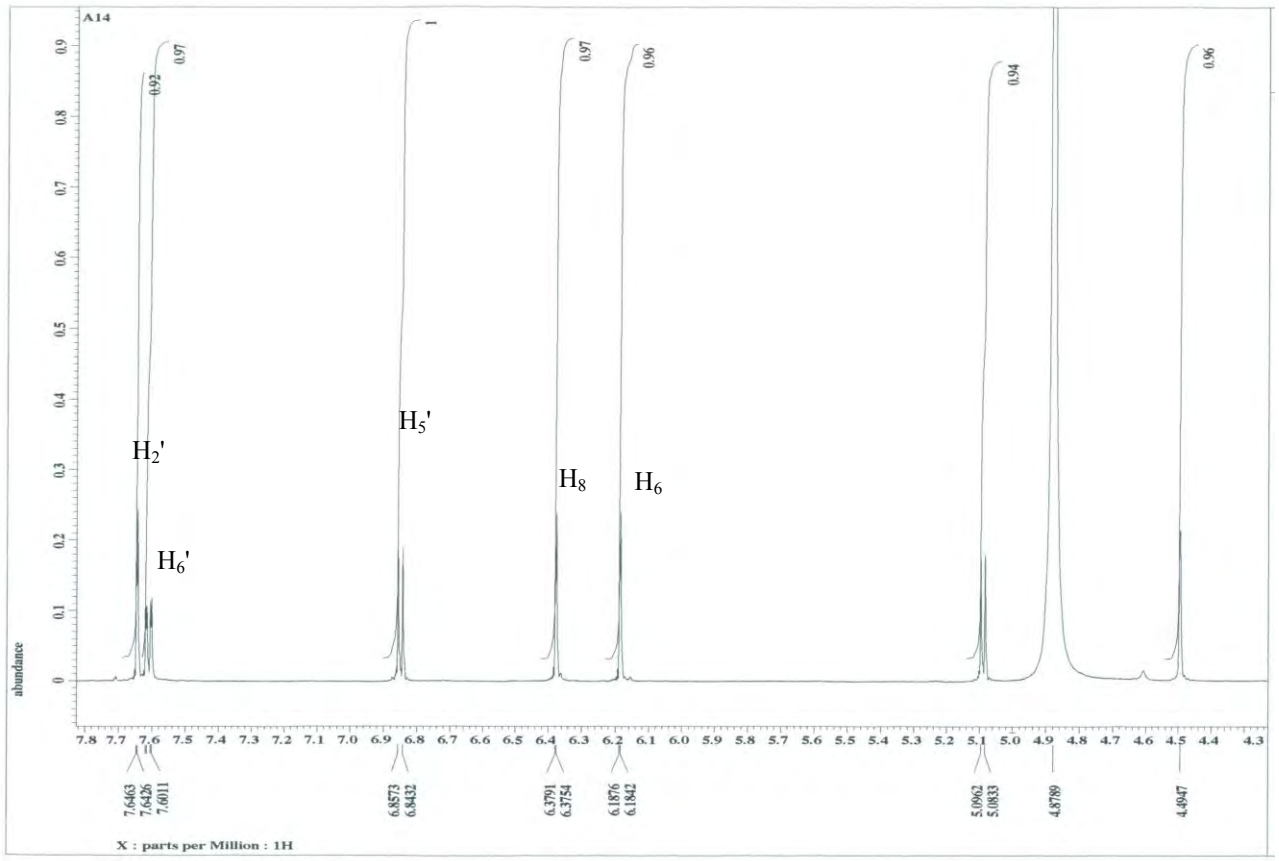
◆ استخلاص مركب B_r:

تم فصل المركب (UV) وقيمة أكبر امتصاص (I) في طول موجة 356 nm والمقدر بـ 3.0 في الموقع 3 بعد الكشف بكاشف (NaOH) إلى اللون الأرجواني. لوحظ انزياح باتجاه الأطوال الموجية الأكبر (I) في طول موجة +47nm يدل على وجود مجموعة أورثو ثنائي الهيدروكسيل في الموقع 4' ظهور قمة عند 323nm يدل على وجود مجموعة كيتونية في الموقع 4. عند الكشف بكاشف (B) لوحظ انزياح باتجاه الأطوال الموجية الأكبر بمقدار 16 nm في ($AlCl_3$) و($AlCl_3$ + HCl) مما يدل على وجود مجموعة أورثو ثنائي الهيدروكسيل في الموقع 3'. عند الكشف بكاشف ($NaOAc+ H_3BO_3$) لوحظ انزياح باتجاه الأطوال الموجية الأقل بمقدار 20 nm مما يدل على وجود مجموعة أورثو ثنائي الهيدروكسيل في الموقع 5 في حلقة A. لوحظ انزياح باتجاه الأطوال الموجية الأكبر (I) في طول موجة ($AlCl_3$ + HCl) مقارنة بطول موجة المركب في المحلول الميثانولي (I) مما يدل على وجود مجموعة هيدروكسيل حرة في الموقع 3. -81- .



شكل-81- أطياف UV لمركبات B_r

أعطى طيف ^{1}H-NMR لهذا المركب إشارات الهيدروجينات المتمثلة في إشارة الإضافية عند 8.2 ppm على شكل مضاعف يتداخل مع إشارة الهيدروجين الأولي عند 8.09 ppm على شكل مضاعف ثنائي $J = 7.74$Hz، وإشارة الهيدروجين في موضع 6 عند 6.49 ppm على شكل مضاعف ثنائي $J = 1.3$Hz، هي خاصة بالارتباطات من النوع β؛ أما الإشارة المرجعية الأكثر تدريعا فهي خاصة بالارتباطات من النوع α، هذه الأخيرة تظهر على شكل مضاعف ثنائي عند 4.10 ppm تكامل (3H) وثابت اقتران $J = 6.1$Hz.

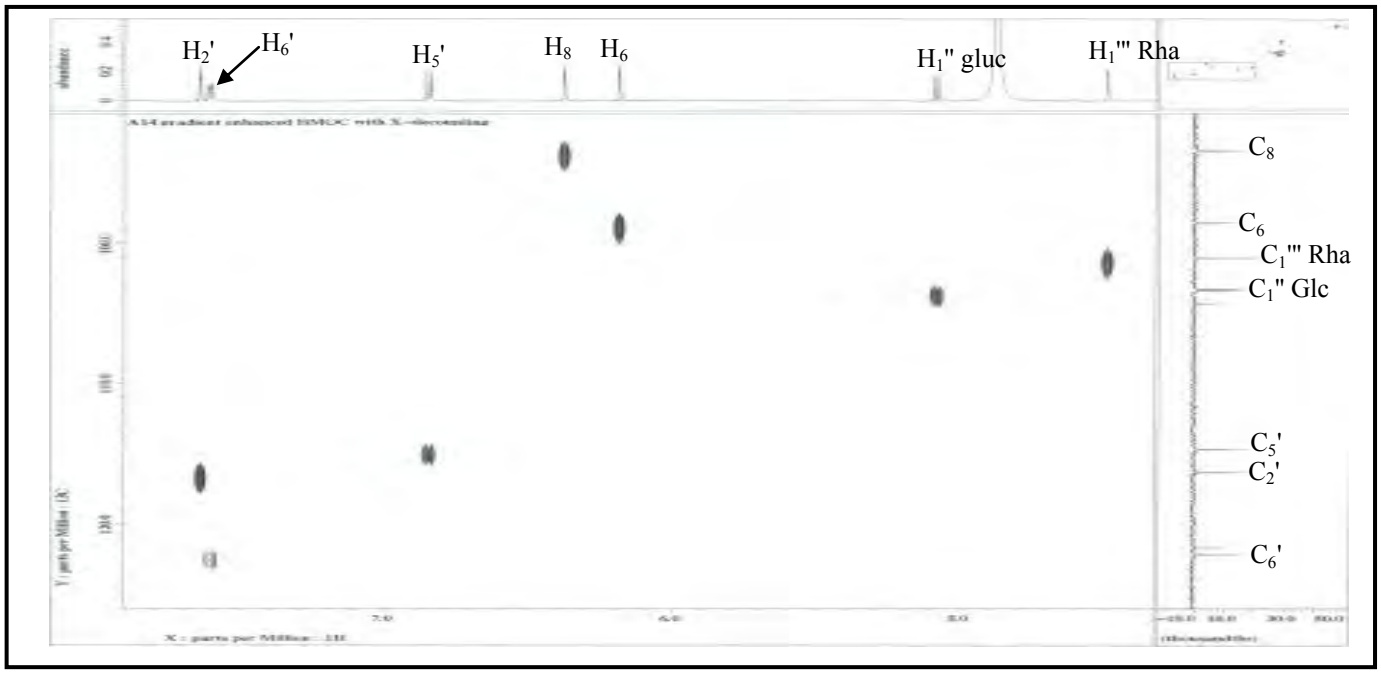


شٌ -82- يئ ق ^{1}H-NMR ُمركت B_r

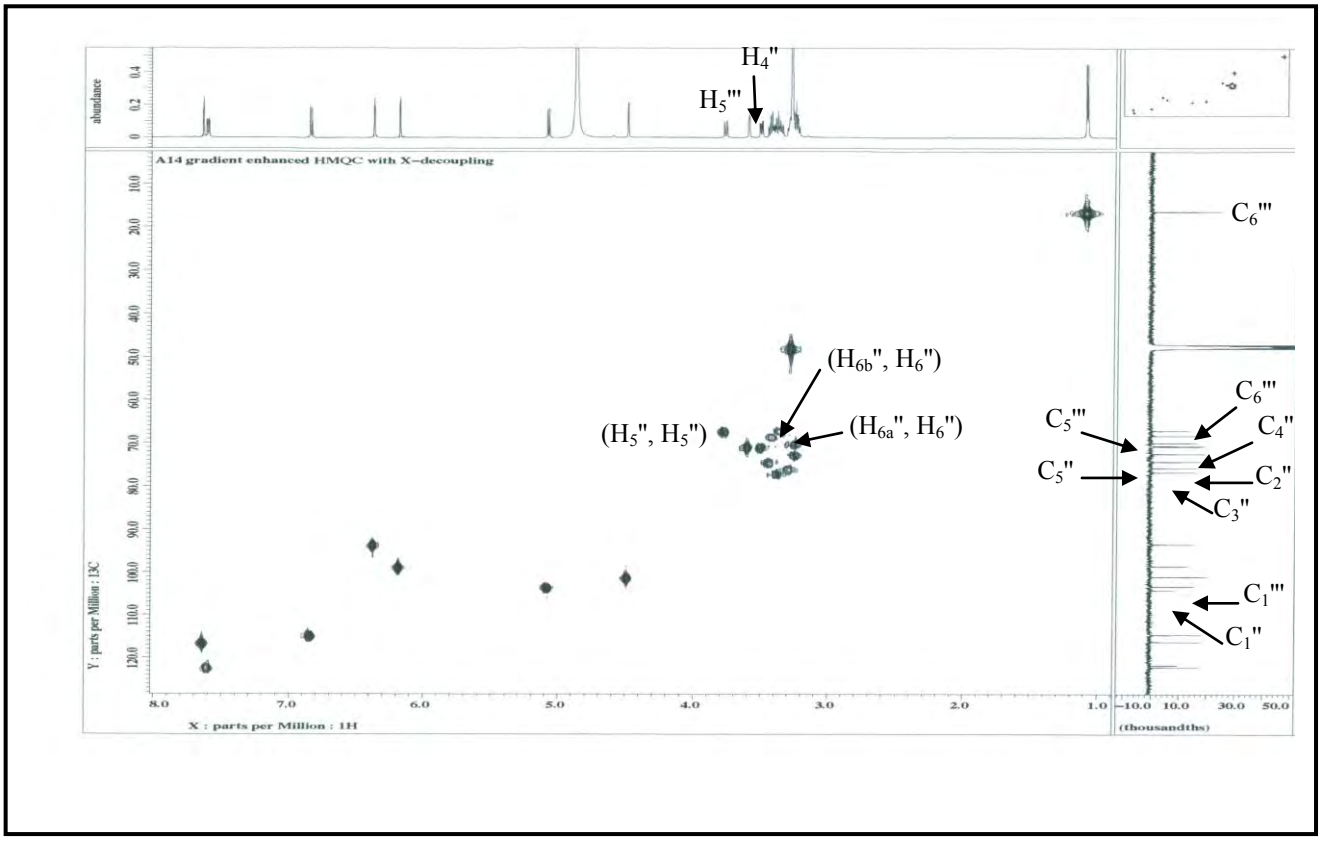
اعزطكپ ٽب أِئتن ً ثش رُ ثش ٌُبّ ً ِ أتاُ ٰ َ ٌثبلاكتمادكلى ط ق HMQC شٌ -83- في يئ ِ أ يئ ق HMBC شٌ-84-أ كتكپتبوكوپيخ ُنثيئ أجش رُ ً ِ الأوميري ُ ٌُ أشاّصل $H_{1'''}$ كذ 4.40 ppm أشث ِ $C_{6''}$ ً ُ غ ا ُ ش ا ُ غ ّ ص، مما أذ ُ ٽب أ ُ غ ش يئ ِ ٰ شرجط ِ ثـ 1 ← 6 وعلى زا الأسا ط ئ ِ أشن السكري ً Rutinose .

[α–Rhamnosyl (1→ 6) glucopyranosyl]

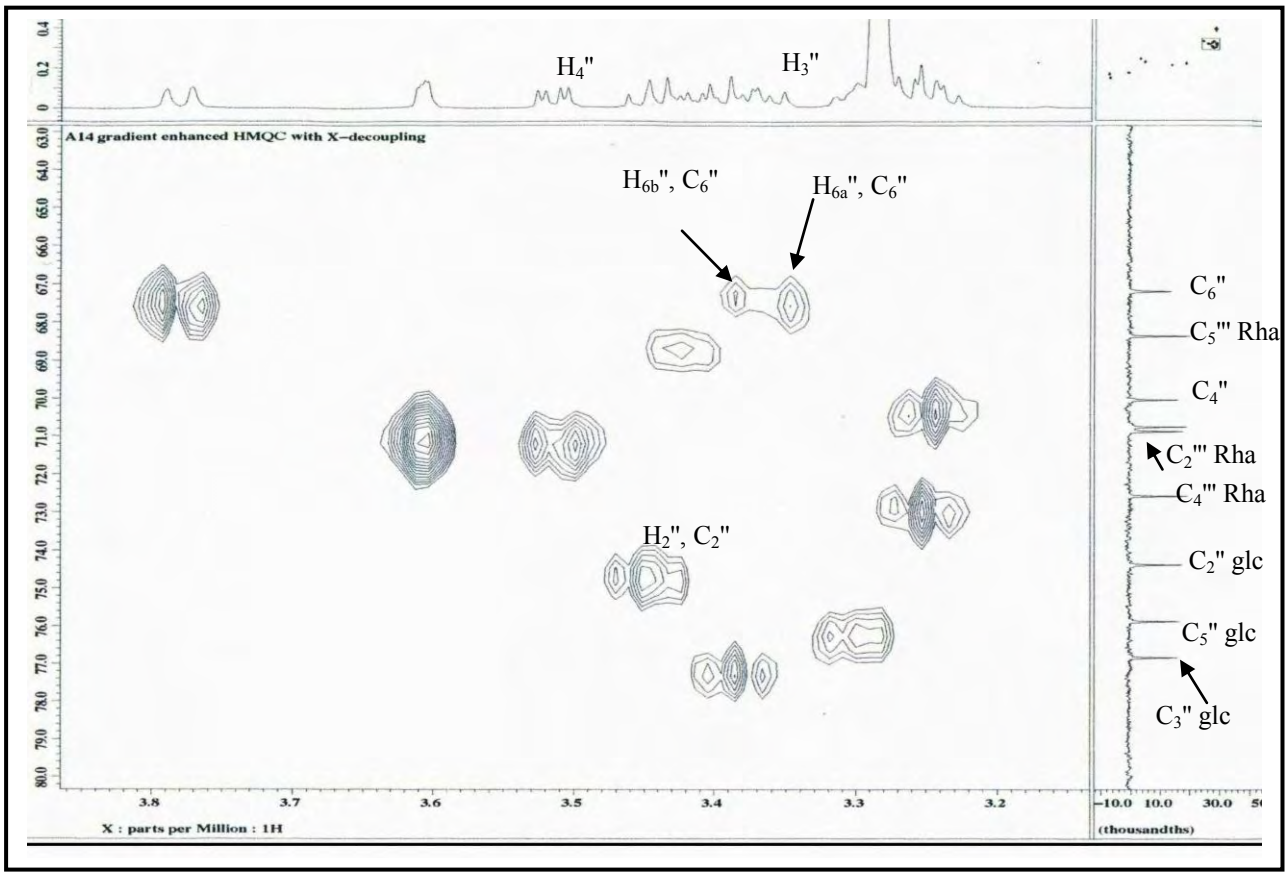
أ ِ ا ألخ ش ٰ زظ َ بالموقع 3 ُ لأجلٍ ً ِ ؛ يئش ظبش د في أطوقوقطـ ِ ثيئ ُنثيئ ِ أشث ً C_3 أجش رُ ً ِ الأوميري $H_{1''}$.



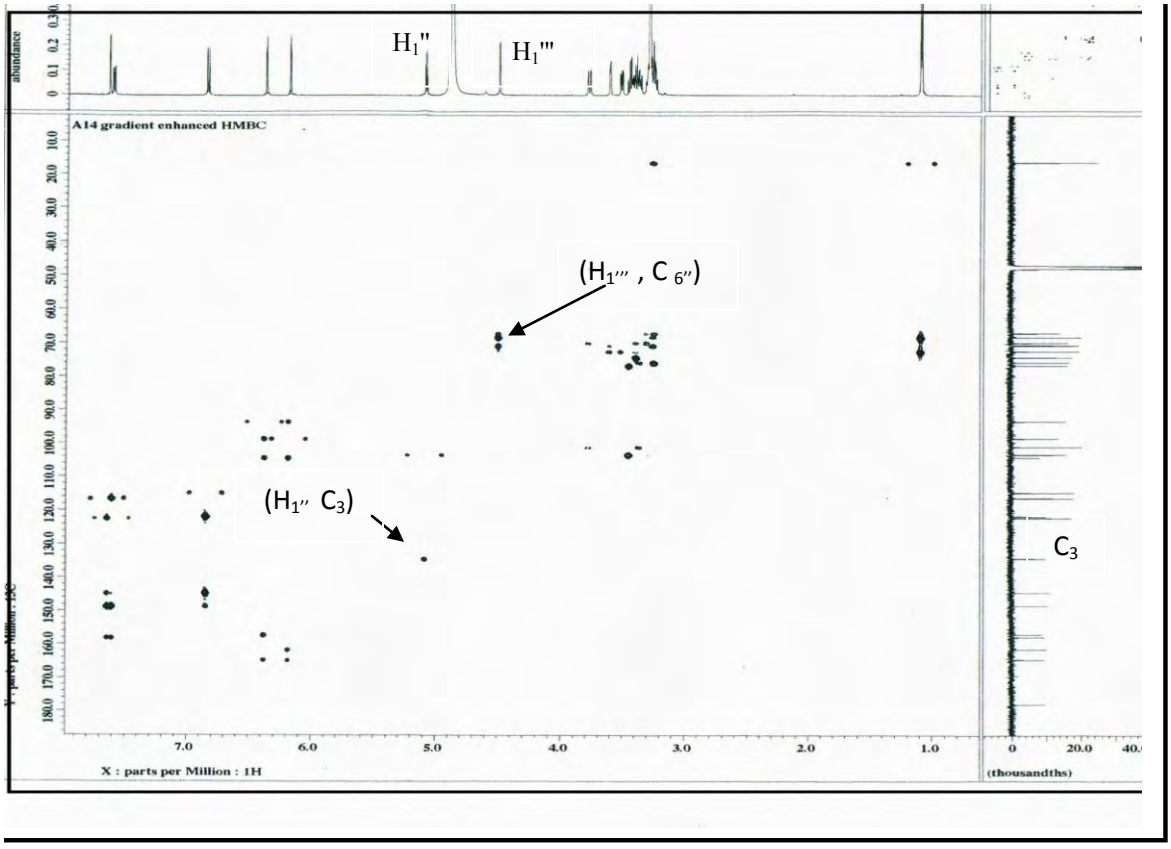
شڵ -83- ئۆ ق HMQC ُمرکت B_r



ڕێڤش ُ شڵ -83- ئۆ ق HMQC ُمرکت B_r

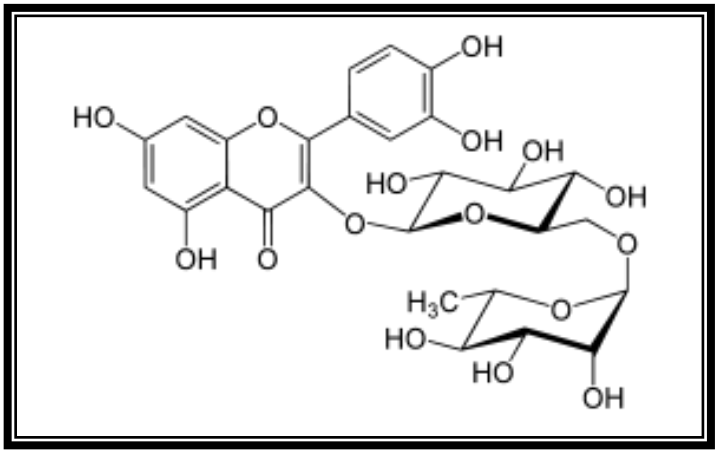


شكل -83 طيف HMQC لمركب B_r



شكل -84 طيف HMBC لمركب B_r

ـ خلال هزـ المعقب د ألطيخ وبسرّبثبلمرجع [119].رجع ُ ـب إ أمركت B_r :

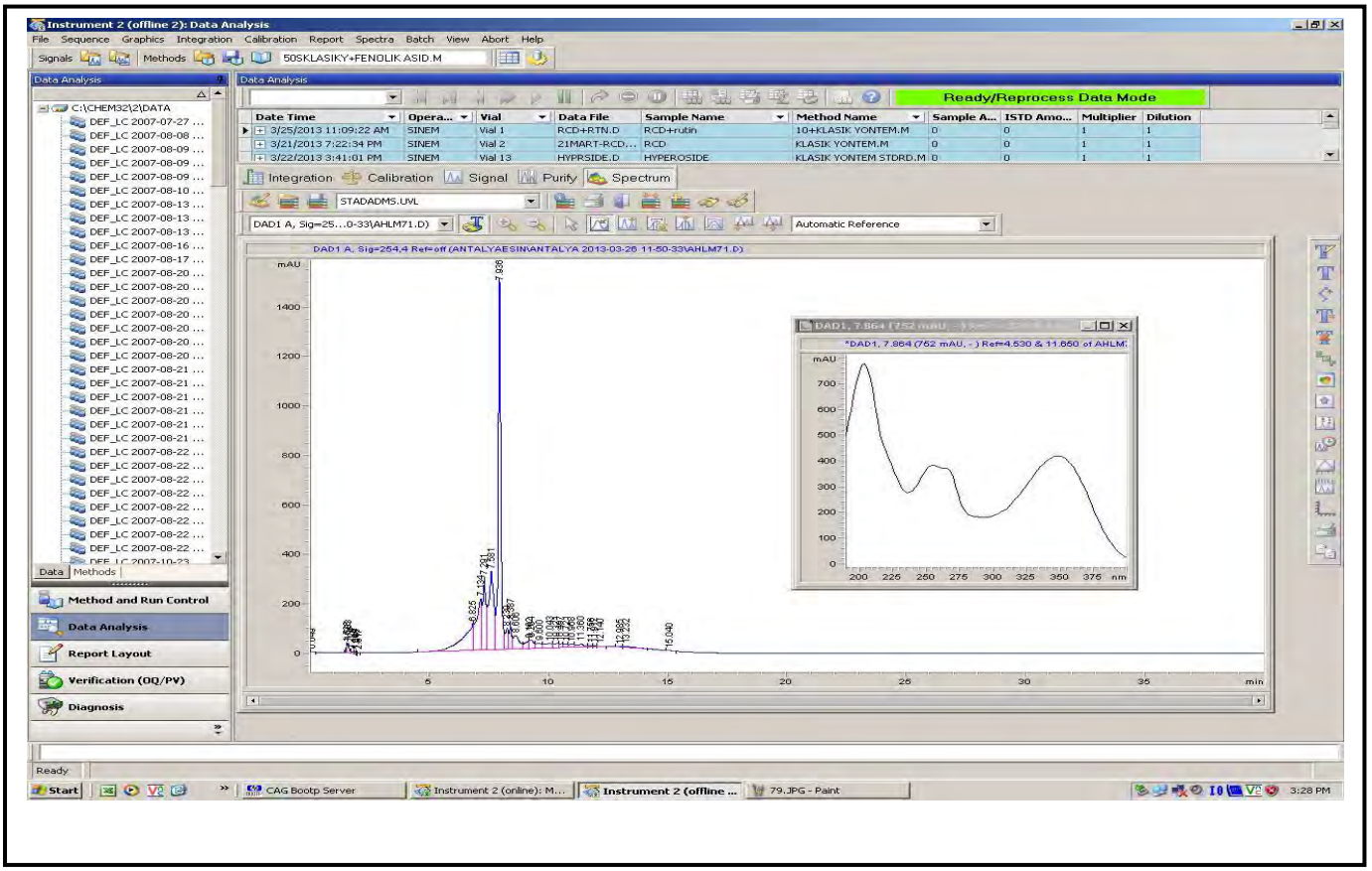


B_r: Quercetin 3-O-α - rhamnopyranosyl (1''' ⟶6'') – β – glucopyranose(Rutin).

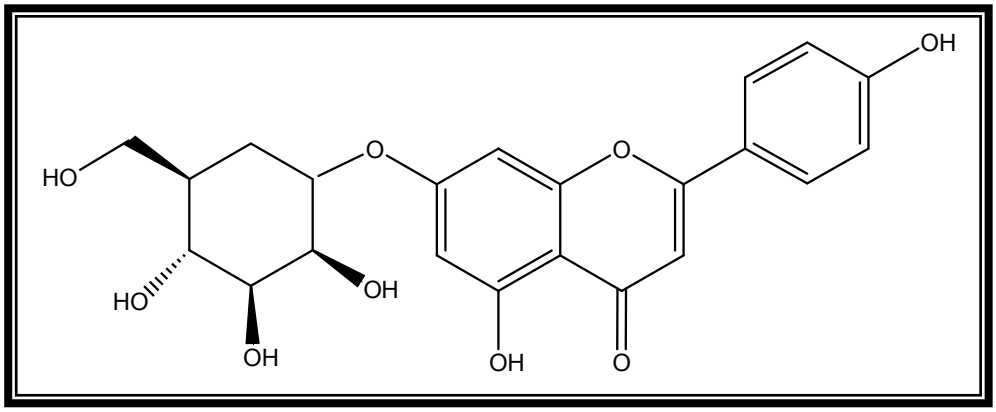
◆خ ي ي–افيي–ى ي نمزلبسي ه AL_1 AL_2 :

رتظب على هزين أمركب عقب د ألظ ـ وخ الشرس ح ُ لأسق ـب ذ الكمية هخ ُ رن على عخ ع ذح ـ وبح؛ زي قمبشزغغ ـ شبرشا لهملوخ) HPLC(المتزاوجة مع)UV(؛ ـز الأخيرة كا ذض دة بمكخ رقشيكوخ ثضـ ايتبط ـ شعبـ عكخ ـ شكخ الك ـ ذية وأحما ع ـ خ.

أعطى أمركت AL_1 ش -85صـ ايتبط هنسـ ايتبط t_R = 7.93 mn ظبثن تماما ضـ ايتبط أمركت Luteolin 7-0- glucoside ش -86 -غ قمـ زاظبص كبشخ) I( )II(كذ 347 nm، 255 nm معظما في طق)UV(.

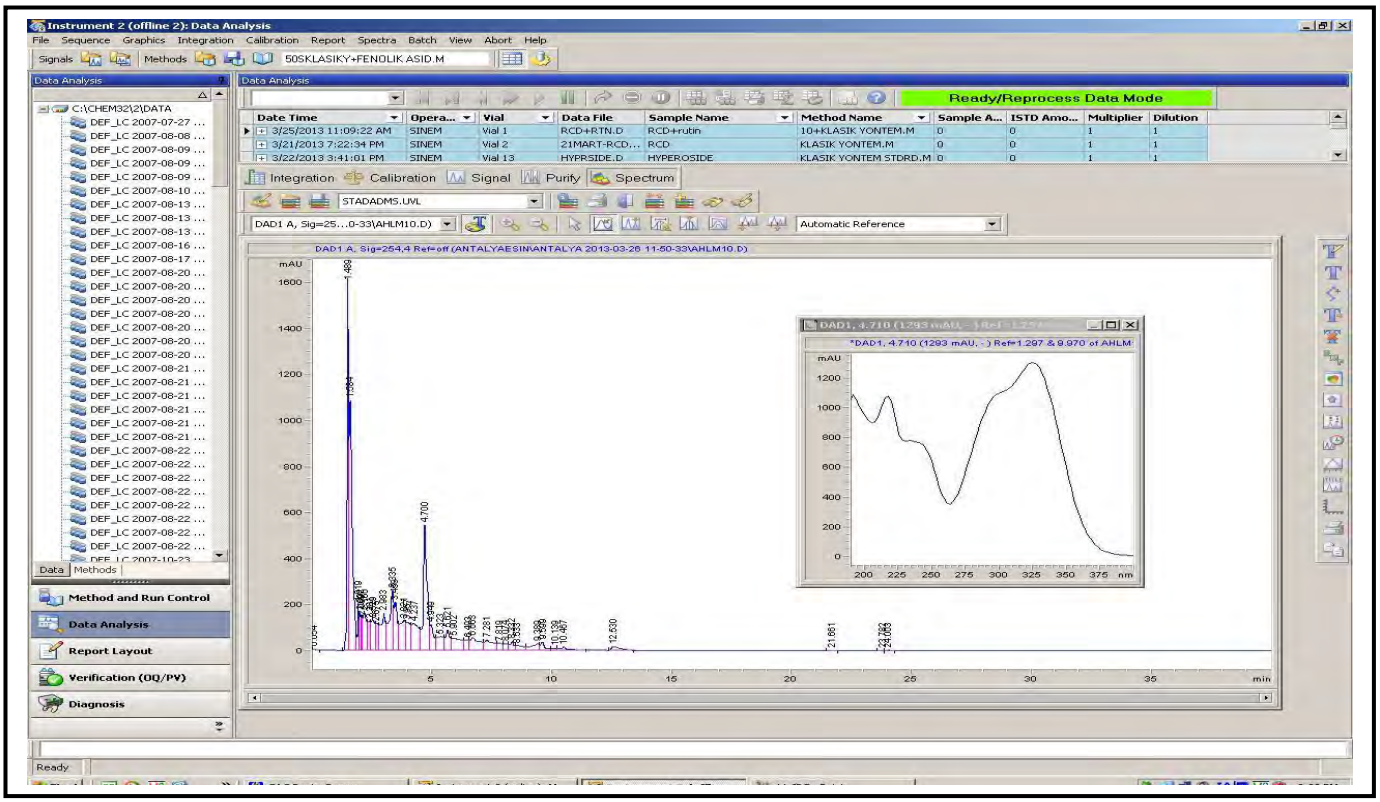


شـ -85- ـَ ـًش ـْبـرـشآ HPLC / UV ُمركت AL_1



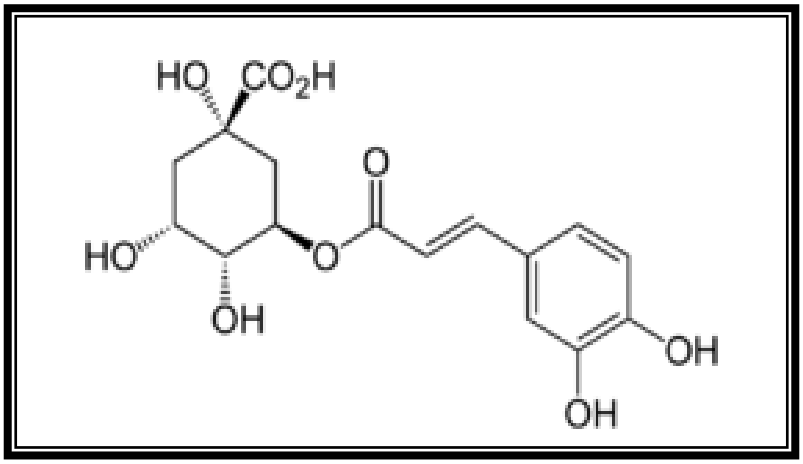
شـ -86-

أب ُمركت AL_2 شـ -87- كوذ أعطى صـ ِ اخ ِبـط مذسـ $t_R = 4.70$ mn ُقمـ زاظبـص في طـ ق
شـ ـَ Chlorogenic acid غ ألـ نولي حضـ ـْطـبـوخ للحمـ 210nm ُ Sh 237 323 nm :)UV(
-88- زا ُذ ـْتمـب أيضا على المرجع [120] وللبسـ ـْخ ُ أ زأذ.



شٌ ـ 87 ـ ًشـبرـشاً HPLC / UV مُركبت AL_2

- أمملض: [(Formic âcid 90%) A (Acetonitrile 1%)B]
- ـَچـذ ٍ أُكن 0.4 m/mn t_R = 4.70 mn
- ئِ ق UV – VIS عغ تَ ٤ِ 220 ْ 500 nm



شٌ -88-

III-3 تحليل GC/MS للزيت الأساسي لنبات *Bunium incrassatum* Boiss :

III-3-1- المادة النباتية:

قطفت وجمعت أجزاء نبات *Bunium* (أزهار، ثمار، جذور) في أواخر شهر ماي (2012) من منطقة الأغواط.

III-3-2- استخلاص الزيت الأساسي بالتقطير المائي Hydrodistillation:

تم استخلاص الزيت من أجزاء *B. incrassatum* (الأزهار A، الثمار B، الجذور C) حوالي (200g) بطريقة التقطير المائي باستعمال جهاز آلي من نوع **"Clevenger"** لمدة 3 ساعات، ثم الزيت المتحصل عليه أخضع إلى تحليل GC و GC/MS.

III-3-3- تحليل ومطابقة المكونات:

يتم استعمال طريقة الكروماتوغرافيا الغازية (GC) وتقنية الكروماتوغرافيا الغازية المقترنة بمطيافية الكتلة (GC/MS)؛ حيث تسمح بتحديد المكونات الأساسية مع إعطاء النسب المئوية، ومقارنة قرائن الاحتباس RRI وأزمنة الاحتباس (t_R) مع المعطيات المرجعية ومقارنة أطياف الكتلة مع المكتبات المرجعية.

- **تقنية GC:**

تمت عملية التحليل باستعمال جهاز Agilent 6890 NGC system مزود بعمود مماثلة لعملية التحليل (GC/MS).

- **تقنية (GC/MS):**

تمت عملية التحليل على جهاز Agilent 5975 GC-MSD مجهز بعمود FSC (0.25mm*60m، وسمك 0.25 ميكرومتر)؛ حيث يستعمل الهيليوم كغاز حامل للغاز بمعدل (0.8 مل/دقيقة).

درجة الحرارة في بداية برمجة الفرن 60°C ولمدة ثم ترفع بمعدل 4°C في الدقيقة حتى تصل إلى 220°C .

ثبٌغخ إلىٗ ثبٌعك٤خ ٌرٌغ٤و ذًبٍ عمٌ ٌرأي٤ٍ 70eV ىٌعخ ٌاش٤ٍحٌ ّغ الأيٌّب دًب ٌذ 250°C.

هبٌكذح ٌاغجّٗب دٌ أمرجعخ ًب ٌذ) Mass finder 3 Library ٌٗ wiley GC/MS Library, Adams Library).

4-3-III ٌاخ ىئبعٌ خٌ ٌاخظ عٌ ىٌ هاٌ:

ٌ خلال هزٌ ٌانعاسٌخ رٌرٌكشف على 28 ٌّ ٌرٌ ٌخٌ شٌد ٌدٌ: 81.4% ٌ ٌ مجمٌ ٌ ٌأمرجٌعب د المخٌ ٌاة في هٌزٌأ ٌطي ٌذ رٌٌ ٌلبٌغجخ إلى ٌأٌغزٌ ٌسٌأٌ ٌكٌ ٌخ (A) ٌمضٌ ٌخ في: Caryophylene oxide 31.0 ٌ (Z)-B-farnesene %8.7 ٌ B- Caryophylene %7.2 ٌ Germacrene 5.8.

أٌبٌ ٌثٌبٌغ ٌخ للثمار ٌ ٌكٌ ٌخ (B) فمجمٌ ٌع ٌأمرجٌعب دٌب ٌ 40 ٌشٌب بمرد ٌذ 85.2% ٌضٌخ في: 26.8% ٌثٌبٌغ ٌجٌخ Caryophylene oxide ٌ Nonacosane %11.6 ٌ Germacrene B %7.7 ٌ %5.8 B- Caryophylene ٌ Spathulenol %2.5.

في حٌ ٌ ٌب ٌذ الأٌ ٌظٌ ٌب ٌأٌ ٌكٌ ٌخ (C) رٌحٌوي 24 ٌون بمرد ٌ ٌد ٌب 75.4% ، الممثلة بــ 44.74 ٌ Nonacosane ٌ %5.34 Spathulenol- ٌ %4.4 Eudesma-4(15),7-dien-1b-ol-.

زٌا ٌ ٌدٌ ٌزٌأٌ ٌيٌ ٌظ ٌأ ٌك ٌطٌ ٌكٌ ٌبٌ في ٌا ٌغ ٌذ ٌ ٌالمٌ ٌكٌ ٌ ٌعذ ٌ - 11-ٌ ٌكٌ ٌ ٌخ (A) ٌ ٌعذ ٌ - 12- ٌكٌ ٌ ٌخ (B) ٌ(C) ٌشٌكٌ ٌوٌ ٌب ٌش ٌبوٌشٌ ٌاب د المسجلة ٌزٌأ ٌكٌ ٌب د شٌ- 89 ٌخ ٌ ٌثٌ ٌبٌ ٌكٌ ٌخ (A) ٌ شٌ-90 ٌخ ٌ ٌثٌ ٌبٌ ٌكٌ ٌخ (B) ٌ شٌ-91 ٌخ ٌ ٌثٌ ٌبٌ ٌكٌ ٌخ (C).

عـــذ ُ ٍ -11- أمرجب د أيضيع خصُيد ذ الأساسيُكئ ّخ أغزس

RRI آكب ّ االيتجبط	أمركـت	أكئ ـّخ)A(أغزس % ّخجغ
1194	Heptanal	0.1
1218	β-Phellandrene	0.4
1255	γ-Terpinene	0.2
1288	*p*-Cimene	0.4
1296	Octanal	0.4
1548	(*E*)-2-Nonenal	0.6
1612	**β-Caryophyllene**	**7.2**
1650	γ-Elemene	1.6
1655	(*E*)-2-Decenal	0.9
1668	**(*Z*)-β-Farnesene**	**8.7**
1687	-Humulene	0.9
1704	γ-Muurolene	0.4
1726	Germacrene D	0.9
1854	**Germacrene B**	**5.8**
2001	Isocaryophyllene oxide	1.3
2008	**Caryophyllence oxide**	**31.0**
2037	Salvial-4(14)-en-1-one	1.3
2071	Humulene epoxide-II	1.9
2123	Salviadienol	1.1
2131	Hexahydrofarnesyl acetone	Tr
2144	Spathulenol	0.9
2243	Torilenol	0.9
2324	Caryophylladienol II (=caryophylla-2(12),6(13)-dien-5α-ol)	1.8
2353	Caryophyllenol I (=caryophylla-2(12),6-dien-5α-ol)	0.7
2369	Eudesma-4(15), 7-dien-1β-ol	2.1

2392	**Caryophyllenol II** (=Caryophylla-2(12),6-dien-5β-ol)	**4.9**
2500	Pentacosane	0.4
2900	**Nonaconase**	**4.6**

عـذ ُ ٍ -12- أمرجب د أيسبيخ خصُيد ذ الأساسيُكيـّخ أتمسل كـّخ الأثظب ء

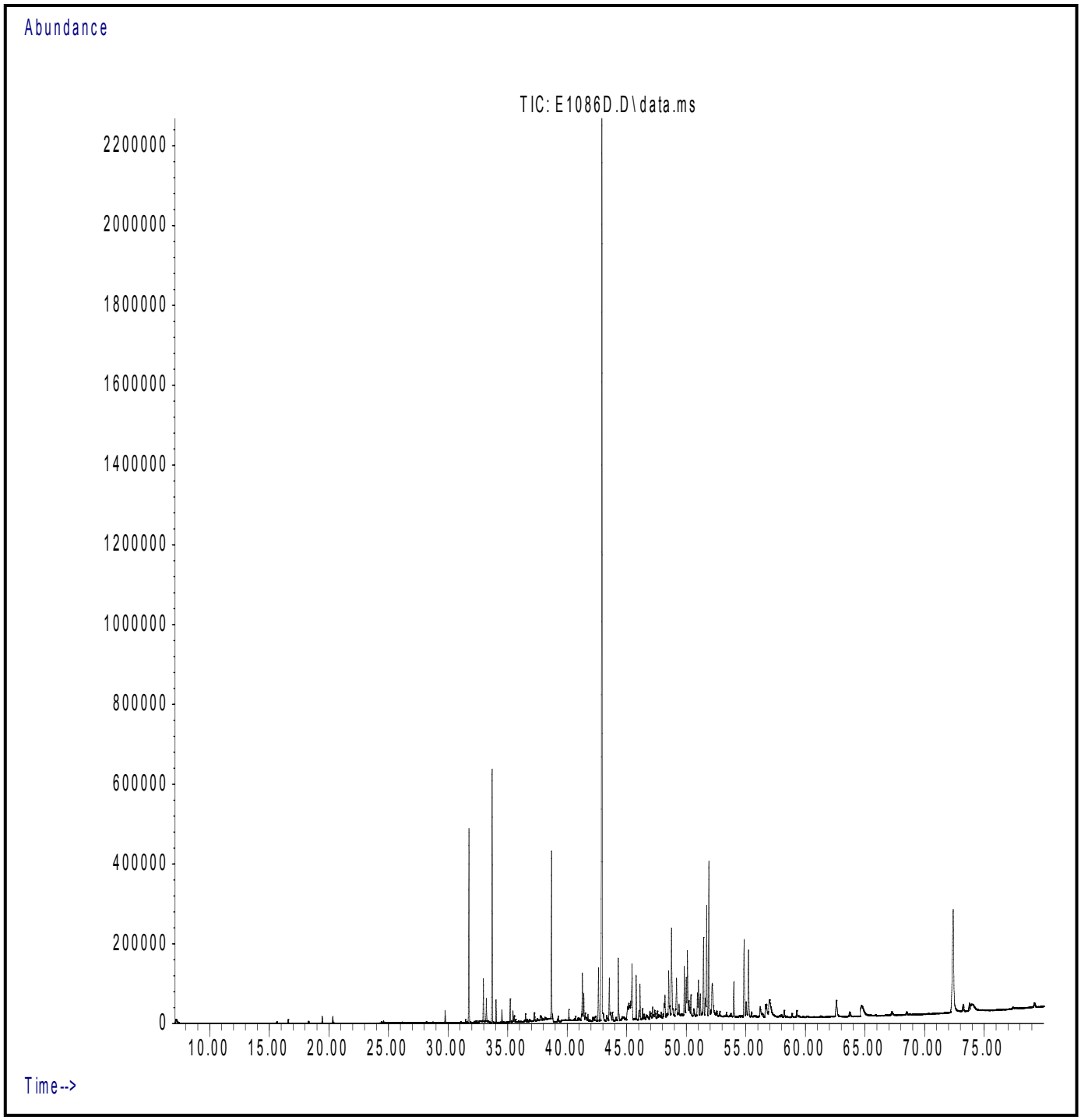
RRI أكـبـَ إلىتزباسي	أمركـت	)B(أكـ٤ـّخ ـلمبس	)C(أكـ٤ـّخ الأثظب ء
1032	α-Pinene	0.1	-
1194	Heptanal	0.3	-
1203	Limonene	0.1	-
1218	β-Phellandrene	0.2	-
1255	γ-Terpinene	0.1	-
1280	*p*-Cymene	0.1	-
1296	Octanal	0.4	-
1400	Nonanal	0.1	-
1548	(*E*)-2-Nonenal	0.8	0.5
1553	Linalool	-	0.1
1612	**β-Caryophyllene**	**5.8**	1.0
1650	γ-Elemene	2.3	0.4
1655	(*E*)-2-Decenal	0.8	0.3
1668	**(*Z*)-β-Farnesene**	**5.1**	**2.3**
1687	α-Humulene	0.7	-
1704	γ-Muurolene	0.3	0.5
1713	7-epi-1,2-Dehydro sesquicineole	0.4	-
1726	Germacrene D	-	0.6
1741	β-Bisabolene	-	0.5
1744	α-Selinene	Tr	-
1796	Selina-3,7(11)-diene	0.4	-

	(eudesma-3.7(11)-diene)		
1854	**Germacrene B**	**7.7**	1.2
1945	1,5-Epoxy-salvial(4)14-ene	1.0	2.4
1945	Dendrolasin		-
1957	(E)-β-lonone	0.5	-
2001	Isocaryophyllene oxide	1.3	-
2008	**Caryophyllene oxide**	**26.8**	-
2037	Salvial-4(14)-en-1-one	0.9	-
2050	(*E*)-nerolidol	0.2	-
2071	Humulene epoxide-II	2.0	1.7
2123	Salviadienol	1.3	2.0
2131	Hexahydrofarnesyl acetone	0.4	1.2
2144	Spathulenol	2.5	5.3
2243	Torilenol	0.8	2.7
2312	Caryophylladienol I (Caryophylla-2(12),6(13)-dien-5β-ol)	Tr	-
2324	Caryophylladienol II (Caryophylla-2(12),6(13)-dien-5α-ol)	0.8	Tr
2353	Caryophylladienol I (Caryophylla-2(12),6-dien-5α-ol)	0.8	Tr
2369	(2*E*,6*E*)-farnesol	1.3	Tr
2369	**Eudesma-4(15),7-dien-1b-ol**	2.0	**4.4**
2392	Caryophylladienol II (Caryophylla-2(12),6-dien-5β-ol	4.8	4.1
2300	Tricosane	Tr	-
2500	Pentacosane	0.5	-
2705	Tetradecanoic acid (Myristic acid)	-	Tr
2822	Pentadecanoic acid	-	Tr
2900	**Nonacosane**	11.6	**44.7**

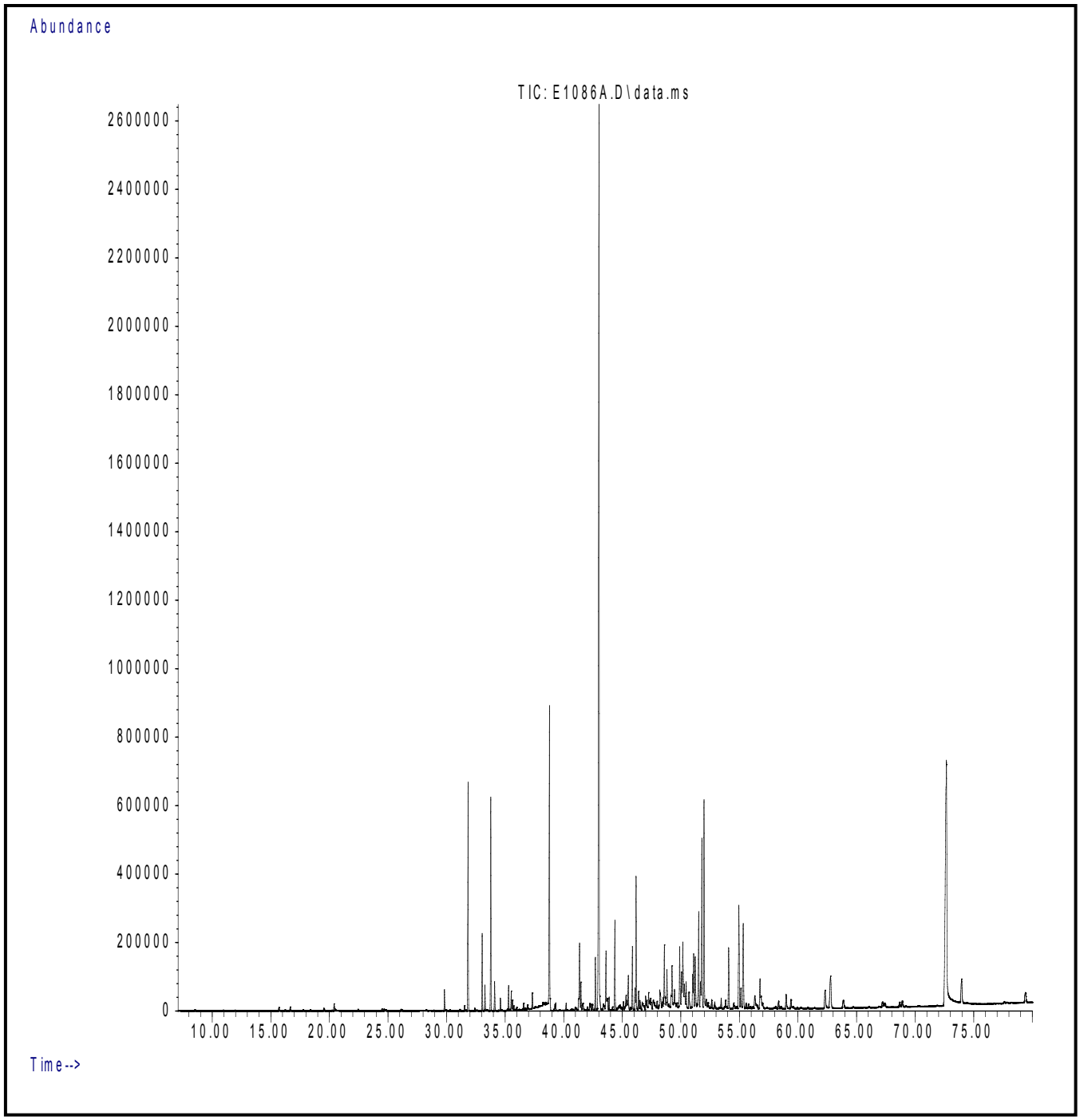
RRI relative retention indices calculated against n-alkanes

% calculated from FID data

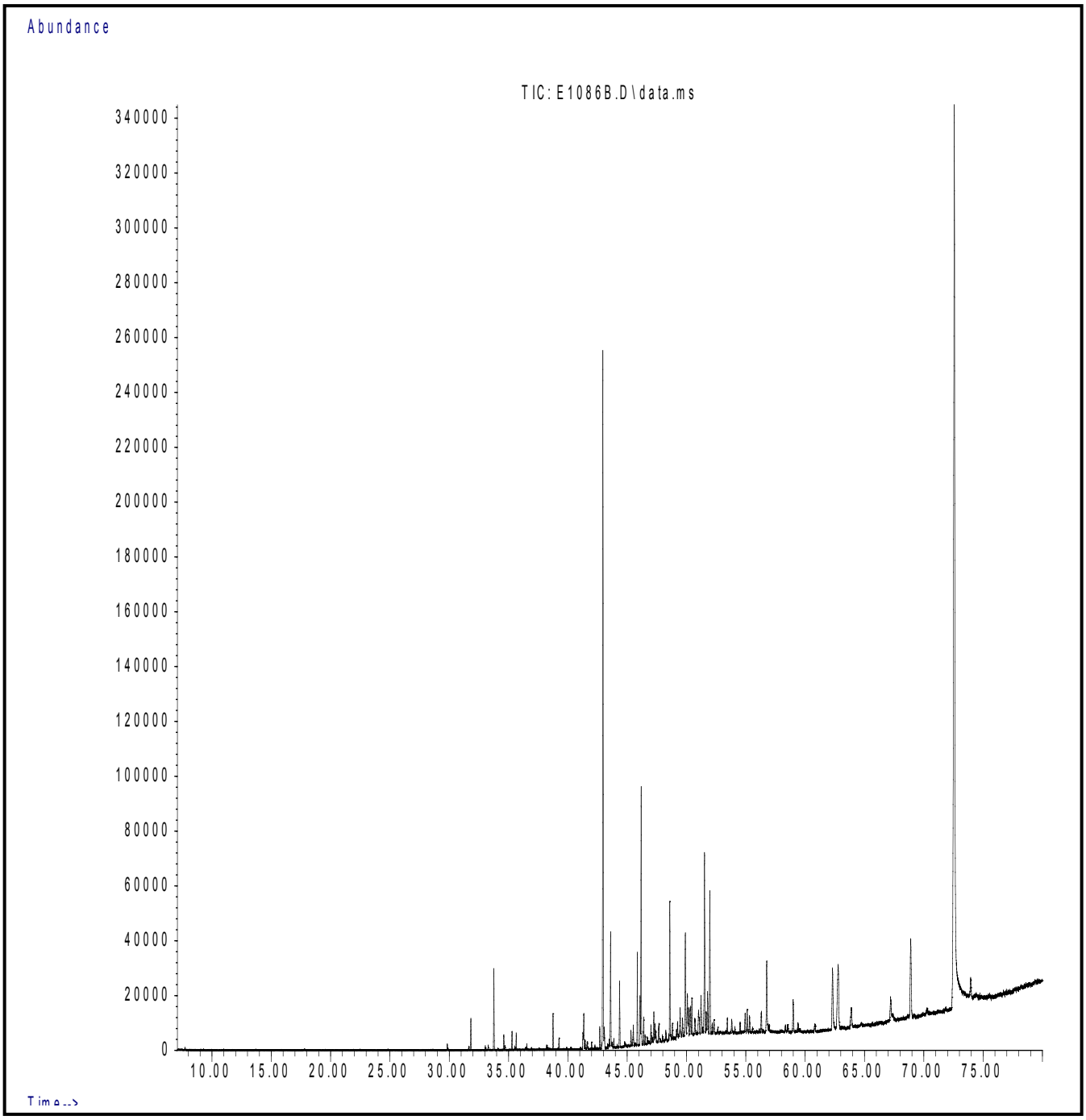
Tr Trace (<0.1%)



ش-89- ً ش ٔ ب ضْ ا ّ ٱكِـهَ خ)A(ا ُغزُس



شٌ-90- ًش ٔب دُشا ّأكيـة ّخ)B(الثمار



شكل-91- شدة الأشظبء)C(خاصة بالمركب

الفصـــل الرابع:

دراسة الفعالية البيولوجية

V-1-1 دراسة فعالية المستخلص الكحولي لنبات الزيبنس خشن المظهر *Bunium incrassatum* Boiss

V -1-1- الهدف من الدراسة:

تهدف هذه الدراسة إلى البحث عن المواد الطبيعية ذات الفعالية المضادة للجراثيم والتي تعتبر أحد أهم الحلول الناجعة لمشكلة المقاومة المتزايدة للجراثيم للمضادات الحيوية المستعملة حاليا في العلاج، والتي أصبحت تشكل خطرا حقيقيا على الصحة العامة والصحة العمومية في العالم أجمع.

اكتشف العالم "Alexander Fleming" عام 1929 البنسلين Penicillin الذي أدى إلى ثورة في مجال العلاج ومكافحة الجراثيم المسببة للأمراض المعدية، وأنقذ حياة الملايين من البشر في جميع أنحاء العالم، وبعد الحرب العالمية الثانية ظهرت مضادات حيوية أخرى فعالة ضد الجراثيم التي تقاوم البنسلين، وفي عام 1957 م ظهرت أنواع من الجراثيم مقاومة لعدة مضادات حيوية في آن واحد، وهذا ما يعرف بالمقاومة المتعددة للمضادات الحيوية، ومن بين المضادات الحيوية التي تقاومها الجراثيم نجد: Erythromycin، Stryptomycin، Chloramphenical، Naldixic acid وغيرها.

تختلف الجراثيم عن باقي الكائنات الحية الأخرى بأنها كائنات مجهرية بدائية النواة Procaryot. تتميز بصغر حجمها (وحدة القياس بالنسبة لها هو الميكرون)، وبساطة تركيبها الخلوي، وبعدم قدرتها على التكاثر إلا في وسط غني بالمواد الغذائية اللازمة لنموها وتكاثرها، وتتغذى الجراثيم عن طريق امتصاص المواد الغذائية اللازمة لنموها وتكاثرها من الوسط الذي تعيش فيه، وتتكاثر الجراثيم بالانشطار الثنائي البسيط. وتصنف الجراثيم إلى جراثيم موجبة الغرام وجراثيم سالبة الغرام، وتتميز الجراثيم سالبة الغرام بمقاومتها للمضادات الحيوية أكثر من الجراثيم موجبة الغرام، وتصنف المضادات الحيوية إلى مضادات حيوية مثبطة للجراثيم Bacteriostatic (**CMI**) ومضادات حيوية مبيدة للجراثيم Bactericidal(**CMB**).

تتكاثر الجراثيم بالانشطار الثنائي البسيط، وتتكاثر الجراثيم بسرعة كبيرة في الأوساط الغنية بالمواد الغذائية اللازمة لنموها وتكاثرها، وتتميز الجراثيم بقدرتها على التأقلم مع مختلف الظروف البيئية، فهي تتواجد في الأوساط المائية، والتربة، والهواء... الخ، وتتميز الجراثيم بقدرتها على اكتساب المقاومة للمضادات الحيوية عن طريق الطفرات الوراثية أو عن طريق نقل المادة الوراثية المسؤولة عن المقاومة بين الجراثيم، وتعتبر المقاومة للمضادات الحيوية من أهم المشاكل التي تواجه العلاج بالمضادات الحيوية [121].

V -1-2- دراسة تأثير المستخلص الكحولي لنبات الزيبنس خشن المظهر على الجراثيم:

تهدف دراستنا هذه إلى البحث عن المواد الطبيعية ذات الفعالية المضادة للجراثيم والتي تعتبر أحد أهم الحلول الناجعة لمشكلة المقاومة المتزايدة للجراثيم للمضادات الحيوية المستعملة حاليا في العلاج، والتي أصبحت تشكل خطرا حقيقيا على الصحة العامة والصحة العمومية في العالم أجمع.

تتضمن دراستنا هذه الخطوات التالية:

❖ **دراسة فعالية المستخلص الكحولي لنبات الزيبنس خشن المظهر على بعض الجراثيم المسببة للأمراض المعدية:**

تتضمن هذه الدراسة تحديد التركيز المثبط الأدنى (تركيز المستخلص الكحولي الذي يثبط نمو الجراثيم) والتركيز المبيد الأدنى (تركيز المستخلص الكحولي الذي يقتل الجراثيم) للمستخلص الكحولي لنبات الزيبنس خشن المظهر على بعض الجراثيم المسببة للأمراض المعدية، وذلك باستخدام طريقة الانتشار في الآغار Antibiogramme

ـعيّن طبق؛ بحيث نحضر الأقراص بقطر (Whatman(3MM ورقة ترشيح معقمة بحيث تكون مشبعة بالمحلول المذكور أعلاه. بعد أن تجف الأقراص تماما تستعمل لتشريب الجراثيم المراد اختبارها. تحضر سلالة الجراثيم المراد اختبارها بتلقيح أنبوب يحتوي على وسط سائل مناسب لنموها بكمية قليلة من الجراثيم (Inoculum) ثم تحضن لمدة 24 ساعة على درجة حرارة 37°C. تحضر سلالة أخرى مماثلة للسلالة المستعملة في الاختبار بنفس الطريقة السابقة. بعد 24 ساعة من التحضين تؤخذ بواسطة عود معقم كمية من الجراثيم وتوضع في أنبوب يحتوي على 5 مل من المحلول الفيزيولوجي المعقم. تعدل كثافة المعلق الجرثومي بحيث تكون مساوية لكثافة المعلق القياسي 0.5 لماكفارلاند. بعد ذلك تلقح الأطباق المحتوية على الوسط المناسب بواسطة عود معقم مغموس في المعلق الجرثومي المعدل. تترك الأطباق لتجف لمدة 15 دقيقة على الأقل.

❖ **دراسة كمية الحد الأدنى لتثبيط النمو CMI:**

تكون قيمة **CMI** هي **MIC** أي أنها أدنى تركيز من المستخلص المائي للنبات المدروس يؤدي إلى تثبيط نمو البكتيريا بعد 18 إلى 24 ساعة من التحضين في درجة حرارة 37°C. يمكن تحديدها بتثبيط النمو البكتيري بالكامل، لذلك اخترنا هذا المعيار لأنه يسمح بتحديد كمية المستخلص المائي اللازمة لتثبيط البكتيريا المدروسة. الأطباق المستعملة هنا هي أطباق مولر هنتون المستعملة في طريقة NCCLS التي اعتمدناها على شكل قرص. نشير هنا أنه في هذه الطريقة تم استعمال تراكيز مختلفة من المستخلص المائي[122- 123- 124].

V-1-3-دراسة الفعالية البيولوجية:

دراسة الفعالية الجرثومية: تقدير الفعالية الجرثومية للمستخلص المائي لنبات *B.incrassatum* على السلالات البكتيرية موضع الدراسة **Gram (+)** و **Gram (-)** (السلالات المرجعية و السريرية).

تعتبر الدراسة الأولى من نوعها فيما يخص نبات *B.incrassatum*؛ حيث لم ينشر أي بحث علمي سابق في مجلات علمية دولية أو وطنية.

يكتب المستخلص المائي لنبات *B.incrassatum* على السلالات الميكروبية المختبرة بعد تحضير المستخلص المائي لنبات *B.incrassatum* المدروس بالطريقة المائية الباردة بالنقع في الماء المقطر لمدة 24 ساعة ثم الترشيح بواسطة ورق ترشيح معقم ثم التجفيف في فرن التجفيف (C.H.U).

❖ **دراسة السمية:**

الاستخلاص بالمذيبات العضوية: أعشاب نبات *B.incrassatum* المجففة والمطحونة تستخلص بالمذيب العضوي [CH_2Cl_2:MeOH]]1:1[بواسطة جهاز السوكسليه. بعد ذلك يتم فصل المستخلص العضوي عن المذيب العضوي AcOEt بواسطة المبخر الدوار.

يحضش أيّ الطرق A) انطلاقا منه يزُ تحضير تراكيز مخففة 4mg/ml، 2mg/ml، 1mg/ml بثبّغخ غزخض أيشرف سَ الزيب د أوّ ً رُخ ـفيف إ 0.5mg/ml بثكذ رٌ ه رُ تحضير أشا ص ّ سّق Whatman(3MM) را دلط 6mm صُ كّ ذ ف أنج ة اخبس أكّيف ب 10ml ّ ب ء مطرصُ كّم ذف عبص Autoclave دّ ح 20mn كّذ سدعخ عشس ح 120°C جغثكذبث كّغ أشاوين عليها أشكح عبثب ّ غخظب دثّمنا 40µl.

السلالات المستعملة في التجارب:

- ا ّ عُكّـخ الأولى الا ثيزية مرجعية ATCC ظس ب كّبس خ ربّبغ ط أكبطخ.
- ا ّ عُكّـخ لبنية الا د سريريه)*(ُ ركّض ب ّ شكّثبّغزش ف ُ أغبكّ C.H.U ثمغطيخ،ر ُ زيب أزكّش ف عليها م ّ لجً الأسوازح أكبين أشف يّ ثبّخش يمكن رنظيمها ف أغذ ي - 13 -.

عـذ ي –13– أ الا د جيزية لأس ّ عخ

بخيز يسين تان غزاو Gram (-)	بخيز يي ى جتان غزاو Gram (+)
Escherichia coli ATCC 25922 *Pseudomonas aeruginosa ATCC 27853* *E-coli (*); Pseudomonas aeruginosa * ;* *klebsiella pnomoniae*; Proteus mirabilis** *Serratia*; Enterobacter sp*.*	*Staphylococcus aureus ATCC 29213* *Staphylococcus aureus ** *Streptococcus α **

اس خ ع ّ بل الأوس بط ً غذي ت: اع كيّ ذ أعبئ مغذية كّ ُ ئ غت ذ ّ ع جيزي تير يك طش يقه NCCLS(.

- تثبيط نمو جراثيم غير صارمة Bacteries non exigeantes في وسط التحقيق antibiogramme على وسط M- H المرفق بقرص بقطر 4mm مشبع بالمضاد الحيوي المراد تجريبه (ترك الأطباق في الثلاجة 30mn قبل الاستعمال).
- تثبيط نمو جراثيم صارمة Bacteries exigeantes في نفس الوسط السابق على وسط M-H المكمل بالدم المشخث (Chocolat) 5% يحقق الاستجابة لهذه الجراثيم التي تحتاج إلى عوامل نمو خاصة مثل الدم المشخث.
- نشير إلى أن الاختبار الجرثومي التقليدي يتطلب مدة إنجاز هذا الأخير نفسها التي تتطلبها الاختبارات الجرثومية الأخرى كما أن عدد الجراثيم المختبرة عليها يرتفع بكثير (مثل: *Enterobacter* و Hektoène – *Staphylococcus* و Chapman – *Streptococcus* و الأوساط المغذية الصلبة المكملة بالدم المشخث Chocolat).

تحضير السلالة المختبرة: يحضر معلق جرثومي انطلاقا من مستعمرات نقية معزولة بقرص بكثافة 2×10^6 إلى 3×10^6 خلية جرثومية في 1ml من الماء المقطر المعقم، أو في محلول فيزيولوجي معقم، أو في مرق هنتون Hektoène مع عملية التعكير بواسطة جهاز التعكير Densimat الذي يسمح بقياس كثافة المعلق الجرثومي بواسطة الأشعة تحت الحمراء، وذلك بعد مدة تتراوح بين 18 إلى 24 ساعة من الحضن على وسط الأجار المغذي. إن استعمال جهاز التعكير Densimat يسمح بالحصول على كثافة جرثومية مضبوطة بدقة، وذلك بفضل الأشعة تحت الحمراء المنبعثة من مصباح البلاتين Lampe de platine المرفق بالجهاز، وهذه الكثافة تساوي كثافة محلول فيزيولوجي معقم يحتوي على كبريتات الباريوم بتركيز 0.5 **Mc Farland**.

الزرع: تتم العملية بعد مرور 15 دقيقة إلى ساعة من تحضير المعلق الجرثومي بغمس مسحة قطنية معقمة (écouvillon) في المعلق الجرثومي؛ حيث يغمس ماسح القطن في المعلق الجرثومي ويضغط بقوة على جدار الأنبوب الذي يحتوي على المعلق الجرثومي، وذلك بهدف تخليص المسحة القطنية من الزائد من المعلق الجرثومي، ثم تزرع على سطح وسط الأجار المغذي المراد تجريبه بواسطة المسحة القطنية المذكورة، وذلك بتخطيط السطح الأجاري في ثلاثة اتجاهات متعامدة، وبعد ذلك يترك السطح المزروع لمدة تتراوح بين 5 و15 دقيقة في درجة حرارة الغرفة قبل وضع الأقراص المضادة الحيوية على سطحه. تتم عملية وضع الأقراص المضادة الحيوية على سطح الوسط المزروع بواسطة موزع الأقراص (Distributeur) الذي يسمح بوضع 6 أقراص على سطح طبق بتري بقطر 90mm، أو 12 قرصا على سطح طبق بتري بقطر 150mm، وذلك بعد تجفيف الأقراص المشبعة بالمضاد الحيوي المراد تجريبه في فرن جاف بدرجة حرارة 60°C لمدة 40µl. ويتم تثبيت الأقراص على سطح الوسط المزروع بواسطة الضغط عليها بملقط معقم بعد غمسه في الكحول الإيثانولي 60%.

عملية الحضن: توضع الأطباق المزروعة والمحتوية على الأقراص المضادة الحيوية في الحاضنة لمدة 15mn قبل وضعها في الثلاجة لمدة 18 إلى 24 ساعة في درجة حرارة 37°C بالنسبة للجراثيم الصارمة *Streptoccocus* التي تتطلب وجود CO_2 في الوسط المغذي.

❖ **النتائج الكمية (CMI):**

أساس خطة البحث: إذا خفض تركيز المادة الفعالة (المذاب) في المحلول (الذائب) في عملية التخفيف المتسلسل (10ml في 60% EtOH) فإن تركيز المادة الفعالة في المحلول (المذاب) في عملية التخفيف المتسلسل يقل بمقدار النصف. يمكن استخدام هذه الطريقة لتحديد التركيز الأدنى المثبط للنمو البكتيري (MIC) لمضاد حيوي معين. يتم تحديد MIC بعد 14 - 18 ساعة من الحضن.

الاستنتاجات المتوقعة: نفس الاستنتاجات السابقة.

MIC لمضاد الحيوي - 14- ساعة

التركيز النهائي (mg/ml)	حجم EtOH60% (ml)		حجم المحلول (ml)	تركيز المحلول الابتدائي (mg/ml)
1280	3.6 ml	+	6.4ml المحلول الأم	2000
640	2	+	2	
320	3	+	1	
160	3.5	+	0.5	
80	7.5	+	0.5	
40	2	+	2	80
20	3	+	1	
10	3.5	+	0.5	
5	7.5	+	0.5	
2.5	2	+	2	5
1.25	3	+	1	
0.63	3.5	+	0.5	
0.32	7.5	+	0.5	

حدود التجربة: تتأثر النتائج بعدة عوامل من الأخطاء التي قد تحدث أثناء التجربة:

- يؤخذ من المزرعة النقية 0.1ml في أنبوب يحتوي على 0.3ml من المرق المغذي و 0.6ml من ***S.aureus*** و ***Streptococcus*** المراد دراسة تأثيرها.
- ترك الأنابيب في حاضنة مضبوطة على درجة حرارة 37C° لمدة 3 أيام (يجب أن يحتوي المرق المغذي على عدد من البكتيريا يقدر بـ 5×10^7 بكتيريا في الملليلتر الواحد).
- يؤخذ من كل أنبوب 2ml باستعمال ماصة معقمة، يوضع فيه 2ml من التركيز المراد دراسته (تركيز 12 - 1/2 - 1/4 ...) يضاف إليه 18ml من المرق المغذي M-H المعقم والمسخن مسبقا على درجة حرارة 45C°.
- يترك الأنبوب في حاضنة مضبوطة على درجة حرارة 37C° لمدة 30mn.
- يؤخذ من كل أنبوب 2ml وتضاف إلى 2ml من المرق المغذي **M-H** المعقم و 2ml من الكحول الإيثيلي EtOH 60% المعقم.
- تؤخذ قطرة من كل أنبوب بواسطة أنسة معقمة وتزرع على طبق بتري يحتوي على وسط صلب (strie) مناسب لنمو البكتيريا المدروسة.
- توضع الأطباق في الحاضنة لمدة 24 ساعة على درجة حرارة 37C°.
- تؤخذ الأطباق من الحاضنة وتقرأ النتائج.

الملاحظـــات:

- أثناء تحضير المزارع يجب مراعاة الدقة والتعقيم لتجنب تلوث المزارع وبالتالي تلوث النتائج.
- تؤخذ القطرة من الأنبوب بواسطة أنسة معقمة ذات حلقة دائرية (ذات قطر معين) وتزرع على طبق بتري يحتوي على وسط صلب مناسب لنمو البكتيريا المدروسة بطريقة الخطوط المتوازية (Pied à coulisse).

V-1-4-عرض نتائج التجربة وتحليلها:

تظهر نتائج التجربة بعد 24 ساعة من الحضن في الحاضنة على شكل نمو للبكتيريا في الخطوط المزروعة، وتقرأ النتائج بمعرفة أصغر تركيز يثبط نمو البكتيريا في الخطوط المزروعة وما يليه من التراكيز.

❖ تحضير سلسلة من التراكيز المضاعفة من المستخلص [1:1]

قبل البدء في نشر هذا البحث أود أن أشكر:

"Chemical constituents of the roots of Algerian *Bunium incrassatum* Boiss and evaluation of its antimicrobial activity".

يضـ ُزا مـلـبـيـزنـيـئـظـفـيـ زوّيـائـيـة)رُوشّ عـبـبـثـب(زنـيـئـظـثـيـولـوجـيـة ٍخـظـخـبـٌغـذ ٍيّ -15.

عـذ ٍيّ - 15 زنـيـئـظـكـبـٌبـيـة ٌكـبـدح جـٌّـيـتـيـريـا ٌٍغـزخـض ٌخـبَ [1: 1] جـٌّـبـ د *B.incrassatum*

ال سلالات تبائ وخ زي ت	الخزي ـــش(mg/ml) و يُ طخ ثـب ي ظ (mm)			
	1	2	4	8
E.coli	—	—	—	08.00±1.47
Staphylococcus aureus	06.00±0.0	1300±1.47	18.50±1.15	20.33±0.86
Staphylococcus epidermdis	0	—	12.66±1.15	14.00±02.00
Proteus mirabilis	—	—	—	07.25±0.57
Streptococcus pyogenes	—	—	07.75±0.95	11.00±0.95
Pseudomonas aerugenosa	—	07.00±0.100	13.00±0.57	16.66±01.15
klebsiella oxytoca	—	—	08.00±1.47	11.00±01.95
Entetobacter sp.	—	—	07.00±01.00	08.66±01.15
Serratia sp.	—	—	06.00±1.47	09.33±0.57
	—			

ِ خـلال هـز ِزٌإيـئـظ زكـيـكـپ ٌ ـب أ ٌغـزخـض ٌخـبَ [1: 1] جـٌّـبـ د *B.incrassatum* أصـٌّ شـرض بـيـطـي كـٌُ ِخـ ٍِف أنـواع جـٌّـيـتـيـريـا ٌُسـوخ عـبـبـثـب ٌألخـضـكـ ِذ ٌاتـركـيـز الأ كـٌُأال ٌ ٌ) 8mg/ml(أيـن عـٍغـب أ كـٌُ قـيـمـة لـقـطـش ِطـمـخـطـٌُ بـيـط ٌ ٌ)(mm) 20.33±086 ، وّب أ ٌال ر فـعـكـيـكـبـٌبـيـة كـذ ٌزِ أ الـلا د كـ ِذ الـتـراكـيـز ٌإخـيـكـخ الأولـى) 1mg/ml(ٌئ ز) 2mg/ml(ثـبـعـريـبـثـيـتـيـريـا *Staphylococcus aureus* ٌأز ِ عـٍغـبـلـطـش)(mm)13.00±1.47(لّـطـش)(mm)06.00±0.00(.

خـبـئـيـ ٍج فـبـعـ ٍيـت انـ ٍضـ ِذ ٍة بـ ٍج ٍيـ ٍن ًّ مـ ٍن خـ ٍخـ ٍض نـ ٍكـ ٍى وفـ ٍى رو وألـ ٍسـ ٍي خـ ٍث :

زنـيـئـظ تـقـديـٌإفـكـبـٌبـيـة ٌكـبـدح جـٌّـيـتـيـريـا رّيـذيـذ ِنـ ٍرألـ ٍيـش ٌٌغـزخـض (AcOEt) ٌ ($CHCl_3$) ٍِسـجـب د ٌُ *B.incrassatum* كـٌُ الـلا شـيـتـيـريـة ٍِشـكـخـزِكـخ] الـلات مـرجـعـيـة (ATCC) ٌ الـلا دعـشـيـريـه)*([جـيـنـةفـ ٍِ ٌغـذ ٍيّ - 16- ٌغـذ ٍيّ - 17- ا ٍِ زا يـ كـيـتـبـوٌنـيـئـظـطـبـسـ ِبـيـكـ طـٌُ بـيـط مـقـاسـ ٍِب ٍّ ٍِش إلـيـذ .كـشـش ٍح ٌُ ٍخ ص الـصـخـ ِب (+)**Gram** صـبـنـيـة أخـشـ (-)**Gram**.

عدّي - 16 زنبلظ كبّبة أكبحجّي تيريا يغزخض أشِف سَعْض ء
Bunium incrassatum Boiss أئ

السلالات البكتيرية المختبرة	القطر المثبط (mm) و التركيز المستخدم (mg/ml) للمستخلص الخام					
	0.25	0.5	1	2	4	8
Gram(+)						
Streptococcus sp.*	8.99 ± 1.26	9.25 ± 1.52	10,79 ± 0,98	11.38 ± 0.81	11.71 ± 0.40	15.00 ± 0.67
Staphylococcus aureus ATCC 29213	10.76 ± 1.53	11.73 ± 0.96	12.09 ± 0.53	12.27 ± 0.27	13.71 ±1 .01	14.36 ± 0.25
*Staphylococcus aureus**	11.03 ± 1.27	11.43 ± 0.53	11.73 ± 1.61	12.21 ± 0.77	12.69 ±0.44	14.28 ± 0.23
Gram(-)						
Escherichia coli ATCC 25922	11.22 ± 1.05	11.57 ± 0.72	11.62 ± 0.89	12.04 ± 1.26	14.47 ± 0.84	16.02 ± 0.87
*Escherichia coli**	12.20 ±0.27	12.38 ± 0.88	12.50 ± 0.51	12.53 ± 0.95	12.90 ± 0.22	13.64 ± 1.30
Pseudomonas aeruginosa ATCC 27853	10.79 ± 0.91	11.22 ± 1.18	11.43 ± 0.73	1 1.55 ± 1.01	12.58 ± 0.87	13.81 ± 0.85
*Pseudomonas aeruginosa**	11.85 ± 2.01	12.28 ± 0.22	12.70 ± 0.53	13.13 ± 0.65	13 .19 ± 0.74	14.32 ± 0.87
*Proteus mirabilis**	10.86 ± 0.68	11.38 ± 1.03	12.66 ± 1.43	13.72 ± 0.43	13.79 ± 0.65	15.34 ± 0.49
*Klebsiella pneumoniae**	12.22 ± 0.46	12.75 ± 0.25	13.55 ± 1.47	13.84 ± 0.41	15.04 ± 0.94	16.32 ± 0.75
Enterobacter sp.*	11.64 ± 0.55	12.18 ± 0.19	13.13 ± 0.62	13.49 ± 0.40	13.89 ± 0.13	15.99 ± 0.73
Serratia sp.*	12.74 ± 0.27	12.81 ± 0.38	12.81 ± 0.32	12.84 ± 0.35	13.12 ± 0.35	15.73 ± 0.42

Streptococcus sp.= α hemolytic

عذ ي - 17 نوبالطبكية ةيريتيجحبكية ةغزخ ليلأ ضعبل دعبلا
B. incrassatum ئاي

السلالات البكتيرية المختبرة	قطر التثبيط (mm) و التركيز المثبط الأدنى (mg/ml)					
	0.25	0.5	1	2	4	8
Gram(+)						
Streptococcus sp.*	-	-	-	8.89 ± 0.02	10.48 ± 1.25	12.44 ±1.13
Staphylococcus aureus ATCC 29213	12.63 ± 0.41	14.01 ± 0.02	14.01 ± 0.02	14.31 ± 0.51	14.70 ± 0.43	15.07 ± 0.93
*Staphylococcus aureus**	10.09 ± 0.50	10.21 ± 0.36	10.88 ± 1.16	11.01 ± 1.24	11.22 ± 1.49	12.06 ± 1.77
Gram(-)						
Escherichia coli ATCC 25922	12.56 ± 0.63	13.16 ± 0.85	14.61 ± 0.47	14.81 ± 0.80	15.06 ± 1.45	15.68 ± 1.21
*Escherichia coli**	12.32 ± 0.53	12.59 ± 2.72	12.84 ± 3.41	14.21 ± 0.93	14.36 ± 0.90	14.64 ± 1.77
Pseudomonas aeruginosa ATCC 27853	10.93 ± 0.82	11.16 ± 0.37	11.35 ± 1.17	11.49 ± 1.44	11.55 ± 0.22	11.61 ± 0.68
*Pseudomonas aeruginosa**	11.63 ± 1.04	12.69 ± 3.21	12.71 ± 1.92	13.42 ± 1.89	13.65 ± 2.85	13.92 ± 2.74
*Proteus mirabilis**	9.97 ± 1.18	10.61 ± 0.33	10.78 ± 1.11	11.66 ± 1.73	11.88 ± 0.41	13.18 ± 2.20
*Klebsiella pneumoniae**	12.51 ± 2.14	12.75 ± 2.27	13.24 ± 2.40	13.44 ± 1.89	13.49 ± 2.19	13.58 ± 1.28
Enterobacter sp.*	12.74 ± 0.97	12.82 ± 1.72	12.97 ± 0.11	13.38 ± 0.44	13.53 ± 1.52	14.02 ± 1.24
Serratia sp.*	12.29 ± 2.00	12.60 ± 0.52	13.18 ± 1.82	13.27 ± 0.79	13.45 ± 1.45	14.23 ± 2.13

ةجين أغذ ي - 16 - أطلس بيئ طلس بيط غلالة أ خ أشا ك ش *streptococcus sp**. [ ]15.00 ± 0.67(mm)(أ) 8.99 ± 1.26(mm)(ب) زا أشاطية ضئيزيرية تأزشوين (8mg/ml)طوش لإيلا مقارنة مع أشاطية ضئيزيرية غلالز ATCC *Staphylococcus aureus* *Staphylococcus aureus** رأب ر خ تم أب سئز ب بئ ش أميذ ؛ زش اكلل طبس وض بيطهما على أزشويت [ب) 10.76 ± 1.53(mm)(أ) 14.36 ± 0.25(mm) ( ]] 11.03 ± 1.27(mm) (ب) 14.28 ± 0.23(mm) (أ)].

الـنـتـائـج المـتـحـصـل عـلـيـهـا مـن تـقـديـر أدنـى تـركـيـز مـثـبـط (0.25mg/ml) لـلـمـسـتـخـلـص الـخـام لـلـنـبـات *Pseudomonas aeruginosa* ATCC و *proteus mirabilis** و *Enterbacter sp*.* و *Escherichia coli* ATCC [10.79 ± 0.91(mm)) (10.86 ± 0.68(mm) (11.22 ± 1.05(mm) (11.64 ± 0.55(mm)].

أمـا أعـلـى تـركـيـز مـثـبـط (8mg/ml) لـلـمـسـتـخـلـص الـخـام لـلـنـبـات *Klebsiella pnomoniae* و *Escherichia coli* ATCC و *Enterbacter sp*.* و *Serratia sp*.* فـكـان عـلـى الـتـوالـي [16.32 ± 0.75(mm) (16.02 ± 0.87(mm) (15.99 ±0.73(mm) (15.73 ± 0.42(mm)].

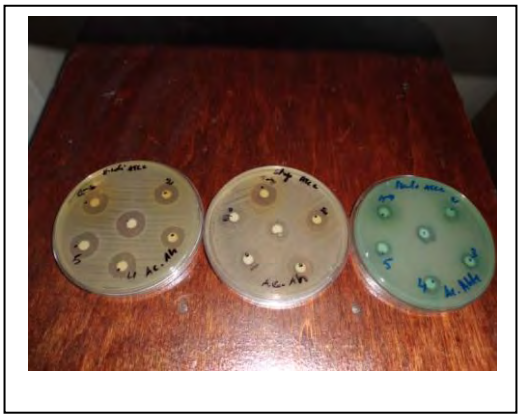
أمـا تـأثـيـر المـسـتـخـلـص الـخـام لـلـنـبـات عـلـى الـسـلالـة *Staphylococcus aureus* ATCC فـقـد أظـهـرت الـنـتـائـج أن قـطـر مـنـطـقـة الـتـثـبـيـط (12.63 ± 0.41(mm) مـقـارنـة بـالـمـضـاد الـحـيـوي [15.07 ± 0.93(mm)] . وبـنـسـبـة أقـل عـلـى الـسـلالـة *Staphylococcus aureus** و *streptococcus sp*.* ؛ وبـنـسـبـة أدنـى عـلـى كـل مـن *proteus mirabilis* * (10.93 ± 1.18(mm)) و *Pseudomonas aeruginosa ATCC* (11.63 ± 1.04(mm)) و *Pseudomonas aeruginosa* * (12.29 ± 2.00(mm)) . وبـنـسـبـة أقـل عـلـى الـسـلالـة *Escherichia coli* ATCC (15.68 ± 1.21(mm)) .

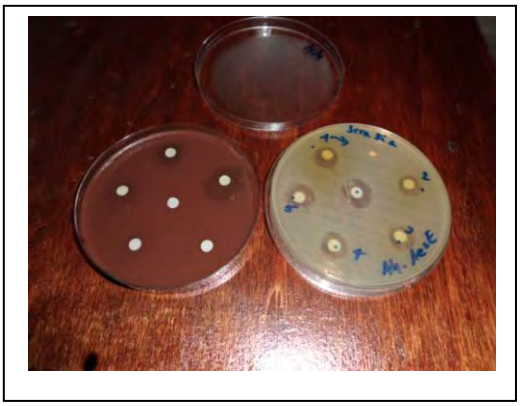
أمـا تـأثـيـر المـسـتـخـلـص الـخـام لـلـنـبـات بـعـد اسـتـخـلاصـه بـواسـطـة الـكـلـوروفـورم ($CHCl_3$) فـقـد أظـهـر تـأثـيـرا مـثـبـطـا عـلـى الـسـلالـة *Staphylococcus aureus* ATCC و *Streptococcus sp** : أمـا تـأثـيـر المـسـتـخـلـص الـخـام لـلـنـبـات عـلـى الـسـلالـة *Staphylococcus aureus** فـقـد أظـهـر تـأثـيـرا مـثـبـطـا بـنـسـبـة أقـل مـقـارنـة بـالـسـلالـة المـرجـعـيـة *Staphylococcus aureus* ATCC . أمـا تـأثـيـر المـسـتـخـلـص الـخـام لـلـنـبـات بـعـد اسـتـخـلاصـه بـواسـطـة الـكـلـوروفـورم (AcOEt) فـقـد أظـهـر تـأثـيـرا مـثـبـطـا عـلـى الـسـلالـة *Streptococcus sp** مـقـارنـة بـالـمـسـتـخـلـص الـخـام لـلـنـبـات عـنـد الـتـراكـيـز (0.25، 0.5، 1 mg/ml) .

أمـا تـأثـيـر المـسـتـخـلـص الـخـام لـلـنـبـات عـلـى الـسـلالـة *Klebsiella pnomoniae* * و *Escherichia coli* ATCC فـقـد كـان مـنـعـدمـا .

أخـيـرا نـسـتـنـتـج مـن هـذه الـدراسـة الـكـشـف عـن الـفـعـالـيـة الـمـضـادة لـلـجـراثـيـم لـلـمـسـتـخـلـص الـخـام لـنـبـات الـزعـتـر عـلـى الـسـلالـة *Pseudomonas aereginosa* ATCC و *Pseudomonas* عـنـد الـتـراكـيـز [0.25mg/ml إلـى 8mg/ml] .

* *aeruginosa* اخزالف ٌغلالوين *Escherichia coli* ATCC * *Escherichia coli* . زا ويشيش
ٌنلى ً -92ثكپ غ طس ّزز ٌغشثخ ِكتخ زأضرفخ ٍ أى جبقثيتر ّ.





ش ى ً - 92 -

❖ َخبئ ى ل— CMI :

زنبئظليم ٌتركيز الأدنى ضلجّ ٌ ىً َ ٌغزخظين مذوتقب ٌغدّين -18- ّ-19شفِ ٌغبٌشى ً
-93- ٌُ تكيح أكثر.

عــذ ي - 18ـليم ٌـ CMI ٍ ال لا د جٌ ى ز ي ر ية ٌلس ّخ ٌغزخض ٌ ى ش ف س َ

ل سلالات ب خ ى ي ت	CMI(µg/ml)
Escherichia coli ATCC	>256
Staphylococcus aureus ATCC	64
Pseudomonas aeruginosa ATCC	32
Escherichia coli	>256
Staghylococcus aureus	16
Pseudomonas aeruginosa	64
Proteus mirabilis	>256
Klebsiella pnomoniae	0.5
Enlerobacter sp	0.5
Serratia sp	2

عذ ي - 19لـيم أـ CMI ٍ الا د جُيزيرية لُس ّعخ ٌغزخ ااألرعيب د

السلالات البكتيرية	CMI(µg/ml)
Escherichia coli ATCC	64
Staghylococcus aureus ATCC	0.5
Pseudomonas aeruginosâ ATCC	64
Escherichia coli	64
Staghylococcus aureus	32
Pseudomonas aeruginosa	64
Proteus mirabilis	32
Klebsiella pnomonia	32
Enlerobacter sp	32
Serratia sp	64

ش ى ً - 93 -

عبء نونيئظليدُ اجخبس أـ CMI رُؤونؤنبئظ الاونچيد ُعُا ؛ ىيش كّـط ذ زيجة أىعّبٌُغخ ٌغزخض أىِشفّ سَ ِغغبٌُبية أ الا د لُس ّعخ.

V-2- تأثير الإجهاد التأكسدي على بعض مكونات الدم:

V-2-1- تأثير الإجهاد التأكسدي على الكريات الحمر:

تتعرض الكريات الحمر لتأثير الإجهاد التأكسدي بشكل كبير، وذلك لأنها تحتوي على تراكيز عالية من الأكسجين، وتحتوي على كميات كبيرة من الحديد الذي يعتبر مصدراً للجذور الحرة، كما أن الكريات الحمر تحتوي على كميات كبيرة من الأحماض الدسمة المتعددة غير المشبعة والتي تعتبر هدفاً سهلاً للجذور الحرة. وتتعرض الكريات الحمر لتأثير الإجهاد التأكسدي بشكل مباشر وغير مباشر، فالتأثير المباشر يتم عن طريق الجذور الحرة الناتجة عن الإجهاد التأكسدي، أما التأثير غير المباشر فيتم عن طريق الجذور الحرة الناتجة عن الخلايا الأخرى التي تتأثر بالإجهاد التأكسدي، وتتأثر الكريات الحمر بالإجهاد التأكسدي بشكل كبير لأنها تحتوي على كميات كبيرة من الحديد الذي يعتبر مصدراً للجذور الحرة، كما أن الكريات الحمر تحتوي على كميات كبيرة من الأحماض الدسمة المتعددة غير المشبعة والتي تعتبر هدفاً سهلاً للجذور الحرة.

يحتوي الكريات الحمر على أنظمة مضادة للأكسدة، تتألف هذه الأنظمة من أنزيمات مضادة للأكسدة وجزيئات مضادة للأكسدة غير أنزيمية:

Superoxide dismutase , glutathione peroxidase, glutathione reductase .

أما الجزيئات المضادة للأكسدة غير الأنزيمية فيمكن تقسيمها إلى جزيئات قابلة للذوبان في الماء وجزيئات قابلة للذوبان في الدسم، وتعمل هذه الجزيئات بشكل متوازن مع بعضها البعض لحماية الكريات الحمر من الجذور الحرة [125].

تأثير الجذور الحرة: يعرف الجذر الحر على أنه أي ذرة أو جزيء يحتوي على إلكترون واحد أو أكثر غير مزدوج في مداره الخارجي، مما يجعله غير مستقر وشديد التفاعل مع الجزيئات الأخرى في الجسم، ويحاول الجذر الحر الحصول على إلكترون من الجزيئات الأخرى لكي يصبح مستقراً، وعندما يحدث ذلك فإن الجزيء الذي فقد إلكترون يصبح جذراً حراً جديداً وتبدأ سلسلة من التفاعلات.

الجذور الحرة الأكسجينية ROS هي: O_2^-، OH^-، NO^- ..... أما الجذور الحرة غير الأكسجينية فهي: RO^- ، ROO^-، وتشمل الجذور الحرة الأكسجينية H_2O_2، OCl^-، H_2O^- [126].

مصادر الجذور الحرة: تتشكل الجذور الحرة بشكل أساسي في الأغشية الخلوية للكريات الحمر عن طريق عملية الأكسدة، فالتأكسد الشديد للدهون الفوسفورية في الأغشية الخلوية للكريات الحمر

ري ئين ROS أ ئشنفلبع ا ذاخ ٍ أكبحد ٌلأكسذح ،تيب ˙ز ٍ أشرحب دزنوشرأتيبس رّيٍ ئيذا د ض بّي ر ٌه) β-caroténe(،أفزيبيب ض بّي ر ٌهأفزيبين)E(قّليتا يـ ˙)C(؛ أشرحب دأفيٍولية تّينبّفأفالف ئيذا د الأحما عأفيٍولية زّلبنيب ثبلإضاخ ثّأكب غأكبطش اكّذنيةضمن ً السيليٍيـ ˙)Se(˙ أغنيس)Mn(ٍشرحب ألمجشيٍ ذ [127-128].

طرقهيهيت وغبباث نخذي نفبعيت لا ضبدة أكسذة: بّذبوى ˚˚ وّيةزإبط أغرس أئشح ٍ ئشف أغعُرفقلنس ركّ ئقبّ نذخ ً ف ٍ شئخ رعٌبوّرش أ ˙الإجهاد رأوغذ ˙. دسّ أرش ف ٍ خزف أيكانيزما د اّشكّية، ألثجبّضين إدراعخ لايقة ألكّشبس إبعّخ ع ˚ ˙ز الأنواع أيميائية وأد .أيضا إ ئشكّ ˙ٍشرحب د ّب أمذح كّ أنبص أغزّسئشح أ ˙ٍب يعرفتّشرحب دٍكبدح ٌلأكسذح. ٍبّنكّذخرمٍيا د رغ كّ ّرأغش ع بغية أئظ ي كّ ٍكٍ ٍب درخطفكبكّية أكبدح ٌلأكسذ ّتروش ٍب إختبس DPPH˙ β-Carotene .ATBS+˙.....[129].

لأزكبب شيوعي ت لاًخع ـذة وفبعيت انًضبدة أكسذة ركٍ أنكبكّية أكبدح ٌلأكسذح كّ أرسا د ألينس ˙عيـ ˙ف ٍ أ ئتمـــــخأفيـ ّية ومـــــذ .اعرشبس أشوتأفيـ بّكفم ذ ٍ ّجشر ˚ ˙ ريّ إ رعسركينش و ً ˙ الأحما عأفيٍولية ّفالف ئيذا د ˙أز ٍرزشرش ش ئ أعغف ٍ جبرب د أراقية م ˙أ ˚ أشرحب د أز ٍ ّبلذح كّ آعش أغزّس ROS ˙خجخ أشاش د أكّذنية ثبلإضاخ إ ئّبية الأنظمة أكبدح ٌلأكسذح أذاخية. ّز ه ˙ كّ أز ألعبطاس رأيب ف ٍ أ ّفظ ً سا اعخ:

أ ال أرمنيش أئّ ٍفيـ ٍ لا د أ ئيقوبنيا أتقدير ا ئّ ٍفالف ئيذا د الكليةضّب تقديرإشبئ أكبدح ٌلأكسذح ثطش يقوين أولاختبس ˙ٍ:

- ❖ اختبس فخ أض اي ˚ زّبيوبس رّيـ ˙.
- ❖ اختبس إشاطية الإزاحية غب ٍ عزس DPPH.

ٍشئشكّ ٍفظ ّطش ٍخ أكّ ّكش ع زأبئظ رّمييمها.

طريقت ـع ًم: نشير إهفمئ أنه اعرٍكيّبشنامج Excel ّميبّخكيـ عأئ غبب د ّسع ˚ أئ ٍيا د. أما فيما يخص أتحليل الإحصبئ ٍفمذ كّ زّذناكّ ثشنامطإلى زش ّني Gaph pad prism version 5.01. ر ٌكيبكّ وً أكّطيا د ثبئ ٌعطب ٌضالسليم ± أخطأ أكّياري أ زعط ٍ Standar :SD deviation ˙رّ ذ أتحاليل الإحصائيةبئ ٌعيّبل طريق واحذ ّزئ ٍ ً عإ ٍبيـ ˙ أنب [Anova one way

Tukey – kramer] Dunnett – Tukey أقارنة زكذ [analysis of variance] زج ئب جبس
.P < 0.05 ً كذ االخ تلافا دكب ويةكذب يك [multiple comparisons test

V-2-2- تحديد تركيز البروتينات الكلية:

تم تقدير البروتينات الكلية بطريقة "Singleton et al"]130[ر ه زمذيش أشرجب دألفيولية زألبخ،ثاعطخ إجبس أمياس ا ٍ ثيب عخ لطبشف **Folin – ciocalteau** ا زيخ ً كٍ ىّ غ ($H_3PW_{12}O_{40}$ Phosphotingistin) وّوغذا د ً(أزكذاسيعكب $H_3PMo_{12}O_{40}$ Phosphomolybdic) ىّ غ ث اعطخش أ ً عً كبديس وغإفيي أوغحرزيثي إ (أوبعيذ لغغيي ً W_8O_{23} ا جذين Mo_8O_{23})را د ا ٍ أألصسق ل ً ً زاظبص أكظكي ذ ىيعخ λ=765nm ً ا زيقس وّياثاعطخعبص Spectrophotométre UV-Visible يستعمكبدخيي شعكي.ف ىبوٍبزاعكيب ىّ غ الغاليك. زا ويمك ً أن نلخض شيقة أكوّب يلي:

- **عمييخ ضانغيك:** نقت تحضير محاليل ذح)خف(ىّ غأغبيه رشاكذبين] 10 →200µg/ml [نأخذ 300 µl ً أتبيأغبخم خ تضيف ب 1.5 ml ً وبشف **Folin**)خف 10 شا د(صكذ شس 4mn نضيف 1200 µl ً ىيوشث نا د أظ ذي ً رشن المحاليل (Na_2CO_3 75%) في ىبظح عبكنوين زوسبكً.

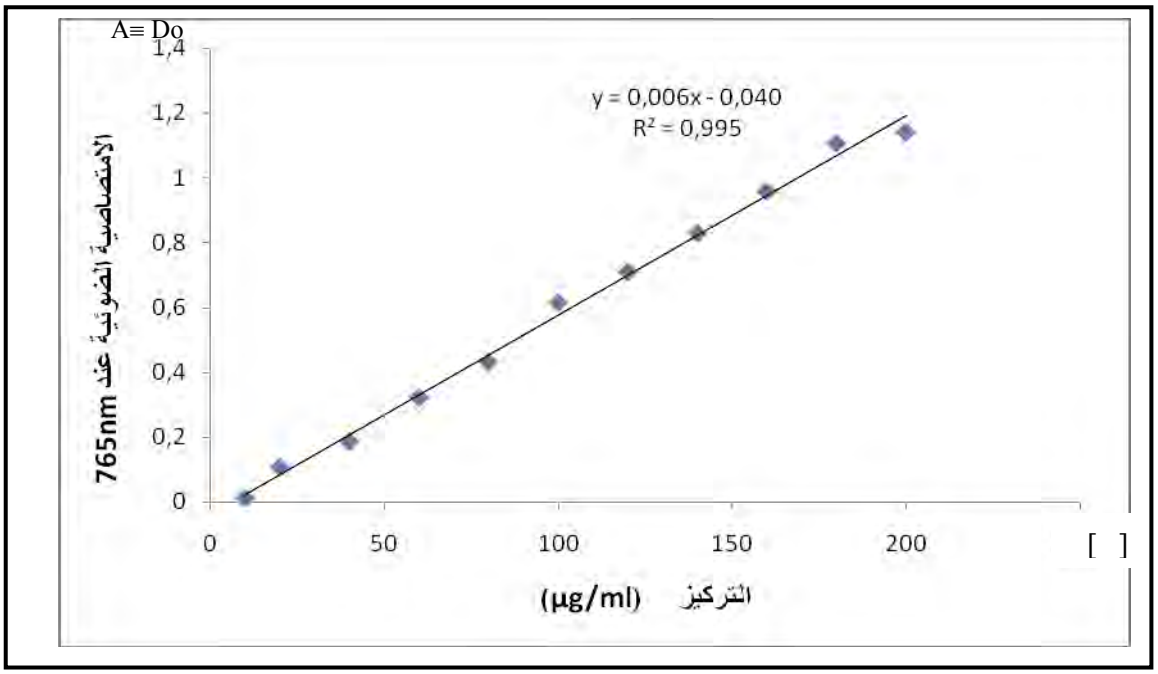
ذيب أشبذ أ ً أشعغ ً ضأيبذ ي نأخذ 300 µl ب ال ً تي ي أغبيه تعيذ نفس أخطا د أغبخم خ ريغ تظأيف خ أكب ئية) الزظبطية(ف ع بص الطيف أشئكذ λ=765nm ونسجً يم الزظاصية أتظ ً عليهاف أغذ ي - 20 - .

عذ ي - 20 لديـ ـُ االزظاصية ىّ الغاليه

200	180	160	140	120	100	80	60	40	20	10	ناخزيلئش ان شريه ذ µg/ml
1.140 ± 0.1525	1.106 ± 0.1870	0.957 ± 0.1156	0.828 ± 0.0365	0.709 ± 0.0468	0.613 ± 0.1299	0.430 ± 0.4044	0.320 ± 0.0268	0.185 ± 0.0095	0.105 ± 0.0132	0.01 ± 0.0075	الامتصاصية نض بظ لك جس Do(λ_{nm})

♦ زسى ل ُاُمي بس ين ح ض ً ي غ ن ظ ف خ ُ ك ي ف ي ظ ُ ف خ ُ أ ك ُ ث ي ق ث ال ُ خ ُ ن ش ا و ظ ي A= f(C) وّب يشير

شىً -94- .



شىً - 94 - ُ أ ت ِ ُ ام ي ا س ي ُ ت ّ غ ُ أ غ ب ُ ي ه ِ غ ِ ز ع ْ ت ُ أ ش ا ء ال ُ ص ُ ل ل ا خ ± ُ أ خ ط أ ف ِ ُ ام ي ا س SD

♦ ل ـ ز ا ء ة ال ُ خ ئ ـ ج:

ر ُ تقدير وّية أو تركيز ُ أ ش ع ب د ُ أ ف ي و ل ي ة ُ غ خ ظ ب ح ب د *B.incrassatum*) ِ غ خ ض MeOH ِ ْ غ خ ض $CHCl_3$ ِ ْ غ خ ض AcOEt ِ ْ غ خ ض n-BuOH(؛ ئ ي ش خ ف ف إلى تراكيز مختلفة ُ ص ركيب ِ ن ئ ف ظ ش م خ ئ ّ غ الغاليك مع ل ا ح ص ال س ش ا د ئ ً ر ش و ي ن ّ ق ر أ (DO(ا ال ز ظ ا ص ي ة ف ِ ُ أ غ ب ص.

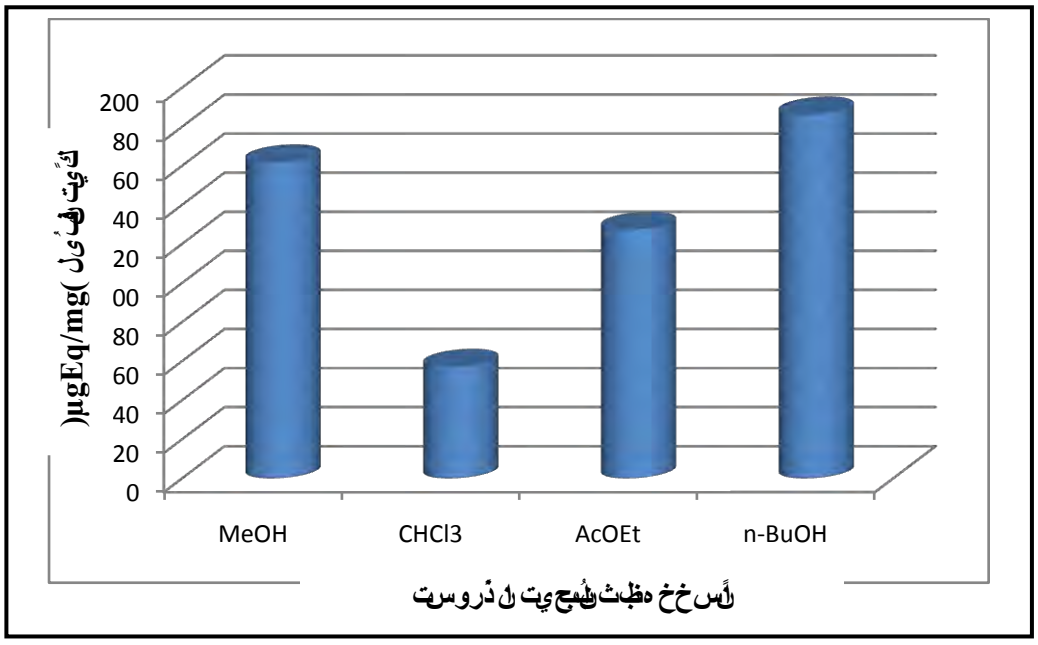
أخيـش ا ر ُ ر ت ذ ي ر ش و ي ن ُ أ ش ع ب د ُ أ ف ي ّ ي ة ُ أ ي ي ة ف ِ خ ِ ف ا ُ غ خ ظ ب د ة (1µg)ميكر ْ غ ش ا ُ ّ ت غ الغاليك ا ب ف ئ ُ ى ً)1mg(ميلي غ ش ا َ ِ ُ أ غ خ ض ز ك ال ز ع ي ـ ت ب ك ب د ُ خ ُ أ ز ت ظ ً ك ِ ي ها من ُ أ ت ِ ُ ام ي ا س ي ُ ت ّ غ ُ أ غ ب ُ ي ه) **Y = 0.0062 X – 0.040** (ُ ن ذ ْ ز ا ب ئ ظ ُ أ ت ظ ً عليها ف ِ ُ أ غ ذ ّ ي - 21 - .

عذ ي - 21- وّية ا خال طخ ألفـ يـ ية ّ ّ غ خ ظب األ شوك خ ج ب د *B.incrassatum*

n-BuOH	AcOEt	$CHCl_3$	MeOH	ٱكـيـخ
1.113	0.748 ± 0.0516	0.313 ± 0.0245	0.961 ± 0.0469	الزظبطية
186.10 ± 1.2539	**127.17 ± 8.320**	**56.91 ± 4.1288**	**161.58 ± 7.5628**	**ك ي ً ت ف ل ي ُ ى ل (µgEAC/mg)**

♦ ج م ي ل ف ُ خ ب ئ ـ ج:

ّ خ لال هز ز إ ئ ظ ّ و ّ ب يشير ٌ ن ى ً - 95 - ز ك ك ٌ إ ب أ غ ز خ ض ل ب ذ ي ي ح ٌ ّ أ و ش نسبة ّ ش ب د ز ك خ ذ ٱ ف ـ ي ـ إ ن س ح ث ـ 186.10 ميكر ّ غ ش ا ّ ى غ ٱ غ ب ٌ ي ه ف ى ب ئ ٌ ـ 1 ي ل ي غرام ٌ غ ز خ ض ؛ ف ِ ى ي ّ أ ٌ أ ق ل خ خ و ب ـ ذ ك ِ ذ غ ز خ ض ٌ ى ش ف س َ ؛ ّ ز ا س ا ع غ ٱ ل ط ب ي ة ل ب د ثـ ب ل إ ف ـ خ ا ٌ أ ا ل ز ع غ ب خ ٌ ل ا م ز ظ ا ص ي ة ل ذ ر ت غ ي ر و ف ق ا ٌ ش و ت ٱ ف ـ ي ـ ٌ ف ِ ى ز ز ا ر ٌ ف ِ ش ا د ا و ب ٌ أ غ ِ ع ك خ أ خ ش ّ ش ب د ؛ ز ا م ا ي ل ا ى غ ب ٌ غ ج خ ٌ غ ز خ ض ض ا ي ب ن و ل ي ف ـ ف م و ب ـ ذ الكمية فيه 169.16 ميكر ّ غ ش ا ّ ى غ الغاليك ب ف ـ ئ ٌ ـ 1 ميلي ٌ غ ا ّ ّ أ غ ز خ ض ِ ق ا ر ن ة ث ّ غ ز خ ظ ِ أ ل ز ي ب د ّ ل ا ب ن و ل ا ز ا ش م ب ِ ٌ.



ش ى ـ ً - 95 - أ ن ز ٌ : أ ى ٌ ف ـ ي ِ ٌ ا د ج ٌ ب د *B.incrassatum* ب خ ِ غ ز خ ظ ب د ل ف ِ ج ٌ ب د.

V-2-3-تحديد تركيز الفلافونويدات الكلية:

V-2-3-تحديد تركيز البوليفينولات الكلية:

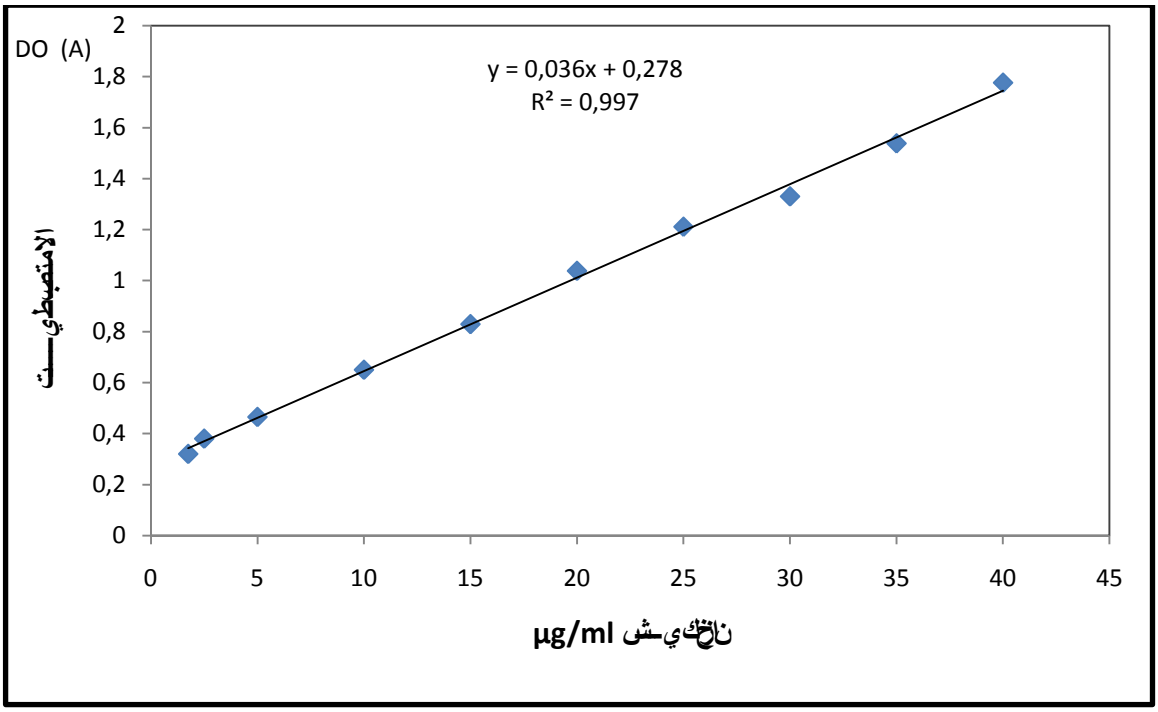
تم تقدير تركيز البوليفينولات الكلية في المستخلص المائي لأوراق نبات *B.incrassatum* باستخدام طريقة "Quettier et al" [131].

- **عموما يحضر محلول الكيرسيتين Quercetin:** نقوم بتحضير محاليل التركيز المتزايدة في الميثانول [40µg/ml → 1.75] بإضافة 0.5ml من كل تركيز إلى 0.5ml من محلول كلور الألمنيوم ($AlCl_3$ 2%). نمزج جيدا بواسطة Vortex. نترك الخليط يتفاعل لمدة 10mn في الظلام. نقرأ الامتصاصية على طول موجة 430nm. يستعمل الميثانول كمرجع، يحضر الشاهد بإضافة 0.5ml من محلول كلور الألمنيوم ($AlCl_3$ 2%) إلى 0.5 ml من محلول التركيز 40µg/ml. نسجل الامتصاصية عند 430nm. نكرر العمل ثلاث مرات.

نسجل في الجدول التالي قيم الامتصاصية المتوسطة لثلاث قراءات ± الخطأ المعياري SD

تراكيز المحلول µg/ml	الشاهد blanc	1.75	2.5	5	10	15	20	25	30	35	40
الإمتصاصية D_O (λ nm)	صفر	0.320 ± 0.0147	0.380 ± 0.0219	0.465 ± 0.0100	0.650 ± 0.002	0.829 ± 0.001	1.038 ± 0.00251	1.211 ± 0.056	1.33 ± 0.060	1.54 ± 0.011	1.77 ± 0.020

- نرسم المنحنى البياني الممثل لتغيرات الامتصاصية الضوئية بدلالة تراكيز الكيرسيتين Quercetin A = f (C) ونحسب معادلة الخط المستقيم الذي يمثل العلاقة.



شكل -96- المنحنى المعياري لكمية الكيرسيتين Quercétine

♦ الدراسة الكيميائية:

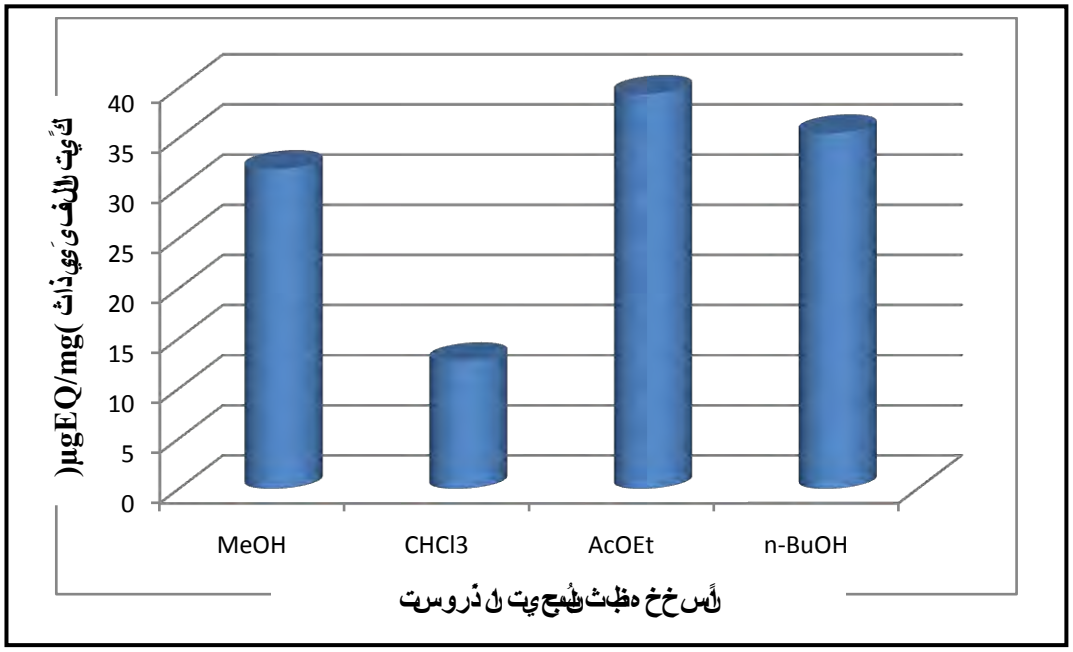
يتضمن الجزء التجريبي تحضير مستخلصات الأوراق المجففة بالتدريج بالمذيبات العضوية ذات الدرجة التحليلية بتركيز 1 ملغ/مل من كل مستخلص، وتحديد كمية الفلافونويدات الكلية بالطريقة المعيارية باستخدام الكيرسيتين كمرجع، وذلك بالاعتماد على الدراسة المرجعية - 23 -.

جدول -23- كمية الفلافونويدات الكلية المحسوبة في مستخلصات الأوراق المجففة بالتدريج لنبات *B.incrassatum* بالطريقة المعيارية

المستخلص	MeOH	$CHCl_3$	AcOEt	n-BuOH
الكثافة الضوئية	0.745 ± 0.01609	1.580 ± 0.914	1.724	0.748 ± 0.0056
كمية الفلافونويدات الكلية (µg Quercétine/mg)	**31.89 ± 1.720**	**12.71 ± 0.437**	**39.38 ± 0.1517**	**35.466 ± 2.490**

♦ تحليل النتائج:

ا ً غ خ ظب د الأربعة أ غ ب خ م خ ٌ وّب يوضحه أو چ ينه ٌ أش ىً - 97- أدنا م ى ٌ ً وّيا ز هب س ث خ ِ
ٌ ف ا ف ٌ ث ي ذا د ٌ ٌ ِ م ن ح ث – 1 ميكر ٌ غ ش آ ى ٌ أش ع ين ٌ أ ى ب ف ى ئ ٌ – 1 ِ يلي غرام من ٌ أ غ ز خ ض. ل ذ
أ ظ ش ِ غ ز خ ض أل ع ي د أ ك ٌ أ و ش ن سبة ز ا ي ز ف ل ك ز ٌ إ ب ئ ظ ٌ أ ى ب ي م ي ائ ية أ غ ب خ م خ ٌ أ ز ى ظ ً عليها؛ إ ِ
ا ى ز ٌ ٌ . ً ث ى ح ٌ أ ِ غ ز خ ض ا خ ا ل ش ا ث خ 0.9g ِ Quercetin -3- galctoside ف ش ى ٌ ٌ أ ِ م ٌ ك ٌ
ش ى س ً ا ع ا ل ش ك ب ف ب خ ٌ إ ٌ إ ى ز ا ى ٌ ً ش و ت ى ٌ أ ش ع ي ِ .



ش ى – ً - 97- أ ى ز ٌ : أ ي ِ ف ا ف ٌ ث ي ذا د ً غ خ ظب د ج ِ ب د *Bunium*

V-4-2- ح ي ِ ز ن ا ن ُ ش ب ط ا ن ً ض ب ب د أ ل ك س س ـ ذ ة:

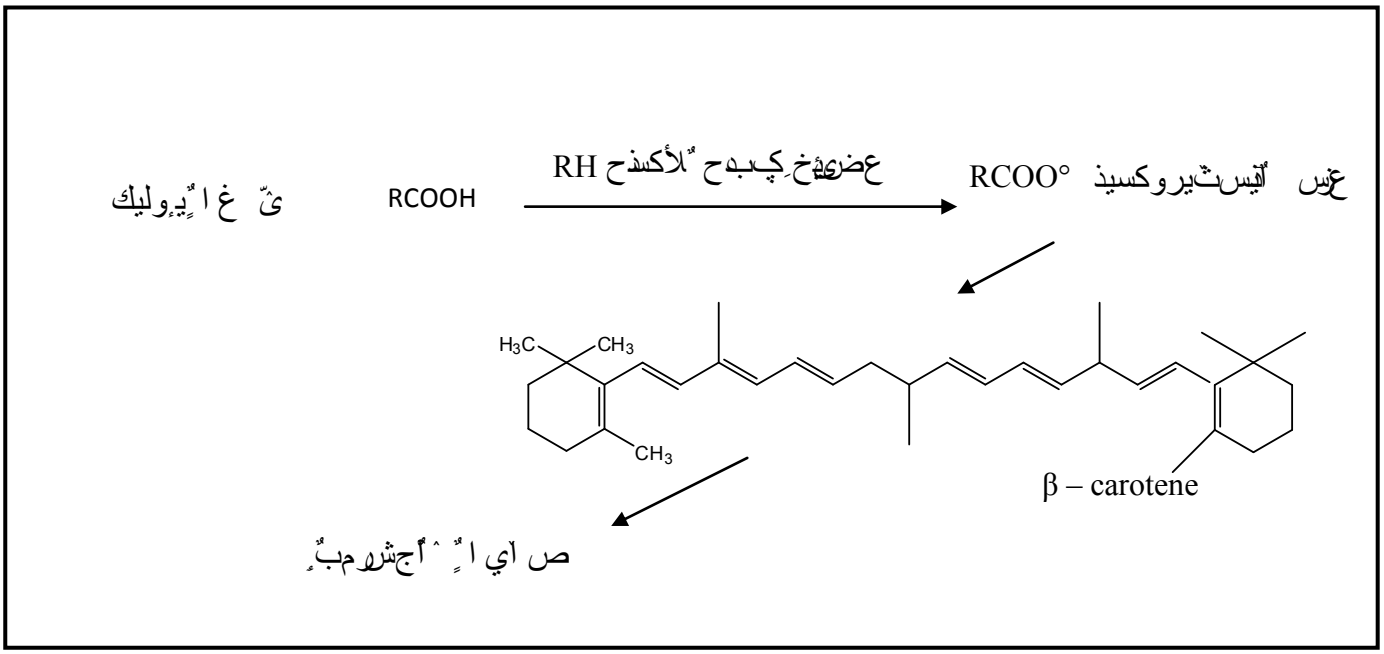
ر ك ز ز ّ ذ أ ط ُ ق ت ق د ي ر ش ل ى ب ك ٌ أ ز ِ ٌ ي ٌ أ ً ح ك س ً ل أ ك س ح ٌ ب ب د ك ٌ أ ب ى ل ش أ م ً ر ٌ ب ِ ص ِ ي ا ل خ ه ي ر ِ غ ز ء ب چ ف ا ً
ا ل ز ظ ا ص ي ت ك ذ ِ ي ٌ ع ِ ك ي ٌ ف ِ ع ا س ٌ ب ِ ع ز ٌ ب ِ ل ّ ث ك ّ ً غ ش ث خ ً ر غ ّ ً ي س چ ا ل خ ث ش غ ّ ً ي ى ب ى إ ت غ ى ٌ ب ي ا ب
ف ل ّ ح ش.

- **β - Caroténe ٌ ى ن وا ل س ر ب ب خ ا ل ا و**

ل ن ا س ن إ ش ل ى ب ك ٌ أ ب ب د ك ٌ أ ل ك س ً ل ح ك ف ّ ل ى ش ى ك ٌ ف ّ ل ى ش ِ م خ ٌ ا ي ٌ ص ِ غ ش ِ β- Caroténe ٌ
ً ح ِ ل ّ خ ك چ ِ ج ٌ ل ّ ض ٌ أ س ّ ش ِ غ ِ **"Kartal et al"** [132]. ّ ي م ك ن أ ن ن ش ر ح ب ط ر ي ق ة چ غ ط خ ذ ّ أ ى ش ي ِ م خ ٌ ا ا ل چ ب س وّ ب ي ل ي:

الى عملية الأكسدة يحدث فقد في اللون الطبيعي للعينة، ويزداد هذا التفاعل بوجود الأشعة الضوئية والحرارة والأنزيم المؤكسد Hydroperoxidase الذي يتكون أثناء عملية الأكسدة. ويعتبر اللون من الصفات الهامة التي يعتمد عليها المستهلك في تقييم جودة المنتج الغذائي، فيزداد تقبل المستهلك للمنتج الذي يحتفظ بلونه الطبيعي.

إن تقدير محتوى الأغذية من الكاروتينات يعطي فكرة عن القيمة الغذائية لها، حيث يسمح بتتبع التغيرات التي تحدث أثناء التصنيع والتخزين. وتعتبر طريقة قياس اللون بالطريقة الموضوعية لتقدير درجة الأكسدة التي يتعرض لها الغذاء، وذلك باستخدام جهاز الكولوريمتر.



شكل (98-1)

- **طريقة العمل:** في دورق مخروطي سعة 100 ml يذاب 0.5 mg من β – carotène في 1 ml من $CHCl_3$ ثم يضاف إليه 200 mg من Tween 40 و 25 µl من حمض اللينولينيك، يزال الكلوروفورم بالتبخير الخلائي Rotavap الذي يضاف إليه في الأخير وببطء 100 ml من الماء المقطر المسخن مع التحريك المستمر للحصول على مستحلب ثابت.

يؤخذ من المستحلب 2.5 ml وتضاف إليها 350µl من مستخلص بذور الأربعة (2mg/µl) من نبات *B.incrassatum*.

يسو كيً BHT وّكبد أوغح وّشبّ ذ ٍ ٔع ت ألبء ألمطش ٍغض ألبنولوشبذعبتوكبد نفس ألخطا داغبثمخ زا ٍقارنة معكيب د ٍغخظب د الأربعةاغبثمخ .

- ريكٍ ّ الأنثيتف ٍدعخ شسلح ألخش فٍ ا ل َ .
- نقيس ّقرأ قيمة الامزظاصية ألكٍ ّثيتكٍ ذ ئيٍعخ 490 nm فٍ ألضّ 0عبكخبصُ ر ّا ذ ألشاءا دًى ً 1h، 2h، 4h، 6h، 24h 48h .
- يعبر كّؤنئيظٍشٌبئ ألكبد ًلأكسذح كّلأعب طعيت ص السلسلاءا دٍشح ٍغ ئ غب ة الانحراف ألكياري)SD(.
- ر زُقارنةٍشٌبئ ألكبد ًلأكسذحٍكيب د ٍغ ا ً– BHT ألشبذ ّاغبثّت ّز ُ حساب نشاطيه ا ً ٍغخظب د ألكبدح ًلأكسذحٍغجخئوية كمايلي:

$$AA\% = \frac{A\ \text{ألكيخ}}{A\ BHT} \times 100$$

ألكيخ A ٍظٍف خ ألكيئيخٍكيخ .A BHT ظٍف خ ألكيئية ٍBHT ألكيخ ٍذ ٍشسّ 48عبكخ

ي لاحظت:

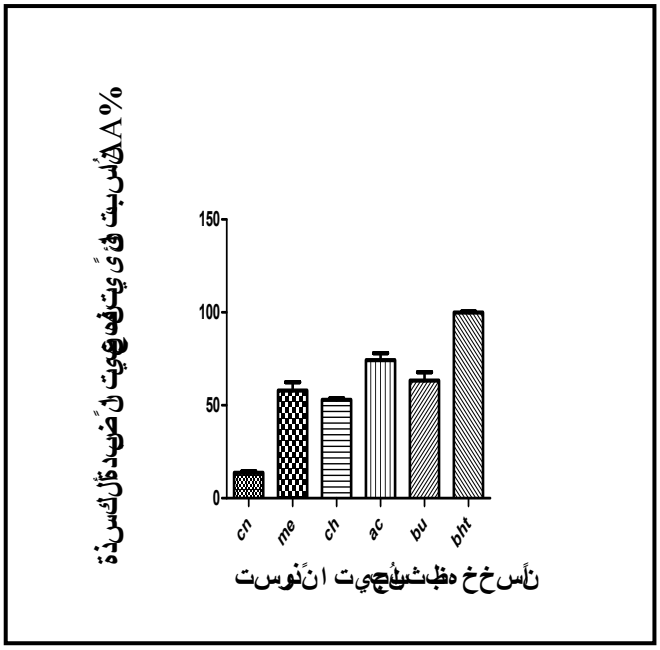
ٍألكيخ ئوية ٍشٌبئ ألكبد ًلأكسذح)AA%(ألأخ ذحٍمبسنة هي ألمبعٍعخ ٍذ 48عبكخ.

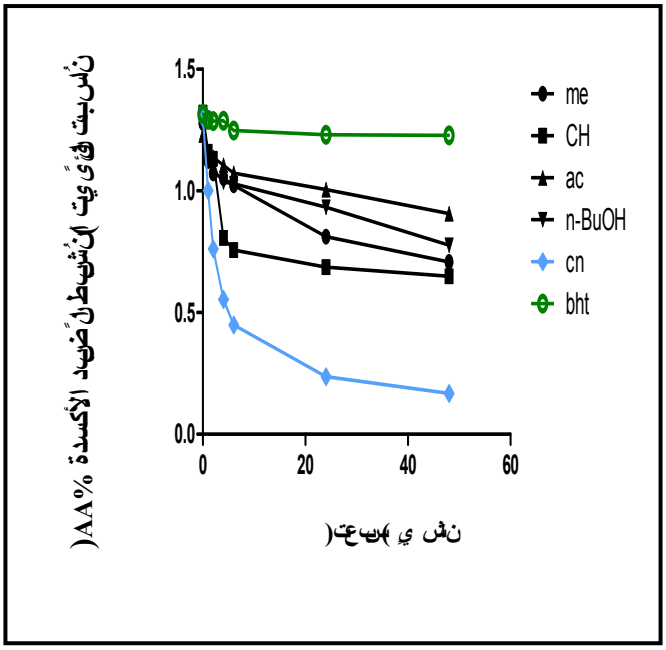
- **ل ـزاءاث ألبحئ ـج:**

ثكيئ غب ة ٍألكيخ ئوية ً– BHT ألشبذ ّاغبثّت ألمعت ّ MeOH ألشبذ ّاغبثّت ا ً ٍغخظب د الأربعة جٍب د *B.incrassatum* ٍلمسزخلص ينهبٍذ ي - 24 - ألٍ ٍغ س ع يٍ ك غ ٍلمسزخلص ا ً ٍغخظب د كٍ ٍ ض بيط أو غ حٍيوش رٍين ٍغ ٍشس ألمض شى ً - 99 - شى ً - 100 - أدناه.

ع ذ ي - 24 ألف كيبٍية ألكبدح ًلأكسذح AA% ً ٍغخظب ًلأكسذح ثطش يقةٍيبس رٍين

ألكيخ	BHT	CN	MeOH	$CHCl_3$	AcOET	n-BuOH
نسبت ئوية ٍفعيت ل ضدة ألكسذة AA%	**99.9933% 100~_ %**	**13.68%**	**57.65%**	**52.93%**	**73.85%**	**63.27%**





شكل 99 - فعالية مضادات الأكسدة لمستخلصات الفطر *B.incrassatum* وBHT بطريقة DPPH

شكل 100 - فعالية مضادات الأكسدة لمستخلصات الفطر *B.incrassatum* بطريقة β-carotene

- **الفعالية المضادة للأكسدة:**

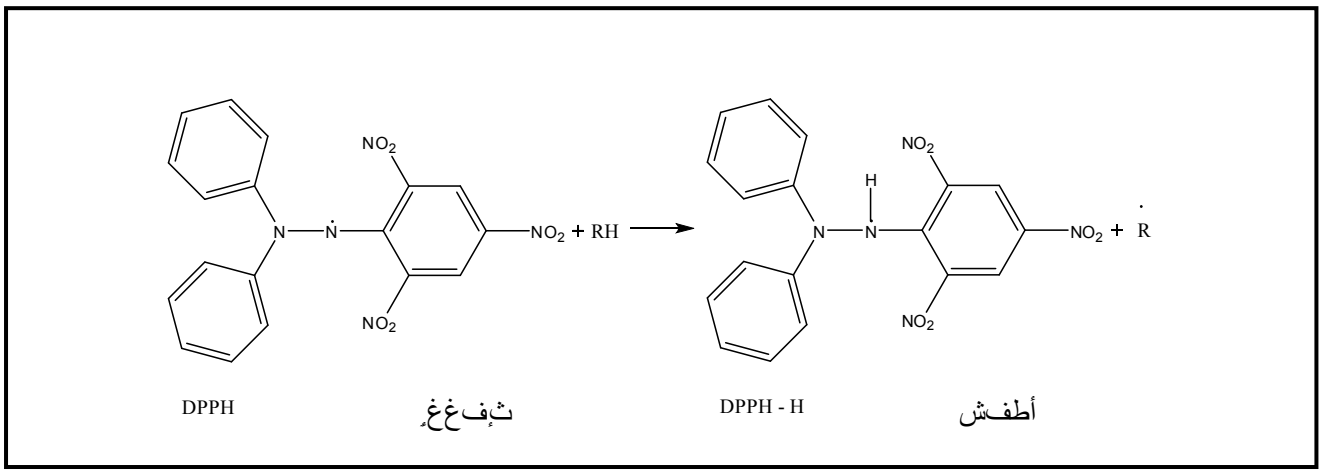
لاحظ من خلال هذه الدراسات الإحصائية أن جميع مستخلصات الفطر لديها فعالية مضادة للأكسدة مهمة إحصائيا ($P<0.05$) مقارنة مع الشاهد.

وقد أظهرت نتائج الدراسة أن مستخلص الفطر ذو الأصل الكحولي 99 - أعلى نشاط مضاد للأكسدة، يليه المستخلص الكحولي 100 - ، ويمكن أن نعزو هذا النشاط إلى احتوائه على مركبات فينولية ومركبات أخرى ذات فعالية مضادة للأكسدة، وقد أكدت الدراسات السابقة وجود علاقة وثيقة بين المحتوى الفينولي والفعالية المضادة للأكسدة.

- **طريقة DPPH:**

تعتمد هذه الطريقة على قدرة المستخلص على إعطاء ذرة هيدروجين لجذر DPPH:

تركيز المستخلص من المستخلصات ذات النشاط الآسر للجذور الحرة لأي مركب مضاد للأكسدة. ويتم تحديد فعالية المستخلص بحساب تركيز المستخلص اللازم لإزالة 50% من جذور DPPH (2,2'-diphenyl-1-picrylhydrazyl) أو ما يسمى بـ (2,2'-diphenyl-1-picrylhydrazine)DPPH- H الأصفر - 101 - .



- 101 -

يترجم انخفاض الامتصاصية الناتج عن تفاعل المركب المختبر مع DPPH بشدة اللون البنفسجي الناتج عن وجود الجذر الحر DPPH وتقاس شدة اللون عند طول الموجة 517 nm.

♦ **طريقة العمل:** أخذ من محلول المركب المختبر بتراكيز مختلفة ومحلول الشاهد الإيجابي الكاشف الكيميائي "Blois 1958" [133] ؛ يمكن تحضير تراكيز مختلفة من المركب المختبر بالتخفيف المتسلسل بالإيثانول المطلق ثم نأخذ 30 µl من كل تركيز وشاهد ونضيف 3 ml من محلول DPPH (100 µM) ؛ نترك الأنابيب الأربعة في الظلام لمدة 30 mn ثم نقرأ الامتصاص الضوئي لكل أنبوب عند طول الموجة $\lambda = 517$ nm مستخدمين نفس الشاهد الذي استخدمناه في المعايرة الضوئية ولكن بدون إضافة محلول DPPH ونحسب النسبة المئوية لتثبيط DPPH وفق العلاقة التالية:

$$I\% = \frac{A_{\text{الشاهد}} - A_{\text{العينة}}}{A_{\text{الشاهد}}}$$

$A_{\text{الشاهد}}$: امتصاص محلول DPPH في الإيثانول (الشاهد الضوئي)

$A_{\text{العينة}}$: امتصاص محلول DPPH في وجود المركب المختبر

فيما بعد نرسم منحنى يمثل النسبة المئوية لتثبيط DPPH بدلالة تراكيز المركب المختبر ومن خلاله نحدد IC_{50} (تركيز المركب المختبر الذي يثبط 50% من نشاط DPPH) انطلاقا من العلاقة الرياضية التي تربط النسبة المئوية لتثبيط DPPH مع تراكيز المركب المختبر [134] .

نشير أن قيمة IC_{50} هي تركيز المستخلص المطلوب لتثبيط 50% من جذور DPPH الحرة.

- **النتائج والمناقشة:**

تم تقدير الفعالية المضادة للأكسدة للمستخلصات المختلفة لنبات *B.incrassatum* المتواجد في منطقة تيشي بولاية تمنراست باستعمال جذور DPPH الحرة وذلك بقياس امتصاصية المحاليل عند طول موج 517 نانومتر.

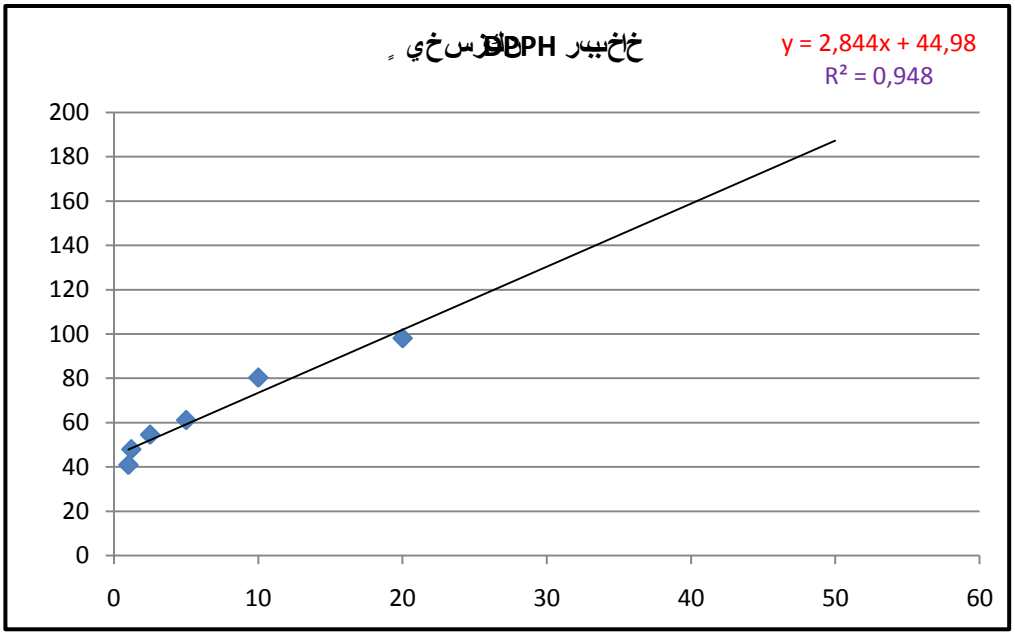
نشير أنه: **كلما كانت قيمة IC_{50} المقدرة بـ µg/ml منخفضة كلما كانت الفعالية المضادة للأكسدة أكبر.**

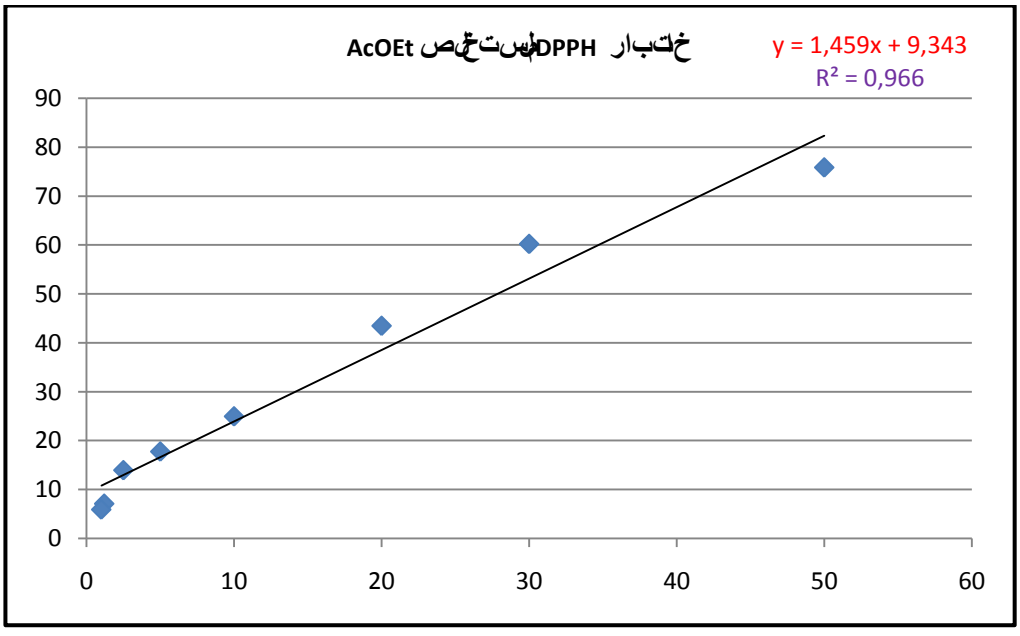
الجدول -25-

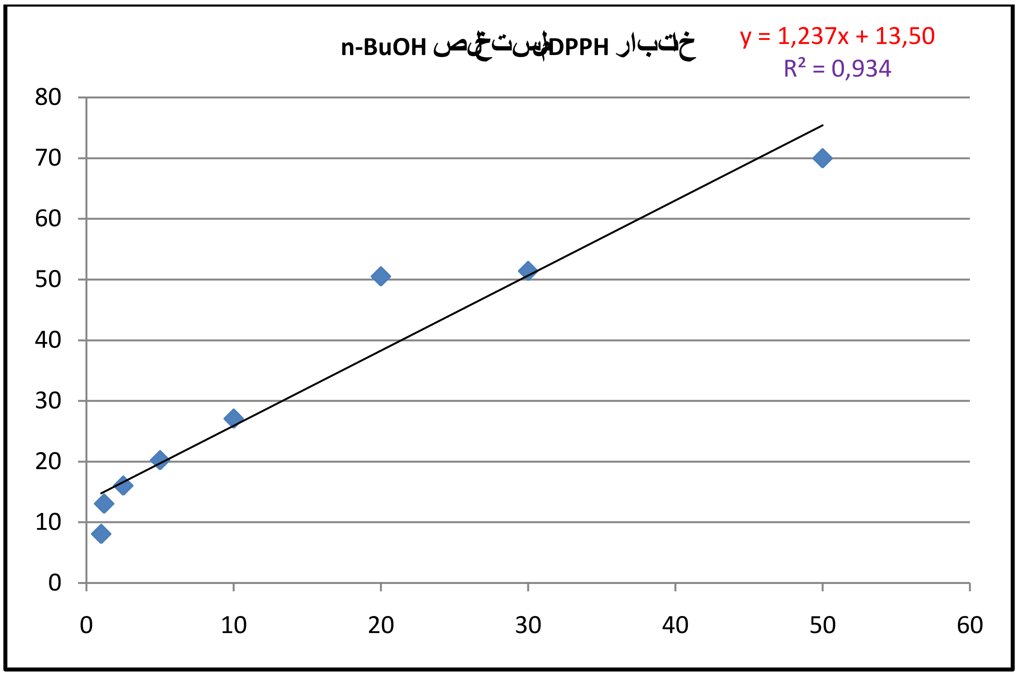
تركيز المستخلص المختبر في التجربة (µg/ml)	النسبة المئوية لتثبيط جذور DPPH الحرة				
	MeOH	$CHCl_3$	AcOEt	n-BuOH	Quercetin
50	30.96	17.22	75.86	69.97	-
30	21.87	13.05	60.23	51.39	-
20	9.54	9.48	43.49	50.50	98.05
10	6.58	5.46	24.98	27.05	80.28
5	6.18	-	17.79	20.20	61.12
2.5	5.19	-	13.98	16.01	51.54
1.25	2.78	-	7.13	13.04	47.95
1	1.02	-	5.93	8.05	40.92

نقـ ـَشـ ـُعـ ـُ ةيـ ـِبـ ـُعـ ـُ ةـ ـَبـ ـِلـ ـُ ةـ ـَبـ ـِغـ ـَ ةـ ـَبـ ـِزـ ـَمـ ـُ ةـ ـَبـ ـِغـ ـَ ةـ ـَبـ ـِلـ ـُ 50% لآسـ ـَبـ ـِلـ ـُ ةـ ـَبـ ـِغـ ـَ ةـ ـَبـ ـِزـ ـَمـ ـُ ةـ ـَبـ ـِغـ ـَ ةـ ـَبـ ـِلـ ـُ حـ ـَقـ ـِلـ ـُ سـ ـَغـ ـِلـ ـُ

- 102 - ـًـ ـَىـ ـِشـ ـُلـ ـُ *B.incrassatum* د ـِبـ ـُجـ ـُخـ ـِكـ ـِشـ ـُلـ ـُ ا ـَظـ ـِخـ ـَغـ ـُ ا ـَ ـِكـ ـِعـ ـُشـ ـُ توـ ـُشـ ـُ







شـكـل -102-

♦ **تحـديـد قيـمة IC_{50} :**

ـ خالي ـ أ ت يا د لجانية غـثـمخ يمكن حسا ة قيمة التركيز لتلك ـ 50% ن نسخ الإرجاع قنوبدا كـ كـيـبدلا د أ ت يا دأ غـثـمخ ويمك أن نشرح واخذ مخـتى تذ ـ لحقيقة فـ عذ ي زأبـئظ -29 .

✦ كـيـبدخ أ ت ي زأظـكـيبها من مستخلص اخال د AcOEt

$50\% = Y = 1.459\ X + 9.3433 \quad / \ R^2 = 0.9662$

✦ إروبـذ غـجخ الـسـعـبع مـنـحـث 50% ى قيمة IC_{50} وبـيلي:

$X = (50 - 9.3433 / 1.4591) = 27.87\ \%$

يك نثارشطين أ غزخ أليني د أ وذ أ 50% الإرجاع **$IC_{50} = 27.87$.**

عدّيسل ُ -29 ـم ِبسنة قيمة IC_{50} ٌّشوت ا ّ ٌش عكٍ ٍ IC_{50} ٌ ّ ٌّغ ٍخظب د الأربعة ٌجّب د *Bunium*

IC_{50} (µg/ml)	
1.55	**Quercetin**
27.87	**AcOEt ٍَس خ خ ٍ ض **
29.48	**n-BuOH ٍَس خ خ ٍ ض **

♦ **جِي ٍلف ُخ ب ئ ـــج:**

ِ ّ خالي زاٌبئظ ٍ ٌز ٍ ظ ّ عليها م ّ اٌجبس DPPH يمكن أن ٍوش ٌٍخ ٍكي غ ٍ اٌش اءا د ٍ ا ّ ٍلى ئظب د ٍ ا ٍ ز ٍ ل ٍكي ذ ف ِ ز ٌٍاز ٌغ ٍش خ:

- ٍ فنخب الزظاصية ٍ اٌكي ّ ئية DO ِ ٍغ ٍٍس يٍاح ٌٍاتركيز؛ ف ِ ئين أن ٍز ٍن ئظ ٍ ٍ وخ ٍيق ٌ عزس DPPH ٌٍ ٍش ٍيش ٌٍ أنه تزداد نسبة ٌٍظ ٍ ٌ خبيط ٍمص ٍٍس يٍاح ٌٍ ٌز ٌش ٍ وفي ّ ٌِ ب ٍيوؤ ذ ِ ا ٌٍش ّ ب ّ ذا د ا ٍ ٌ ئية ٍ ٍ ٌٍخ ٍ ٍ ّ خ ف ِ ٍاز ــــ ٍنسط ا ٍ ٌ ٍتي من ٌٍ ٌج ف غ ٍ غ ِ ٌٍ الأصفر ٍمص ٍٍس يٍاح ٌٍاتركيز.
- ٍ أظٍش ِ غ ز ٍ خ ظ ِ اخال د ّ ٌٍ ٌ ٍجوب ذ ي جٌّب د *B.incrassatum* ٌٍ ٍسنح ٍ ٌ ٍكٍ ٌ ٍٍ ٍ ٍطب ءٍ ٍ سح ٍ ٌٍٍيس ّ عين ِ ٍكي ٍ زذح ٍ ٌٍكٍ زش ٍ ٍوين ٍ ّ ز ٌ ه ٍ ثغ ٍ ٍنقب ٍ ز ّ خ ِقارنة مع ٌٍاشوت ٍ ٌش ٍعكٍ ِ ٍ ٌ ّ ٍلىش ٍ غ ٍٍ ٌي ّ ا ّ ز ٌ ّ ز ٌ ا ظ ـ ٌش ٍ ٌٍسنح عالية ٍ ٌ ٍكٍ ٌٍ ٍ ٍو ٍبص ٍ ا ٌٍغ ٍ س ّ ٍ ا ٌٍق ٍ ٍ ح ٍٍ ٍث قيمته ٌٍ ٍٍ س د $(IC_{50} = 1.55µg/ml)$.
- ٍ زا ٍ ٌ ّ ٍٍثٍ ٍير ِ ذ زاٌبئظ ٌٍا ٌ ٍغ ٍٍ ٍبث ٍم ٍ خ أ و ِ ّ ٍ ّ ز ٍ ي ّ ِ غ ز ٍ خ ظ ِ) اخال د ّ ٌٍ ٌ ٍجوب نول(ٌّ ـــــ ّ ت فعالية ٌٍ ٍ زكٍج ٍش ح ف ِ آ ٌ ٍش ٍ ٍ ز ٌ ٍٍ ّ ٍب ئ ٍ ا ٌٍغ ٍ س ّ ٍا ٌٍقٍ ح ؛ ئ ٍيش ٍ ل ٍنش ٍ ٍ ٌٍا ٍ أثير الآسر ٌ ّ غ ٍزس DPPH ث ـــ 75.86% ٍ 69.97% ٌٍ ٍ كٍ ٌ ٍ ٍ ٌٍ ٍ ٍ ٌٍ ّ ٍا ٌٍك ِ ذ ٌٍاتركيز 50µg/ml، أِ ب نسبـــ ٍخ ٍ ٍظ ٌٍ ٍٍ بيط IC_{50} ٍ ٍنٍ ٍ سـ ٍ ث ـــ 27.87µg/ml ٍ 29.485µg/ml ٌٍ ٍ كٍ ٌ ٍ ٍ ا ٌ زا ٍ ؛ ف ِ ئين أن مستخلصي ٍ ضٍ ٌٍ ٍ ب ذ ي ٍ ال ٌٍ ٍيب ٍ د ّ ٍ رز ٍ ٍكي ٍ ذ نسبة ٍ ٍ ا ـ 50%.
- ٍ يمكن ٍر فسير هز ِ زاٌبئظ الإيجابية ٍ ٌ ٍ ٌ غ ٍ ج ٍ ج ٍ خ ٍ ٌ ّ ٍ غ ز ٍ خ ٍ ظ ٍ ي ّ الأولين ٌٍا ٌ ٍغ ٍٍ ٍبث ٍم ٍ ٍيٍ ٍثٍ ٍب ئ ٍ ز ٍا ئ ّ ٍ ب ٌٍكٍ ِ ٍ ٍ ٌ ٍش ٍ ٌ ٍ ٍجوب د ٌٍ ٍ ان ٍ ٍص ٍت ضى ّ ف ٍ ٍ ٍ ٍ ٍا ٍ ٍٍق ٍ ئيذا د ٍ الأحما ٍع ٍ ٌ ف ٍ ٍ يٍ ٍ ولية .

خاتمة

خاتمـــة

حيث تم استخلاص المركبات الفينولية من نبات الشمر *Foeniculum Vulgare* المزروع في منطقة الجلفة و تم تنقيتها بتقنية الكروماتوغرافيا على طبقة رقيقة و تحديد بنيتها بواسطة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء و الرنين المغناطيسي النووي و الكتلي و تم تحديد درجة انصهارها بواسطة جهاز PHYSYNOR. و قد تم اختيار نوعين من الأعشاب الطبية و هما: *B. incrassatum* و *F.vulgare* و ذلك لدراسة تأثير مستخلصاتهما على نمو الأعشاب الضارة المرافقة لهما و التي تنافسهما على الماء و الغذاء و الضوء.

بدأنا الخطوات الأولى لدراستنا بالتعرف على الأعشاب الضارة المرافقة لنباتي الشمر و الكمون و هما على التوالي *Foeniculum Bunium* و *Foeniculum Vulgare* و قد تم اختيار هذين النباتين لأنهما من النباتات الطبية الشائعة الاستعمال في الطب الشعبي و لأنهما يتأثران بسهولة بالأعشاب الضارة المرافقة لهما و ذلك بتحضير مستخلصات مائية و عضوية لهما و استخدام تقنية الكروماتوغرافيا على طبقة رقيقة CCM و ذلك للكشف عن المركبات الفينولية الموجودة في هذين النباتين، و قد تم تحديد بنية المركبات المستخلصة من نبات الشمر بالاعتماد على الطرق الطيفية و التي تتمثل في الأشعة تحت الحمراء و الرنين المغناطيسي النووي و الكتلي و قد تم التوصل إلى تحديد بنية ستة مركبات فينولية و هي كما يلي:

F_{45} : Graveolone و هو مركب فينولي لأول مرة في هذا النوع النباتي

F_{77} : 1-p-Menthene-3,6-diol

F_{82} :(2Z)-3-methyloct-2-ene-1,7-diol

F_{71} :Isorhamnetin-3-O-β-glucoside

F_{48} : لم تستطع تحديد بنيته لقلة الكمية المتحصل عليها

F_{suc}: Hexane-1,2,3,4,5, hexol(L-Iditol)

أما بالنسبة للأعشاب الضارة المرافقة لنبات الشمر فقد تم التعرف على ستة أعشاب ضارة و هي [135].

ثانياً أخضاع مستخلص نبات *Bunium incrassatum* لعملية الفصل الكروماتوغرافي :

تم فصل المستخلص الأولي بواسطة عمود زجاجي طوله 50 سم وقطره 3 سم حيث تم تحضير العمود بطريقة الرطب باستخدام الهكسان كمذيب وتم تحضير العينة بإذابة 5 غرام من المستخلص في 5 مل من الهكسان ثم مزجها مع 5 غرام من السليكا جل بنسبة [1:1] وتم تجفيف المزيج في فرن التجفيف على درجة حرارة 40 مئوية لمدة 24 ساعة [136]. ثم تم فصل المستخلص على العمود السليكا جل بالطريقة التدريجية باستخدام مذيبات مختلفة في البداية تم استخدام الهكسان 100% ثم تم زيادة نسبة الايثيل أسيتات تدريجيا حتى وصلت إلى 100% ثم تم استخدام الميثانول 100% وتم جمع 7 أجزاء بحجم 250 مل لكل جزء وتم تجفيف كل جزء على حدة في فرن التجفيف على درجة حرارة 40 مئوية لمدة 24 ساعة ثم تم وزن كل جزء على حدة وحساب النسبة المئوية لكل جزء من وزن المستخلص الأولي وتم تحليل كل جزء بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة باستخدام مذيبات مختلفة وتم تحديد المركبات الموجودة في كل جزء بمقارنة قيم معامل الإعاقة مع المركبات القياسية التالية :

B_{suc}: Sucrose

B_{94}: Scopoletin

B_4: Scoparone

B_{11}: Oleic acid

B_{19}: β-Sitosterol

تم تحديد المركبات الموجودة في الجزء الأول بمقارنة قيم معامل الإعاقة مع المركبات القياسية التالية ؛ حمض الزبادي أسيتات الهكسان بنسبة 1:1 وتم فصل المركبات بالطريقة التدريجية.

تم تحديد المركبات الموجودة في الأجزاء 2 و 3 و 4 و 5 و 6 و 7 بمقارنة قيم معامل الإعاقة مع المركبات القياسية التالية :

Bc_1 : Scopoletin

B_K : Kaempferol

B_Q :Quercetin

B_{QG} : Quercetin-3-O-β-galactoside

B_R: Rutin

AL_1: Luteolin-7-glucoside

AL_2: Chlorogenic acid

تم تحليل المستخلص الزيتي الأساسي لنبات *Bunium* بواسطة GC و GC/MS وتم تحديد 44 مركب في المستخلص الزيتي الأساسي لنبات *Bunium* حيث كانت المركبات الرئيسية هي المركبات الهيدروكربونية والتي شكلت 85.2% من المستخلص الزيتي الأساسي لنبات *Bunium* حيث كانت المركبات الرئيسية هي Nonacosane بنسبة 31.0% و Carohellene oxide بنسبة 14.7%.

تم عزل المركب الأول كمسحوق أبيض متبلور (0.1 جم) من الجزء الكلوروفورمي بعد فصله على عمود السيليكا جل باستخدام نظام الإيلوشن [CH_2Cl_2 : MeOH] ≡ [1:1] ، وتم تنقية المركب بالترشيح على عمود السيفادكس LH-20 باستخدام الميثانول كمذيب. وقد تم تعريف المركب على أنه *B.incrassatum* إيزوفلافون جليكوسيدي بناءً على نتائج التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية والأشعة تحت الحمراء والرنين النووي المغناطيسي للبروتون والكربون-13 وطيف الكتلة؛ وكذلك بمقارنة البيانات الطيفية مع البيانات المنشورة في الأدبيات.

تم تقدير المحتوى الكلي للفينولات والفلافونويدات في المستخلص الميثانولي المائي للأوراق باستخدام كاشف **Folin-Ciocateau** وكلوريد الألومنيوم **$AlCl_3$** على التوالي؛ حيث تم التعبير عن المحتوى الكلي للفينولات في المستخلص الميثانولي المائي للأوراق على أنه (194.11 ± 1.2916) ملليجرام مكافئ حمض الجاليك/جرام مستخلص ميثانولي مائي للأوراق، بينما تم التعبير عن المحتوى الكلي للفلافونويدات على أنه (39.38 ± 0.1517) ملليجرام مكافئ كيرسيتين/جرام مستخلص ميثانولي مائي للأوراق:

- تم تقدير النشاط المضاد للأكسدة لكل من المستخلص الميثانولي المائي للأوراق، وجزء البيوتانول-β-مشبع، وجزء الكلوروفورم-β-مشبع، وجزء الإيثيل أسيتات-β-مشبع؛ حيث أظهر المستخلص الميثانولي المائي للأوراق أعلى نشاط مضاد للأكسدة (73.85%) يليه جزء البيوتانول-β-مشبع (63.27%) على التوالي.
- تم تقدير النشاط المضاد للأكسدة للمركبات المعزولة من الجزء الكلوروفورمي باستخدام DPPH وتم مقارنة النتائج مع مضاد الأكسدة القياسي.

تم عزل المركبات المعزولة لأول مرة من هذا النبات.

تشير النتائج المتحصل عليها إلى أن المستخلص الميثانولي المائي للأوراق يحتوي على نشاط مضاد للأكسدة مرتفع، وبالتالي يمكن استخدامه كمصدر طبيعي للمركبات الفينولية والفلافونويدية.

المراجع

References :

[1] د. غسان حجاوي (2009) علم النبات الزراعي و النباتات الطبية، دار الفكر للنشر، عمان الأردن.

[2] د. عبد الباسط محمد السيد (2004) الموسوعة الأم للعلاج بالنباتات الطبية، دار ألفا للنشر القاهرة مصر.

[3] د. صبحي شحادة (2002) موسوعة النباتات الشافية والعلاجية، دار الكندي للنشر، اربد الأردن.

[4] أ. ماهر حسين محمد (2007) الطب البديل دار الفاعلية للطباعة والنشر الإسكندرية، مصر.

[5] أ.د. محمد محمود عبد القادر (1997) النباتات الطبية، مطابع ... .

[6] Hostettmann,K (1997) Tout savoir sur le pouvoir des plantes , eds Favre SA, Lausanne, Suisse.

[7] Gaussen, H., Leory, J.F., Ozenda,P(1982) Précis de Botanique, Végéteaux Superieures (2éme édition), eds Masson, Paris, New York.

[8] Quezel, P., Santa, S (1963) Nouvelles flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales, eds du Centre National de la Recherche Scientifique, Paris, Tome II.

[9] شكري إبراهيم سعد (1994) النباتات الزهرية نشأتها وتطورها، مطابع دار الفكر العربي، مصر.

[10] أ. جورج. لورانس (1969) تصنيف النباتات الوعائية، مطابع دار الفكر العربي القاهرة، مصر.

[11] د. عادل عزيز الصباغ (2004) التصنيف النباتي، مطابع جامعة دمشق، دمشق، سوريا.

[12] Brunton, J (2009) Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales (4éme édition), eds Lavoisier Technique & documentation. Paris.

[13] Murray, R. D. H., Méndez, J., Brown, S.A (1982) The Natural Coumarins, Occurrence, Chemistry and Biochemistry, eds John Wiley & sons. Bristol. UK.

[14] Pereira, D. M., Valentaõ, P., Pereira, J. A., Andrade, P. B (2009) Phenolics **:** from chemistry to biologie. Molecules, **14**, 2202-2211.

[15] Hajnos, M.W., Sherma, J., Kowalska,T (2008) Thin layer chromatography in phytochemistry, eds Taylor & Francis group. New York. USA.

[16] Wang, P., Su, Z., Yan,W., Deng, G., Li, S (2012) Phytochemical constituents and pharmacological activities of *Erengium* L. (Apiaceae). Pharmaceutical Crops, **3**, 99-120.

[17] Murphy, M. E., Nahar, L., Byres, M., Shoeb, M., Siakalima, M., Rahman, M.M., Gray, I. A., Saker, S. D (2004) Coumarins from the seeds of *Angelica sylvestris* (Apiaceae) and their distribution with the genus Angelica. Biochemical Systematics and Ecologie, **32**, 203-207.

[18] Tesso, H., König, W.A., Kubeczka, K.H., Bartnik, M., Glowniak, H (2005) Secondary methabolites of *Peucedanum tauricum* fruits. Phytochemistry, **66**, 707-713.

[19] Ahmed, A.A., Hegazy, M.E.F., Zellagui, A., Rhouati, S., Mohamed, A.T., Sayed, A.A., Abdella, M.A., Ohta, S., Hirata, T (2007) Ferulsiniac acid, a sesquiterpene

coumarin with rare carbon skeleton from *ferula* species. Phytochemistry, **68**, 680-686.
[20] Curir, P., Galleotti, F., Dolci, M., Barile, E., Lanzotti, V (2007) Pavietin, a coumarin from *Aesculus pavia* with antifungal activity. J. Nat. Pro, **70**, 1668-1671.
[21] Benahmed, M., Akkal, S., Louaar, S., Duddeck, H (2006) A new furanocoumarin glucoside from *Carum montanum* (Apiaceae). Biochemical Systematics and Ecology, **34**, 645-647.
[22] Camarda, L., Di Stefano, V., Lentini, F., Mazzola, P (1996) Coumarins from the fruits of *Magydaris Pastinaceae*. Fitoterapia, **LXVII (3**), 382-385.
[23] Reza Alavi, S. H., Yassa., Shafiee, A., Fouladi, F (2008) A new furanocoumarin from Peucedanum ruthenicum. Pharmaceutical Biology, **46** (6), 371-379.
[24] Shults, E. E., Petrova, T.N., Shakirov, M.M., Chernyak, E.I., Pokrovskiy, M. L., Nekhoroshev, S. A., Tolstikov, G.A (2003) Coumarin compounds from roots of *Peucedanum (Peucedanum morisonii Bess).* Chemistry for sustainable development, **11**, 649-654.
[25] Günaydin, K., Erim, F.B (2002) Determination of Khellin and visnagin in *Ammi Visnaga* fruits by capillary electrophoresis. Journal of Chromatography A, **954**, 291-294.
[26] Ahluwalia,V.K., Boyd, D. R., Jai, A. K., Khanduri, C. H., Sharma, D. N (1988) Furanocoumarin glucosides from the seeds of *Apium Graveolens*. Phytochemistry, **27** (4), 1183-1188.
[27] Niu, X.M., Li, S. H., Wu, L. X., Li., Gao, L.H (2004) Tow new coumarin derivatives from the roots of *Heracleum rapula*. Planta Med, **70**, 578-581.
[28] Abdel-Kader, M. S (2003) New ester and furanocoumarins from the roots of *Pituranthos tortuosus*. J. Brz. Chem. Soc, **14** (1), 48-51.
[29] Basile, A., Sorbo, S., Spadaro, V., Bruno, M., Maggio, A., Faraone, N., N., Rosselli, S (2009) Antimicrobial and antioxidant activities of coumarins from the roots of *Ferulago campestris* (Apiaceae). Molecules, **14**, 939-952.
[30] Hadaček, F., Müller, C., Werner, A., Greger, H., Proksh, P (1994) Journal of Chemical Ecology, **20**(8), 2035-2054.
[31] Muller, M., Byres, M., Jaspars, M., Kumarasamy, Y., Middelton, M., Nahar, L., Shoeb, M., Sarker, S. D (2004) 2D NMR Spectroscopic analyses of archangelicin from the seeds of *Angelica archangelica*. Acta Pharm, **54**, 277-285.
[32] Mohammadi, M., Yousefi, M., Habibi, Z., Shafiee, A (2010) Two new coumarins from the chloroform extract of *Angelica urumiensis* from Iran. Chem. Pharm. Bull, **54** (4), 546-548.

[33] Taniguchi, M., Xiao, Y.Q., Baba, K (2000) Three novel cyclospirobifuranocoumarins, cyclorivulobirins A-C from *Pleurospermum rivulorum*. Chem. Pharm. Bull, **48** (8), 1246-1247.
[34] Malikov, V. M., Saidkhadzhaev, A. I (1998) Coumarins : Plants, structures, properties, chapter II: Physical constants and spectral characterstics of coumarins. Chemistry of Natural Compounds, **34** (4), 517-…….
[35] Thuong, P.T., Hung, T. M., Nogoc, T. M., Ha, D. T., Min, B. S., Kwack, S. J., Kang, T. S., Choi, J. S., Bae, K (2010) Antioxidant activities of coumarins from Korean Medicinal plants and their structure - activity relationships - . Phytotherapy research, **24**, 101-106.
[36] Dewick, P.M (2002) Medcinal Natural Products, A biosynthetic approach (second edition), eds John Willey & sons, England .
[37] Wisneski, H.H (2001) Determination of coumarin in fragrance products by capillary gaz chromatograpghy with electon detection. Journal of AOAC international, **84** (3), 689-692.
[38] Pengelly, A (2004) The constituents of medicinal plants, an introduction to the chemistry and therapeutic of herbal medicine (second edition), eds Allen & Unwin, Australia.
[39] Conforti, F., Marrelli, M., Menichini, F., Bonesi, M., Statti, G., Provenzano, E., Menichini, F., (2009) Natural and synthetic furanocoumarins as treatment for vitiligo and psoriasis. Current Drug Therapy, **4**, 38-58.
[40] Sandberg, F., Corrigan, D (2001) Natural remedies - their origins and uses - , eds Taylor & Francis, New York, USA.
[41] Iranshahi, M., Askari, M., Sahebkar, A., Hadjipavlou-Litina, D (2009) Evaluation of antioxidant, anti-inflammatory and lipoxygenase inhibitory activities of the prenelated coumarin umbelliprenin. DARU, **17** (2), 99-103.
[42] O'Kennedy, R., Lacy, A (2004) Studies on coumarins and coumarin related compounds to determine their therapeutic role in The treatment of cancer. Current Pharmaceutical Design, **10**, 3797-3811.
[43] Razavi, M. S (2011) Plant coumarins as Allelopathic agents. International Journal of Biological Chemistry, **5** (1), 86-90.
[44] Felix D'Mello, J. P (1997) Handbook of plant and fungal toxicants, eds CRC press.inc, New York, USA.
[45] Bhatnager, A., Sharma, P. K., Kumar, N., Dudhe, R (2010) Areview on"Recent advances in coumarin derivatives with their multidisciplinary actions". Der Pharmacia Letter, **2** (4), 297-306.

[46] Tian Liang, X., Shuo Fang, W (2006) Medicinal chemistry of Bioactive natural products, eds John Wiley & Sons, New Jersey, USA.
[47] Harborne, J.B (1988) The flavonoids, advances in research since 1980, eds Chapman and Hall, London, New York.
[48] Geleijnse, J.M., CH Hollman, P (2008) Flavonoids and cardiovascular health**:** Which compounds, what mechanism? The American Journal of Clinical Nutrition, **88**, 12-3.
[49] Ferrazzano, G.F., Amato, I., Ingenito, A., Zarelli, A., Pinto, G., Pollio, A (2011) Plant polyphenols and their anti –cariogenic properties : A review. Molecules, **16**, 1486-1507.
[50] Ferreyra, M.L.F., Rius, S. P., Casati, P(2012) Flavonoids**:** biosynthesis, biological functions and biotechnological applications. Frontiers in Plant science, **3** (222), 1-3.
[51] Markam, K, R (1982) Thechniques of flavonoid identification, eds academic press, London, New York.
[52] Grotewold, E (2006) The science of flavonoids, eds Springer Science & Business Media Inc, New York, USA.
[53] Harborne, J.B (1971) Flavonoid and phenylpropanoid patterns in the Umbellifereae: In the biology and chemistry of the Umbellifereae, eds Academic press, London, UK.
[54] Harborne, J.B (1994) The flavonoids, advances in research since 1986, eds Chapman and Hall, London, New York.
[55] Gross, M (2004) Flavonoids and cardiovascular disease. Pharmaceutical Biology, **42**, 21-35.
[56] Pietta, P.G (2000) Flavonoids as antioxidants. J. Nat. Prod, **63**, 1035-1042.
[57] Boik, J (2001) Natural compounds in cancer therapy-promising nontoxic antitumor agents from plants and other natural sources, eds Silvine Farnell, Minnesota, USA.
[58] Midleton, E. Jr (1984) The flavonoids. Trends Pharmacol Sci, **5** (8), 335-338.
[59] Cseke, L.J., Kirakosyan, A., kaufman, P.B., Warber, S. L., Duke, J. A., Brielmann, H. L (2006) Natural products from plants (second edition), eds Taylor & Francis, New York, USA.
[60] Heldt, H.W., Heldt, F (2005) Plant Biochemistry, eds Biochemistry, eds Biochemistry, eds Elsevier Academic Press, California, USA.
[61] Flamini, G., Pardini, M., Morelli, I (2001) A flavonoid sulphate and other compounds from the roots of *Centaurea bracteata*. Phytochemistry, **58**, 1229-1233.

[62] Harborne, J. B., Williams, C. A (2000) Advances in flavonoid research since 1992. Phytochemistry, **55**, 481-504.
[63] Andersen, Ø. M., Markham, K.R (2006) flavonoids, chemistry, biochemistry and applications, eds Taylor & Francis group, New York, USA.
[64] Rice-Evans, A. C., Packer, L (2003) Flavonoids in health and disease (second edition), eds Marcel Dekker.Inc, New York, USA.
[65] Robbins, J.R (2003) Phenolic Acids in food: An Overview of analytical methodology. J. Agric. Food Chem, **51**, 2866-2887.
[66] Reza Alvi, S.H., Yassa, N., Hajiaghaee, R., Yekta, M.M., Ashtiani, N.R., Ajani,Y., Hadjiajhondi, A (200) Phenolic compounds from *Peucedanum ruthenicum* M. Bieb. Indian Journal of pharmaceutical research, **8**(1), 71-75.
[67] Bahadur, A., Singh, D.P., Singh, P., Singh, J.S., Singh, U.P(19..) Phenolic constituents of *Centella asiatica* and *Andrographis paniculata*. Scolars Research Library, **4**(6), 2424-2426.
[68] Thiem, B., Gos…., O., Kikowska, M., Budzianowski, J (2010) Antimicrobial activity of three Eryngium L. species (Apiaceae). Herba Polinica, **56**(4),52-..
[69] Dai, J., Mumper, R.J (2010) Plant phenolics: Extracion, Analysis and their antioxidant and anticancer properties. Molecules, **15**, 7313-7352.
[70] Lamaeti, A., Dadoc, A., Deffieux, G., Carde, J.P (1994) Biogénèse des monoterpènes, la chaine isoprénique. Bull. Soe. Pharm. Bordeaux, **133**, 79-99.
[71] Hoffman, D (2003) Medical herbalism, The science and practice of herbal medicine, eds Healing Arts press, Rochester, Vermont.
[72] Grayson, D. H (2000) Monoterpenoids. Nat. Prod. Rep, **17**, 385-419.
[73] Abd El-Razek, M. H., Ohta, S., Ahmed, A.A., Hirata, T (2001) Monoterpene coumarins from *Ferula ferulago*. Phytochemistry, **57**, 1201-203.
[74] Holub, M., Buděšinskey, M (1986) Sesquiterpene lactones of the Umbelliferae. Phytochemistry, **25** (9), 2015-2026.
[75] Zidorn, C., Sturm, S., Dawson, J.W., Van klink, J.W., Stuppner, H., Perry, N.B (2002) Chemosystematic investigations of irregular diterpenes in *Anisotome* and related new Zealand Apiaceae. Phytochemistry, **59**, 293-304.
[76] Tundis, R., Bonesi, M., Deguin, B., Loizzo, M.R., Menechini, F., Conforti, F., Tillequin, F., Menichini, F (2009) Cytotoxic activity and inhibitory effect on nitrie oxide production of triterpene saponins from the roots of *Physospermum verticillatim* (Waldst&Kit)(Apiaceae). Bioorganic & medicinal chemistry, **17**, 4542-4547.

[77] Husnu CanBaser, K., Buchbauer, G (2010) Handbook of Essential oils, science, technology and applications, eds Taylor & Francis group, London, New York, USA.
[78] Oroojalian, F., Kasra-Kermanshahi, R., Azizi, M., Bassami, M.R (2010) Phytochemical composition of the essential three Apiaceae species and their antibacterial effects on food-borne pathogens.
[79] Tabanca, N., Douglas, A.W., Bedir, E., Dayen, F.E., Kirimer, N., Can Baser, K.H., Aytac, Z., Khan, I. A., Scheffler, B.E (2005) Patterns of essential oil relationships in *Pimpinella* (Umbelliferae) based on phytogenetic relationships using nuclear and chloroplast sequences. Plant genetic resources, **3** (2), 149-169.
[80] Holmes, H. L., Manske, R. H. F (1950) The Alkaloids, Chemistry and Physiology, volume I, eds academic press inc, New York, USA.
[81] Roberts, F.M., Wink, M (1998) Alkaloids, biochemistry, ecology and medicinal applicatios, eds Roberts and wink .Plenum Press, New York, USA.
[82] Ashutosh, K (2007) Pharmacognosie and pharmacology (second edition), eds New age international (p) limited, New Delhi.
[83] Vetter, J (2004) Poison hemlock (*Conium maculatum* L.). Food and chemical Toxicology, **42**, 1373-1382.
[84] Cseke, L.J., Kirakosyan, H.L (2006) Natural products from plants (second edition), eds Taylor & Francis group, NewYork, USA.
[85] Roman, M., Dobrowolski, J. Cz., Baranska, M., Branski, R (2011) Spectroscopic studies on Bioactive polyacetylenes and other plant componentts in wild *Carro*t root. J. Nat. Prod, **74**, 1757-1763.
[86] Christensen, L. P., Brandt, K (2006) Bioactive polyacetylenes in food plants of the Apiaceae family: Occurrence, bioactivity and analysisi. Journal of pharmaceutical and biomedical Analysisi, **41**, 683-693.
[87] Purup, S., Larsen, E., Christensen, L.P (2009) Differential effects of flacarinol and related aliphatic C_{17}–polyacetylenes on intestinal cell proliferation. J. Agri. Food Chem, **57**, 8290-8296.
[88] Salehi, P., Mohammadi, F., Asghari, B (2008) Seed Essential oil analysis of *Bunium persicum* by hydrodistillation-headspace solvent microextraction. Chemistry of Natural Compounds, **44** (1), 111-113.
[89] Shahsavari, N., Barzegar, M., Sahari, M.A., Naghdibadi, H (2008) Antioxidant activity and chemical characterization of essential oil of *Bunium persicum*. Plant Foods Hum Nutr, **63**, 183-188.

[90] Jassbi, A.R., Mehrdad, M., Soleimani, M., Mirzaeian, M., Sonboli, A (2005) Chemical composition of the essential oils of *Bunium elegans* and *Bunium caroides*, **41** (4), 415-417.
[91] Meshkatalsadat, M. H., Badri, R., Zarei, S (2009) Hydro-distillation extraction of volatile components of cultivated *Bunium luristanicum* Rech.f.from west of Iran. International Journal of pharm Tech Research, **1** (2), 129-131.
[92] Appendino, G., Özen, H.G., Lusso, P., Cisero, M (1991) Asesquiterpene Ketal from *Bunium paucifolium*. Phytochemistry, **30** (10), 3467-3468.
[93] Appendino, G., Özen, H.G., Jakupovic (1994) Prenylated isocoumarins from *Bunium paucifolium*. Phytochemistry, **36** (2), 531-532.
[94] Fang, L., Qi, M., Li., T., Shao, Q., Fu., R (2006) Headspace solvent microextaction-gas chromatography –mass spectrometry for the analysis of volatile compounds from *Foeniculum vulgare* Mill. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, **41**, 791-797.
[95] Özbek, H., Uğras, S., Dülger, H., Bayram, İ., Tuncer, İ., Öztürk, G., Öztürk, A (2003) Hepatoprotective effect of *Foeniculum vulgare* essential oil. Fitoterapia, **74**, 317-319.
[96] Zoubiri, S., Baaliouamer, A., Seba, N., Chamouni, N(2010) Chemical composition and larvicidal activity of Algerian *Foeniculum vulgare* seed essential oil. Arabian Journal of Chemistry, XXX, XXX (article in press).
[97] Zellagui, A., Gherraf, N., Elkhateeb, A., Hegazy, M. E. F., Mohamed, A.T., Touil, A., Shahat, A.A., T. A., Rhouati, S(2011) Chemical constituents from Algerian *Foeniculum vulgare* aerial parts and evaluation of antimicrobial activity. *J. Chil Chem. Soc*, **56**(3), 759-763.
[98] Muckensturm, B., Foechterlen, D., Reduron, J.P., Danton, P., Hldenbrand, M (1997) Phytochemical and Chemotaxonomic Studies of *Foeniculum vulgare*. Biochemical Systematics and Ecology, **25** (4), 353-358.
[99] Harborne, J.B., Saleh, N.A.M (1971) Flavonol glycoside variation in Fennel, *Foeniculum vulgare*. Phytochemistry, **10**, 399-400.
[100] Soliman, F.M., Shehata, A.H., Khaleel, A.E,. Ezzat, S.M (2002).An Acylated Kaempferol Glycoside from Flowers of Foeniculum vulgare and F. Dulce. Molecules, **7**, 245-251.
[101] Parejo, I., Viladomat, F., Bastida, J., Codina, C(2004) Developement and validation of high-performance liquid chromatographic method for the analysis of antioxidative phenolic compounds in *fennel* using a narrow bore reversed phase C18 column. Analytica Chimica Acta, **512**, 271-280.

[102] De Marino, S., Gala,F., Borbone, N., Zollo, F., Vitalini, S., Visioli, F., Iorizzi., M (2007) Phenolic glycosides from *Foeniculum vulgare* fruit and evaluation of antioxidative activity. Phytochemistry, **68**, 1805-1812.

[103] Nassar, M.I., Aboutabl, E.S.A., Makled, Y.A., El-khrisy, E.D.A (2010) Secondary methabolites and pharmacology of *Foeniculum vulgare* Mill. Rev. Latinoamer. Quím, **38** (2), 103-111.

[104] Abdel-kader, M.S (2003) New ester and furarocoumarins from the roots of *Pituranthos tortuosus*. Journal of the Brazilian Chemical Society, **14**(1), 1 – 5.

[105] Ramirez, I., Jimenez, D., Bahsas, A., Jiminez, M (2004) Estudio Fitoquimico y Evaluacion de la Toxicidad de la Resina de Protium Heptaphyllum(AUBL.) MARCH. Rev. Latinoamer. Quím, **32** (2), 56-61.

[106] Wang, D.M., Pu, W.j. , Wang, Y.H., Zhang, Y.J., Wang, S.S (2012) A new isorhamnetin glycoside and other phenolic compounds from *Callianthemum taipaicum* . Molecules, **17**, 4595-4603

[107] Razavi, S.M (2012) Phenolic compouds from the aerial parts of *Prangos ferulaceae*, with antioxidant activity. Eur Asian Journal of BioSiences, **6**, 91-96.

[108] Zain, M.E., Amani, S.A, Razak, A.A., Maitland, D.J., Khamis, N.E., Sakhawy, M.A (2009) Secondary methabolites of Aureobasidium Pullulans isolated from Egyptian soil and their biological activity. Journal of Applied Sciences Research, **5**(10), 1582-1591.

[109] Jacobsen, N.E (2007) NMR spectroscopy explained, Sinplified Theory, Applications and Examples for Organic Chemistry and Structural Biology, eds Jhon Willy & sons, USA.

[110] Won, S.R., Hong, M.J., Kim, Y.C., Li, C.Y., Kim, J.W., Rhee, H.I (2007) Oleic acid : An efficient inhibitor of glucosyltransferase. FEBS Letters, **581**, 4999-5002.

[111] Ascari, J., Takahashi, J.A., Boaventura, M.A.D (2010) Phytochemical and biological investigations of *Caryocar brasiliense* Camb. Boletin Latinoamericano y del Caribe de Plantas Medicinales Aromaticas, **9**(1), 20-28.

[112] Saxena, V.K., Albert, S (2005) β-Sitosterol-3-O- β-D-xylopyranoside from the flowers of *Tridax procumbens* Linn. J.Chem.Sci, **117**(3), 263-266.

[113] Yi, B., Hu, L., Mei, W., Zhou, K., Wang, H., Luo, Y., Wei, X., Dai, H (2010) Antioxidant phenolic compounds of Cassava (Manihot esculenta) from Hainan. Molecules, **16**, 10157-10167.

[114] Lee, C.K., Lee, P.H., Kuo, Y.H(2001) The chemical constituents from the arial of *Cassia fistula* L. Journal of the Chinese Chemical Society, **48**, 1053-1058.
[115] El-Demrdash, A., Dawidar, A.M (2009) Coumarins from *Cynanchum actum*. Revista Lationoamercana De Ingenieria Quimica, **37**, 65-69.
[116] Gorai, D (2013) Bioactive constituents from *Peltophorum pterocarcum*(DC.) flowers. Der Pharma Chemica, **5**(6), 364-368.
[117] Nickavar, B. , Amin, G., Mehregan(2003) Quercetin, a major flavonol aglycon from *Tanacetum balsamita* L. Iranian Journal of Pharmaceutical Research, **2**(4), 249-250.
[118] Guvenalp, Z., Demirezer, L.O(2005) Flavonol glycosides from *Asperula arvensis* L. Turk J Chem, **29**, 163-169.
[119] Fathiazad, F., Delazar., Amiri, R., D.Sarker, S(2005) Extraction of flavonoids and quantification of rutin from waste *Tobacco* Leaves. . Iranian Journal of Pharmaceutical Research, **3**, 222-227.
[120] Chen.H.J., Inbaraj, B.S., Chen, B.H(2012) Determination of phenolic acids and flavonoids in *Taraxacum formosanum* Kitam by liquid chromatography-tandem mass spectrometry coupled with a post-column derivation technique. International Journal of Molecular Sciences, **13**, 260-285.
[121] Kohanski, M.A., Dwyer, D.J., Cllins, J.J(2010) How antibiotics kill bacteria: from targets to networks. Natural Rewiews Microbiology, **8**, 423-434.
[122] NCCLS(National Comitee for clinical Laboratory Standars) (2006) Permormance Standars for Antimicrobial Disk Susceptibility Tests; Approved Standard-Ninth Edition.M2-A9, Wayne, Pennsylvania, USA.
[123] Kiehlbauch, J.A., Hannet, G.E., Salfinger,M., Archinal, W., Monserrat, C., Carlyn, C(2000) Use of the National Committee for Clinical Laboratory Standards Guidelines for Disk Diffusion Susceptibility Testing in N ew York State Laboratories. Journal of Clinical Microbiology, **38**(9), 3341-3348.
[124] El-Agoune , S(2012) thèse de doctorat.
[125] Percival, D.M(1996) Antioxidants .Clinical Nutrition Insights, **1**(96), 1-5.
[126] Buettner, G.R (2009) What are free radicals? Society for free radicals Biologie, USA.
[127] Atta-ur-Rhahman (2000) Bioactive Natural Products(Parts C), eds Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.
[128] Mahantesh, S.P., Gangawane, A.K,. Patil, C.S(2012) Free radicals, Antioxidants, Diseases and Phytomedcines in Human Health: Future perspects. World Research of Medcinal & Aromatic Plants, **1**(1), 06-10.

[129] Bartosz, G., Tirzitis, G(2010) Determination of antiradical and antioxidant activity: basic principles and new insights. Acta Biochimica Polonica, **57**(1), 139-142.

[130] Stankovic, M.S (2011) Total phenolic content, flavonoid concentration and antioxidant activity *of Marrubium pergrinum* L. extracts. Kragujevac J.Sci, **33**, 63-72.

[131] Kartal, N., Munvver, S., Tepe,B., Daferera, D., Polissiou, M., Sokmen,A (2007) Investigation of the antioxidant properties of *Ferula orientalis* L. using a suitable extraction procedure. Food Chemistry, **100**, 584-589.

[132] Muller, L., Boehm,V(2011) Antioxidant Activity of β-Carotene Compounds in Different in *Vitro* Assays. Molecules, **16**, 1055-1069.

[133] Molyneux, P(2003) The use of the stable free radical diphenylpicrylhydrazyl(DPPH) for estimating antioxidant activity. Songklanakarin J.Sci.Technol, **26**(2),211-219.

[134] Benmerache, A., Berrehal, D., Kabouche,A., Semra, Z.,Thomas,O., Touzani,R., Kabouche.Z (2013) Antioxidant, antibacterial activities and flavonoids of *Convolvulus fatmensis* G.Kunze .Der Pharmacia Lettre, **5**(1), 371-375.

[135] Bousetla,A., Zellagui,A., Derouiche, K., Rhouati, S(2011) Chemical constituents of the roots of Algerian *Bunium incrassatum* and evaluation of its antimicrobial activity. Arabian Journal of Chemistry ,**XXX** ,xxx-xxx.

[136] Bousetla,A., Konuklugil, B., Bouacida, S., Zellagui,A., Rhouati, S., Akkal, A (2013) Phytochemical study of Algerian *Foeniculum vulgare* Mill (Apiaceae).Der Pharmacia Lettre, **5**(5), 305-307.

ملخص

أصبح اهتمام الأطباء والباحثين في مجال الطب البديل بالنباتات الطبية في تزايد مستمر نظراً لما تحتويه من مركبات كيميائية ذات فعالية بيولوجية عالية.

تم عزل مركب Graveolone من المستخلص الكحولي لجذور نبات *Bunium incrassatum* Boiss الذي ينتمي إلى العائلة الخيمية Apiaceae والمعروف محلياً بالكمون البري، وذلك بالاعتماد على تقنيات الفصل الكروماتوغرافي. كما تم عزل مركب Graveolone من المستخلص الكحولي لجذور نبات *Foeniculum Vulgare* Mill المعروف محلياً بالشمر والذي ينتمي إلى العائلة الخيمية Apiaceae.

تم تحديد بنية المركبات المعزولة بالاعتماد على الطرق الطيفية المختلفة من أشعة تحت الحمراء وأشعة فوق البنفسجية والرنين النووي المغناطيسي بالإضافة إلى مطيافية الكتلة GC/MS.

تم تحديد المحتوى الفينولي الكلي للمستخلص الكحولي لجذور نبات *Bunium incrassatum* Boiss (الكمون البري) بطريقة Folin- Ciocalteau وبطريقة $AlCl_3$، كما تم تحديد المحتوى الفلافونويدي الكلي للمستخلص نفسه بطريقة الهطال الضوئي.

أظهرت دراسة الفعالية الحيوية للمستخلص الكحولي لجذور نبات *Bunium incrassatum* Boiss (الكمون البري) على عدة أنواع من الجراثيم (Gram +) و(Gram -) بالإضافة إلى فعالية مضادة للأكسدة بطريقة β-Carotene و DPPH.

الكلمات المفتاحية:

Bunium , *Foeniculum*, *Graveolone*, GC/MS, فعالية حيوية

Résumé

Dans cette étude notre intérêt est porté sur les métabolites secondaires et l'activité biologique de deux plantes Algérienne appartenant à la famille Apiaceae. On a pu isolé et identifié dix huit produits. Les produits isolés de la partie aérienne de l'espèce ***Bunium incrassatum*** **Boiss** sont nouveaux dans le genre et l'espèce ; *Graveolone* est une coumarine isolée pour la première fois dans le genre ***Foeniculum*** et l'espèce ***Foeniculum Vulgave*** **Mill**.

L'analyse GC/MS de l'huile essentielle de l'espèce ***Bunium*** a permis d'identifier (44) composés dont : Caryophellene oxide 31% et Nonacosane 44.7% sont majoritaires.

Les dosages quantitatifs spectrométriques des polyphénols totaux par la méthode de Folin-Ciocalteau et ceux des flavonoides établis par la méthode $AlCl_3$ ont révélé la richesse desextraits acétate et butanol par les flavonoides et les acides phénoliques par rapport aux extraits méthanolique et chloroformique de l'espèce ***Bunium.***

Les extraits de cette dernière espèce ont montré une activité antibactérienne considérable vis – à – vis des souches ATCC et cliniques (Gram + et Gram -) et aussi une bonne activité antioxydant en utilisant la méthode de β-Caroténe et DPPH.

Mots clés : ***Bunium, Foeniculum****, Graveolone,* GC/MS, Activité biologique.

Abstract

In this study we have focused our interst on the secondary methabolites of two Algerian Apiacous plants in order to determinate the biological activity's extracts of each of them.

We have isolated and identified eighteen compounds. The compounds isolated from the aerial parts of ***Bunium incrassatum*** **Boiss** were identified for the first time in this genus and in this specie; Graveolone is a coumarin identified for the first time in the genus ***Foeniculum*** and in the specie ***Foeniculum Vulgare*** **Mill.**

(44) Compounds have been identified in the Hydrodistilled essential oil of ***Bunium*** specie, by the use of GC and GC/MS analyse, with Caryophellene oxide (31.0%) and Nonacosane (44,7%) as main major compounds.

The quantitative analysis of extracts by spectrophotometric methods with total polyphenols by the Folin Ciocalteu method and total flavonoids by the method of $AlCl_3$ revealed the richness of acetate and butanol extracts in polyphenols and in flavonoids compared to the other extracts (MeOH and $CHCl_3$).

The ***Bunium*** extracts showed a significant antibactial activity against ATCC and Clinical bacteria (Gram + and Gram -) and also exhibited a good antioxidant activity by the use of DPPH and β – carotene.

Key words: ***Bunium****, ,* ***Foeniculum****, Graveolone,* GC/MS, biological Activitie.