

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
جامعة قسنطينة

كلية العلوم
معهد الكيمياء

رقم السلسلة :
رقم الترتيب :

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماجستير في الكيمياء العضوية

فرع كيمياء النبات

عنوان البحث

دراسة منتوجات الأيض الثانوي للنباتين

Ammoides pusilla و *Ænanthe globulosa* L

(Apiaceae)

تحت إشراف الأستاذ :
مجروبي كمال

تقديم :
عزوزي سليمة

لجنة المناقشة

رئيسا

جامعة قسنطينة

أستاذ محاضر

السيد : رواق جميل

مقرا

جامعة قسنطينة

أستاذ محاضر

السيد : مجروبي كمال

ممتحنا

جامعة قسنطينة

أستاذ محاضر

السيد : عكال صالح

ممتحنا

جامعة أم البواقي

أستاذ محاضر

السيد : بوثمة حسان

السنة 2004

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

الإهداء

أهدي هذا العمل :

إلى روح والدي، رحمه الله.

إلى أغلى و أطيب و أحن إنسان في العالم، إلى أمي الغالية.

إلى زوجي ، حفظه الله.

إلى إخوتي و أخواتي، و كل أفراد عائلتي الكريمة.

إلى الصديقات : أمينة، وفاء، نعيمة .

تشكرات

الحمد و الشكر لله تعالى الذي وفقني و أعانني على إنجاز هذه المذكرة ، التي أرجو أن تلقى لديكم حسن القبول.

أما بعد :

أتقدم بجزيل الشكر و التقدير و الإمتنان إلى الأستاذ المشرف السيد كمال مجروبي على ما بدله من مساعدات و توجيهات أثناء القيام بهذا البحث.

كما أوجه شكري إلى الأستاذ السيد رواق جميل على قبوله رئاسة لجنة المناقشة.

و أوجه خالص شكري إلى الأستاذ السيد صالح عكال على قبوله المشاركة في لجنة المناقشة ، و على النصائح و المساعدات التي لم يبخل بها علي.

كما أوجه الشكر الخالص إلى الأستاذ السيد حسان بوشمة على قبوله المشاركة في لجنة المناقشة.

و أوجه شكري إلى الأستاذ السيد جري لخضر الذي كان بمثابة الأخ ، على النصائح و المساعدات التي لم يبخل بها علي.

و أتوجه بالشكر الخالص إلى كل من ساعدني و شجعني من قريب أو بعيد ، و أخص بالذكر : سهيلة، أحلام، نجوى، آسيا، منى، حسينة، عبد المالك، عبد الرؤوف، حنان، لمياء، ابتسام و إلى جميع الزملاء و الزميلات.

كما أتقدم بجزيل الشكر إلى الأستاذة كعبوش زهية على المساعدات التي قدمتها لي خلال إنجاز هذا العمل.

و أوجه شكري الخالص إلى الأستاذ بوشامة قمر الزمان على تقديمه لنا المساعدة من أجل تحديد نوع المستبدلات الغير عضوية .

أجري هذا البحث في إطار مشروع CMEP n°3 MDU599 بين مخبرنا و مخبر الأستاذة E.Seguin) (Laboratoire de pharmacognosie, UFR de medecine et pharmacie, Rouen, France .

الفهرس

1.....	المقدمة
	المراجع
	الفصل الأول:
3.....	I-مدخل
3.....	I-1- المركبات الفلافونيدية
14.....	I-2- المركبات السييسكويتريبنية الاكتونية
17.....	I-3- الكومارينات
17.....	I-4- المركبات الأستيلينية
18.....	I-5- الزيوت العطرية
19.....	I-6- المركبات التربينية
20.....	I-7- المركبات السييسكويتريبنية
	المراجع
	الفصل الثاني:
25.....	II-1- الإصطناع الحيوي للفلافونيدات
28.....	II-2- الدراسة البنيوية للفلافونيدات
28.....	II-2-1- اللون الإستشعاعي
28.....	II-2-2- ثابت الإنحباس R_f
29.....	II-2-3- مطيافية الأشعة فوق البنفسجية UV
30.....	II-2-3-1- المركبات الفلافونيدية السولفاتية
31.....	II-2-4- مطيافية الكتلة
32.....	II-2-5- مطيافية الرنين النووي المغناطيسي RMN
32.....	II-3- الفعالية البيولوجية للفلافونيدات
	المراجع
	الفصل الثالث:
38.....	III-1- الدراسة الكيميائية للنبتة <i>Enanthe globulosa</i> L

38.....	III-1-1- المادة النباتية
38.....	III-2-1- وصف النوع <i>globulosa</i> L
38.....	III-3-1- التصنيف النظامي للنبتة <i>Enanthe globulosa</i> L
40.....	III-4-1- الإستخلاص
42.....	III-5-1- الفصل الكروماتوغرافي
44.....	III-2- الدراسة الكيميائية للنبتة <i>Ammoides pusilla</i>
44.....	III-1-2- المادة النباتية
44.....	III-2-2- وصف النوع <i>pusilla</i>
44.....	III-3-2- أهمية النبتة <i>A.pusilla</i>
45.....	III-4-2- التصنيف النظامي للنبتة <i>Ammoides pusilla</i>
47.....	III-5-2- الإستخلاص
49.....	III-6-2- الفصل الكروماتوغرافي

المراجع

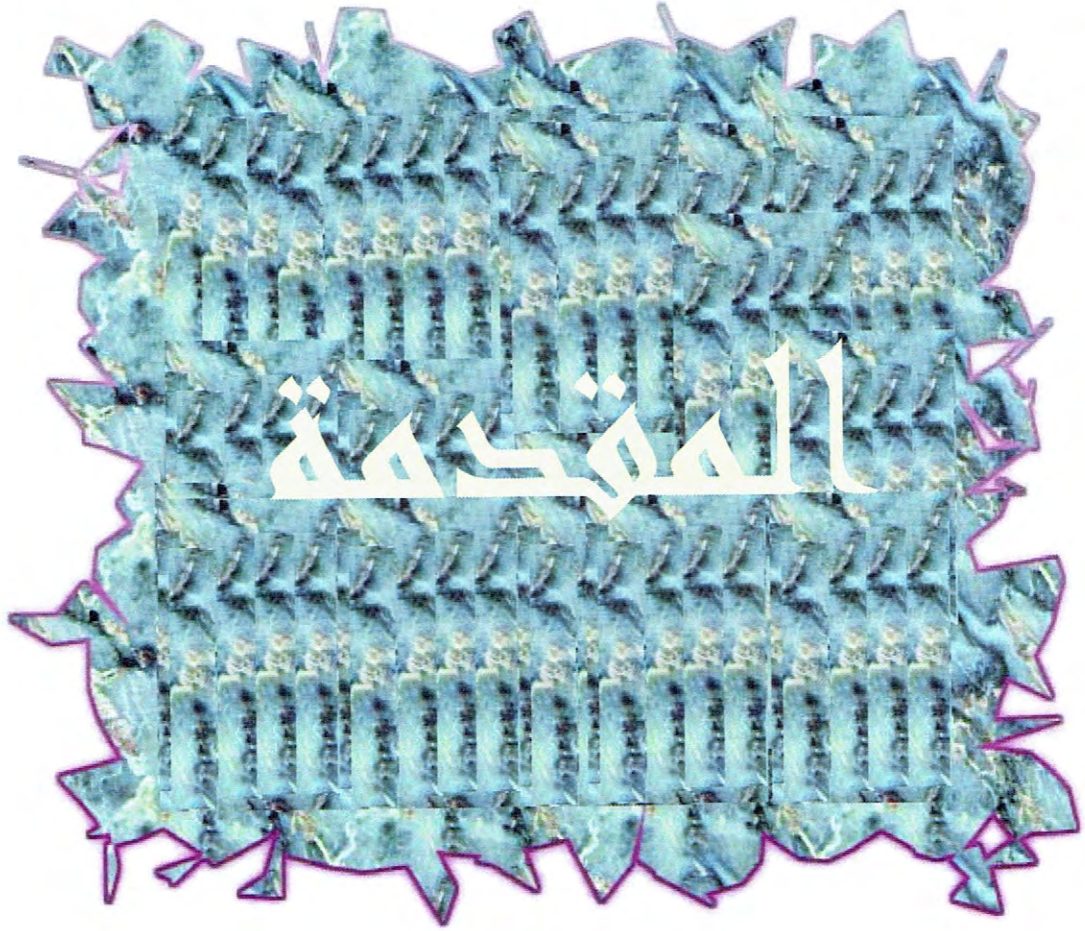
الفصل الرابع:

52.....	IV-1- التحليل النيوي للمركب Am
52.....	IV-1-1- مطيافية الرنين النووي المغناطيسي للبروتون
55.....	IV-2-1- السلوك الكروماتوغرافي للمركب Am
55.....	IV-3-1- مطيافية الأشعة فوق البنفسجية- المرئية
59.....	IV-4-1- مطيافية الكتلة
61.....	IV-2- التحليل النيوي للمركب G
61.....	IV-1-2- مطيافية الرنين النووي المغناطيسي للبروتون
64.....	IV-2-2- السلوك الكروماتوغرافي للمركب G
64.....	IV-3-2- مطيافية الأشعة فوق البنفسجية- المرئية

المراجع

الفصل الخامس:

70.....	V-1- الفعالية البيولوجية
72.....	الخاتمة



الطبعة:

أصدرت المطبعة:

مركزية في:

الرياض في:

الطبعة:

العدد:

العدد:

العدد:

العدد:

العدد:

العدد:

العدد:

العدد:

العدد:

العدد:

العدد:

العدد:

العدد:

العدد:

العدد:

المقدمة :

تعتبر العائلة الخيمية (Apiacée) من أرقى العائلات ، لإحتوائها على 125 جنس و 3000 نوع و هي موزعة في شتى أنحاء العالم ، خاصة نصف الكرة الشمالي [1-2] . ففي فرنسا وحدها يوجد 200 نوع ، و يوجد في الجزائر 55 جنس و 130 نوع حسب الفلورا الجزائرية [3] . كما أنها تتميز بتجانسها، و من خصائص هذه العائلة شكل أزهارها الخيمي (Ombelle) و منه إشتقت تسميتها القديمة Ombellifère و التي لا تزال مستعملة إلى حد الآن [2] .

لقد تم تصنيف هذه العائلة الكبيرة إلى ثلاث عائلات تحتية : Hydrocotyloïdeae ، Saniculoïdeae ، Apioïdeae .

كما أن للخيميات أدوار عديدة ، فلها دور غذائي (كالجزر ، الكرفس) ، وطبي (مثل الخجلة (*Ammi visnaga*) فهي تستعمل كمضاد للتشنج (antispasmodique) و كذلك antiseptique urinaire ، وهي أيضا تعتبر من التوابل كالبدونس (persil). كما أن هذه العائلة تعد من النباتات السامة مثل الشوكران (Ciguë) .

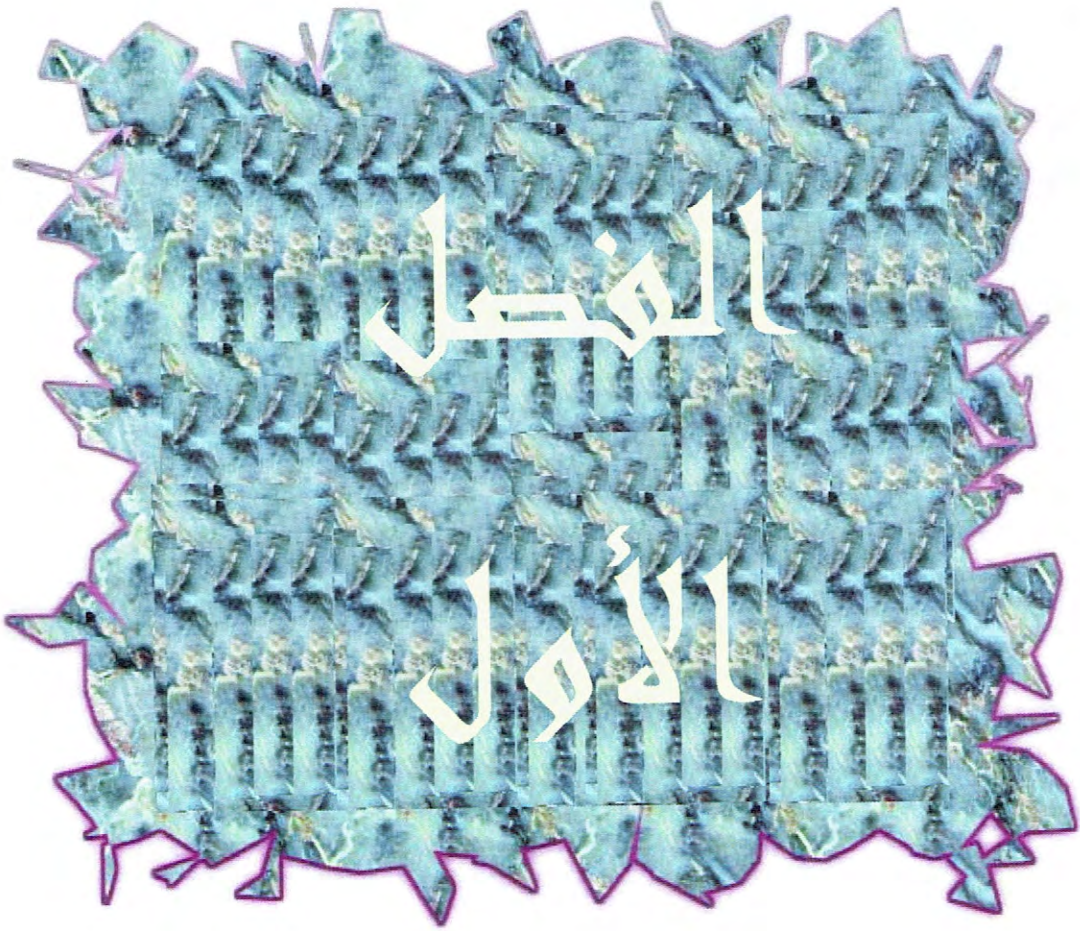
تم إختيارنا لهذه العائلة الكبيرة نظرا لغناها بمركبات الأيض الثانوي ، ومنها : الفلافونويدات [4] ، الزيوت العطرية [5] ، السيسكويتربينات اللاكتونية [6-15] ، التربينات [13] . و الهدف من عملنا هذا يتركز حول :

- الدراسة البيولوجرافية لأهم المواد الكيميائية التي تنتمي إلى هذه العائلة ، خاصة الفلافونويدات نظرا لإنتشارها الكبير في أرقى العائلات النباتية .

- إستخلاص ، دراسة و تحديد الصيغة البنوية لبعض المركبات الكيميائية الموجودة في النباتين : *Ammoides pusilla* و *Enanthe globulosa* L. (و تسمى كذلك *Ammoides verticillata*) .

المراجع

- [1] S,Choukri Ibrahim; 1994; the flower plants; p.578;(édition en arabe).
- [2] J,Bruneton; 1996; Plante toxiques, Veégétaux dangereux pour l'homme et les animaux; Lavoisier TEC and DOC; London,New york,Paris.
- [3] S,Santa; 1963; P,Quezel; Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales; Tome II.
- [4] P.M.Dewick; 2003; Medicinal Natural Products; A Biosynthetic approach 2nd Edition .
- [5] H,Laouer; M.M,Zerroug; F,Sahli; A.N,Chaker; G,Valentini; G,Ferretti; M,Grande and J,Anaya; 2003; J.Essent.Oil Res; 15; 135.
- [6] M,Holub and M, Buděšinský; 1986; Phytochemistry; vol.25; n.9; 2015-2026.
- [7] S.B,Christensen; E.Norup; U.Rasmussen J.Øgaard Madsen; 1984; Phytochemistry; vol.23; N.8; 1659-1663.
- [8] G,Appendino; M.G,Valle; R,Caniato and E.M,Cappelletti; 1986; Phytochemistry; vol.25; N.7; 1747-1749.
- [9] M,Miski and T.J,Mabry; 1986; Phytochemistry; vol.25; N.7; 1673-1675.
- [10] U,Wagner smitt; C,Cornett; A,Andersen; S,BrØgger Christensen; 1990; Journal of Natural Products; vol.53; N.6; 1479-1484.
- [11] G,Appendino; G,Cravotto and G.M,Nano; 1993; Phytochemistry; vol.33; N.4; 883-886.
- [12] C,Cornett; A,Andersen; U,Wagner smitt and S,BrØgger Christensen; 1993; Journal of Natural Products; vol.56; N.3; 411-115.
- [13] A.F,Barrero; M, Mar Herrador and P,Arteaga; 1994; Phytochemistry; vol.37; N.5; 1351-1358.
- [14] Ali A. El-Gamal; 2001; Phytochemistry; 57; 1197-1200.
- [15] A.A,Ahmed; M.H,Abdel-Razek; M.I,Nassar; S,Izumi; S,Ohta; T,Hirata; 2001; Phytochemistry; 57; 513-515.



الفصل

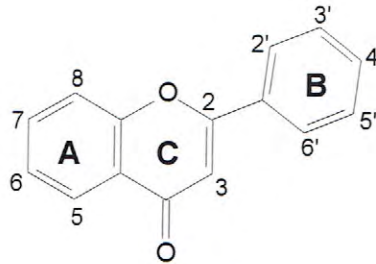
الأول

I- مدخل:

تعد العائلة الخيمية من العائلات الراقية ، و هي غنية بالمركبات الكيميائية الناتجة عن عملية الأيض الثانوي مما يكسبها فعالية بيولوجية كبيرة ، و من أهم هذه المركبات: الفلافونيدات [1] ، السيسكويتريبينات اللاكتونية [2] ، الكومارينات [3] ، الأستييلينات [1] ، الزيوت العطرية [4] ، التربينات [5] و السيسكويتريبينات [6].

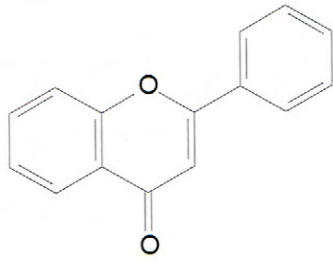
I-1- المركبات الفلافونيدية:

تعتبر الفلافونيدات من أهم المجموعات الفينولية ، حيث أنها تمثل القسم الأكبر من نواتج الأيض الثانوي للنبات ، فهي تتواجد في أرقى العائلات النباتية (Fabacées,Apiacées,Composées) ، و لقد تم التعرف على أزيد من 4647 صيغة فلافونيدية في الوقت الحاضر [7] .
تحتوي الفلافونيدات على 15 ذرة كربون، بنيتها الأساسية بسيطة نسبيا ، تتكون من حلقتين بنزينيتين A و B تجمعهما حلقة غير متجانسة C تحتوي على عنصر الأوكسجين، كما موضح في الشكل-1- .

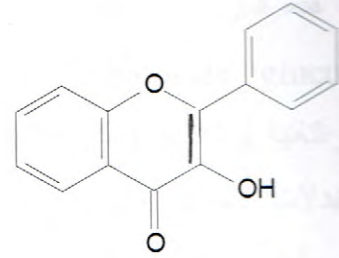


الشكل-1-1-

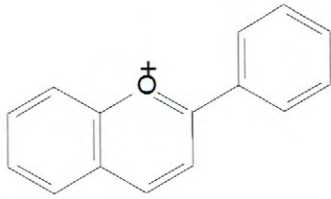
و لقد قمنا بدراسة ببليوغرافية حول المركبات الفلافونيدية المفصولة من الأنواع الخيمية، حيث كان عددها 30 نوع، فصل منها 44 مركب: 36 على شكل جليكوزيد و 8 على شكل أجليكون، هذه المركبات المفصولة موزعة حسب الأصناف التالية: 23 Flavones ، 18 Flavonols ، 2 Flavanones ، 1 Anthocyanidine .



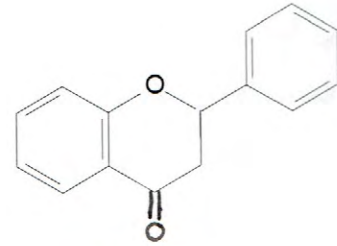
Flavone



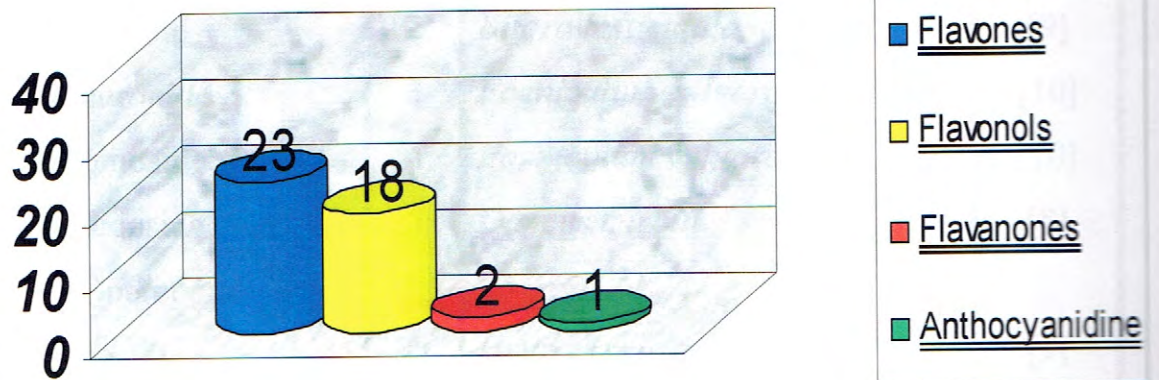
Flavonol



Anthocyanidine



Flavanone



Histogramme I

و حسب هذه الدراسة لاحظنا أن أهم أنواع السكريات المستبدلة هي: rhamnoside، glucoside، arabinoside، galactoside، apioside وهي موجودة على شكل سكريات إما أحادية أو ثنائية أو ثلاثية، وتكون بكثرة في المواقع 3 و 7، وأقل في الموقع 4، وبقلة أكثر في الموقع 5. أما المستبدلات الأخرى (-OH، -OCH₃، -OSO₃H) فلاحظنا:

- بالنسبة للهيدروكسيل، المواقع المستبدلة هي: 4، 3، 5، 7.
- بالنسبة للميثوكسيل، المواقع المستبدلة هي: 4، 3، 7.
- بالنسبة للفوسفات، المواقع المستبدلة هي: 3، 4.

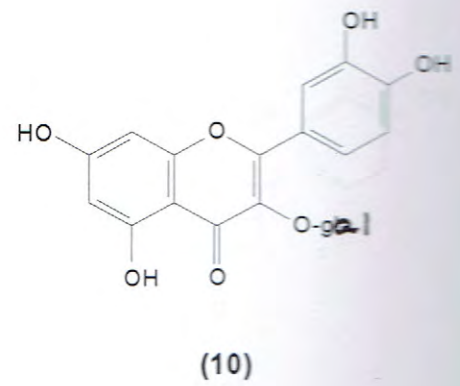
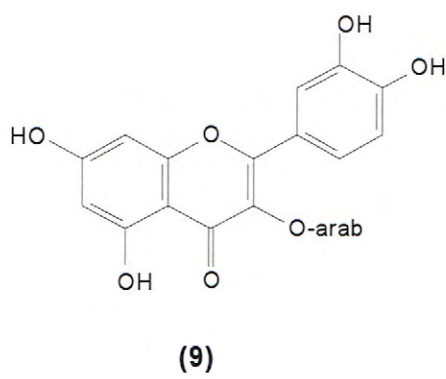
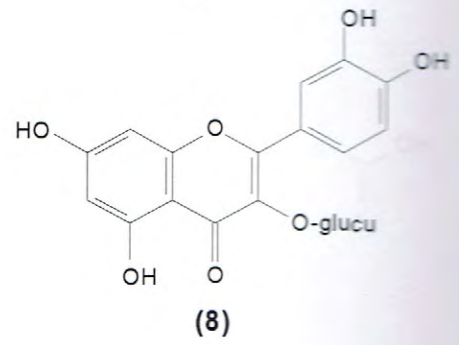
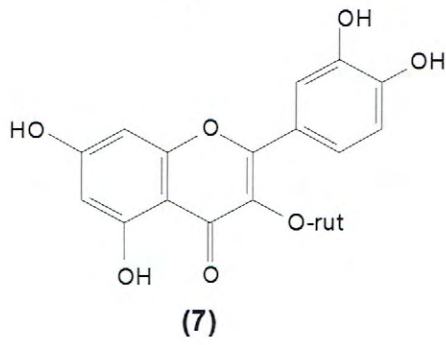
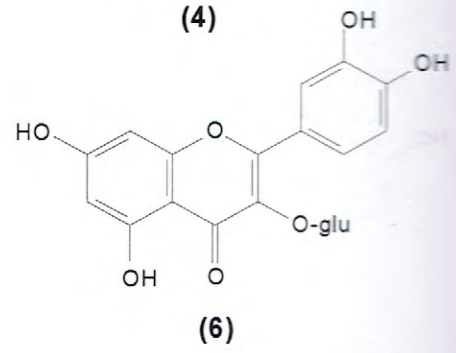
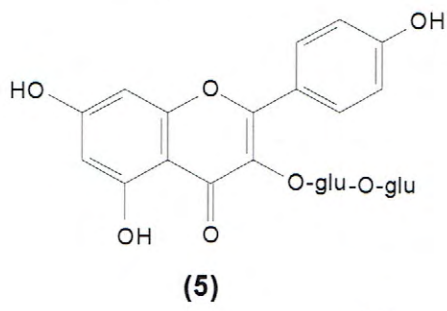
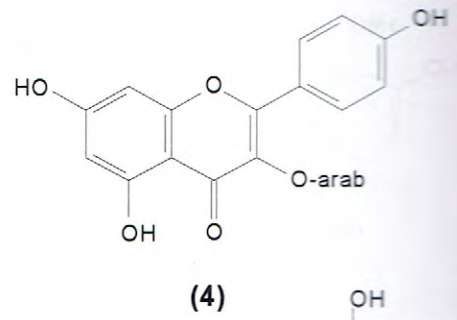
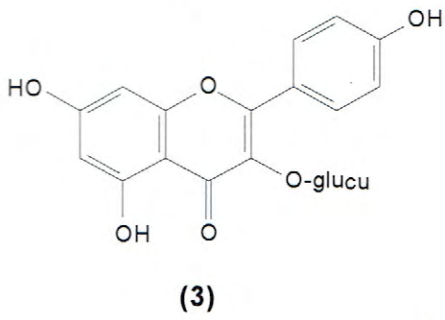
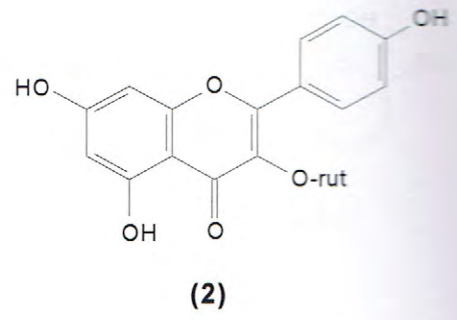
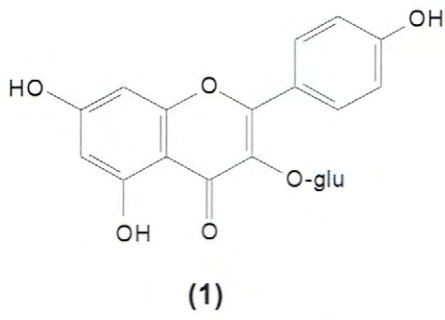
و نجد في الجدول -1 و -2 المركبات الفلافونيدية الجليكوزيدية و الأجليكونية التي تم عزلها من هذه الأنواع الخيمية (Apiacées).

الجدول-1:- الفلافونيدات الجليكوزيدية المعزولة من الخيمات

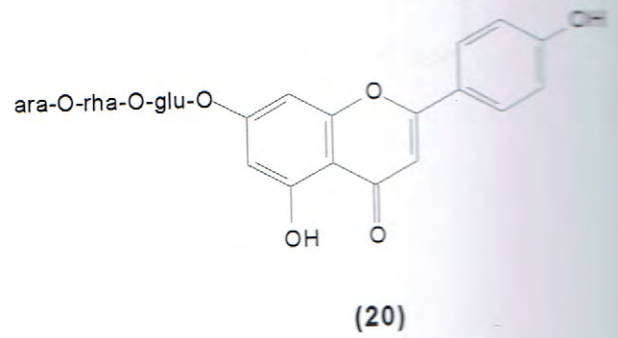
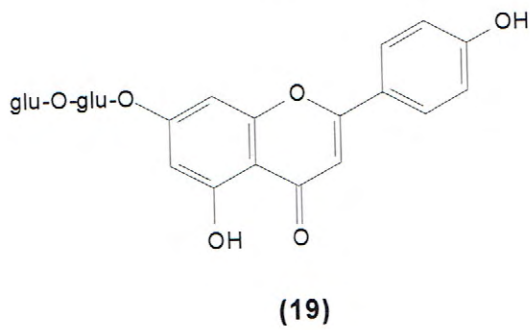
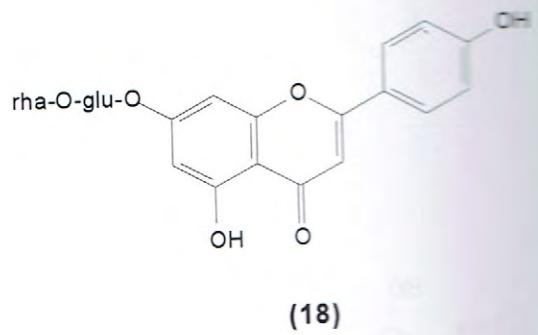
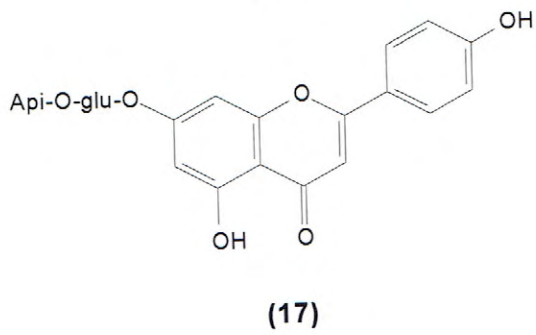
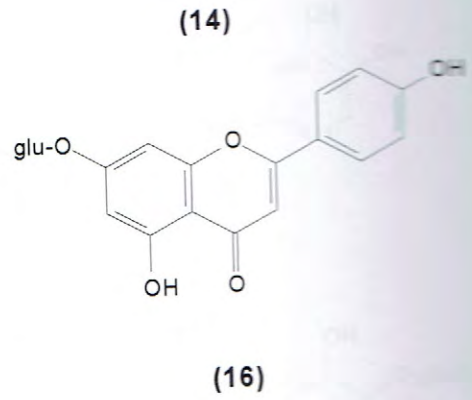
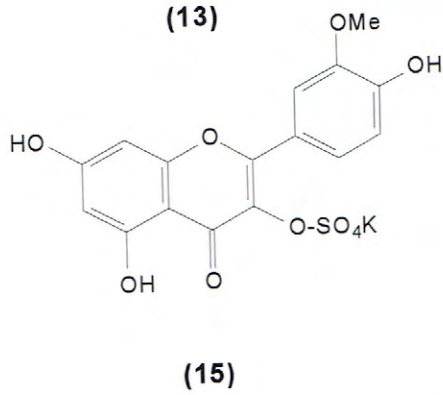
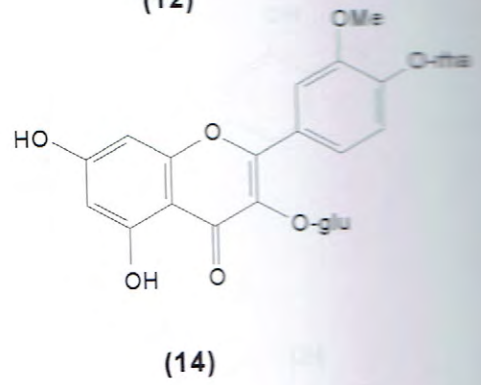
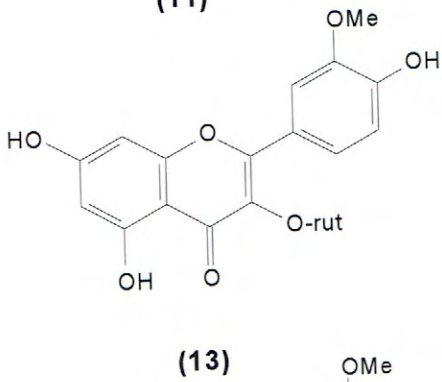
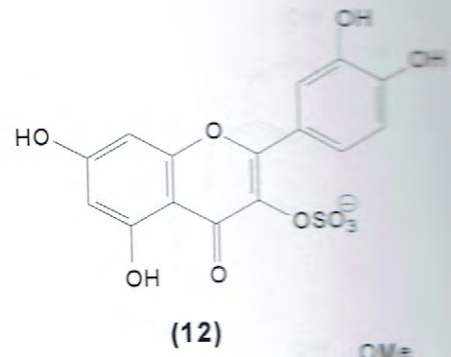
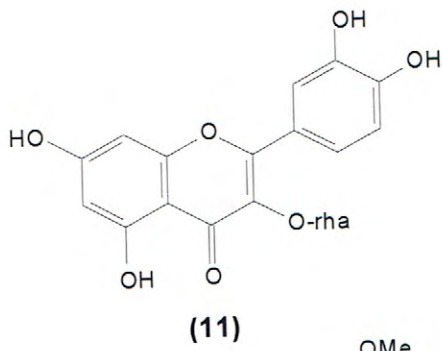
المراجع	النوع	البنية	الفلافونيد
			• Kaempférol
[8]	<i>Daucus carota</i>	1	3-Glucoside
[9]	<i>Bifora testiculata</i>	2	3-Rutinoside
[10]	<i>Foeniculum vulgare</i>	3	3-Glucuronide
[10]	<i>Foeniculum vulgare</i>	4	3-Arabinoside
[8]	<i>Daucus carota</i>	5	3-Diglucoside
			• Quercétine
[9]	<i>Hydrocotyle spp.</i>	6	3-Glucoside
[10]	<i>Buplenrum falcatum</i>	7	3-Rutinoside
[10,11]	<i>Foeniculum vulgare</i>	8	3-Glucuronide
[10,11]	<i>Foeniculum vulgare</i>	9	3-Arabinoside
[1]	<i>Orlaya kochu</i>	10	3-Galactoside
[9]	<i>Pimpinella procumbens</i>	11	3-Rhamnoside
[12]	<i>Oenanthe crocata</i>	12	3-Sulphate

• Isorhamnetine			
3-Rutinoside	13	<i>Bupleurum multinerve</i>	[13]
3-Glucoside -4'- rhamnoside	14	<i>Pastinaca sativa</i>	[14]
3-Potassium hydrogen sulphate	15	<i>Oenanthe stolonifera</i>	[15]
• Apigénine			
7-Glucoside	16	<i>Pencedanum villosum</i>	[9]
7-Apiosylglucoside	17	<i>Apium graveolen</i>	[1]
7-Rhamnosylglucoside	18	<i>Torilis</i> spp.	[16]
7-Diglucoside	19	<i>Pseudorlaya pumila</i>	[16]
7-Arabinsylrhamnosyl- glucoside	20	<i>Pseudorlaya pumila</i>	[16]
7-Glucosylglucuronide	21	<i>Orlaya daucorlaya</i>	[16]
• Lutéoline			
7-Gglucoside	22	<i>Daucus carota</i>	[9]
7-Apiosylglucoside	23	<i>Petroselinum crispum</i>	[17]
7-Rhamnosylglucoside	24	<i>Torilis</i> spp.	[16,18]
7-Diglucoside	25	<i>Torilis nodosa</i>	[16,18]
7-Triglucoside	26	<i>T. leptophylla</i>	[16,18]
4'-Glucoside	27	<i>Turgenia latifolia</i>	[16,18]
4'-Diglucoside	28	<i>Turgenia latifolia</i>	[16,18]
5-Glucoside	29	<i>Chaetosciadium, Dancus, Torilis</i>	[19]
4'-Sulphate	30	<i>Daucus carota</i>	[12]
• Chrysoeriol			
7-Glucoside	31	<i>Pseudorlaya pumila</i>	[16]
7-Diglucoside	32	<i>Pseudorlaya pumila</i>	[16]

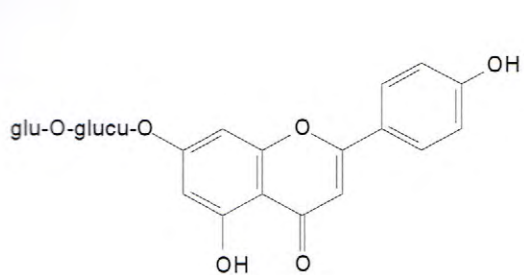
7-Apiosylglucoside	33	<i>Apium graveolens</i>	[20]
• Diosmetine			
7-Rutinoside	34	<i>Trinia glanca</i>	[21]
• Rhamnetine			
3-Sulphate	35	<i>Ammi visnaga</i>	[12]
• Rhamnocitrine			
3-Sulphate	36	<i>Ammi visnaga</i>	[12]



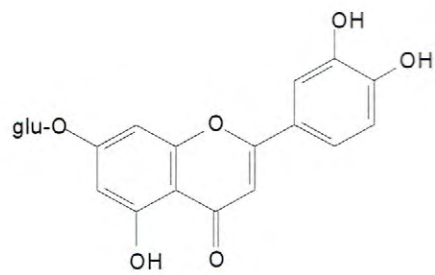
الشكل -2-



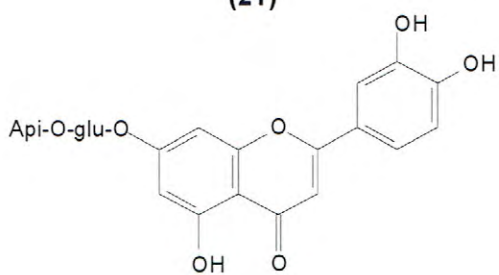
الشكل -2- (تابع)



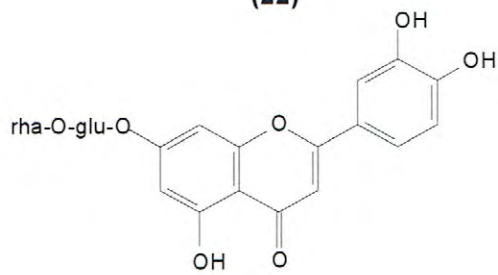
(21)



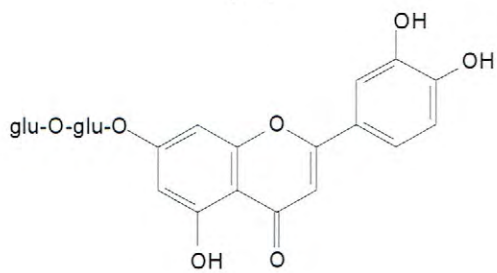
(22)



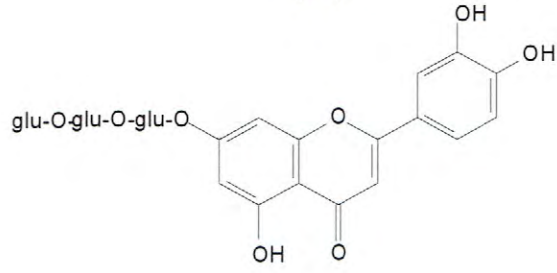
(23)



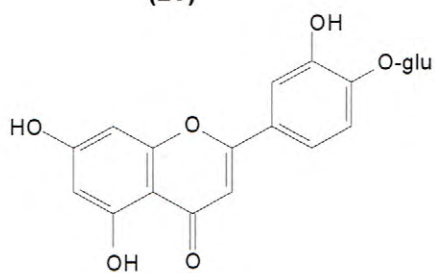
(24)



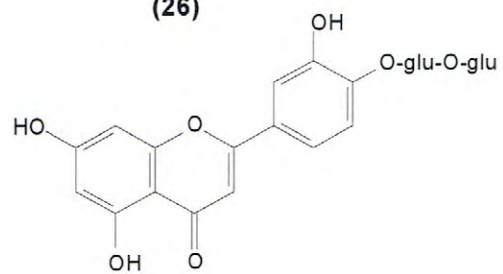
(25)



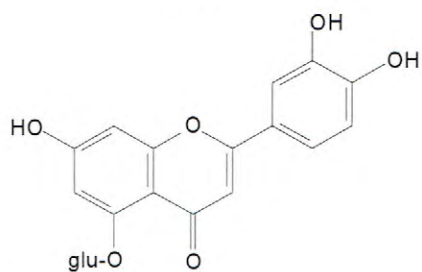
(26)



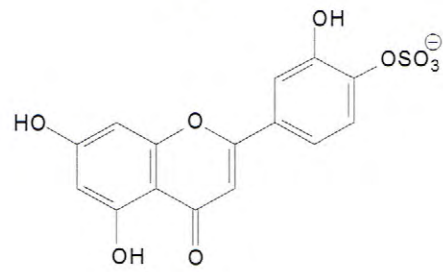
(27)



(28)

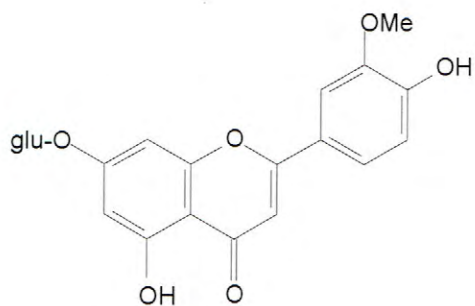


(29)

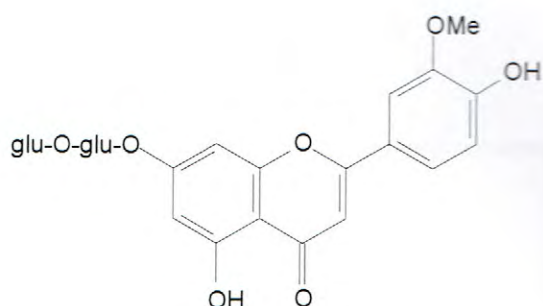


(30)

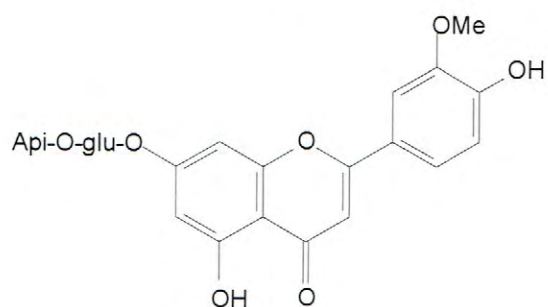
الشكل -2- (تابع)



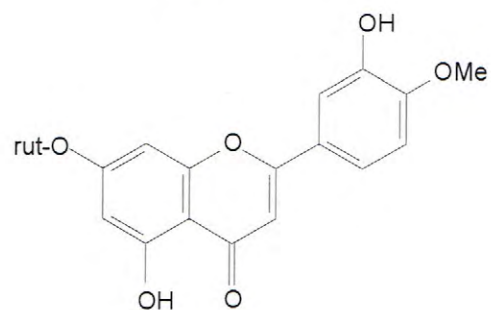
(31)



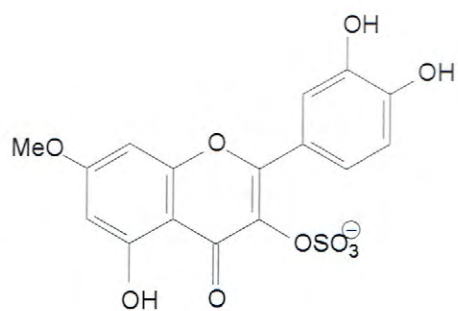
(32)



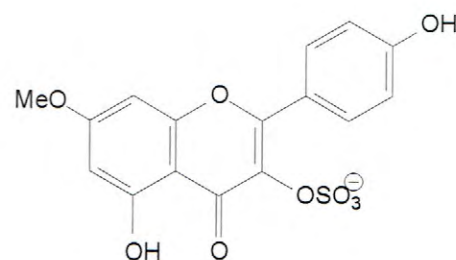
(33)



(34)



(35)

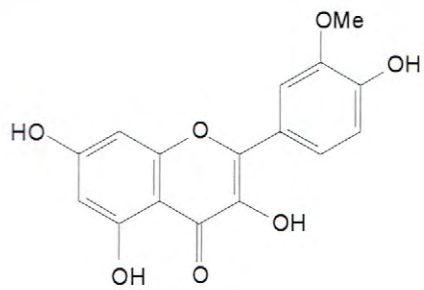


(36)

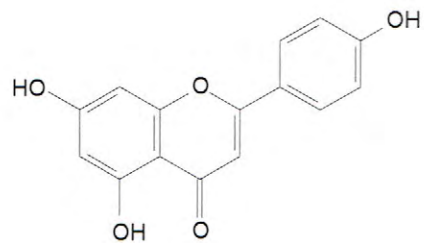
الشكل -2- (تابع)

الجدول-2- : الفلافونيدات الأجليكونية المعزولة من الخيميات [1].

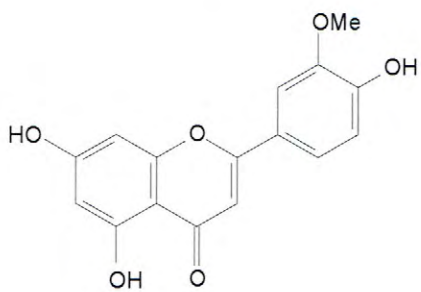
الصف	إسم المركب	رقم المركب	التوزيع
Flavonols	Isorhamnetine	1	<i>Bupleurum ; Oenanthe; Pastinaca.</i>
Flavones	Apigénine	2	<i>Apium ; Daucus ; Laserpitium ; Peucedanum.</i>
	Chrysoeriol	3	<i>Apium ;Daucus;Torilis;Pseudorlaya ; Petroselinum; Turgenia.</i>
	Diosmetine	4	<i>Angelica;Cnidium;Conopodium et Trinia.</i>
Anthocyanidine	Acacetine	5	<i>Ammi visnaga.</i>
	Cyanidine	6	<i>Chaetosciadium;Daucus; Heracelum; Torilis.</i>
Flavanones	Hesperitine	7	<i>Cnidium silaifolium.</i>
	Selinone	8	<i>Selinum vaginatum.</i>



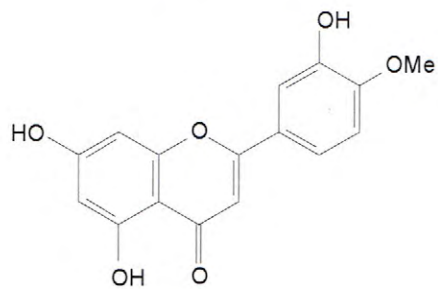
(1)



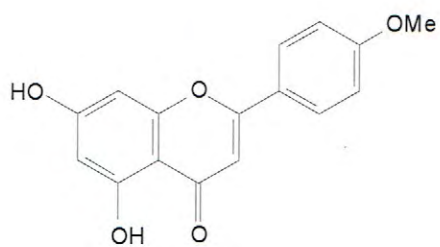
(2)



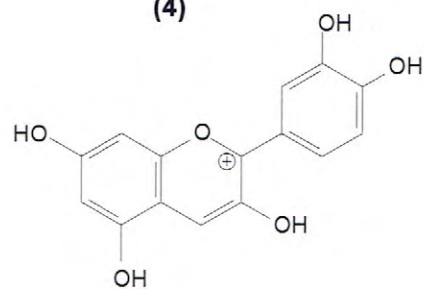
(3)



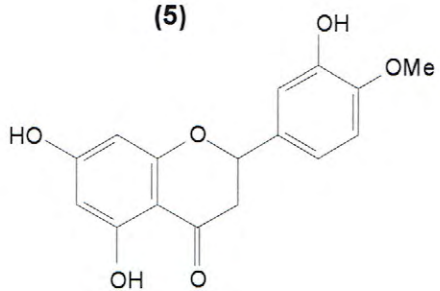
(4)



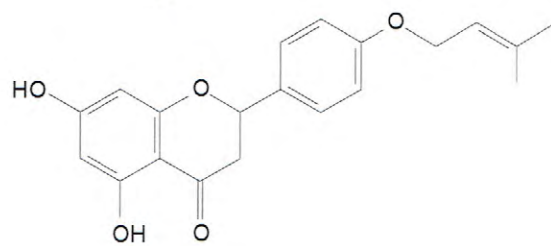
(5)



(6)



(7)

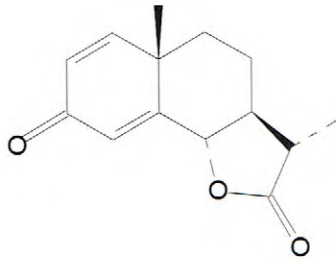


(8)

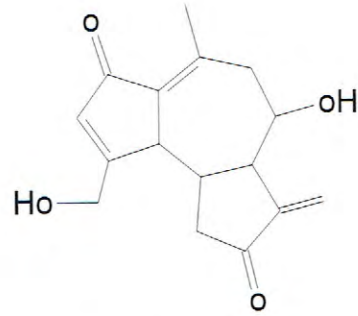
الشكل -3-

I-2- المركبات السييسكويتربينية اللاكتونية:

يعد تاريخ المركبات السييسكويتربينية اللاكتونية جد قديم حيث تم التعرف على المركب α -Santonine و Lactucine منذ أكثر من قرن من الزمن [22].

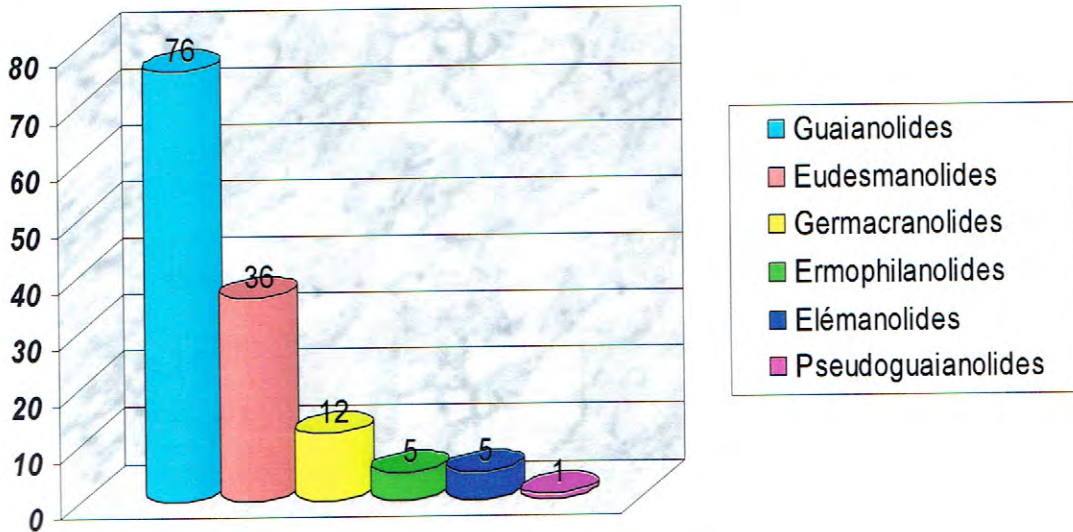


α -SANTONINE



LACTUCINE

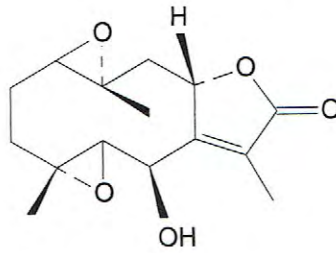
و تعد العائلة الخيمية من العائلات الغنية بالمركبات اللاكتونية [2]، و حسب دراسة بيبليوغرافية معمقة للأنواع الخيمية المفصول منها هذه المركبات و التي كان عددها 135 مركب لاكتوني فصل من 30 نوع، حيث أن عدد الغوايانوليدات هو 76 ، الأودسومانوليدات 36 ، الجرماكرانوليدات 12 ، الإرموفيلانوليدات 5 ، الإليمانوليدات 5 ، و البسودوغوايانوليدات 1 .



Histogramme II

نعطي بعض الأمثلة عن المركبات المعزولة من العائلة الخيمية (Apiacée)

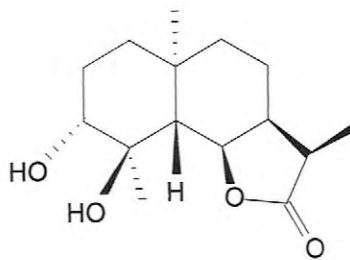
• جرماترانوليد (Germacranolide)



1 β , 10 α -4 α -5 β -diepoxy-6 β -hydroxyglechoman-8 α , 12-olide

فصل من النبتة : *Smyrniium olusartrum* [23]

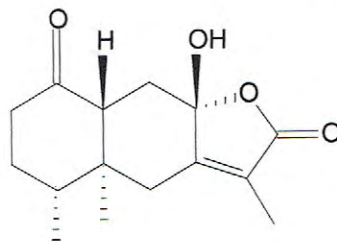
• الأودسومانوليد (Eudesmanolide)



3 α , 4 β -dihydroxy-5 β H, 11 α H-6,12-olide

فصل من النبتة : *Ferula sinaica* [42]

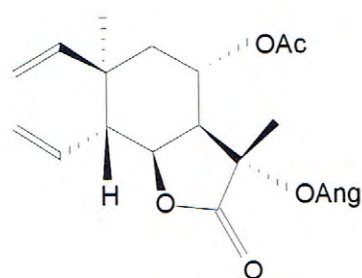
• الإيرموفيلانوليد (Ermophilanolide)



Istanbulin A

فصل من النبتة : *Smyrniium olusartrum* [25,26]

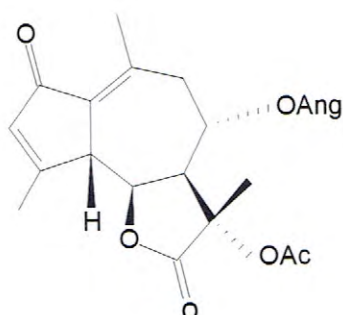
• الإليمانوليد (Elémanolide)



Isolaserolide

فصل من النبتة : *Laser trilobum*(L)Borkh [27-29]

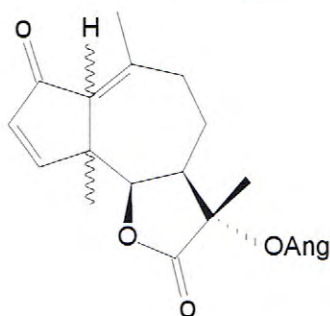
• الغوايانوليد (Guaianolide)



2-oxo-8 α -angeloyloxy-11 α -acetoxy-5 β H, 6 α H, 7 α H-guai-1(10),3-dien-6,12-olide

فصل من النبتة : *Ferula olga* [30,31]

• البسودوغوايانوليد (Pseudoguaianolide)

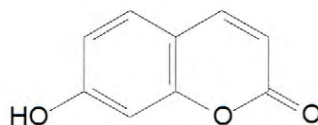


Decipienin C

فصل من النبتة : *Melanoselinum decienes* [32]

I-3- الكومارينات :

تمثل الكومارينات طائفة كبيرة من طوائف المركبات الطبيعية حيث تم التعرف على أزيد من 500 مركب [3] ، وتنتشر المركبات الطبيعية التي تحوي في بنائها حلقة كومارين في فصائل نباتية مختلفة ، و تعتبر العائلة الخيمية من أهم هذه الفصائل. و يعد المركب الكوماريني Umbelliferone من المركبات الذي تم عزله من عدة نباتات تنتمي إلى الفصيلة الخيمية [3] .

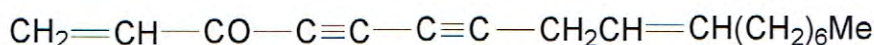


Umbelliférone

I-4- المركبات الأسيتيلينية :

تنتمي الأسيتيلينات إلى عائلة المركبات الهيدروكربونية ، و هي تمتاز بوجود رابطة ثلاثية بين ذرتي كربون كمجموعة وظيفة [33] وتعتبر العائلة الخيمية من العائلات الغنية بالمركبات الأسيتيلينية [1] .

و العديد من هذه المركبات لها فعالية كبيرة كمضادات للجراثيم ، لكن نظرا لسميتها فهذا يحول دون إستعمالها في مجال العلاج الطبي [34]. و يعد المركب Falcarinone من المركبات الأسيثيلينية الذي تم فصله من عدة نباتات تنتمي إلى هذه العائلة [1] ، وهو مركب سام .



Falcarinone

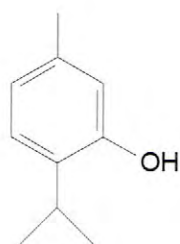
5-I- الزيوت العطرية:

تعرف عائلة الخيميات بإحتوائها على الزيوت العطرية ، التي تشكل فئة كبيرة من المواد المحصل عليها من النباتات ، و تتمتع هذه الزيوت عادة بروائح طيبة مميزة ، و هي توجد في الفواكه ، و الأزهار ، و أوراق النباتات ، و سوقها ، و قشرها .

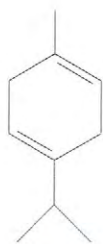
للزيوت العطرية بسبب رائحتها و نكهتها ضروب من الاستعمالات تتعلق بنواتج الاستهلاك: كالأغذية ، و مواد التجميل ، و سوائل التحنيط ، و مبيدات الآفات ، و المطاط الاصطناعي. و من هذه الزيوت العطرية: زيوت الليمون ، و خشب الأرز ، و غيرها .

ينسب العديد من هذه المركبات المفيدة ذات الرائحة إلى صنف عام آخر من المواد يعرف باسم التربينات [35].

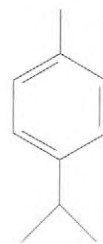
و من بين هذه الزيوت التي تم فصلها من العائلة الخيمية و التي لها فعالية بيولوجية: التيمول (Thymol)، و γ -تربينان (γ -Terpinène) ، و p -سيمان (p -Cymène) المعزولة من النبتة *Ammoides verticillata* [4].



Thymol



γ -Terpinène

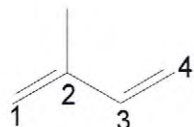


p -Cymène

I-6- المركبات التربينية:

تؤلف التربينات المجموعة العظمى من منتجات المملكة النباتية ، وهي عبارة عن فحوم هيدروجينية غير مشبعة .

تتميز التربينات بترتيب هيكلها الكربوني فهي ومشتقاتها تتألف من سلاسل كربونية وحدتها الأساسية هي: الإيزوبرين .

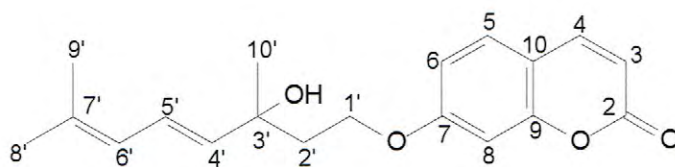


إيزوبرين (isoprène)

وتتقسم التربينات إلى:

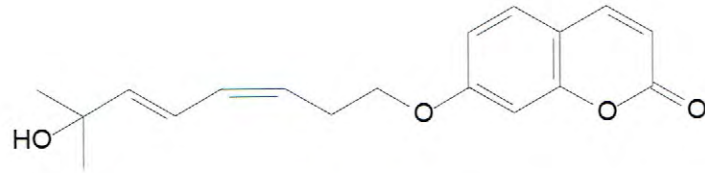
- تربينات أحادية (Monoterpènes) : وحدتين من الإيزوبرين .
- سيسكويتربينات (Sesquiterpènes) : ثلاث وحدات إيزوبرين .
- تربينات ثنائية (Diterpènes) : أربع وحدات إيزوبرين .
- سيسترتربينات (Sesterterpènes) : خمس وحدات إيزوبرين .
- تربينات ثلاثية (Triterpènes) : ست وحدات إيزوبرين .

و من بين المركبات التربينية التي تم فصلها من العائلة الخيمية، المركبين Ferulagol A و Ferulagol B ، و هما عبارة عن تربينات أحادية كومارينية فصلا من النبتة *Ferula ferulago* [36].



Ferulagol A

(7-[*(E)*-3-hydroxy-3', 7'-dimethyl-4', 6'-octadienyloxy] coumarine)

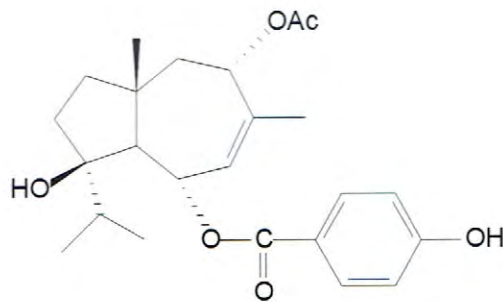


Ferulagol B

(7-[(3'Z, 5'E)-7'-hydroxy-3',5'-octadienyloxy] coumarine)

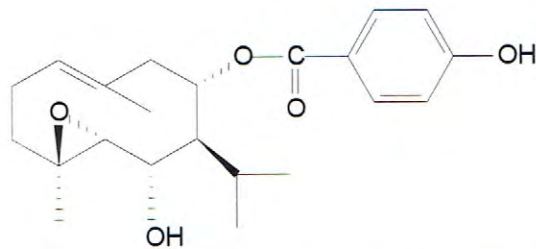
7-I- المركبات السييسكويتريبينية:

ينتمي عدد كبير من السييسكويتريبينات إلى مجموعة الزيوت الطيارة الموجودة في الجزء الهوائي للنبات ، و بالتالي فهي التي تتدخل في الدور الفارماكولوجي لهذه الزيوت .
و لقد تم التعرف إلى حد الآن على أزيد من 100 بنية كيميائية سييسكويتريبينية [37] . و من بين هذه المركبات التي فصلت من العائلة الخيمية (Apiacée)، المركبات التالية:



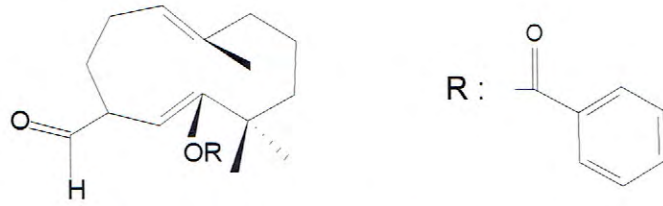
Lancerotriol-9-acetate-6-p-hydroxybenzoate

فصل من النبتة : [24] *Ferula sinacia*



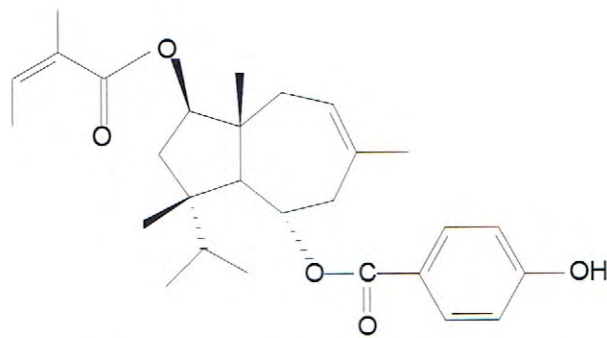
Rubaferidin (shiromodiol-8-p-hydroxybenzoate)

فصل من النبتة : [38] *Ferula rubroarenosa*



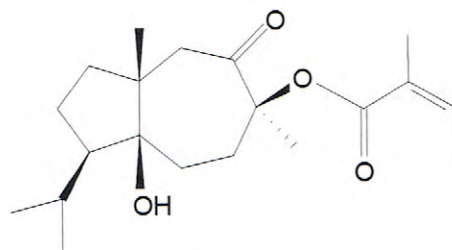
Kurubasch aldehyde benzoate

فصل من النبتة : *Ferula haussknechtii* [39]



Jaeschkeanadiol 5 α (4-hydroxybenzoyl)-9 β -angelate

فصل من النبتة : *Ferula jaeschkeana* vatke [40]



Felikiol-3-angelate

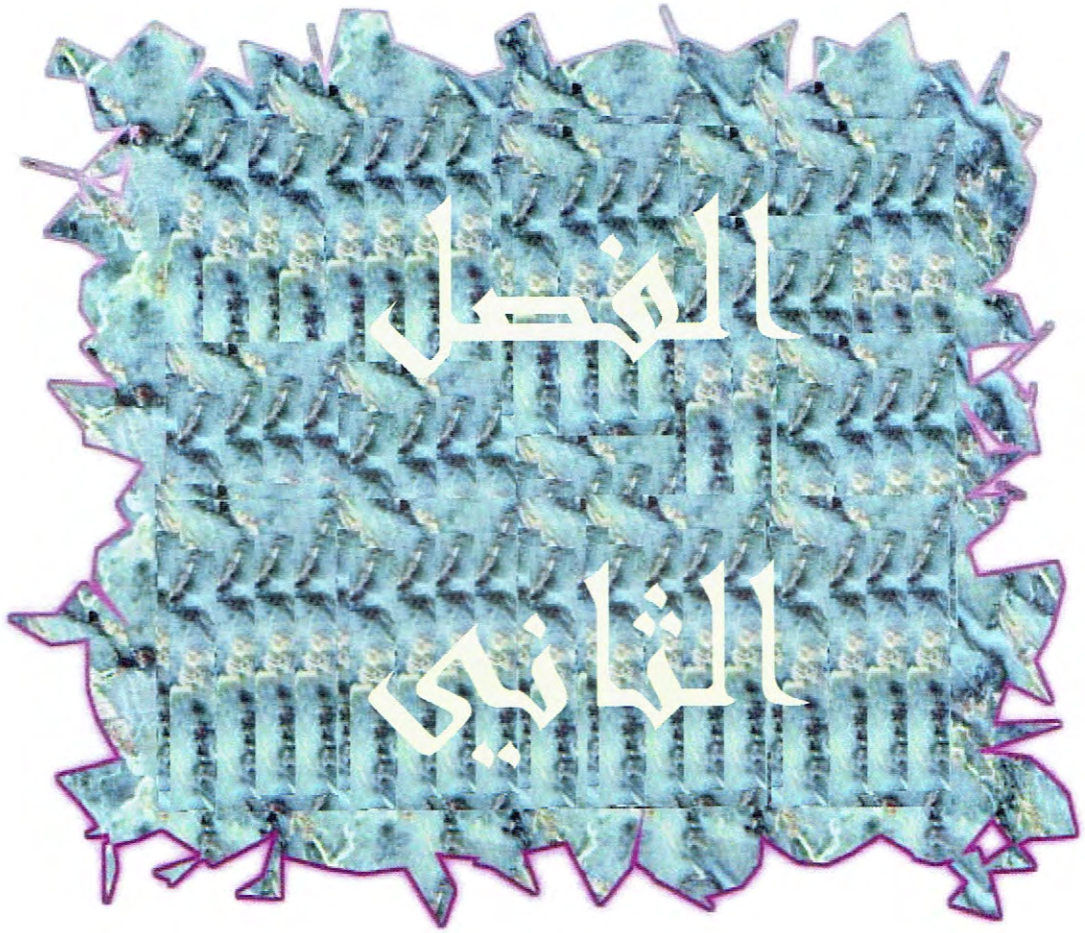
فصل من النبتة : *Ferula linkii*-GC [41,42]

المراجع

- [1] P.M.Dewick; 2003; Medicinal Natural Products; A Biosynthetic approach 2nd Edition .
- [2] M.Holub; M.Budesinsky; 1986; phytochemistry; vol.25; 2025.
- [3] H.B.M.El-Hazemi; 1995; Extraits naturelles; 2^{ème} Edition; p.166-165; (édition en arabe)
- [4] H.Laouer; M.MZerroug; F.Sahli; A.N.Chaker; G.valentini; G.Ferretti; M.Grande; J.Anaya; 2003; J.Essent .OilRes; 15; 135 .
- [5] A.F.Barrero; M.M.Herrador; P.Arteaga; 1994; Phytochemistry; vol.37; n.5; p.1351-1358.
- [6] A.Ahmed; M.H.Abdel-Razek; M.I.Nassar; S.Izumi; S.Ohta; T.Hirata; 2001; Phytochemistry; 57; 513-515.
- [7] J.B.Harborne; H.Baxter; 1999; the handbook of natural flavonoids; V.2; eds Weley, Chichter.
- [8] W.Rahman; M.Ilyas and A.W.Khan; 1963; Flower pigment-Flavonoids from *Daucus carota*; Naturwissenschaften; 50; 477.
- [9] R.K.Crowden; J.B.Harborn and V.H.Heywood; 1969; Chemosystematics of the Umbelliferae- A general survey; Phytochemistry; 8; 1963- 1984.
- [10] J.B.Harborne and N.A.M.Saleh; 1971; Flavonol glycoside variation in fennel *Foeniculum vulgare*; Phytochemistry; 10; 399- 400.
- [11] T.Ohta and T.Miyazaki; 1959; Foenicularin, a quercetin 3- arabinoside from *Foeniculum vulgare*; J.Pharm.Soc. Japan; 76; 323- 324.
- [12] V.G.Minaeva and T.A.Volkhonskaya; 1964; Flavonoid of *Bupleurum multinerve*; Dokl.Akad.Nauk.S.S.S.R; 154;956-959.
- [13] N.P.Maksyutina and V.I.Litvinenko; 1966; Chemical investigation of pasternoside. Chem.Abstr; 35; 788.
- [14] A.Matsushita and S.Iseda; 1965; Flavonoids of the flowers of *oenanthe stolonifera*. Nippon. Kagaku kaishu; 39; 317-318.
- [15] E.Vongerichten; 1876; About Apiole; Chem.Ber; 9; 1477-1479.
- [16] C.Nordström; T.Swain and A.J.Hamblin; 1953; The flavone glycosides of parsley; Chemy.Ind; 85-86.
- [17] J.B.Harborne; 1967b; Lutiolin-5-glucoside and its occurrence in the Umbelliferae; phytochemistry; 6; 1569-1573.

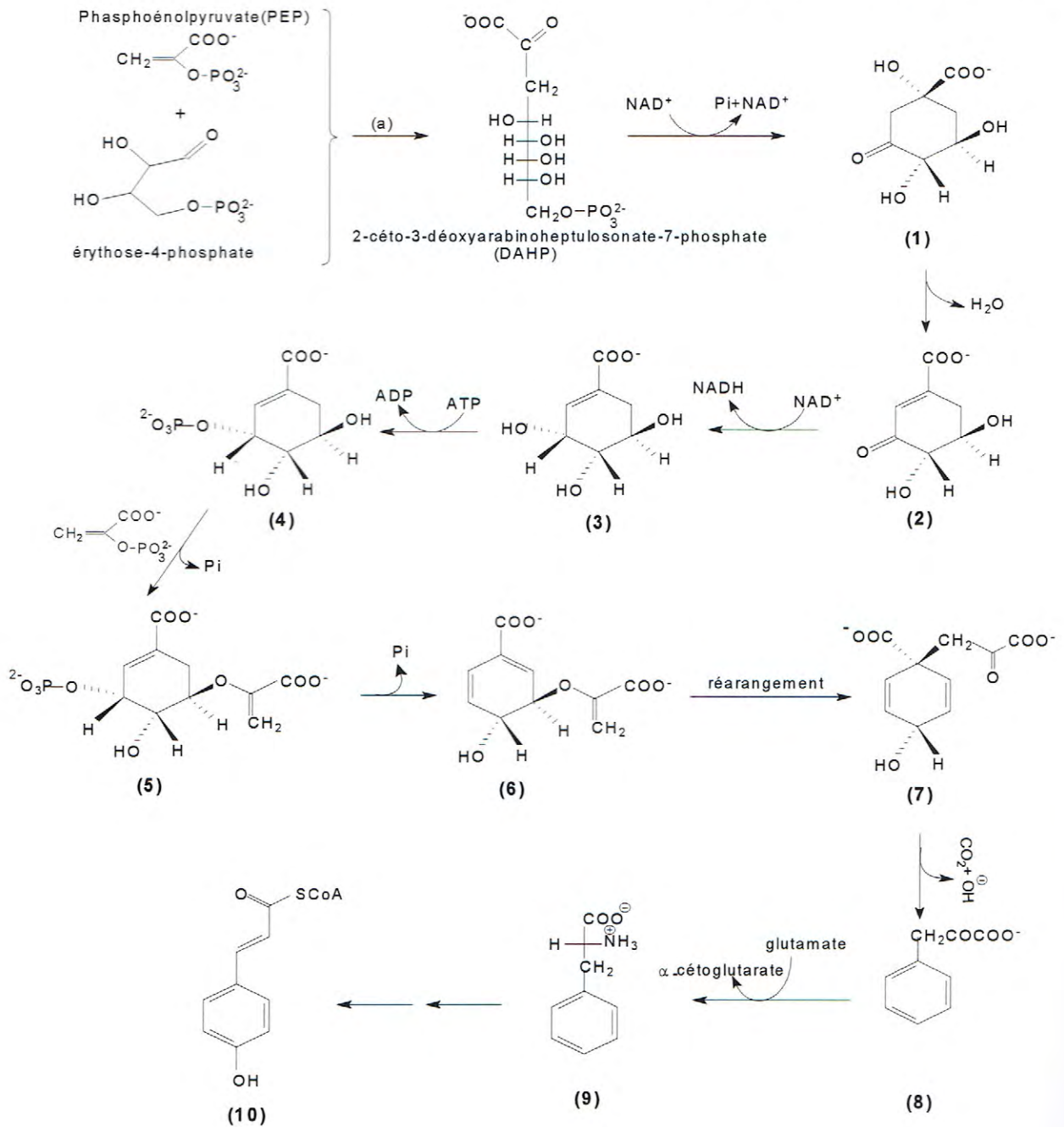
- [18] W.C.Glennie and J.B.Harborne; 1971; Flavone and flavonol 5-glucosides; phytochemistry; 10; 1325-1329.
- [19] M.O.Farooq; S.R.Gupta; M.Kiammuddin; W.Rahman and T.R.Seshadri; 1953; Chemical Examination of celery seed; J.Sci.Ind.Rse.India; 12B; 400-401.
- [20] V.Plouvier; 1969; Glycosides and polyalcohols of some Umbelliferae; Compt.r.Acad.Sci.Paris; 268D; 86-88.
- [21] J.B.Harborne and L.King; 1976; Biochem.syst.Ecol; 4; 111.
- [22] V.Herout and F.Sorm; 1969; In « Perpective in phytochemistry » (J.B.Harborne and T.Swain eds) p.142; Academic press London.
- [23] Ali A.El-Gamal; 2001; phytochemistry; 57; 1197-1200.
- [24] A.A.Ahmed; M.H.Abdel-Raek; M.I.Nassar; S.Izumi; S.Ohta; T.Hirata; 2001; phytochemistry; 57; 513-515.
- [25] A.Ulubelen; S.Öksüz; Z.Samek and M.Holub; 1971; Tetrahedron Letters; 4455.
- [26] M.Buděšinský; M.Holub; D.Šaman; Z.Smitalová; A.Ulbelen and S.Öküz; 1984; Collect.Czech.Chem.Commun; 49; 1311.
- [27] M.Holub; M.Buděšinský; Z.Smitalová; D.Šaman and U.Rychlewska; 1984; Tetrahedron; 3755.
- [28] M.Holub; M.Buděšinský; Z.Smitalová; D.Šaman and U.Rychlewska; 1985; Collect.Czech.Chem.Commun; 50; 1878.
- [29] M.Holub; R.De Groote; V.Herout and F.Šorm; 1968; Collect.Czech.Chem.Commun; 33; 2911.
- [30] U.Rychlewska; D.J.Hodgson; M.Holub; M.Buděšinský and Z.Smitalová; 1985; Collect.Czech.Chem.Commun; 50;2607.
- [31] O.A.Konovalova; K.S.Rybalko; V.I.Sheichenko and M.G.Pimenov; 1975; Khim.Prir.Soedin; 590.
- [32] A.G.González; J.L.Breton-Funes; A.Galindo and L.F.Rodriguez; 1974; An.Quim; 70; 1028.
- [33] A.A.Menssi; M.C.El-Charida; 2001; Introduction en chimie organique; 2^{ème} Edition; p.125.
- [34] J.Mann; 1987; Secondary metabolism; Second edition; Clarendon press.Oxford; p.39.
- [35] S.Yahyawi; 1974-1975; Chimie organique cyclique; p.723.
- [36] M.H.Abde El-Razek; S.Ohta; A.A.Ahmed; T.Hirata; 2001; Phytochemistry; 57; 1201-1203.

- [37] J.Bruneton ; 1999; Pharmacognosie; Phytochimie; Plante médicinales; 3^{ème} Edition; p.479.
- [38] L.A.Glovina and A.I.Saidkhodzhaev; Esters of *Ferula rubroarenosa*; Khim.Prir.Soedin; 6; 712(1978); Chem.Abstr; 91; 2498w(1979).
- [39] M.Miski; T.J.Mabry and O.Saya; 1987; Apiene esters from *Ferula hausskuechtii*; Phytochem; 26; 1733.
- [40] M.M.Sing; A.Agnihotri; S.N.Garg; S.K.Agarwal; D.N.Gupta; G.Keshri and V.P.Kamboj; 1988; Antifertility and hormonal properties of certain carotene sesquiterpenes of *Ferula jaeschkeana*; Planta Med; 54(6); 492.
- [41] J.G.Diaz; B.M.Fraga; A.G.González; M.G.Hernandez and A.Perales; 1986; carotane sesquiterpenes from *Ferula linkii*; Phytochem; 25; 1161.
- [42] B.M.Fraga; M.G.Hernandez; J.G.Diaz; A.G.González and P.González; 1986; carotane sesquiterpenes from *Ferula linkii*; Phytochem; 25; 2883.



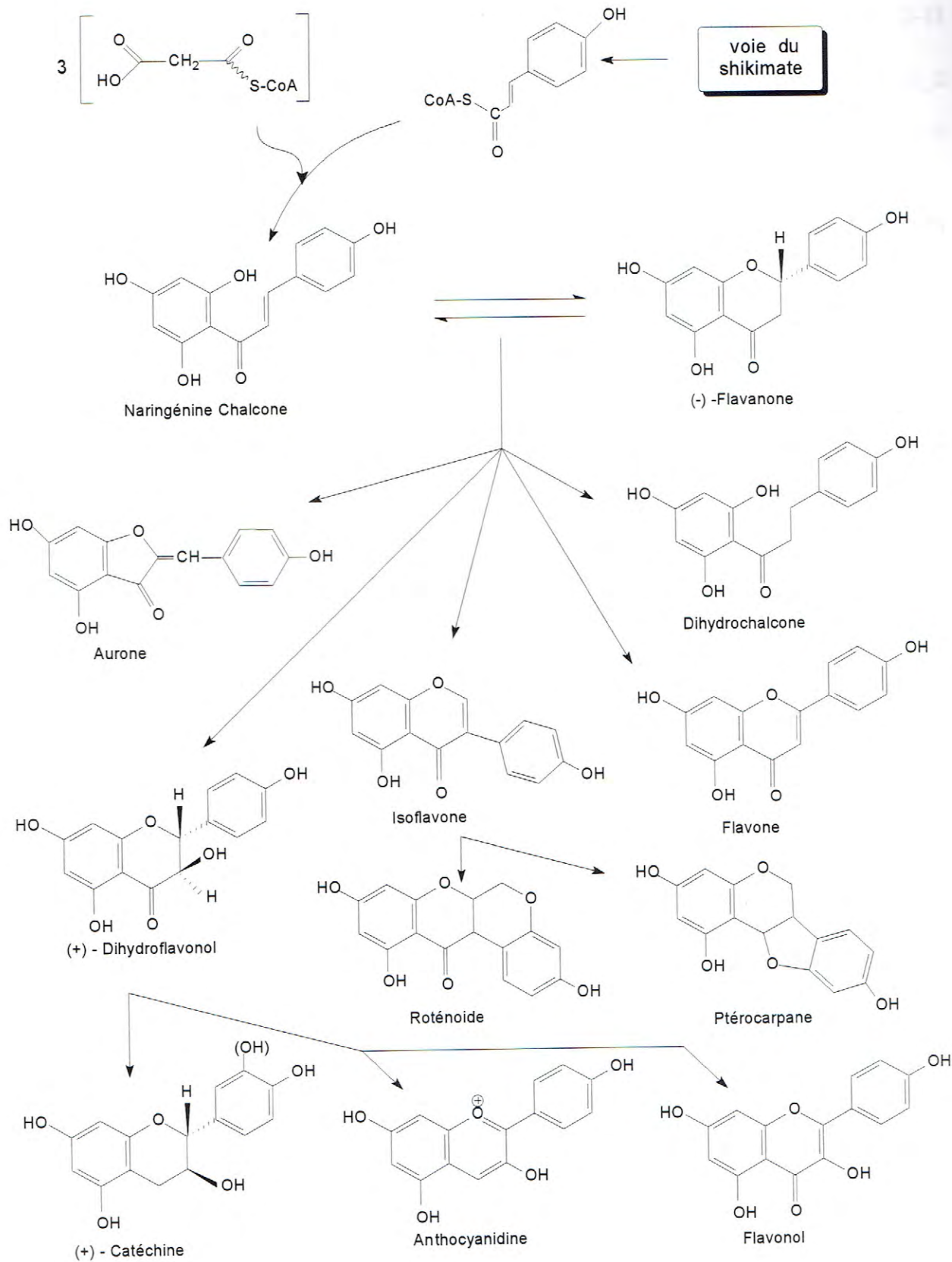
1-II- الاصطناع الحيوي للفلافونيدات :

يتم اصطناع المركبات الفلافونيدية في البلاستيدات الخضراء ابتداءً من نواة الشالكون ، هذا الأخير يتم تكوينه بتكاثف ثلاث وحدات من Malonyl-CoA مع P.Coumaroyl-CoA الذي يتم التحصل عليه ابتداءً من حمض الشيكيميك .
و كل هذا موضح في الشكل-4- و-5- .



الشكل-4:- تكوين P-Coumaroyl-CoA ابتداءً من حمض الشيكيميك [1]

- (a) : 2-céto-3-désoxy-D-arabinoheptulosonate-7-phosphate synthase
- (1) : 5-déhydroquinolinate
- (2) : 5-déhydroshikimate
- (3) : shikimate
- (4) : shikimate-5-phosphate
- (5) : 3-énolpyruvylshikimate-5-phosphate
- (6) : chorismate
- (7) : préphénate
- (8) : phénylpyruvate
- (9) : phénylalanine
- (10) : p-hydroxycinnamyl S-CoA (P-Coumaroyl-CoA)



الشكل-5:- الإصطناع الحيوي لمختلف المركبات الفلافونيدية [2]

II-2- الدراسة البنوية للفلافونيدات:

تتركز الدراسة البنوية للمركبات الفلافونيدية على الخواص الكروماتوغرافية و كذا تحليل أطياف الأشعة فوق البنفسجية و أخيرا نتائج مطيافية الكتلة و مطيافية الرنين النووي المغناطيسي.

II-2-1- اللون الإستشعاعي:

إن لون المركبات الفلافونيدية تحت الأشعة فوق البنفسجية (UV) يعطينا معلومات أولية على بنيتها الكيميائية التقريبية، حسب ما هو موضح في الجدول-3-.

الجدول-3- : العلاقة بين اللون تحت (UV) و البنية الفلافونيدية [4،3]

الفلافونيد المحتمل	لون المركب تحت الأشعة (UV)
- فلافون - 7،6،5 أو 8،7،5 ثلاثي هيدروكسيل فلافون - فلافونول مستبدل في 3 - بعض الشالكونات	بنفسجي - أسود
- فلافون أو فلافانول بدون OH- في 5 - فلافونول مستبدل في 3 أو بدون OH- في 5	بنفسجي - نيلي
فلافونول مع OH- حر في الموضع 3 و مع أو بدون OH- في الموضع 5	أصفر أو أصفر باهت
إزوفلافون	برتقالي لامع
أورون	أصفر مخضر
بعض الشالكونات	أخضر
فلافانول بدون OH- في الموضع 5	أزرق مخضر

II-2-2- ثابت الانحباس R_f :

يعرف R_f كما يلي :

المسافة المقطوعة من طرف المركب إنطلاقا من نقطة البداية

$$\frac{\text{المسافة المقطوعة من طرف المملص (المذيب) من نفس النقطة}}{\text{المسافة المقطوعة من طرف المملص (المذيب) من نفس النقطة}} = R_f$$

و هو قيمة مميزة للمركب في شروط كروماتوغرافية معينة (درجة الحرارة ، المملص ، طبيعة المادة الدامصة) ، و ترتبط قيمة R_f بطبيعة المجموعات الاستبدالية على المركب [4،5].

و هو قيمة مميزة للمركب في شروط كروماتوغرافية معينة (درجة الحرارة ، المملص ، طبيعة المادة الدامصة) ، و ترتبط قيمة R_f بطبيعة المجموعات الاستبدالية على المركب [4،5].

II-2-3- مطيافية الأشعة فوق البنفسجية UV:

تعتبر هذه التقنية أهم وسيلة مستعملة للتعرف على البنية الكيميائية للفلافونيدات و هذا لسهولة تحقيقها ، كما أنها لا تتطلب كمية كبيرة من المركب و تعطي بالمقابل معلومات وافية عن البنية الكيميائية للمركب . مبدأ هذه التقنية مؤسس على أنه لكل مركب فلافونيدي طيف إمتصاص مميز في وسط كحولي (ميثانول)، هذا الطيف يتغير بإضافة كواشف (مفاعلات) معينة بحيث أن طبيعة الكاشف و تأثيره على طيف الإمتصاص يعطينا معلومات على بنية المركب .

و نجد في الجدول-4- أهم التأثيرات أو الإنزيحات الملاحظة قبل و بعد إضافة الكواشف .

الجدول-4- : مختلف التأثيرات المحتملة على طيف UV و تفسيراتها قبل و بعد إضافة الكواشف

التعليق	الإزاحة (nm)		المفاعل
	العصابة I	العصابة II	
فلافون	350-310	280-250	MeOH
فلافونول(3-OR)	360-330	280-250	
فلافونول(3-OH)	385-350	280-250	
4'-OH	45+ إلى 60+ للعصابة I دون نقصان في شدة الإمتصاص		NaOH
3-OH, 4'-OR	54+ إلى 60+ للعصابة I مع نقصان في شدة الإمتصاص		
3,4'-OH أو أورثو ثنائي الهيدروكسيل على الحلقة A أو ثلاثة هيدروكسيلات متجاورة على الحلقة B	طيف يتحلل مع مرور الوقت		
7-OH	عصابة جديدة بين 320-335 (nm)		
7-OH	5+ إلى 20+ للعصابة II		NaOAc
7-OH (مع استبدال في 6 و (أو) في 8)	إزاحة صغيرة للعصابة II		

هيدروكسيل 7-OR (في حالة فلافون 4-OH، فلافونول فقط) [6]	طيف يتحلل مع مرور الوقت $\lambda\Delta(I)_{NaOH} < \Delta\lambda(I)_{NaOAc}$	
أورثو ثنائي الهيدروكسيل على الحلقة B أورثو ثنائي الهيدروكسيل على الحلقة A	12+ إلى 36+ للعصابة I إزاحة باتوكرومية ضعيفة للعصابة I	NaOAc+H ₃ BO ₃
أورثو ثنائي الهيدروكسيل على الحلقة B أورثو ثنائي الهيدروكسيل على الحلقة A (إضافة إلى أورثو ثنائي الهيدروكسيل على الحلقة B)	30+ إلى 36+ للعصابة I مقارنة بطيف AlCl ₃ / HCl 20+ إلى 40+ للعصابة I مقارنة بطيف AlCl ₃ / HCl	AlCl ₃
5-OH 5-OH مع وجود مجموعة أوكسجينية في 6 3-OH أو 3-OH و 5-OH	35+ إلى 55+ للعصابة I 17+ إلى 55+ للعصابة I 50+ إلى 60+ للعصابة I	AlCl ₃ +HCl

II-2-3-1- المركبات الفلافونيدية السولفاتية:

لم تكن هذه المركبات الفلافونيدية السولفاتية شائعة في العائلات النباتية حتى سنة 1975 [7،8] ، رغم أن أول مركب فلافونيدي سولفاتي وجد كان سنة 1937 [9] .

العديد من هذه المركبات هي على شكل أستر سولفات، و تتواجد بكثرة في هيدروكسيالات الفلافون و هيدروكسيالات الفلافونول أو في ميتوكسيالات الفلافون و الفلافونول، و أقل في مشتقاتها السكرية عموماً [10]. إن أهم الأماكن التي تكون فيها مجموعة السولفات في الفلافونيدات هي : 3 ، 3' ، 4' ، 7 و 6 [10].

يستعمل من أجل تعيين صيغ هذه المركبات ، الدراسات الفيتوكيميائية المعروفة ، و الطرق التحليلية المتطورة ، مثل : إستعمال HCl في مطيافية الأشعة فوق البنفسجية (UV) من أجل تعيين موقع السولفات [11] ، كما هو موضح في الجدول-5- .

الجدول 5- : الإزاحات الملاحظة على الفلافونيات السولفاتية في وجود HCl

المركب الفلافوني السولفاتي	العصابة I λ_{max} (nm)		
	MeOH	HCl	الإزاحة
Apigénine			
7-Monosulphate	330	330	0
4'-monosulphate	315	332	+17
7,4'-Disulphate	300	325	+25
Lutéoline			
7-Monosulphate	340	340	0
4'-Monosulphate	325	343	+18
3'-Monosulphate	330	338	+8
7,4'-Disulphate	320	335	+15
7,3',4'- Trisulphate	305	340	+35

بالإضافة إلى $RMN-H^1$ ، $RMN-C^{13}$ و FABMS .
 و يمكن أيضا تأكيد وجود مجموعة السولفات في الفلافونيدات بواسطة أطياف IR ، و ذلك بوجود
 عصبتين سولفاتيتين عند 1200 سم⁻¹ تدل على الوظيفة (S=O) و 1040 سم⁻¹ تدل على الوظيفة
 (C-O-S) [14-12].

II-2-4- مطيافية الكتلة:

تستعمل مطيافية الكتلة للتعرف على البنية الكيميائية لمركب ما و ذلك بالتعرف على الوزن الجزيئي و
 مختلف الروابط الكيميائية في المركب بدراسة الشظايا (الأيونات) الناتجة عن انقسام المركب، و تكمن
 أهميتها في أنها لا تتطلب إلا كمية قليلة من العينة المدروسة (جزء من الملعق) .
 ومن تقنيات التأين المستعملة مع الفلافونيدات :

- تقنية القذف الإلكتروني IE [15] و تستعمل هذه التقنية في حالة الأجليكونات و لا تكون صالحة في حالة الجليكوزيدات نظرا لوجود المستبدلات السكرية التي لا تتحمل الطاقة القوية التي تتطلبها هذه التقنية.

- تقنية القذف السريع بالذرات (FAB) : تطبق هذه التقنية على الجليكوزيدات، حيث يمكننا الحصول على معلومات فيما يخص الجزء السكري منها ، إضافة إلى تكوين أيونات شبه جزيئية مثل :
..... (M-H)⁺ ، (M+H)⁺ ، (M+K)⁺ ، (M+Na)⁺

II-2-5- مطيافية الرنين النووي المغناطيسي RMN:

إن أطياف الرنين النووي المغناطيسي تعتبر إحدى الوسائل الفعالة لتمييز الأصناف المختلفة من الفلافونيدات، الأمر الذي أدى إلى جمع معلومات كثيرة بصدد بنيتها، و على الأخص أطياف ¹³C حيث أنها تستخدم للتعرف على جليكوزيدات الفلافونات و الفلافونولات ، و مؤخرا بدأ استعمال التقنيات الحديثة جدا لمعرفة بنيات الفلافونيدات مثل: HMBC و HMQC .
لكن هذا النوع من التقنيات يتطلب كمية كبيرة من العينة ، و لهذا فهي لا تستغل كما ينبغي نظرا للكميات القليلة للمركبات الفلافونيدية المفصلة .

و عموما تبقى مطيافية الأشعة فوق البنفسجية أهم تقنية للكشف عن المركبات الفلافونيدية.

II-3- الفعالية البيولوجية للفلافونيدات :

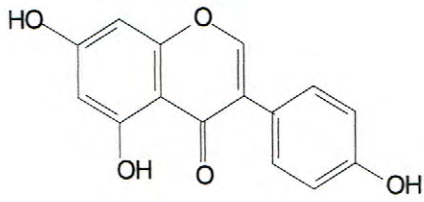
تعتبر الفلافونيدات من أهم المواد الفينولية الموجودة في النبات ، و لها فعالية بيولوجية كبيرة .
فالكثير منها سام للنباتات الطفيلية، و بالتالي تقي النبات منها [16، 17]، كما أنها تتميز بألوان جذابة تجذب الحشرات لتتم عملية التلقيح والإخصاب [18، 19].
و لقد أظهرت الفلافونيدات قدرتها على تثبيط عدد كبير من الإنزيمات منها: cyclooxygenase ، lipoxigenase ، glutathione S-transferase ، microsomal monooxygenase ، mitochondrial succinoxidase ، xanthine oxidase [21، 20] ، [22] و Protein kinase [23] .
ولها أيضا تأثيرات مائعة للحمل الاستروجيني (Contraceptive Oestrogénique) : كمركب genisteine (5,7,4'-trihydroxy isoflavone) ، و يعتبر daizeine (7,4'-dihydroxy isoflavone) أكثر الفلافونيدات فعالية في منع الحمل [24] .

بعض الفلافونيدات لها فعالية مزيلة للتشنج مثل : الكيرستين و الكامفيرول . أو مضادة للقرحة مثل الابينين و كذلك لتقليل النزيف الناتج من الشعيرات الدموية مثل الروتين و الهسبيردين [25] .

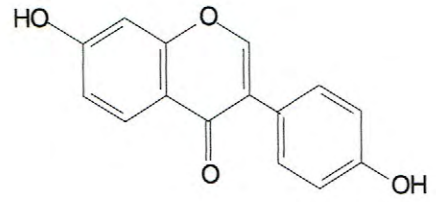
كما أن الفلافونيدات عديدة الميوكسيل لها فعالية ضد بعض الخلايا السرطانية [16] . و الدراسات المكثفة للفلافونيدات كشفت بأنها عبارة عن مركبات : مضادة لارتفاع الضغط [26]، مضادة للإلتهاب [27]، مضادة للحساسية [28،29]، مضادة للتسمم الكبدي [30]، مضادة للجراثيم [31]، مضادة للفيروسات [32]، و مضادة للأكسدة [33-36] .

و يعتقد أن الفعالية المضادة للأكسدة للفلافونيدات تتعلق أساسا بإرتباط الجذور الحرة و بالتالي بالصيغة البنوية لها : وجود أورثو ثنائي هيدروكسيل على الحلقة B و كذلك الترافق الموجود بين الحلقة B و مجموعة الأوكسو (oxo) مرورا بالرابطة C₂ و C₃ تعتبر عوامل إيجابية [16،37] .

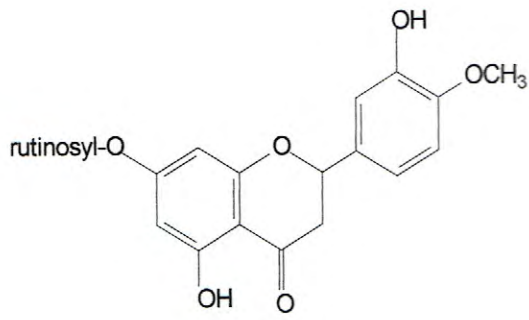
و لقد أظهرت بعض الفلافونيدات السولفاتية الكثير من الفعالية البيولوجية ، المفيدة لصحة الإنسان و كذلك لفيزيولوجية النبات ، حيث أنها : مثبتة للإنزيمات [38] ، مضادة للأكسدة [39]، تثير الحساسية [40] ، و تعمل أيضا كمنظمة للناقل auxine [41] .



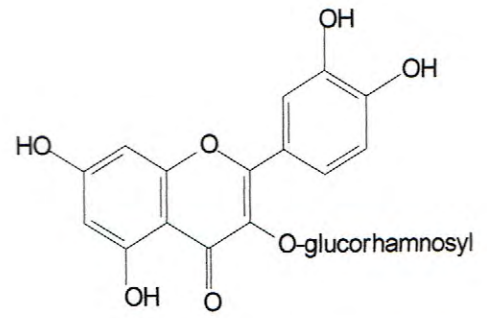
Genisteine



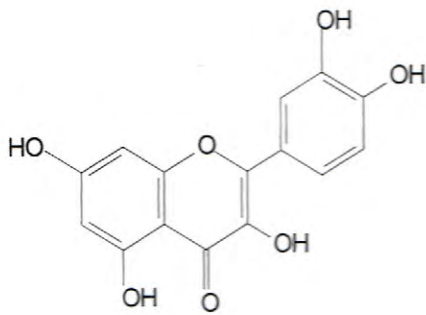
Daidzeine



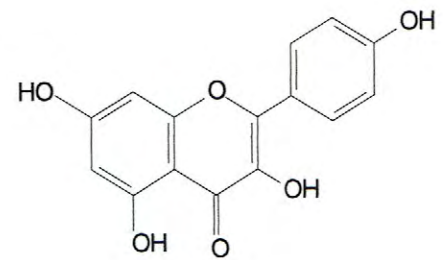
Hesperidine



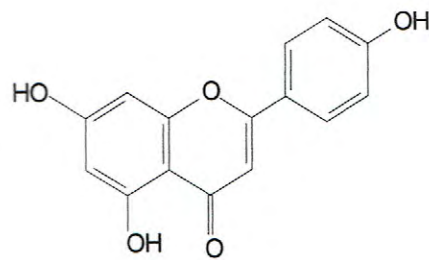
Rutine



Quercetine



Kaempferol



Apigenine

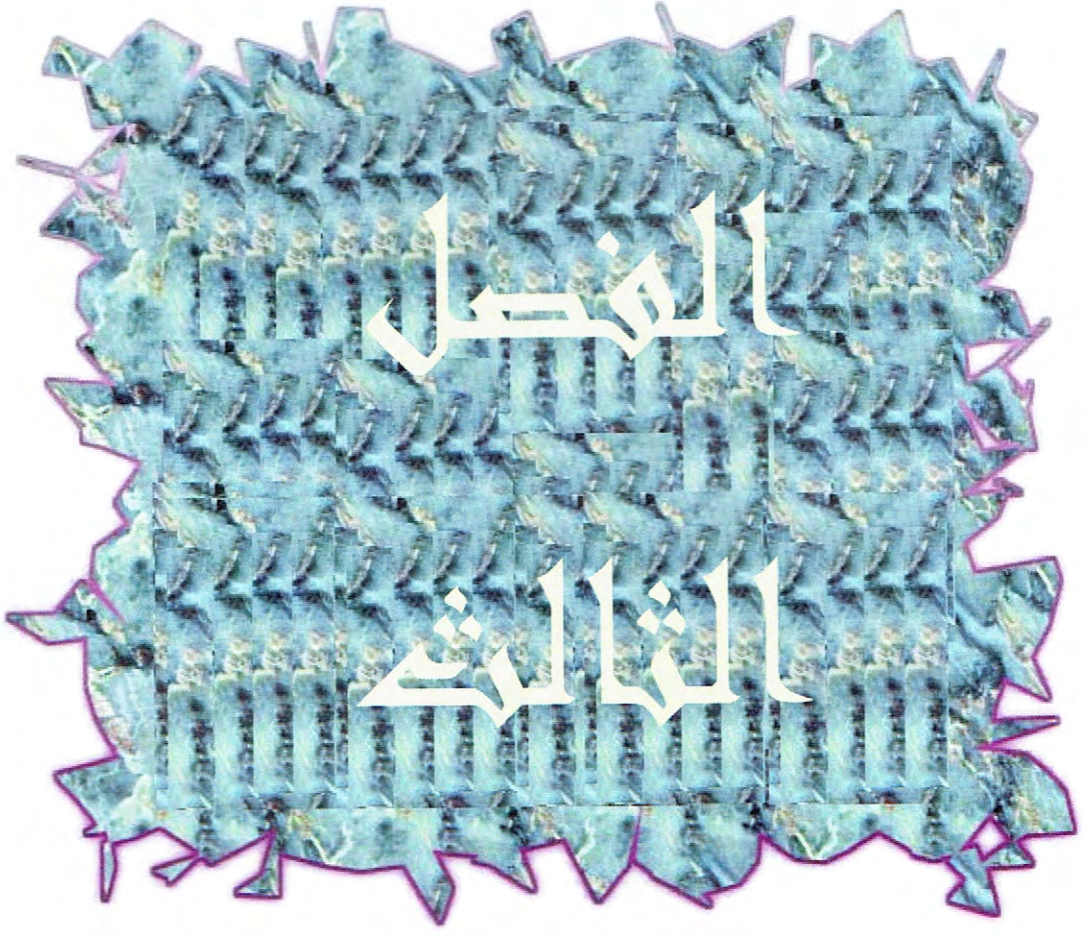
بنيات بعض الفلافونيدات ذات تأثيرات بيولوجية

المراجع

- [1] R.Milcent; 2003; Chimie organique hétérocyclique; EDP Science; p.392 et 493.
- [2] C.Dawier; 1990 ; Thèse de Doctorat; Lyon1; p.15.
- [3] J.B.Harborne; T.J.Mabry and H.Mabry; 1975; the flavonoids, TomeI; academic press.
- [4] K.R.Markham; 1982; Techniques of flavonoid identification; Academic press London.
- [5] A.Berthillier; 1972; La chromatographis et ses application; Dundo,Paris.
- [6] K.R.Markham; T.J.Mabry; Ultraviolet-visible and Proton magnetic resonance spectroscopy of flavonoids-in "the flavonoids" eds: J.B.Harborne; T.J.Mabry; H.Mabry; Chapman and Hall London; 1975; 45.
- [7] J.B.Harborne; 1975; Phytochemistry; 14; 1147.
- [8] J.B.Harborne; C.A.Williams; 1982; in the flavonoids: Advances in research (J.B.Harborne and T.J.Mabry); p.261; Chapman and Hall,London.
- [9] R.Kawaguuchi and K.W.Kim; 1937; J.Pharm.Soc; 57; 180.
- [10] D.Barron; L.Varin; R.K.Ibrahim; J.B.Harborne; C.A.Williams; 1988; Phytochemistry; 27; 2375-2395.
- [11] D.Barron; R.K.Ibrahim; 1988; phytochemistry; 27; 2335-2338.
- [12] J.L.Carbrera and H.R.Juliani; 1979; Phytochemistry; 18; 510.
- [13] J.L.Carbrera and H.R.Juliani; 1976; Phytochemistry; 39; 253.
- [14] J.L.Carbrera and H.R.Juliani; 1977; Phytochemistry; 16; 400.
- [15] H.Audier; 1966; Etude des composés flavoniques par spectrometrie de masse.
- [16] J.W.Mc Luve; 1975; Physiology and function of flavonoids in J.B.Harborne and T.J.Mabry; the flavonoids; Chapman and Hall, London; 970-1055.
- [17] B.G.Brehm and D.Kreff; 1975; Flavonoid localization in epidermal papillae of flower petals a specialized adaptaiton for ultra-violet absorption; Science, New york; 190; 1221-1223.
- [18] J.B.Harborne and D.M.Smith; 1978a; anthochlor and other flavonoids as honey guides in the compositae; Biochemical.Systematics and Ecology; 6(4); 287-291.
- [19] J.B.Harborne and D.M.Smith; 1978b; Coorelations between anthocyanin chemistry and pollination ecology; 6(2); 127-130.
- [20] L.G.Korkina; I.B.Afnas'ev; 1997; In antioxidants in disease mechanisms and therapy; Sies,H.,Ed.,Academic press: San Diego; pp 151-163.

- [21] J.E.Brown; H.Khodr; R.C.Hider; C.Rice-Evans; 1998; *Biochem.J*; 330; 1173-1178.
- [22] Y.Hanasaki; S.Ogawa; S.Fukui; 1994; *Free Rad.Biol.Med*; 16; 845-850.
- [23] F.Ursini; M.Maiorino; P.Morazzoni; A.Roveri; G.Pifferi; 1994; *Free Rad.Biol.Med*; 16; 547-553.
- [24] G.E.Ferraro; 1983; *Acta Farm.Boraerense*; 2(2); 97.
- [25] S.A.J.Zaat; C.A.Wijffelman; H.P.Spaink; A.A.N.Van Brussel; R.J.H.Okker and B.J.J.Lugtenberg; 1987; Introduction of the nod a promoter of rhizobium leguminosarum sym plasmid PRL1JI by plant flavanones and flavones; *J of Bacteriology*; 169(1); 189-204.
- [26] G.Elber; H.Wagner; 1992; *Planta Med*; 57; 137-141.
- [27] E.Middleton; J.R.C.Kandaswami; 1992; *Biochem.Pharmacol*; 43(6); 1167-1179.
- [28] M.Amellal; C.Bronner; F.Briancon; M.Haag; R.Anton and Y.Landry; 1985; *Planta Med*; 16.
- [29] U.Sankawa and Y.T.Chun; 1985; In « *Advances in Chinese Medicinal Mterials Research*» (H.M.Chang; H.W.Yong; W.W.Tso and A.Koo (eds) p.171; World Scientic. Publ. Co. SinGopore).
- [30] H.Wagner; M.Wirer; R.Baner; 1986b; *Planta Med*; 184-187.
- [31] L.Biyiti; D.Pesando and S.Puisseux-Dao; 1988; *Planta Med*; 126.
- [32] Jiang Du; Zhen-Dan He; Ren-Wang Jiang; Wen-Cai Ye; Hong-Xi Xu and Paul Pui-Hay But; 2003; *Phytochemistry*; 62; 1235-1283.
- [33] P.G.Pietta; 2000; Flavonoids as antioxidants; *J.Nat.prd*; 63; 1035-1042.
- [34] K.E.Heim; A.R.Tagliaferro and D.J.Bobilya; 2002; *The Journal of Nutritional Biochemistry*; 13; 572-584.
- [35] Yu-Ling Huang; Pei-Yu Yeh; Chien-Chang Shen and Chien-Chih Chen; 2003; *Phytochemistry*; 64; 1277-1283.
- [36] B.Mishra; K.I.Priyadarsini; M.S.Kumar; M.K.Unnikrishnan and H.Mohan; 2003; *Bioorganic and Medicinal Chemistry*; 11; 2677-2685.
- [37] J.Bruneton; 1993; *Pharmacognosie; Phytochimie; Plantes médicinales*; Lavoisier,Paris.
- [38] H.Haraguchi; I.Ohmi; S.Sakai; A.Fukuda; Y.Toihara; T.Fujimoto; N.Okamura; A.Yagi; 1996; Effect of polygonum hydropiper sulfates flavonoids on lens aldose reductase and related enzymed; *J.Nat.Prod*; 59; 443-445.

- [39] A.Yagi; T.Uemura; N.Okamura; H.Haraguchi; T.Imoto; K.Hashimoto; 1994; antioxidative sulphated flavonoids in leaves of polygonum hydropiper; *Phytochemistry*; 35; 885-887.
- [40] F.Sallusto; R.Poupot; M.Clergue; R.Depalma; J.J.Fournie; 2000; A flavonoid sulphate antigen activates human alpha beta CD8+ th2 lymphocytes in pollen allergy; *Eur,J.Immunol*; 30; 964-968.
- [41] I.J.Faulkner; P.H.Rubery; 1992; Flavonoids and flavonoid sulphate as probes of auxin-transport regulation in Cucurbita pepohypocotyl segments and vesieles; *Planta*; 186; 618-625.



الفصل
الثالث

III-1-1- الدراسة الكيميائية للنبتة *Oenanthe globulosa* L. :

III-1-1-1- المادة النباتية :

جمعت النبتة *O.globulosa* L. في شهر ماي 2002 من ضواحي ولاية القالة ، حيث تم نزع الأجزاء الهوائية فقط من النبتة. تمت عملية التجفيف تحت الظل و بعيدا عن الرطوبة ، حيث كانت كتلة المادة النباتية المستعملة 600 غ .

III-2-1- وصف النوع *globulosa* L :

هي من النباتات المائية (aquatique) أو التي تنمو في الأماكن المغمورة بالماء (lieux inondés). أوراقها مختلفة الأشكال عموما، و أزهارها بيضاء. ثمارها كروية الشكل ذات غلاف ثمري سميك و إسفنجي (Spongieux)، السيقان fistuleuses. أوراقها السفلية pennatiséquées ذات قطع بيضوية مفصصة . خيميات ذات 2 إلى 6 أشعة . و هي موجودة في الجزائر- في الحفر، و في الأماكن الرطبة- .

III-3-1- التصنيف النظامي للنبتة *Oenanthe globulosa* L :

Embranchement	Spermaphites	الفرع
Sous-embranchement	Angiospermes	تحت الفرع
Classe	Dicotylédones	الصنف
Sous-classe	Rosidae	تحت الصنف
Ordre	Apiales	الرتبة
Famille	Apiaceae	العائلة
Sous-Famille	Apioïdeae	تحت العائلة
Genre	<i>Oenanthe</i>	الجنس
Espèce	<i>globulosa</i>	النوع

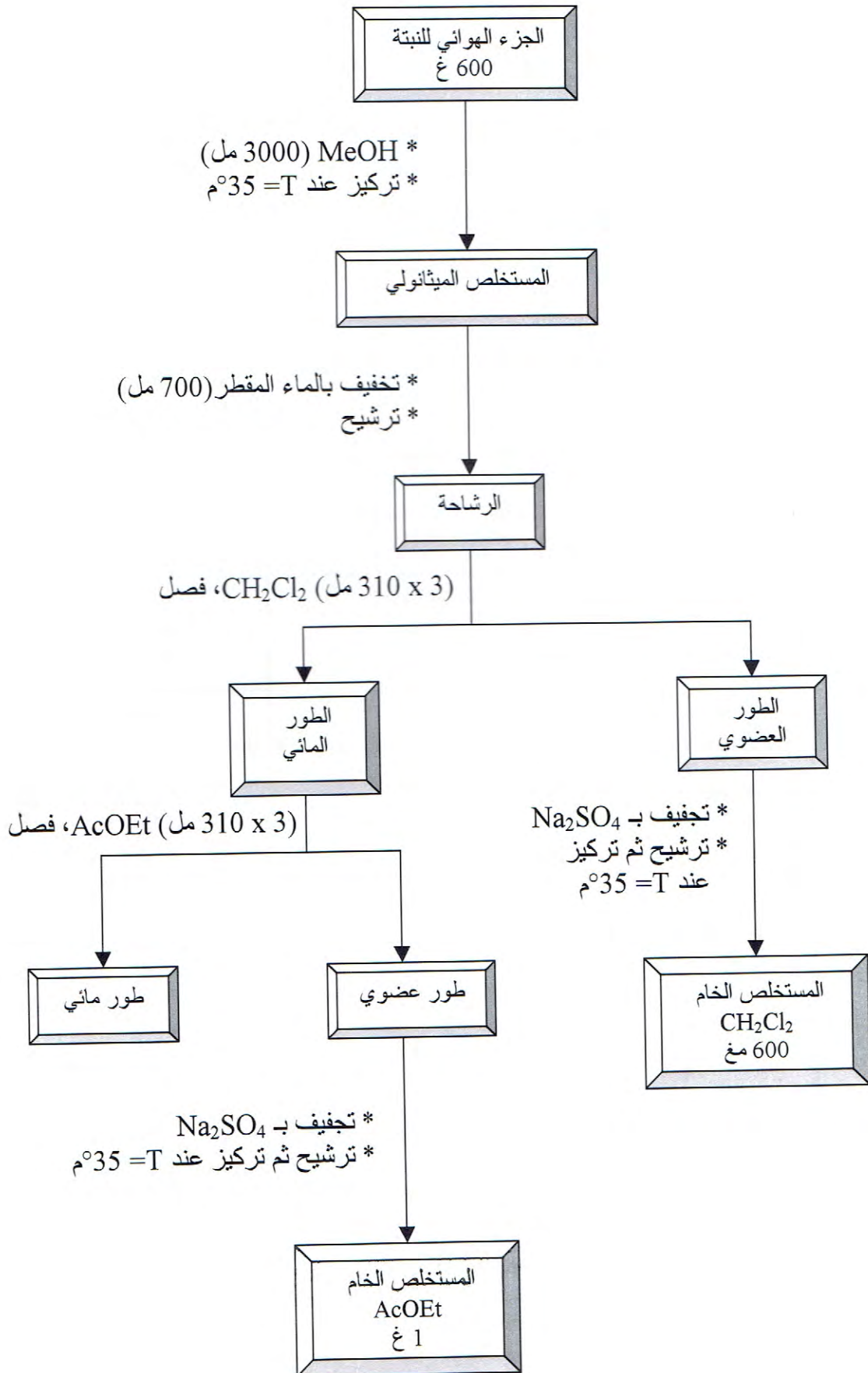


الشكل-6:- صور فوتوغرافية للنبتة *Enanthe globulosa* L

III-1-4- الإستخلاص :

بعد تنقية النبتة و قطع أجزائها الهوائية إلى قطع صغيرة ، تم نقعها في الميثانول البارد (3 × 24 سا) ، وفي كل مرة تم ترشيح المحلول و تركيزه عند 35°م ، والمستخلص الكحولي الناتج خفف بالماء المقطر ثم رشح. أخذت الرشاحة وأضفت لها ثنائي كلور الميثان (CH₂Cl₂) لفصل الطبقة العضوية ، تمت عملية الإستخلاص بواسطة CH₂Cl₂ ثلاث مرات حيث تركت في المرة الأخيرة ليلة كاملة، ثم جمعت كل الطبقات العضوية و أضيفت لها كمية من كبريتات الصوديوم اللامائية (Na₂SO₄ anhydre) ، وبعدها رشحت و ركزت الرشاحة فتحصلت على المستخلص الخام للطور CH₂Cl₂ بوزن 600 مغ . بعدها أخذت الطبقة المائية و قمت بعملية الإستخلاص بواسطة خلات الإيثيل (Acétate d'éthyle) ثلاث مرات كذلك، و في الأخير تحصلت على المستخلص الخام للطور AcOEt بوزن 1 غ . - كمية من المستخلص الخام للطور AcOEt تجرى لها دراسة بيولوجية لفعاليتها المضادة للجراثيم .

مخطط إستخلاص النبتة *Oenanthe globulosa* L



III-1-5- الفصل الكروماتوغرافي:

أخذنا المستخلص الخام للطور CH_2Cl_2 (600 ملغ) و قمنا بفصل مكوناته مستعملين كروماتوغرافيا العمود حيث كانت الدعامة gel de silice (0.040-0.063 mm Merk ; 60) محضر في الهكسان العادي (n-Hexane) .

المملص المستعمل هو الهكسان العادي مع زيادة خلات الإيثيل (AcOEt) تدريجيا بحيث أنجزنا عينات سعتها 150 مل، و الكسور المحصل عليها جمعت تبعا لكروماتوغرافية الطبقة الرقيقة التحليلية (أوراق ألمنيوم gel de silice ; 60F₂₅₄Merk ، بسمك 0.2 ملم). في الجدول- 6- تم جمع النتائج المتحصل عليها من كروماتوغرافيا العمود .

جدول- 6 - : نتائج كروماتوغرافيا العمود

الملاحظات	المملص	العينات	الكسور
دهون و شحوم	%100 n-Hexane	17-1	F ₁
خليط معقد	9 :1 n-Hexane : AcOEt	20-18	F ₂
خليط	n-Hexane : AcOEt 4 :1	22-21	F ₃
خليط		26-23	F ₄
خليط		29-27	F ₅
خليط		30	F ₆
خليط		33-31	F ₇
خليط		44-34	F ₈
خليط		53-45	F ₉
خليط		7 :3 n-Hexane : AcOEt	60-54
خليط	7 :3 n-Hexane : AcOEt	62-61	F ₁₁
	1 :1 n-Hexane : AcOEt	65-63	
خليط معقد	1 :1 n-Hexane : AcOEt	73-66	F ₁₂
خليط معقد	1 :2 n-Hexane : AcOEt	80-74	F ₁₃
خليط معقد	%100 AcOEt	84-81	F ₁₄
خليط معقد	%100 MeOH	88-85	F ₁₅

- الكسر (F₅) أعطى المركب (F₅₋₁) و الذي فصل بكماتوغرافيا الطبقة الرقيقة التحضيرية من gel de silice ، بإستعمال النظام (4:1) (n-Hexane : AcOEt) .
F₅₋₁ مركب نقي ، و هو مركب أسيتيليني حسب معطيات أطياف ¹H-RMN و ¹³C-RMN . و لتحديد صيغته المفصلة لابد من الإستعانة بأطياف الرنين النووي المغناطيسي ثنائية البعد (RMN-2D) .
- إستطعنا أن نفصل من المستخلص الخام للطور AcOEt بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة التحضيرية و بإستعمال شرائح من polyamide المركب G ، في النظام :

Eau distillée : MeOH : Méthyléthylcétone : Acétylacétone

13 : 3 : 3 : 1

III-2- الدراسة الكيميائية للنبتة *Ammoides pusilla* :

III-2-1- المادة النباتية:

تم جمع النبتة *A.pusilla* في أواخر شهر جوان 2002 من ضواحي ولاية سطيف بالشرق الجزائري حيث تم إقتلاعها من جذورها . و تمت عملية تجفيف هذه النبتة تحت الظل و بعيدا عن الرطوبة ، حيث كانت كتلة المادة المستعملة 1 كغ.

III-2-2- وصف النوع *pusilla*:

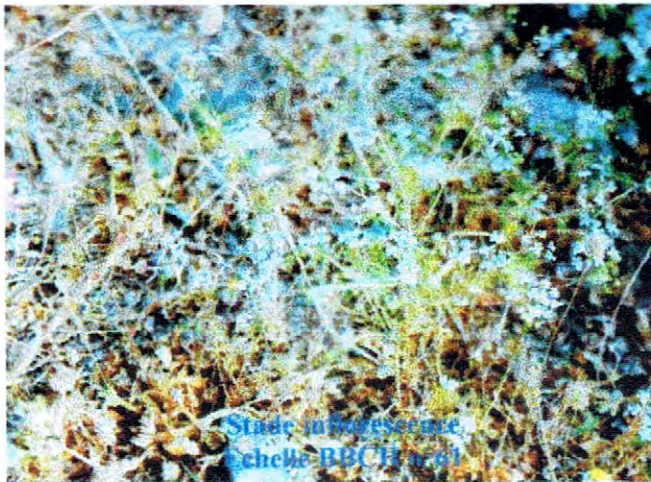
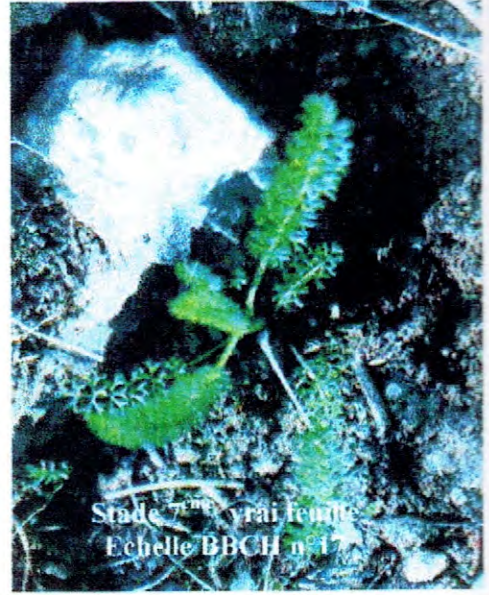
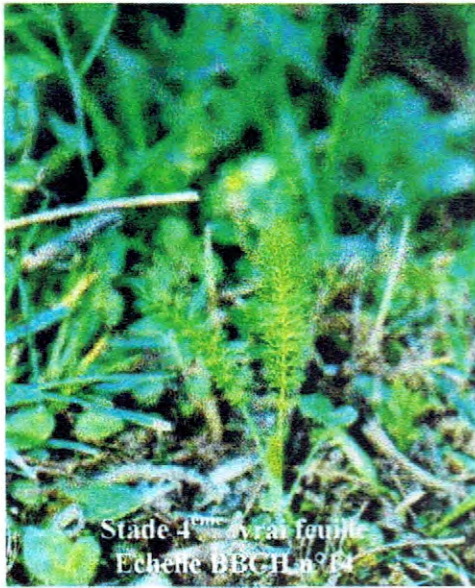
عبارة عن نبات حولي، من أصل خيطي، السيقان متشعبة جدا طولها من 10-40 سم، بدون وريادات في الأوراق القاعدية، الأوراق السفلية تكون معنقة ومتعددة الخيوط الدوارية (Verticillées)، أما الأوراق العلوية pennatifides ذات قطع خيطية. الخيمات الرئيسية تتراوح بين 8 و 15 شعاع، ثمارها ذات شكل بيضوي وطولها حوالي 1 مم. وهي موجودة في الجزائر- في حقول، في المسطحات الخضراء و في الغابات - .

III-2-3- أهمية النبتة *A.pusilla* :

تعرف النبتة *A.pusilla* في الجزائر بالنوخة، وفي بلدان شمال إفريقيا بأسماء أخرى وهي: النانوخ (Nanoukh) ، النبتة (Nabta) ، رجل الغراب و غزار الشيطان [1]. تستعمل *A.pusilla* كثيرا في الطب الشعبي، فهي تدوي: أوجاع الرأس، الحمى، الأنفلونزا والإسهال [2،3]. كما أنها تستعمل وحدها كضمد (Comprese) [4]. كما أن *A.pusilla* لها فعالية بيولوجية: مضادة للجراثيم (antimicrobienne) ، مضادة للبكتيريا (antibacterienne) ومضاد للفطريات [5].

III-2-4- التصنيف النظامي للنبتة *Ammoides pusilla*:

Embranchement	Spermaphites	الفرع
Sous-embranchement	Angiospermes	تحت الفرع
Classe	Dicotylédones	الصف
Sous-classe	Rosidae	تحت الصف
Ordre	Apiales	الرتبة
Famille	Apiaceae	العائلة
Sous-Famille	Apiöideae	تحت العائلة
Genre	<i>Ammoides</i>	الجنس
Espèce	<i>pusilla</i>	النوع



الشكل-7- : صورة فوتوغرافيا لمختلف مراحل نمو النبتة *Ammoides pusilla*

III-2-5- الإستخلاص:

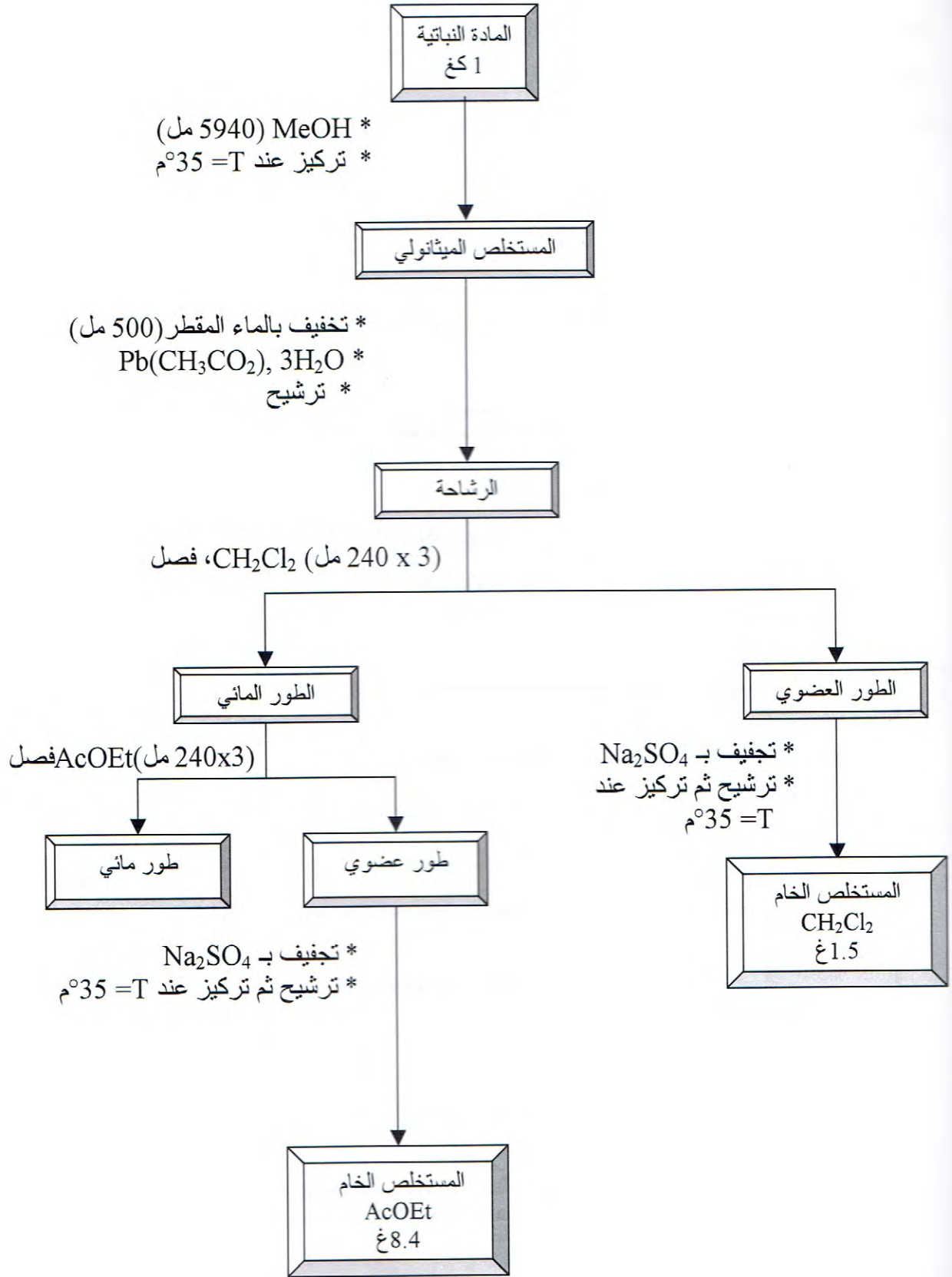
بعد تنقية النبتة وقطع أجزائها إلى قطع صغيرة، تم نقعها في الميثانول البارد (3 x 24 سا)، وفي كل مرة تم ترشيح المحلول وتركيزه عند 35° م، والمستخلص الكحولي الناتج خفف بالماء المقطر ثم تم التخلص من الكلوروفيل بترسيبها بإضافة أسيتات الرصاص $Pb(CH_3CO_2)_2$ ، بعدها رشح الخليط واستقبلت الرشاحة في ورق.

أخذت الرشاحة وأضفت لها ثنائي كلور الميثان (CH_2Cl_2) لفصل الطبقة العضوية، تمت عملية الإستخلاص بواسطة CH_2Cl_2 ثلاث مرات حيث تركت في المرة الأخيرة ليلة كاملة. ثم جمعت كل الطبقات العضوية وأضيفت هلا كميات من كبريتات الصوديوم اللامائية (Na_2SO_4 anhydre)، وبعدها رشحت وركزت الرشاحة فتحصلت على المستخلص الخام للطور CH_2Cl_2 بوزن 1.5 غ.

بعدها أخذت الطبقة المائية وقمت بعملية الإستخلاص بواسطة خلاص الإيثيل (Acétate d'éthyle) ثلاث مرات كذلك، وفي الأخير تحصلت على مستخلص خام للطور AcOEt بوزن 8.4 غ.

- كمية من المستخلص الخام للطور AcOEt تجرى لها دراسة بيولوجية لفعاليتها المضادة للجراثيم .

مخطط إستخلاص النبتة *Ammoides pusilla*



III-2-6- الفصل الكروماتوغرافي:

أخذنا المستخلص الخام للطور CH_2Cl_2 (1.5 غ) وقمنا بفصل مكوناته مستعملين كروماتوغرافيا العمود حيث كانت الدعامة gel de silice (0,040-0,063mm Merk ; 60) محضر في الهكسان العادي (n-Hexane).

المملص المستعمل هو الهكسان العادي مع زيادة خلالات الإيثيل (AcOEt) تدريجيا بحيث أنجزنا عينات سعتها 150 مل، والكسور المحصل عليها جمعت تبعا لكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة التحليلية (أوراق ألمنيوم gel de silice ; 60 F₂₅₄ Merk بسمك 0.2 ملم). في الجدول 7- تم جمع النتائج المتحصل عليها من كروماتوغرافيا العمود.

جدول 7- : نتائج كروماتوغرافيا العمود

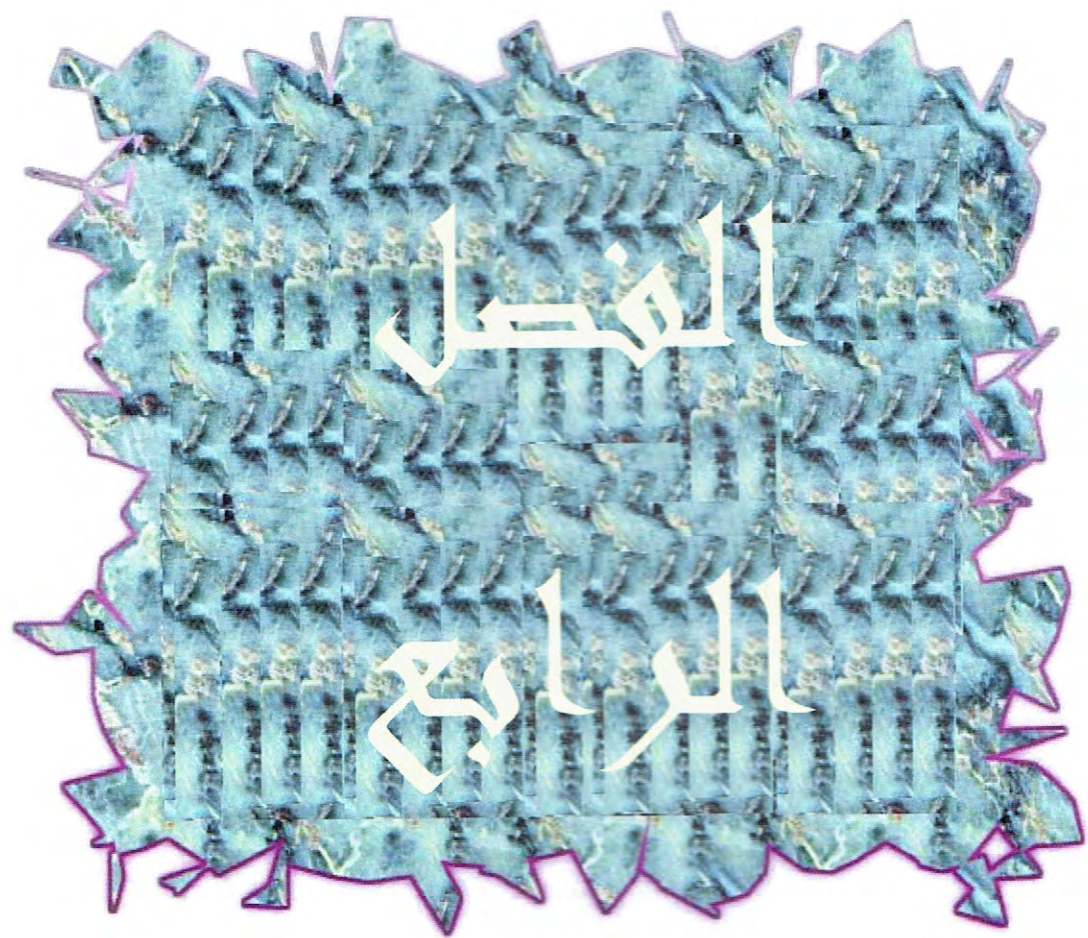
الملاحظات	المملص	العينات	الكسور
دهون وشحوم	n-Hexane %100	38 – 1	F ₁
مركب أصفر زيتي		52 – 39	F ₂
مركب أصفر زيتي		64 – 53	F ₂ '
مركب أصفر زيتي		71 – 65	F ₂ ''
خليط	n-Hexane : AcOEt 9 : 1	72	F ₃
خليط		73	F ₄
خليط		75 – 74	F ₅
خليط		77 – 76	F ₆
خليط	n-Hexane : AcOEt 1 : 1	78	F ₇
خليط		79	F ₈
خليط		80	F ₉
خليط		81	F ₁₀
خليط	n-Hexane : AcOEt 1 : 2	82	F ₁₁
خليط		83	F ₁₂
خليط		88 – 84	F ₁₃

خليط	%100 AcOEt	92 - 89	F ₁₄
خليط معقد	%100 MeOH	94 - 93	F ₁₅

- فصل من الكسر (F₅) المركبين (f_{5.1}) و (f_{5.2}) بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة التحضيرية من gel de silice في النظام: (n-Hexane : AcOEt) (4:1).
 - فصل من الكسر (F₈) المركبين (f_{8.1}) و (f_{8.2}) بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة التحضيرية من gel de silice في النظام: (n-Hexane : AcOEt) (1:1).
- لم يتم تحديد بنية هذه المركبات بعد.
- أثناء عملية تركيز الطور العضوي لمستخلص الأسيتات، تشكل لدينا راسب أصفر وزنه 6.4 غ. بإستعمال كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة التحليلية، إتضح لنا أنه عبارة عن خليط لمركبين. وإستطعنا بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة التحضيرية وإستعمال شرائح من polymide أن نفصل هذين المركبين في النظام: (Toluène : MeOH : Méthyléthylcétone) (4:3:3).
- ولقد تحصلنا على المركب Am بصورة نقية .

المراجع

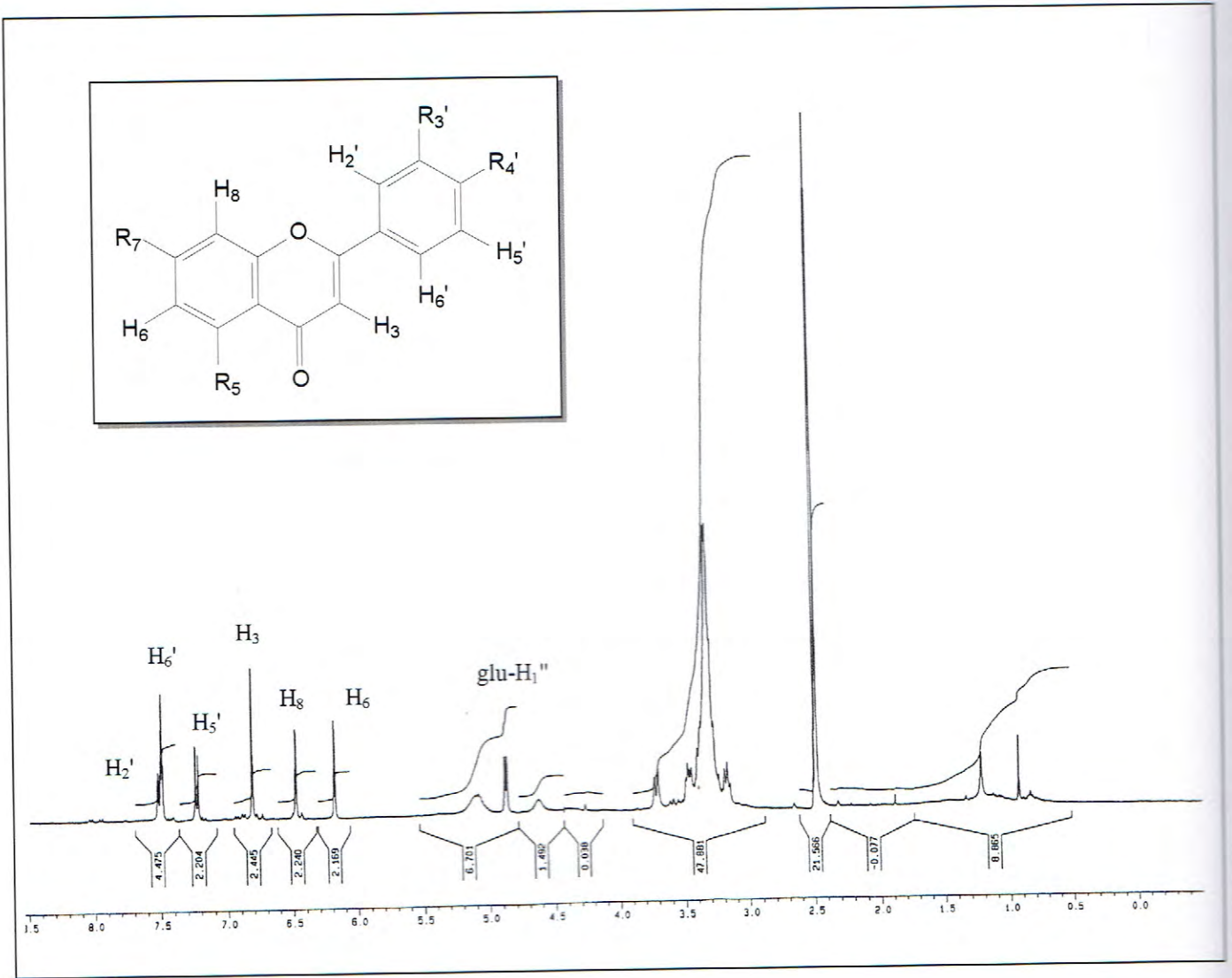
- [1] L.Trabut; 1935; Répertoire des noms indigènes des plantes spontanées, cultivées et utilisées dans le nord de l'Afrique; Collection du centenaire de l'Algérie; Algérie.
- [2] H.Laour; M.M.Zerroug; A.N.Shakir; S.Mebarki and K.Ghoumazi; 1998; Activités antibactériennes des extraits d'*Ammoides verticillata*; Lse XI^{ème} journées Nationales microbiologie; Université d'Oran; Algérie.
- [3] N.Kambouche; D.El-Abed and Z.Fortas; 1998; Mise en évidence de l'activité biologique de l'huile essentielle de 'Ptychotis' ajowan noukha de l'ouest algérien; Les XI^{ème} journées Nationales de microbiologie; Université d'Oran; Algérie.
- [4] H.Laouer; 1995; Contribution à l'étude des plantes médicinales du massif de Boutaleb, phytomasse de Rosmarinus tournefortil de Noé, effet de l'altitude et de l'exposition sur la composition de ses huiles essentielles; Thèse de magister, institut de biologie, Université de sétif, Algérie.
- [5] H.Laouer; M.M.Zerroug; F.Sahli; A.N.Chaker; G.Valentini; G.Ferretti; M.Grande and J.Anaya; March/April 2003; Journal of Essential Oil Research; vol.15; 135-138.



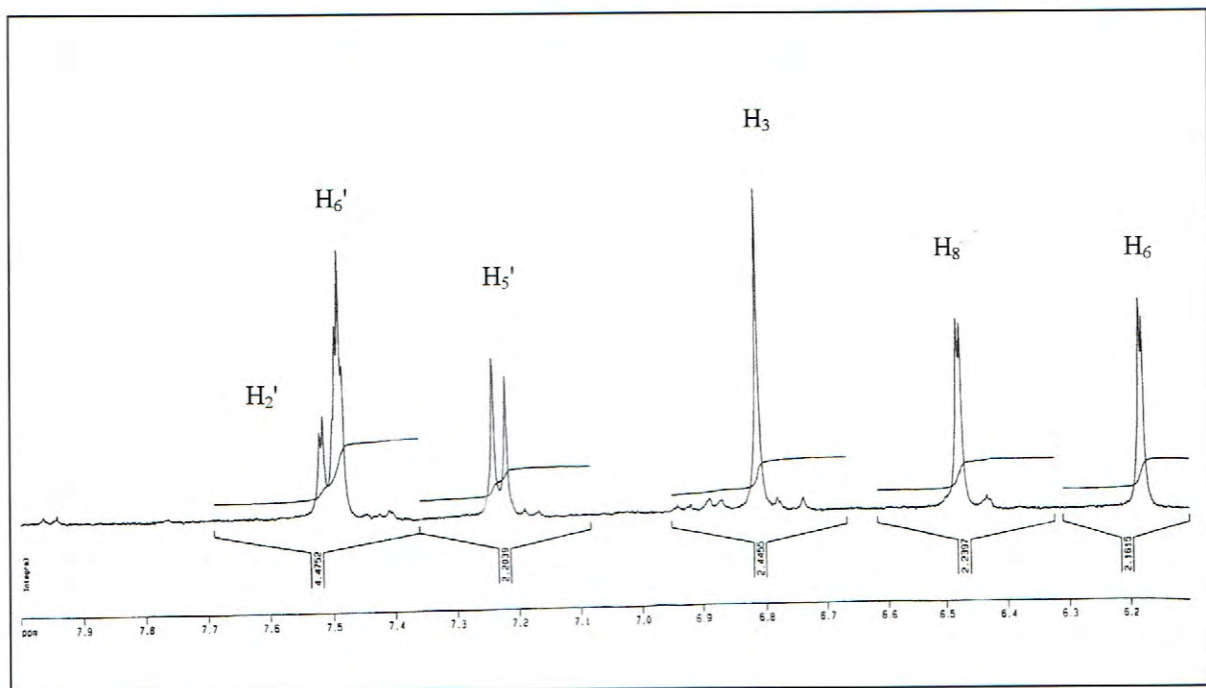
1-IV- التحليل البنيوي للمركب Am:

1-1-IV- مطيافية الرنين النووي المغناطيسي للبروتون:

تبين لنا مطيافية الرنين النووي المغناطيسي للبروتون أن المركب Am ، هو مركب فلافونيدي أحادي السكر، حسب الطيف رقم -1- .



طيف رقم-1- : مطيافية الرنين النووي المغناطيسي للبروتون للمركب Am في DMSO



طيف رقم-1- : تكبير المجال (δ = 6,1- 7,8) للمركب Am

نلاحظ في الطيف إشارة ثنائية (J= 3,22 Hz) عند δ= 7,52 موافقة للبروتون H₂' ، وإشارة متعددة عند δ= 7,49 موافقة للبروتون H₆' ، وإشارة ثنائية (J= 8,52 Hz) عند δ= 7,52 موافقة للبروتون H₅' ، كما أن وجود إشارة أحادية عند δ= 6,81 موافقة للبروتون H₃ تدل على أن المركب Am هو فلافون ، كما نلاحظ أيضا ثلاث إشارات ثنائية عند δ=6,49 ، δ= 6,19 ، و δ= 4,89 موافقة للبروتونات H₈ ، H₆ ، و (glu)H₁" بثوابت تزواج J= 1,94 Hz ، J= 1,94 Hz ، و J= 7,19 Hz على الترتيب.

و من كل هذه المعلومات نستنتج أن المركب Am هو فلافون مستبدل في المواقع 4، 3، 5، 7، ، و في إحداها يوجد السكر.

و في الجدول -8- نلخص جميع هذه النتائج.

الجدول-8- : نتائج مطيافية $^1\text{H-NMR}$ للمركب Am ، المذيب DMSO

الهيدروجين الموافق	التعددية (Hz)	التكامل	الإزاحة δ (ppm)
H ₂ '	<i>d</i> (3,22)	H1	7,52
H ₆ '	<i>m</i>	H1	7,49
H ₅ '	<i>d</i> (8,52)	H1	7,22
H ₃	<i>s</i>	H1	6,81
H ₈	<i>d</i> (1,94)	H1	6,49
H ₆	<i>d</i> (1,94)	H1	6,19
(glu) H ₁ "	<i>d</i> (7,19)	H1	4,89

IV-1-2- السلوك الكروماتوغرافي للمركب Am :

الملاحظات	SIII	SII	SI	الجملة
	0,098	0,096	0,293	R _f
فلافون	بنفسجي			اللون تحت UV

الجملة (SI): (4 : 3 : 3) (Toluène : MeOH : Méthyléthylcétone)

الجملة (SII): (13 : 3 : 3 : 1) (H₂O distillée : MeOH : Méthyléthylcétone : Acétylacétone)

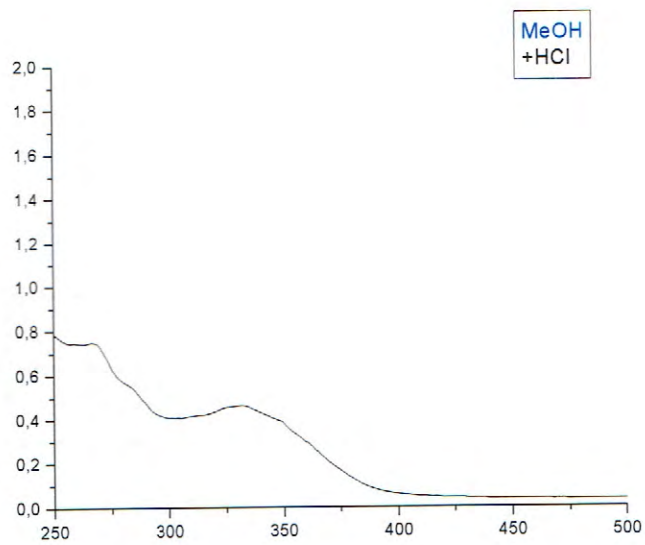
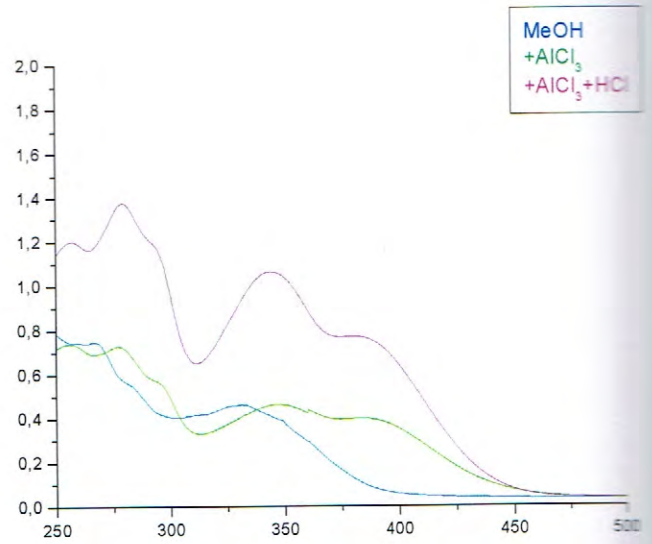
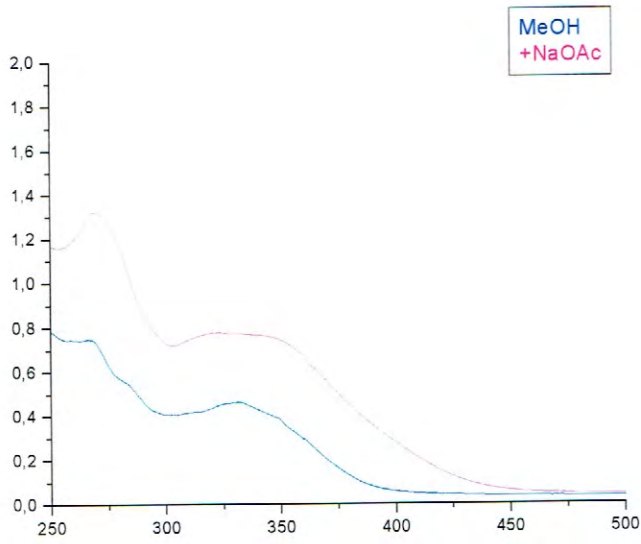
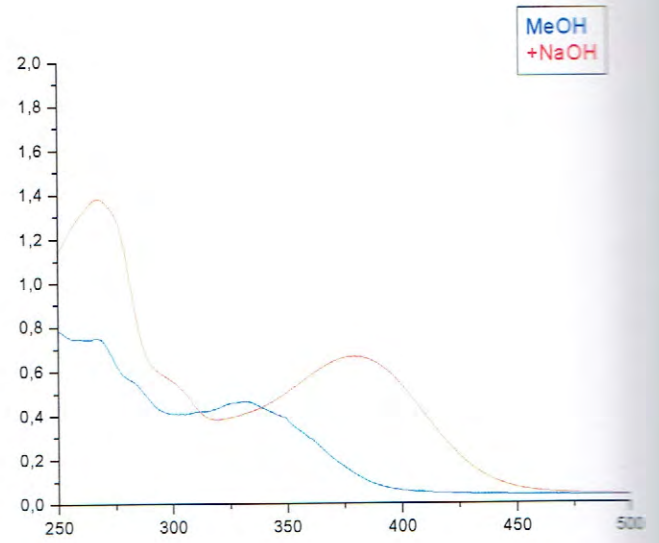
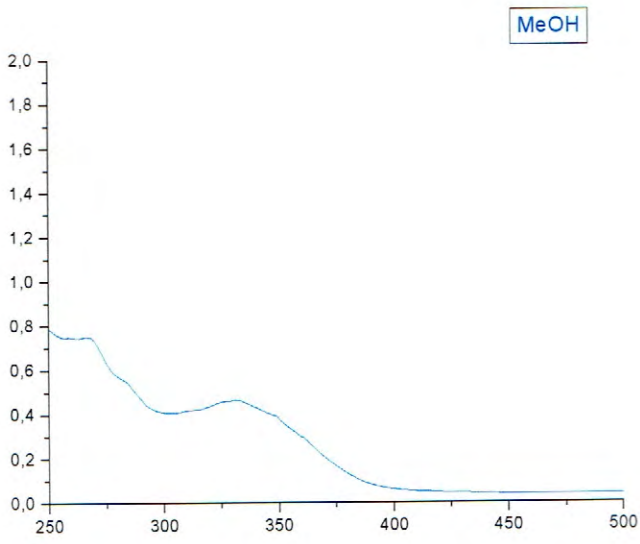
الجملة (SIII): AcOH 15 %

IV-1-3- مطيافية الأشعة فوق البنفسجية- المرئية:

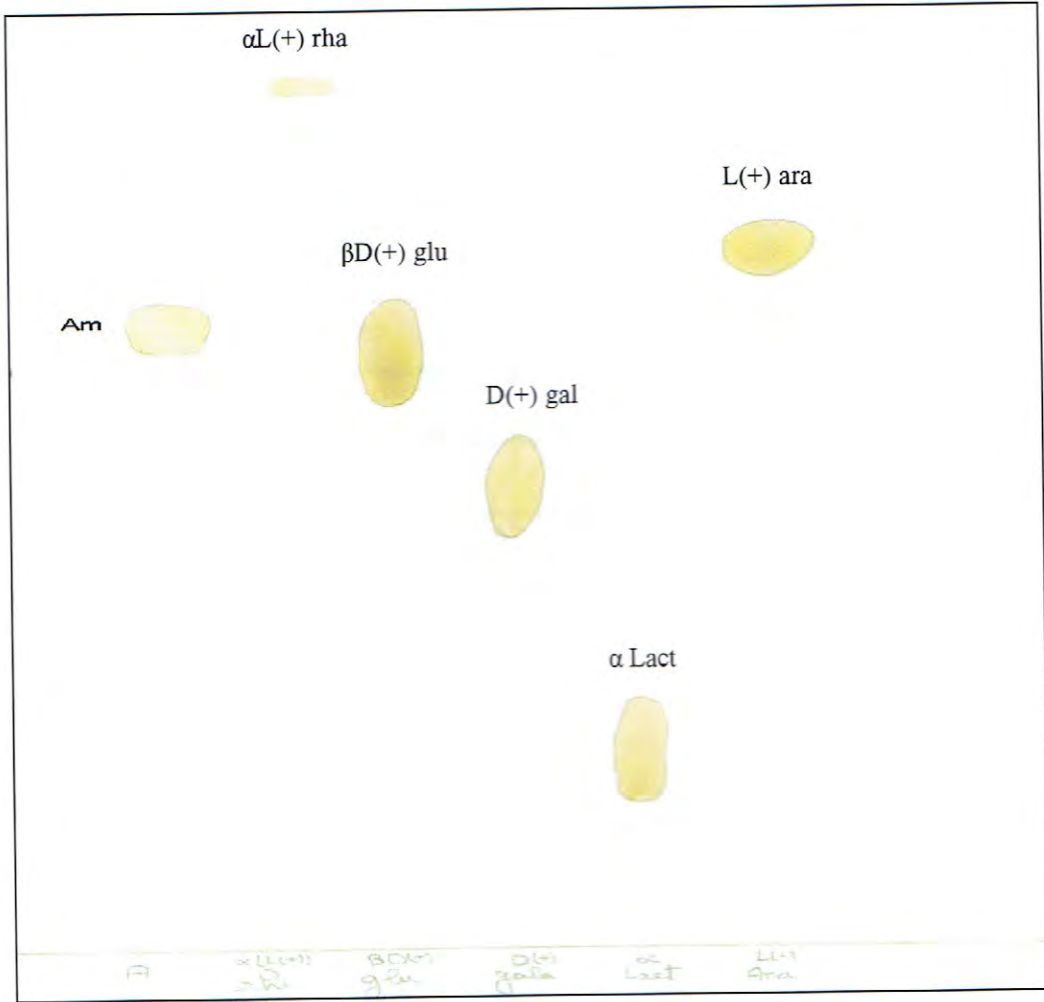
اللون البنفسجي تحت أشعة UV ، إضافة إلى قيمة $\lambda_T = 331 \text{ nm}$ في الميتانول تدل على أن المركب Am هو فلافون ، و الإزاحة الباتوكرومية للعصابة (I) بعد إضافة NaOH بمقدار +48 nm ، تدل على وجود -OH 4' ، وعدم ظهور قمة جديدة بين (335-320 nm) إضافة إلى عدم وجود إزاحة باتوكرومية للعصابة (II) عند إضافة NaOAc يؤكد وجود OR في C₇ (الجدول-9) .

الإزاحة الباتوكرومية للعصابة (I) بمقدار +50 nm بعد إضافة AlCl₃+HCl دلالة على وجود -OH 5 ، و غياب الإزاحة الهيبسوكرومية للعصابة (I) عند مقارنة طيفي AlCl₃ و AlCl₃+HCl يدل على عدم وجود أورثو ثنائي الهيدروكسيل على الحلقة B ، و عدم وجود أي إزاحة للعصابة (I) بعد إضافة HCl ربما يدل على أن الموقع 7 مستبدل بمجموعة سولفاتية (الجدول-9) .

بعد عملية الحلمة الحمضية ، لم يتغير لون المركب (بنفسجي) وكان R_f في النظام SI في 0,398 ، دلالة على تحرر السكر ، كما أظهرت مطيافية الأشعة فوق البنفسجية UV (الجدول-10) إزاحة هيبسوكرومية للعصابة (I) بمقدار -35 nm عند مقارنة طيفي AlCl₃ و AlCl₃+HCl دلالة على وجود أورثو ثنائي الهيدروكسيل على الحلقة B ، أي أن السكر تحرر من الموضع 3' ، و عدم ظهور قمة جديدة بين (335-320 nm) عند إضافة NaOH مع غياب الإزاحة الباتوكرومية عند إضافة NaOAc على مستوى العصابة (II) دلالة على وجود OR في الموضع 7 . أما الشق السكري فقد بينت الحلمة الحمضية أنه عبارة عن جليكوز (glucose) (الشكل-8) .



طيف رقم-2- : سلسلة UV للمركب Am



الشكل-8- : كروماتوغرام يبين السكر الناتج عن الإماهة الحمضية مع بعض الشواهد المعروفة

الجدول-9- : نتائج مطيافية الأشعة UV للمركب Am

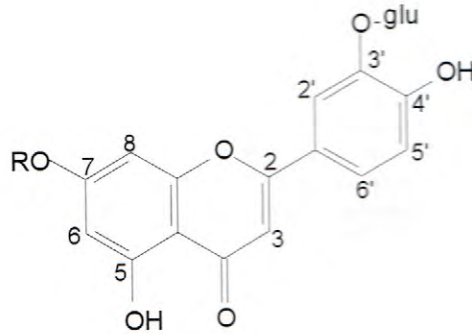
الكواشف	العصابة (I) (nm)	العصابة (II) (nm)	عصابات أخرى (nm)
MeOH	331	266	
NaOH	379	267	
NaOAc	338	269	321-331
AlCl ₃	384	255	277-348
AlCl ₃ +HCl	381	256	279-343
HCl	331	266	

NaOH مستقر بعد 5 دقائق.

الجدول-10- : نتائج مطيافية الأشعة UV للمركب Am بعد الحلمهة

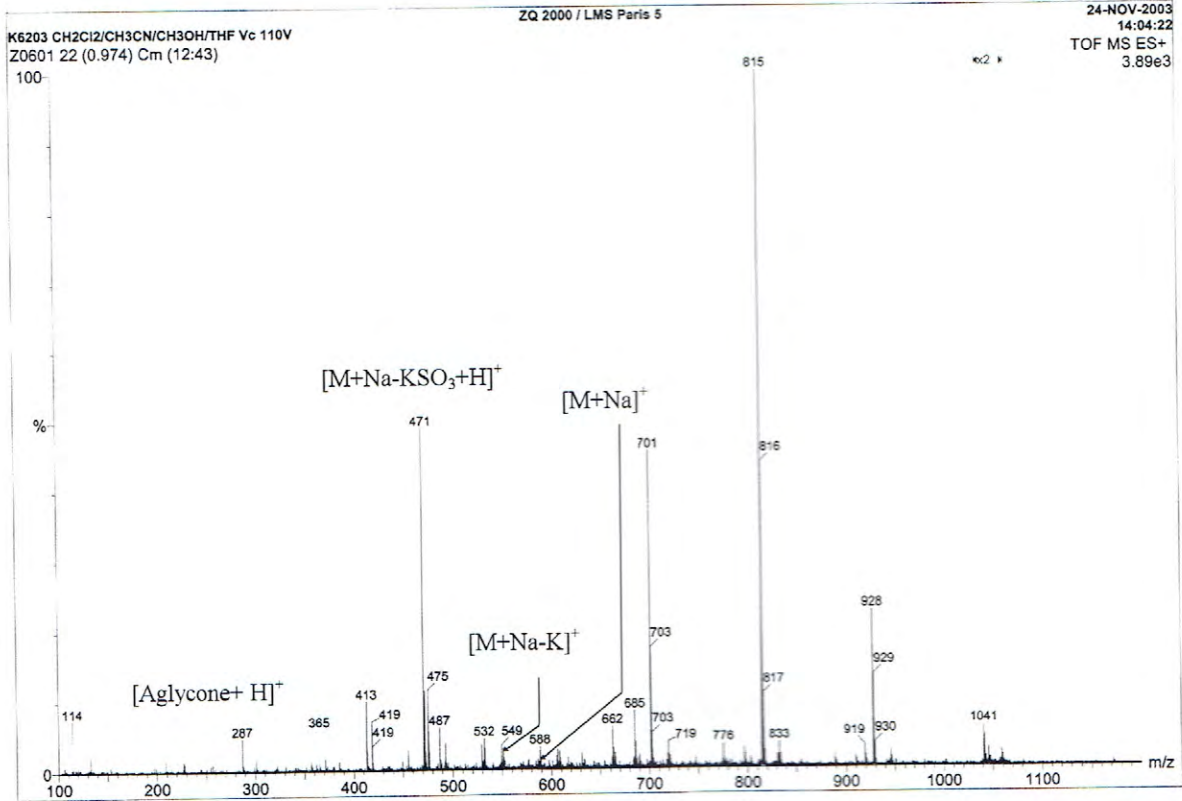
الكواشف	العصابة (I) (nm)	العصابة (II) (nm)	عصابات أخرى (nm)
MeOH	346	268	317
NaOH	401	268	
NaOAc	354	269	351
AlCl ₃	421	273	
AlCl ₃ +HCl	386	274	355

و من كل هذه المعلومات نقترح الصيغة التالية :



IV-1-5- مطيافية الكتلة:

مطيافية الكتلة ES^+ (طيف رقم -3-) المنجزة على عينة من هذا المركب كشفت :
- القيمتين : $[M+Na-K]^+$ و $[M+Na-KSO_3+H]^+$ ، تؤكدان وجود مجموعة سولفاتية بالهيكل الفلافونيدي في الموضع 7.



طيف رقم-3- : مطيافية الكتلة ES^+ للمركب Am

الجدول-11- : نتائج مطيافية الكتلة ES⁺ للمركب Am

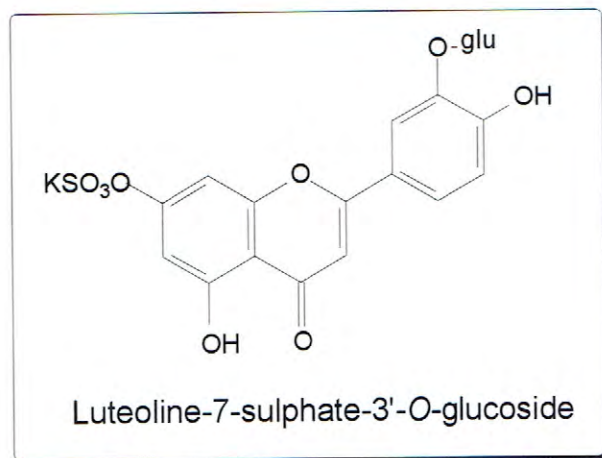
النسبة المئوية %	الشاردة	m/z
1,9	589	[M+Na] ⁺
3,12	550	[M+Na-K] ⁺
50	471	[M+Na-KSO ₃ +H] ⁺
4,38	287	[Aglycone + H] ⁺

و لتأكد أكثر من وجود كل من البوتاسيوم و السولفات لجأنا إلى الطريقة التالية :

- استعمال طيف اللهب (spectre de flamme) من أجل التأكد من وجود البوتاسيوم، و ذلك بوضع جزء من المركب Am (صلب) فوق قضيب من المنغنيز، و تعريضه إلى اللهب، فلاحظنا ظهور اللون البنفسجي الباهت (violet pale) المميز لعنصر البوتاسيوم .

- أما المجموعة السولفاتيّة فقد تم التأكد منها بإضافة BaCl₂ إلى الجزء المائي (phase aqueuse) من الحلمهة الحمضية، فتشكل راسب أبيض عبارة عن BaSO₃ .

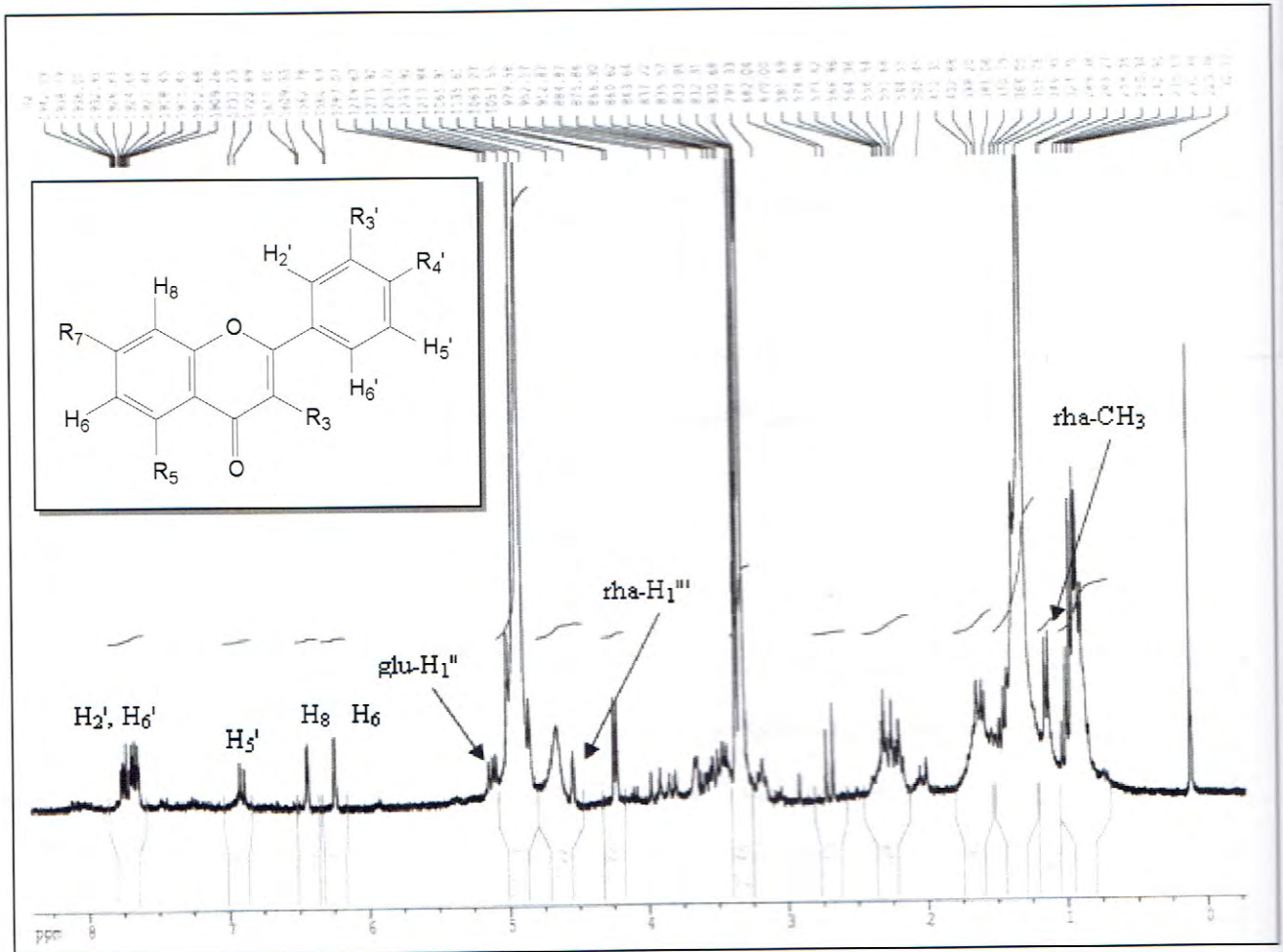
و من كل هذه النتائج ، نستنتج الصيغة الجزيئية النهائية التالية للمركب Am :



2-IV- التحليل البنوي للمركب G:

1-2-IV- مطيافية الرنين النووي المغناطيسي للبروتون:

تبين لنا مطيافية الرنين النووي المغناطيسي للبروتون للمركب G ، هو مركب فلافونيدي ثنائي السكر ، حسب الطيف رقم-4 .



طيف رقم-4 : مطيافية الرنين النووي المغناطيسي للبروتون للمركب G في CD₃OD

الجدول-12- : نتائج مطيافية $^1\text{H-NMR}$ للمركب G ، المذيب CD_3OD

الهيدروجين الموافق	التعددية (Hz)	التكامل	الإزاحة δ (ppm)
H_2'	<i>m</i>	H1	7,75
H_6'	<i>m</i>	H1	7,70
H_5'	<i>d</i> (8.34)	H1	6,90
H_8	<i>d</i> (2.1)	H1	6,45
H_6	<i>d</i> (2.1)	H1	6,25
(glu) H_1''	<i>d</i> (7.4)	H1	5,20
(rha) H_1'''	<i>s</i>	H1	4,55
rah- CH_3	<i>d</i> (6,11)	H3	1,15

IV-2-2- السلوك الكروماتوغرافي للمركب G :

الملاحظات	SIH	SH	SI	الجملة
	0,43	0,123	0,206	R _f
فلافونول مستبدل في C ₃	بنفسجي			اللون تحت UV

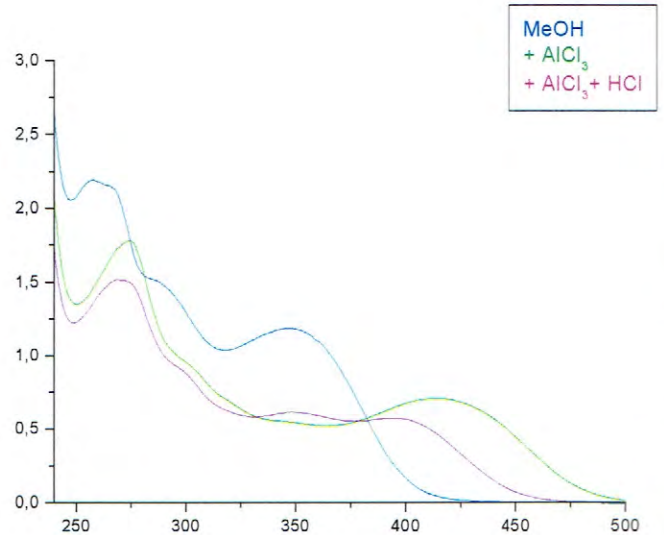
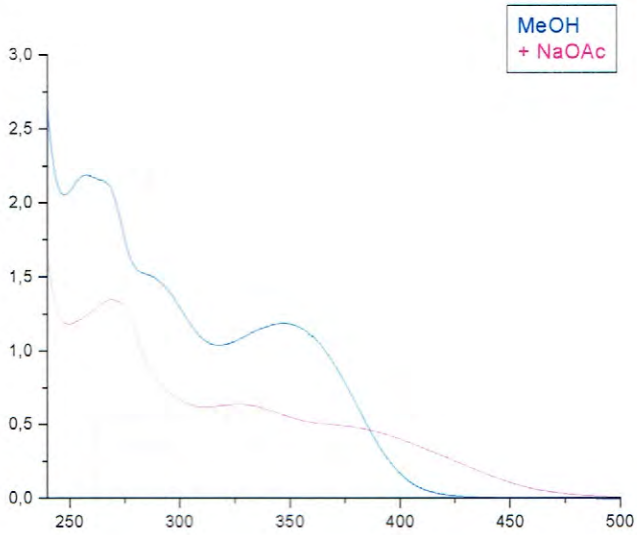
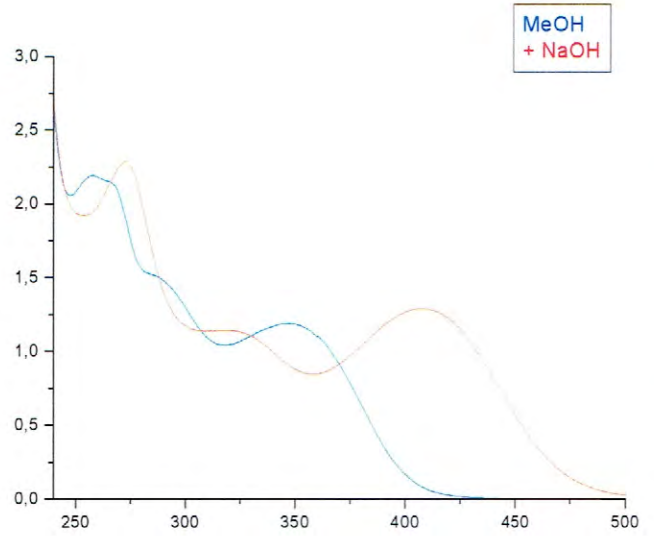
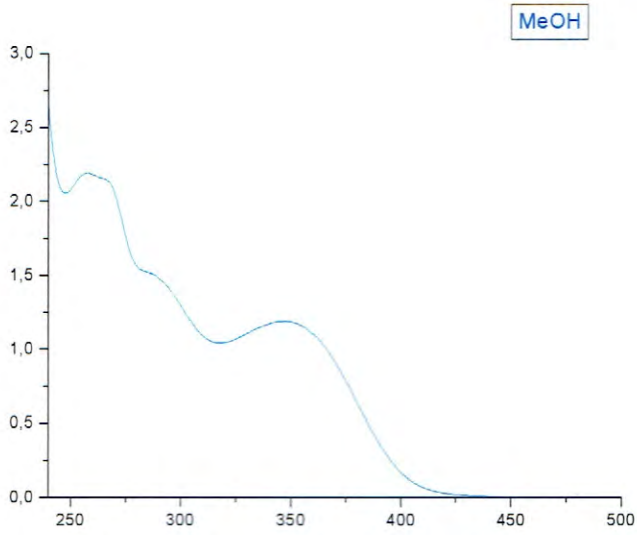
IV-2-3- مطيافية الأشعة فوق البنفسجية- المرئية:

اللون البنفسجي للمركب تحت الأشعة UV إضافة إلى قيمة $\lambda_1 = 347 \text{ nm}$ في الميتانول دلالة على أن المركب هو فلافونول مع OR في C₃. الإزاحة الباتوكرومية للعصابة (I) في وجود NaOH بمقدار +60 nm تدل على وجود OH-4' ، وظهور قمة جديدة عند 322 nm مع نفس المفاعل دليل على وجود OH-7 ، ويؤكد ذلك وجود إنزياح باتوكرومية للعصابة (II) بمقدار +9 nm عند إضافة NaOAc (الجدول-13) .

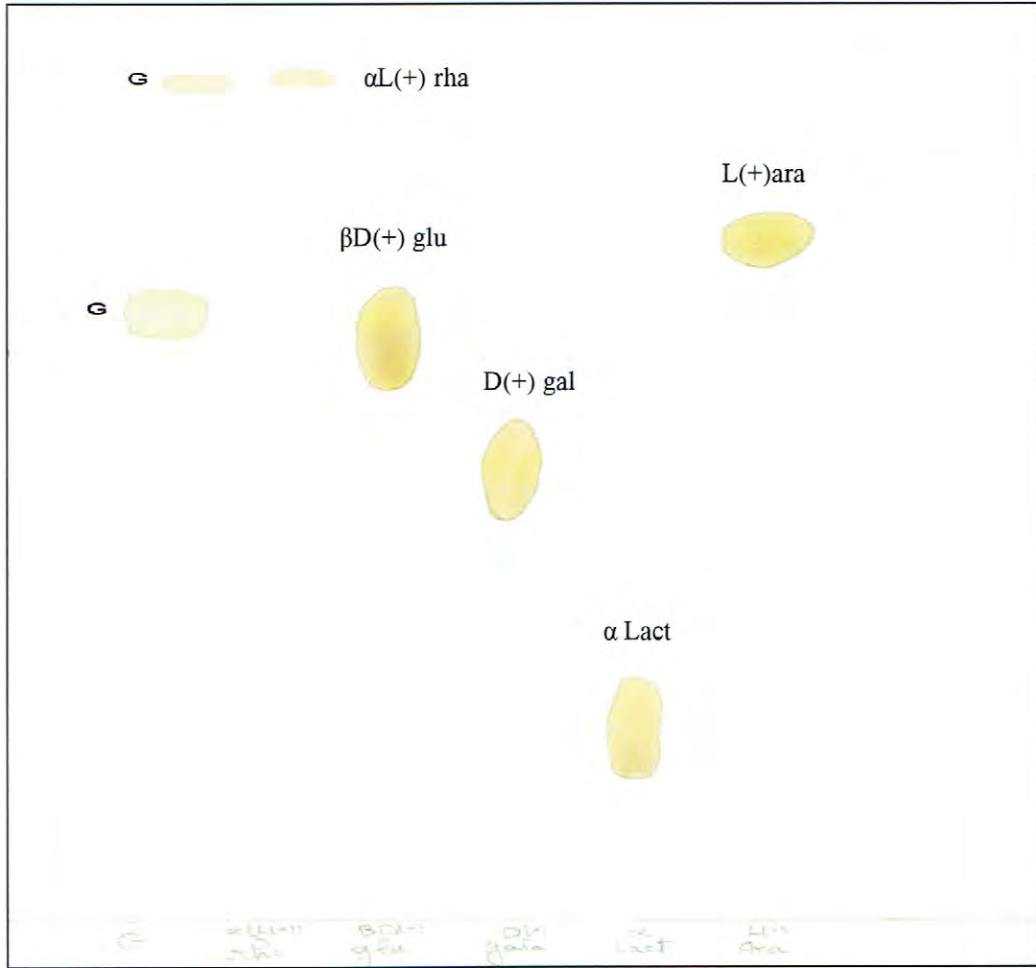
الإزاحة الباتوكرومية للعصابة (I) بمقدار +46 nm بعد إضافة AlCl₃+HCl تدل على وجود OH-5 ، أما الإزاحة الهيسوكرومية للعصابة (I) بمقدار -21 nm عند مقارنة طيفي AlCl₃ و AlCl₃+HCl فتدل على وجود أورثو ثنائي الهيدروكسيل على الحلقة B (الجدول-13) .

بعد عملية الحلمة تغير لون المركب G من البنفسجي إلى الأصفر تحت أشعة UV و كانت قيمة ثابت الانحباس R_f في النظام SI هي 0,257 . إضافة إلى قيمة $\lambda_1 = 367 \text{ nm}$ في الميتانول تدل على أن المركب هو فلافونول مع OH في C₃ ، دلالة عن تحرر السكر من الموقع 3 (الجدول-14) . أما الشق السكري فقد بينت الحلمة الحمضية أن السكرين هما عبارة عن جليكوز (glucose) ، و رامنوز (rhamnose) (الشكل-9-) .

و من كل هذه المعلومات نستنتج أن السكرين موجودان في الموضع 3 .



طيف رقم-5- : سلسلة UV للمركب G



الشكل -9- : كروماتوغرام يبين السكر الناتج عن الإماهة الحمضية مع الشواهد المعروفة

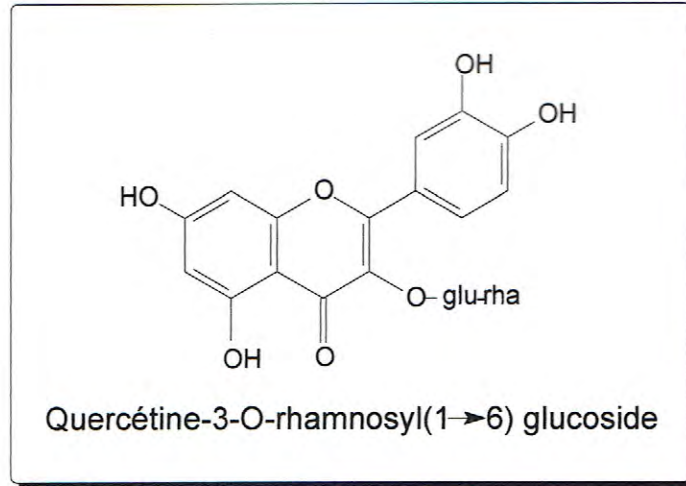
الجدول-13- : نتائج مطيافية الأشعة UV للمركب G

الكواشف	العصبة (I) (nm)	العصبة (II) (nm)	عصابات أخرى (nm)
MeOH	347	259	
NaOH	407	272	322
NaOAc	375	268	327
AlCl ₃	414	274	
AlCl ₃ +HCl	393	269	349
NaOH مستقر بعد 5 دقائق.			

الجدول-14- : نتائج مطيافية الأشعة UV للمركب G بعد الحلمهة

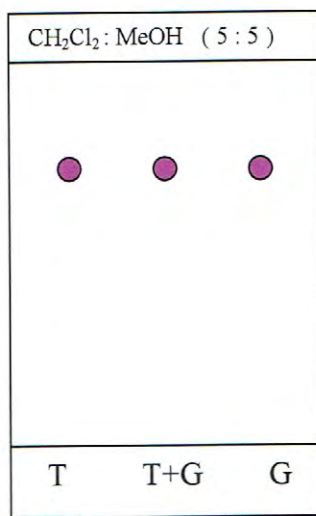
الكواشف	العصابة (I) (nm)	العصابة (II) (nm)
MeOH	367	274

و من كل هذه المعلومات يمكن أن نقترح الصيغة الكيميائية للمركب G التالية :



و قد رتبنا السكريين بالإعتماد على النتائج البيبلوغرافية لمطيافية الرنين النووي المغناطيسي للبروتون [1] .

كما إستعملنا شاهد (témoin) من أجل التأكد أكثر من صيغة المركب بإستعمال كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة، كما هو موضح في الشكل-10- .

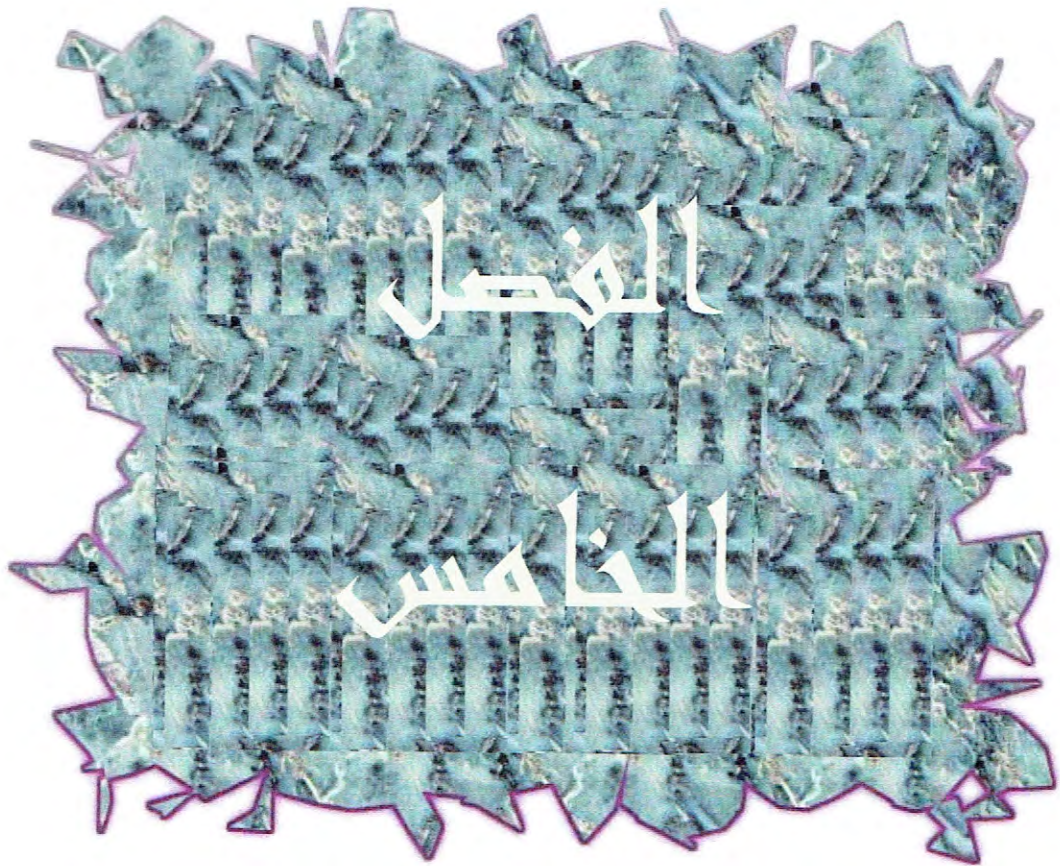


T : témoin

الشكل-10-

المراجع

- [1] K.R.Markham; H.Geiger; 1986; The flavonoids Advancein Research since 1993. In : J.B.Harborne;(Ed.); Chapman and Hall; London.



V- الفعالية البيولوجية :

قمنا بدراسة الفعالية البيولوجية المضادة للبكتيريا لكل من المركب Am و المستخلص الخام للطور AcOEt للنبتة O.globulosa ، وقارناها مع المضاد الحيوي gentamicine ، فتحصلنا على النتائج التالية المدون في الجدول-15-.

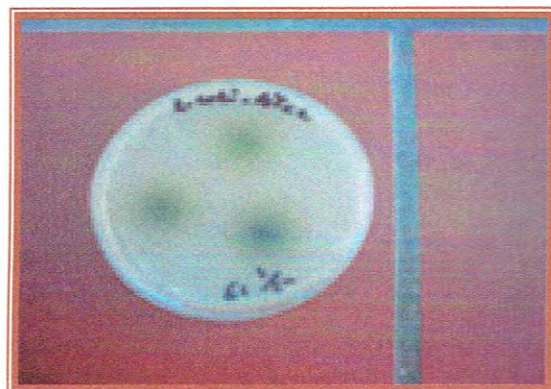
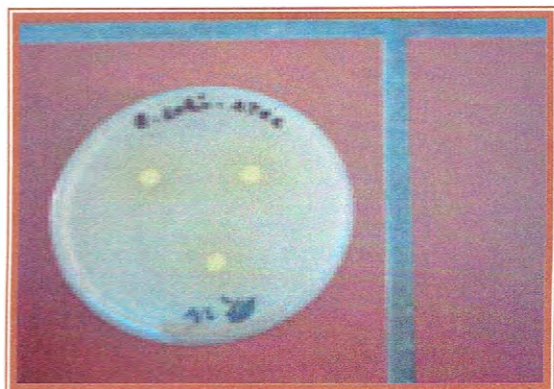
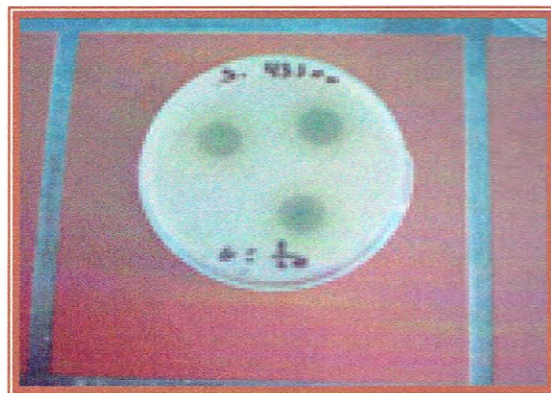
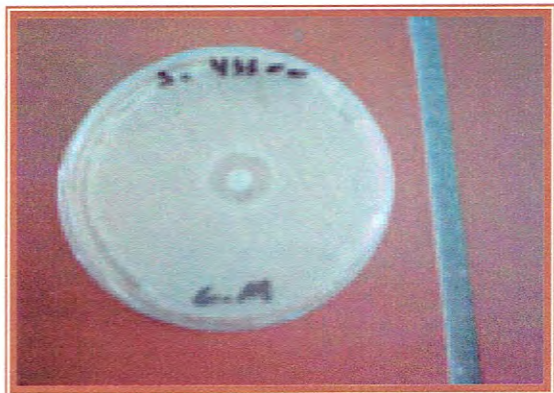
الجدول-15:- الفعالية البيولوجية المضادة للبكتيريا للمركب Am و المستخلص الخام AcOEt للنبتة globulosa

gentamicine	éthanol	1/10				1/5				العينة	تركيز العينة
		moy	R3	R2	R1	moy	R3	R2	R1		
35	0	09	09	10	08	13	12	13	13	Am	Staphylococcus aureus ATCC 29213
		S	S	S	S	S	S	S	S		
35	0	15	15	15	15	17	15	17	18	AcOEt globulosa	
		S	S	S	S	S	S	S	S		
16	0	12	10	12	12	18	18	16	19	Am	Staphylococcus aureus ATCC 43300
		S	S	S	S	S	S	S	S		
16	0	14	14	15	13	17	18	17	16	AcOEt globulosa	
		S	S	S	S	S	S	S	S		
34	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Am	Staphylococcus aureus ATCC 43566
		S	S	S	S	S	S	S	S		
30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Am	Echerichia coli ATCC 25922
		S	S	S	S	S	S	S	S		
30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	AcOEt globulosa	
		S	S	S	S	S	S	S	S		

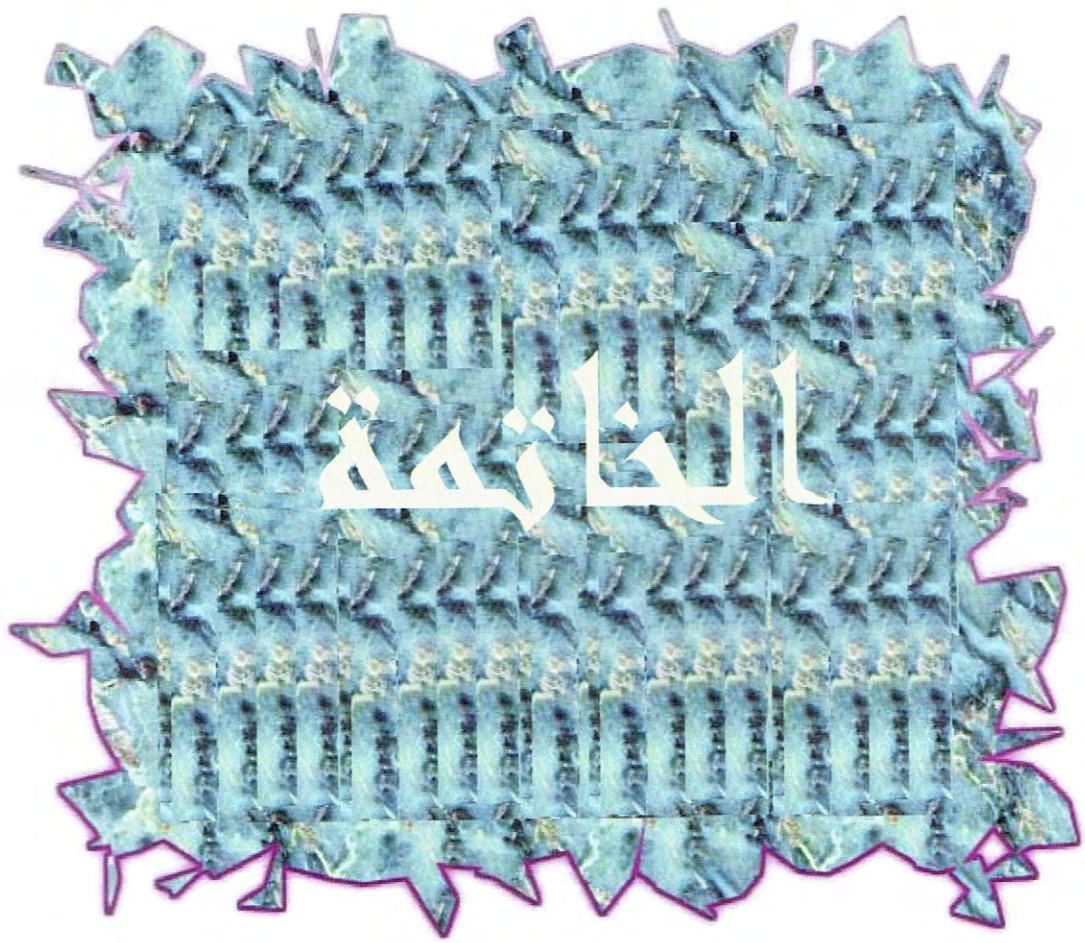
S : activité bactériostatique
Diamètre de disque : 6 mm

نلاحظ من خلال هذا الجدول أن كل من المركب Am و المستخلص الخام للطور AcOEt للنبتة O.globulosa يملكان تأثير على جميع السلالات staphylococcus aureus المدروسة وبشكل خاص على السلالة Staphylococcus aureus ATCC 43300 ، حيث قدر قطر المنطقة المثبطة للمركب Am بـ 18 مم و بالنسبة للمستخلص قدر بـ 17 مم ، في حين أن قطر المنطقة المثبطة للمضاد الحيوي gentamicine قدر بـ 16 مم.

و في الشكل-11- نجد مختلف مراحل هذه الدراسة.



الشكل-11:- مختلف مراحل الدراسة البيولوجية



الخاتمة :

إستطعنا خلال هذا العمل أن نقدم دراسة ببليوغرافية شاملة عن أهم المواد الكيميائية الموجودة في العائلة الخيمية ، و عرض بعض الهياكل لهذه المركبات .

كما تمكنا من التعرف عن بعض نواتج الأيض الثانوي للنببتين *Cenante globulosa* L. و *Ammoides pusilla* .

و سمح لنا هذا العمل بفصل مركب فلافونويدي إيتيروزيدي سولفاتي من النبتة *A.pusilla* يفصل لأول مرة من هذا النوع و الجنس ، و مركب فلافونويدي إيتيروزيدي من النبتة *O.globulosa* . كما توصلنا إلى فصل مركب أسيتيليني من *O.globulosa* لم نستطع تحديد صيغته البنيوية بعد.

و أظهر كل من المركب Am المفصول من النبتة *A.pusilla* و المستخلص الخام لطور الأسيتات الإيثيل للنبتة *O.globulosa* فعالية بيولوجية مضاد للبكتيريا *Staphylococcus aureus* ATCC 34300 .

إعتمدنا في فصل هذه المركبات على التقنيات الكروماتوغرافية (كروماتوغرافيا العمود و كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة) . و تم تحديد الصيغة الكيميائية لهذين المركبين باستعمال الطرق الفيزيائية : مطيافية الأشعة فوق البنفسجية (UV) ، مطيافية الكتلة (ES^+) و مطيافية الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ($RMN-H^1$) .

هذه النتائج تحفزنا على مواصلة البحث و التعرف على أكبر عدد ممكن من منتجات الأيض الثانوي لهتين النبتتين (*A.pusilla* و *O.globulosa*) .

الملخص:

الهدف من عملنا هذا هو فصل و تحديد البنى الكيميائية لأحد نواتج الأيض الثانوي للنباتين *Enanthe globulosa* L. و *Ammoides pusilla* ، من العائلة الخيمية (Apiacée) . إنجاز هذا العمل تطلب إستعمال مختلف التقنيات الكروماتوغرافية (كروماتوغرافيا العمود ، كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة) و الطرق الفيزيائية (RMN-H¹, SMES, UV) . تمكنا من فصل وتحديد البنية الكيميائية لمركبين فلافونويديين إيتيروزيديين .

الكلمات المفتاحية: العائلة الخيمية، *Enanthe globulosa* L ، *Ammoides pusilla* ، فلافونويد.

Résumé:

L'objectif de notre travail consiste à déterminer les métabolites secondaires de deux espèces en l'occurrence *Enanthe globulosa* L. et *Ammoides pusilla*, appartenant à la famille des Apiacées.

La réalisation de ce travail nécessite l'utilisation des différentes techniques chromatographiques (colonne, couche mince) et les méthodes physiques d'analyses (UV, SMES, RMN - H1).

On a pu isoler et déterminer la structure de deux composés flavonoïdes glycosides.

Mots clés : Apiacées, *Enanthe globulosa* L., *Ammoides pusilla*, flavonoïdes.

Abstract:

Our work consisted of identifying one of the secondary metabolites of the species *Enanthe globulosa* L. and *Ammoides pusilla*, belonging to the Apiaceae.

The achievement of this work required the use of several methods of chromatographic (column, thin layer) and the spectroscopic methods (UV, SMES, RMN-H¹).

We could isolate and know the structure of tow flavonoides glycosides components.

Key words : Apiaceae, *Enanthe globulosa* L, *Ammoides pusilla*, flavonoides.