

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Hadj Lakhdar - BATNA 1

Faculté des Sciences de la Matière

Département de chimie



THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du

Diplôme de Doctorat

par :

Belloula Nacera

Thème :

**Etude chimique et Biologique de *Erodium guttatum* (Desf.)
Willd. et *Cedrus atlantica* Manetti.**

Spécialité : chimie organique

Soutenue le / / 20....

Devant le jury :

Président : Dibi Ammar

Rapporteur : Dridi Seloua

Examineurs : Zellagui Ammar

Mekkiou Ratiba

Boumaaza Wahiba

Pr. Université Batna-1

Dr. Université Batna-1

Pr. Université O.E.B

Pr. Université Constantine-1

Pr. Université Constantine-1



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
جامعة باتنة -1-
الماده علوم كلية
قسم الكيمياء

رسالة

مقدمة لنيل شهادة الدكتوراه في العلوم
شعبة كيمياء النبات
تخصص كيمياء عضوية

تقديم: بلولة نصيرة
تحت عنوان

Etude chimique et Biologique de
Erodium guttatum (Desf.) Willd. et *Cedrus*
atlantica Manetti.

ناقشت في: 1 ديسمبر 2020

لجنة المناقشة:

رئيسا	جامعة باتنه -1-	الاستاذ ديبى عمار
مشرفا	جامعة باتنه -1-	الدكتور ديري سلوى
ممتحنا	جامعة الاخوه منتوري قسنطينة -1-	الاستاذ بومعزه وهيبه
ممتحنا	جامعة الاخوه منتوري قسنطينة -1-	الاستاذ مكيو رتيبه
ممتحنا	جامعة أم البواقي	الاستاذ زلاقي عمار

السنة الجامعية 2020_2021

شكر و تقدير

الحمد لله رب العالمين ، خلق اللوح و القلم و خلق الخلق من العدم . الحمد لله الذي يسر لي أمري و أغدقني بواسع رحمته و فضله.

أتقدم بجزيل الشكر و العرفان إلى الأستاذة المشرفة دريدي سلوى على كل ما قدمته لنا من تسهيلات و دعم مادي لانجاز و اتمام هذا العمل . كما أتقدم إليها بالشكر و خالص الامتنان على النصائح و المساندة المعنوية التي لم تتوان عن تقديمهما لنا خلال مدة انجاز هذا العمل.

كما يشرفني أن أتقدم بجزيل الشكر و الامتنان إلى أساتذتي الأفاضل المشاركين في لجنة المناقشة، بدءا البروفيسور ديببي عمار على قبوله رئاسة اللجنة ، ثم إلى الأساتذة الكرام : بروفيسور بومعزه وهيبه و بروفيسور ميكويرتية و بروفيسور زلاقي عمار على قبولهم مناقشة الرسالة.

أتشرف بتقديم خالص الشكر للأستاذ البروفيسور اوجحيج بشير على جميل تعاونه في التعرف الى النباتات و تصنيفها.

كما أوجه الشكر الخاص إلى زملائي الأستاذة الافاضل: بولسينه رؤوف، بغيره فيصل و بن الصادق علي على كل دعم مادي و معنوي جزاهم الله عني الجزاء الاوفى.

شكر خاص إلى الاخ الزميل حمزه نصر الدين حجاج بمركز البحث و التحاليل الفيزيوكيميائية بقسنطينة على كل المساعدات القيمة المقدمة طوال التحضير لرسالتي الماجستير و الدكتوراه.

الشكر الجزيل و خالص العرفان لكل من الزملاء :أمال عاشوري و حمود ليلي بجامعة قسنطينة و خبري سعاد , خطاف عبد الكريم بجامعة باتنة على سخائهم الدائم. في تقديم العون و المساعدة.

الفهرس

1	مقدمة
		القسم النظري
		الفصل الأول : دراسة بيبيولوجرافية للنبتين محل الدراسة
4	أولا : دراسة بيبيولوجرافية للنبته <i>Erodium guttatum</i>
4	1الجنس
4	1-1 وصف النبات
4	التوزع الجغرافي.....
5	الوضع ضمن التصنيف النباتي
6	1-2 بعض استخدامات <i>Erodium</i> العلاجية.....
7	1-3 الدراسات السابقة للنبته.....
8	1-4 المركبات المعزولة من نوع <i>Erodium</i>
		ثانيا: دراسة بيبيولوجرافية لشجرة <i>Cedrus atlantica</i>
11	2 الجنس <i>Cedrus</i>
11	1-2 وصف النبات
13	الوضع ضمن التصنيف النباتي.....
14	التوزع الجغرافي.....
15	الخواص المرفولوجية للنبته.....
16	2-2 بعض استخدامات <i>Cedrus</i> العلاجية.....
18	2-3 المركبات المعزولة من نوع <i>Cedrus</i>
19	3-5 بنية بعض المركبات المعزولة من نوع <i>Cedrus</i>
24	المراجع
		الفصل الثاني : دراسة نظرية للفلافونيدات الزيوت الطيارة
33	1 الفلافونويدات.....
33	1-1 تعريف الفلافونويدات
33	1-2 تواجدها
34	1-3 خواص الفلافونويدات.....
34	1-4 البنية الكيميائية للفلافونويدات.....
35	1-5 تركيبها
35	1-6 الاصطناع الحيوي للفلافونيدات.....

367-1 الخصائص الوقائية للفلافونويدات
378-1 طرق الكشف عنها
389-1 التعين البنيوي للفلافونيدات
381-9-1 ثابت الانحباس
382-9-1 مطيافية الأشعة فوق البنفسجية (UV)
423-9-1 مطيافية الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ^1H N.M. R
424-9-1 مطيافية الرنين النووي المغناطيسي للكربون ^{13}C N.M. R
445-9-1 مطيافية الرنين النووي المغناطيسي ثنائية البعد
446-9-1 مطيافية الكتلة
10-1 علاقة الهيكل الفلافونيدي بالفعالية البيولوجية
472-الزيوت الطيارة
471-2 تعريف الزيوت الطيارة
482-2 خصائص الزيوت الطيارة
483-2 استخلاص الزيوت العطرية
504-2 أهمية الزيوت الطيارة و التربينات
51المراجع
الفصل الثالث: الفعالية البيولوجية
54الأنشطة البيولوجية
541 النشاط المضاد للبكتيريا
541-1 لمحة عن عالم البكتيريا
54عموميات عن بعض العائلات البكتيرية
1-3 تقنيات تقييم الفعالية البيولوجية الميكروبية
562النشاط المضاد للأكسدة
571-2مضادات الأكسدة Antioxydants
572-2 لإجهاد التأكسدي
573-2الجدور الحرة
574أهمية مضادات الأكسدة
575-2 أضرار الجدور الحرة
المراجع
الجزء العملي
الفصل الأول الطرق و الوسائل
1الدراسة الكيميائية للنبتين
611-1المادة النباتية
61أولا النبتة <i>Erodium guttatum</i>

61	<i>Cedrus atlantica</i> ثانيا النبتة
61	2-1 الإستخلاص
61	<i>Erodium guttatum</i> أولا النبتة
62	<i>Cedrus atlantica</i> ثانيا النبتة
64	3-1 الفصل و التنقيه
64	1-3-1 استخلاص الزيوت الطيارة
64	2-3-1 الفصل
65	<i>Erodium guttatum</i> أولا النبتة
67	<i>Cedrus atlantica</i> ثانيا النبتة
69	2- الفعالية البيولوجية
73	المراجع
74	الفصل الثاني : النتائج و المناقشة
		الخاتمه
		الملحق
		الملخص باللغة العربية
		الملخص باللغة الفرنسية
		الملخص باللغة الانجليزية

قائمة الأشكال

القسم النظري

الفصل الأول

الجزء الأول

5 الشكل (1) صورة فوتوغرافية لنبات *Erodium*

الجزء الثاني

13 الشكل (2) صورة فوتوغرافية لشجرة الأرز الأطلسي في حضيرة بلزمة

14 الشكل (3) خريطة توزع الأرز الأطلسي في الجزائر (Roche, 2006)

16 الشكل (4) الخصائص النباتية

الفصل الثاني

33 الشكل (5) الوحدة الأساسية للفلافونويدات

36 الشكل (6) الإصطناع الحيوي لمختلف الهياكل الفلافونيدية

39 الشكل (7) المعقد المتكوّن بين الفلافونويد ومحلول (NaOAc+H₃BO₃)

40 الشكل (8) المعقدات الثابتة وغير الثابتة بين الفلافونيد و AlCl₃ قبل وبعد إضافة HCl

44 الشكل (9) الإنشطارات الواقعة على الحلقة C عبر الطريقتين I و II

45 الشكل (10) أهم الوظائف الفعالة في الهيكل الفلافونيدي

49 الشكل (11) طرق الحصول على الزيوت الطيارة

الفصل الثالث

57 الشكل (12) : كيفية حدوث الاجهاد التأكسدي في الخلية

القسم العملي

الفصل الأول

63 الشكل (1) : مختلف الخطوات المتبعة في عملية الإستخلاص

68 الشكل (2) : مخطط عملية فصل المركب النقي

71 الشكل (3) : الصيغة الجذرية ل DDPH

72 الشكل (4) : التفاعل الجذري ل DPPH مع الفينول

الفصل الثاني

- 104 الشكل 5 : الاماهة الحمضية للمركب EG5
- 114 الشكل 6 : الاماهة الحمضية للمركب CA2
- 125 الشكل 7 : الاماهة الحمضية للمركب CA3

قائمة الجداول

القسم النظري

الفصل الأول

الجزء الأول

6 جدول (1) بعض استخدامات *Erodium* العلاجية

8 جدول (2) بنية بعض المركبات المعزولة من نوع *Erodium*

الجزء الثاني

17 جدول (3) بعض استخدامات *Cedrus* العلاجية

18 جدول (4) المركبات المعزولة من نوع *Cedrus*

19 جدول (5) بنية بعض المركبات المعزولة من نوع *Cedrus*

الفصل الثاني

19 الجدول (6) تأثير NH_3 على لون بعض الفلافونيدات تحت UV

41 الجدول (7) يوضح أهم الانزياحات الملاحظة بإضافة مجموعة من المتفاعلات

42 الجدول (8) الانزياح الكيميائي لبروتونات الحلقة A

42 الجدول (9) الإزاحة الكيميائية لبروتونات الحلقة B

43 الجدول (10) يبين قيم الانزياح الكيميائي لـ H_1 لبعض الفلافونيدات أحادية

السكر

القسم العملي

الفصل الأول

أولا النبتة *Erodium guttatum*

65 الجدول (1) الكسور المحصل عليها من العمود الكروماتوغرافي.....

66 جدول (2) الكسور بعد الجمع

ثانيا النبتة *Cedrus atlantica*

67 الجدول (3) الكسور المحصل عليها من العمود الكروماتوغرافي

67 جدول (4) الكسور بعد الجمع ..

مختصرات

AcAc: Acétylacetone
AcOEt : Acétate d'éthyle
ADN : L'acide désoxyribonucléique
AlCl₃ : Chlorure d'aluminium
AcOH : Acide acétique
BuOH : butanol
BAW : Butanol- Acide Acétique – Eau
CD₃OD : Methanol deutéré
CHCl₃:Chloroforme
CCM : Chromatographie sur Couche Mince
CI50 : Concentration Inhibitrice à 50%
CP: Chromatographie sur papier
CC : Chromatographie sur colonne
DMSO-d₆ : diméthylesulfoxyde deutéré
d : doublet
dd : doublet dédoublé
ddd : doublet de doublet de doublet
DEPT : Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DPPH°: radical 1,1-Diphényl-2 picrylhydrazyl
GC-MS: Chromatographie en phase gazeuse couplé à la spectrométrie de masse
Glc : glucose.
HCl : Acide chlorhydrique
J (Hz) : Constante de couplage en Hertz
*J*_{mod} : J-modulated spin-echo
m : multiplet
MEC : Méthyléthylcétone
OH° : Radical hydroxyl
ROS : Reactive Oxygen Species
R_f : Rapport frontal
RMN-1H : Résonance Magnétique Nucléaire de proton
RMN13C : Résonance Magnétique Nucléaire de Carbone 13
Rha : rhamnose.
s : singulet
sl: singulet large
SM : Spectrométrie de masse
t : triplet
UV : Spectrophotométrie UV-Visible
VLC: Chromatographie liquide sous vide
μl: microlitre
δ (ppm) : Déplacement chimique en partie par million
λ_{max}: longueur d'onde maximal d'absorption (UV).

مقدمة :

عرف الإنسان النباتات الطبية والعطرية منذ القدم واستخدمها على مر العصور في أغراض شتى فكان يعتمد عليها كغذاء و كدواء في العصور الوسطى و الحديثة.

النبات الطبي هو الذي يحتوي في عضو أو أكثر من أعضائه المختلفة على مادة كيميائية واحدة أو أكثر بتركيز منخفض أو مرتفع، وله القدرة الفسيولوجية على معالجة مرض معين أو على الأقل يقلل من أعراض الإصابة بهذا المرض إذا أعطيت للمريض إما في صورتها النقية بعد استخلاصها من المادة النباتية أو إذا ما تم استخدامها وهي مازالت على وضعها الأول في صورة عشب نباتي طازج أو مجفف أو مستخلص جزئيا . أما النبات العطري فيعرف على أنه النبات الذي يحتوى في عضو أو أكثر من أعضائه النباتية على زيوت عطرية طيارة، سواء كانت في ذات صورتها الحرة أو في صورة أخرى تتحول أو تتحلل مائيا إلى زيوت عطرية طيارة . [محمد هيكل وآخرون، 1993]

و المتتبع للحضارات القديمة يجد أن أقدم آثار التطبيب بالأعشاب تعود إلى بلاد النيل ودلت الكتابات الهيروغليفية أن هناك نباتات عديدة استعملها المصريون القدماء قبل ألف سنة للميلاد لمداواة أعضاء الجسم. [Hosseinzadeh et al., 2015]

استمدت أهمية المركبات النباتية التي تتميز بخصائص طبية من تقاليد الشعوب في الأزمنة الماضية ، و باكتشاف المركبات النقية و الفعالة من النباتات في القرن التاسع عشر نتيجة لتطور العلوم الكيميائية أصبح فن العلاج بالمستخلصات الطبيعية جزء كبير من العلوم التجريبية التي أدت إلى تحديد و استخلاص المواد الفعالة النقية، وذات الفعالية البيولوجية المعتبرة مثل الفلافونويدات المستخلصة من النبات. [Hoefler et al., 1987]

في الوقت الحاضر تنبعت كثير من الدول المتقدمة إلى أهمية طب الأعشاب حيث أصبح العلاج بالأعشاب يجد قبولا لدى الناس بشكل عام و المتخصصين في الأدوية و العلاج بشكل خاص , [Sarnim et al., 2006]

الجزائر دولة غنية جدا بالأعشاب الطبيعية المتنوعة لما لها من مساحات واسعة ومناخات عديدة ، ولما تمتاز به من تربة متنوعة وخصبة للغاية في معظمها. ولا شك أن لهذه المناخات والتربة أثر بالغ على تركيب النباتات وإعطائها المميزات الخاصة. كما أثبتت الدراسات العديدة أنه ما يقدر بما لا يقل عن 3500 نوع من النباتات موزعة من شمال الجزائر إلى الأطلس الصحراوي ، من بين هذه الثروة النباتية ما

المقدمة

لا يقل عن 500 عشبه متداولة بين الأهالي في الطبابة ومعروفة لدى السكان. [Quezel, 1977] [John, 1984] هذا ما يشجع الكثير من الباحثين في بلادنا على خوض غمار التجربة و البحث في هذا المجال عن نباتات طبية جديدة و غير مكتشفة أو غير مدروسة إلى حد الآن تحتل أن يكون لها فعالية و نشاطية بيولوجية هامة تساهم في تحسين و تلبية الرعاية الصحية، وبذلك تضع الدراسات الفيتوكيميائية الخاضعة لها هذه النباتات قاعدة تعتمد عليها علوم أخرى في فتح مواضيع بحث و تساؤلات يراد بها الكشف عن التركيبية [John, 1984]

من هذا المنطلق و للمساهمة في إثراء البحث العلمي في هذا التخصص، أقمنا دراستنا هذه المتواضعة التي شملت جوانب نظرية ببليوغرافية و أخرى تطبيقية تمثلت في دراسة نباتات تنتمي إلى عائلات مختلفة اختيرت على أساس معايير كيميائية وبيولوجية وهي : *Erodium guttatum* من عائلة الجيرانيوم ، فمختلف أنواع هذه العائلة أظهرت فعالية كبيرة في تخفيف الألم و الأوجاع و اخفاء الأعراض و شفاء العلل، وذلك بفضل مخزونها الهائل من المواد الفعالة من تربينات، صابونينات و لا سيما متعددات الفينول. [sandasi et al., 2011] ، Pandey et [al., 2015]

أما اختيارنا الثاني فقد وقع على شجرة الأرز الاطلسي *Cedrus atlantica manetti* التي تعد وصدق مفخرة الجزائر و شمال افريقيا و لأنها تعرف تهديدات بيئية تجعل من وجودها مهددا بالزوال، و نظرا لما أثبتته الدراسات عن أهميتها البيئية، و الاقتصادية، و الطبية فقد ارتأينا تناولها بالدراسة و تسليط الضوء على مركبات الأيض الثانوي، و لا سيما أن أغلب الدراسات السابقة تناولت زيوتها الطيارة و شتى تطبيقاتها و خاصة منها العلاجية . [Barrero et al., 2005]

قسمت هذه الرسالة إلى مقدمة وخمسة فصول موزعه على قسمين نظري و عملي وخاتمة ، تناولنا في الفصل الأول النباتين المدروستين من حيث الوصف النباتي والدراسة الببليوغرافية البيولوجية والكيميائية السابقة، واستعرضنا في الفصل الثاني منتوجات الأيض الثانوي من فلافونيدات وزيوت طيارة، أما الفصل الثالث فقد بينا فيه الدراسة البيولوجية، في حين يوضح الفصل الرابع الطريقة العملية التي اتبعناها في هذا البحث والمتمثلة في استخلاص الفلافونيدات، الزيوت الطيارة و التقييم البيولوجي لبعض المستخلصات، ويجسد الفصل الخامس النتائج والمناقشة والمتمثلة في تحديد البنى الكيميائية للفلافونيدات وتحليل الزيوت الطيارة، وتقييم النتائج البيولوجية وفي الاخير الخاتمة.

Barrero A, Del Moral Q J, Herrador M, Arteaga F J , Akssira M, Benharref A, Dakir M. 2005. Abietane diterpenes from the cones of *Cedrus atlantica*. *Phytochemistry*. 66(1): 105-11.

Hoefler C, Fleurentin J, Mortier F, Pelt J M, Guillrmain J. 1987. Comparative choleric and hepatoprotective properties of young sprouts and total plant extracts of *Rosmarinus officinalis* in rats, *J. Ethnopharmacology*. 19: 133-144.

Hosseinzadeh S, Jafarikukhdan A, Hosseini A , Armand R. 2015. The Application of Medicinal Plants in Traditional and Modern Medicine: A Review of *Thymus vulgaris*. *International Journal of Clinical Medicine*. 6: 635-642.

John EF. 1984. *The Barbary Macaque: A Case Study in Conservation*. Plenum Press, New York and London.

Pandey V, Patra DD. 2015. Crop productivity, aroma profile and antioxidant activity in *Pelargonium graveolens* L'Hér under integrated supply of various organic and chemical fertilizers. *Industrial Crops and Products*. 67: 257-263.

Quezel P. 1977. *Floristic Analysis of Mediterranean and Saharian Africa: Historical interpretation of f lora*, St-Louis, 34 Ed, Symposium floristique, African Systematic Studies.

Sandasi M, Kamatoua GPP, Gavaghanb C, Baranskac M, Viljoena AM, 2011. A quality control method for *geranium* oil based on vibrational spectroscopy and chemometric data analysis. *Vibrational Spectroscopy*. 57(2): 242-247.

Sarnim P, Cheyner V. 2006. *Les polyphénols en agroalimentaire*. Lavoisier Editions Tec & Doc.

مراجع اللغة العربية

محمد هيكل، عبد الله عمر . 1993 . النباتات الطبية والعطرية كيميائها. إنتاجها. فوائدها، منشأة المعارف الإسكندرية . ص 113-157 .

القسم النظري

الفصل الأول

دراسة بييليو جرافية للنبتين

محل الدراسة

أولاً : دراسة ببليوغرافية للنباتة *Erodium guttatum*1- الجنس *Erodium*

ينتمي جنس *Erodium* إلى عائلة Geraniaceae ويتكون من أكثر من 70 نوعاً. [Fiz et al., 2006] من بين الأنواع الشائعة لهذا الجنس: *E. cicutarium* ، *E. glaucophyllum* و *E. malacoides* *Erodium* spp موجودة في جميع القارات، حيث منطقة البحر الأبيض المتوسط هي الموقع الذي يوجد فيه معظم الأنواع (< 60 نوعاً) التي يمكن العثور عليها. [Fiz et al., 2006] على الأرجح أصل جنس *Erodium* قارة آسيا. [Fiz et al., 2010]

1-1 وصف النبات : الرقمة (باللاتينية: *Erodium*)

الجنس النباتي *Erodium* : يعطى عادة الاسم الشائع مسلة العجوز أو إبرة العجوز، مجموعة من ستين نوعاً، متشابهة في الأزهار، ولكن أوراقها مختلفة في الشكل، معظمها من منطقة البحر الأبيض المتوسط وغرب آسيا.

يعد لفظ "نبات الغرنوقي" أيضاً الاسم الشائع لبعض أنواع جنس الرقمة باللاتينية *Erodium* التي تُعرف أحياناً باسم اللقلي أو إبرة الراعي، وهذا لأن الثمار تشبه منقار الطير المعروف بالغرنوق .

يعد شكل الزهرة أحد أساليب التفريق بين جنسي الغرنوقي والرقمة، تتمتع أزهار الغرنوقي بخمس أوراق توجية متماثلة تماماً، وبالتالي فهي متناظرة بشكلٍ نصف قطري، متعدد التناظر، في حين تختلف الورقتان التوجيبتان المرتفعتان في جنس الرقمة عن الأوراق الثلاث المنخفضة، وبالتالي تتناظر زهورها عند أحد الأسطح فقط أحادي التماثل. [Juan et al., 2002]

أزهار *Erodium* ذات لون وردي أرجواني أو بنفسجي في معظم الحالات لديها خطوط داكنة. يحدث الإزهار في الفترة ما بين شهري ماي و سبتمبر، و تنضج الفاكهة بين شهري جوان وأكتوبر. يمكن العثور عليها في الحقول، في محاصيل النباتات المزروعة ، الطرق، الاسكان و مع ذلك يفضل التربة الرملية.

التوزيع الجغرافي: وسط وجنوب أوروبا، آسيا الغربية، شمال أفريقيا . [Guittonneau, 1988]

✚ مرادفات للاسم العلمي

(باللاتينية: *Geranium guttatum* Desf.)

(باللاتينية: *Erodium malopoides* (Desf.) Willd)

الرقمة المبرغلة (باللاتينية: *Erodium guttatum*)



الشكل (1) صورة فوتوغرافية لنبات *Erodium*

✚ الوضع ضمن التصنيف النباتي

plantae	المملكة
magnoliopsida	الصف
geraniale	الرتبة
geraniaceae	العائلة
<i>Erodium</i>	الجنس
<i>Erodium guttatum</i>	النوع

2-1 بعض استخدامات *Erodium* العلاجية :

يطلق عليه عدد كبير من الأسماء الشائعة نظرا للالتباس المرفولوجي بينه و بين أجناس أخرى من نفس العائلة. [Juan et al., 2002] تدعى محليا بعشبة كل بلاء كناية عن تطبيقاتها العلاجية الواسعة، و كما يوحي الاسم فهي واحدة من النباتات الطبية الأكثر فائدة والموصى بها في الطب الشعبي، فجميع أجزاء النبات أظهرت فعالية بيولوجية مهمة. [Akaydin et al., 2013] [Dutt et al., 2015]

من خلال دراستنا الاستقصائية لتاريخ نبتة *Erodium* تبين لنا استخدامها في الطب التقليدي ممارسة شائعة و لاسيما في علاج عسر الهضم والتهابات المسالك البولية والسكري، و أكثر الأنواع شيوعاً هي *E. cicutarium* [Duke, 2001] و ذلك ما أكدته البحوث الفيتوكيميائية و البيولوجية الحديثة. ونذكر من ذلك ما نبينه في الجدول أدناه.

جدول (1) : بعض استخدامات *Erodium* العلاجية

المراجع	الفعالية البيولوجية	النبات من جنس <i>Erodium</i>
[Fecka, 2005]	مضاد للاسهال- مدر للبول-مضاد للنزف	<i>E. cicutarium</i>
[Darias et al., 1986]	الجروح والنزيف	
[Estomba et al., 2006]	أمراض الجلد	
[Molares et al., 2009]	أمراض الجلد	
[Bussmann et al., 2006]	تغييرات في ضغط الدم	
[Tene et al., 2007]	آلام المعدة ومشاكل القلب والأنفلونزا	
[Al-douri, 2003]	النزيف الرحمي وعلاج أنساركا	
[Al-Qura'n, 2008]	توقيف النزيف و خاصة نزيف الرحم	
[Fecka, 2001]	الزحار -الحمى- الجروح مقلص-مطهر - مضاد للفيروسات	
[Molares et al., 2009]	آلام المعدة	
[Cakilcioglu et al., 2010]	الإمساك	
[Tetik et al., 2013]	منشط	
[Sargin, 2015]	علاج مرض السكري وطارد للريح	
[Vicente et al., 2007]	آلام المعدة-مشاكل القلب-الانفلونزا آلام الدورة الشهرية- آلام المعدة الالتهاب الرئوي-سعال	
[Bulut et al., 2013]	الأكزيما	
[Tene et al., 2007]	آلام الدورة الشهرية والإنفلونزا- الالتهاب	<i>E. moschatum</i>

	الرئوي والسعال	
[Dalar et al., 2018]	عسر الهضم والتهابات المسالك البولية	<i>E. absinthoides</i>
[Sargin et al., 2015]	لتخفيف الوزن	<i>E. cedrorum</i>
[Sargin et al., 2015]	علاج مرض السكري وطارد للريح	<i>E. gruinum</i>
[Sargin, 2015]	علاج مرض السكري وطارد للريح	
[Mosaddegh et al., 2012]	عدوى الجهاز البولي والبروستاتا	
[Sargin, 2015]	مرض السكري وطارد للريح	<i>E. pelargoniflorum</i>
[Kala, 2010]	عسر الهضم	<i>E. tibetanum</i>
[Angmo et al., 2012]	مقوي للجروح والحروق والشعر	<i>E. tibetanum</i>
[Rehman et al., 2015]	أمراض الجهاز الدوري ومشاكل الجلد وتساقط الشعر والحروق	<i>E. malacoides</i>
[Li et al., 2012]	التهاب الأمعاء والإسهال	<i>E. stephanianum</i>

3-1 الدراسات السابقة للنبتة

تزايد في العقود الاخيرة الماضية الاهتمام بالتركيب الكيميائي للنباتات من نوع *Erodium spp* الذي ظل طويلا غير معروف رغم غنى النوع بمركبات الفينول التي تعرف بنشاطها المضاد للأكسدة و الذي اثبتته العديد من البحوث التي نذكر منها :

- كشف فريق البحث [Fecka et al., 2001] عن وجود المركبين : acides ellagiques
- Brévifoline كمرکبين سائدين لدى تسعة أنواع مدروسة من *Erodium spp*
- ثم أظهر الفريق نفسه [Fecka et al., 2002] وجود المركبات : geraniin
- déshydrogéraniine corilagine, isoquercitrine في أنواع مدروسة من *Erodium spp*
- [Fecka et al., 2005] في دراسة أخرى كشفت وجود مركبات فينولية في نوع *E. cicutarium* تمثلت في :

acide gallique, acide protocatéchuique, acide 3-O-galloylshikimique, 3-O-(6''-O-galloyl) - β -D- galactopyranoside, corilagine, didéshydrogéraniine geraniin, hyperin, isoquercitrine, gallate de méthyle 3-O- β -D-glucopyranoside, rutine.

- كما قام الفريق [Hamza et al., 2018] بتقييم الفينول والنشاط المضاد للأكسدة لكل من *E. glaucophyllum* و *E. guttatum* و *E. hirtum* و أبلغ عن نتائج ذات قيمة و أهمية.

➤ دراسة ل [Rodrigo et al., 2010] أظهرت وجود الفلافونيدات و التانينات في أوراق *E. cicutarium*

➤ كشفت دراسة ل [Lis-Balchin et al ., 1994] عن وجود زيوت أساسية في أوراق *E. cicutarium* مركباته الأساسية هي: méthyl eugénol, géranol, linalol isomenthone, citronello

حتى هذا التاريخ معظم الدراسات استخدمت الطرق التقليدية لاستخراج الزيت العطري. في السنوات الأخيرة استخدمت طرق حديثة مساعدة ومسرعة للتقطير المائي. [Gavahian et al ., 2015] [Gavahian et al., 2018]

بالنسبة للفليويدات فلم يتم تأكيد وجودها بالكامل لدى جنس *Erodium spp*.

[Al-Shamma et al ., 1979] [Rodrigo et al., 2010] [Lis-Balchin et al ., 1995]

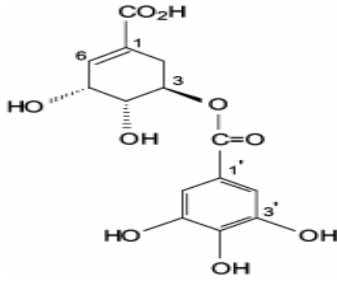
[Al-Shamma et al .,1979] [Viladomat et al .,1986]

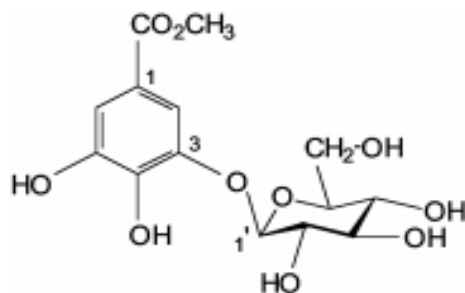
بصورة عامة *Erodium spp* مصدر غني بمضادات الأكسدة الطبيعية والمركبات الفينولية التي تتطلب المزيد من الاهتمام من أجل الاستكشاف.

4-1 المركبات المعزولة من نوع *Erodium*

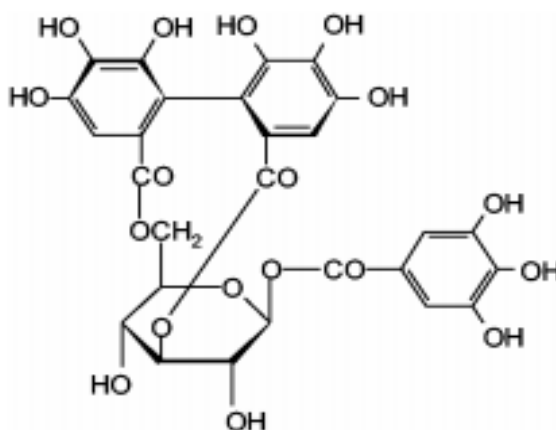
تطرق الكثير من الباحثين إلى دراسة مكونات الأيض الثانوي لجنس *Erodium* نستعرض في مايلي نتائج بعض منها.

جدول (2) : بنية بعض المركبات المعزولة من نوع *Erodium*

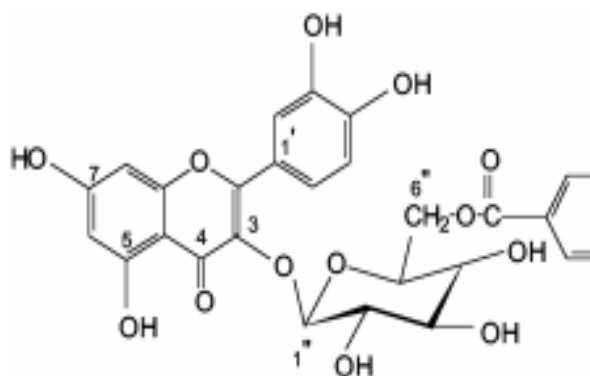
المراجع	المركب الكيميائي	النبات من جنس <i>Erodium</i>
[Fecka et al., 2005]	 <p>Acide (-) 3-O-Galloylshikimique</p>	<i>E. cicutarium</i>



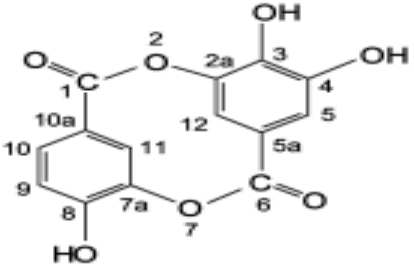
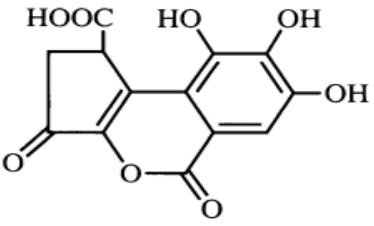
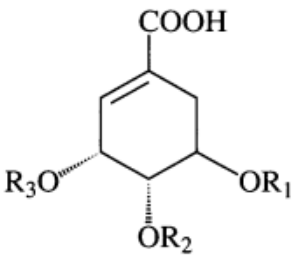
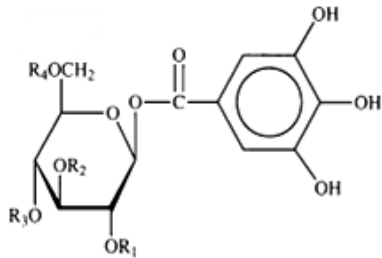
Méthyl-gallate de 3-O-β-D-glucopyranoside

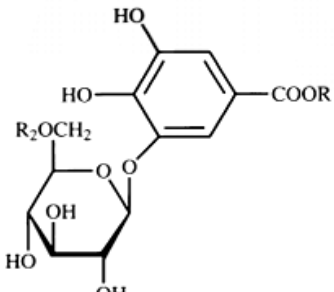
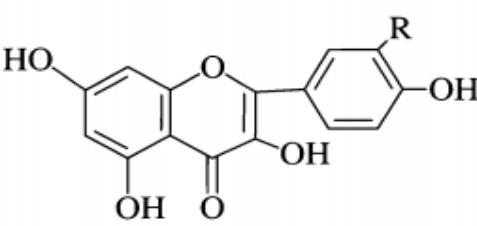


Corilagin



Quercétine 3-O-(6''-O-galloyl)-β-D-galactopyranoside

	 <p style="text-align: center;">Erodiol</p>	
	 <p style="text-align: center;">Acide carboxylique de brevifoline</p>	
	 <p>R₁=G, R₂= R₃=H: Acide 3-O-galloylshikimik R₁= R₂= G, R₃=H: Acide 3, 4-di-O-galloylshikimik R₁= R₃= G, R₂=H: Acide 3, 5-di-O-galloylshikimik</p>	
	 <p>R₁ R₃ R₂ R₄ H H H H 1-O-galloyl-β-D-glucose H H (R) HHDP Corilagin DHHDP H H Furosin</p>	

	DHHDP (R) HHDP Geraniin	
	Acetyl DHHDP (R) HHDP acetylgeraniin	
	 <p>R₁=CH₃, R₂=H: Gallate de méthyl 3-O -β-D-glucoside R₁= H, R₂= G : Acide gallique 3-O -β-D- (6'-O-galloyl) - glucoside</p>	
	 <p>R=H: quercetine R =OH: kaempferol</p>	

ثانيا: دراسة بيبلوغرافية لشجرة *Cedrus atlantica*

2- الجنس *Cedrus* :

1-2 وصف النبات:

الأرز (باللاتينية: *Cedrus*) جنس من الأشجار دائمة الخضرة من الفصيلة الصنوبرية، سريعة النمو يتراوح طولها ما بين 30 و45 متراً. وتسمى بالفصحى: شجرة القطران.

شجرة معمرة تنمو في جبال الهيمالايا الغربية والجبال حول البحر المتوسط، على ارتفاع 1500 إلى 3200 متر في الهملايا وارتفاع 1000 إلى 2200 متر حول المتوسط، و تتواجد بالأساس في لبنان والمغرب والجزائر، وهي الرمز الرسمي للجمهورية اللبنانية وشعار العلم الوطني للبنان أيضاً.

توجد أكبر غابات الأرز في المملكة المغربية، وتتميز شجرة الأرز بمقاومتها للأمراض مما جعلها من الأشجار العتيقة والمعمرة حيث يمكن لشجرة الأرز أن تعيش ما يقارب الـ 3000 سنة، والغالبية منها اليوم ترقى أعمارها إلى ألف سنة تقريباً.

للأرز نظام دفاعي ذاتي فريد، فعندما تتعرض لهجوم من الآفات تقوم بإنتاج براعم بديلة عن الأوراق والأغصان المصابة. كما أن لديها أيضاً طريقة غريبة في النمو، فهي تنمو بشكل مغاير تماماً للشجرة الأم من حيث شكل الأوراق ولونها، وتنمو من خلال البذور الموجودة في المخاريط وتبقى تلك المخاريط معلقة بالشجرة الوليدة مدة سنين قبل أن تنفصل عنها.

أشهر أنواع الأرز هو الأرز اللبناني، عرف قديماً في الحضارة الفينيقية كما أنه ذكر أكثر من مرة في التوراة والإنجيل. وهو حالياً مهدد بالانقراض، ويتواجد أساساً في لبنان، و يعتبر بعضها الأقدم في العالم.

أقدم شجرة أرز في المغرب توجد في مدينة إفران وتدعى شجرة «كورو»، وهي أيضاً أقدم أشجار الأرز في القارة الأفريقية إذ يفوق عمرها 800 سنة، ولقد سميت بهذا الاسم نسبة إلى مكتشفها الجنرال الفرنسي هنري جوزيف كورو، الذي كان مندوباً لسلطات الاحتلال الفرنسي في المنطقة.

يضم جنس *Cedrus* عدد محدود من الأنواع. [Sabatier, 2003] [Ali, 2006]

❖ الأرز الأطلسي (الاسم العلمي: *Cedrus atlantica*)

❖ الأرز قصير الأوراق (الاسم العلمي: *Cedrus brevifolia*)

❖ الأرز الدوداري (الاسم العلمي: *Cedrus deodara*)

❖ الأرز اللبناني (الاسم العلمي: *Cedrus libani*)

ويقسم هذا الأخير إلى نوع فرعي و هو الأرز التركي (الاسم العلمي: *Cedrus libani* var.

stenocoma) ومع ذلك، فإن الدراسات التصنيفية الحديثة [Sabatier, 2003] أظهرت علامات

وراثية تفيد أن جنس الأرز يشمل الأنواع الثلاثة فقط : [Wang, 2000]

• *Cedrus atlantica*

• *Cedrus deodara*

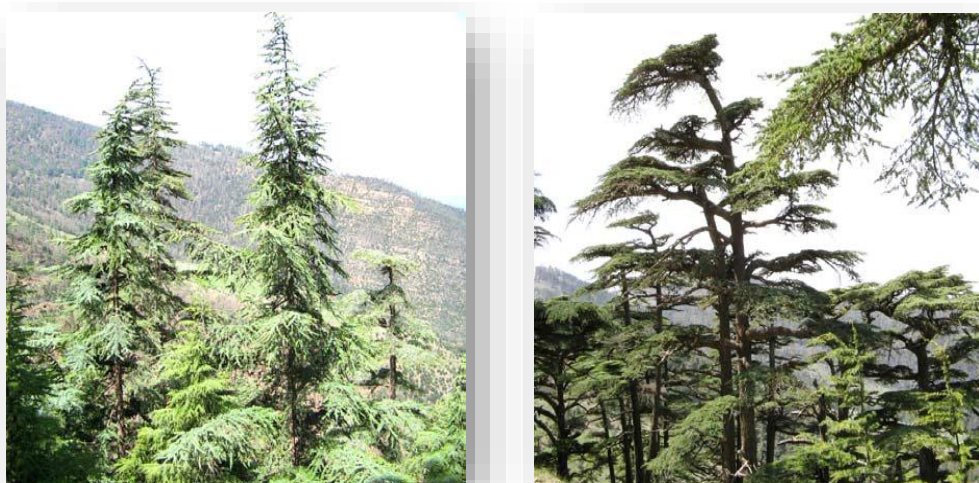
• *Cedrus libani* و الذي يشمل بدوره ثلاث أنواع :

• *stenocoma* (Turquie)

• *libani* (de Liban)

• *brevifolia* (Chypre)

وذلك حسب [Sabatier, 2003]



الشكل (2) : صورة فوتوغرافية لشجرة الأرز الأطلسي في حضيرة بلزمة

الوضع ضمن التصنيف النباتي :

Spermaphytes	الفرع
Gymnospermes	تحت الفرع
Vectrices	الصف
Coniférales	الرتبة
Abiétales	تحت الرتبة
Pinacée	العائلة
<i>Cedrus</i>	الجنس
<i>Cedrus atlantica Manetti</i>	النوع
Cèdre de l'Atlas	التسمية الفرنسية
Bignoun. Ithguel	التسمية الأمازيغية
El Arz où Medded	التسمية العربية

التوزيع الجغرافي :

ينتشر الأرز في شمال إفريقيا تحديدا في المغرب و الجزائر [Boudy, 1952] ، ففي المغرب يشغل الأرز قطاعين، الأول في الأطلس الكبير بمساحة تقدر ب 116.000 هكتار ، و الثاني في الريف بمساحة 15.000 هكتار. [Ali, 2006]

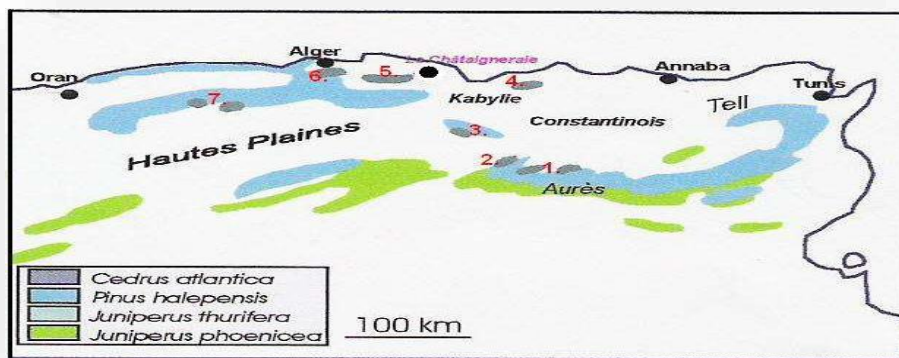
يتوزع الأرز في الجزائر في إقليمين مناخيين مختلفين : الأول في الإقليم الجاف ذو الشروط المناخية القاسية الخاضعة لتأثير المناخ الصحراوي (الاوراس) و الثاني في الإقليم الرطب الذي يتمتع بمناخ مثالي قريب إلى البحر. [Abdessemed,1981]

يغطي الأرز في الجزائر مساحة تقدر ب 30.400 هكتار أهمها :

- 17.000 هكتار في الاوراس
- 8.000 هكتار في الحضنة

ويتوزع الباقي في :

- الاطلس التلي (جرجرة) 2.000 هكتار
- البابور 1300 هكتار
- الونسريس 100 هكتار
- الاطلس البليدي 1000 هكتار [Boudy, 1950]



الشكل (3) : خريطة توزع الأرز الاطلسي في الجزائر [Roche, 2006]

1	منطقة الاوراس
2	حضية بلزمة
3	حضية الحضنة
4	جبل البابور
5	منطقة جرجرة
6	حضية البلدية
7	منطقة الونسريس

✚ الخواص المرفولوجية للنبتة :

منذ القديم كانت الخصائص المرفولوجية و البيولوجية لجنس الأرز *Cedrus* محط موضوع واهتمام دراسات عديدة [Sabatier, 2003] [Boudy, 1952] [Barthélémy, 1999] ، لكون الأرز الأطلسي الجوهرة المفخرة لشمال إفريقيا لما تمتاز به من وقار هيئتها و طول مدة حياتها التي قد تتجاوز الألف سنة (Boudy, 1952). يتراوح معدل عمرها ما بين 600 إلى 700 سنة (Boudy, 1952) و يتعدى طولها ال 50 م، كما يمكن أن يصل طولها إلى 60 م في حال الظروف البيئية الملائمة. [Boudy,] 1950

✚ **الهيئة :** ذات طول فارع قد يفوق ال 50م و في المتوسط 40م [Boudy, 1952] [Toth, 1980] جذعها مستقيم وله قشرة ملساء ورمادية في الصغر ثم تتشقق ويصير لونها داكن. أوراق منفردة أو مجتمعة في كويكبات. ثمار بيضوية الشكل تتجذر عميقا في التربة لتنتشب وتأخذ شكلا هرميا بساق مستقيمة و أوراق منتظمة ذات نهاية سهمية مقوسة عندما تكون فتية أو في متوسط العمر أما عند تقدمها في العمر فتأخذ الشكل المسطح. [Boudy, 1952]

✚ **الجنور:** ذو نظام تجذري لا يتمايل ليضمن الاستقرار [Boudy, 1952].

✚ **اللحاء:** أملس بني عندما يكون فتية ثم يأخذ شكل زعانف رمادية داكنة وأخيرا شقوق متعرجة عند التقدم في السن.

✚ **الأوراق:** إبريه الشكل، تدوم لفترة طويلة (3-4 سنوات) ذات قوام صلب، يصل طولها من 15-20م تأخذ اللون المتدرج من الأخضر الداكن الفاتح أو الأخضر الشاحب إلى اللون الأزرق ، مثبتة سواء إلى أغصان طويلة منفصلة عن بعضها البعض، ملتحمة باللحاء، أو إلى أغصان قصيرة مزهرة. [Toth, 1980] [Boudy, 1952]

أعضاء التكاثر: يعتبر الأرز نوعا نباتيا خنثويا يكون الازهار في الخريف، الأزهار الذكورية تكون براعم فقية ذات شكل اسطواني مستقيم ولون أصفر مخضر، أما الأزهار الأنثوية فهي براعم مخروطية الشكل . [Stone, 1987]

الثمار: يستغرق نضج المخاريط عامان بعد الازهار، ذات لون بني مائل إلى البنفسجي يتراوح طولها من 5 إلى 8 سم و قد يصل 10سم . [Quezel, 1962]

البدور: تأخذ شكل مثلث ينتهي بجناح عريض كبيرة (10-15مم) ذات لون بني محمر و طبيعة رانتيجية مغلقة بعشاء رانتيجي واقى.

مدة الحياة: يطول عمر الأرز فيتراوح بين 600 الى 700 عام و قد يصل الألف عام [Chebouki, 1994] و تبقى خصبة حتى هذا العمر المتقدم [Boudy, 1952] .



الشكل (4): الخصائص النباتية

2-2 بعض استخدامات *Cedrus* العلاجية:

يعود الاهتمام بجنس الأرز في الطب التقليدي إلى العصور القديمة ففي النظام الهندي القديم للرعاية الصحية (2500 قبل الميلاد) تعتمد المستحضرات الطبية كثيرا على نوع *C. deodara* و الذى يشيع استخدامه كمضاد للتشنج ما توافق عليه البحوث العلمية الحديثة. [Dev, 1999] [et al., 2015]

[Chowdhry et al., 1997][Kar et al., 1975][Chaudhary

أما في تركيا ، يظهر جنس الأرز بنوع واحد هو *C. libani* الذى يشتهر بجودة نوعية خشبه. يستخرج من جذورها الراتنجية و الخشب مادة القطران التي عادة ما تطبق على الجلد او تستخدم لقتل الطفيليات.]

[Reddy et al.,2016] [Digrak et al., 1999]

تعتبر الزيوت الأساسية المعزولة من مختلف أنواع الأرز أهم ماتنول بالدراسة و أكثر ما استخدم كمواد أولية لإنتاج العطور و مستحضرات التجميل ، كمضافات منكهة للأغذية والمشروبات ، وكوسائل وسيطة في تخليق المواد الكيميائية. [Sezik et al.,2010] [Bilir et al., 2013]

تحصل الزيوت بالبخار أو بالتقطير المائي. باستخدام أجزاء نباتية مختلفة بما في ذلك الزهور والأوراق والبذور والجذور والسيقان واللحاء والخشب. تستخدم مكونات الزيوت الأساسية على نطاق واسع في الطب كمكونات للمنتجات الطبية والعطور في مستحضرات التجميل. [Tardugno et al.,2016]

[Spagnoletti et al., 2016] [Rossi et al., 2013] [Maietti et al.,2013] [Cowan.] [1999].

يوضح الجدول التالي بعض الدراسات الفيتوكيميائية و البيولوجية التي تدعم ما أنف ذكره

جدول (3) : بعض استخدامات *Cedrus* العلاجية

المرجع	الفعالية البيولوجية	النبات من عائلة <i>Cedrus</i>
[Boudy, 1952]	حمى اضطرابات البول-اضطرابات- الجذام- الالتهابات- علاج لدغة ثعبان	<i>C. deodara</i>
[Pandey et al., 2009]	الحمى الشكاوى الرئوية- الاضطرابات البولية-الجذام -الالتهابات -ترياق من لدغة ثعبان	
[Uma et al., 2011]	التهابات المفاصل الروماتويدي	
[Nagani, 2016]	مقلص-مضاد للأكسدة-طارد الحمى-مطهر	
[Sourabh et al., 2014]	الالتهابات والتهاب المفاصل الروماتويدي- التشنج- السرطان-مطهر ومضاد للفطريات	
[Rehna et al., 2010]	مضاد للفطريات	
[Chaudhary et al., 2012]	مضاد للجراثيم ومضاد للفطريات-انتفاخ البطن -معرق-طارد للحمى-الالتهاب الرئوي- الاضطرابات البولية -روماتزم- حصى الكلى -بواسير-مطهر - الاسهال- الزحار- امراض الجلد- طارد للريح	
[Snehal et al., 2011]	مضاد للأكسدة	
[Perveen, 2005] [Mahalingam et al., 2011]	مضاد للفطريات	
[Sumeet, 2011]	مضاد ميكروبي-مضاد للحشرات-مضاد للسل-مزيل القلق-مضاد للتقلصات التشنجية- مهدي للجهاز العصبي-مضاد للسكري-مضاد للكسدة-مصرف بولي- -مضاد للقرحة-	

	مضاد للالتهاب المفاصل-شفاء الجروح- مضاد للملاريا	
[Dahanukar, 2000]	مضاد للحساسية	<i>C. deodora</i>
[Amit et al., 2016]	للالتهاب، عسر الهضم، والأرق-السعال- الحمى-التصريف البولي-التهاب الشعب الهوائية-بواسير-أمراض الجلد والدم- التهاب غدد السل-طارد للريح- طارد للبلغم- روماتزم-بواسير-الصرع-الحجارة في الكلى والمثانة. شكاوى الرئة-تدلي المستقيم-مطهر- أمراض الجلد-للقرح والجروح و للصداع، أمراض المسالك البولية التناسلية-طارد للريح-مضاد للاسهال-معرق، مدر للبول-مبيد للحشرات مضاد للملاريا-مضاد للتحسس-مضاد للسل- مضاد للسكري-مضاد للأكسدة-مسهل- مسكن-مضاد بكتيري-مضاد فطري-منشط للقلب-و لاضطرابات كثيرة أخرى- مضاد لارتفاع ضغط الدم- الغدد السلية- الحكمة-داء الفيلة	
[Ghanem et al., 2014]	مضاد للجراثيم ومضاد للفطريات	<i>C. libani</i>
[Fadoua, 2015]	مضاد للأكسدة- مطهر للمسالك البولية معرق-قابض	<i>C. atlantica</i>
[Barrero et al., 2005]	مضاد للجراثيم و الالتهابات-علاج تساقط الشعر	

3-2 المركبات المعزولة من نوع *Cedrus* :

مختلف أجناس الأرز تنولت بالدراسة الكيميائية و البيولوجية و لا سيما الخشب و زيتة [Norin, 1971]

جدول (4) : المركبات المعزولة من نوع *Cedrus*

المراجع	المركبات الكيميائية	النبات من عائلة <i>Cedrus</i>
[Pandey et al, 2009]	القلويدات -- جليكوسيدات- العفص الفلافونويدات- التريتارينينات	<i>C. deodara</i>
[Sourabh et al, 2014]	العفص والفلافونيدات- قلويدات- تيربينويد	
[dev, 1979]	حمض أحادي الكربوكسيل الحمضي وديزفينول سيسكويترانين	
[Naheed, 1990]	α -Himachalène, β -himachalène, , δ -himachalène γ - himachalène	
[Devmurari, 2010]	قلويدات - جليكوسيدات- العفص	

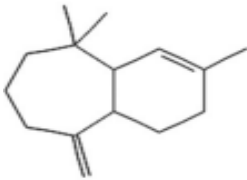
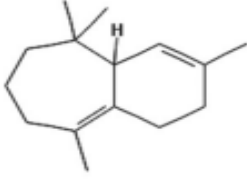
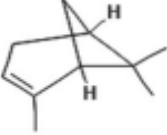
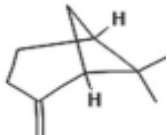
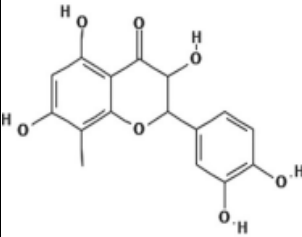
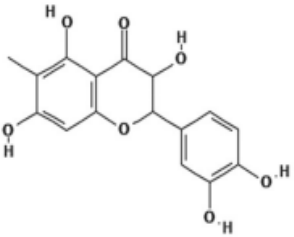
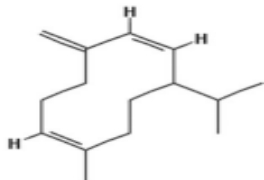
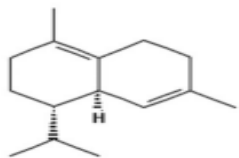
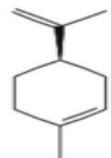
	زيت ثلاثي التربينويد- فلافونويدات	
[Xiaofeng et al., 2016]	تربينات - فلافونويدات - أحماض دهنية	
[Amit et al., 2016]	الستيرويدات - فلويدات - صابونين جليكوسيدات	
[Sourabh et al., 2014]	العفص- فلافونويدات- فلويدات تربينات	<i>C. deodara</i>
	ثيرترينويد الراتنج	<i>C. libani</i>
	shimachalène كيتون - سيسكيتيرين sesquiterpénols atlantol cédro	<i>C. atlantica</i>
[Barrero et al., 2005]	السيسكويترابان- أحماض راتنجية	<i>C. atlantica</i>
[Ghanem, 2014]	التربينويد - الفلافونويدات - الجليكوسيدات الفينولات - الصابونين - آثار العفص	<i>C. libani</i>
[Norin, 1971]	تريرينويد والأحماض الراتنج من أنواع pimarane و abietane	<i>C. atlantica</i>
		<i>C. libani</i>
[Saab et al., 2011]	α,β,γ -Himachalène α,β,γ - Himachalol α,β,γ - atlantone	<i>C. atlantica, C. libani</i>

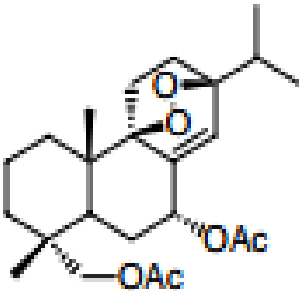
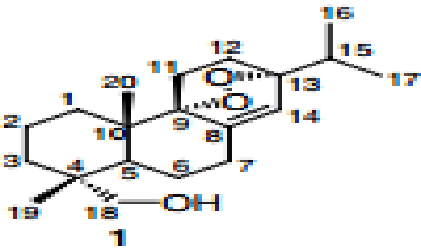
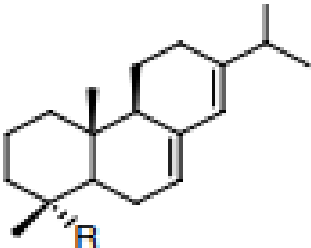
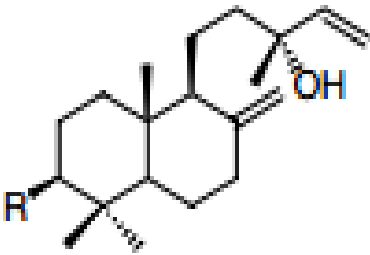
من خلال الدراسة المكتبية نجد أن أكثر الأجناس اسخداما في الطب التقليدي: *C. deodara* ثم *C. libani* و *C. atlantica* بنسب متقاربة في حين نجد أن أكثر المواد الفعالة استخلاصا الزيوت الطيارة ثم التربينات الفلافونويدات والصابونينات بنسب متفاوتة .

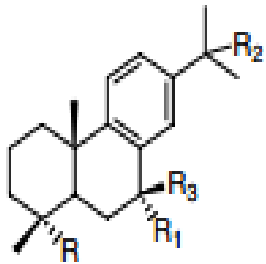
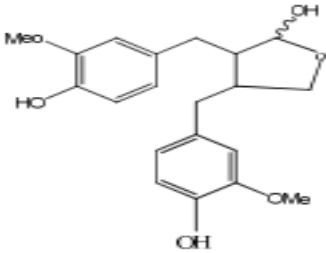
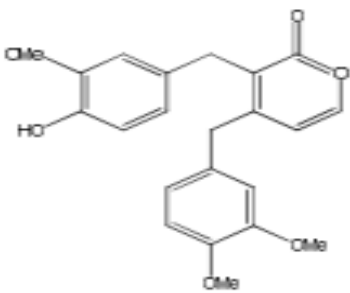
4-2 بنية بعض المركبات المعزولة من نوع *Cedrus* :

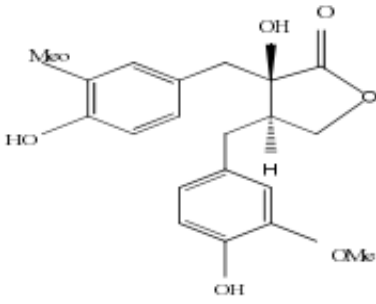
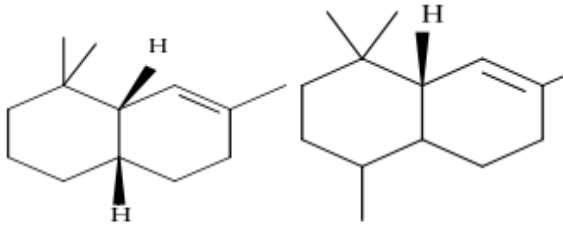
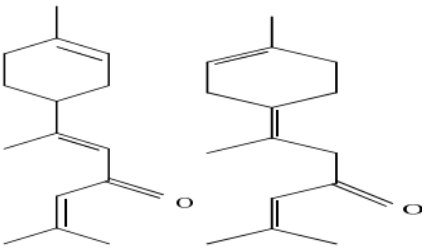
عرف استخدام الزيوت لمختلف أنواع *Cedrus* شيوعا كبيرا حيث حظيت مختلف أجزاء الشجرة باستخلاص الزيوت الطيارة بينما لم نحصل إلا على عدد مقتضب من الأعمال المتعلقة باستخلاص الأيض الثانوي.

جدول (5) : بنية بعض المركبات المعزولة من نوع *Cedrus*

المراجع	البنية الكيميائية	النبات من جنس <i>Cedrus</i>
[Dwaipayan, 2019]	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>α- Himachalene</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>β- Himachalene</p> </div> </div>	<i>C deodara</i>
	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>α- Pinene</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>β- Pinene</p> </div> </div>	
	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>Deodarin</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Cedeodarin</p> </div> </div>	
	<div style="text-align: center;">  <p>Germacrene D</p> </div>	
	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>δ-Cadinene</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Limonene</p> </div> </div>	

<p>[Barrero et al., 2005]</p>	 <p>7a,18-Diacetoxy,9b,13b-epi-dioxiabiet-8(14)-ene</p>	<p><i>C.atlantica</i></p>
	 <p>9a,13a-epi-Dioxiabiet-8(14)-en-18-ol</p>	
	 <p>R=CHO: abietinal R=CH₂OH: abietinol</p>	
	 <p>R=H: 13-epi-manool R=OH: 3b-hydroxy-13-epi-manool</p>	

	 <p> R = CHO, R1 = H, R2 = H, R3 = H: dehydroabietinal R =CH2OH, R1 = H, R2 = H, R3 = H : dehydroabietinol R =CH2OH, R1,R3 = O, R2 = H: 7- oxodehydroabietinol R =CH2OH, R1 = H, R2 = H, R3 = OH: 15- hydrodehydroabietinol R =CH2OH, R1 = OH, R2 = H, R3 = H: 7a- hydroxydehydroabietinol </p>	
<p>[Gupta et al., 2011]</p>	 <p>Dibenzylbutyrolactol</p>  <p>(-)-Matairensol</p>	

	 <p style="text-align: center;">Wikstomal</p>	
	 <p style="text-align: center;">α-Himachalene β-Himachalene</p>	
	 <p style="text-align: center;">(E)-α-Atlantone (E)-δ-Atlantone</p>	

المراجعمراجع اللغة الأجنبية

- Abdessemed K. 1981 . Le cèdre de l'Atlas (*Cedrus atlantica* Manetti) dans le massif des Aurès et de Bélezma : étude phytosociologique, problème de conservation et d'aménagement . Fac. St. Jérôme. Marseille.
- Akaydin G, Şimşek I, Arituluk Z C, Yeşilada E. 2013. An ethnobotanical survey in selected towns of the mediterranean subregion (Turkey). Turkish Journal of Biology. 37(2) : 230–247.
- Al-douri N A. 2003. A survey of medicinal plants and their traditional uses in Iraq. Pharmaceutical Biology (Formerly International Journal of Pharmacognosy). 38(1) : 74–79.
- Ali BO. 2006. La Mycoflore Endophyte du Cèdre de l'Atlas (*Cedrus atlantica* Manetti) dans le Massif de Bélezma (Aurès) : Etude Initiale. Université El-Hadj Lakhdar Batna.
- Al-Qura'n S. 2008. Taxonomical and pharmacological survey of therapeutic plants in Jordan. Journal of Natural Products. 1: 10–26.
- Al-Shamma A, Mitscher L A. 1979. Comprehensive survey of indigenous Iraqi plants for potential economic value. 1. Screening results of 327 species for alkaloids and antimicrobial agents. Journal of Natural Products. 42(6): 633–642.
- Amit S, Esha V, Shilpa C, Surbhi S. 2016. phytochemical screening and activity of leaves of *Cedrus deodara* (Roxb.). world journal of pharmacy and pharmaceutical sciences. 5(8): 1618-1628.
- Amrenda k C, Avijit M. 2014. portective effect of *Cedrus deodara* and *pinus roxburghii* on experimentally induced gastric ulcers in rat. International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences. 6(4).
- Amendeep k, Jaspreet N. 2012. Herbal plants used in treatment of rheumatoid arthritis .International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences. 14(4): 44-57.
- Angmo K, Adhikari B S, Rawat G S. 2012. Changing aspects of traditional healthcare system in western Ladakh, India. Journal of Ethnopharmacology. 143(2) : 621–630.

- Barrero A, Del Moral Q J, Herrador M, Arteaga F J , Akssira M, Benharref A, Dakir M. 2005. Abietane diterpenes from the cones of *Cedrus atlantica*. *Phytochemistry*. 66(1): 105-11.
- Barthélémy S. 1999. Growth dynamics and morphology of annual shoots according to their architectural position in young *Cedrus atlantica* (Endl.) Manetti ex. Carrière (Pinaceae). *Annals of Botany*. 84: 387-392.
- Bilir N, Avci A B. 2013. Essential oil in taurus cedar (*Cedrus libani* A. Rich) seeds. *J Essent Oil Bear Pl*.16:538–544
- Boudy P. 1952. Guide du forestier en Afrique du Nord. Ed. La Maison Rustique.
- Boudy P.1950. Economie forestière Nor-Africaine : monographie et traitement des essences forestières. Ed. Larose. T2.
- Bulut G, Tuzlaci E. 2013. An ethnobotanical study of medicinal plants in Turgutlu (Manisa-Turkey). *Journal of Ethnopharmacology*. 149(3) : 633–647.
- Bussmann R W, Sharon D. 2006. Traditional medicinal plant use in Northern Peru:Tracking two thousand years of healing culture. *Journal of Ethnobiology and Ethnomedicine*. 2: 60–70.
- Cakilcioglu U, Turkoglu I. 2010. An ethnobotanical survey of medicinal plants in Sivrice (Elazığ-Turkey). *Journal of Ethnopharmacology*. 132(1) : 165–175.
- Chaudhary A K, Ahmad S, Mazumder A. 2012. Study of antibacterial and antifungal activity of traditional *Cedrus deodara* and *Pinus roxburghii* Sarg. Tang [Humanitas Medicine]. 2(4): 371-374.
- Chaudhary AK, Ahmad S, Mazumder A. 2015. Isolation, structural elucidation and *in vitro* antioxidant activity of compounds from chloroform extract of *Cedrus deodara* (Roxb.) Loud. *Nat Prod Res*. 29:268–273.
- Chebouki. 1994. Contribution à l'étude de l'organisation reproductive du cèdre de l'Atlas. Thèse magister.Université de Batna.
- Chowdhry L, Khan ZK, Kulshrestha DK. 1997. Comparative *in vitro* and *in vivo* evaluation of himachaol in murine invasive aspergillosis. *Indian J Exp Biol*. 35:727–734.
- Cowan M M. 1999. Plant products as antimicrobial agents. *Clin Microbiol Rev*. 12:564–582.

- Fecka I, Kowalczyk A, Cisowski W. 2001. Phenolic acids and depsides from some species of the *Erodium* genera. *Zeitschrift Fur Naturforschung - Section C Journal of Biosciences*. 56(11–12): 943–950.
- Fecka I, Cisowski W. 2002. TLC determination of tannins and flavonoids in extracts from some *erodium* species using chemically modified stationary phases. *Journal of Planar Chromatography - Modern TLC*. 15(6): 429–432.
- Fecka I, Cisowski W. 2005. Tannins and Flavonoids from the *Erodium cicutarium* Herb. *Zeitschrift Für Naturforschung*. 60: 555–560.
- Dahanukar SA. 2000. Pharmacology of medicinal plants and naturel product. *Indian Journal of Pharmacology*. 32: 118-81.
- Dalar A, Mukemre M, Unal M, Ozgokce F. 2018. Traditional medicinal plants of Ağrı Province, Turkey. *Journal of Ethnopharmacology*. 226: 56–72.
- Darias V, Bravo L, Barquin E, Herrera D M, Fraile C. 1986. Contribution to the ethnopharmacological study of the Canary Islands. *Journal of Ethnopharmacology*. 15(2) : 169–193.
- Dev S. 1999. Ancient-modern concordance in Ayurvedic plants: some examples. In: Saxena P, editor. *Development of plant-based medicines: conservation, efficacy and safety*. Berlin, Springer-Science.47–67.
- Devmurari VP. 2010. Antibacterial evaluation of ethanolic extract of *Cedrus deodara* wood. *Scholars Research Library*. 2 (2): 179-183.
- Digrak M, Ilcim A, Hakk AM. 1999. Antimicrobial activities of several parts of *Pinus brutia*, *Juniperus oxycedrus*, *Abies cilicia*, *Cedrus libani* and *Pinus nigra*. *Phytother Res*. 13:584–587.
- Duke J. A. 2001. In J. A. Duke (Ed.). *Handbook of edible weeds*. Florida, USA: CRC Press. Boca Ratón.
- Dutt H C, Bhagat N, Pandita S. 2015. Oral traditional knowledge on medicinal plants in jeopardy among Gaddi shepherds in hills of north western Himalaya JK, India. *Journal of Ethnopharmacology*. 168: 337–348.
- Džamić A M , Mihailo SR, Slavica M G, Ksenija S M, Petar D. M. 2014. Chemical composition, antifungal and antioxidant activity of *Pelargonium graveolens* essential oil. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*. 4 (03): 001-005.

- Dwaipayan S. 2019. A review on phytochemical ethnobotanical, pharmacological, and antimicrobial importance of *Cedrus deodara* (Roxb. Ex D. Don) G. Don International Journal of Green Pharmacy. 13 (1).
- Estomba D, Ladio A, Lozada M. 2006. Medicinal wild plant knowledge and gathering patterns in a Mapuche community from North-Western Patagonia. Journal of Ethnopharmacology. 103(1) : 109–119.
- Fadoua N, Mounyr B, Abdelmalek M. 2015. Antioxidant and free radical-scavenging properties of seeds flavonoids extract of *Cedrus atlantica* Manetti, *Linum usitatissimum* L. and *Ocimum basilicum* L. species. Journal of Applied Pharmaceutical Science. 5(8): 95-99.
- Fiz O, Vargas P, Alarcón M L, Aldasoro J J. 2006. Phylogenetic relationships and evolution in *Erodium* (Geraniaceae) based on trnL-trnF sequences. Systematic Botany. 31(4): 739–763.
- Fiz O, Vargas P, Alarcón M L, Aldasoro J J. 2010. The uneven phylogeny and biogeography of *Erodium* (Geraniaceae): Radiations in the Mediterranean and recent recurrent intercontinental colonization. Annals of Botany. 106(6) : 871–884.
- Gavahian M, Farahnaky A, Farhoosh R, Javidnia K, Shahidi F. 2015. Extraction of essential oils from *Mentha piperita* using advanced techniques: Microwave versus ohmic assisted hydrodistillation. Food and Bioproducts Processing. 94: 50–58.
- Gavahian M, Lee YT, Chu YH. 2018. Ohmic-assisted hydrodistillation of citronella oil from Taiwanese citronella grass: Impacts on the essential oil and extraction medium. Innovative Food Science & Emerging Technologies. 48: 33–41.
- Ghanem S, Olma Z. 2014. antimicrobial potentiel of lebanese cedar extract against humain pathogens and food spoilage microorganisms European Journal of Botany. Plant Science and Phytology. (1)1 : 13-26.
- Guittonneau G G . 1988. Progrès récents sur la systématique expérimentale de quelques espèces du genre *Erodium* L'Hér. (Geraniaceae) de la région méditerranéenne. Lettres bot. 415: 369-375.
- Hamza G, Emna B, Yeddes W. 2018. Chemical composition, antimicrobial and antioxidant activities data of three plants from Tunisia region: *Erodium glaucophyllum*, *Erodium hirtum* and *Erodium guttatum*. Data in Brief. 19,

2352–2355.

Juan J A, Pablo V, Ilorenco S, Carlos A. 2002. A new genus of Geraniaceae endemic to the southwest of North America. *Anales Jardín Botánico de Madrid*. 59 (2).

Kala C P. 2010. Medicinal plants of the high altitude cold desert in India: Diversity, distribution and traditional uses. *International Journal of Biodiversity Science & Management*. 2(1) : 43–56.

Kar K, Puri VN, Patnaik GK, Sur RN, Dhawan BN, Kulshrestha DK, Rastogi RP. 1975. Spasmolytic constituents of *Cedrus deodara* pharmacological evaluation of himachalol. *J Pharm Sci*. 64:258–262.

Krishnappa S. 1977. Studies in sesquiterpenes-LVIII Deodorane, a sesquiterpene diosphenol and limonene carboxylic acid, a possible nor-sesquiterpene compounds from the wood of *Cedrus deodara* Loud. *Tetrahedron*. 34: 599-602.

Li M H, Liu Y, Wang Z W, Cui Z H, Huang L Q, Xiao P G. 2012. Ethnopharmacological survey of medicinal plants in Baotou, Inner Mongolia, China. *Chinese Herbal Medicines*. 4(4) :301–313.

Lis-Balchin M T, Hart S L. 1994. A pharmacological appraisal of the folk medicinal usage of *Pelargonium grossularioides* and *Erodium cicutarium*. *Journal of Herbs, Spices and Medicinal Plants*. 2(3) : 41–48.

Lis-Balchin M, Guittonneau G G. 1995. Preliminary investigations on the presence of alkaloids in the genus *Erodium* L'Her. (Geraniaceae). *Acta Botanica Gallica*. 142(1):31–35.

Mahalingam R, Ambikapathy V, Panneerselvam A. 2011. Biological activities of some medicinal plants against *Setophateria rostrata* causing seedling blight disease in sugarcane. *Asian Journal of Plant Science and Research*. 1(2): 92-95.

Maietti S, Rossi D, Guerrini A, Useli C, Romagnoli C, Poli F, Bruni R, Sacchetti G. 2013. A multivariate analysis approach to the study of chemical and functional properties of chemodiverse plant derivatives: lavender essential oils. *Flavour Frag J*. 28:144–154.

Mei-fanlin J. 1997. Tannins and Related Compounds from *Erodium moschatum* (L.) L'Her. *Journal of Food and Drug Analysis*. 5(4): 347-354.

Molares S, Ladio A. 2009. Chemosensory perception and medicinal plants for

- digestive ailments in a Mapuche community in NW Patagonia, Argentina. J Ethnopharmacol. 123(3): 397-406.
- Mosaddegh M, Naghibi F, Moazzeni H, Pirani A, Esmaeili S. 2012. Ethnobotanical survey of herbal remedies traditionally used in Kohghiluyeh va Boyer Ahmad province of Iran. Journal of Ethnopharmacology. 141(1) : 80–95.
- Naheed NK. 1990. chemical investigation of *Cedrus deodara* stem-bark. isolation and identification of some sesquiterpene hydrocarbons. jour. chem. soc. pak. 12(4).
- Nagani S C A. 2016. In vitro and in vivo Methods for Anticancer Activity Evaluation and Some Indian Medicinal Plants Possessing Anticancer Properties: An Overview. Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry. 2(2): 140-152.
- Norin T, Winell. 1971. Diterpenoids of cones of two *Cedrus*. Phytochemistry. 10: 2818-2821.
- Pandey S, Goyani M, Vaghani S, Jaganathan K. 2009. Formulation and Evaluation of *Cedrus Deodara* Loud Extract. International Journal of ChemTech Research. 1(4): 1145-1152.
- Perveen R. 2005. Analysis of *Cedrus deodara* root oil and its pharmacokinetic and pharmacodynamic studies with reference to anti ulcer and antifungal effects. Baqai medical university karachi-Pakistan. 180.
- Quezel P, Santa S. 1962. Nouvelle flore d'Algérie et des régions désertiques méridianales. Ed: CNRS. Paris.
- Reddy SG, Kirti D, Koundal R, Singh B. 2016. Chemical composition and insecticidal activities of essential oils against diamondback moth, *Plutella xylostella* (L.) (Lepidoptera: Yponomeutidae). Nat Prod Res. 30:1834–1838.
- Rehman K, Mashwani Z U R, Khan M A, Ullah Z, Chaudhary H J. 2015. An ethno botanical perspective of traditional medicinal plants from the Khattak tribe of Chonthra Karak, Pakistan. Journal of Ethnopharmacology. 165: 251–259.
- Rehna P, Ahmed A, Tariq R M, Mahmood SM, Mazhar H, Shaukat M mahmood, Naqvi S N. 2010. determination of antifungal activity of *Cedrus deodara* root oil and its compounds against *candida albicans* and *aspergillus fumigatus*. Pak. J. Bot. 42(5): 3645-3649.
- Rhafouri R. 2014. Chemical composition, antibacterial and antifungal activities

of the *Cedrus atlantica* (Endl.) Manetti ex Carrière seeds essential oil. Mediterranean Journal of Chemistry. 3(5): 1027-1036.

Rodrigo G C, Almanza G R, Akesson B, Duan R D. 2010. Antiproliferative activity of extracts of some Bolivian medicinal plants. Journal of Medicinal Plants Research. 4(21) : 2204–2210.

Roche E. 2006. Palynologie de la région méditerranéenne. Université de Liège. Notes decours, inédit.

Rossi D, Guerrini A, Paganetto G, Bernacchia G, Conforti F, Statti G, Maietti S, Poppi I, Tacchini M, Sacchetti G. 2013. Croton lechleri Müll. Arg. (*Euphorbiaceae*) stem bark essential oil as possible mutagenprotective food ingredient against heterocyclic amines from cooked food. Food Chem. 139:439–447.

Saab A M. 2011. phytochemical analys, antiproliferative against K562 humain chronic myelogenous leukemia, antiviral and hypoglycaemic activities of *cedrus* species and medicinal plants native from libanon. Università degli Studi di Ferrara.

Saab A M, Koenig WA. 2005. Essential oil components in heart wood of *Cedrus libani* and *Cedrus atlantica* from Lebanon. Minerva Biotec. 17: 159-61.

Sabatier S. 2003. Intra- and interspecific variations of polycyclism in young trees of *Cedrus atlantica* (Endl.) Manetti ex. Carrière and *Cedrus libani* A. Rich (Pinaceae). Annals of Forest Sciences. 60: 19-29.

Sargin S A, Selvi S, Büyükcengiz M. 2015. Ethnomedicinal plants of Aydincik District of Mersin, Turkey. Journal of Ethnopharmacology. 174: 200–216.

Sargin S A. 2015. Ethnobotanical survey of medicinal plants in Bozyazi district of Mersin, Turkey. Journal of Ethnopharmacology. 173:105–126.

Sezik E, Osman U, Demirci B, Baser KHC. 2010. Composition of the essential oils of *Pinus nigra* Arnold from Turkey. Turk J Chem. 34:313–325.

Shankaranayan R, Bisarya S C, sukh D. 1976. deodarone and atlantolone. new sesquiterpenoids from the wood of *Cedrus deodora*. loud. Tetrahedron. 3: 120. Snehal S, Rucha D ,Omkar K, Ruchika K G, Analyzing. 2011. the antioxidant potential of aqueous and ethanolic preparations of a herbal composition (HC9) and evaluating their cytotoxic activity in breast cancer cell lines. Research Article. 1(4): 513-522.

- Sourabh J, Ankur V, Dharmendra K, Vikas J. 2014. Preliminary phytochemical, pharmacognostical and physico-chemical evaluation of *Cedrus deodara* heartwood. *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*. 3(1): 91-95.
- Spagnoletti A, Guerrini A, Tacchini M, Vinciguerra V, Leone C, Maresca I, Simonetti G, Sacchetti G, Angiolella L. 2016. Chemical composition and bio-efficacy of essential oils from italian aromatic plants: *Mentha suaveolens*, *Coridothymus capitatus*, *Origanum hirtum* and *Rosmarinus officinalis*. *Nat Prod Commun*. 11:1517–1520.
- Stone J K. 1987. Initiation and development of latent infections by *Rhabdocline parkeri* on Douglasfir. *Canadian Journal of Botany*. 65: 2614-2621.
- Sumeet G, Anu W, Rajat M. 2011. Phytochemistry and Pharmacology of *Cedrus Deodera*: An overview. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and research*. 2(8): 2010-2020
- Tardugno R, Spagnoletti A, Grandini A, Maresca I, Sacchetti G, Pellati F, Benvenuti S. 2016. Chemical profile and biological activities of *Cedrelopsis grevei* H. Baillon bark essential oil. *Plant Biosyst*, (published on line: 23 Nov 2016)
- Tene V, Malagón O, Finzi P V, Vidari G, Armijos C, Zaragoza T. 2007. An ethnobotanical survey of medicinal plants used in Loja and Zamora-Chinchipec, Ecuador. *Journal of Ethnopharmacology*. 111(1) : 63–81.
- Tetik F, Civelek S, Cakilcioglu U. 2013. Traditional uses of some medicinal plants in Malatya (Turkey). *Journal of Ethnopharmacology*. 146(1) : 331–346.
- Toth J. 1980. Le cèdre : La graine : dissémination, extraction, qualité, germination, conservation. *La Forêt Privée*. 131: 78-84.
- Uma C, Chandrasekar SB, M Narasimha Rao. 2011. Studies of preliminary phytochemical and Anti-arthritic activity of heart wood of *Cedrus deodara*(Roxb.). *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*. 2(3): 654 .
- Vicente T, Paola V F, Giovanni V, Chabaco A, Tom´as Z. 2007. An ethnobotanical survey of medicinal plants used in Loja and Zamora-Chinchipec Ecuador. *Journal of Ethnopharmacology*. 111: 63–81.
- Viladomat F, Codina C, Llabres J M, Bastida J. 1986. Alkaloid Screening of

Plants of Catalonia (Spain) III. International Journal of Crude Drug Research. 24(3): 123–130.

Wang X Q. 2000. Phylogeny and divergence times in Pinaceae : evidence from genomes. Molecular Biology and Evolution.17(5): 773-781.

Xiaofeng S, Dongyan L, Junmin Z, Pengbin H, Wei S, Bin F, Quhuan M. Xindi W. 2016. Extraction and purification of total flavonoids from pine needles of *Cedrus deodara* contribute to anti-tumor in vitro. BMC Complementary and Alternative Medicine. 16: 245.

مراجع اللغة العربية

حليمي عبد القادر. 1997. النباتات الطبية. الوكالة الوطنية لحفظ الطبيعة & الاتحاد العالمي لحفظ الطبيعة

الفصل الثاني

دراسة نظرية للفلافونيدات
والزيوت الطيارة

إن المركبات التي تم عزلها من النباتين فلافونويدات و زيوت عطرية لذلك ارتابنا ان نعرف بهاتين العائلتين من الناحية التركيبية، و الخصائص الفيزيوكيميائية، و العلاجية و طرق التحليل .

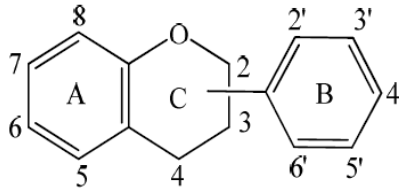
1 الفلافونويدات:

1-1 تعريف الفلافونويدات

لكونها أهم المركبات عديدة الفينول، و في ظل اتساع دائرة البحث في مجال المنتجات الطبيعية فقد أخذت المركبات الفلافونويدية حيزا بالغ الأهمية من اهتمام الباحثين [Cos et al., 1998] ويرجع الاهتمام بالفلافونويدات لكونها مركبات ذات نشاط بيولوجي فهي مضادة للبكتيريا، مضادة للفيروسات، مضادة للأكسدة و مضادة للسرطان ، ويرجع نشاطها هذا إلى تركيبها الكيميائي . [Hong et al., 2009]

الفلافونويدات باللاتينية: Flavus = الأصفر هي صبغات صفراء منتشرة بكثرة عند النباتات، وهي مسؤولة على تلوين الأزهار، الثمار وأحيانا الأوراق إلى جانب مركبات Anthocyanides التي تشترك معها تقريبا في الهيكل الكيميائي. [Williams et al., 2004]

الفلافونويدات صبغات تم اكتشافها عام 1936 من طرف Hongrois Szent-Gyogy في قشور الليمون، هي مركبات بوليفينولية طبيعية تحتوي على 15 ذرة كربون في هيكلها الأساسي [Cook, 1996] موزعة على ثلاث حلقات A , B, C كما هو موضح في الشكل (5) وزنها الجزيئي ضعيف. [Sai Ran et al., 2002]



الشكل (5) الهيكل النباتي للفلافونويدات

2-1 توأجدها :

تنتشر الفلافونويدات بشكل كبير على مستوى النباتات الراقية، خاصة على مستوى بعض العائلات مثل المركبة والقرعية والخيمية [Ueli et al., 1991] ، و بشكل محدود عند النباتات الدنيا وهي موزعة بشكل أكبر في الأجزاء الهوائية للنباتات [Huerta et al., 2005] ، فهي تتواجد على مستوى كل من الأوراق، تتمركز ما بين الأدمة والطبقة الوسطى، وفي الأزهار تتمركز في خلايا البشرة [Murase et

[al., 2006]، كما يمكن تواجدها في بقية الأجزاء الأخرى من النبات كالجذور، البذور وحبوب الطلع . أما على مستوى الخلية فتتواجد في الفجوات على شكل مركبات ذات أساس سكري حيث وجود السكر في الجزيئة يعطي لها القدرة الشديدة على الذوبان في الماء ، بينما تتمركز في السيتوبلازم على شكل فلافونويدات عديدة الميثوكسيل فهي تذوب في المذيبات غير القطبية . [Heim et al., 2002]

العناصر الغذائية	الفلافونيدات	الهيكل الفلافونويدي
الفواكه من نوع الليمون	naringénine	flavanones
قشر الفواكه	chrysin	Flavones
البقدونس-الزعتر-اكليل الجبل	apigénine	
الكرفس	lutéoline	
البقدونس-الكرفس	lutéoline	flavonols
الشاي الاسود-القرنبيط-الفجل	kaempférol	
البصل-التفاح-الزيتون-الطماطم	quercétine	
التوت البري	myricétine	Flavan-3-ol
الشاي الاسود-الشاي الاخضر	épicatéchine	
الشاي الاسود-الشاي الاخضر	catéchine	
عنب الاحراج	cyanidol	anthocynidols
العنب-الفراولة	malvidol	
توت العليق-الفراوله	apigénidol	

3-1 خواص الفلافونويدات:

بما أن بعض الفلافونويدات هي مركبات هيدروكسيلية، فإنها تتصف بخواص الفينولات، ذات صفة حمضية ضعيفة، قابلة للذوبان في القواعد القوية (هيدروكسيد الصوديوم)، كما تتصف الفلافونويدات التي تحمل عددا أكبر من مجموعات الهيدروكسيل الحرة أو التي تحتوي بقية السكر بالصفة القطبية وبالتالي فهي قابلة للذوبان في المذيبات القطبية (ميثانول، إيثانول، أسيتون وماء)، أما الفلافونويدات الأقل قطبية مثل Flavonones, Flavones, Isoflavones التي تحمل عددا أكبر من مجموعات الميثوكسيل فإنها تذوب في الكلوروفورم أو الايثر . [Dragan et al., 2003]

4-1 البنية الكيميائية للفلافونويدات :

تتميز الفلافونويدات ببنية مشتركة عبارة عن هيكل كربوني مكون من 15 عشرة ذرة كربون موزعة على الشكل C₆-C₃-C₆ ، ويعرف : 1,3diphenyl Propane [Bruneton, 2009]، مؤلفة من حلقتين بنزينيتين (A و B) مرتبطين بحلقة غير متجانسة أكسجينية Hétérocycle أي أنها تحتوي على عنصر الأكسجين أو ما تعرف بالحلقة (C). تتوزع تراكيب الفلافونويدات حسب طبيعة الحلقة غير

المتجانسة الأوكسجينية وهذه الحلقة تشتق سواء من Pyrane أو Pyrylium أو Pyrone.] [Bruneton, 1999

5-1 تركيبها :

تتشكل الفلافونويدات على مستوى Chloroplastes ابتداء من Cinnamoyl COA الذي يصدر من الشبكة الأندوبلازمية ومن Malonates المركب تحت شكل Hétérosides بعضها يغادر Chloroplastes ويتراكم في الفجوات ، هذه المركبات هي نواتج الايض الثانوي تنتمي إلى ما يعرف بالجزئيات الدقيقة نظرا لصغر وزنها الجزيئي وتراكمها في كميات ضعيفة لا يتعدى تركيزها في الخلية النباتية 1.millimole.] [Huerta et al., 2005] [Reinhold et al., 1980]

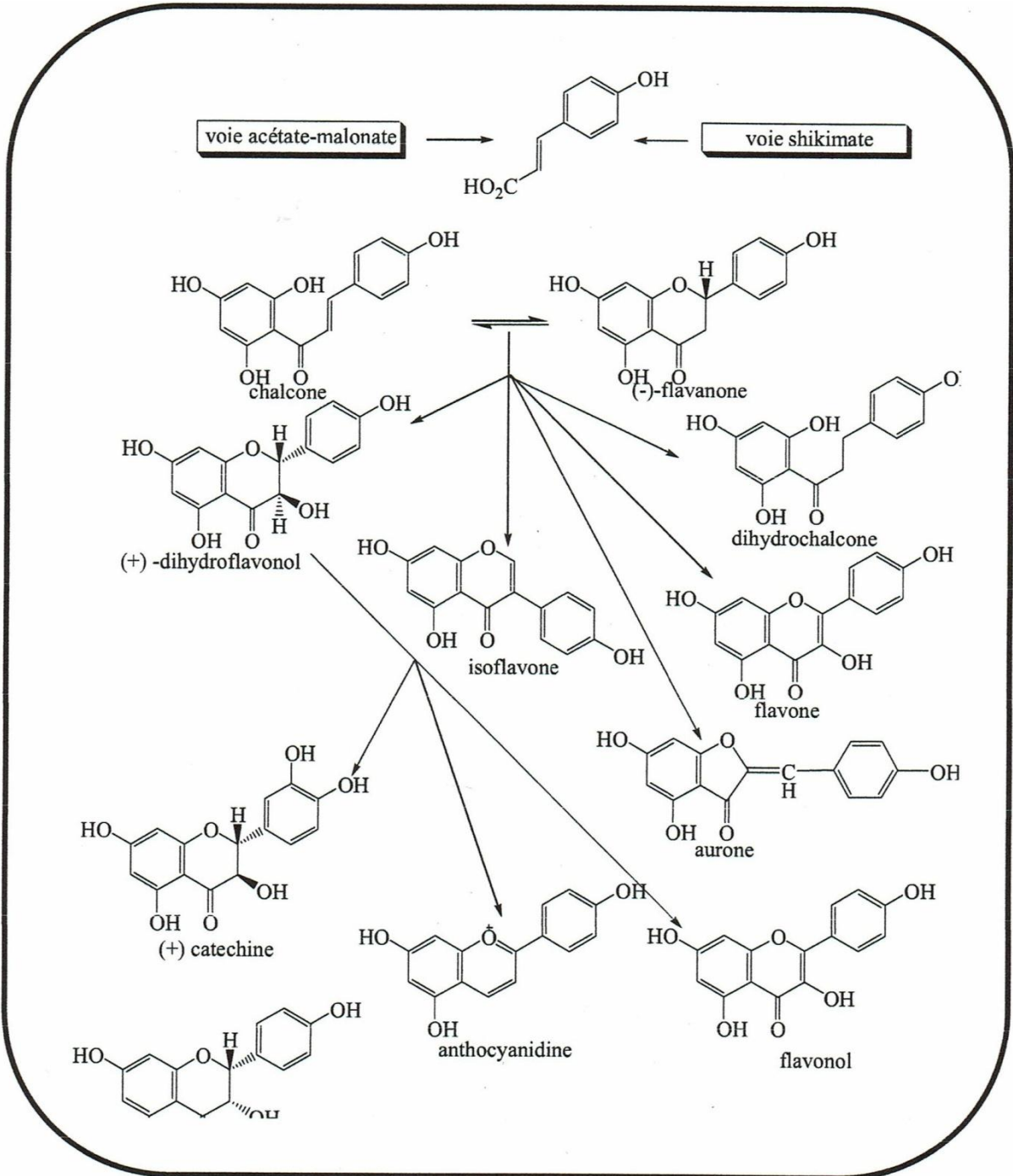
6-1 الاصطناع الحيوي للفلافونيدات :

نظرا لأهمية الفلافونويدات وانتشارها الواسع ، فقد أثارت إهتمام الباحثين من كيميائيين ، بيولوجيين وحتى علماء الوراثة ، وقاموا بتوجيه أبحاثهم لمعرفة أصل التطور الوراثي لهذه المركبات ، أي كيف يتم تصنيعها داخل النبات، فالاصطناع الحيوي للفلافونويدات يتبع مسلكين لتكوين النظام الحلقي داخل النباتات الراقية و هما:

مسلك حمض الشيكمايك

مسلك الأستيل مالونات

والمخطط (6) يبين الإصطناع الحيوي لمختلف الهياكل الفلافونيدية



الشكل (6) : الإصطناع الحيوي لمختلف الهياكل الفلافونيدية

7-1 الخصائص العلاجية للفلافونويدات:

يختلف تأثير الفلافونويدات تبعاً لتركيبها الكيميائي ولهذا أدوارها مختلفة فهي: مضادة للبكتيريا، مضادة للحساسية، مضادة للالتهاب، مضادة للطفرات الجينية، مضادة للفيروسات، مضادة للورم السرطاني، مضادة للتخثر، لها دور في توسيع الأوعية، كما لها نشاط مضاد للأكسدة فهي قادرة على إزالة الجذور الحرة. [Arts et al., 2005]

تعمل على خفض نفاذية الأوعية الدموية وتزيد من مقاومتها (شرايين ، أوردة ، شعيرات ، أوعية لمفاوية) حيث تقاوم الجذور الحرة وذلك باقتناصها أو هدم هذه الجزيئات المضرة بالخلايا (زيادة الجذور الحرة تعتبر اليوم كأحد المسببات للسرطان) ، وهي تلعب كذلك نشاطا مضادا للالتهابات والحساسية ، واقية للكبد، مضادة للتشنجات، تعمل على خفض نسبة الكولسترول وهي من مدرات البول، وأكثر من ذلك فهي تقاوم تلف ألياف الكولاجين فتقلل من سرعة ظهور الشيخوخة. [Middleton et al., 2004] [Middleton et al., 1993]

8-1 طرق الكشف عنها :

تعتبر كروماتوغرافيا الورق و مطيافية الأشعة فوق البنفسجية دون إهمال كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة من أهم طرق التحليل المستخدمة للتحليل الأولي للمستخلصات الخام ، و هذا للكشف عن الأليكونات و الجليكوزيدات الموجودة بها. كما نلجأ إلى بعض الكواشف لتمييزها و هذا بالفحص المباشر باستخدام الأشعة فوق البنفسجية عند 365 ن.م قبل و بعد الرش بكلوريد الألمنيوم $AlCl_3$ و كذلك الأمر بالنسبة لأبخرة محلول النشادر NH_3 المركز حيث تحدث تغيرات في نوع الإستشعاع كما يبين الجدول (6). [Mabry et al., 1970] [Harborne, 1973]

الجدول (6): تأثير NH_3 على لون بعض الفلافونيدات تحت UV

الصيغة الكيميائية المحتملة	لون البقعة تحت الاشعة UV	
	وجود NH_3	دون NH_3
5-OH flavones, 5-OH flavonols(3-OR, 4'OR)	أصفر أو أصفر مخضر	بنفسجي- أسود
Flavones, flavonols(3-OR, 5-OH, 4'-OH Flavones (6-OH ou 8-OH)	تغير طفيف أو عدم تغير في اللون	بنفسجي- أسود
Flavones(5- OR), flavonols (3-OR, 5-OR)	أصفر مخضر أو أزرق مخضر	أزرق
Flavonols (5-OH), Flavones (3-OR, 5-OR)	تغير طفيف او عدم تغير في اللون	اصفر فاقع اصفر باهت

9-1 التعيين البنوي للفلافونيدات

1-9-1 ثابت الانحباس :

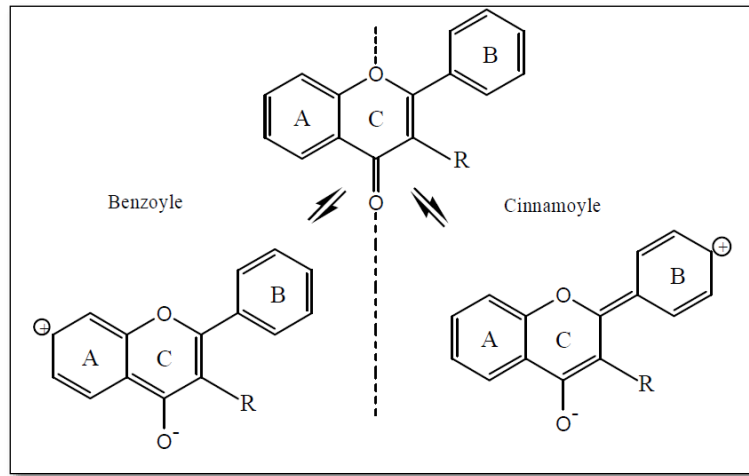
R_f نلجاً لثابت الانحباس لتحديد البنية المحتملة، وهو قيمة مميزة لكل مركب ، ويمكن عن طريق هذا الثابت معرفة ما إذا كان المركب أجليكونياً أو جليكوزيدياً ومعرفة ما إذا كان المركب أحادي السكر أو ثنائي السكر أو ثلاثي. [Deluca et al., 1985]

2-9-1 مطيافية الأشعة فوق البنفسجية (UV) :

تعتبر مطيافية الأشعة فوق البنفسجية من أهم الوسائل المستعملة للتعرف على البنى الكيميائية للفلافونيدات، نظراً للمعلومات الوافية التي تقدمها ولكونها لا تتطلب كمية كبيرة من المركب.

✓ طيف الامتصاص في الوسط الميثانولي :

يعطي طيف الفلافونيدات الحاوية على مجموعة كربونيل في C_4 (فلافون، فلافونول)، عصاباتين I و II [Jurd, 1962] تبعاً للشكل الموالي :



I العصابة I : ذات قيمة امتصاص عظمى في حدود (300-400 nm)، وهي راجعة إلى امتصاص الصورة Cinnamoyle الناتج عن ترافق مجموعة الكربونيل C_4 مع الرابطة الثنائية والحلقة B. إذ تسمح بتمييز الفلافونول عن الفلافون وتعطي معلومات عن التغيرات البنوية للحلقتين B و C [Jurd, 1962]

II العصابة II : ذات قيمة امتصاص عظمى في حدود (250-280 nm)، وهي ناتجة عن الشكل Benzoyle الناجم عن ترافق مجموعة الكربونيل مع الحلقة العطرية A. وهذا ما يمكننا من الكشف عن الهياكل الفلافونيدية المختلفة.

يعتمد مكان الحزمتين على عدد وموقع مجموعات الهيدروكسيل البديلة، فمن الملاحظ أنه كلما زادت مجاميع الهيدروكسيل، فإن حزمة الامتصاص تزداد إلى طول موجي أعلى "انزياح باتوكرومي". وعند استبدال مجموعات الهيدروكسيل بمجموعات ميتوكسيل، أو وحدات سكر تنزاح حزمتا الامتصاص إلى طول موجي أقل "انزياح هيبسوكرومي". [Harborne, 1975]

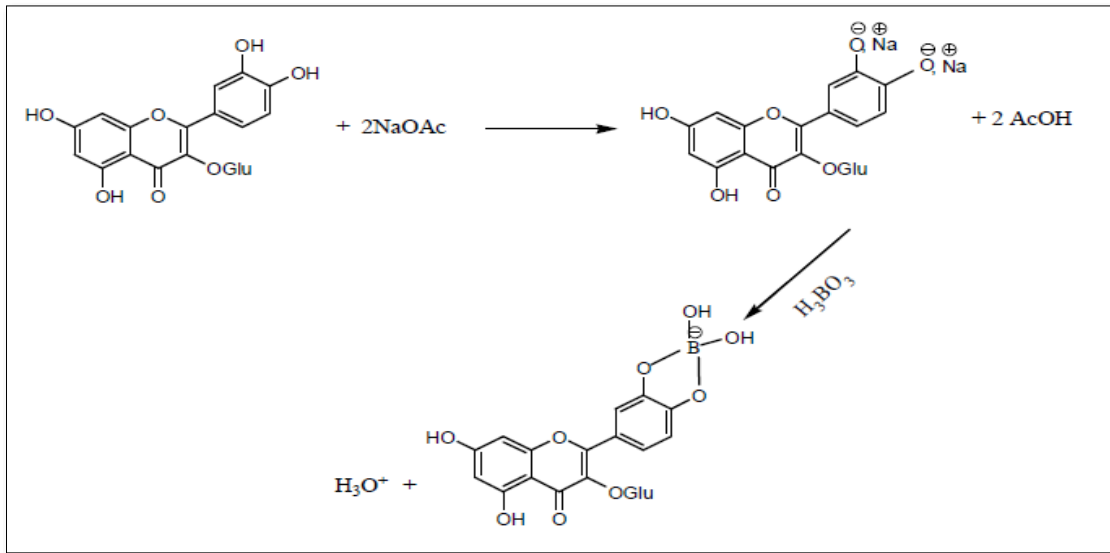
✓ 2 - طيف الامتصاص في وجود الكواشف :

* في وجود NaOH (NaOMe) : قاعدة قوية تؤين كل هيدروكسيلات الفلافونويد، إذ تحدث

انزياح Bathochrome للطيف يكون واضحا على الحزمة I.

* في وجود NaOAc : NaOAc أساس ضعيف مقارنة بـ NaOH فهي تؤين فقط الهيدروكسيلات الأكثر حامضية C_7 ، C_3 ، C_4 ، ويعتبر NaOAc كاشفا نوعيا لهيدروكسيل C_7 .

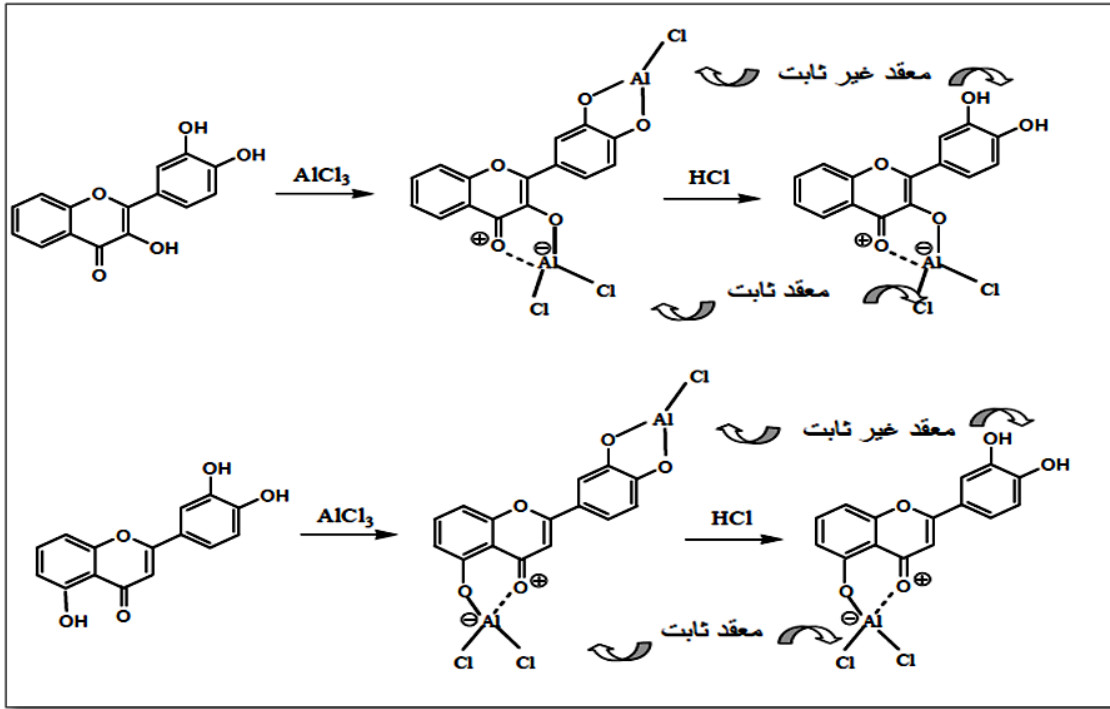
* في وجود $\text{NaOAc} + \text{H}_3\text{BO}_3$: يستعمل هذا المحلول للكشف عن أورثو ثنائي الهيدروكسيل، إذ يشكل حمض البوريك في وجود خلاص الصوديوم معقدات مع الهيدروكسيلات الفينولية في الموضع أورثو حسب الشكل (7).



الشكل (7) : المعقد المتكوّن بين الفلافونويد ومحلول ($\text{NaOAc} + \text{H}_3\text{BO}_3$)

* في وجود AlCl_3 ، $\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$: يشكل كلوريد الألومنيوم معقدات ثابتة في الوسط الحمضي مع مجموعة الكربونيل، وهيدروكسيلات المواقع 3 أو 5، ومعقدات غير ثابتة مع جملة أورثو ثنائي الهيدروكسيل مثل 3، 4 كما هو موضح في الشكل (8).

والجدول (7) يبيّن أهم الانزياحات الملاحظة بإضافة مجموعة من المتفاعلات على الحزمتين I و II. [Wollenweber, 1982] [Markham, 1982]



الشكل (8) : المعقدات الثابتة وغير الثابتة بين الفلافونيد و AlCl₃ قبل وبعد إضافة HCl

الطريقة العملية: لتسجيل أطياف الأشعة فوق البنفسجية لمركب فلافونيدي، يتم قياس وتسجيل الطيف الميثانولي لكل مرحلة.

المرحلة 1 : بعد تسجيل طيف الإمتصاص في الميثانول يضاف لخلية المركب قطرات من NaOH بتركيز 0.5 عياري ثم يسجل الطيف مباشرة، وبعد مرور 5 دقائق يعاد تسجيل نفس الطيف.

المرحلة 2 : يعاد تحضير الخلية الحاوية على المركب، ويضاف إليها بعض القطرات من AlCl₃ بتركيز 1% في الميثانول، ثم يسجل طيف الإمتصاص بعدها تضاف قطرات من HCl (4 عياري) ثم يسجل الطيف .

المرحلة 3: تحضر خلية جديدة للمركب المدروس ويضاف لها NaOAc (الصلب) حتى التشبع ثم يسجل الطيف، لتضاف بعدها إلى نفس الخلية قطرات من حمض البوريك H₃BO₃ المحضر في الماء بتركيز 1% ثم يسجل طيف الإمتصاص.

الجدول (7) : يوضح أهم الانزياحات الملاحظة بإضافة مجموعة من المتفاعلات

التحليل الموجه	الإزاحة الملاحظة بـ (nm)		المفاعلات
	الحزمة II	الحزمة I	
فلافون	280 - 250	350 - 304	MeOH
فلافونول	280 - 250	385 - 352	
OR في الموضع 3	280 - 250	357 - 328	
إيزوفلافون	275 - 245	320 ^{Ep}	
OH في 4' OR في 4'، OH في 3		45+ إلى 65+ 1 - استقرار الشدة الضوئية/MeOH 2 - نقصان الشدة الضوئية/MeOH	NaOMe (NaOH)
OH في 3، 4' أو Orthodi-OH على الحلقة A مثلاً 7، 6 أو 8، 7 أو Orthodi-OH على الحلقة B Tri OH في 3، 4'، 3		استمرار النقص في الشدة الضوئية، طيف يتحلل مع الوقت	
أو Tetra OH في 3، 4'، 3، 15' OH في 7		استمرار النقص في شدة الامتصاص مع تفكك سريع للطيف عصابة جديدة بين 320 - 335	
OH في 7 مع ملاحظة أن هذا الانزياح يتراجع في وجود مستبدلات 6 أو 8	5+ إلى 20+		NaOAc
OR في 7	عدم وجود أي انزياح أو ظهور انزياح ضعيف		
Di OH في 7، 6 أو 8، 7 أو 4، 3 Tri OH في 7، 6، 5 أو 8، 7، 5 أو 4'، 3، 3	طيف يتفكك بمرور الزمن		
Orthodi OH على الحلقة B		12+ إلى 36+	NaOAc + H ₃ BO ₃
Ortho di OH على الحلقة A (7-6 أو 8-7) إيزوفلافون	15 - 10+		MeOH/ NaOAc + H ₃ BO ₃
Ortho di OH على الحلقة B (فلافون) مع OH في 5		قمة وحيدة عند 420 - 430	AlCl ₃
Ortho di OH على الحلقة B (فلافونول) مع OH في 5		قمة وحيدة عند 440 - 460	
5-OH مع مجموعة أكسجينية في 6 OH في 5 فلافون و OCH ₃ في 3 فلافون		17+ إلى 20+ 35+ إلى 55+	MeOH/ AlCl ₃ + HCl
OH في 3 مع أو عدم وجود OH في 5 Ortho di OH على الحلقة B		50+ إلى 60+ 20- إلى 40- مع نتوء أو قمة من [350 - 360]	AlCl ₃ / (AlCl ₃ +HCl)
إمكانية وجود Ortho di OH على الحلقة A أكثر من Ortho di OH على الحلقة B أو Tri OH على الحلقة B		20- إلى 25-	

3-9-1 مطيافية الرنين النووي المغناطيسي للبروتون $N.M. R^1H$ و $N.M. R^{13}C$

1. تستعمل هذه التقنية في التحليل الكيفي للفلافونيدات و من خلالها نتعرف على درجة تأكسد الحلقات (B)، (A) و (C)

2. عدد السكريات الموجودة في المركب و نوع الرابطة α أو β بين السكر والأغليكون.

3. عدد و مواقع مجموعات الميثوكسيل على الهيكل الفلافونيدي. [Narantuyaa et al., 1986]

و يتم الحصول على طيف RMN^1H باستعمال مذيبات مختلفة مثل $CDCl_3$ الذي يعطي نتائج جيدة مع الفلافونيدات غير القطبية ومذيب CD_3OD و $DMSO-d_6$ الذي يعطي نتائج جيدة مع معظم الغليكوزيدات والأجليكونات. [Brondegaard, 1973]

تقاس قيم الانزياح الكيميائي (δ) بالنسبة لقيمة الانزياح الكيميائي لـ TMS الذي يؤخذ اصطلاحاً مساوياً للصفر = $\delta(TMS)$.

وفيما يلي الجدولين (8-9) يبينان الانزياح الكيميائي لمختلف بروتونات الحلقتين A و B [Markham, 1994]

الجدول (8) : الانزياح الكيميائي لبروتونات الحلقة A

H-8	H-6	H-5	نوع الفلافونيد
d(J=2.5 Hz) 6.5 – 6.3 ppm	d(J=2.5 Hz) 6.2 – 6.0 ppm	-	5,7-OH
d(J=2.5 Hz) 6.4 – 6.1 ppm	d(J=2.5 Hz) 6.1 – 5.9 ppm	-	5-OH,7-OR (R=Glc)
6.3 ppm (S)	-	-	5,6,7-OR (R=H, Glc)
-	6.3 ppm (S)	-	5,7,8-OR (R=Glc,H)
d(J=2.5 Hz) 7 – 6.7 ppm	d,d(9 Hz, 2.5 Hz) 7.1 – 6.7 ppm	d(J=9 Hz) 8,0 ppm	7-OR (R=H, Glc)

الجدول (9) : الانزياح الكيميائي لبروتونات الحلقة B

H-6' , H2'	H-5' , H3'	الفلافونيد
d(J = 8.5 Hz) 7.,9 – 7.7 ppm	d(J = 8.5 Hz) 7.1 – 6.5 ppm	فلافون(4'-OR)
8.1 – 7.9 ppm	7.1 – 6.5 ppm	فلافونول(4'-OR)

بروتونات الحلقة C :

يتأثر بروتون C₃ في الفلافون بمستبدلات كلتا الحلقتين العطريتين، ويعطي إشارة أحادية في المنطقة (6.2-6.4 ppm) تتداخل مع إشارة برتوني الحلقة A (H₈, H₆) . [Markham , 1994]

يعطي بروتون C₂ في الإيزوفلافون إشارة أحادية حادة في حدود (8-8.5 ppm) . [Markham H,] [1994]

بروتونات الميتوكسيل :

تظهر بروتونات الميتوكسيل في المجال (3.8-4.5ppm) . [Markham H, 1994]

بروتونات السكريات :

بروتونات السكريات تتميز بالبروتون الأنوميري، إذ يختلف هذا البروتون حسب طبيعة الفلافونيد وموقع ونوع الرابطة بين السكر والأجليكون والجدول التالي يعطي قيم الانزياح الكيميائي للبروتون الأنوميري "H₁" لبعض الفلافونيدات أحادية السكر.

الجدول (10) : يبين قيم الانزياح الكيميائي لـ "H₁" لبعض الفلافونيدات أحادية السكر

الفلافونيد	$\delta H_1''$ ppm
7-O-glucosyl flavonol	5.2 – 4.8
3-O-glucosyl flavonol	6.0 – 5.7
7-O-rhamnosyl flavonol	5.3 – 5.1
3-O-rhamnosyl flavonol	5.1 – 5.0

يمكن التعرف على نوع الرابطة α أو β بين السكر والأجليكون من خلال ثابت الاقتران لـ "H₁"، "H₂" حيث يمتاز الجليكويز بالرابطة β ويظهر "H₁" بإشارة ثنائية بثابت تزاوج ($J=7$ Hz) ناتج عن تزاوج ثنائي محوري (diaxial) مع "H₂". كما يمتاز الرامنوز برابطة قد تكون α بإشارة ثنائية لـ "H₁" بثابت تزاوج ($J=2$ Hz) نتيجة الاقتران استوائي - استوائي. [Mabry T J et al, 1970]

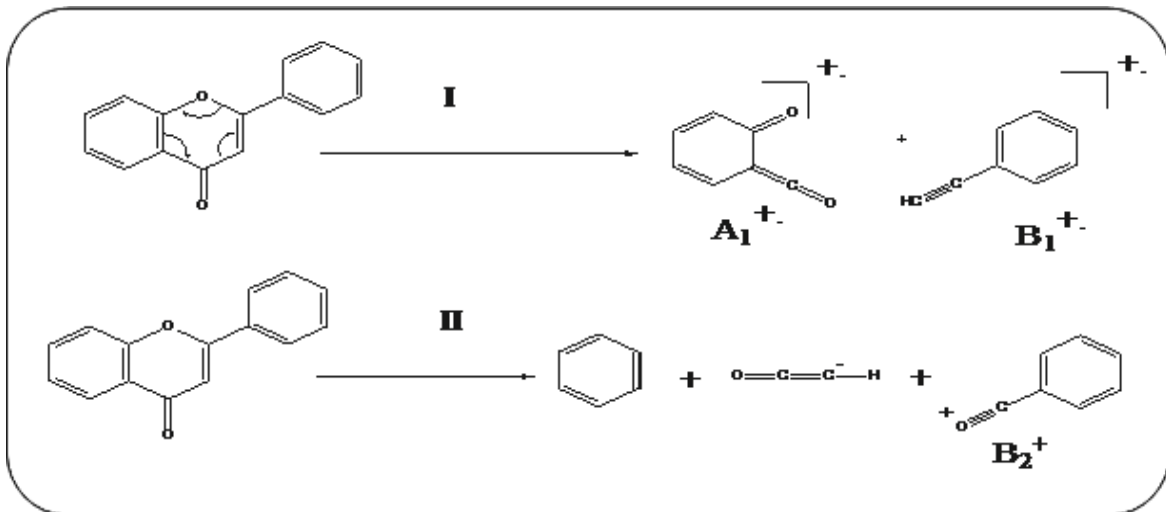
4-9-1 مطيافية الرنين النووي المغناطيسي ثنائية البعد:

قد تعجز كل من مطيافية الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ^1H و ^{13}C وللكاربون ^1H على تحديد موضع الإستبدال بالدقة اللازمة فنلجأ إلى مطيافية الرنين النووي المغناطيسي ثنائية البعد، التي تعطي تعالقات بين:

➤ أنويه متجانسة مثل ^1H - ^1H Cosy والتي تظهر نقاط تعلق بين البروتونات المتزاوجة فيما بينها أي المفصولة برابطتين أو ثلاث J^2, J^3 .

➤ أنوية غير متجانسة مثل HSQC والتي تعطي نقاط تعالق بين كل بروتون و الكربون الحامل له، ولكن هذه الأخيرة لا تسمح بمعرفة الكربونات الرباعية. فتستعمل تقنية HMBC التي تعطي تعالقات بعيدة المدى تصل إلى الكربونات الرباعية، فيتم تحديدها. [Silverstein et al., 2014]

5-9-1 مطيافية الكتلة: تقدم مطيافية الكتلة خدمة واسعة للتعرف على البنى الفلافونيدية، خاصة كونها لا تتطلب كمية كبيرة من المركب إذ يكفي جزء من ملغ، فمن خلالها يمكن معرفة الوزن الجزيئي، وبالتالي معرفة الصيغة المجملة للمركب الذي يبين نوعية المستبدلات ميتوكسيلية كانت أو هيدروكسيلية، كما تمكن قيم الشظايا من معرفة توزع هذه المستبدلات على الحلقتين A و B وتعتمد هذه التقنية على عدة طرق أهمها: طريقة القذف الإلكتروني (IE). [Audier, 1996] التي تكون صالحة خاصة مع الأجليكونات. الشكل (9) يوضح الانشطارات الواقعة على الحلقة C عبر الطريقتين I و II.

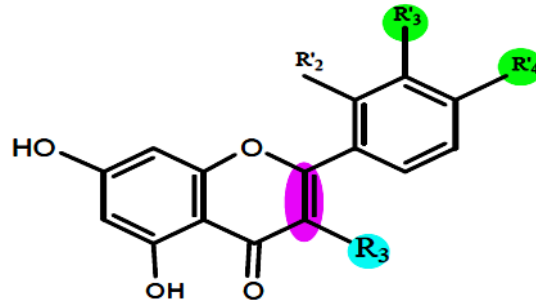


الشكل (9): يوضح الانشطارات الواقعة على الحلقة C عبر الطريقتين I و II.

مع تطور مطيافية الكتلة ظهرت تقنيات جديدة، كتقنية الإلكتروسبراي Electro-spry، وتقنية القذف بالذرات المسرعة FAB، والتي تتميز بتأين المركبات السهلة الانكسار بالحرارة دون تسخين، كالجليكوزيدات مما يسمح بثباتها ودراستها [Constantin, 1986] وتؤدي هاتان التقنيتان إلى تكوين أيونات شبه جزئية مثل $(M+Na)^+$ ، $(M+Ca)^+$ ، $(M+H)^+$ ، $(M-H)^-$.

10-1 علاقة الهيكل الفلافونيدي بالفعالية البيولوجية

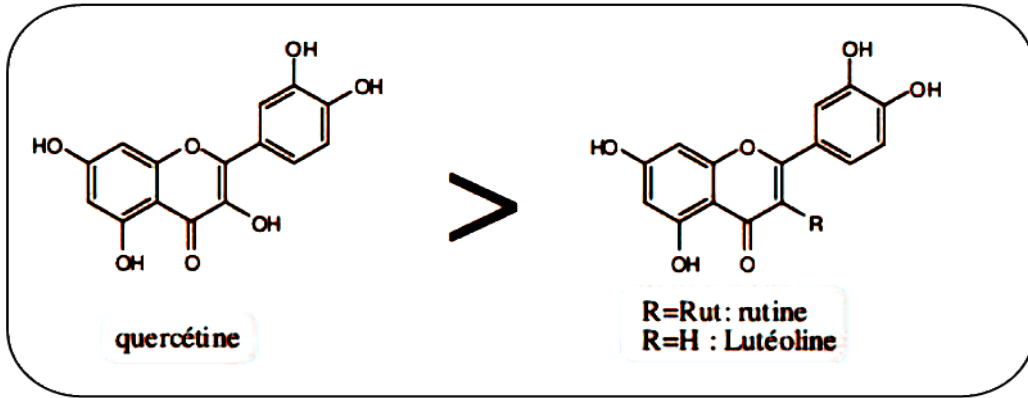
بينت العديد من الدراسات أن للبنية الفلافونودية علاقة بزيادة أو نقصان الفعالية البيولوجية ومن ذلكم نذكر علاقة الهيكل الفلافونويدي بالفعالية المثبطة للانزيمات. من الشروط الأساسية للحصول على فعالية مثبطة للانزيمات بدرجة عالية هي وجود الرابطة الثنائية بين C-2 و C-3 وكربونيل في موقع C-4 او وجود OH حر في الموقع '3 , '4 , '5 [Harborne et al., 2000] الشكل (10)



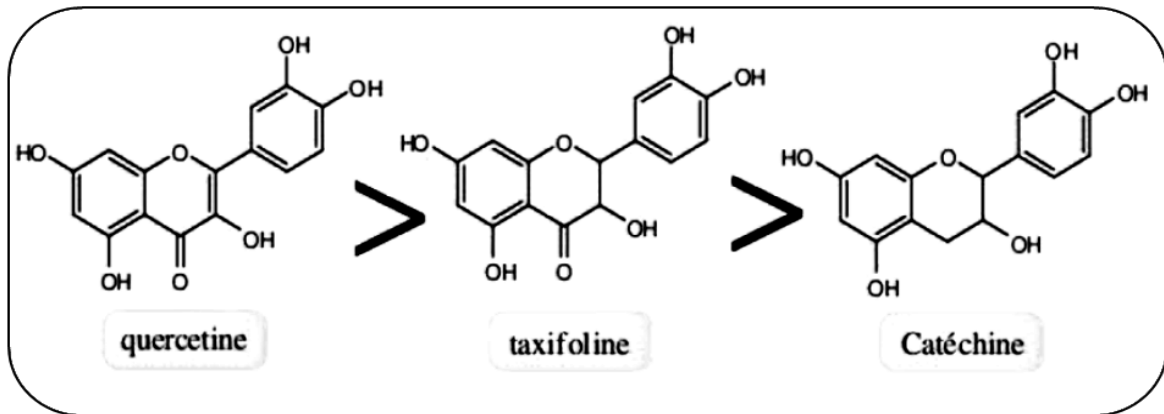
الشكل (10) : اهم الوظائف الفعالة في الهيكل الفلافونيدي

✚ ضرورة وجود OH حر في C-3 على مستوى الحلقة C:

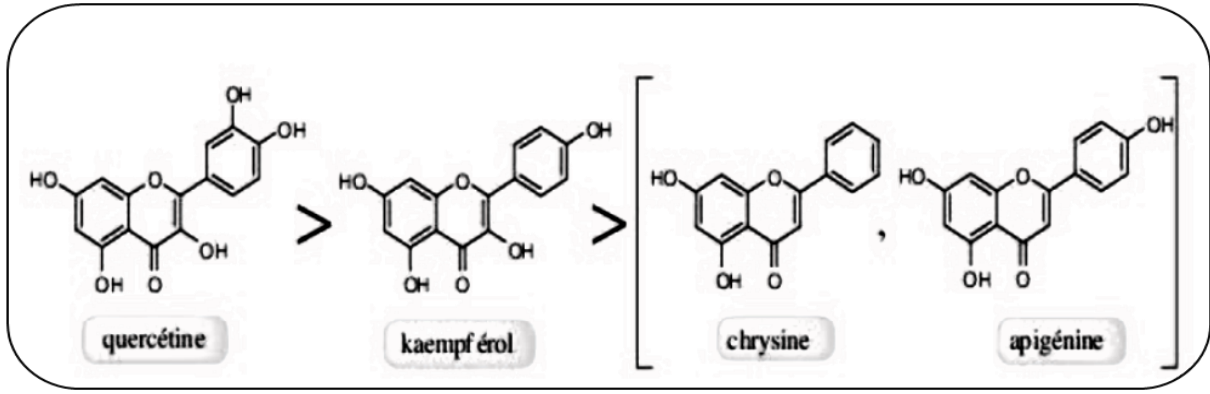
عند مقارنة فعالية Quercetine (3,5,7,3',4'-pent-OH) مع (5,7,3',4'-tetra OH) Lutéoline نلاحظ انخفاضاً واضحاً جداً للفعالية المضادة للأكسدة. كما نلاحظ انخفاضاً مماثل عند مقارنة Quercetine بـ rutin (OH في C-3 مستبدل بـ rutinose). إذن فغياب هيدروكسيل حر في الموضع 3 ينقص من الفعالية ضد مؤكسدة بدرجة مهمة.



✚ ضرورة وجود الرابطة الثنائية بين C-2 و C-3 و المجموعة الكربونيلية (4-one) :
 عند مقارنة فعالية Quercetine مع taxifoline و Catéchine (غياب الرابطة الثنائية أو وظيفة الكربونيل) نلاحظ تراجع واضح في قيمة الفعالية المضادة للأكسدة.



✚ ضرورة وجود ثنائي OH على الحلقة B في الموضعين 3 و 4 :
 غياب أحد الهيدروكسيلات المتواجدة على الحلقة B في الموضعين 3 و 4 يخفض كثيرا من الفعالية المضادة للأكسدة للجزيئة و نلاحظ من خلال مقارنة Quercetine ب kempférol (5,7-di-OH) chrysin و (3,5,7, 4'-tetra-OH) كذلك عند مقارنة قيمة فعالية kempférol ب (5,7,4'-tri OH) Apigénine. ان فن وجود OH منفرد أو غيابه تماما من الحلقة B لا يساهم في ارتفاع الفعالية المضادة للأكسدة



2- الزيوت الطيارة :

1-2 تعريف الزيوت الطيارة

الزيوت الطيارة مواد زيتية ذات روائح عطرية مميزة، تتجزء و تتطاير عند درجات الحرارة العادية ، على عكس الزيوت الثابتة. و تسمى الزيوت الطيارة بعدة أسماء منها الزيوت العطرية (Aromatic oils) الزيوت الايثرية (Ethereal oi) و الزيوت الأساسية (Essential oils) وهي عبارة عن خلائط من المركبات العطرية والطيارة ذات المصدر النباتي، والتي تنجم عن عملية التحول الأيضي في النبات وتتجمع داخل تراكيب خاصة مثل الشعيرات الغدية (Glandula haire) كما في العائلة الشفوية والقنوات الزيتية (Oil vittae) كما في العائلة الخيمية أو الغدد الزيتية (Oil gland) كما في العائلة السببية. [الجبر، 2009]

تعد النباتات المصدر الاساسي للزيوت الطيارة والثابتة ، إذ تتواجد في أكثر من 3000 نبات وفي حوالي 60 عائلة أهمها:

-العائلة الخيمية (Umbelliferae)

-العائلة الشفوية (Labiatae)

-العائلة المركبة (Compositae)

-العائلة القرفية (Lauraceae)

-العائلة السببية (Ruaceae)

-العائلة الأسيية (Myrtaceae)

-العائلة الصنوبرية (Pinaceae)

تتواجد هذه الزيوت في جميع أجزاء النبات كما تتركز في بعض أجزائه (كأوراق نبات النعناع) ، (أزهار الورد والياسمين) ، (ثمار العائلة الخيمية) تتفاوت نسبة الزيوت الطيارة من نبات لآخر، إذ قد تصل من 16-18 % أو تتضائل إلى 0.02 %.

الزيوت الطيارة عبارة عن تربينات أحادية و سيسكويتربينات ، إذ تعتبر الأولى ذات أهمية تجارية كبيرة حيث تستخدم في صناعة العطور، كما أن للزيوت الطيارة استخدامات طبية متنوعة. [الجبر، 2009]

2-2 خصائص الزيوت الطيارة:

برغم اختلاف مكونات الزيوت الطيارة في تراكيبيها ، إلا أنها تشترك في بعض الصفات العامة مثل:
 ✚ عديمة اللون وهي طازجة أي قبل تحللها أو تأكسدها ولو أن بعضها ذات لون أصفر فاتح أو أحمر خفيف.

✚ سائلة عند درجة الحرارة العادية عدا زيت الورد والينسون فهما يتجمدان عند درجة حرارة أقل.

✚ لها رائحة عطرية مميزة ولكل زيت رائحة خاصة.

✚ لا تذوب في الماء، ولكنها تذوب في المركبات العضوية كالاثير والكحول والأسيتون والكلوروفورم

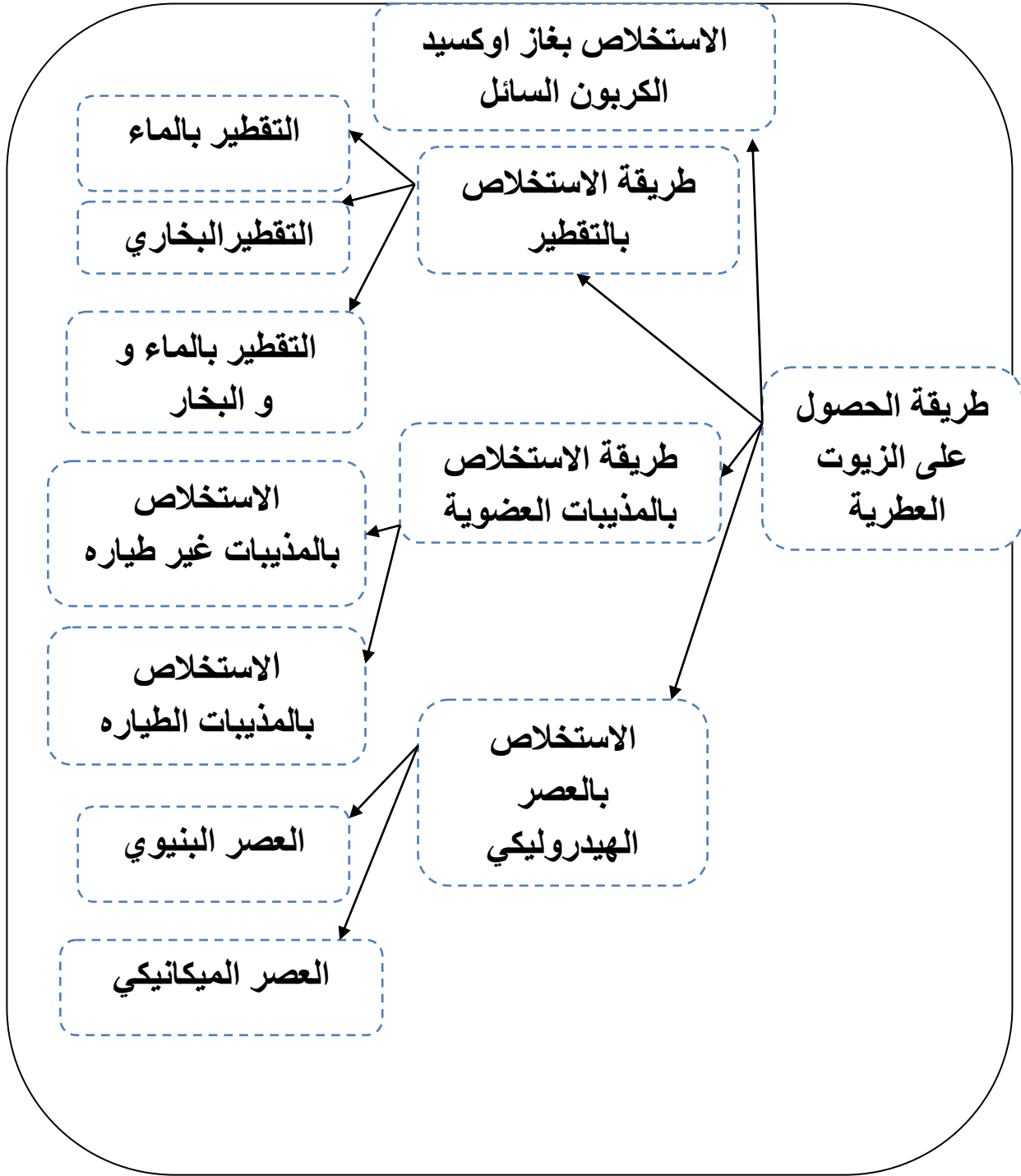
✚ لها معامل انكسار ضوئي عالي، ولها خاصية الدوران الضوئي والذي يعد أهم اختبار لمعرفة نوعية الزيت ونقاوته.

✚ أخف من الماء.

✚ البعض منها يترسب بالتبريد تاركا جزءا منه سائلا. [Bahri, 2010] [Bekhechi, 2008]

2-3 استخلاص الزيوت العطرية:

يتم استخراج الزيوت العطرية بعوائد منخفضة جدا (حوالي 1٪) مما يجعل منها موادا هشة، نادرة و ثمينة. وبالتالي ، يجب أن تأخذ التقنيات المختلفة لاستخراجها هذه الخصائص في الحسبان. لذلك يعتمد الاستخراج على عملية الفصل على أساس الفرق في التركيب بين السائل والبخار المتولد. يتم استرداد الكسور السائلة الناتجة بعد تكثف البخار. فيما يلي مخطط يصف بإيجاز تقنيات الاستخراج المستخدمة بشكل شائع. [Rubin, 2004]



الشكل (11): طرق الحصول على الزيوت الطيارة

4-2 أهمية الزيوت الطيارة و التربينات [Bruneton, 1999]

للزيوت الطيارة أو النباتات الحاوية لها استخدامات طبية عديدة منها:

- تستخدم كمطهرات ومضادات للفطريات والطفيليات والبكتيريا
- تستخدم في مجال تصنيع العقاقير
- كمحسّنات للطعم والنكهة والرائحة للأطعمة والمستحضرات الطبية.
- تدخل في مستحضرات التزيين ومواد الزينة

أما بالنسبة لاستخداماتها أو فوائدها للنبات فهي تعمل كالآتي:

- ❖ جذب الحشرات لإتمام عملية التلقيح في النبات وزيادة الانتاج و المحافظة على النوع
- ❖ تساعد على التئام الجروح النباتية بعد ذوبان الراتنج منها
- ❖ التخلص من بعض نواتج العمليات الحيوية خارج انسجة النبات
- ❖ كما أن لها دور في تنبيه وتنظيم نمو النبات

المراجع

مراجع اللغة الأجنبية

Arts I C, Hollman P C. 2005. Polyphenols and disease risk in epidemiologic studies. American Journal of Clinical Nutrition. 81: 317-325.

Audier H. 1966. Etude des composés flavoniques par spectrométrie de masse. Bull. Soc. Chim. Fr. 9 : 2892-2899

Bahri H. Zouzou S. 2010-2011. Evaluation biologique des extraits issus des plantes *Ferula Vesceritensis* et *Deverra Scoparia*. Mémoire DES. université de ouragla. 11.

Bekhechi C, Atik-Bekkara F, Abdelouahid D E. 2008. Composition et activité antibactérienne des huiles essentielles d'*Origanum glandulosum* d'Algérie. Phytothérapie. 6: 153–159

Brondegaard VJ. 1973. Contraceptive plant drugs. Planta Med. 23 : 167.

Bruneton J. 2009. Pharmacognosie – Phytochimie- plantes médicinales. Editions Tec et Doc. Paris

Bruneton J. 1999. Pharmacognosie et phytochimie des plantes médicinales. Editions Tec et Doc. Paris.

Constantin A. 1986. Spectrométrie de masse principe et application, Lavoisier, Paris.

Cook P. 1996. Flavonoids –chemistry, metabolism, cardio protective effects and dietary sources. nutritional biochemistry. 7 : 66-76.

Cos P L, Calloman M, Hu JP, Cimaga K, Poel BV, Pieters L , Vlietenck AJ. 1998. structure-activity relationship and classification of flavonoids as inhibitors of xanthine oxidase and superoxide scavengers. journal of natural product. 61(1) : 71-76.

Deluca V. Ibrahem RK. 1985. Arch biochem biophys. 606.

Dragan A , Drago B, Nenad T. 2003 . Structure-radical scavenging activity relationships of flavonoids. Chem. Acta . 76(1) : 55-61.

Harborne JB. 1975. The Flavonoids (Harborne, J.B. Mabry,T.J.and Mabry, H.eds).1016. Chapman and Hall.London.

Harborne J B. 1973. Phytochemical Methods. Chapman and Hall. London.

Harborne J B. Williams C A, 2000. advances in flavonoids research since 1992. phytochemistry. 55: 481-504.

Heim KT, Bobilya A R. 2002. Flavonoid: antioxidants, chemistry, metabolism and structure-activity relationships. The Journal of Nutritional Biochemistry. 13(10) : 572-584.

Hong Yao B W, Yiyucheng, Haibin Qu. 2009. High through put chemilunin escence plat form for evaluating antioxydative activity of total flavonoid glycosides from plant extracts. Food chemistry. 115 : 380-386.

Huerta C, Lanes S F, García Rodríguez L A. 2005. Respiratory medications and the risk of cardiac arrhythmias. Epidemiology. 16(3) : 360–366.

Jurd R. 1962. Spectral properties of flavonoid compounds. in: The Chemistry of Flavonoid Compounds (ed. T. A. Geissman), Pergamon Press, Oxford. 107.

Mabry TJ, Markham K R, Thomas M.B. 1970. The systematic identification of flavonoids. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York.

Markham KR. 1982. Technique of flavonoid identification, Academic press, London.

Markham H. 1994. ¹H RMN spectroscopy of flavonoids and their glycosides in hexadeuteurodimethyl-sulfoxide In the flavonoids. Harborne, J.B.Chapman and Hall, London.

Middleton E, Chithan K. 1993. The impact of plant flavonoids on mammalian biology: implications for immunity, inflammation and cancer. In: J. B. Harborne, Ed., The Flavonoids. Advances in Research Since 1986, Chapman & Hall, London, 1994: 619-652.

Middleton E, Chithan K. 2004. The flavonoids: advances in research since 1986 .

Mabry TJ, Markham K R, Thomas M B.1970 . The systematic Identification of flavonoids. Springer. Verlag. Berlin.

Murase T, Haramizu S, Shimotoyodome A, Tokimitsu I. 2006. Reduction of diet-induced obesity by a combination of tea-catechin intake and regular swimming. International Journal of Obesity. 30(3) : 561–568.

Narantuyaa S, Batsurén D , Batirov E Kh, Malikov V M. 1986. A chemical study of plants of the Mongolian flora lariside — A new scopoletin glycoside from *Salsola laricifolia*. Khim.Prir. Soedin. 2: 243.

Reinhold H J, Swain T. 1980. Progress in phytochemistry.1ST Ed. elsevier

Rubin M. 2004- Guide pratique de phytothérapie et d'aromathérapie. Ellipses Edition Marketing S.A.

Sai Ran SS, Shok D. 2002. Cytoprotective and immunomodulating properties of (*Embllica officinalis*) on lymphocytes in vitro study. J ethno Pharmacology. 81 : 5-10.

Silverstein R M, Webster FX , Kiemle D J. Bryce D L . 2014. spectrometric Identification of organic compounds. ed.8, De Boeck Université.

Ueli A Hartwig, Donald A. Phillips. 1991. Flavonoids Released Naturally from Alfalfa Seeds Enhance Growth Rate of *Rhizobium meliloti*. Plant Physiol. 95 : 797-803.

Williams CA, Grayer RJ. 2004. Anthocyanins and other flavonoids. Nat. Prod. Rep. 21: 539-573.

Wollenweber E. 1982. Occurrence and localization of flavonoid aglycones In the flavonoids-Advances in Research Harborne, J.B. and Mabry, J.J. eds. Chapman and Hall, London, New York.

مراجع اللغة العربية

م. الجبر، بحث وتحديد نواتج الايض الثانوي لنبات القات *Catha edulis* من العائلة (Celastraceae) ونبات البوليكاريا *Pulicaria jaubertii* من العائلة (Asteraceae) وتقييم الفعالية البيولوجية.رسالة دكتوراه. جامعة قسنطينة.2010.

الفصل الثالث

الفعالية البيولوجية

الأنشطة البيولوجية

1- النشاط المضاد للبكتيريا

1-1 لمحة عن عالم البكتيريا [ابراهيم ح ، 2013] .

أول من اكتشف وجود البكتيريا العالم الكيميائي الفرنسي " باستير " حيث اكتشف البكتيريا الهوائية واللاهوائية من خلال تجاربه عن التخمر وارتبط اسمه بعملية البسترة لقتل الكائنات الحية المجهرية التي يمكن أن تتواجد بالسوائل وخاصة الحليب. أما العالم الألماني روبرت كوخ فقد أسهم في اكتشاف علاقة البكتيريا بالمرض وهو أول من عمل مزارع نقية للبكتيريا. ولقد ارتبط اسم البكتيريا كثيراً بالأمراض التي تسببها للإنسان ، ولكن الاكتشافات الحديثة والتقدم السريع الذي حدث في العلوم التطبيقية أظهر أن البكتيريا تلعب دوراً هاماً في كثير من الصناعات الغذائية والدوائية والتخلص من المواد العضوية وغير العضوية.

1-2 عموميات عن بعض السلالات البكتيرية

المرجع	الامراض التي تسبب فيها	هوائية او غير هوائية	Gram	البكتيريا
[Kunst et al., 1997]	تسبب العثيان، التقوؤ، التسمم المعوي، الإسهال والمغص	هوائية	+	<i>Bacillus subtilis</i>
[William et al., 2016]	تشكل الصديد و تسبب تسمم الغذاء، التهابات جلدية خطيرة، التهابات الرئتين، وخراريج المخ، وأمراض السحايا، وتسمم الدم، وغيرها من أمراض قاتلة	لا هوائية	+	<i>Staphylococcus aureus</i>
[Kloos et al., 1975]	صدمة الإنتان التهاب المفاصل الإنتاني ، التهاب الشغاف ، التهاب السحايا ، تقوؤ داخل الجمجمة ، والتهاب رئوي عند المرضى الذين يعانون من كبت المناعة.	هوائية	+	<i>Micrococcus luteus</i>
[McKay et al., 2019]	تسبب العديد من الأمراض			

	للإنسان والحيوان خاصة ذوي المناعة المنخفضة. تسبب التهابات شديدة، تعفن الدم وتدمير الأنسجة.	هوائية	-	<i>Pseudomonasaeruginosa</i>
[Kuo et al., 2008]	أمراض الجهاز البولي ، الإسهال الطفيلي ، إلتهاب السحايا وتسمم الدم.	هوائية	-	<i>E .coli</i>
[Teresa S et al., 2012]	الأمراض التنفسية و البولية مثل إلتهاب الرئة ، الضيق التنفسي وتسبب أيضا تعفن الدم.	هوائية	-	<i>Klebsiella pneumoniae</i>
[Hans et al., 2019]	الإلتهابات	-	-	<i>Candidas albicans</i>

3-1 تقنيات تقييم الفعالية البيولوجية الميكروبية

هناك طرق مختلفة لتقييم فعالية المركبات الفعالة المستخلصة من النباتات الطبية، هذه الطرق قد تختلف في الأساس أو الغرض منها لكن التأثير الفعلي للتقييم يعتمد على نوعية الكائنات الحية الدقيقة المستخدمة للدراسة، ودرجة ذوبانية المركب الفعال المستخدم للاختبار.

الطرق المستخدمة لتقييم نشاط المركبات الفعالة الطبيعية تشمل ثلاث طرق هي :

طريقة فصل المركبات الفعالة من المستخلص النباتي بواسطة كروماتوغرافية الطبقة الرقيقة، ومن ثم معرفة تأثير كل مركب فعال على حدى على بكتيريا الدراسة (Bioautographic method) .

طريقة الانتشار للمستخلص الكامل على وسط نمو بكتيريا الدراسة (Diffusion method) .

طريقة التخفيفات للمستخلص الكامل (Dilution method) .

فالطريقة الأولى والثانية تعطى مؤشرا على وجود أو عدم وجود تأثير مثبت للمركبات في المستخلصات النباتية بينما الطريقة الثالثة تعطى التركيز الأدنى تثبيطا للمركب الفعال في حالة ثبات وجود تأثير له على

Vanden et al., [Cleidson et al., 2007]. الكائنات الحية المجهرية المستخدمة في الدراسة. [1991]

2- النشاط المضاده للأكسدة:

تعتبر الاكسدة أحد التفاعلات الأساسية والمهمة، فهي عملية فقدان الكترولونات من قبل ذرات، جزيئات أو أيونات ينتج عنها نقصان في الشحنة الموجبة أو زيادة في الشحنة السالبة. وتعرف أدق هي زيادة في عدد أكسدة عنصر ما. (عمر ، 2019)

2-1 مضادات الأكسدة Antioxydants :

هي نظام دفاعي لحماية خلايا الجسم من أضرارها ، وتتكون مضادات الأكسدة من بعض الإنزيمات التي يصنعها الجسم وبعض العناصر الغذائية التي يتناولها الإنسان ضمن طعامه اليومي وتعمل عناصر مضادات الأكسدة بإضافة كم هائل من الالكترولونات إلى الأوعية الدموية مما يحقق التوازن للجذور الحرة، ومضادات الأكسدة تزيل الجذور الحرة بعد تكوينها ومقاومتها وتحويلها إلى صورة أخرى فاقدة للمقدرة على الأكسدة. [Halliwell et al., 1999]

وتصنف مضادات الأكسدة في مجموعتين هما :
مضادات الأكسدة الأنزيمية:

- .Glutathione peroxydase
- .Catalase
- .Super oxide dismutase

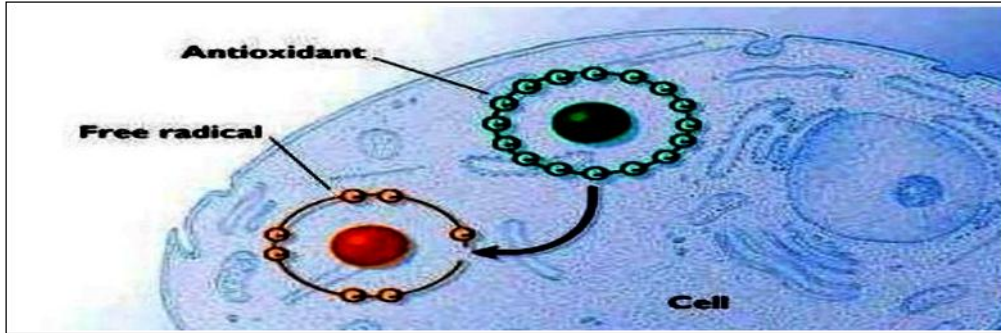
مضادات الأكسدة غير الأنزيمية:

- Glutathione
- .Thioredoxines
- .Métal cathioneines
- .vitamines A, C, E [حورية ب ، 2009]

2-2 الإجهاد التأكسدي

تتشكل الجذور الحرة في العضوية بشكل طبيعي ، غير أنها تكون مراقبة بدقة بأنظمة مضادة للأكسدة، لكن عندما يختل التوازن المؤقت بتأثير الجذور الحرة يؤدي إلى حدوث الاجهاد التأكسدي، لذا فالاجهاد التأكسدي يحدث سواء عن طريق انخفاض نشاط مضادات الأكسدة أو بزيادة عدد الجذور الحرة،

[Sies et al., 2017] حيث يمكنه أن يحدث العديد من الأضرار التي تسبب فقدان التكامل الوظيفي وحتى موت الخلايا. [Pisosch et al., 2015]



الشكل (12) : كيفية حدوث الاجهاد التأكسدي في الخلية

2-3 الجذور الحرة

هي عبارة عن ذرات أو جزيئات غير مستقرة وأكثر نشاطية لاحتوائها في المدار الخارجي على الكترولون او أكثر حر، تتفاعل هذه الأنواع مع جزيئات أكثر استقرارا لتكتسب الكترولون لينتج عن ذلك جذور حرة جديدة تتسبب في اتلاف الخلايا . [نيفين وآخرون، 2013] تنتج الجذور الحرة بشكل طبيعي من خلال بعض التفاعلات الحيوية داخل الجسم لكن في بعض الحالات يزيد انتاجها بفعل عدة عوامل داخلية وخارجية. [Valko et al., 2006]

2-4 أهمية مضادات الأكسدة:

كلما زادت الجذور الحرة فإن قدرتها على إختراق غشاء الخلية ونفاذها للداخل يكون أكبر، وهنا يكون الضرر الذي تلحقه هذه الشوارد أكبر وتصل إلى الميتوكوندريا والكروموسومات أهم مكونات الخلية وتحدث تغييرا فيها ، وبالرغم من أن الخلية لديها حماية ذاتية وخط دفاعي لإفرازها مضادات الأكسدة الذاتية ولكن زيادة الجذور تضعف تلك القدرة من مضادات الأكسدة الذاتية والإنزيمات التي تفرزها الخلايا وهنا تبرز أهمية مضادات الأكسدة. [Haliwell et al., 2008] [Prior et al., 1999]

2-5 أضرار الجذور الحرة:

يمكن إجمال أضرار الجذور الحرة إلى ما يلي:

1-الضرر الواقع على حامض النووي ADN و الذي يؤدي إلى طفرات مسببة سرطنة الخلايا أو حدوث أمراض المناعة الذاتية.

- 2- الضرر الواقع على البروتينات و الذي يؤدي إلى فقد طبيعة هذه البروتينات و من ثم وظيفتها أو تحول طبيعتها إلى أشكال جديدة تؤدي إلى أمراض المناعة الذاتية.
- 3- الضرر الواقع على الدهون أو الأكسدة الفوقية للدهون و هي أخطر هذه الأضرار، و يشتمل على زيادة سيولة الجدران الخلوية و تطفّر الحامض النووي و ما يتبعه من موت الخلايا أو أمراض المناعة الذاتية أو السرطان . [Sen et al., 1996] [Khder, 2012]
- 4- تثبيط السلسلة التنفسية للميتوكوندري
- 5-تثبيط العديد من الإنزيمات مثل إنزيم الصوديوم-البوتاسيوم-أنتيباز Sodium-Potassium-ATPase على جدران الخلايا.
- 6-زيادة نشاط الأنزيمات المصاحب لتوتر الأكسدة. [أحمد ، 2001]

المراجعمراجع اللغة الاجنبية

- Cleidson V, Simone M, Elza F A S, Artur S Jr. 2007. Screening methods to determine antibacterial activity of natural products. Brazilian Journal of Microbiology. 38: 369-380.
- Halliwell B, Gutteridge J M C. 1999. Free Radicals in Biology and Medicine. In: Free Radicals in Biology and Medicine, 3rd Edition, Oxford University Press, Oxford. 1-25.
- Haliwell B. 2008. Are polyphenols antioxidants or pro-oxidants? What do we learn from cell culture and in vivo studies? Archives of Biochemistry and Biophysics. 476: 107-112.
- Hans C , Katrien V. D. Patrick V. D. 2019. *Candida albicans* and *Staphylococcus* Species: A Threatening Twosome. Frontiers in Microbiology. 10:1-8
- Khder H. 2012. the effect of sustanon (testosterone derivatives) taken by athletes on the testis rat. Jordan Journal of Biological Sciences. 5(2): 113-119.
- Kuo CJ, Guo R T, Lu I L, Liu H G, Wu SY, Ko T P, Andrew H, Wang J, P H Liang. 2008. Structure-Based Inhibitors Exhibit Differential Activities against *Helicobacter pylori* and *Escherichia coli* Undecaprenyl Pyrophosphate Synthases. Journal of Biomedicine and Biotechnology.8:6.
- Kunst F. 1997. the complete genome of sequence of the gram-positive bacterium *Bacillus subtilis*. Nature.390: 249
- Kloos WE, Musselwhite MS. 1975. Distribution and persistence of *Staphylococcus* and *Micrococcus* species and other aerobic bacteria on human skin. Appl Microbiol. 30:381–385.
- McKay TB, Parker RN, Hawker MJ, McGill M, Kaplan DL. 2019. Silk-Based Therapeutics Targeting *Pseudomonas aeruginosa*. J. Funct. Biomater.10(3): 41.
- Pisoschi A M, Pop A. 2015. The role of ontioxidants in the chemistry of oxidative stress? European Journal of Medicinal Chemistry. 97: 55-74.
- Prior RL , Cao G. 1999. In vivo total antioxidant capacity: comparison of

different analytical methods. Free Radical Biology and Medecine. 27:1173-1181

Sen ck , Packer L. 1996. antioxidant and redox regulation of gene transcription. faseb J. 10(7): 709-720.

Siees H, Carsten B, Dean P J. 2017. Oxidative Stress. Annual Review of Biochemistry. 86: 715-748.

Teresa S, Barbara F, Tiziana D, Giulia C, Serena C, Tommaso G, Ivana P, Mario T, Maurizio S, Gian M R. 2012. Evaluation of the New NucliSENS EasyQ KPC Test for Rapid Detection of *Klebsiella pneumoniae* Carbapenemase Genes (*bla_{KPC}*) Journal of Clinical Microbiology. 50(8): 2783-2785

Valko M A, Rhodes C B, Moncola J, Izakovic M A, Mazura M. 2006. Free radical, metals and antioxidants in oxidative stress-induced cancer, Chemico-Biological Interactions. 160: 1-40

Vanden B, Vlietinck A J. 1991. Screening methods for antibacterial and antiviral agents from higher plants. London: Academic Press. 6(3):47-69.

William E S , Buckley P T , Strohl William R , Lynch A S Lynch , Torres V J 2016. Antibody-based biologics and their promise to combat *Staphylococcus aureus* infections. Trends in pharmacological sciences. 37(3) : 231-241.

مراجع اللغة العربية

أحمد م م. 2001 . دراسة فيتوكيميائية للبيدات و فينولات نوى خمسة أنواع من التمر المجني من منطقة ورقلة .رسالة ماجستير.جامعة ورقلة.

ابراهيم ح. 2013 . دراسة الفعاليه البيولوجيه لبعض نباتات العائله الشفويه و الفعاليه ضد الاكسده رسالة ماجستير. جامعة قاصدي مرباح-ورقلة.

حورية ب. 2009. النشاط المضاد للتاكسد و امكانية وقاية المستخلص الميثانولي لنبتتي ال *Matricaria pubescens* و *Incana Centaurea* على السمية الكبدية. رسالة ماجستير. جامعة منتوري قسنطينة.

عمر مخيمر عمر. 2019 . كتاب الكسدة والختزال في الكيمياء الحيوية. ركن الهندسة الكيميائية.

نيفين ع غ، والء م، ناهد م. 2013 . دور مضادات الكسدة وعالقتها بالصحة العامة ;مجلة أسبوط للدراسات البيئية-العدد الثامن والثلاثون.

القسم العملي

الفصل الأول

الطرق و الوسائل

الطرق و الوسائل

1- الدراسة الكيميائية للنبتين

1-1 المادة النباتية:

أولا النبتة *Erodium guttatum* :

تم جمع القسم الهوائي من النبات من منطقة بريكة (جنوب غرب ولاية باتنة) في شهر أفريل من عام 2010، وقد تم التعرف إليها من قبل المختصين في مجال علم النبات. جففت النبتة في الظل بعيدا عن الرطوبة و بعد تنقيتها من الشوائب، طحنت فحصلنا على الوزن 950غ.

ثانيا النبتة *Cedrus atlantica*:

جمعت أغصان شجرة الأرز الأطلسي في خريف 2016 من منطقة الشعبة (جنوب غرب ولاية باتنة). بعد التأكد من تصنيف النبتة من قبل المختصين قمنا بتنقية الأوراق و تجفيفها في الظل بعيدا عن الرطوبة و طحنها فحصلنا على 800 غ.

2-1 الإستخلاص

أولا النبتة *Erodium guttatum* :

بعد تجفيف النبتة اكتفينا بأخذ 400 غ من المادة النباتية ونقعها في محلول كحولي (/ 30: 70 MeOH :H₂O) وتركها لمدة 72 ساعة، رشح المحلول واستقبل المترشح الكحولي في دورق. تم تكرير العملية مرتين أخريين لمدة 24 ساعة، وبعد الترشيح جمعت المستخلصات الكحولية وركّزت عند درجة حرارة 40م° للتخلص من الكحول . كان وزن المستخلص الخام 180غ، بعدها أذيت في 800 ملل من الماء المقطر وتركت للراحة ليلة كاملة بعدها رشحت للتخلص من الأتربة وبعض المركبات الليبوفيلية (كلوروفيل، دهون نباتية... الخ).

في الخطوة الثانية وضعت الرشاحة في قمع فصل، وأضيف لها على الترتيب :الهكسان، الكلوروفورم خلات الإثيل، و أخيرا البوتانول العادي في كل مرة عند إضافة أحد هذه المذيبات إلى المستخلص المائي يرج جيدا ثم يترك للراحة لمدة 24 ساعة بعدها تفصل الطبقة العضوية عن المائية ثم تعاد نفس العملية للمرة الثانية على الطبقة المائية، وبعدها يركّز المستخلص العضوي .تكرر نفس العملية مع كل المذيبات العضوية السابقة الذكر كلا على حدى و على الترتيب. بعد التركيز حصلنا على النتيجة التالية :

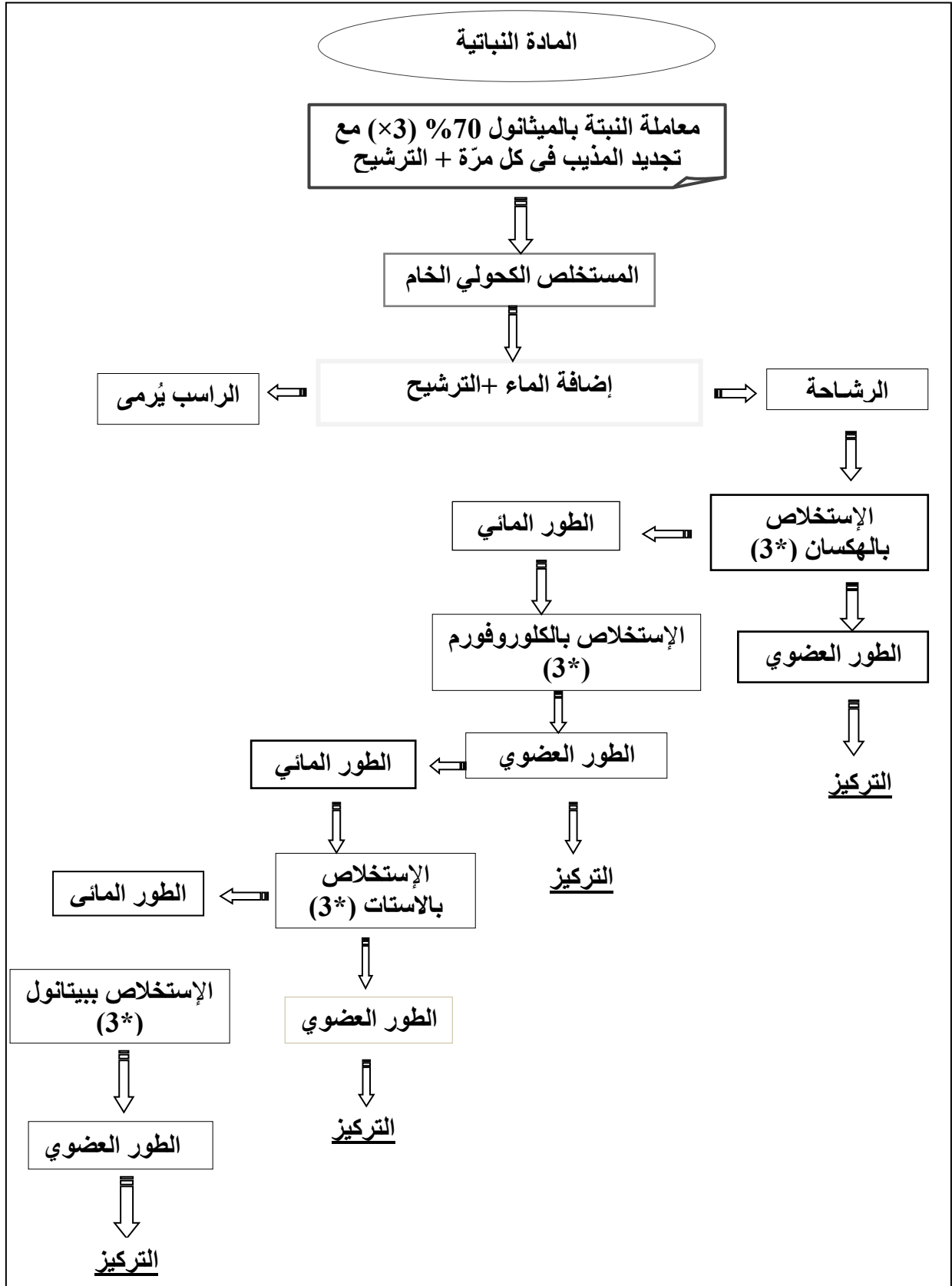
طور الهكسان	0.01 غ
طور الكلوروفورم	0.9 غ
طور الالسيات	10 غ
طور البوتانول	25 غ

ثانيا النبتة *Cedrus atlantica*:

اتباعا لخطوات الاستخلاص السابقة أخذنا كمية 800 غ من المادة النباتية و حصلنا على كمية 132 غ من المستخلص الخام نخضع المحلول المائي المتحصل عليه لعمليات استخلاص متعاقبة من النوع سائل-سائل باستخدام المذيبات العضوية السابقة بعد التركيز حصلنا على النتيجة التالية :

طور الهكسان	0.05 غ
طور الكلوروفورم	2 غ
طور الالسيات	7.5 غ
طور البوتانول	4 غ

➤ مستخلصات كلتا النبتتين تذاب في القليل من الميثانول للتخلص من أثار المذيبات ويمثل الشكل (1) مختلف الخطوات المتبعة في عملية الإستخلاص.



الشكل (1) : مختلف الخطوات المتبعة في عملية الإستخلاص

3-1 الفصل والتنقية

1-3-1 استخلاص الزيوت الطيارة

1-1-3-1 تحليل الزيت الأساسي باستعمال GC-MS

تم تحليل عينة الزيت الأساسي بواسطة جهاز كروماتوغرافيا الغاز الموصولة بمطيافية الكتلة والمستخدم فيه :

كاشف اختياري (Agilent 5975EI mass),(Agilent GC6890A gas)
(chromatograph)
عمود شعري (film thickness 0.25 µm ,30 mm ,0.25 mm)

وظروف التحليل :

تدفق الغاز 1.6 ml He/min

ضغط العمود 100 Kpa

درجة حرارة الحاقن والكاشف 220 °م و 250 °م على التوالي، درجة حرارة العمود 60 °م لمدة دقيقة ثم تزداد تدريجيا بمقدار 10 °م في الدقيقة من 60 °م الى 200 °م ولمدة 5 دقائق، وتزداد تدريجيا بمقدار 10 °م في الدقيقة من 200 °م الى 240 °م ولمدة 6 دقائق.

1-3-2 الفصل

قبل الشروع في عملية الفصل قمنا بإجراء فحص تحليلي بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (CCM) وذلك لتحديد النظام الأنسب للفصل وكذا المستخلص الأمكن للفصل.

تبين لنا من التحليلين أن مستخلص الأسيئات لكلا النباتين المدروستين هو الأغنى من حيث الاحتواء على المواد الفعالة و التي يحتمل أن يكون أكثرها فلافونيدات فارتأينا تناوله للفصل لاسيما و أنه أقل تعقيدا و الأمكن للفصل.

➤ الطرق و الوسائل المتبعة

➤ المذيبات المستعملة

$\text{CHCl}_3, \text{AcOEt}, \text{MeOH}, \text{H}_2\text{O}$

$(\%4) \text{H}_2\text{SO}_4 : (\%16) \text{H}_2\text{O} : (\%80) \text{AcOH}$

➤ كاشف مكون من الاحماض

➤ باستخدام تقنية كروماتوغرافيا العمود السريعة VLC مستعملين متعدد الأميد كدعامة ثابتة و الطوليان كملص مع اشباعه تدريجيا بالميثانول يتراوح حجم الكسور بين 10 و 30 ملل و استقبالها في دوارق ذات احجام مناسبة ثم نتتبع تطور الحزم المفصولة بواسطة مصباح الأشعة فوق

البنفسجية و وفق ذلك نغير قطبية المملص في كل مرة ثم تعريضها أو رشها بالكاشف وتسخينها 3 دقائق عند درجة 100°م

➤ كروماتوغرافيا الطبقة المحضرة بالسيلكا جيل (CCM)

أولا النبتة *Erodium guttatum* : مستخلص الأسيتات (10غ) والجدول رقم 1 يوضح تتابع تمليص العمود

الجدول- 1 - الكسور المحصل عليها من العمود الكروماتوغرافي

الكسور المحصل عليها	ميثانول %	طوليان %
4----1	0	100
16----5	5	95
30----17	10	90
42----31	20	80
64----43	30	70
80----65	40	60
95----80	50	50
120----96	60	40
140---121	70	30
163---141	80	20
179---164	90	10
191---180	100	0

تم جمع الكسور المتشابهة نتيجة لاختبارها بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة CCM على السيليكاجال باستعمال عدة أنظمة من بينها:

S1: CH₂Cl₂ : MeOH 7 : 3

S2: AcOEt : MeOH : H₂O 10 : 1.0 : 0.5

S1: AcOEt : MeOH : H₂O 10 : 1.5 : 1.0

وبذلك قمنا بتجزئة المستخلص إلى عدة كسور تحوي مركبات ذات قطبية مختلفة ليتسنى لنا اختيار الكسور المناسبة لغرض عملية الفصل والتنقية من خلال اختبارها بواسطة التحليل على كروماتوغرافيا (CCM) الطبقة الرقيقة. في الأخير حصلنا على 10 تحت كسور تم تدوينها في الجدول 2.

جدول (2) :الكسور بعد الجمع

الملحوظات	وزن الكسر (غ)	اسم الكسر
مزيج قليل الكمية	0.19	F ₁ (1-17)
	0.25	F ₂ (18-28)
مزيج قابل للفصل	0.8	F ₃ (29-42)
مزيج غير قابل للفصل به راسب أصفر	0.6	F ₄ (43-64)
مزيج غير قابل للفصل به راسب أصفر	0.87	F ₅ (65-84)
مزيج لثلاث مركبات قابلة للفصل	0.26	F ₆ (85-94)
مزيج قابل للفصل	0.7	F ₇ (95-104)
مزيج قابل للفصل قليل الكمية	0.03	F ₈
	1.3	F ₉ } F ₈ (105-191)
	0.8	F ₁₀

وقع اختيارنا على الكسرين F₃, F₇ نظرا لوزنيهما المعبرين و لتوقع سهولة عزل المركبات.

دراسة الكسر F₃

باستعمال الفصل على كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة التحضيرية للكسر 3 واستخدام المملص : (كلوروفورم-ميثانول) بالنسب (9.5 : 0.5) تمكنا من فصل مركبين EG₁ , EG₂ , ليمررا بعد ذلك على عمود صغير من السيفاداكس (sephadex LH 20) في الميثانول ليكونا بعد ذلك في صورتيهما النقيتين جاهزين لمختلف الدراسات البنيوية.

دراسة الكسرين F₄ و F₅ راسبين أصفرين يتم تنقيتهما بتمرير كميات كافية من الميثانول لغسلهما جيدا من الشوائب لنحصل على المركبين EG₃ , EG₄ في صورتيهما النقية جاهزين للدراسة الطيفية التي تؤدي الى اثبات البنية.

دراسة الكسر F₇

باستعمال الفصل على كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة التحضيرية للكسر 7 واستخدام المملص (الأسيات-ميثانول-ماء) بالنسب (1:1:8) تمكنا من فصل مركب وحيد EG₅ يمرر كذلك على عمود صغير من السيفاداكس (sephadex 20LH) في الميثانول ليكون بعد ذلك في صورته النقية جاهزا لمختلف الدراسات البنيوية.

ثانيا النبتة *Cedrus atlantica*: مستخلص الأسيئات (7.5غ) والجدول رقم 3 يوضح تتابع تمليص العمود

الجدول (3) الكسور المحصل عليها من العمود الكروماتوغرافي

الكسور المحصل عليها	ميثانول%	طوليان%
3----1	0	100
10----4	20	80
15----11	50	50
22----16	80	20
64----.43	0	100

تم جمع الكسور المتشابهة نتيجة لاختبارها بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة CCM باستعمال عدة أنظمة من بينها:

S1: CH₂Cl₂ : MeOH 7 : 3

S2: CH₂Cl₂ : MeOH 8.5 : 1.5

S1: AcOEt : MeOH : H₂O 10 : 1.0 : 1.0

تحصلنا على 5 كسور مختلفة القطبية كنتيجة اختبار لكسور تجزئة التحليل على كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (CCM) لاختار من بينها بعد ذلك المناسبة لعملية الفصل والتنقية تم تدوينها في الجدول 4

جدول (4) :الكسور بعد الجمع

الملاحظات	وزن الكسر(غ)	اسم الكسر
مزيج معقد	0.09	F ₁ (1-12)
مزيج قابل للفصل يحوي مركبين اساسيين	0.20	F ₂ (13-24)
مزيج معقد	0.02	F ₃ (25-34)
مزيج غير قابل للفصل	0.07	F ₄ (35-54)
مزيج قابل للفصل يحوي مركبا اساسيا	0.90	F ₅ (55-64)

وقع اختيارنا على الكسرين F₂ و F₅ نظرا لوزنيهما المعبرين و لتوقع سهولة عزل المركبات.

دراسة الكسر F₂

باستعمال الفصل على كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة التحضيرية للكسر 2 واستخدام المملص: (كلوروفورم-ميثانول) بالنسب (0.5 : 9.5) تمكنا من فصل مركبين CA₁ CA₂ لتمرر بعد ذلك على عمود صغير من السيفاداكس (sephadex LH 20) في الميثانول لتكون بعد ذلك في صورتها النقية جاهزة للدراسات البنيوية.

دراسة الكسر F₅

باستعمال الفصل على كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة التحضيرية للكسر 5 واستخدام المملص: (كلوروفورم-ميثانول) بالنسب (1.5:8.5) تمكنا من فصل مركب وحيد CA₃ ليمرر بعد ذلك على عمود صغير من السيفاداكس (sephadex LH 20) ليوجه للدراسة البنيوية.

ملخص عمليات الفصل



الشكل (2) : مخطط عملية فصل المركب النقي

تمكنا من فصل مركبات اخرى لم نتوفق إلى تحديد بنياتها الكيميائية بدقة وهذا إما لوجود كميات قليلة، حالت دون اجراء C13 أو لعدم توفر الإمكانيات من اجراء اختبارات طيفية أخرى مثل اختبارات طيفية ثنائية البعد تساعدنا على التحديد الدقيق للبنى الكيميائية لهذه المركبات. اعتمدنا لأجل

التعرف على البني الكيميائية للفلافونيدات المفصولة على مطيافية الرنين النووي المغناطيسي RMN أحادية البعد و مطيافية الأشعة فوق البنفسجية UV، كما استعنا بالخواص الكروماتوغرافية من اللون الإستشعاعي وقيمة ثابتة الإنحباس بتقنية كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة على البولي أميد، و أتممنا العمل بالطريقة الكيميائية التي تساعدنا على معرفة السكر وكذا مكان ارتباطه بالأجليكون وهي الإماهة الحمضية.

2- الفعالية البيولوجية:

مكان التجربة : تم إجراء التجربة العملية بمختبر الميكرو بيولوجيا بقسم العلوم الطبيعية و الحياة التابع لجامعة الحاج لخضر – باتنه-2-

1-2 الفعالية ضد الميكروبية

المبدأ: اتبعنا في اختبار الفعالية ضد الميكروبية طريقة الانتشار المذكورة من قبل Celiktas و مجموعته. (Celiktas 2007)

الهدف من الاختبار البيولوجي هو تحديد مدى تأثير المستخلصات للمواد الفعالة للنبنة على العزلات الميكروبية، و ذلك باستعمال طريقة الأقراص من ورق Watman (03) بقطر 6 ملم مشبعة من كل مستخلص على حدى بتركيز مخففة من تركيز المحلول الأصلي 1000مكغ/مل .

اختبار الفعالية ضد ميكروبية بالانتشار أجري على سبعة من الكائنات المجهرية، واحده منها فطرية والبقية عبارة عن بكتيريا موجبة و سالبة الجرام.

تذاب المستخلصات الثلاث في DMSO للحصول على التراكيز المطلوبة لتحقيق نشاط التضاد الميكروبي باستعمال الكائنات المجهرية.

نتائج الاختبار تترجم حسب قيمة مساحة التثبيط * كالاتي :

$8.0 \text{ mm} \geq *$: غير حساسه (-)

$14 \geq * \geq 8.0 \text{ mm}$: حساسيه متوسطه (+)

$20 \geq * \geq 14 \text{ mm}$: حساسه (++)

*20 mm حساسه جدا (+++) [Djabou et al., 2003]

اختبرنا في دراستنا المضاد الحيوي ذو الفعاليه على الكائنات المجهرية المختبره كمشاهد.

2-1-2 تحضير الاقراص تم تحضير أقراص من ورق 3 : Wattman n° ذات قطر 6 ملم ونضيف لها 10مل ماء مقطر بوضعها في طبق بتري ثم تعقم في جهاز Auto clave لمدة 15 دقيقة عند درجة حرارة 120 ° م ونشبعها بوضعها في التراكيز المختلفة للمستخلص.

2-1-3 تحضير التراكيز: لتحضير المحلول الأصلي قمنا بوزن 10مغ من المستخلص النباتي وإذابتها في 10 مل من الماء المقطر المعقم (1مغ /مل) وانطلاقا من هذا التركيز قمنا بتحضير بقية التراكيز.

2-1-4 الغزلات البيكتيرية و الفطرية : تم الحصول عليها عن طريق مختبر الميكرو بيولوجيا بقسم العلوم الطبيعية التابع لجامعة الحاج لخضر - باتنة.

2-1-5 تحضير الماء الفزيولوجي: تم تحضيره بإذابة 9 غ من NaCl في 1ل من الماء المقطر ومن ثم توزيعها في أنابيب إختبار بأحجام متساوية 2 مل في كل أنبوب بعد ذلك قمنا بتعقيمها في جهاز Auto clave لمدة 30 دقيقة عند 120 م.°

2-1-6 دراسة الأثر التثبيطي للمستخلص الخام بإستعمال طريقة الإنتشار على الأقراص:
2-1-6-1 إستعمال الأوساط الغذائية:

وسط Muller Hinton وهو عبارة عن وسط خاص بدراسة الفعالية البيولوجية بالنسبة للبكتيريا، حيث نقوم بإذابة هذا الوسط في حمام مائي ثم توزيعها على أطباق بترية ويترك ليبرد ويتجمد.
وسط Sabouadud وهو عبارة عن وسط خاص بدراسة الفعالية البيولوجية بالنسبة للفطريات حيث نقوم بإذابة هذا الوسط في حمام مائي ثم توزيعها على أطباق بترية ويترك ليبرد ويتجمد.

2-1-6-2 تحضير اللقاح البادئ Inoculum:

ناخذ مسحة من مستعمرات بكتيرية ثم نزرعها في وسط جيلوز المغذي و حقنها لمدة 24 ساعة عند درجة حرارة 37 م° بواسطة إبرة تلقح و نضعها في 2 مل من الماء الفيزيولوجي المعقم للحصول على المعلق البكتيري ثم تترك لمدة 15 دقيقة.

2-1-6-3 طريقة الزرع:

نضع المعلق المحضر في الطبق البتري المقسم إلى ثمانية أجزاء و المحتوي على الوسط Muller Hinton. يوزع المعلق البكتيري على كامل مساحة الطبق ونتخلص من الفائض بتقريغه في إناء يحتوي ماء جافيل. تعامل الغزلات الفطرية بنفس الطريقة باستثناء وسط الزرع الذي يستعمل وسط

Saboudaud

4-6-1-2 استعمال الأقراص:

وزعنا الأقراص بواسطة ملقط معقم حيث نضع كل قرص مشبع بتركيز المستخلص المخفف المعين في أحد الأجزاء للطبق المقسم بحيث نكون قد استخدمنا كل التخفيفات لكل سلالة في طبق واحد.

5-6-1-2 عملية الحضانة : بعد الانتهاء من عملية وضع الأقراص وضعنا الأطباق البترية المحتوية

على السلالات البكتيرية في الحاضنة لمدة 18-24 ساعة عند درجة حرارة 37 °م أما الأطباق البترية المحتوية على العزلات الفطرية فنضعها في الحاضنة لمدة 18-24 ساعة ولكن عند درجة حرارة 28 °م.

6-6-1-2 عملية قراءة النتائج:

بواسطة قياس منطقة التثبيط حول القرص الذي لم تنمو فيه سلالات البكتيريا والفطريات لثلاث اختبارات متتالية.

2-2 الفعالية المضادة للأكسدة

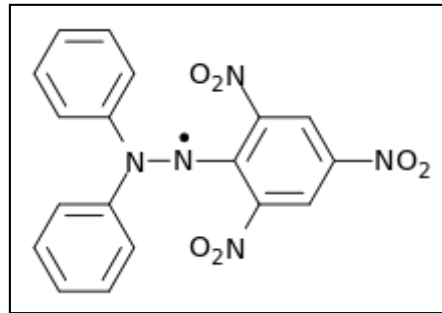
قياس فاعلية ضد الأكسدة باستعمال DPPH

اختبار فاعلية ضد DPPH

المبدأ:

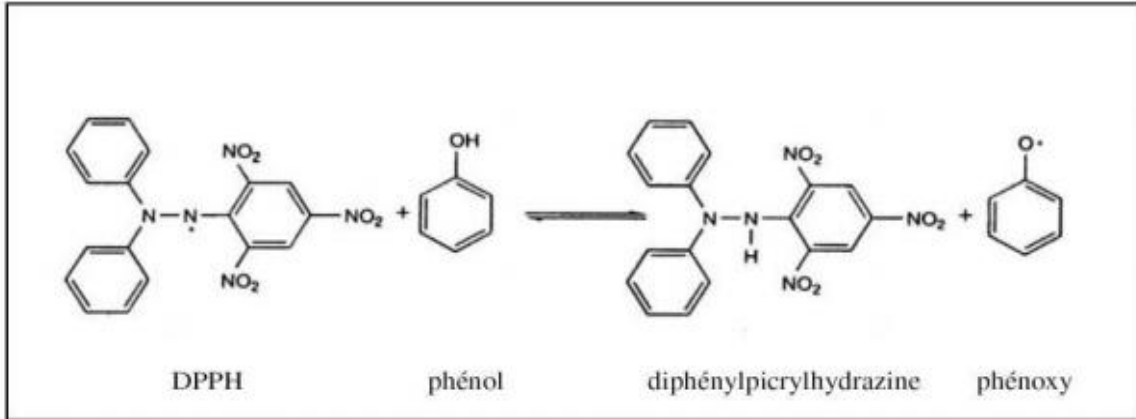
يسمح هذا الاختبار بتقييم فاعلية ضد الأكسدة لمستخلص النبات. المبدأ يعتمد على قدرة المستخلص النباتي على تثبيط الجذر المستقر DPPH ذو الاسم العلمي :

1,1- Diphenyl-2-picryl-Hydrazyl والشكل (3) يبين الصيغة المفصلة لهذا الجذر .



الشكل (3) : الصيغة الجذرية ل DPPH

عادة ما يستعمل هذا الجذر من أجل تقييم فاعلية ضد الأكسدة لمختلف المركبات ، من بينها المركبات الفينولية ، حيث أن المرحلة الأولى من التفاعل هي التقاط ذرة الهيدروجين للمركب الفينولي من جذر DPPH كي يعطي Diphenylpicrylhydrazine و جذر Phenoxy كما في الشكل (4).



الشكل (4): التفاعل الجذري لـ DPPH مع الفينول

1-2-2 تحضير التراكيز:

لتحضير المحلول الأصلي قمنا بأخذ 10مغ من مستخلص الاسيتات وإذابته في 10 مل من الماء المقطر المعقم لنحصل على المحلول الام ذو التركيز (1مغ / مل) وانطلاقا من هذا التركيز قمنا بتحضير بقية التراكيز .

2-2-2 طريقة العمل

- ✓ وضع 50 ميكرو لتر من المستخلص (المحلول الأم) من كل تركيز (مغ / مل) في أنابيب مزدوجة.
- ✓ نضيف إليها 5مل من الـ DPPH ذو تركيز 400 (مغ / مل) المذاب في الميثانول ثم نقوم برج الأنابيب رجا خفيفا و نتركها لمدة 30 د في الظلام ونقيس الكثافة الضوئية على طول موجة 517 نانومتر.
- ✓ كررنا أخذ قراءة الأثر التثبيطي لتراكيز مخففة من المستخلص على فترات زمنية مختلفة.
- ✓ بعد ذلك أخذنا 1.5 ميكرو لتر من الشاهد فيتامين C وحققناها في عينة DPPH وأخذنا قياس الأثر التثبيطي للشاهد على فترات زمنية مختلفة 30 ثانية ، 60 ثانية إلى 5 دقائق.(شاهد ايجابي)
- ✓ أعدنا عملية وضع 1.5 ميكرو لتر من DPPH من جديد وأخذنا أيضا القراءة على فترات زمنية كالسابق.(شاهد سلبي)

لحساب نسبة الاختزال يتم التعويض بالقراءات المأخوذه في المعادلة التالية:

$$I\% = (Ac - Ae) / Ac \times 100 \quad \text{نسبة الاختزال} :$$

Ac: شدة الامتصاص الضوئي في غياب المثبط .

Ae: شدة الامتصاص الضوئي في وجود المثبط (عينة المستخلص)
فيما بعد تم حساب التركيز المثبط 50 % من نشاط DPPH (IC₅₀) أي التركيز الأدنى المثبط لكل
مستخلص انطلاقاً من المعادلة التي تحدد نسبة التثبيط ثم مقارنتها بالشاهد فيتامين C.

المراجع

Celiktas O Y , HamesKocabas E E , Bedir E, Vardar Sukan F , Ozek T, Baser K H C . Antimicrobial activities of methanol extracts and essential oils of *Rosmarinus officinalis* depending on location and seasonal variations. Food Chem. 2007. 100: 553-559.

Djabou N. Guinoiseau E. Andreani S. Giuliani M C. Desjobert JM. Bolla JM. Costa J. Berti L. Luciani A. Muselli A. 2013. Phytochemical composition of *Corsican Teucrium* essential oils and antibacterial activity against food borne or toxi-infectious pathogens. Food Control. 30: 354-363.

الفصل الثاني

النتائج و المناقشة

مناقشة النتائج

1-التحليل البنيوي للزيت:

يظهر الزيت المتحصل عليه من أوراق شجرة *Cedrus atlantica* بهيئة سائل أبيض ، ذو رائحة متوسطة النفاذية. خضعت هذه الزيوت للتحليل باستعمال كروماتوغرافيا الطور الغازي والنتائج المتحصل عليها مدونه في الجدول أدناه :

النسب المئوية	اسم المركب	زمن الانحباس	رقم المركب
1.1	Trans-pinocarveol	4.85	1
1.1	α -Terpinene	5.15	2
1.0	camphène	7.79	3
0.9	α -Cubebene	10.80	4
0.9	Cis-ocimene	13.42	5
1.2	Humulene	19.96	6
2.1	β -Caryophyllene	19.98	7
6, 2	σ -Himachalene	20.41	8
5,1	cis- α -Atlantone	20.50	9
4,2	Himachalol	22.00	10
0.7	Myrcene	22.50	11
3.2	α -Himachalene	23.01	12
8.6	α -Pinene	23.65	13
1.9	β -Pinene	24.50	14
8. 4	Himachalene	24.54	15
2.0	Cadinene	25.18	16
1.1	Isocaryophyllene	26.50	17
8,1	β -Himachalene	27.33	18
3.1	Germacrene-D	28.15	19
1.1	β -Copaene	28.36	20

1.1	Cymene	28.50	21
0.9	3-Carene	28.64	22
0.6	Verbenol	31.51	23
0.4	Limonene	31.74	24
0.2	Ylangene	34.85	25

المجموع : 66.0.9%

النسبة: 1.64%

في عملنا هذا كشف التحليل الكروماتوغرافي GC/MS للزيت العطري المستخرج من أوراق الأرز الأطلسي وجود 25 مركب تمثل 66.09% من التركيب الكلي للزيت. كانت المركبات الرئيسية: α -pinene (8.65%)، himachalene (8.41%)، β -himachalene (7.89%)، σ -himachalene (6.26%)، cis- α -atlantone (5.11%)، himachalol (4.25%)، α -himachalene (3.25%)، germacrene D (3.15%)، β -caryophyllene (2.14%)، cadinene (2.00%)، β -pinene (1.95%)، humulene (1.20%) و β -copaene (1.16%).

تسمح الدراسة التحليلية لهذه المركبات الكيميائية بتقسيمها إلى أربع مجموعات كالتالي :

Monoterpene : 17.6%

Sesquiterpene : 41.8%

Cétone : 5,1%

Alcool : 1.7%

لقد تناولت الكثير من الدراسات التركيب الكيميائي للأرز الأطلسي والزيوت الطيار المستخرج منه خاصة من خشبه [Hamza, 1997] حيث أكدت أغلب البحوث أن المركبات من صنف:

sesquiterpene و himachalane هي المكونات الرئيسية للزيت الأساسي في حين المخاريط والبذور غنية ب diterpene و dehydroabiétinol. و أظهرت دراسة للزيوت الأساسية لبذور الأرز الأطلسي في المغرب أن مكوناته الأساسية هي α -pinene و manool [Barrero et al., 2005]. [Plattier et al., 1974]

أظهرت دراسة في المغرب للزيت الأساسي المستخلص من الأوراق الإبرية والأغصان لشجرة الأرز الأطلسي غناه بالتربينات الأحادية الألفينية و بشكل أساسي : α -pinene (14,85%)

σ-himachalene (7,62%) و β-himachalene (9,89%) و himachalene (10.14%) [Derwich, 2010]

وبينت أخرى أن المركبات الأساسية للزيت المستخلص من أرز الجزائر هي : التربينات الأحادية مثل α-pinene و α-terpineol و سيسكويটারبينات مثل β-caryophyllene و caryophyllene oxide [Boudarene et al., 2004]

أما في المغرب، فقد عثرنا على دراسة للزيوت الأساسية لأوراق الأرز الأطلسي، أظهر هذا البحث نتائج أفضل من التي حصلنا عليها (واحد وثلاثون مركب، تمثل 92.40% من التركيب الكلي) حيث المكونات الرئيسية للزيت هي كما وجدنا و لكن بنسب أعلى: α-pinene (14,85%) تليها himachalene (10.14%). [Derwich et al., 2010]

بينما أظهرت دراسة حديثة في الجزائر [Benouakilil et al., 2017] تفوق β- (30.08%) Himachalene و α-Himachalene (16.38%) كمكونات رئيسية.

2- التعيين البنوي للمركبات المفصولة من مستخلصي الاسيتات للنبتين :

اعتمدنا في التعرف على البنى الكيميائية للمركبات النقية المتحصل عليها على:

- اللون الإشعاعي و السلوك الكروماتوغرافي.

- مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية.

- الرنين النووي المغناطيسي ^1H RMN (250 MHz)، والمذيب المستعمل هو CDCl_3 أو DMSO-d_6 أو MeOD .

3-1-1- التعيين البنوي للمركبات المعزولة من النبتة *Erodium guttatum*

التعيين البنوي للمركب (EG1)

أولا : المعطيات الكروماتوغرافية و الطيفية للمركب (EG1):

I- الخصائص الكروماتوغرافية

جدول 1 : الخصائص الكروماتوغرافية للمركب (EG1)

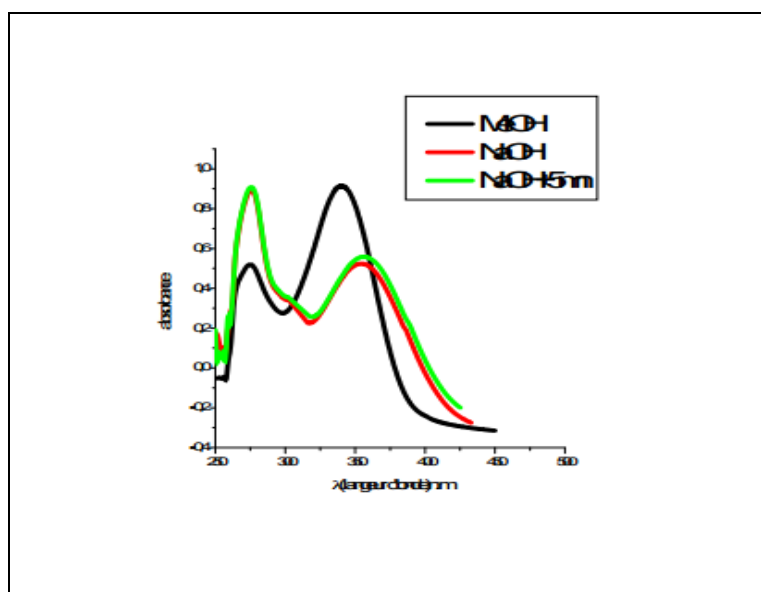
الجملة	H ₂ O/MEC/MeOH/AcAC (13:3:1:1)	toluène MEC/MeOH (4:3:3)
ثابت الانحباس (R _f)	0.08	0.94
اللون الإشعاعي	بنفسجي	

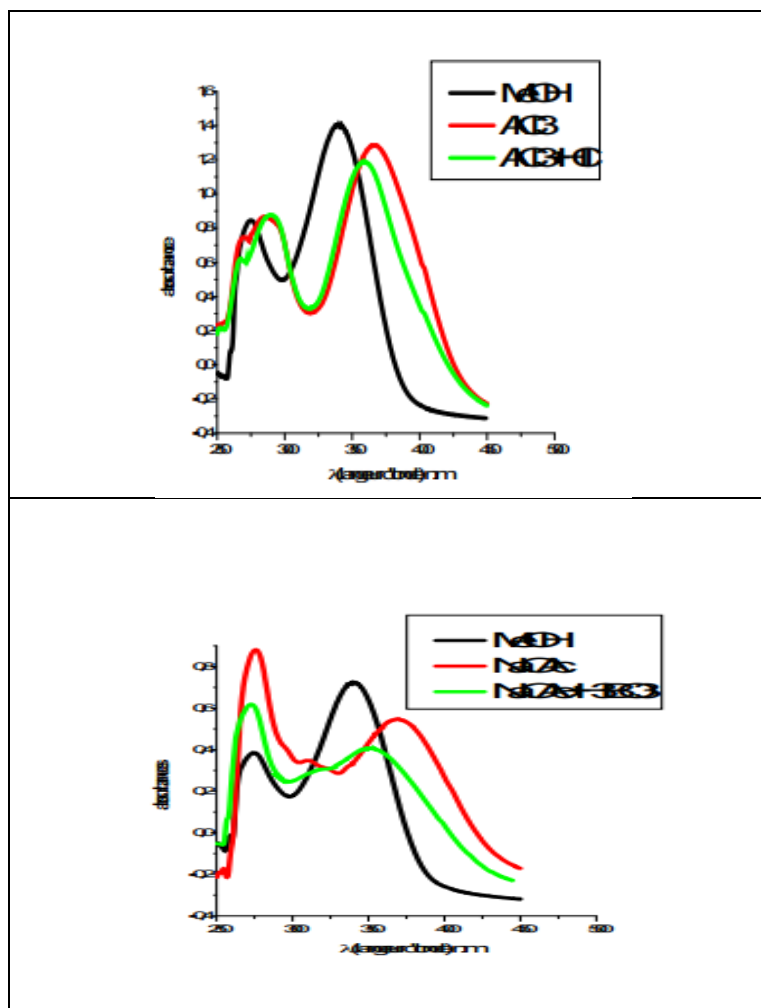
II- المعطيات الطيفية:

II-1- نتائج مطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية تبعا للشكل :

الجدول 2 : نتائج الأشعة فوق البنفسجية (UV)

التعليق	عصاية اخرى (نم)	العصاية II (نم)	العصاية I (نم)	الكواشف
فلافون		275	340	MeOH
4'-OH,7-OR		275	354	NaOH
الطيف مستقر				NaOH+5min
-	256	270	366	AlCl ₃
غياب نظام أورثو ثنائي الهيدروكسيل على الحلقة B 5-OH,6-OR	299	267	359	AlCl ₃ +HCl
7-OR		275	370	NaOAc
غياب نظام أورثو ثنائي الهيدروكسيل على الحلقة B		275	350	NaOAc+H ₃ BO ₃





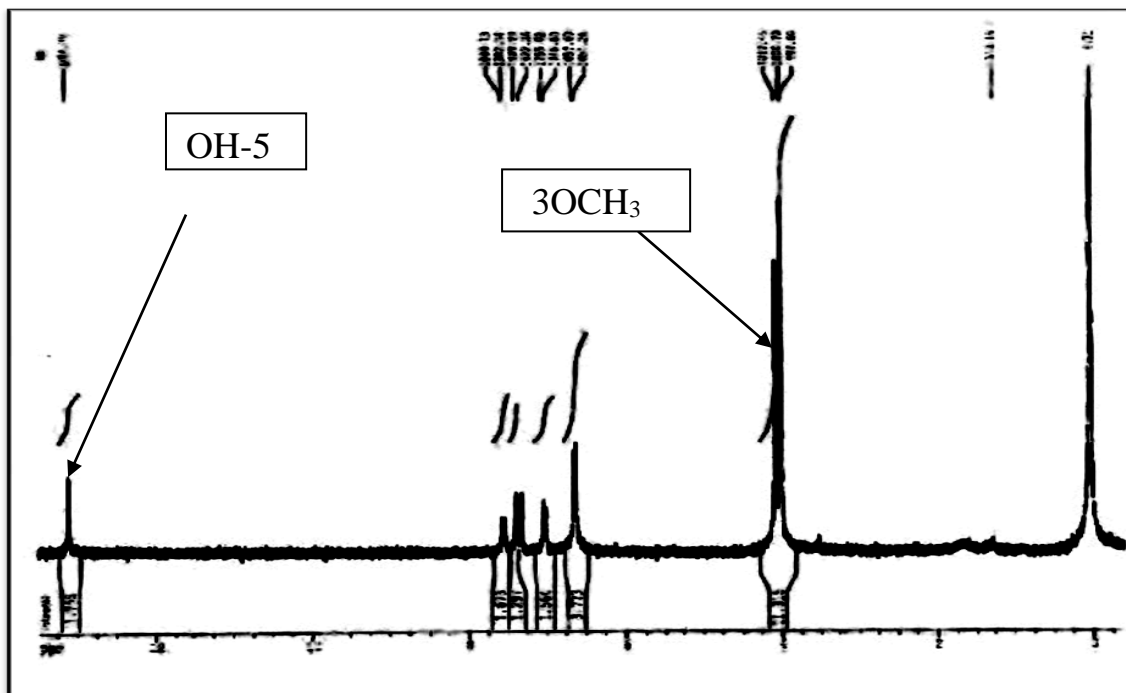
الشكل 1: طيف الأشعة فوق البنفسجية (UV) للمركب EG1

II-2- مطيافية الرنين النووي المغناطيسي للبروتون

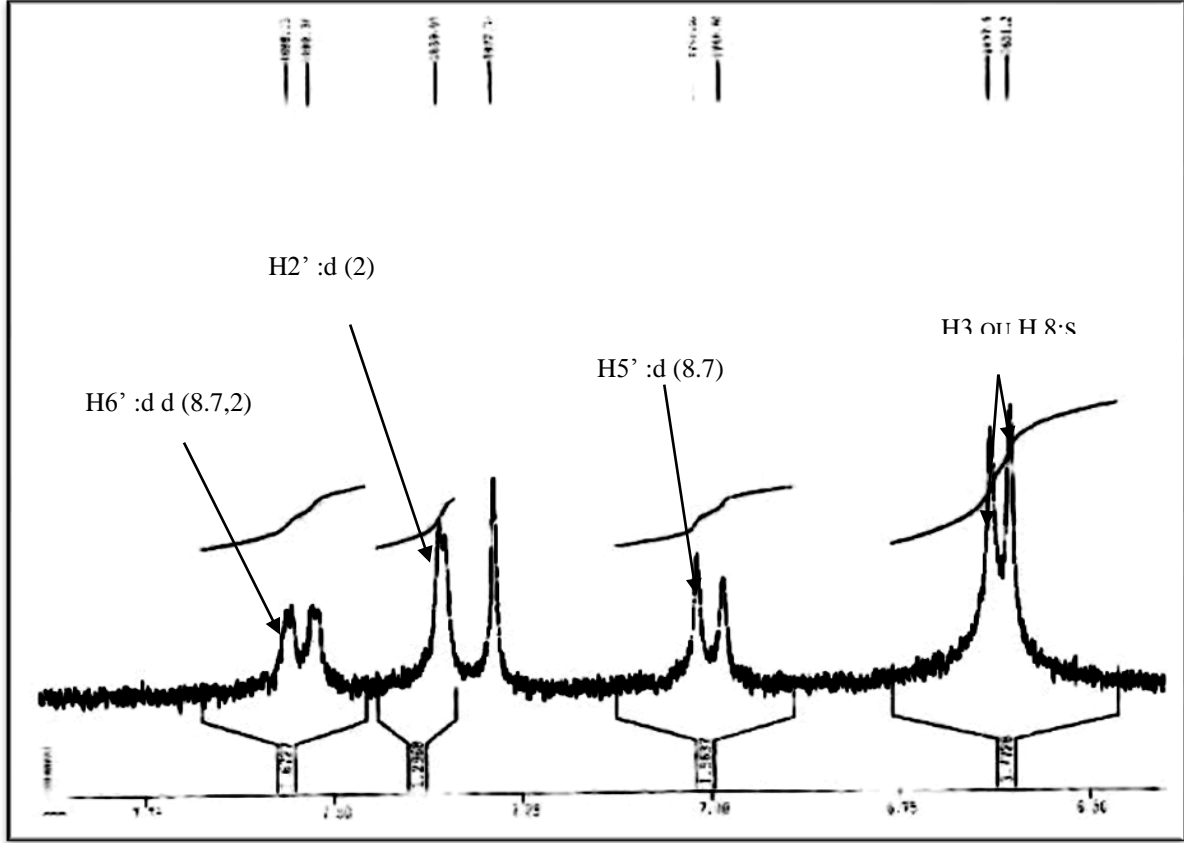
الجدول 3 : نتائج RMN(1H)

رقم الهيدروجين	التعددية (J.Hz)	التكامل	الإزاحة (δ .ppm)
H6'	<i>dd</i> (8.7, 2)	1H	7.30
H2'	<i>d</i> (2)	1H	7.20
H5'	<i>d</i> (8.7)	1H	6.80

H3	<i>s</i>	1H	6.30
H8	<i>s</i>	1H	6.25
OCH ₃	<i>s</i>	3H	3.80
OCH ₃	<i>s</i>	3H	3.75
OCH ₃	<i>s</i>	3H	3.66



الشكل 2 : طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون للمركب EG1 (CDCl₃)

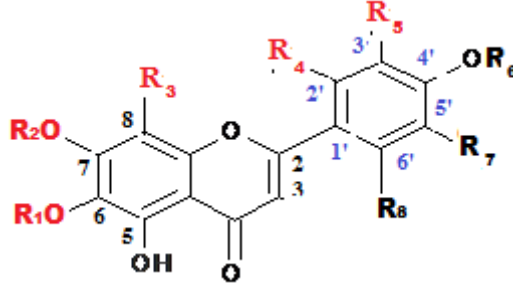


الشكل 3: تكبير RMN 1H للمركب EG1 في المجال 7.75-6.50 ppm

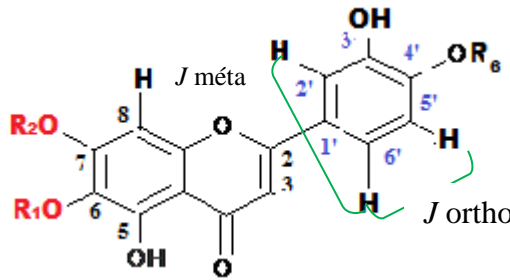
ثانياً: قراءة النتائج و تحديد البنية النهائية للمركب:

- اللون الإشعاعي للمركب بنفسجي ومختلف قيم R_f وقيمة العصابتين I و II في طيف MeOH المقدر ب 340 و 275 نم توحى بأن المركب فلافون .
- إزاحة باثوكرمومية للعصابة I ب 14 نم مع انخفاض في الشدة عند مقارنة طيف NaOH بطيف الميثانول ما يدل على استبدال مجموعة ال OH في الموقع 4، مع عدم تسجيل لأي عصابة جديدة في المجال 320-350 نم ما يعني استبدال الموقع 7.
- عدم تسجيل أي إزاحة باثوكرمومية للعصابة II عند مقارنة طيف NaOAc بطيف الميثانول، ما يؤكد استبدال الموقع 7.
- إزاحة باثوكرمومية طفيفة للعصابة I تقدر ب 10 نم عند مقارنة طيف NaOAc + H_3BO_3 مع طيف الميثانول تدل على غياب نظام أورثو ثنائي الهيدروكسيل على الحلقة B.
- الإزاحة الهيسوكروومية الطفيفة للعصابة I و المقدر ب - 7 نم عند مقارنة طيف $AlCl_3$ مع طيف $AlCl_3 + HCl$ تؤكد غياب نظام أورثو ثنائي الهيدروكسيل على الحلقة B.

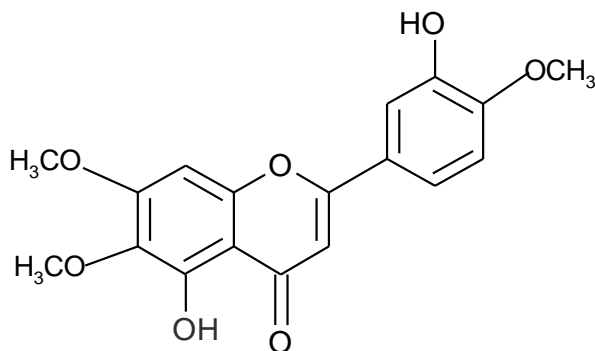
- مقارنة طيف $AlCl_3 + HCl$ مع الطيف المسجل في الميثانول تسجل انزياح باتوكرومي يقدر ب 19 نم للعصابة I يدل على وجود مجموعة OH حرة في الموقع 5 مع مجموعة اكسيجينية في الموقع 6. هذه النتائج تسمح لنا باقتراح الصيغة الجزيئية التالية :



- أما بالنسبة لطيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون فتأتي نتائجه مؤكدة لهذه الصيغة وذلك من خلال
- إشارتين احاديتين بتكامل بروتون واحد عند $\delta = 6.25 \text{ ppm}$ و $\delta = 6.30 \text{ ppm}$ تسند ل : H-8 أو H-3 وذلك لكون الموقع 6 مستبدل حسب مطيافية الاشعة فوق بنفسجية.
- إشارة ثنائي ثنائي بتكامل بروتون واحد عند $\delta = 7.30 \text{ ppm}$ وثابت تزواج قيمته $J = 8.7 \text{ Hz}$ (تزواج من نوع ortho) و $J = 2 \text{ Hz}$ (تزواج من نوع méta) تسند ل : H-6'.
- إشارة ثنائية بتكامل بروتون واحد عند $\delta = 6.80 \text{ ppm}$ وثابت تزواج قيمته $J = 8.7 \text{ Hz}$ (تزواج من نوع ortho) يمكن إسنادها H-5'.
- إشارة ثنائية بتكامل بروتون واحد عند $\delta = 7.20 \text{ ppm}$ وثابت تزواج قيمته $J = 2 \text{ Hz}$ (تزواج من نوع méta) يمكن إسنادها H-2'.
- ونتوصل بذلك الى الصيغة الجزيئية التالية :



- و بذلك نخلص إلى أن المركب EG1 هو: 5,3'-dihydroxy, 6,7,4'-trimethoxyflavone
- و يعرف باسم : Eupatorine . تتوافق المعطيات الطيفية المحصل عليها مع المعطيات البيبلوغرافية لهذا المركب. [Amzad Hossain et al., 2015]



Eupatorine :
5,3-dihydroxy, 6,7,4- trimethoxyflavone

التعيين البنوي للمركب (EG2)

أولا : المعطيات الكروماتوغرافية و الطيفية للمركب(EG2):

I- الخصائص الكروماتوغرافية

جدول 1 : الخصائص الكروماتوغرافية للمركب (EG2)

H ₂ O/MEC/MeOH/AcAC (13:3:1:1)	Toluene/MEC/MeOH (4:3:3)	الجملة
0.03	0.36	ثابت الانحساس (R _f)
بنفسجي		اللون الاشعاعي

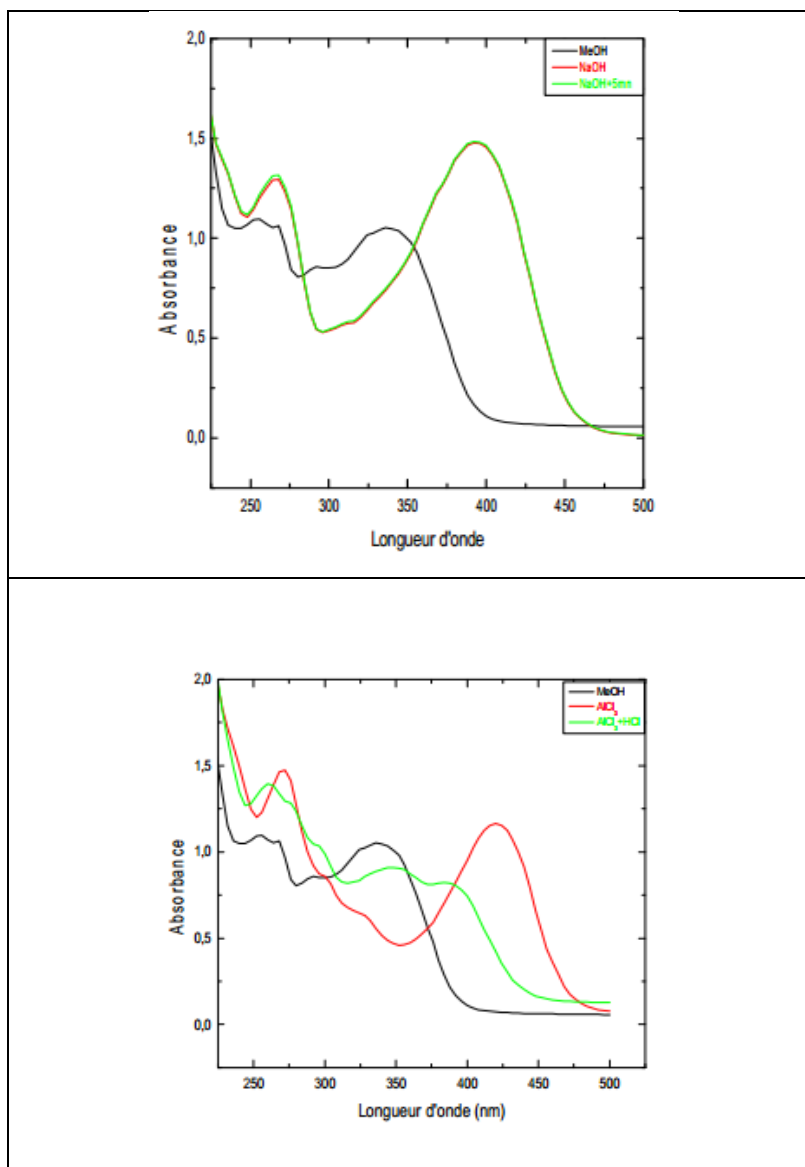
II- المعطيات الطيفية:

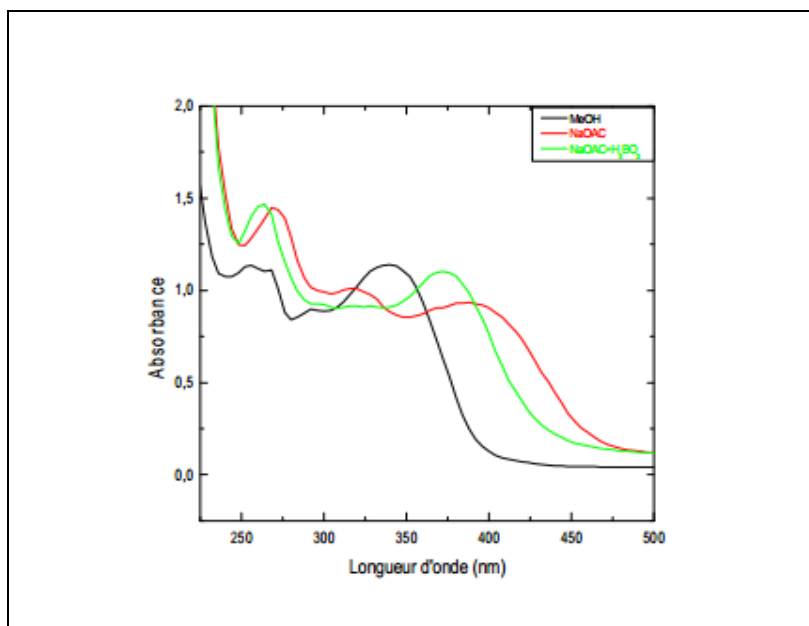
II-1- نتائج مطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية تبعا للشكل 1 :

الجدول 2 : نتائج الأشعة فوق البنفسجية (UV)

التعليق	عصابة اخرى (ن.م)	العصابة II (نم)	العصابة I (نم)	الكواشف
3-H : فلافون	255 291	264	350	MeOH
4'-OH,7-OH	329	267	402	NaOH
الطيف مستقر				NaOH+5min

-	303	273	422	AlCl ₃
5-OH	358 297	274	385	AlCl ₃ +HCl
7-OH	254	269	352	NaOAc
4'-OH,3'-OH		269	401	NaOAc+H ₃ BO ₃



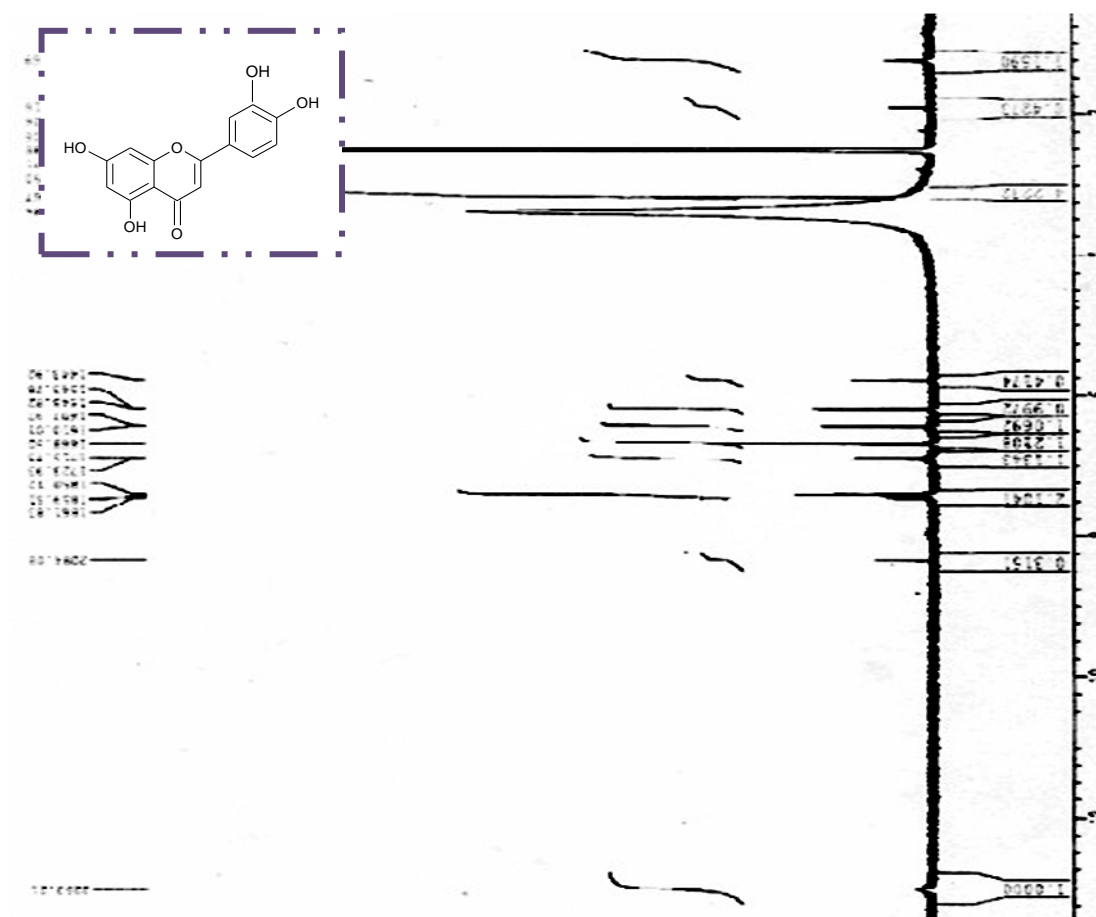


الشكل 1: طيف الأشعة فوق البنفسجية (UV) للمركب EG2

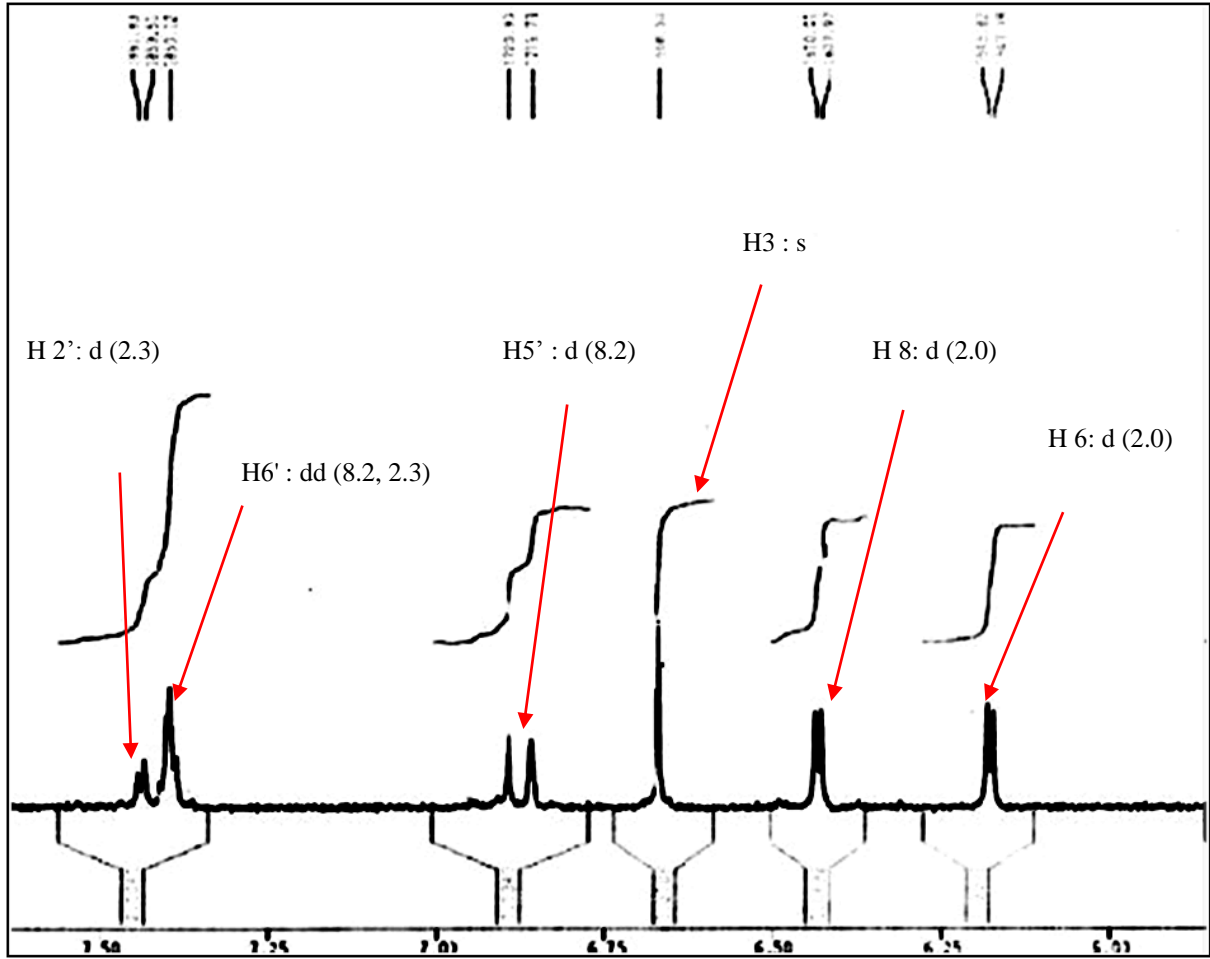
II-2- مطيافية الرنين النووي المغناطيسي للبروتون

الجدول 3 : نتائج RMN(1H)

رقم الهيدروجين	التعددية (J.Hz)	التكامل	الإزاحة (δ .ppm)
H2'	<i>d</i> (2.3)	1H	7.43
H6'	<i>dd</i> (8.2, 2.3)	1H	7.39
H5'	<i>d</i> (8.2)	1H	6.87
H3	<i>s</i>	1H	6.67
H8	<i>d</i> (2.0)	1H	6.43
H6	<i>d</i> (2.0)	1H	6.17



الشكل 2: طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون للمركب EG2 (CD₃OD)

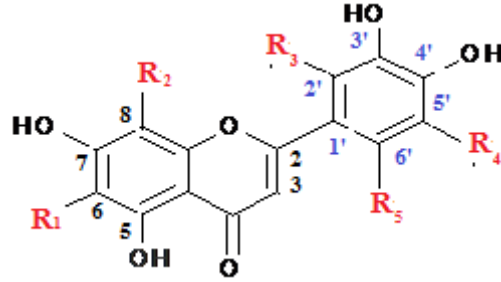


الشكل 3 : RMN 1H للمركب EG2 في المجال 6.0-7.5 ppm

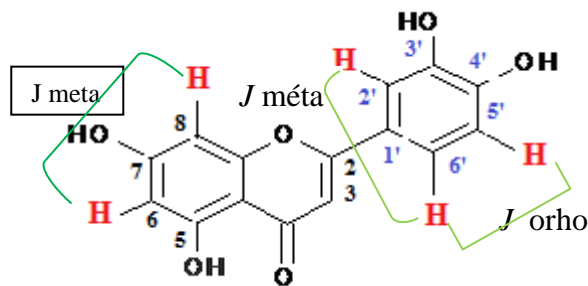
ثانياً: قراءة النتائج و تحديد البنية النهائية للمركب:

- اللون الإشعاعي للمركب بنفسجي ومختلف قيم R_f وقيمة العصابتين في طيف MeOH المقدر ب 348 نم و 256 نم توحي بأن المركب فلافون أي وجود H في الموضع 3.
- إزاحة باثوكرمومية للعصابة I ب 50 نم عند مقارنة طيف NaOH بطيف الميثانول يدل على وجود مجموعة ال OH حرة في الموقع 4!
- ظهور قمة جديدة مقدر ب 326 نم مع نفس الكاشف تدل على وجود مجموعة ال OH في الموقع 7
- تسجيل إزاحة باثوكرمومية ضعيفة للعصابة II تقدر ب 15 نم عند مقارنة طيف NaOAc بطيف الميثانول تؤكد وجود مجموعة هيدروكسيل في الموقع 7.
- إزاحة باثوكرمومية للعصابة I تقدر ب 23 نم عند مقارنة طيف NaOAc + H_3BO_3 مع طيف الميثانول تدل على وجود نظام أورثو ثنائي الهيدروكسيل على الحلقة B.

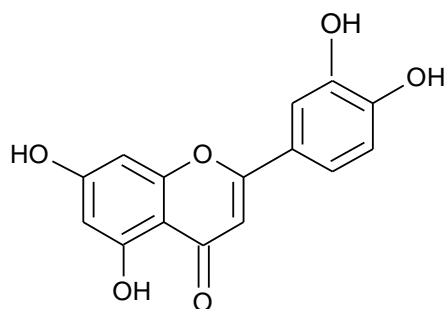
- الإزاحة الباثوكرومية للعصابة I و المقدر ب 39 نم عند مقارنة طيف $AlCl_3$ مع طيف $AlCl_3 + HCl$ تؤكد وجود نظام أورثو ثنائي الهيدروكسيل على الحلقة B.
- مقارنة طيف $AlCl_3 + HCl$ مع الطيف المسجل في الميثانول تسجل انزياح باتوكرومي يقدر ب 38 نم للعصابة I يدل على وجود مجموعة OH حرة في الموقع 5.
- هذه النتائج تسمح لنا باقتراح الصيغة الجزيئية التالية :



- أما بالنسبة لطيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون فتأتي نتائجه مؤكدة لهذه الصيغة وذلك من خلال
- إشارة ثنائية بتكامل بروتون واحد عند $\delta = 6.17$ ppm وثابت تزواج قيمته $J = 2$ Hz (تزاوج من نوع meta) يمكن إسنادها H-6.
- إشارة ثنائية بتكامل بروتون واحد عند $\delta = 6.43$ ppm وثابت تزواج قيمته $J = 2$ Hz (تزاوج من نوع meta) يمكن إسنادها H-8.
- إشارة احادية عند $\delta = 6.67$ ppm تسند ل H-3.
- إشارة ثنائية بتكامل بروتون عند $\delta = 6.87$ ppm وثابت تزواج قيمته $J = 8.9$ Hz (تزاوج من نوع ortho) يمكن إسنادها H-5 وهذا ما يؤكد استبدال الموقعين 3' و 4' على الحلقة B.
- إشارة ثنائية بتكامل بروتونين عند $\delta = 7.39$ ppm وثابت تزواج قيمته $J = 8.2$ Hz (تزاوج من نوع ortho) و $J = 2.3$ Hz (تزاوج من نوع meta) يمكن إسنادها H-6'.
- إشارة ثنائية بتكامل بروتون واحد عند $\delta = 7.43$ ppm وثابت تزواج قيمته $J = 2.3$ Hz (تزاوج من نوع meta) يمكن إسنادها H-2'.
- ونتوصل بذلك إلى الصيغة الجزيئية التالية :



و بذلك نخلص إلى أن المركب EG2 هو :



Lutéoline : 3', 4', 5, 7-tetrahydroxyflavone

تتوافق المعطيات الطيفية المحصل عليها مع المعطيات الببليوغرافية لهذا المركب [et al.,]
[Laila. 2002

التعيين البنوي للمركب (EG 3)

أولا : المعطيات الكروماتوغرافية و الطيفية للمركب(EG3):

I- الخصائص الكروماتوغرافية

جدول 1 : الخصائص الكروماتوغرافية للمركب (EG3)

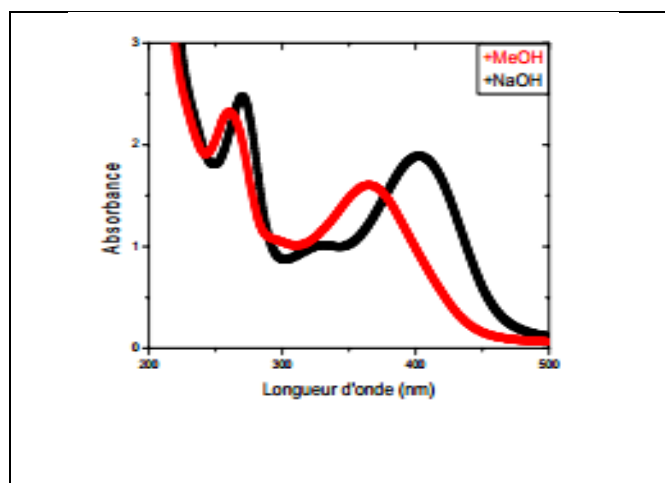
H ₂ O/MEC/MeOH/AcAC (13:3:1:1)	toluène MEC/MeOH (4:3:3)	الجملة
0.09	0.2	ثابت الانحباس (R _f)
أصفر		اللون الإشعاعي

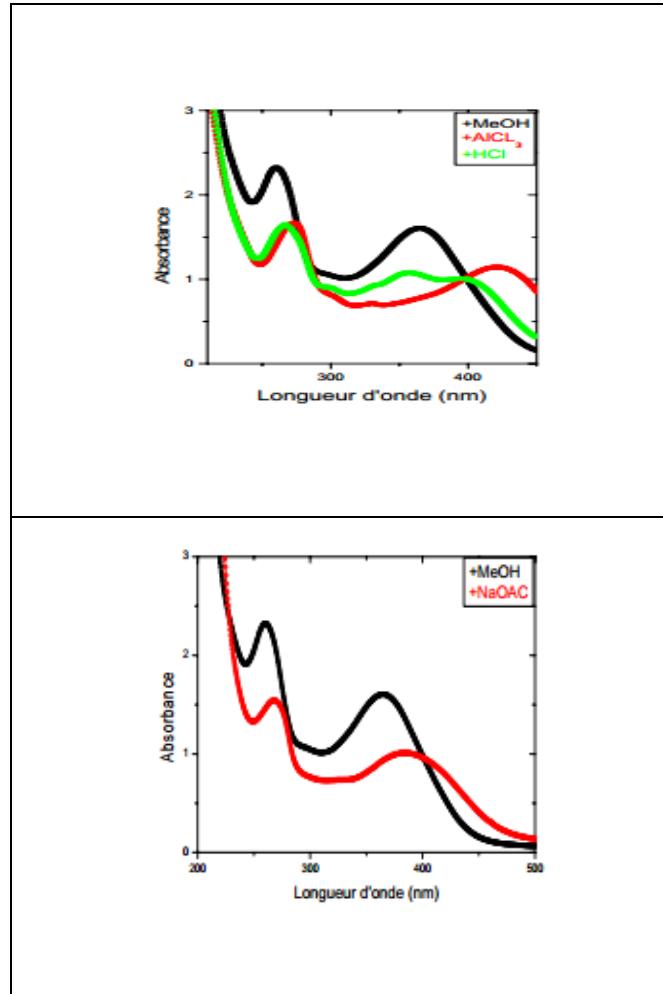
II- المعطيات الطيفية:

II-1- نتائج مطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية تبعا للشكل 1:

الجدول 2 : نتائج الأشعة فوق البنفسجية (UV)

التعليق	عصابة اخرى (م.ن)	العصابة II (م.ن)	العصابة I (م.ن)	الكواشف
3-OH : فلافونول		266	350	MeOH
4'-OH,7-OH	325	274	400	NaOH
الطيف مستقر				NaOH+5min
-	304	275	398	AlCl ₃
غياب نظام أورثو ثنائي الهيدروكسيل على الحلقة B 5-OH	277	275	398	AlCl ₃ +HCl
7-OH		275	375	NaOAc
غياب نظام أورثو ثنائي الهيدروكسيل على الحلقة B		266	357	NaOAc+H ₃ BO ₃





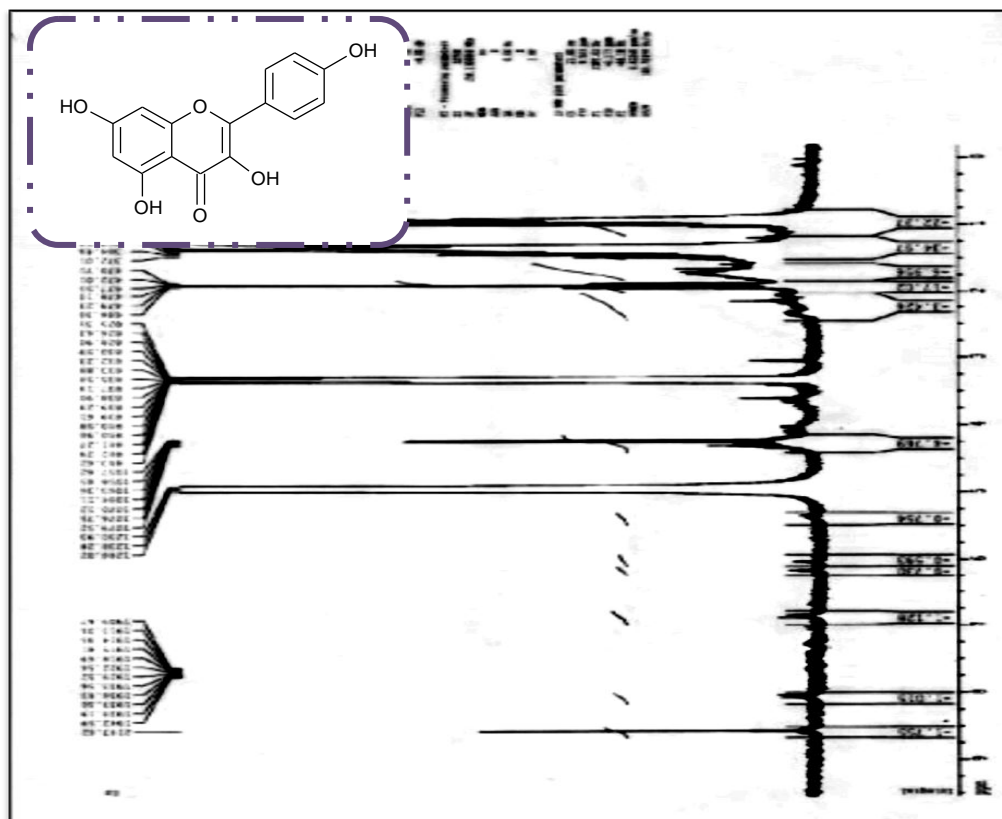
الشكل 1: طيف الأشعة فوق البنفسجية (UV) للمركب EG3

II-2- مطيافية الرنين النووي المغناطيسي للبروتون

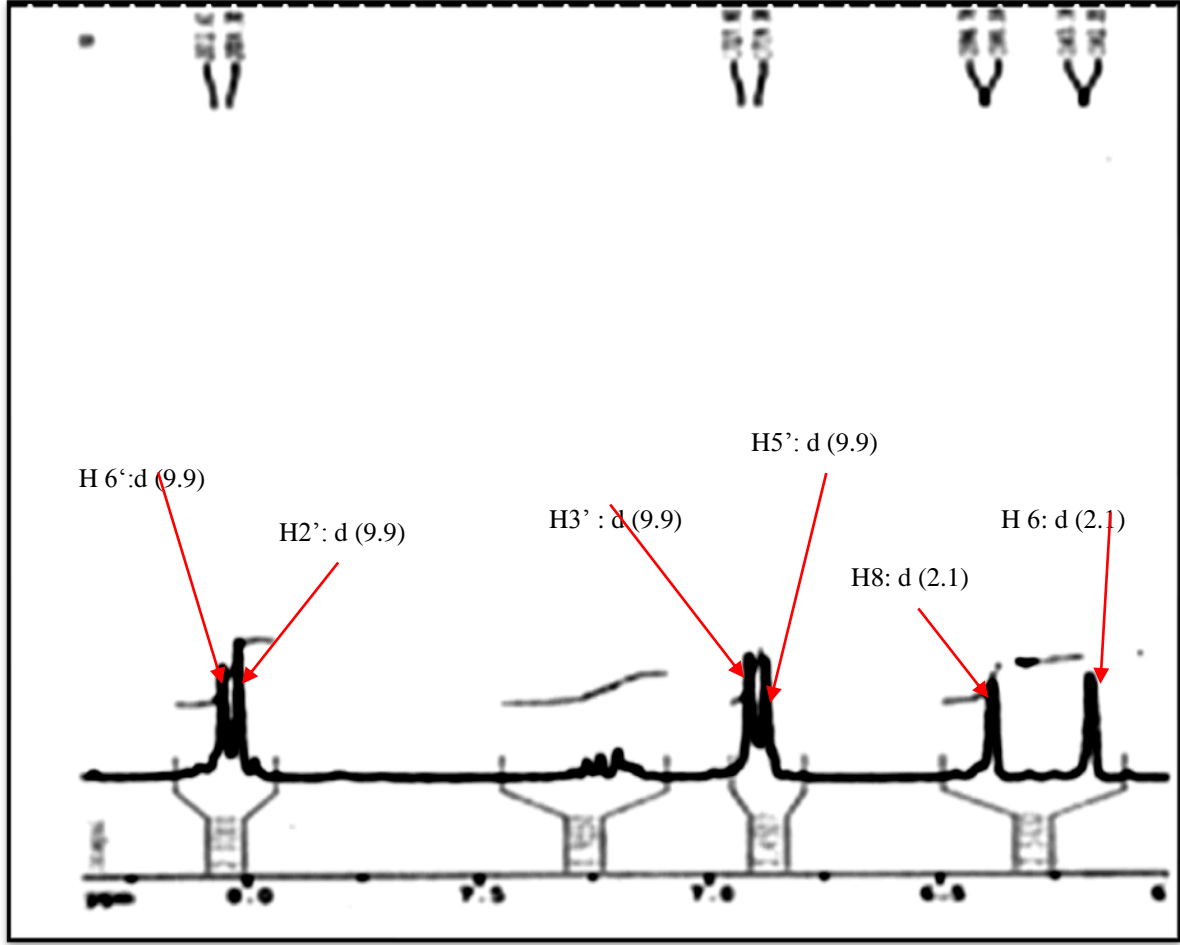
الجدول 3 : نتائج RMN(1H)

رقم الهيدروجين	التعددية (J.Hz)	التكامل	الإزاحة (δ.ppm)
H6'	<i>d</i> (9.9)	1H	8.05
H2'	<i>d</i> (9.9)	1H	8.05
H5'	<i>d</i> (9.9)	1H	6.88
H3'	<i>d</i> (9.9)	1H	6.88

H8	<i>d</i> (2.1)	1H	6.18
H6	<i>d</i> (2.1)	1H	6.13



الشكل 2: طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون للمركب EG3 (MeOD)

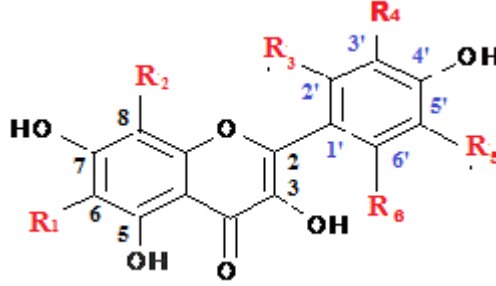


الشكل 3: تكبير 1H RMN للمركب EG3 في المجال 6.00-8.50 ppm

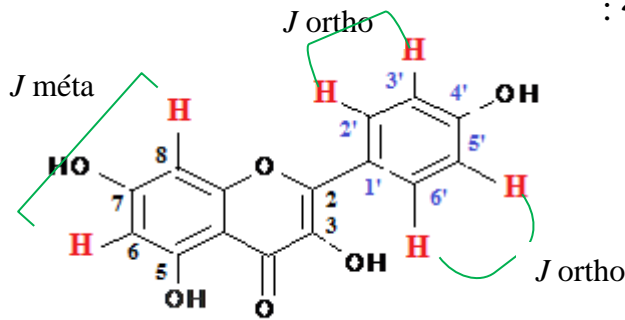
ثانياً: قراءة النتائج و تحديد البنية النهائية للمركب:

- اللون الإشعاعي للمركب أصفر ومختلف قيم R_f و قيمة العصابتين I و II في طيف MeOH المقدر بـ 350 و 266 نم توحى بأن المركب فلافونول أي وجود OH حر في الموضع 3.
- إزاحة باثوكرمومية للعصابة I بـ 50 نم مع زيادة في الشدة عند مقارنة طيف NaOH بطيف الميثانول ما يدل على وجود مجموعة ال OH في الموقع 4، مع تسجيل لعصابة جديدة في المجال عند 325 نم ما يعني وجود هيدروكسيل حر في الموقع 7.
- تسجيل إزاحة باثوكرمومية للعصابة II بـ 9 نم عند مقارنة طيف NaOAc بطيف الميثانول، دلالة على وجود هيدروكسيل حر في الموقع 7.

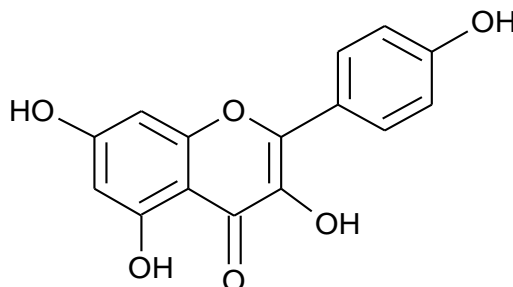
- إزاحة باثو كرومية طفيفة للعصابة I تقدر ب 7م عند مقارنة طيف $H_3BO_3 + NaOAc$ مع طيف الميثانول تدل على غياب نظام أورثو ثنائي الهيدروكسيل على الحلقة B.
 - عدم تغير طيف $AlCl_3$ مع اضافة HCl تؤكد غياب نظام أورثو ثنائي الهيدروكسيل على الحلقة B.
 - مقارنة طيف $AlCl_3 + HCl$ مع الطيف المسجل في الميثانول تسجل انزياح باثو كرومي يقدر ب 48 نم للعصابة I يدل على وجود مجموعة OH حرة في الموقع 5.
- هذه النتائج تسمح لنا باقتراح الصيغة الجزيئية التالية :



- أما بالنسبة لطيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون فتأتي نتائجه مؤكدة لهذه الصيغة وذلك من خلال
- إشارة ثنائية بتكامل بروتون واحد عند $\delta = 6.13 \text{ ppm}$ وثابت تزاوج قيمته $J = 2.1 \text{ Hz}$ (تزاوج من نوع meta) يمكن إسنادها H-8.
 - إشارة ثنائية بتكامل بروتون واحد عند $\delta = 6.18 \text{ ppm}$ وثابت تزاوج قيمته $J = 2.1 \text{ Hz}$ (تزاوج من نوع metha) يمكن إسنادها H-6.
 - إشارة ثنائية بتكامل بروتونين عند $\delta = 6.88 \text{ ppm}$ وثابت تزاوج قيمته $J = 9.9 \text{ Hz}$ (تزاوج من نوع ortho) يمكن إسنادها H-5' و H-3'.
 - إشارة ثنائية بتكامل بروتونين عند $\delta = 8.05 \text{ ppm}$ وثابت تزاوج قيمته $J = 9.9 \text{ Hz}$ (تزاوج من نوع ortho) يمكن إسنادها H-6' و H-2'.
- ونتوصل بذلك الى الصيغة الجزيئية التالية :



و بذلك نخلص إلى أن المركب EG3 هو: 3, 5, 7, 4'-tetrahydroxyflavonol .
و يعرف باسم : Kaempferol . تتوافق المعطيات الطيفية المحصل عليها مع المعطيات البيبلوغرافية لهذا المركب. [Sathyadevi et al., 2015]



Kaempferol :
3, 5, 7, 4-tetrahydroxyflavonol

التعيين البنوي للمركب (EG4)

أولا : المعطيات الكروماتوغرافية و الطيفية للمركب (EG4):

I- الخصائص الكروماتوغرافية

جدول 1: الخصائص الكروماتوغرافية للمركب (EG4)

الجملة	H ₂ O/MEC/MeOH/AcAC (13:3:1:1)	toluène/ MEC/MeOH (4:3:3)
ثابت الانحباس (R _f)	0.09	0.2
اللون الإشعاعي	أصفر	

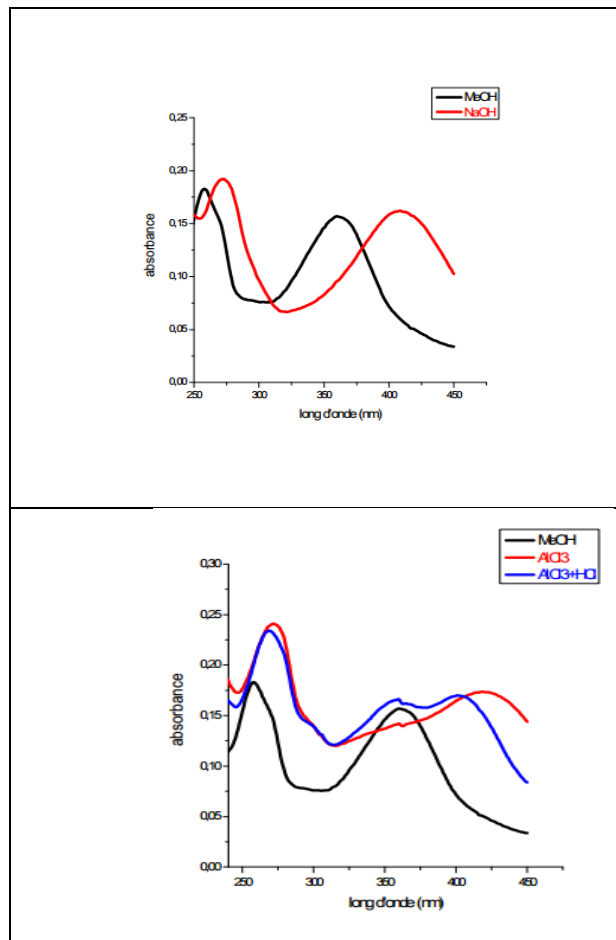
II- المعطيات الطيفية:

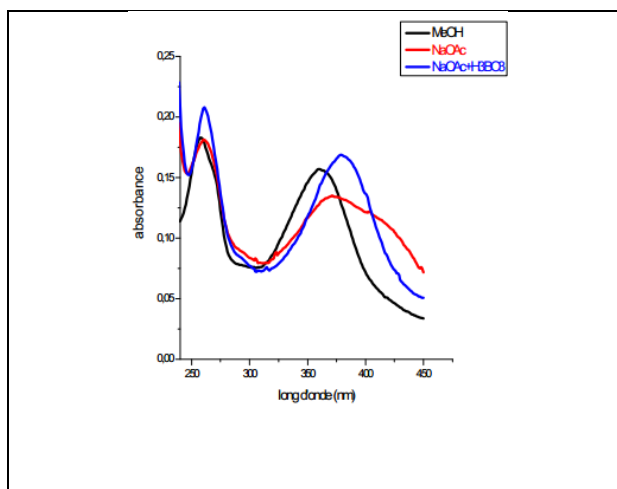
II-1- نتائج مطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية تبعا للشكل EG4 :

الجدول 2: نتائج الأشعة فوق البنفسجية (UV)

الكواشف	العصابة I (نم)	العصابة II (نم)	عصابة اخرى (نم)	التعليق
MeOH	361	258		فلافونول : 3-OH

4'-OH		274	408	NaOH
الطيف مستقر				NaOH+5min
-		272	421	AlCl ₃
3'-OH,4'-OH, 5-OH		268	401	AlCl ₃ +HCl
7-OH		263	373	NaOAc
3'-OH,4'-OH		261	382	NaOAc+H ₃ BO ₃



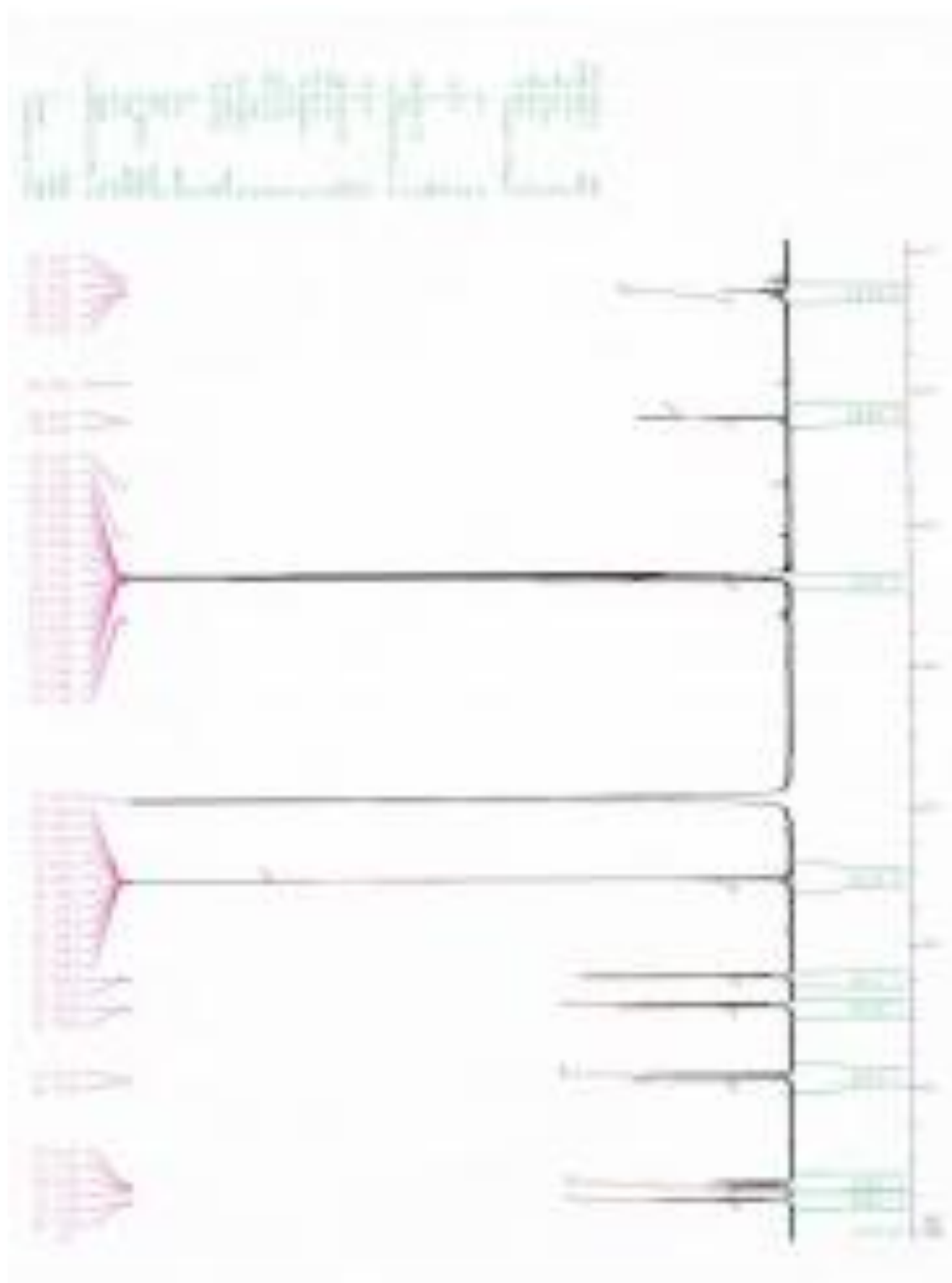


الشكل 1: طيف الأشعة فوق البنفسجية (UV) للمركب EG4

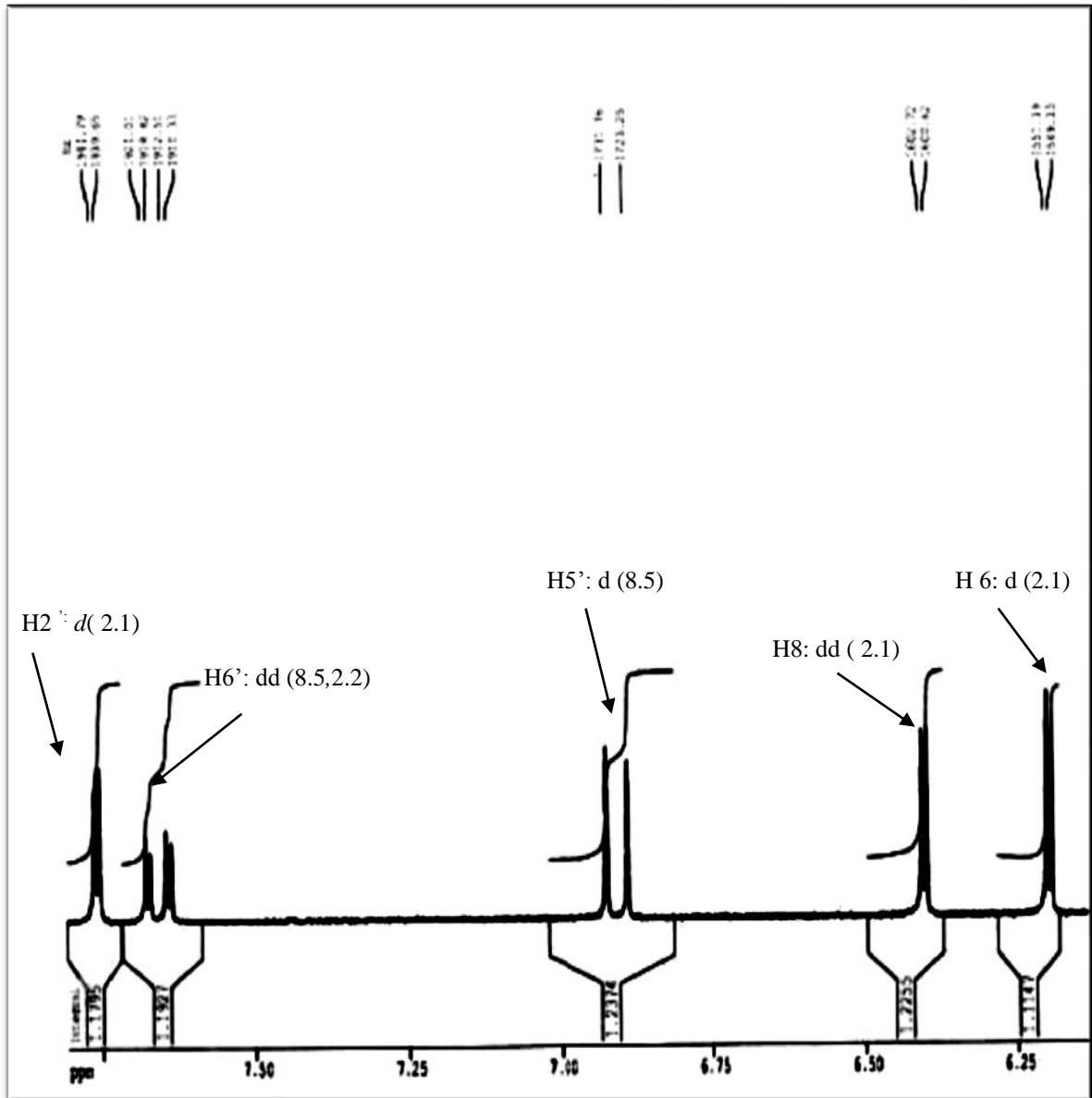
II-2- مطيافية الرنين النووي المغناطيسي للبروتون

الجدول 3: نتائج RMN(1H)

رقم الهيدروجين	التعددية (J.Hz)	التكامل	الإزاحة (δ .ppm)
H2'	<i>d</i> (2.1)	1H	7.76
H6'	<i>dd</i> (8.5, 2.2)	1H	7.60
H5'	<i>d</i> (8.5)	1H	6.90
H8	<i>d</i> (2.1)	1H	6.40
H6	<i>d</i> (2.1)	1H	6.20



الشكل 2: طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون للمركب EG4 (CD₃OD)

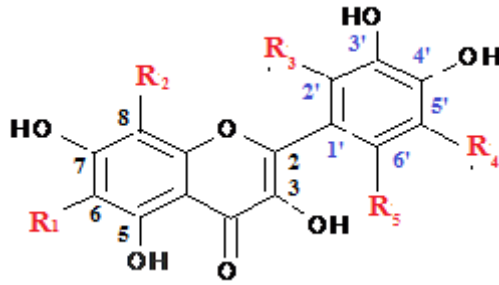


الشكل 3 : تكبير RMN 1H للمركب EG4 في المجال 8-6 ppm

ثانياً: قراءة النتائج و تحديد البنية النهائية للمركب:

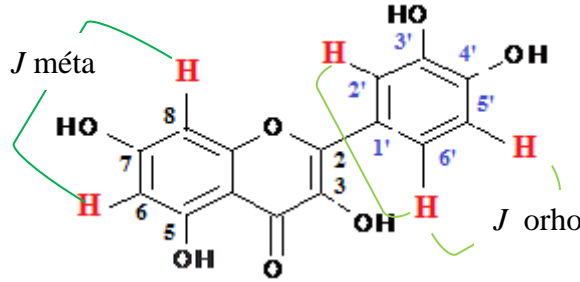
- اللون الإشعاعي للمركب أصفر و قيم R_f و قيمة العصابتين I و II في طيف MeOH المقطرة ب 361 نم و 258 نم تدل على أن المركب فلافونول أي وجود OH حر في الموضع 3.

- إزاحة باثوكرومية للعصابة I مقدرة ب 47 نم عند مقارنة طيف NaOH بطيف الميثانول مع استقرار الطيف بعد 5 تدل على وجود 4'-OH.
- إزاحة باثوكرومية للعصابة II مقدرة ب 14 نم عند مقارنة طيف NaOAc بطيف الميثانول تدل على وجود 7-OH.
- الإزاحة الباثوكرومية للعصابة I و المقدرة ب 21 نم و هذا عند مقارنة طيف NaOAc + H₃BO₃ مع الميثانول تدل على وجود نظام أورثو ثنائي الهيدروكسيل على الحلقة B (3'-OH,4'-OH).
- الإزاحة الهبسوكرومية للعصابة I و المقدرة ب - 20 نم عند مقارنة طيف AlCl₃ مع طيف AlCl₃ + HCl تؤكد وجود نظام أورثو ثنائي الهيدروكسيل على الحلقة B.
- الإزاحة الباثوكرومية للعصابة I و المقدرة ب 40 نم و هذا عند مقارنة طيف AlCl₃ + HCl مع طيف MeOH تدل وجود OH حر في الموضع 5. هذه النتائج تسمح لنا باقتراح الصيغة الجزيئية التالية :



- أما بالنسبة لطيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون فتأتي نتائجه مؤكدة لهذه الصيغة.
- إشارة ثنائية بتكامل بروتون واحد عند $\delta = 6.20$ ppm وثابت تزاوج قيمته $J = 2.1$ Hz (تزاوج من نوع *méta*) يمكن إسنادها ل: H-6.
 - إشارة ثنائية بتكامل بروتون واحد عند $\delta = 6.40$ ppm وثابت تزاوج قيمته $J = 2.1$ Hz (تزاوج من نوع *méta*) يمكن إسنادها ل: H-8.
 - إشارة ثنائية اخرى بتكامل بروتون واحد عند $\delta = 6.90$ ppm وثابت تزاوج قيمته $J = 8.5$ Hz (تزاوج من نوع *ortho*) يمكن إسنادها ل: H-5' و ذلك ما يؤكد استبدال كلا الموقعين 3 و 4 على الحلقة B.

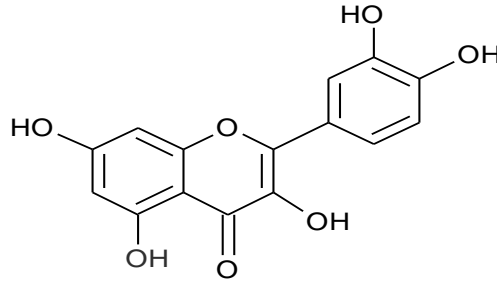
- إشارة ثنائي ثنائي بتكامل بروتون واحد عند $\delta = 7.60$ ppm وثابت تزاوج قيمته $J = 8.5\text{Hz}$ (تزاوج من نوع ortho) و $J = 2.2\text{ Hz}$ (تزاوج من نوع méta) يمكن إسنادها ل: H-6'.
- إشارة ثنائية بتكامل بروتون واحد عند $\delta = 7.76$ ppm وثابت تزاوج قيمته $J = 2.1\text{Hz}$ (تزاوج من نوع méta) يمكن إسنادها ل: H-2'.



و بذلك نخلص إلى أن المركب EG4 هو : 3, 5, 7, 3', 4- pentahydroxyflavone
و يعرف باسم: Quercetine.

تتوافق المعطيات الطيفية المحصل عليها مع المعطيات البيبلوغرافية لهذا المركب. [et al., 2015]

[Sathyadevi



Quercetine :
3, 5, 7, 3', 4' pentahydroxyflavone

التعيين البنوي للمركب (EG5)

أولا : المعطيات الكروماتوغرافية و الطيفية للمركب (EG5):

I- الخصائص الكروماتوغرافية

جدول 1 : الخصائص الكروماتوغرافية للمركب (EG5)

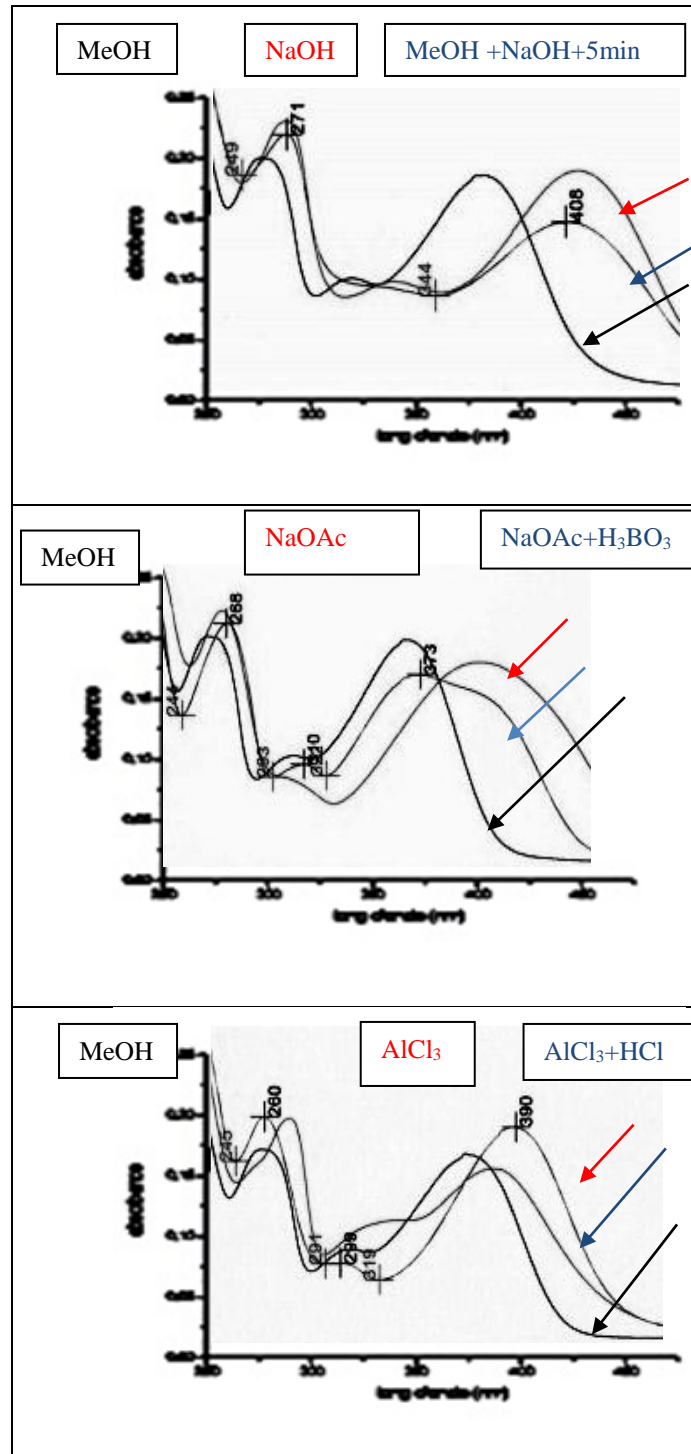
H ₂ O/MEC/MeOH/AcAC (13:3:1:1)	toluène MEC/MeOH (4:3:3)	الجملة
0.18	0.08	ثابت الانحساس (R _f)
بنفسجي		اللون الاشعاعي

II- المعطيات الطيفية:

II-1- نتائج مطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية تبعا للشكل 1 :

الجدول 2 : نتائج الأشعة فوق البنفسجية (UV)

التعليق	عصاية اخرى (ن.م)	العصاية II (ن.م)	العصاية I (ن.م)	الكواشف
فلافونول او فلافون مستبدل في الموقع 3	303	259	365	MeOH
3'-OH,4'-OH,5'-OH,7- OH,	324	271	414	NaOH
الطيف مستقر				NaOH+5min
-		265	406	AlCl ₃
3'-OH,4'-OH	310	268	373	AlCl ₃ +HCl
7-OH	330	274	378	NaOAc
3'-OH,4'-OH	299	260	391	NaOAc+H ₃ BO ₃

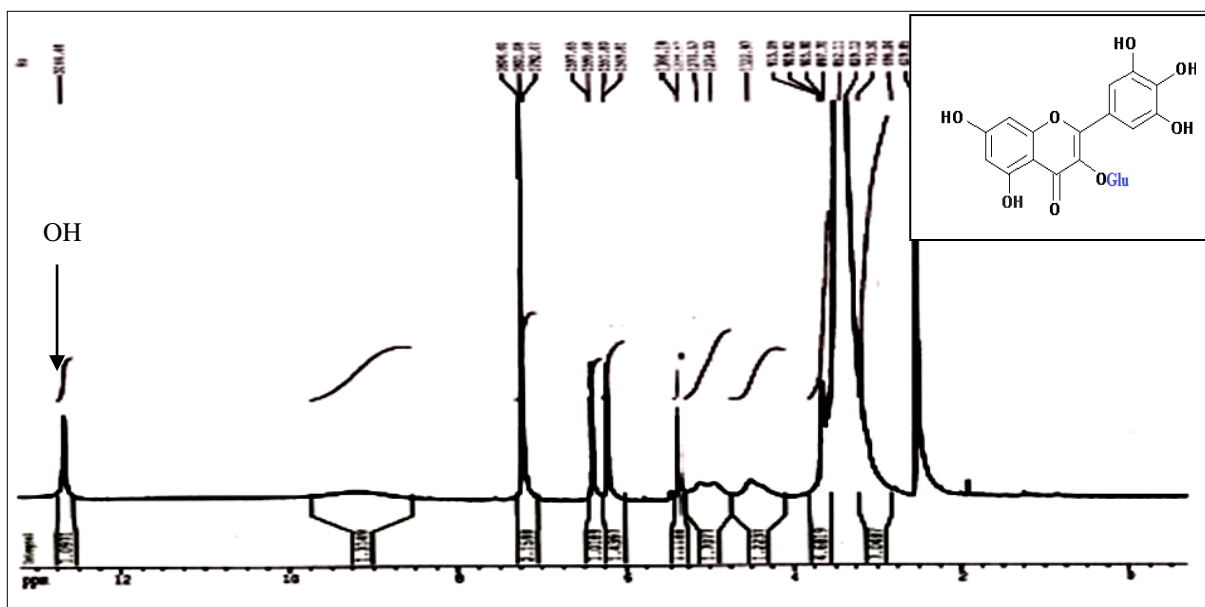


الشكل 1: طيف الأشعة فوق البنفسجية (UV) للمركب EG5

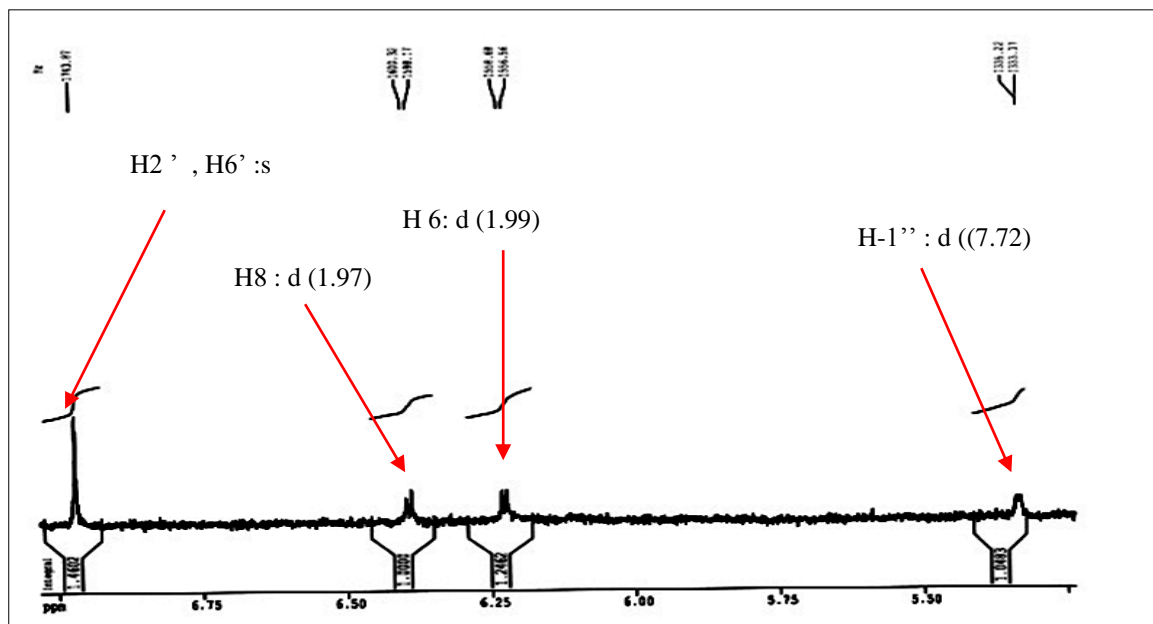
2-II- مطيافية الرنين النووي المغناطيسي للبروتون

الجدول 3 : نتائج RMN(1H)

رقم الهيدروجين	التعددية (J.Hz)	التكامل	الإزاحة (δ.ppm)
OH(5)	s	1H	12.70
H2', H6'	s	2H	7.24
H8	d (1.97)	1H	6.40
H6	d(1.99)	1H	6.20
H-1'' للسكر	d(7.72)	1H	5.38
بروتونات الغلوكوز 3.25-3.75 ppm			



الشكل 2: طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون للمركب EG5 (DMSO-d6)



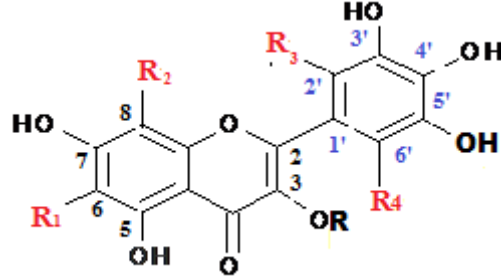
الشكل 3: تكبير RMN 1H للمركب EG5 في المجال 6.5-4.25 ppm

ثانياً: قراءة النتائج و تحديد البنية النهائية للمركب:

- اللون الإستشعاعي للمركب بنفسجي ومختلف قيم R_f وقيمة العصابتين I و II في طيف MeOH المقدر ب 365 نم و 259 نم يدل على أن المركب فلافونول ايتيروزيدي.
- إزاحة باثوكرمومية للعصابتين I ب 49 نم و 12 نم للعصابة II عند مقارنة طيف NaOH بطيف الميثانول ما يدعوللتنبأ بوجود العديد من مجموعة ال OH الحرة على كلتا الحلقتين A و B و تحديداً في الموقع 4'!
- ظهور عصابة جديدة عند 324 نم يدل على وجود مجموعة OH حرة في الموقع 7 من الحلقة A .
- إزاحة باثوكرمومية للعصابة II مقدر ب 15 نم عند مقارنة طيف NaOAc بطيف الميثانول تؤكد وجود 7-OH.
- الإزاحة الباثوكرمومية للعصابة I و المقدر ب 26 نم و هذا عند مقارنة طيف $H_3BO_3 + NaOAc$ مع الميثانول تدل على وجود نظام أورثو ثنائي الهيدروكسيل على الحلقة β (3'-OH,4'-OH).
- الإزاحة الهبسوكرمومية للعصابة I و المقدر ب - 33 نم عند مقارنة طيف $AlCl_3$ مع طيف $AlCl_3 + HCl$ تؤكد وجود نظام أورثو ثنائي الهيدروكسيل على الحلقة B.

➤ الإزاحة الباثوكرومية للعصابة I و المقدر ب 8 نم و هذا عند مقارنة طيف $\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$ مع طيف MeOH تدل وجود OH حر في الموضع 5.

هذه النتائج تسمح لنا باقتراح الصيغة الجزيئية التالية :



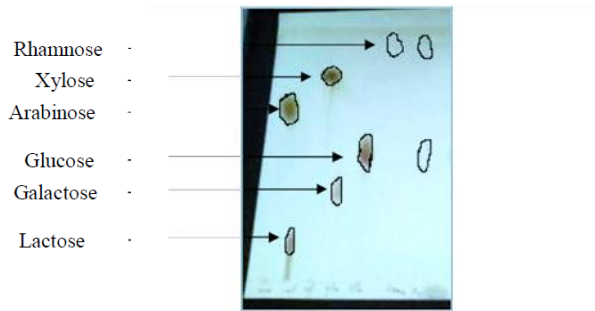
أما بالنسبة لطيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون فتأتي نتائجه مؤكدة لهذه الصيغة و ذلك من خلال

➤ إشارتين ثنائيتين بتكامل بروتون واحد لكليهما عند $\delta = 6.20 \text{ ppm}$ و $\delta = 6.40 \text{ ppm}$ وبثابت تزاوج قيمته $J = 1.99\text{Hz}$ و $J = 1.97\text{Hz}$ على الترتيب (تزاوج من نوع *meta*) يمكن إسنادها ل: H-8 و H-6 على الترتيب ذلك ما يؤكد استبدال الموقعين 5 و 7 على الحلقة A.

➤ إشارة أحادية بتكامل بروتونين عند $\delta = 7.24 \text{ ppm}$ و يمكن إسنادها ل: H-2' و H-6'.

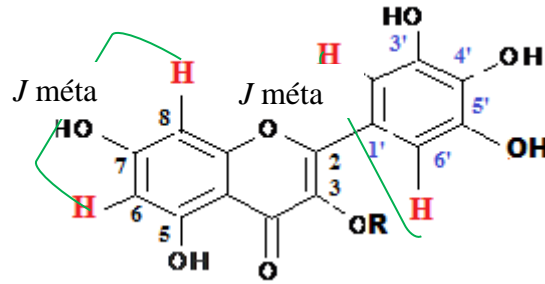
➤ إشارة أحادية بتكامل بروتون واحد عند $\delta = 12.70 \text{ ppm}$ تسند ل: OH الموقع 5.

➤ و قد أعطت الإماهة الحمضية أجليكونا أصفر اللون تحت مصباح UV حينما كان لون المركب بنفسجي قبل الحلمهة و هذا دليل على أن الموقع 3 كان يحتوى على جزء سكري تحرر بعد الحلمهة كما بينت الحلمهة الحمضية أن السكر جلوكوز الذي تأكد من خلال قيمة الانزياح و ثابت التزاوج.



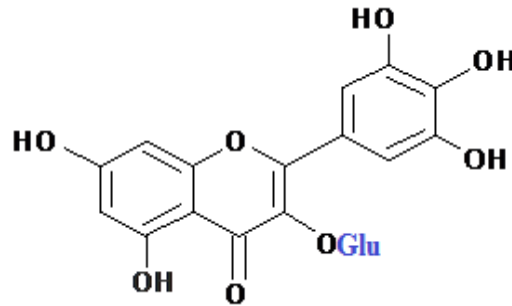
الشكل 5 : الإماهة الحمضية للمركب EG5

ونتوصل بذلك الى الصيغة الجزيئية التالية :



ونتوصل إلى أن صيغة المركب **EG5** :

5, 7, 3', 4', 5'- pentahydroxyflavone -3-O-β – glucoside
 تتوافق المعطيات الطيفية المحصل عليها مع المعطيات البييلوغرافية لهذا المركب [et al., 2015]
 [Sathyadevi



5, 7, 3', 4', 5'- pentahydroxyflavone -3-O-β – glucoside
 Myricétine-3-O-β – glucoside

2-3 التعيين البنوي للمركبات المعزولة من النبتة *Cedrus atlantica*:

التعيين البنوي للمركب (CA1)

أولا : المعطيات الكروماتوغرافية و الطيفية للمركب (CA1) :

I- الخصائص الكروماتوغرافية

جدول 1 : الخصائص الكروماتوغرافية للمركب (CA1)

H ₂ O/MEC/MeOH/AcAC (13:3:1:1)	toluène MEC/MeOH (4:3:3)	الجملة
0.05	0.65	ثابت الانحساس (R _f)
بنفسجي		اللون الاشعاعي

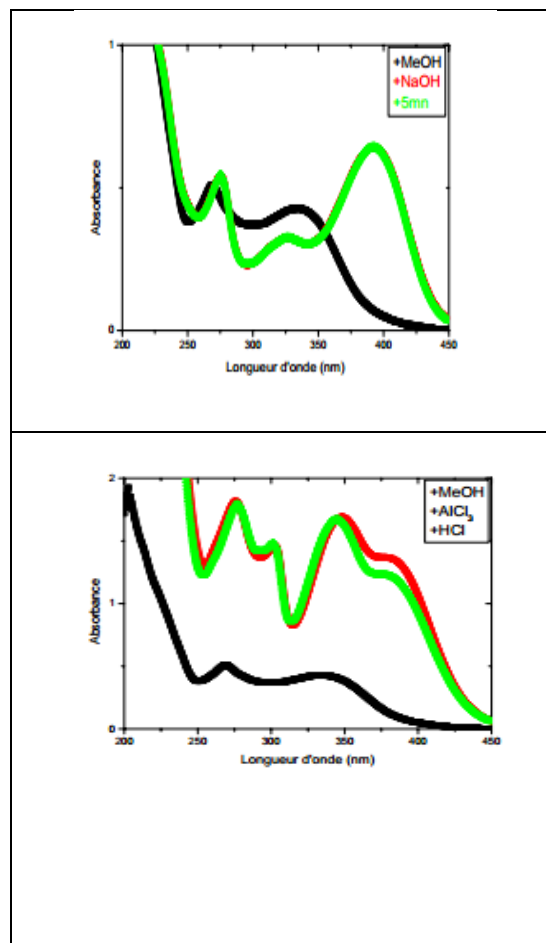
II- المعطيات الطيفية:

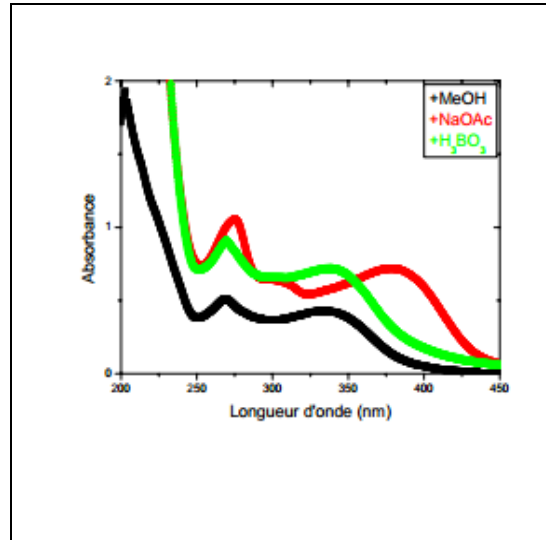
II-1- نتائج مطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية تبعا للشكل 1 :

الجدول 2 : نتائج الأشعة فوق البنفسجية (UV)

التعليق	عصابة اخرى (ن.م)	العصابة II (ن.م)	العصابة I (ن.م)	الكواشف
فلافون او فلافونول مستبدل في الموقع 3		268	334	MeOH
4'-OH,7-OH	325	275	392	NaOH
الطيف مستقر				NaOH+5min
-	348, 302	275	382	AlCl ₃
غياب نظام أورثو ثنائي الهيدروكسيل على الحلقة B	379, 300	277	343	AlCl ₃ +HCl

5-OH				
7-OH	305	275	393	NaOAc
غياب نظام أورثو ثنائي الهيدروكسيل على الحلقة B		269	340	NaOAc+H ₃ BO ₃



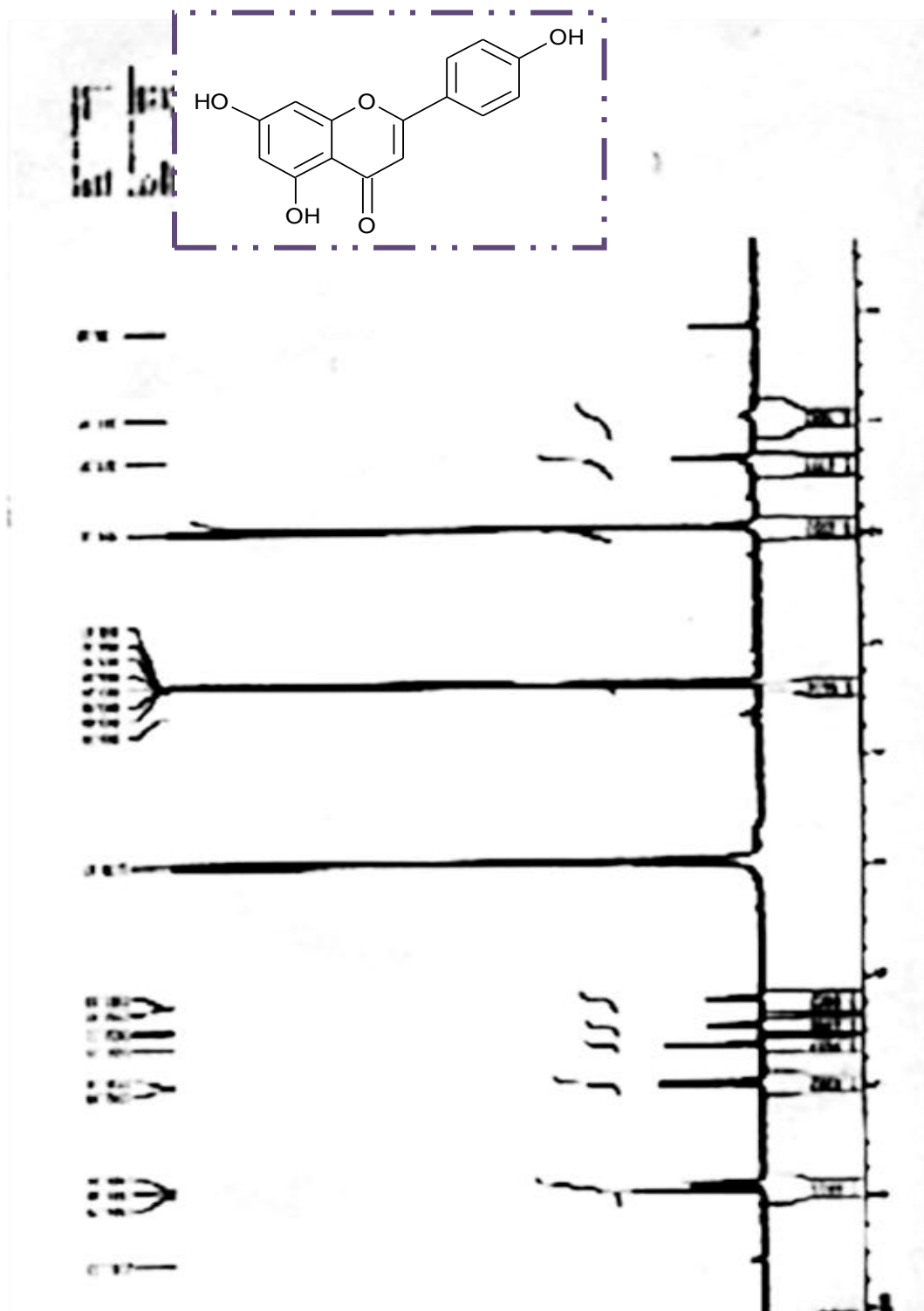


الشكل 1: طيف الأشعة فوق البنفسجية (UV) للمركب CA1

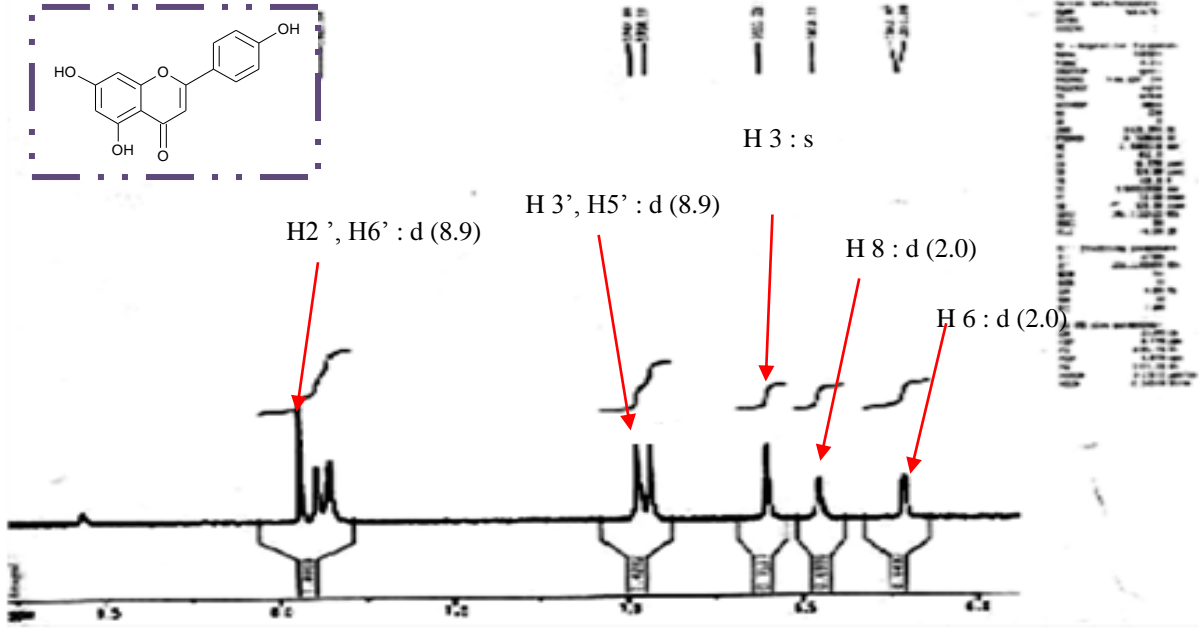
II-2- مطيافية الرنين النووي المغناطيسي للبروتون

الجدول 3: نتائج RMN(1H)

رقم الهيدروجين	التعددية (J.Hz)	التكامل	الإزاحة (δ .ppm)
H2', H6'	<i>d</i> (8.9)	2H	7.80
H 3', H5'	<i>d</i> (8.9)	2H	7.00
H3	<i>s</i>	1H	6.60
H8	<i>d</i> (2.0)	1H	6.48
H6	<i>d</i> (2.0)	1H	6.24



الشكل 2: طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون للمركب CA1 (CD₃OD)

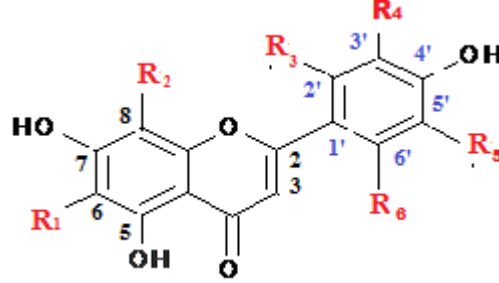


الشكل 3: تكبير 1H RMN للمركب CA1 في المجال 8-6 ppm

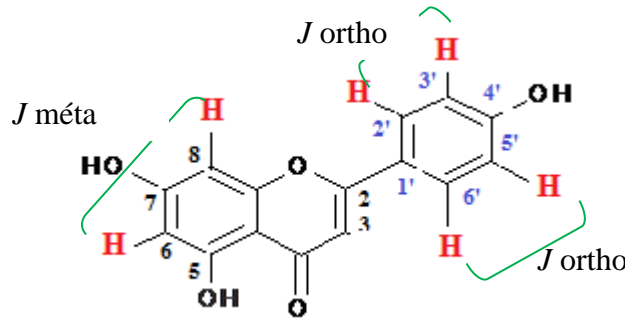
ثانياً: قراءة النتائج و تحديد البنية النهائية للمركب:

- اللون الإشعاعي للمركب بنفسجي ومختلف قيم R_f وقيمة العصبتين I و II في طيف MeOH المقدر ب 334 نم و 268 نم تدل على أن المركب فلافون .
- إزاحة باثوكرمومية للعصبة I عند مقارنة طيف NaOH بطيف الميثانول تقدر ب 58 نم مع ازدياد في الشدة ما يدل على وجود OH حر في الموقع 4' كما أن ظهور عصبة جديدة عند 325 نم دليل وجود OH حر في الموقع 7 على الحلقة A .
- إزاحة باثوكرمومية للعصبة II مقدر ب 7 نم عند مقارنة طيف NaOAc بطيف الميثانول تؤكد وجود OH حر في الموقع 7 .
- الإزاحة الباثوكرمومية الضعيفة للعصبة I و المقدر ب 6 نم و هذا عند مقارنة طيف NaOAc + H_3BO_3 مع الميثانول تدل على غياب نظام أورثو ثنائي الهيدروكسيل على الحلقة B .
- مقارنة طيف $HCl + AlCl_3$ مع الطيف المسجل في الميثانول تسجل انزياح باثوكرمومي يقدر ب 45 نم للعصبة I يدل على وجود مجموعة OH حرة في الموقع 5 .

- الإزاحة الباثوكرومية الضعيفة للعصابة I و المقدر ب 3 نم عند مقارنة طيف $AlCl_3$ مع طيف $HCl + AlCl_3$ تؤكد غياب وجود نظام أورثو ثنائي الهيدروكسيل على الحلقة B. هذه النتائج تسمح لنا باقتراح الصيغة الجزيئية التالية :

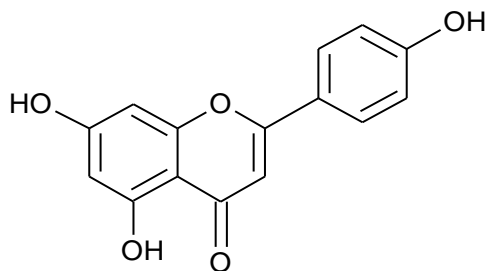


- أما بالنسبة لطيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون فتأتي نتائجه مؤكدة لهذه الصيغة.
- إشارتين ثنائيتين متكامل بروتونين عند $\delta = 7.80\text{ppm}$ و $\delta = 7.00\text{ppm}$ بثابت تزواج قيمته $J = 8.9\text{Hz}$ (تزوج من نوع ortho) يمكن إسنادها على الترتيب ل: $H3', H5'$ و $H2', H6'$
- إشارة أحادية عند 6.60ppm متكامل بروتون واحد تسند ل: $H3$.
- إشارتين ثنائيتين متكامل بروتون واحد عند $\delta = 6.24\text{ppm}$ و $\delta = 6.48\text{ppm}$ بثابت تزواج قيمته $J = 2\text{Hz}$ (تزوج من نوع meta) يمكن إسنادها على الترتيب ل: $H6, H8$.



و بذلك نخلص إلى أن المركب CA1 هو : 4', 5, 7-trihydroxyflavone

- و يعرف باسم: Apigénine. و تتأكد صيغته من توافق المعطيات الطيفية المحصل عليها مع تلك المذكورة في البيبليوغرافيا. [Laila et al., 2002]



Apigénine :
4', 5, 7-trihydroxyflavone

التعيين البنوي للمركب (CA2)

أولا : المعطيات الكروماتوغرافية و الطيفية للمركب (CA2):

I- الخصائص الكروماتوغرافية

جدول 1: الخصائص الكروماتوغرافية للمركب (CA2)

H ₂ O/MEC/MeOH/AcAC (13:3:1:1)	toluène MEC/MeOH (4:3:3)	الجملة
0.22	0.2	ثابت الانحباس (R _f)
أصفر		اللون الإشعاعي

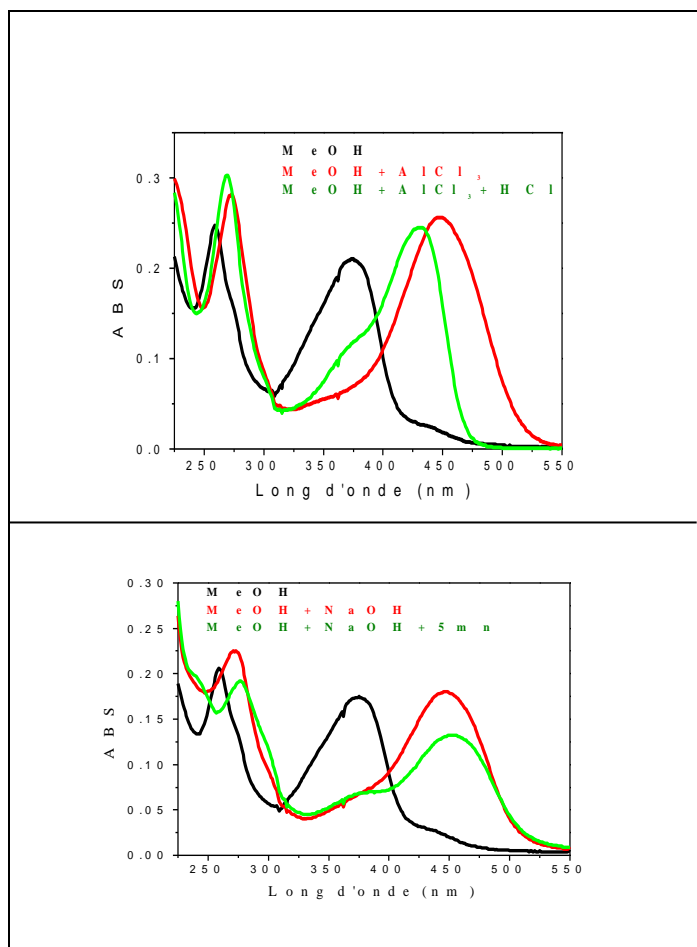
II- المعطيات الطيفية:

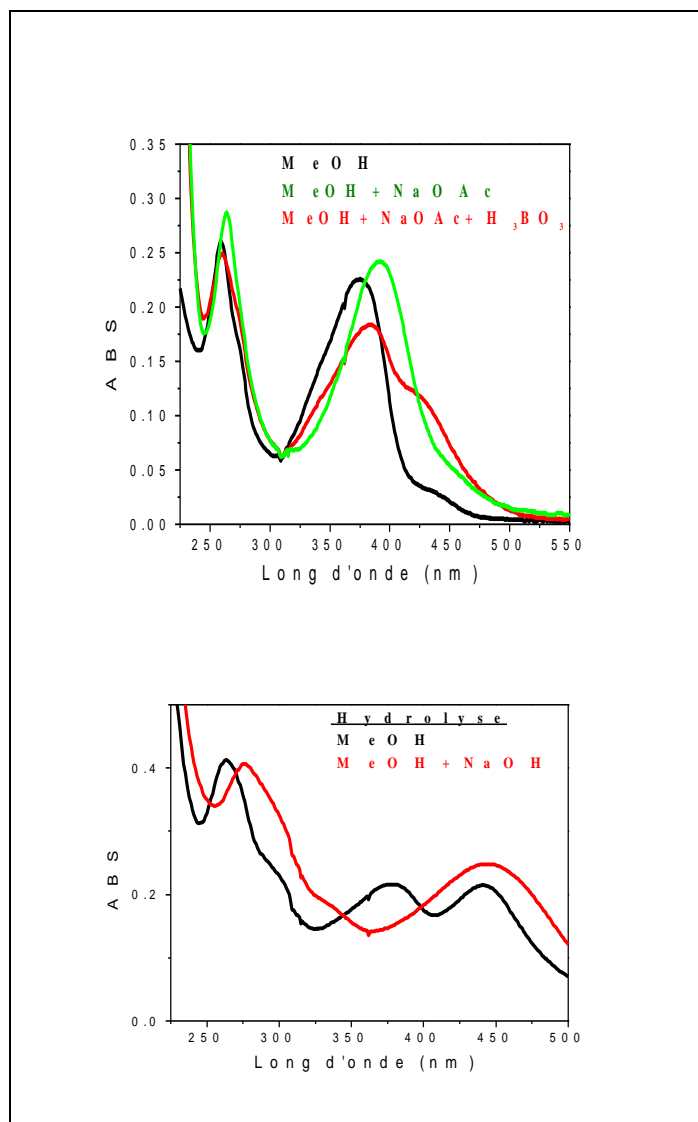
II-1- نتائج مطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية تبعا للشكل 1 :

الجدول 2 : نتائج الأشعة فوق البنفسجية (UV)

التعليق	عصابة أخرى (نم)	العصابة II (نم)	العصابة I (نم)	الكواشف
3-OH : فلافونول او 3-H		259	374	MeOH
2-OH على الحلقة A		265	437	NaOH

الطيف غير مستقر				NaOH+5min
-		270	442	AlCl ₃
3-OH, 5-OH		270	431	AlCl ₃ +HCl
7-OR	383	259	424	NaOAc
2-OH على الحلقة A		264	393	NaOAc+H ₃ BO ₃





الشكل 1م3: طيف الأشعة فوق البنفسجية (UV) للمركب CA2

II-2- مطيافية الرنين النووي المغناطيسي للبروتون

الجدول 3 : نتائج RMN(1H)

رقم الهيدروجين	التعددية (J.Hz)	التكامل	الإزاحة (δ.ppm)
H5'	<i>d</i> (2.1)	1H	7.8
H2'	<i>dd</i> (8.5, 2.1)	1H	7.7

H6'	<i>d</i> (8.5)	1H	6.91
H8	<i>s</i>	1H	6.92
O-CH ₃	<i>s</i>	3H	3.91
H-1''	<i>d</i> (7.3)	1H	5.13
H-6''a	<i>dd</i> (12.1, 2.1)	1H	3.96
H-6''b	<i>dd</i> (11.8, 5.7)	1H	3.74
H-4'', H-3''	<i>t</i> (7.0), <i>t</i> (8.0)	2H	3.56-3.64
H-2''	<i>t</i> (9-9)	1H	3.46
H-5''	<i>m</i>	1H	3.55-3.65

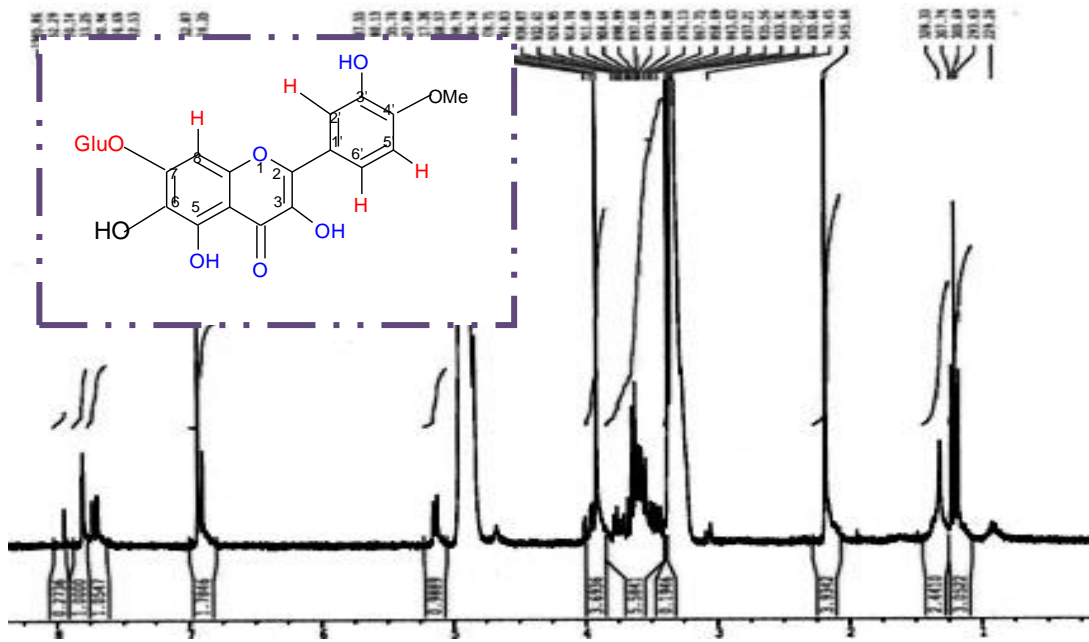
II-2-3- الحلمة الحمضية :

✓ الشق الأجليكوني :

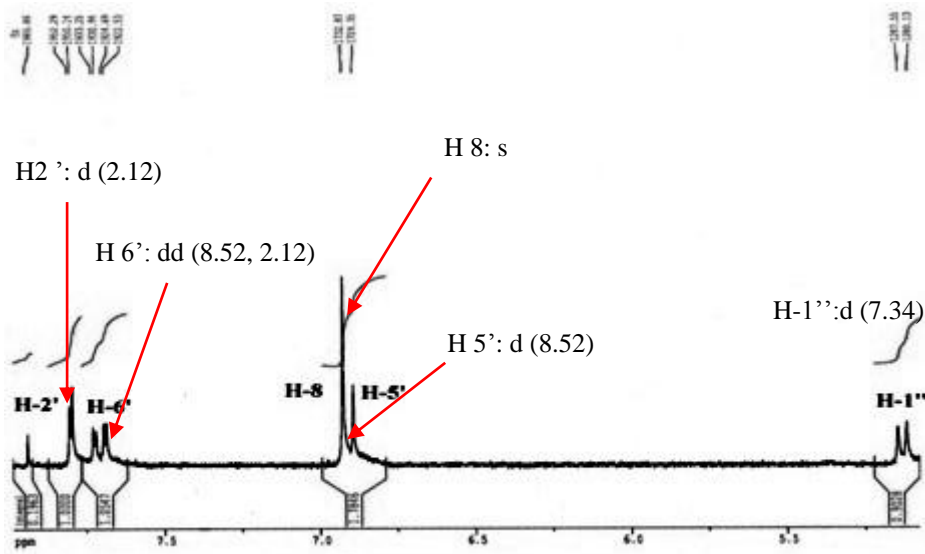
- اللون الإستشعاعي: أصفر

- مطيافية (UV) :

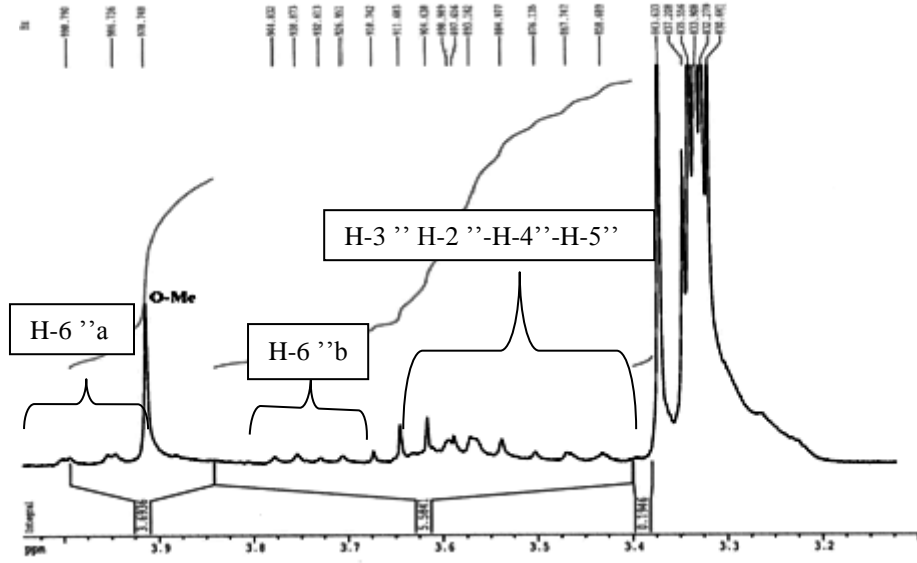
الكاشف	العصبة II (ن.م)	عصبة جديدة	العصبة I (ن.م)
MeOH	263	-	375
NaOH	280	330	438



الشكل 2: طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون للمركب CA2 (CD₃OD)



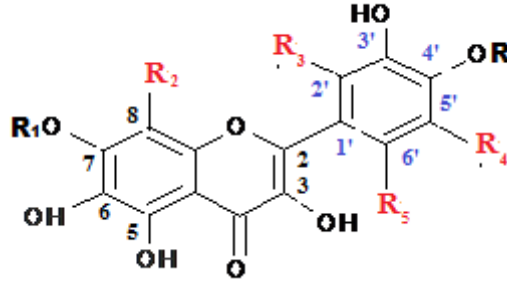
الشكل 3 : تكبير RMN 1H للمركب CA2 في المجال 8.00-5.00 ppm



الشكل 4: تكبير $1H$ RMN لبروتونات المستبدل السكري للمركب CA2 في المجال 1-4 ppm

ثانياً: قراءة النتائج و تحديد البنية النهائية للمركب:

- يشير السلوك الكروماتوغرافي في مختلف الجمل إلى كون المركب ايتروزيدا (أحادي السكر).
- اللون الأصفر تحت الأشعة UV و قيمة العصابة I في الميثانول (MeOH) 374 نم يدلان على أنه عبارة عن فلافونول مع وجود OH حر في الموضع 3.
- إزاحة باتوكرومية للعصابة I ب 63 نم مع انخفاض في الشدة عند مقارنة طيف NaOH بطيف الميثانول ما يدل على غياب OH حر في الموضع 4، واستمرار تناقص شدة الامتصاص مع مرور الوقت تدل على إمكانية وجود أورثو ثنائي هيدروكسيل على الحلقة A.
- غياب عصابة ما بين 320-335 نم تدل على غياب OH حر في الموضع 7 أي 7-OR وهذا ما يؤكد انعدام الإزاحة للحزمة II في الطيف المسجل بوجود NaOAc.
- الإزاحة الباتوكرومية ب 19 نم للعصابة I عند مقارنة طيف $H_3BO_3 + NaOAc$ مع الميثانول دليل على وجود نظام أورثو ثنائي الهيدروكسيل على الحلقة A.
- مقارنة طيف $HCl + AlCl_3$ مع الطيف المسجل في الميثانول تسجل انزياح باتوكرومي يقدر ب 57 نم دليل على وجود OH حر في الموضع 5.
- هذه النتائج تسمح لنا باقتراح الصيغة الجزيئية التالية :



أما بالنسبة لطيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون فكانت النتائج كما يلي:

✚ إن وجود إشارات لبروتونات عطرية في المجال المنخفض ذات التعددية: d ثم dd تدل على

كون الحلقة B ثنائية الاستبدال و عليه-إضافة لما سبق- فإن الموضعين 3', 4' مستبدلان

بمجموعتين ألكسوجينيتين حيث OR في 4'. [Silverstein, 2014]

✚ أما بروتونات الحلقة A فتظهر في مجال البروتونات العطرية (لكن في مجال أعلى من بروتونات

الحلقة B) على شكل إشارة أحادية عند 6.92 ppm خاصة بالبروتون 8 و مع وجود نظام أورثو

ثنائي هيدروكسيل على الحلقة A هذا يعني أن الموقع 6 مستبدل بمجموعة هيدروكسيل حرة.

[Silverstein, 2014]

- وجود إشارة لثنائية (J = 7.34) d عند: $\delta = 5.13$ ppm تلحق بالبروتون الأنوميري للمستبدل السكري.

و قيمة الانزياح الكيميائي للبروتون الأنوميري تدل على أن المستبدل السكري يتصل مع الأجليكون برابطة من نوع كربون-أكسجين C-O ، أما بالنسبة لقيمة ثابت التزاوج فتدل على أن توجيه البروتون H-2'' محوري (axial) ما يقودنا إلى افتراض أن المستبدل السكري عبارة عن جلوكونز أو جلاكتوز

(من نوع β -glucose أو β -galactose). [Silverstein, 2014]

كما يبين الطيف إشارتين من نوع dd الأولى عند 3.97 ppm ($J = 12.1-2.1$ Hz.) الثانية عند 3.74

ppm ($J = 11.8-5.7$ Hz.) تتسبان إلى البروتونين H-6a و H-6b على التوالي .

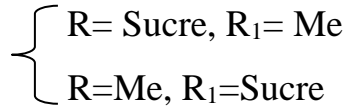
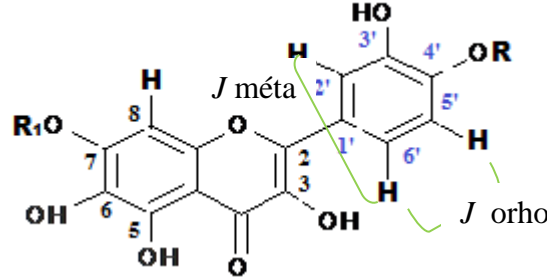
و تظهر في المجال 3.56-3.64 ppm إشارتين على شكل ثلاثي (t) بثابت تزاوج $J = 7$ Hz و $J =$

8 يمكن إلحاقهما بالبروتونين H-3'' و H-4''.

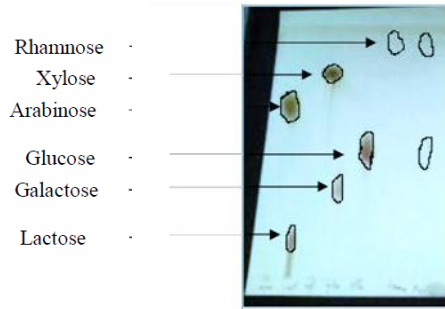
كما تظهر إشارة t عند 3.46 ppm بثابت تزاوج $J = 9$ Hz تلحق بالبروتون H-2''.

أما البروتون H-5'' فظهر في المجال 3.50-3.7 ppm.

من المعلومات السابقة و نظرا لقيم ثوابت التزاوج بين البروتونين H-3" و H-4" حيث يمثل التزاوج من نوع محوري -محوري (axial-axial) نستنتج أن H-4" ذو اتجاه محوري (axial) ، ما يرجح أن المستبدل السكري هو الجلوكوز و الذي يتأكد بالإمهاء الحمضية .
 ➤ وتتوصل بذلك الى الصيغة الجزيئية التالية :

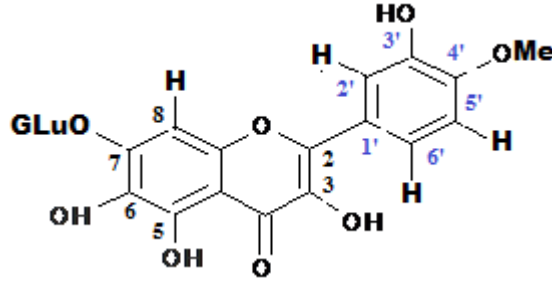


للتأكد من الصيغة النهائية قمنا بإجراء الحلمهة الحمضية للمركب لمعرفة نوع السكر وكذا وضع ارتباطه بتسجيل طيف الأشعة البنفسجية للأجلكون المحصل عليه في وجود الكاشف NaOH فظهرت عصابة جديدة عند 333 نم ما يدل على وجود مجموعة هيدروكسيل حرة في الموضع 7 (7-OH)؛ أين كانت تتموضع مجموعة السكر. ويتمثل هذا الأخير في الجلوكوز.



الشكل 7 : الإمهاء الحمضية للمركب CA2

ومنه فان صيغة المركب تكون كالتالي :



Quercetin 4'-methyl ether 7-O-β-D-Glucoside

تتوافق المعطيات الطيفية المحصل عليها مع المعطيات البيبلوغرافية لهذا المركب.

[Sathyadevi et al., 2015]

التعيين البنوي للمركب (CA3)

أولا : المعطيات الكروماتوغرافية و الطيفية للمركب (CA3) :

I- الخصائص الكروماتوغرافية

جدول 1 : الخصائص الكروماتوغرافية للمركب (CA3)

H ₂ O/MEC/MeOH/AcAC (13:3:1:1)	toluène MEC/MeOH (4:3:3)	الجملة
0.3	0.2	ثابت الانحباس (R _f)
بنفسجي		اللون الاشعاعي

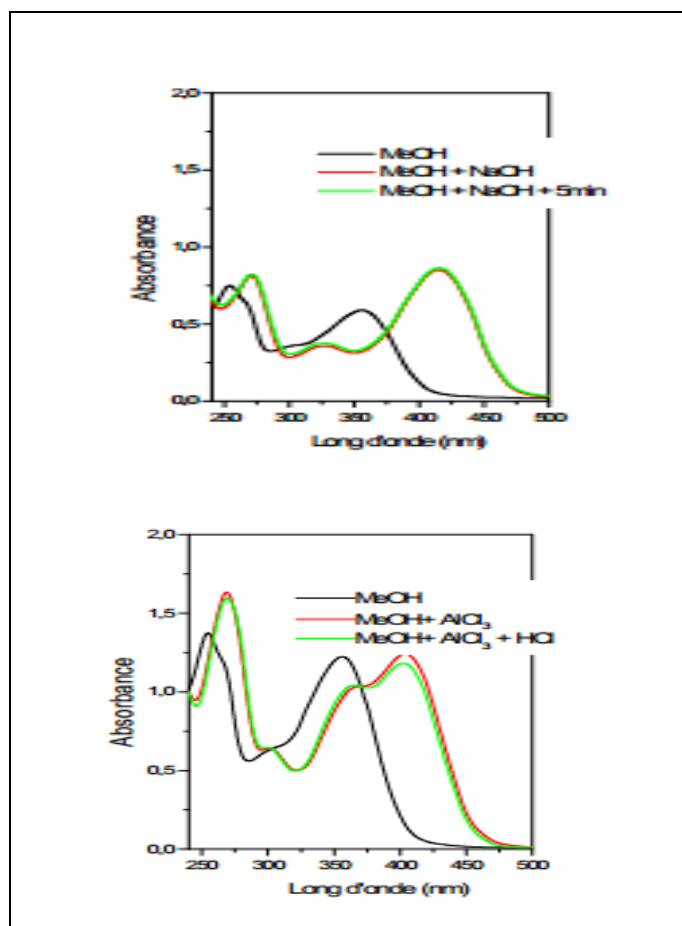
II- المعطيات الطيفية:

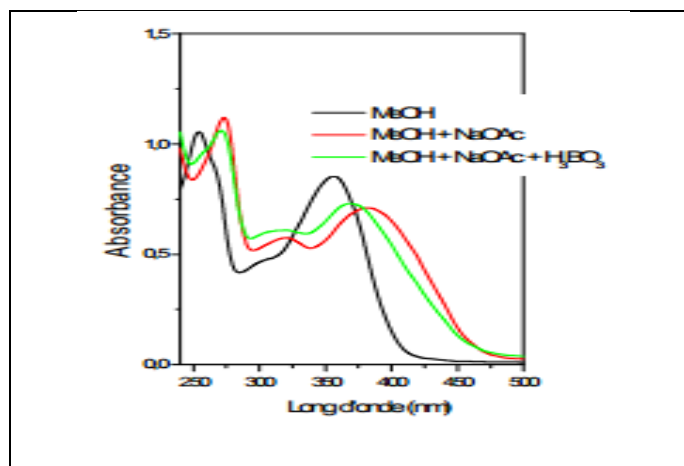
II-1- نتائج مطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية تبعا للشكل 1 :

الجدول 2 : نتائج الأشعة فوق البنفسجية (UV)

التعليق	عصابة اخرى (نم)	العصابة II (نم)	العصابة I (نم)	الكواشف
فلافونول مستبدل في الموقع		254	355	MeOH

3				
4'-OH, 7-OH	327	271	413	NaOH
الطيف مستقر				NaOH+5min
-	302,364	268	403	AlCl ₃
5-OH	359	269	401	AlCl ₃ +HCl
7-OH	318	274	375	NaOAc
غياب نظام أورثو ثنائي الهيدروكسيل على الحلقة β	268	255	359	NaOAc+H ₃ BO ₃





الشكل 1: طيف الأشعة فوق البنفسجية (UV) للمركب CA2

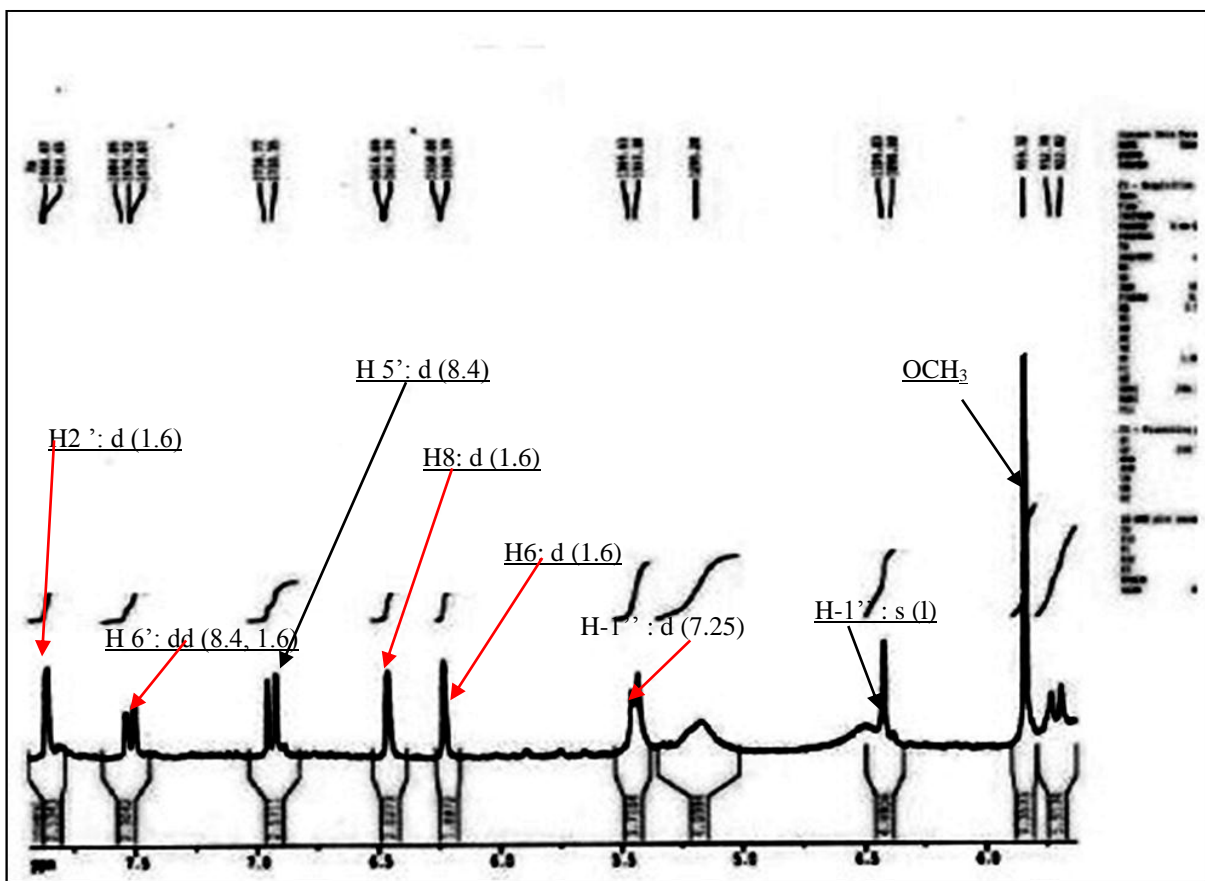
II-2- مطيافية الرنين النووي المغناطيسي للبروتون

الجدول 3: نتائج RMN(1H)

رقم الهيدروجين	التعددية (J.Hz)	التكامل	الإزاحة (δ .ppm)
CH ₃ (رامنوز)	<i>d</i> (6.0)	3H	0.98
بروتونات السكر	-	-	3.80-3.00
OCH ₃	<i>s</i>	3H	3.85
H-1''''rhamnose	<i>s</i> (L)	1H	4.32
H-1''glucose	<i>d</i> (7.25)	1H	5.45
H6	<i>d</i> (1.6)	1H	6.20
H8	<i>d</i> (1.6)	1H	6.49
H5'	<i>d</i> (8.4)	1H	6.94
H6'	<i>dd</i> (8.4, 1.6)	1H	7.52
H2'	<i>d</i> (1.6)	1H	7.86



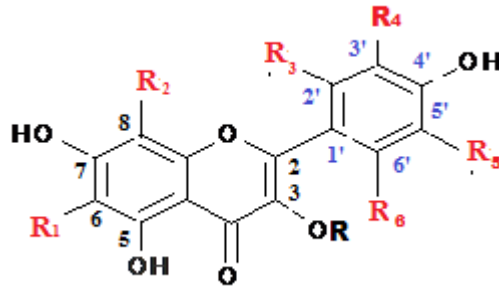
الشكل 2: طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون للمركب CA3 (DMSO-d6)



الشكل 3: تكبير RMN 1H للمركب CA3 في المجال 8-3.5 ppm

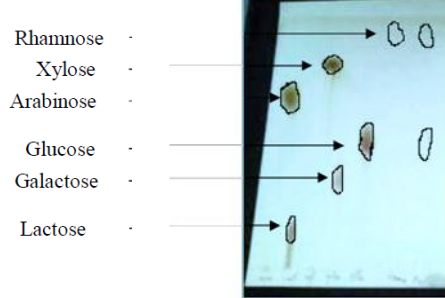
ثانياً: قراءة النتائج و تحديد البنية النهائية للمركب:

- اللون الإستشعاعي للمركب بنفسجي مسود ومختلف قيم R_f و قيمة العصابتين I و II في طيف MeOH المقدر ب 355 نم و 254 نم يدل على أن المركب فلافونول مستبدل في الموضع 3.
 - إزاحة باثو كرومية للعصابة I ب 58 نم عند مقارنة طيف NaOH بطيف الميثانول ما يدعوللتنبأ بوجود مجموعة ال OH الحرة في الموقع 4' كما أن ظهور عصابة جديدة عند 327 نم توحى بوجود مجموعة OH حرة في الموقع 7.
 - إزاحة باثو كرومية للعصابة II مقدر ب 20 نم عند مقارنة طيف NaOAc بطيف الميثانول تؤكد وجود OH-7.
 - الإزاحة الباثو كرومية الضعيفة للعصابة I و المقدر ب 4 نم و هذا عند مقارنة طيف NaOAc + H_3BO_3 مع الميثانول تدل على غياب نظام أورثو ثنائي الهيدروكسيل على الحلقة B.
 - مقارنة طيف $HCl + AlCl_3$ مع الطيف المسجل في الميثانول تسجل انزياح باثو كرومي يقدر ب 46 نم للعصابة I يدل على وجود مجموعة OH حرة في الموقع 5.
- هذه النتائج تسمح لنا باقتراح الصيغة الجزيئية التالية :



- أما بالنسبة لطيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون فتأتي نتائجه مؤكدة لهذه الصيغة و ذلك من خلال
- إشارة ثنائية بتكامل بروتون واحد عند $\delta = 6.94$ ppm و ثابت تزاوج قيمته $J = 8.4$ Hz (تزاوج من نوع ortho) يمكن إسنادها ل H-5'.
 - إشارة ثنائي ثنائي بتكامل بروتون واحد عند $\delta = 7.52$ ppm و ثابت تزاوج (من نوع ortho) قيمته $J = 8.4$ Hz و $J = 1.6$ Hz (تزاوج من نوع meta) يمكن إسنادها ل H-6'.
 - إشارة ثنائية بتكامل بروتون واحد عند $\delta = 7.86$ ppm و ثابت تزاوج قيمته $J = 1.6$ Hz (تزاوج من نوع meta) يمكن إسنادها ل H-2'.

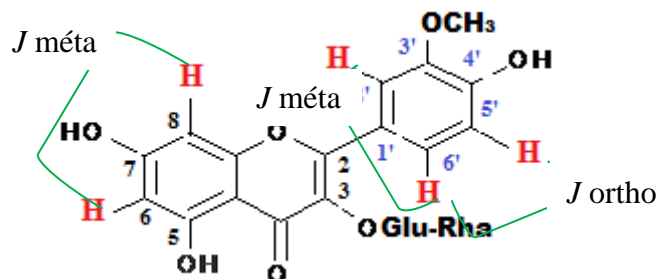
- إشارة ثنائية بتكامل بروتون واحد عند $\delta = 6.49$ ppm وثابت تزاوج قيمته $J = 1.6\text{Hz}$ (تزاوج من نوع meta) يمكن إسنادها ل H-8.
- إشارة ثنائية بتكامل بروتون واحد عند $\delta = 6.20$ ppm وثابت تزاوج قيمته $J = 1.6\text{Hz}$ (تزاوج من نوع metha) يمكن إسنادها ل H-6
- إشارة ثنائية بتكامل بروتون واحد عند $\delta = 5.45\text{ppm}$ وثابت تزاوج قيمته $J = 7.2$ Hz تسند للبروتون الانوميري للغلوكوز أو الغلاكتوز (H''-1).
- إشارة ثنائية بتكامل بروتون واحد عند $\delta = 4.32$ ppm تسند للبروتون الانوميري للرامنوز (H'''-1).
- تظهر مجموعة ميتوكسيل عند $\delta = 3.85\text{ppm}$ بشكل إشارة أحادية بتكامل ثلاث بروتونات مأيوكد احتواء الجزيئة على مجموعة ميتوكسيل.
- المجال 3.80-3.00 يضم بروتونات السكر.
- تظهر مجموعة المثل الخاصة بالسكر عند $\delta = 0.98\text{ppm}$ على شكل إشارة ثنائية وثابت تزاوج قيمته $J = 6.0\text{Hz}$.
- أظهرت الحلمة الحمضية للمركب وجود الجلوكوز و الرامنوز.



الشكل 6 : الاماهة الحمضية للمركب CA3

- و لتحديد وضع الارتباط مجموعة الميتوكسيل و مجموعتي السكر قمنا بتتابعهما.
- اعتمدنا على الانزياح الكيميائي للبروتونين الانوميرين و كذا على ثابت التزاوج بينهما بالمقارنة مع معطيات المراجع التي أثبتت توافقها مع مجموعة الريتينوزيد [Markham et al., 1994] في حين الأجليكون المحصل عليه بعد الحلمة الحمضية ذو إشعاع أصفر تحت ضوء UV الكاشف ما يؤكد أن

المركب عبارة عن فلافونول مستبدل في الموقع 3. نتوصل من ذلك إلى إسناد مجموعة الميتوكسيل إلى الموقع 3 و مجموعة الريتينوزيد إلى الموقع 3 ونتوصل بذلك إلى الصيغة الجزيئية التالية :



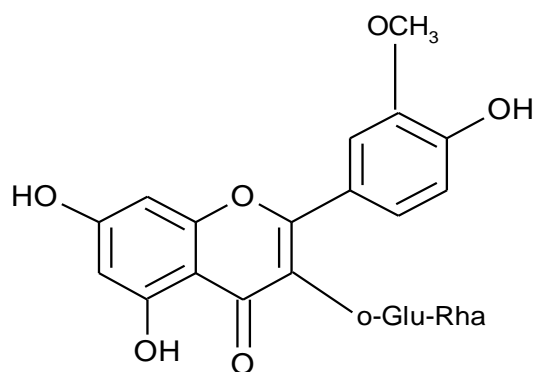
و بذلك نخلص إلى أن المركب CA3 هو:

5, 7,4-trihydroxy, 3'methoxy, 3-O-rhamnoglucosyl-flavonol

و يعرف باسم: 3-O-rhamnoglucosyl isorhamnétine

تتوافق المعطيات الطيفية المحصل عليها مع المعطيات البيبلوغرافية لهذا المركب. [Treutter et al.,]

[2012



3-O-rhamnoglucosyl isorhamnétine:

5, 7,4'trihydroxy, 3'methoxy, 3-O-rhamnoglucosyl-flavonol

3-نتائج الفعالية البيولوجية

1-3 نتائج الفعالية ضد الميكروبيه

جدول نتائج الفعالية ضد ميكروبية للكانات المجهريه على المضاد الحيوي و المحل

السلالات المجهريه		<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Micrococcus luteus</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>E. coli</i>	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	<i>Candida albicans</i>
الشاهد	Amikacin e 30µg/dis	26	27	25	29	25	24	-
	Nystatine 30µg/dis	-	-	-	-	-	-	16
المحل	DMSO	-	-	-	-	-	-	-

جدول نتائج الفعالية ضد ميكروبية للمستخلصات العضوية لنبته *Erodium guttatum*

السلالات المجهريه	مستخلص الكلوروفورم				Ethanol %60
	2 مغ / مل	1 مغ / مل	0,5 مغ / مل	0,25 مغ / مل	
<i>Bacillus subtilis</i>	19,0± 0,0	15,2± 0,0	14,9± 0,5	14,1± 0,0	-
<i>Staphylococcus aureus</i>	16,7± 0,0	15,9± 0,6	12,7± 0,0	12,1± 0,4	-
<i>Micrococcus luteus</i>	17,6±1,1	16,9±5,0	15,6±6,8	13,50±0,0	-
<i>P. aeruginosa</i>	14,05±2,2	12,21±1,9	11,02± 0,5	10,90± 1,1	-
<i>E. coli</i>	8,90± 1,1	8,1, ± 0,2	7,5,21± 1,2	7,05±3	-
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	10,46± 0,42	10,66± 0,6	8,5± 0,0	8,1± 0,6	-
<i>Candida albican</i>	7,0± 0,0	4,0± 0,0	0,0± 0,0	0,0± 0,0	-

السلالات المجهريه	مستخلص الاسيتات				Ethanol %60
	2 مغ / مل	1 مغ / مل	0,5 مغ / مل	0,25 مغ / مل	
<i>Bacillus subtilis</i>	23,4± 3,0	20,6± 7,0	18,4± 0,2	17,1± 0,0	-
<i>Staphylococcus aureus</i>	29,08± 0,	22,75± 1,	22,15± 0,	19,7± 0,0-	-
<i>Micrococcus luteus</i>	23,6±1,1	19,9±5,0	19,6±6,8	16,37±3,5	-
<i>P. aeruginosa</i>	15,01±7,4	12,8± 2,0	11,50± 0,5	11,10± 0,4	-
<i>E. coli</i>	12,78± 0,6	11,27± 0,7	10,66± 4,1	9,60± 0,4	-
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	11,72± 0,6	11,37± 0,0	10,66± 0,4	10,3± 0,0	-
<i>Candida albican</i>	13,0± 0,0	10,0± 0,0	8,0± 0,0	0,0± 0,0	-

السلالات الميكروبية	مستخلص البيوتانول				Ethanol % 60
	2 مغ / مل	1 مغ / مل	0,5 مغ / مل	0,25 مغ / مل	
<i>Bacillus subtilis</i>	23,0± 4,0	22,5± 5,0	20,2± 5,0	17,5± 0,0	-
<i>Staphylococcus aureus</i>	27,45± 1	26,45± 1,3	22,15± 1,,	20,45± 1,3	-
<i>Micrococcus luteus</i>	25,1±1,1	21,05±3,1	20,3±1,8	18,03±1,1	
<i>P. aeruginosa</i>	16,31±2,	16,07± 2,7	12,82± 0,5	12,90± 0,0	-
<i>E. coli</i>	14,05± 0,02	12,21± 1,9	11,02± 0,5	10,90± 1,1	-
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	14,46± 0,02	13,66± 0,0	10,27± 0,0	10,5± 0,0	-
<i>Candida albican</i>	15,0± 0,0	12,0± 0,0	10,0 ± 0,0	0,0± 0,0	-

3-1-1 مناقشة نتائج الفعالية ضد ميكروبية للمستخلصات العضوية لنبته *Erodium guttatum*

أعطى اختبار الفعل المضاد للميكروبات للمستخلصات الثلاثة لنبات *Erodium guttatum* على السلالات الميكروبية المختارة لهذه الدراسة نتائج مرضيه كانت متباينة من مستخلص لآخر و من تركيز لآخر، بغية تحديد المذيب القادر على استخلاص المواد الفعاله. النتائج المحصل عليها: مستخلص الاسيتات (29,08مم) ذو فعالية جيدة متبوع بمستخلص البيوتانول (27,45 مم) فالكلوروفورم (19مم).

- للتركيز تأثيره الواضح حيث يزداد قطر التثبيط بازدياد التركيز ليبلغ اقصاه عند 2مكغ / مل
- أول ما نلاحظ أن البكتيريا ذات (Gram-) أبدت فعاليه أدنى منها عند ذات (Gram+) ماتوافقه الكثير من الدراسات و مرد ذلك إلى الاختلاف في تكوين الغشاء الخارجي للمجموعتين حيث أن البكتيريا ذات (Gram+) غشاءها الخارجي ذو مستقبلات تسمح بولوج المضاد الحيوي بخلاف ذات (Gram-) التي يمارس غشاءها الخارجي ممانعه ضد المضاد الحيوي . [Russel et al., 2001]
- مستخلص الكلوروفورم أظهر أكبر قيمه تثبيطيه مع *Bacillus subtilis* بقيمه تقدر ب 19مم.
- مستخلص البيوتانول أظهر أكبر قيمه تثبيطيه مع *Staphylococcus aureus* بقيمه تقدر ب 27,45 مم. هذه القيمه تتطابق مع قيمة المضاد الحيوي الشاهد.
- مستخلص الأسيتات أظهر أكبر قيمه تثبيطيه مع *Staphylococcus aureus* بقيمه تقدر ب 29,08 مم. هذه القيمه تفاجئنا بتفوقها على قيمة المضاد الحيوي الشاهد ما يبرر مبدئيا وسع استخدام النبتة في الطب التقليدي، و ما يحثنا على البحث أكثر عن المواد الفعاله التي يمكن أن تعوض المضاد الحيوي، و تستخدم ضد الأمراض المعدية التي تسببها هذه الجرثومه التي تعد من البكتيريا المسببة لكثير من

الأمراض عند الإنسان إذ يمكن أن تسبب التهاب الجلد، و التهاب الأذن الوسطى، كما تؤدي إلى تسمم

الدم ، التسمم الغذائي و تعد المسؤولة عن العدوى في المستشفيات. [Sause et al. 2016]

➤ أما تقييم النشاط المضاد للفطريات من خلال مراقبة تثبيط نمو خميرة *Candida albicans* التي هي من أهم أنواع الخمائر المعروفة من جنس المبيضات المسببة للالتهابات الفطرية بشكل رئيسي في الأغشية المخاطية ، في الجهاز الهضمي وأمراض النساء.

➤ يظهر تأثير المستخلصات متباينا فلما كان سلبيا مع مستخلص الكلوروفورم و مقبولا مع الاسيتات أظهر نتائج مرضيه مع مستخلص البيوتانول

ولتبرير ذلك نستند إلى التحليل الكيميائي الاولي الذي بين أن الفلافونيدات و التانينات هي المركبات الأكثر تواجدا نسبيا في المستخلصات التي اظهرت فعالية ضد ميكروبية معتبرة.

[Oduor et al., 2014] [Abolfazl et al., 2012]

و نخلص من ذلك أن نبات *Erodium guttatum* ذو فعالية ميكروبية كما هو الحال عند كثير من النباتات المنتمية إلى عائلة الجيرانيوم [Boukhris et al., 2015] [Barbosa et al., 2007]

[Mativandlela et al., 2006] [Lalli et al., 2008]

و نلفت الانتباه الى ضرورة تناول دراسة سمية النبتة و المستخلص لأجل ضبط الجرعة ما يفقد إليه العلاجات التقليدية.

2-1-3 نتائج الفعالية ضد ميكروبية للزيت الأساسي و المستخلصات العضوية للنبتة *Cedrus atlantica*

السلالات الميكروبية	الزيت الأساسي				Ethanol % 60
	7.5 مغ / مل	15 مغ / مل	30 مغ / مل	60 مغ / مل	
<i>Bacillus subtilis</i>	14,1± 0,0	14,9± 0,5	15,2± 0,0	19,0± 0,0	-
<i>Staphylococcus aureus</i>	12,1± 0,4	12,7± 0,0	15,9± 0,6	16,7± 0,0	-
<i>Micrococcus luteus</i>	13,50±0,0	15,6±6,8	16,9±5,0	17,6±1,1	
<i>P. aeruginosa</i>	10,90± 1,1	11,02± 0,5	12,21± 1,9	14,05±2,2	-
<i>E. coli</i>	7,05±3	7.5,21± 1,2	8.1,40± 0,2	8,90± 1,1	-
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	8,1± 0,6	8.5,27± 0,0	10,46± 0,42	10,66± 0,6	-
<i>Candida albican</i>	-	-	-	-	-

السلالات الميكروبية	مستخلص الاسيتات				Ethanol % 60
	7.5 مغ / مل	15 مغ / مل	30 مغ / مل	60 مغ / مل	
<i>Bacillus subtilis</i>	6± 0,0	7± 0,2	10± 3,0	14,1± 0,0	-
<i>Staphylococcus aureus</i>	10± 0,0	12.5± 1,	16± 0,5	25± 0,0	-
<i>Micrococcus luteus</i>	6±3,5	6±6,8	8±5,0	12±1,1	
<i>P. aeruginosa</i>	6± 0,4	6± 0,5	7.5± 2,0	9±7,4	-

<i>E. coli</i>	8± 0,4	13.56± 4,	16± 0,7	19± 0,6	-
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	6± 0,0	6± 0,4	6.5± 0,0	9.0± 0,2	-
<i>Candida albican</i>	-	-	-	-	-

السلاطات الميكروبية	مستخلص البيوتانول				Ethanol % 60
	7.5 مغ / مل	15 مغ / مل	30 مغ / مل	60 مغ / مل	
<i>Bacillus subtilis</i>	7±	9.5±	12±	13.5	-
<i>Staphylococcus aureus</i>	8± 1,3	10.5± 1,	12± 1,3	19.5± 1	-
<i>Micrococcus luteus</i>	6±1,1	6±1,8	6±3,1	6±1,1	
<i>P. aeruginosa</i>	6± 0,0	6± 0,5	6± 2,7	6±2,2	-
<i>E. coli</i>	7.5± 1,1	9.52± 0,5	11± 1,9	19± 0,6	-
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	6± 0,0	6± 0,4	6.5± 0,0	14,00±2,2	-
<i>Candida albican</i>	-	-	-	-	-

مناقشة النتائج :

أظهر كل من مستخلص خلاص الاسيتات (25 مم) ومستخلص البيوتانول (19.5 مم) وكذا الزيت الطيار (19 مم) مستوى جيد عند التركيز المعتمد من النشاط المضاد للبكتيريا التي تتفق مع النشاطات البكتيرية مقارنة مع العديد من الدراسات. [Chaudhary et al., 2012] [Barrero et al., 2005] [Ana et al., 2005] [Hammer et al., 1999] [Barrero et al., 2005] [Devmurari, 2010] *C.libani*, *C.atlantica* : الأمراض الجرثومية : [Sourab et al., 2000] [Pandey et al., 2009] *C.deodara* أو [Ghanem, 2014] [et و قد يعزى ذلك لتواجد الفلافونيدات كمكون أساسي في المستخلصين اللذان يمتلكان نشاطاً حيوياً مضاداً للميكروبات. [Cushnie, 2005] إلا أن التأثير على الفطريات (*Candida albicans*) أظهر نتيجة سلبية ما يتفق مع دراسة مفادها عدم فعالية جميع المستخلصات ضد جرثومة *Candida albicans* [Digrak et al., 1999].

بالنسبة للزيوت فقد أظهرت قدرة مكافحة جيدة لتكاثر جميع الكائنات الدقيقة المعتمدة في الدراسة. الزيت المستخرج من أوراق الأرز الاطلسي غني ب: α - pinene, α - terpinéol, sesquiterpènes, l'oxyde de caryophyllène, نشاط مضاد للميكروبات مرتفع جدا ضد البكتيريا والعفن والخمائر وغيرها من الكائنات الحية الدقيقة. [Boudarene et al., 2004] المعروف أن α -pinene المكون الرئيسي في هذا الزيت أظهر نشاطاً مضاداً للميكروبات ضد العديد من البكتيريا. [Hajji et al., 1993] [Boukhris et al., 2015] و نظراً لتعقيد التركيب الكيميائي للزيت

الطيار ، فإنه من الصعب الجزم في أسلوب تأثيره على الكائنات المجهرية و التعرف علي ذلك من وجهة نظر جزيئية. من المحتمل جداً أن يكون لكل مكون من مكونات الزيت الطيار آلية عمل خاصة به و بطريقة عامة ، يحدث عملهم على ثلاث مراحل:

➤ مهاجمة جدار البكتيريا من قبل الزيت الطيار ، مما تسبب في زيادة النفاذية ثم فقدان المكونات الخلوية.

➤ تحمض الوسط الداخلي للخلية ، و عرقلة إنتاج الطاقة الخلوية و توليف المكونات الهيكلية.

➤ تدمير المواد الجينية ، مما يؤدي إلى وفاة البكتيريا.

كما يمكن أن تُعزى القوة المضادة للفطريات للأرز الأطلسي إلى غناه بالكيتونات ، خاصة الأتلاتونوات (حوالي 5.11٪). [Fidah et al. 1993].

بالنسبة لمستخلصي الأسيتات و البيوتانول فقد أظهرنا نتيجة مرضيه و إن كانت أقل منها عند الزيوت التي تتوافق مع دراسة على الأرز الأطلسي في المغرب مفادها فعالية زيوت الأوراق على معظم الجراثيم المستخدمة في دراستنا. [Derwich. 2010].

فعالية المستخلصات كانت على البكتيريا موجبة الغرام أعلى منها عند سالبة الغرام و ذاك لأن هذه البكتيريا لديها مقاومة للعوامل البيولوجية التي ترتبط بطبيعة الغشاء الخارجي الحامل للشحنة السالبة و التي تشكل ممانعه و لا تسمح بولوج مضاداتها. [Mann et al, 2000].

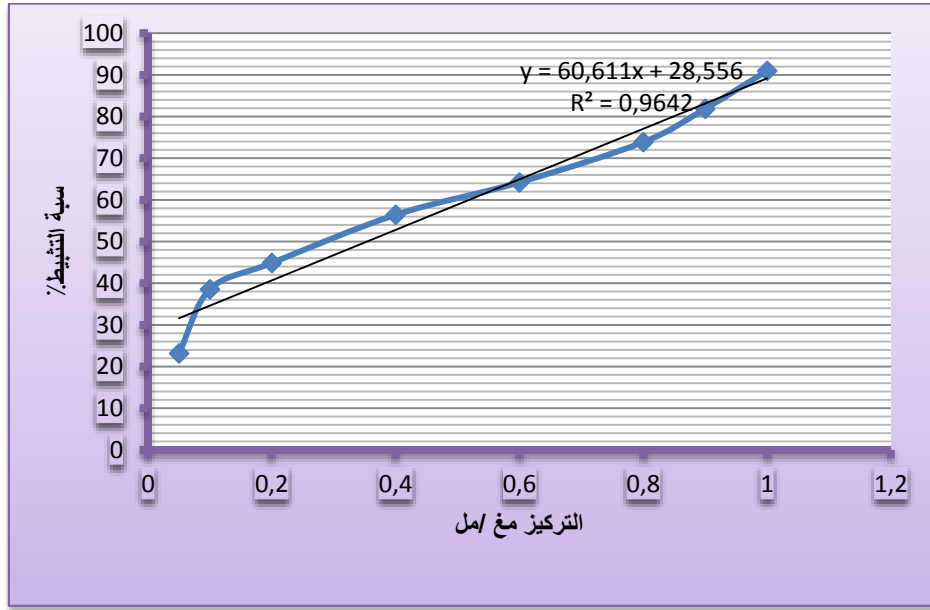
مستخلص الأسيتات أكثر فعالية من مستخلص البيوتانول مما يوحي مبدئياً بأنه الأكثر فعالية بيولوجياً و الذي يمكن تبريره بوجود فعل تساندي (la synergie) بين مركباته الأساسية و الثانوية قد أدى إلى رفع مستوى فاعليته.

2-3: نتائج الفعالية المضادة للاكسده

النشاط القانص لجذر DPPH :

يستعمل جذر DPPH لتقييم النشاط المضاد للأكسدة، ويرجع دور مضادات الأكسدة في اقتناص جذر DPPH إلى قدرتها على إعطاء جزيئه هيدروجين. [Naik et al., 2003] [et al, 1979] [Baumann.

إذ يعتبر DPPH جذر حر قادر على قبول إلكترون أو ذرة هيدروجين ليصبح جزيئه مستقرة. وقد تم تحديد القدرة على اختزال جذر DPPH بقياس الانخفاض في الامتصاص (الكثافة الضوئية) على طول موجة 517 نانومترو يمكن ملاحظة ذلك بالعين المجردة أثر تحول اللون البنفسجي إلى الأصفر بعد قياس و حساب النسبة المئوية لإرجاع الجذر الحر الثابت DPPH%. فكانت النتائج كما يلي:
أولا بالنسبة لحمض الاسكوريك:



الشكل (14) : منحنى اختبار DPPH لحمض الاسكوريك (الشاهد)

$$y = 60.61X + 28.55$$

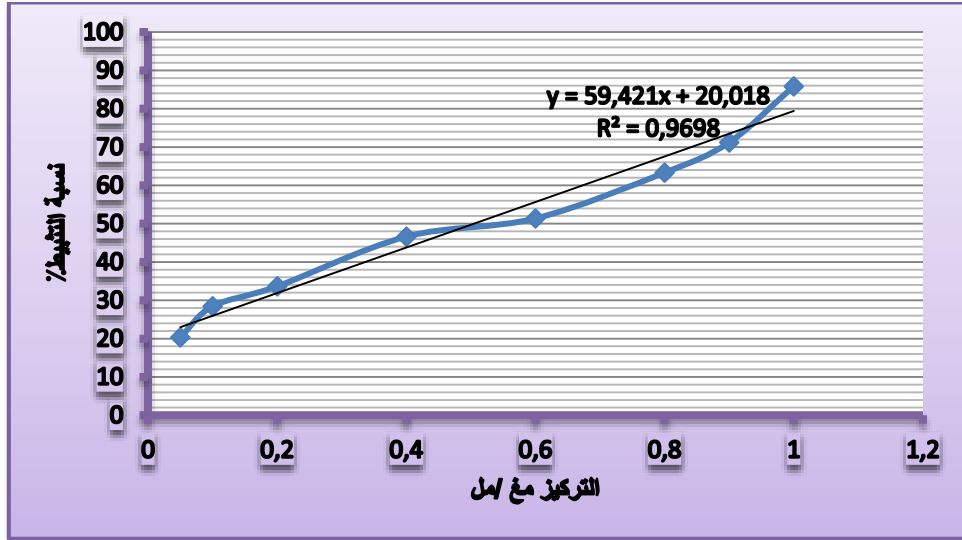
$$IC_{50} = (50 - 28.55) / 60.61 = 0.35$$

$$IC_{50} = 0.35 \text{ mg/ml}$$

ثانيا: مناقشة نتائج الفعالية المضادة للاكسده للمستخلصات العضوية لنبته

Erodium guttatum

• مستخلص البيوتانول:



الشكل (15) : منحنى اختبار DPPH لمستخلص البيوتانول لنبته

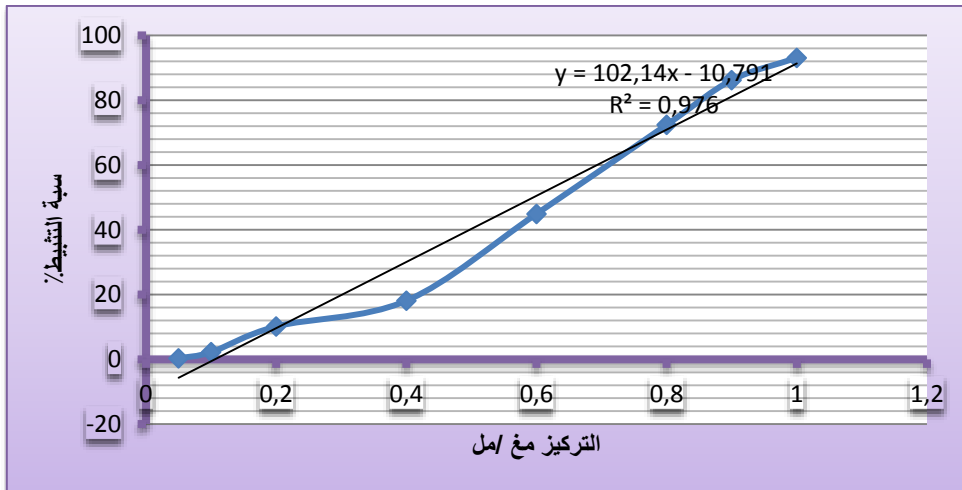
Erodium guttatum

$$y=59.42X + 20.01$$

$$IC50 = (50-20.01)/59.42=0$$

$$IC50 = 0.50 \text{ mg/ml}$$

• مستخلص الاسيتات



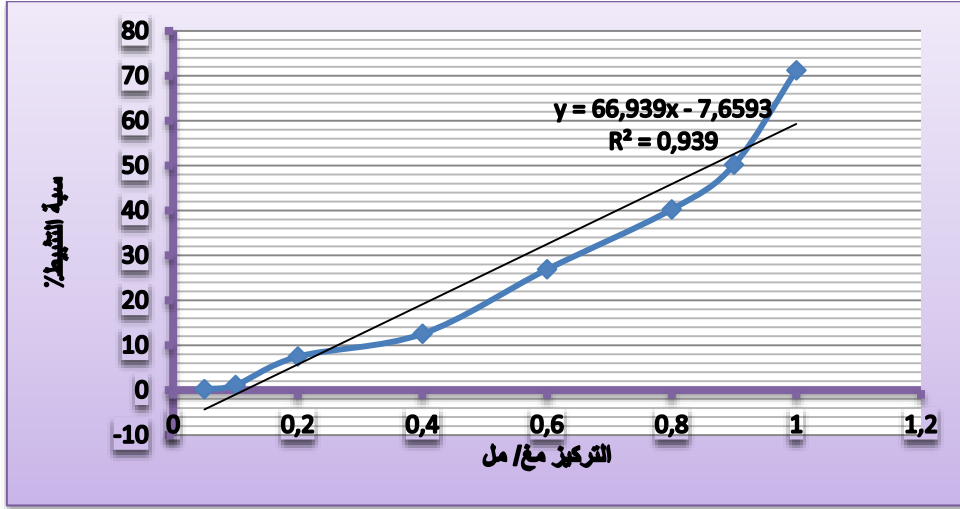
الشكل (16) : منحنى اختبار DPPH لمستخلص الاسيتات لنبته *Erodium guttatum*

$$y = 102.1X - 10.79$$

$$IC_{50} = (50 + 10.79) / 102.1 = 0.53$$

$$IC_{50} = 0.59 \text{ mg/ml}$$

• مستخلص الكلوروفورم



الشكل (17) : منحنى اختبار DPPH لمستخلص الكلوروفورم لنبته

Erodium guttatum

$$y = 66.93X - 7.659$$

$$IC_{50} = (50 + 7.659) / 66.93 = 0.86$$

$$IC_{50} = 0.86 \text{ mg/ml}$$

تملك مستخلصات النبتة نشاطية مضادة للأكسدة بنسب متفاوتة، حيث أظهرت مستخلصات النبتة فعالية في أسر الجذور الحرة ل DPPH قدرت ب: 93.03% ، 85.85% و 71.21%. مستخلص البيوتانول، الاسيتات و الكلوروفورم على الترتيب و ذلك عند التركيز 2 مغ /مل. من خلال مقارنة قيم IC₅₀(التركيز المثبط 50% من نشاط DPPH) لحمض الاسكوريك الذي يعرف عنه أنه من أكفا مضادات الأكسدة حيث قدرت قيمة IC₅₀ ب 0.35 و للمستخلصات البيوتانول،الاسيتات و الكلوروفورم 0.50، 0.59، 0.86 (مغ /مل) على الترتيب و حيث أن قيمة IC₅₀ كلما كانت أصغر كلما دل على أن العينه المدروسة أقدر على التثبيط.

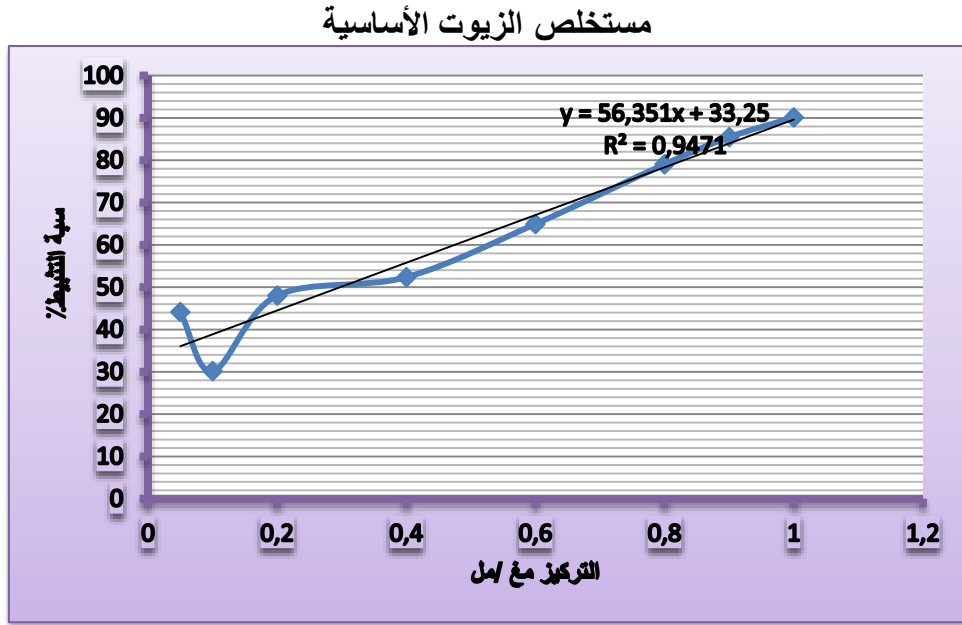
يعرف عن الفلافونويدات كغيرها من البولي فينولات أن لها بنية كيميائية تكسبها خاصية اقتناص الجذور الحرة، ما يبرر قدرتها على الأكسدة. [Shahidi et al., 2015]

أظهرت دراسة في تونس على النوع *Erodium glaucophyllum* [Bakari et al., 2018] نتائج مماثلة لمستخلصات النبتة المختبره بطريقة مغايره للتي اتبعناها لها قدره جد معتبره على الأكسده، في حين أظهرت دراسة في مصر على النوع *Erodium cicutarium* [et al., 2017]

[Al-Snafi] اتبعت طريقتنا نتائج مماثله. جميع هذه العينات غنية بعديدات الفينول، الفلافونويدات و كذا التانينات لذا فهي ذات إمكانيات مضادة للأكسدة واعدة [Yasir et al., 2018].

ولعل ذلك ما يبرر اهتمام الطب الشعبي منذ القديم بهذه النبتة في مختلف مناطق نموها، و ما يحثنا أكثر على توسيع رقعة البحث بيولوجيا و كيميائيا إذ تبقى دراستنا هذه مجرد تسليط للضوء ويبقى السواد الأعظم منها يحتاج إلى الكشف و التبيان.

ثالثا: مناقشة نتائج الفعالية المضادة للاكسده للمستخلصات العضوية لأوراق *cedrus atlantica*



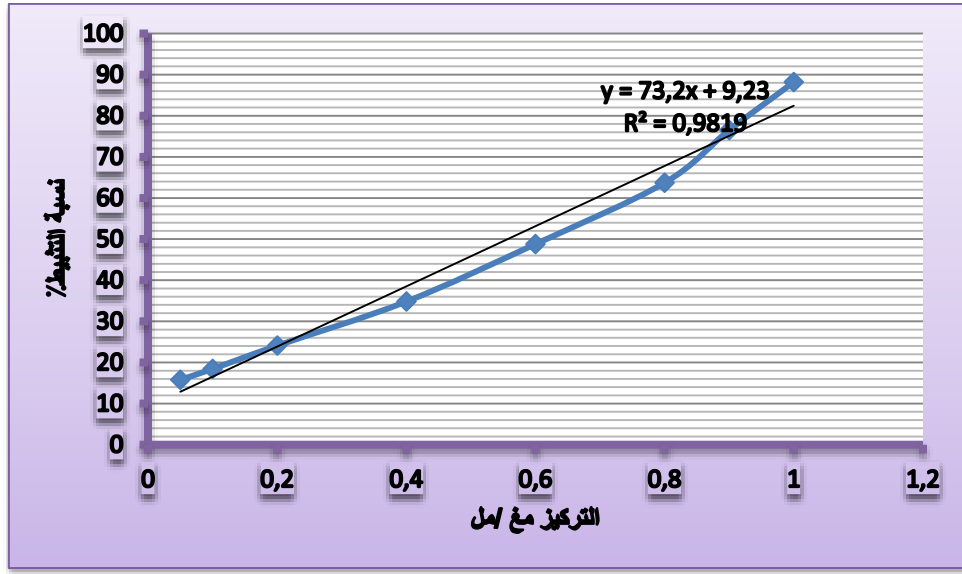
الشكل (18) : منحنى اختبار DPPH لمستخلص الزيوت الأساسية لأوراق *Cedrus atlantica*

$$y = 56.35X + 33.25$$

$$IC_{50} = (50 - 33.25) / 56.35 = 0.29$$

$$IC_{50} = 0.40 \text{ mg/ml}$$

مستخلص البيوتانول

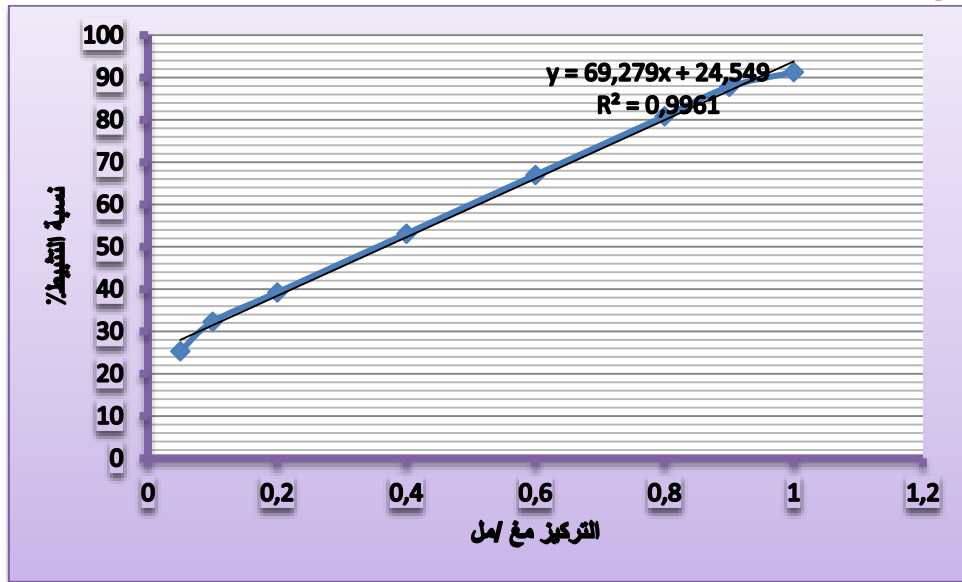
الشكل (19) : منحنى اختبار DPPH لمستخلص البيوتانول لأوراق *Cedrus atlantica*

$$y = 73.2X + 9.23$$

$$IC_{50} = (50 - 9.23) / 73.2 = 0.55$$

$$IC_{50} = 0.55 \text{ mg/ml}$$

● مستخلص الاسيتات

الشكل (20) : منحنى اختبار DPPH لمستخلص الاسيتات لأوراق *Cedrus atlantica*

$$y = 69.27X + 24.54$$

$$IC50 = (50 - 24.54) / 69.27 = 0.36$$

$$IC50 = 0.36 \text{ mg/ml}$$

لمستخلصات أوراق *Cedrus atlantica* نشاطية ضد تأكسدية جيدة للمستخلصات : البيوتانول، الاسيتات و الزيت الاساسي حيث قدرت ب: 88.17%، 91.29 % و 90.03% وذلك عند التركيز 2 مغ/مل.

من خلال مقارنة قيم IC50 مع قيمته عند حمض الاسكوريك التي قدرت ب0.35 و للمستخلصات : البيوتانول الاسيتات و الزيت الاساسي على الترتيب (0.55، 0.36، 0.40 مغ /مل)

كما نلاحظ أن جميع القيم تعكس فعالية ضد تأكسديه مهمة ومع ذلك يبقى حمض الاسكوريك الأفضل. النشاطية ضد تأكسدية يمكن أن تشرح بانتقال ذرة الهيدروجين لمجموعة الهيدروكسيل للمركبات الفينولية بوجود الجذر الحرة DPPH ذرة الهيدروجين تنتقل إلى هذا الأخير مما يجعله مستقرا هذا ما يؤدي إلى تناقص تركيز هذه الجذور الحرة وفي المقابل تناقص الكثافة الضوئية خلال زمن التفاعل إلى أن تنتهي قدرة مضاد الأكسدة المعطي لذرات الهيدروجين .

نخلص إلى أن مختلف مستخلصات النبات لها تأثير واضح على اقتناص الجذور الحرة إذ يزداد النشاط القانص بزيادة التركيز .

لا تفاجئنا هذه النتيجة لما يحتوي الزيت من الهيدروكربونات التربينيه لا سيما :

α -humulène, germacrène-D, α -pinène, linalol, β -caryophyllène et β -pinène

معروف عنها قدرتها المضاده للأكسده. [Tepe et al., 2005] [Obame et al., 2008]

أجريت دراسات عدة على مختلف مستخلصات و أصناف الأرز تتوافق مع النتائج المحصل عليها .

[Naimi et al., 2015] [Inaam et al., 2015] [Andreas et al., 2017]

المراجع

- Abollfazl S H, Jafar V, Ali G, Fatemeh Z. 2012. phytochemical screening, antimicrobial and antioxidant activities of *Anabasis aphylla* L. extract. Kragujevac J. Sci. 34: 71-78.
- Al-Snafi A E. 2017. Therapeutical Potential Of *Erodium Cicutarium*. Indo American Journal of Pharmaceutical Sciences. 4(2): 407-413.
- Amzad H M, Mizanur R SM . 2015. Isolation and characterization of flavonoids from the leaves of medicinal plant *Orthosiphon stamineus*. Arabian Journal of Chemistry.8: 218- 221.
- Ana M D, Marina D S, Mihailo S , Slavica M G, Ksenija S M , Petar D M. 2014. Chemical composition, antifungal and an antioxidant activity of *Pelargonium graveolens* essential oil. Journal of Applied Pharmaceutical Science. 4: 001-005.
- Andreas D, Konstantinos N, Helen S. 2017. The Occurrence of Flavonoids and Related Compounds in *Cedrus brevifolia* A. Henry ex Elwes & A. Henry Needles. Inhibitory Potencies on Lipoxygenase. Linoleic Acid Lipid Peroxidation and Antioxidant Activity. Plants. 7(1).
- Barbosa E C, Campos R. 2007. In vivo anti-giardial activity of three flavonoids isolated of some medicinal plants used in Mexican traditional medicine for the treatment of diarrhea. J Ethnopharmacol. 109(3): 552-4.
- Barrero A F, Quilez del Moral J F, Marp Herrador M, Arteaga J F, Akssira M, Benharref A, Dakir M. 2005. Abietane diterpenes from the cones of *Cedrus atlantica*. Phytochemistry. 66 (1): 105-11.
- Baumann J, Wurn G, Bruchlausen FV. 1979. Prostaglandin synthesise inhibiting O² radical scavenging properties of some flavonoids and related phenolic compounds. Naunyn-Schmiedeberg's. Archives of Pharmacology. 27: 308.
- Benouakilil F, Hamaidi C F, Hamaidi M S, Saidi F. 2017. Chemical composition and antimicrobial properties of Algerian *Cedrus atlantica*. Essentiel Oils. AgroBiologia. 7(1): 355-362.
- Boudarene L, Meklati BY. 2004. Composition of the seed oils from Algerian *Cedrus atlantica* Manettin. J. Essent. Oil Res. 16: 61-63.

- Boukhris M, Hadrich F, Chtourou H, Dhouib A, Bouaziz M, Sayadi S. 2015. Chemical composition, biological activities and DNA damage protective effect of *Pelargonium graveolens* L'Hér. essential oils at different phenological stages. *Industrial Crops and Products*. 74: 600-606.
- Bruneton J. 2009. *Pharmacognosie - Phytochimie, plantes médicinales*.
- Chaudhary A K, Ahmad S, Mazumder A. 2012. Study of antibacterial and antifungal activity of traditional *Cedrus deodara* and *Pinus roxburghii* Sarg. *Tang [Humanitas Medicine]*. 2:1-37.
- Cushnie T P. 2005. Antimicrobial activity of flavonoids. *Int. J Antimicrob Agents*. 26: 343-356.
- Derwiche E, Benziane Z, Boukir A. 2010. Chemical Composition and In Vitro Antibacterial Activity of the essential Oil of *Cedrus atlantica*. *International Journal of agriculture & Biologie*. 12 (3):381-385
- Dieter T, Diwei W, Mohamed A F, Giselle D A B, Susanne R h, Michael N. 2012. Diversity of phenolic profiles in the fruit skin of *Prunus domestica* plums and related species. *J. Agric. Food Chem*. 60:12011-12019.
- Devmurari V P. 2010. Antibacterial evaluation of ethanolic extract of *Cedrus deodara* wood. *Scholars Research Library*. 2:179-183.
- Digrak M I, Hakki Alma M. 1999. Antimicrobial activities of several parts of *Pinus brutia*, *Juniperus oxycedrus*, *Abies cilicia*, *Cedrus libani* and *Pinus nigra*. *Phytother Res*. 13: 584-587.
- Fadoua N, Mounyr B, Abdelmalek E M. 2015. Antioxidant and free radical-scavenging properties of seeds flavonoids extract of *Cedrus atlantica* Manetti, *Linum usitatissimum* L. and *Ocimum basilicum* L. species. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*. 5(8): 95-99.
- Fidah A, Salhi N, Rahouti M, Kabouchi B, Ziani M, Aberchane M, Famiri A. 2016. Natural durability of *Cedrus atlantica* wood related to the bioactivity of its essential oil against wood decaying fungi. *Maderas-Cienc Tecnol*. 18(4): 567-576.

- Ghanem S A. 2014. antimicrobial potentiel of lebanese cedar extract against humain pathogens and food spoilage microorganisms. *European Journal of Botany, Plant Science and Phytology*. 1 (1): 13-26.
- Hamza F. 2016. "Antioxidant properties of four Algerian medicinal and aromatic plants *Juniperus oxycedrus L. Juniperus phoenicea L. Marrubium vulgare L.* and *Cedrus atlantica (Manetti ex Endl)*". *Der Pharmacia Lettre*. 8 (3):72-79
- Hammer K A, Carson C F, Riley T V. 1999. Antimicrobial activity of essential oils and other plant extracts. *J. Appl. Microbiol.* 86: 985-990.
- Elaraki H F, Fkih T S, Tantaoui E. 1993. Antimicrobial activity of twenty one Eucalyptus essential oils. *Fitoterapia*. 1: 71.
- Fadoua N, Dalila B, Mounyr B, Abdelmalek E M. 2015. Antioxidant and free radical-scavenging properties of seeds flavonoids extract of *Cedrus atlantica Manetti*, *Linum usitatissimum L.* and *Ocimum basilicum L.* species. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*. 3: 095-099.
- Inaam E M, Sara H, Saadia L, Essahli M, Abdeslam L. 2015. Study of Antioxidant Activity of Essential Oils Extracted from Moroccan Medicinal and Aromatic Plants. *European Journal of Medicinal Plants*. 10(2): 1-12.
- Laila B, Najat H, Najib G. 2002. Flavonoid d' *Ajuga iva (L.) Schreb (labiée)*. *Actes Inst. Agron. Vet. (Maroc)*. 22 (1) : 25-30.
- Lalli A, Van Vuuren A, Viljoen A M. 2008. In vitro biological activities of South African *Pelargonium (Geraniaceae)* species. *South African Journal of Botany*. 74: 153–157.
- Mann C M. 2000. "The outer membrane of *Pseudomonas aeruginosa* NCTC 6749 contributes to the essential oil of *Melaleuca alternifolia* (tea tree oil). *Lett. Appl. Microbiol.* 30: 294-297
- Markham K R, Geiger H. 1994. ¹H NMR spectroscopy of flavonoids and their glycosides in hexadeutero dimethylsulfoxide. In *The flavonoids Advance in Research since 1993* In: J.B.Harborne ;(Ed); Chapman and Hall; London.
- Mativandlela L N, Meyer JN. 2006. Antibacterial, antifungal and antitubercular

- activity of (the roots of) *Pelargonium reniforme* (CURT) and *Pelargonium sidoides* (DC) (Geraniaceae) root extracts. South African Journal of Botany. 72:232–237.
- Naik G H, Priyadarzini KI, Satav J G, Banavalikar M M, Sohoni P P, Biyani M K, Mohan H. 2003. Comparative antioxidant activity of individual herbal components used in ayurvedic medicine. Phytochemistry. 63: 97-104.
- Obame L C, Edou P, Bassolé I H N, Koudou J, Agnani H, Eba F, Traoré A S. 2008. Chemical composition, antioxidant and antimicrobial properties of the essential oil of *Dacryodes edulis* (G. Don) H. J. Lam from Gabon. African Journal of Microbiology Research. 2:148-152.
- Oduor M, Aduol Kamau John. 2014. evaluation of antibacterial effects and phytochemical screening of the aqueous and methanolic extracts of *Hibiscus diversifolius*. Journal of Microbiology and Antimicrobials. 6 : 88-93.
- Plattier M, Teisseire P. 1974. Essential oil of the Atlas cedar. Recherches. 19: 131–144.
- Pandey S, Devmurari V, Goyani M, Vaghani S, Jaganathan K . 2009. Formulation and Evaluation of *Cedrus Deodara* Loud Extract. International Journal of ChemTech Research. 1: 1145-1152.
- Russel A D. 2001. Principal of antimicrobial activity and resistance. In: SS. Block(ed) disinfection, sterilization and preservation, 5th edn. 31-55. Lipincott Williams&Wilkins, Philadelphia.
- Sana B, Hafedh H, Amal D, Hedi M, José Maria R-G, Néji G, Adel K. 2018. Phytochemical, antioxidant and antimicrobial potentials and LC-MS analysis of hydroalcoholic extracts of leaves and flowers of *Erodium glaucophyllum* collected from Tunisian Sahara. Food Science and Technology. 38(2): 310-317.
- Sathyadevi M, Subramanian S. 2015. Extraction, isolation and characterization of bioactive flavonoids from the fruits of *Physalis peruviana linn* extract. Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research. 8 (1):152-157.
- Shahidi F. 2015. Phenolics and polyphenolics in foods, beverages and spices: Antioxidant activity and health effects – a review. Journal of Functional Foods. 18: 820-897.

Silverstein R M, Webster FX , Kiemle D J. Bryce D L . 2014. spectrometric Identification of organic compounds. ed.8, De Boeck Université.

Sourab H. 2014 Preliminary phytochemical, pharmacognostical and physico-evaluation of *Cedrus deodara* heartwood. 3 (1): 91-95

Tepe B, Sokmen M, Sokmen A, Daferera D, Polissiou M. 2005. Antimicrobial and antioxidative activity of the essential oil and various extracts of *Cyclotrichium organifolium* (Labill.) Manden. & Scheng. Journal of Food Engineering. 69: 335–342.

Ticli B. 1997. L'herbier de santé. 1^oédition, Paris, édition VECCHI SAO, 01: 206

Teisseire P, Plattier M. 1974. New bicyclic sesquiterpenoid ketone isolated from the essential oil of the Atlas cedar. Recherches. 19: 167–172.

Verdrager J. 1978. Les médicaments qui nous viennent des plantes.

William E S, Peter T B, William R S, Simon A L, Victor J T . 2016. Antibody-based biologics and their promise to combat *Staphylococcus aureus* infections Trends in pharmacological sciences. 37(3) : 231-241.

Wong C C, Cheng K W, Chen F. 2008. Antioxidant properties in vitro and total phenolic contents in methanol extracts from medicinal plants. Food Science and Technology. 41(3): 385-390.

Yasir M, Sultana B, Amicucci M. 2016. Biological activities of phenolic compounds extracted from Amaranthaceae plants and their LC/ESI-MS/MS profiling. Journal of Functional Foods and Foods.. 26: 645-656. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jff.2016.08.029>.

الخاتمة

إن الغاية الرئيسية من هذا البحث هي التعرف على نواتج الأيض الثانوي و اختبار الفعالية البيولوجية لنبات *Erodium guttatum* و أوراق شجرة *Cedrus atlantica* الإبرية.

خلال إنجازنا لهذا البحث قمنا بدراسة بيبلوغرافية عن الفلافونيدات من تعريف ، اصطناع حيوي و فعالية بيولوجية كما قمنا بدراسة بيبلوغرافية عن الطرق المستخدمة في فصل و تنقية هذه المركبات و الطرق الفيزيو كيميائية لتحديد بنيتها. و كذا الزيوت الأساسية.

اتبعنا في عملية فصل الفلافونيدات جملة من الخطوات ابتداء من الاستخلاص يليه فصل أولي بواسطة كروماتوغرافيا العمود بعدها القيام بعملية الفصل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة.

قمنا بفصل الزيوت الطيارة عن طريق التقطير بالماء بالاستعانة بجهاز Cleavenger من أجل التحديد البنوي للمركبات استخدمنا مطيافية الأشعة فوق البنفسجية ومطيافية الرنين النووي. المغناطيسي و قد تم فصل خمس مركبات فلافونيدية من نبات *Erodium guttatum* هي :

Lutéoline

Eupatorine

Kaempferol

Quercetine

Myricétine-3-O-β – glucoside

وهي مركبات جديدة بالنسبة للنوع ، ومعروفه بالنسبة للجنس.

و ثلاثة مركبات فلافونيدية من أوراق شجرة *Cedrus atlantica* هي :

Apigénine

Quercetin 4'-methyl ether 7-O-β-D-Glucoside

3-O-rhamnoglucosyl isorhamnétine

أما تحليل الزيت بالاعتماد على تقنية (GC/MS) نتج عنه خمس و عشرون مركباً أكثرها وفرة :

α-pinene (8,65%)

himachalene (8.41%)

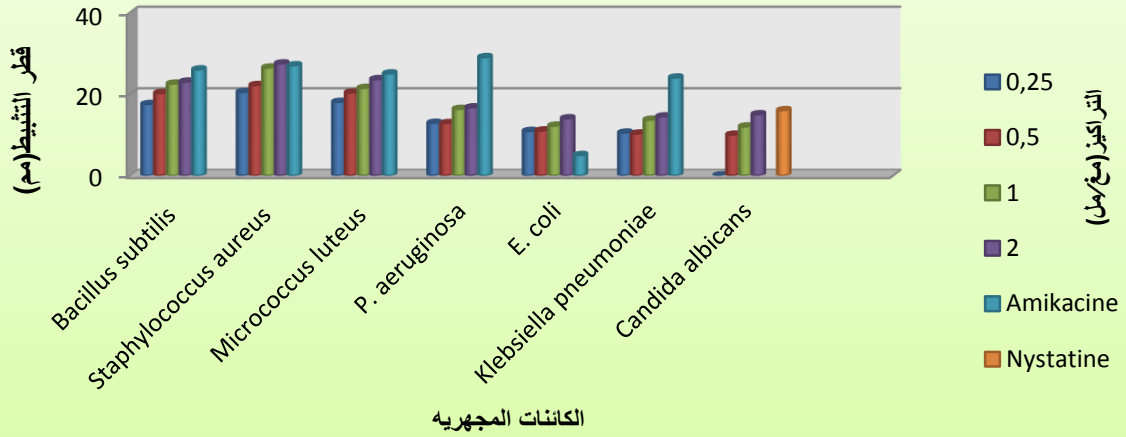
β-himachalene (7,89%)

σ-himachalene (6,26%)

أعطى اختبار الفعل المضادة للميكروبات باستخدام طريقة الانتشار لمستخلصات كلتا النباتين نتائج مرضية حيث اظهرت بكتيريا الغرام السالب فعالية ادنى منها عند الغرام الموجب. تمتلك مستخلصات النباتين نشاطية مضادة للأوكسدة بنسب متفاوتة في أسر الجذور الحرة.

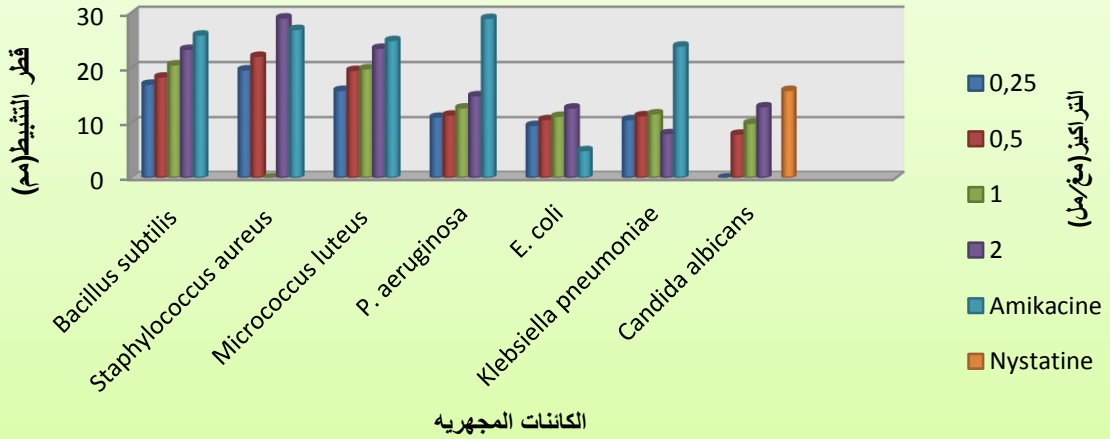
الملحق

الفعالية ضد ميكروبية لمستخلص البيوتانول لنبته
Erodium guttatum



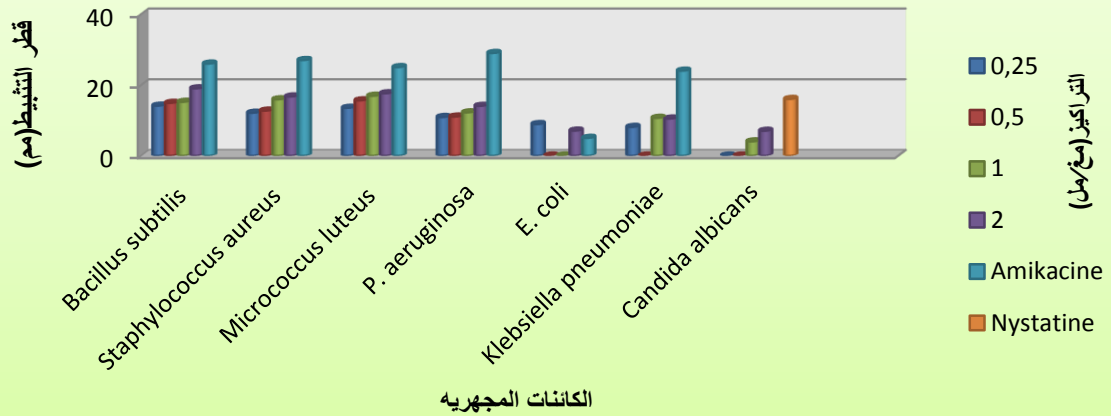
نتائج الفعالية ضد ميكروبية لمستخلص البيوتانول للنبته
Erodium guttatum

الفعالية ضد ميكروبية لمستخلص الاسيتات لنبته
Erodium guttatum



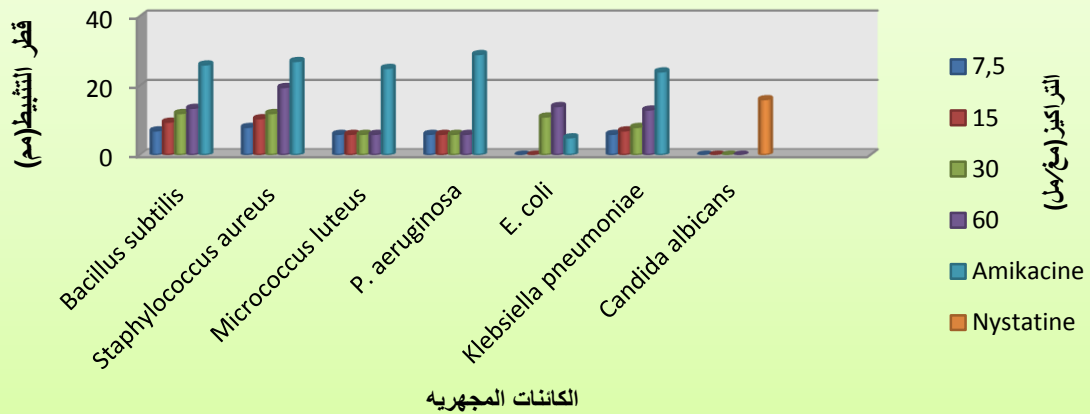
نتائج الفعالية ضد ميكروبية لمستخلص الاسيتات للنبته
Erodium guttatum

الفعالية ضد ميكروبية لمستخلص الكلوروفورم لنبته *Erodium guttatum*



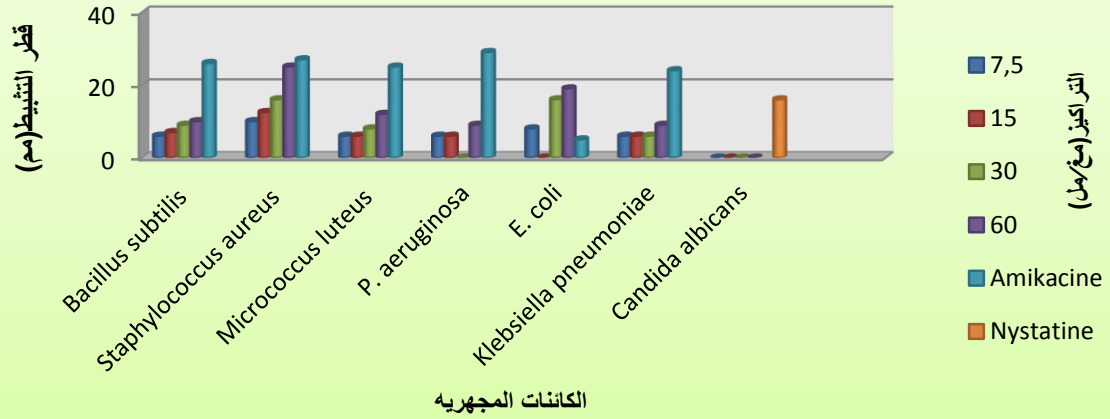
نتائج الفعالية ضد ميكروبية لمستخلص الكلوروفورم للنبته *Erodium guttatum*

الفعالية ضد ميكروبية لمستخلص البيوتانول لأوراق *Cedrus atlantica*



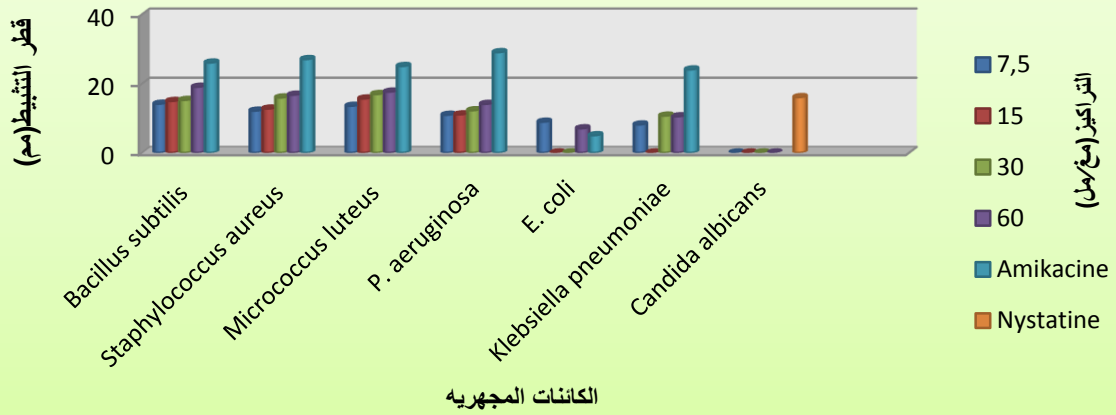
نتائج الفعالية ضد ميكروبية لمستخلص البيوتانول لأوراق *Cedrus atlantica*

الفعالية ضد ميكروبية لمستخلص الاسيتات لاوراق *Cedrus atlantica*



نتائج الفعالية ضد ميكروبية لمستخلص الاسيتات لأوراق *Cedrus atlantica*

الفعالية ضد ميكروبية للزيوت الاساسيه لاوراق *Cedrus atlantica*



نتائج الفعالية ضد ميكروبية للزيوت الأساسية لأوراق *Cedrus atlantica*

المخلص:

إن هدفنا الرئيسي من هذا البحث هو الفصل و التعرف على نواتج الأيض الثانوي الفلافونويدي لطور الأسيئات للنبتين *Erodium* و *Cedrus atlantica* بالإضافة إلى تحليل الزيت الأساسي لأوراق *Cedrus atlantica* و *guttatum* تمكنا من فصل مركبات فلافونيدية باستعمال مختلف التقنيات الكروماتوغرافية (كروماتوغرافيا العمود CC كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة CCM) و باستعمال الإماهة الحمضية و مختلف الطرق الفيزيائية من مطيافية الأشعة فوق البنفسجية UV و مطيافية الرنين النووي المغناطيسي RMN 1H تم تحديد بنى المركبات المفصلة.

و قد تم فصل خمس مركبات فلافونيدية من نبات *Erodium guttatum* هي: Quercetine, Lutéoline, Kaempferol و Eupatorine, Myricétine-3-O-β – glucoside و ثلاثة من أوراق شجرة *Cedrus atlantica* هي: Apigénine, 3-O-rhamnoglucosyl isorhamnétine, Quercetin 4'-methyl ether 7-O-β-D-Glucoside

في حين تم تحليل و تعين تركيب الزيت المستخلص لأوراق *Cedrus atlantica* بالاعتماد على تقنية (GC/MS) الذي نتج عنها خمس و عشرون مركباً أكثرها وفرة: himachalene (8.41%) α -pinene (8,65%) σ - β -himachalene (7,89%) , β -himachalene (6,26%).

أظهر مستخلصي كلا النباتين فعالية مضادة للميكروبات فعالية مضادة للأكسدة مرضيه.

الكلمات المفتاحية: فعالية مضادة للأكسدة و فعالية مضادة للبكتيريا، الزيت الأساسي، CC، CCM، UV، RMN 1H، GC/MS.

Résumé

- L'objectif principal de ce travail est d'identifier les métabolites secondaires flavonoidique des deux plantes *Erodium guttatum* et *Cedrus atlantica*, ainsi l'analyse de l'huile essentielle du *Cedrus atlantica*.
- L'utilisation des différentes méthodes de séparation chromatographiques (colonne, papier, couche mince) a permis d'isoler des composés flavoniques, et grâce à l'hydrolyse acide et aux méthodes spectroscopiques usuelles (UV et RMN 1H), les structures de ces flavonoides ont été établies.
- L'investigation chimique a conduit à l'isolement de :
cinq composés de la plante *Erodium guttatum*: Lutéoline, Quercetine, Kaempferole, Eupatorine et Myricétine-3-O-β – glucoside
Trois composés du feuille de *Cedrus atlantica*: Apigénine, 3-O-rhamnoglucosyl isorhamnétine, Quercetin 4'-methyl ether 7-O-β-D-Glucoside
- l'analyse de l'huiles essentielle par la technique physique (GC / MS) nous a fourni vingt cinq produits, parmi les plus abondants on décèle : α -pinene (8,65%), himachalene (8.41%), β -himachalene (7,89%) et σ -himachalene (6,26%).
- Les extraits des deux plantes ont montrés une activité antimicrobienne et antioxydante satisfaisantes.

Mots clés:

activité antimicrobienne, activité antioxydante, l'huile essentielle, CC, CCM, UV, RMN 1H, GC/MS

Abstract :

- The principal aim of the present work consisted to identify the secondary metabolites of flavonoids of tow plants : *Erodium guttatum* and *Cedrus atlantica*, also made the analysis of essential oil.
 - The use of the different chromatographic methods (column, paper, thin layer) permitted the isolation of flavonoids, and with using the acid hydrolysis and usual spectroscopic methods (UV, 1H NMR), the structures of this compounds were established.
 - Chemical investigation led to the isolation of:
five compounds of the plant *Erodium guttatum*: Luteolin, Quercetin, Eupatorine, Kaempferol, Myricetin-3-O-β - glucoside
Three compounds in the leaf of *Cedrus atlantica*: Apigenin, 3-O-rhamnoglucosyl isorhamnetine, Quercetin 4'-methyl ether 7-O-β-D-Glucoside.
 - the analysis of essential oil by physical techniques (GC/ MS) resulted twenty five compounds, most abundants compounds are: α -pinene (8,65%), himachalene (8.41%), β -himachalene (7,89%), σ -himachalene (6,26%).
 - the extracts of tow plants showed a satisfactory antimicrobial and antioxydant activity.
- Key words: antibacterial activity, antioxydant activity, essential oil, CC, CCM, UV, 1H NMR, GC/MS