الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة رقم الترتيب :

قسم الكيمياء رقم التسلسل :

التخصص : كيمياء المواد الطبيعية

مذكرة تخرج لنيل شهادة ماستر أكاديمي في الكيمياء .

بعنوان :

استخلاص الفلافونيدات وتثمين الفعالية المضادة للأكسدة والفعالية المضادة للتآكل لمستخلص حمضي لنبات طبي

من إعداد الطالبتين : شبوعات إيمان ، بن الشيخ سلسبيل .

نوقشت يوم : .....

د . زروقي حياة	جامعة ورقلة	رئيسة
د . رحماني زهور	جامعة ورقلة	مناقشة
د . شبوعات ياقوت	جامعة ورقلة	مشرفة
أ . بوقرة أمينة	جامعة ورقلة	مساعدة مشرف

السنة الجامعية : 2018/2017

إهدي ثمرة جهدي إلى اعز ما في الوجود من كانا نورا في ظلامي ، وفرحا في احزاني ، وقدوة في كياني ومبع الحنان والديا أبي وامي الغالين ،أمي التي غمرتني بحبها وحنانها وعطفها وأمنت عليا بدعواتها . وأبي العزيز الذي لم يبخل عليا بشيء وساندني في كل اوقاتي ووقف إلى جانبي حفظه الله. فبفضل الله تعالى ثم جهودهم وصلت لما أنا عليه الآن .

أسال الله أن يمتعهما بالصحة والعافية ، وأن يطيل في أعمارهما في طاعة الله وفعل الخير .

إلى إخوتي الاعزاء الذين اهدوني بروح المثابرة والعمل الجاد ولن انسى فضلهم عليا : هشام وعصام وخالد وإخلاص والكتكوتة الصغيرة رحاب .

وإلى عائلة شنين وبالأخص " هشام شنين " .

وإلى كل افراد عائلتي من أعمامي وأخوالي وكل اقاربي واحبابي .

إلى كل من وفر لي سبل التعليم وأنار لي درب الحياة وساندي ورفع معنوياتي .

إلى كل من تمنى لي النجاح .

إلى كل زملائي وأساتذتي في جميع الاطوار الدراسية

شبوعات ايمان

شكر وعرفان

الحمد لله ذي المن والفضل والاحسان حمدا يليق بجلاله وعظمته. احمدك ربي حمدا كثيرا حتى ترضى واحمدك ربي إذا رضيت واحمدك ربي بعد الرضى . وصل اللهم على خاتم الرسل سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم ، صلاه ترفعها بها أعلى الدرجات وتبلغنا بها أقصى الغايات في الحيات وبعد الممات . ولله الشكر أولا أخيرا ، على حسن توفيقه وكريم عونه ، وعل كل ما وهبنا إياه .

نتوجه بالشكر الجزيل إلى الدكتورة **رحماني زهور** على مناقشة المذكرة .

كما اتوجه بالشكل الجزيل إلى الدكتورة **زروقي حياة** على رئاسة المناقشة .

كم اتقدم بالشكر والعرفان للدكتورة **شبوعات ياقوت** على إشرافها على تأطير هذه المذكرة .

كما اتوجه بالشكر الجزيل للاستاذة **بوقرة أمينة** على كل مساعداتها التي أعانتها بها ، توجيهاتها القيمة جزاها الله كل خير .

أتقدم بالشكر الخالص والخاص إلى زميلاتي **بن راس أمينة وبن قربة ريان وبن حامد صفاء ونايلي ابتسام** على مرافقتهم ومساندتهم لي وتشجيعهم .

كما اتقدم بالشكر لأبي على ما قدمه لي من دعم معنوي .

كما ندين بعظيم الفضل والشكر إلى كل أساتذتنا الكرام الذين ساهموا في تكويننا في كل الاطوار .

ولا يسعنا إلا أن نشكر كل من ساهم في مساعدتنا من قريب او بعيد

فجزاهم الله عنا خير جزاء.

الرمز	معناه
n	هو عدد الإلكترونات المتبادلة أثناء التفاعلات الاكتروكيميائية
T	درجة الحرارة
[OX]	تركيز المؤكسد
[Red]	تركيز المرجع
i	كثافة التيار
E_{th}	كمون الاتزان
	الكمون العكوس لتفاعل الأكسدة والإرجاع
	عمل كهربائي
i_c	كثافة التيار الكاتودي
i_a	كثافة التيار الأنودي
ΔG	طاقة التنشيط الحرة .
E	التغير بين جهد الإتزان
F	ثابت فارداي
E_c	جهد الاتزان الكاتودي
E_a	جهد الاتزان الانودي
E°	الجهد الابتدائي الأساسي للحديد
R	ثابت الغازات المثالية
V	سرعة التفاعل
	التيار الانودي
	التيار الكاتودي
	سرعة التفاعل الكاتودي
V^{ρ}	سرعة التفاعل الانودي
α	معامل الانتقال الأنودي
	معامل الانتقال الكاتودي

	معامل تافال الانودي
β_c	معامل تافال الكاتودي
π	الاستقطابية
Eeq	كمون الاتزان
η	مقدار فوق الجهد
X(ml)	مقدار إضافة المثبط
R %	مردود التثبيط أو الإستخلاص
Ecorr	كمون التآكل
Rp	مقاومة الإستقطابية
	تيار التآكل
CCM	كروماتغرافيا الطبقة الرقيقة
CP	كروماتغرافيا الورقية
A	الامتصاصية
IC50	تركيز المستخلص اللازم لتثبيط 50 % من جذر DPPH
DPPH	(1,1-Diphenyl-2-picryl-Hydrazyl
B.A.W	بيتانول . حمض الخل . ماء مقطر
I %	النسبة المئوية للتثبيط
λ	الطول الموجي
Uv-vis	الأشعة الفوق البنفسجية – المرئية
vc	حمض الأسكوربيك
Cm	وحدة السنتمتر
g	وحدة الغرام

- مقدمة عامة 01

الجانب النظري

الفصل الاول

أولا : عموميات حول الفلافونيدات

I - مدخل 03

I -1-1 °/- مفهوم الفلافونيدات 03

I -1-2 °/- توزيعها وتواجدها في النباتات والمملكة النباتية 03

I -1-3 °/- دورها في النباتات 04

كيمياء الفلاونيدات.

I -1-4 °/- بنية الفلافونيدات 04

I -1-5°/- البناء الحيوي للفلاونيدات 05

I - 1-6-°/- علاقة الهيكل الفلافونيدي بالفعالية البيولوجية 08

I -1-6-1°/- علاقة الهيكل الفلافونيدي بالفعالية المرتبطة بالإنزيمات 08

I -1-6-2°/- العلاقة البنيوية مع الفعالية المضادة للأكسدة. 08

I -1-6-3°/- العلاقة البنيوية ممع الفعالية المضادة للبكتيريا 09

I -1-6-4°/- العلاقة البنيوية مع الفعالية المضادة للفطريات 09

I -1-6-5°/- العلاقة البنيوية مع الفعالية المضادة للفيروسات 10

ثانيا : الدراسة الكيميائية للفلافونيدات

I -2-1°/-. خواص الفلافونيدات 10

I -2- 1-1°/-. ذوبانية واستخلاص الفلافونيدات 11

I -2-2°/- الكشف عن الفلافونيدات 11

تحليل وفصل وتنقية الفلافونيدات

I -2-3°/- التحليل والفصل بالطرق الكروماتغرافية 11

I -2-3-1°/- كروماتغرافيا العمود CC. 12

I -2-3-2°/- كروماتغرافيا الطبقة الرقيقة CCM. 12

I -2-3-3°/- كروماتغرافيا الورق CP 13

I -2-3-4°/- كروماتغرافيا السائلة عالية الاداء HPLC.....14

ثالثا : الدراسة البنيوية للفلافونيدات .

التعين البنيوي

I -3-1°/- الخواص الكروماتغرافية 14

I -3-1-1°/- اللون الإستشعاعي 14

I – 3-1-2°/- ثابت الإنحباس (الإحتجاز) 15

التحليل بالطرق الطيفية .

I -3 -2-1°/- مطيافية الأشعة فوق البنفسجية UV 16

I -3 -2-2°/- مطيافية الرنين النووي المغناطيسي RMN-H 19

I– 3-2-3°/- مطيافية الرنين النووي المغناطيسي للكربون 13 20

I -3-2-4°/- تقنيات الرنين النووي المغناطيسي ثنائية البعد 20

I -3 -2-5°/- مطيافية الكتلة . ... 20 .

I- 3 -2-6°/- الإماهة الحمضية 20

الفصل الثاني

أولا : عموميات حول التآكل .

II – 1°/- مدخل 21

II -1-1°/- مفهوم التآكل 21

II -1-2 °/- أنواع التآكل ....22.

II –1-2-1°/- التآكل حسب الشكل 22

II -1-2– 2°/- التآكل حسب التفاعل 24

II -1-3°/- العوامل المؤثرة على التآكل 25

II -1-4°/ الخسائر الناتجة عن التآكل 26

ثانيا : الدراسة الترموديناميكية .

I -2-1°/- شروط حدوث التآكل 26

II -2-2°/- التوازن الالكتروكيميائي 26

II -2-3°/- المراحل المحددة لتفاعل التآكل 27

II -2-4°/-معادلة (علاقة) نرنست NERNEST.... 27

II -2-5°/- منحنى بوربي Diagramme de Pourbaix 27

II -2-6°/- تعريف الإستقطابية 28

II -2-7°/- منحنى الإستقطابية 29

II – 2-8°/- سرعة التآكل 30

II –2-9°/- حساب سرعة التآكل 30

ثالثا : طرق الحماية من التآكل .

II -3-1°/- أساليب الحماية 32

II -3-2°/- الحماية باستعمال المثبطات 34

II -3-3°/- ايزوتارم الإمتزاز 36

II -3-4°/- المستخلصات النباتية كمثبطات للتآكل 30

الفصل الثالث

الفعالية المضادة للأكسدة .

III- مدخل 37
III -1-1°/- الجذور الحرة 37
III -1 – 2 °/- أنواع الجذور الحرة 38
III – 1-3 °/- متابعة حركية الجذور الحرة .... 38.
III – 1 -4°/- الجذر الجذر DPPH (1,1-Diphenyl-2-picryl-Hydrazyl) 39
III – 2 °/- تفاعلات الأكسدة الذاتية 40
III – 2-1°/- تفاعلات الأكسدة الذاتية في النظام البيولوجي 40
III – 3 -1 °/- مضادات الأكسدة 40
III -3 – 2°/- تصنيف مضادات الأكسدة ... 41
III -3 -2 -1 °/- حسب آليات تفاعلات مضادات الأكسدة 41
III - 3 -2 -2 °/- حسب مصدرها 41
III – 4 °/- الأثار الضارة للمواد المضادة للأكسدة 42

الفصل الرابع

نبتة اللبينة *Euphorbia guyoniana*:

IV-1°/- العائلة Euphorbiaceae..... 43
IV-2°/- وصف نبات *Euphorbia guyoniana*..... 43
IV-3°/- تصنيف النبتة *Euphorbia guyoniana* 44
IV-4°/- الطب التقليدي للعائلة Euphorbiaceae 45

الفصل الخامس

العمل التطبيقي

V -1°/- تحضير المادة النباتية 46
V – 1-1°/- جمع وقطف النبات 46
V – 1-2°/- تجفيف النبتة 46
V – 2°/- الاختبارات الأولية 46
V – 3°/- عملية الاستخلاص 49
V – 4°/- الدراسة التحليلية النوعية للمستخلصات 51
V – 4-1°/- كروماتغرافيا الطبقة الرقيقة CCM 52
V – 4-2°/- كروماتغرافيا الورق CP 54
V – 5°/- التقدير الكمي للفينولات الكلية 56
V – 6°/- التقدير الكمي للفلافونيدات الكلية 57
V – 7°/- التقدير الكمي للتينات المتراكمة 59

V – 8°/- دراسة الفعالية المضادة للاكسدة 60
V – 8-1°/- تقدير النشاط أسر الجدور الحرة (اختبار DPPH) 60
الفصل السادس
دراسة الفعالية التثبيطية (التآكل)
VI- مدخل 64
VI- 1 °/- وصف جهاز Potentiostat-Galvanostat من نوع PGZ301 64
VI-2°/- مكونات جهاز Potentiostat-Galvanostat من نوع PGZ301..... 64
VI-– 2-2 °/- الإلكترودات المستعملة 64
VI - 3°/- طريقة العمل 65
VI- – 4°- النتائج المتحصل عليها 66
VI- 5 °/- مناقشة وتفسير النتائج . ...69.
VI – 6°/- تحديد نوع المثبط 70

مقدمـــــة
عامـــــة

مقدمة :

منذ وجود الانسان على سطح الأرض عرف أسلوب العلاج بالنباتات والأعشاب الطبية والطبيعية بالفطرة والتجارب الذاتية ، فكانت كل الادوية تستخرج من النباتات لأنها اعتبرت المصدر الوحيد لعلاج الامراض في ذلك الوقت . [1][2][3].

إن النباتات والأعشاب الطبية باختلافها على النباتات الأخرى تحوي مواد لها تأثير طبي فعال ،وإن لم يعبر الشكل الظاهري للنبات على وجودها فيه أو غيابها منه ؛فقد أثبت الدراسات الكيميائية لغالبية هذه النباتات انها غنية بهذه المواد الفعالة التي تتمثل في المركبات الفينولية (les composés phénoliques)فهي تشكل حيزا كبيرا من حقل المنتجات الطبيعية رغم كثرة عددها وتباين هياكلها ، واهم المركبات الفينولية التي تحتويها النباتات الطبية هي الفلافونيدات les Flavonoides والتي تختلف نسبة تواجدها في النباتات كل على حدى ،فيمكن استخلاصها وتنقيتها بطرق الفصل الكروماتغرافية المختلفة والتي تطبق لفصل المواد الكيميائية وتحليلها كميا ونوعيا سواء كانت هذه المركبات الفعالة في الأوراق ،السيقان ،الجذور أو البراعم.[4][5][6][7][8][9].

ولقد استغلت المركبات الفينولية في السنوات الاخيرة في الجانب العلاجي نظرا لتعدد خواصها ، ولعل أهم فعالية تميزت بها هذه المركبات ولفت انتباه الباحثين هي الفعالية المضادة للأكسدة .

ومن جهة أخرى فقد اهتم الباحثون بدراسة النباتات الطبية في مجالات مختلفة غير الطب ،ففي الكيمياء الصناعية مثلا استعملت المستخلصات النباتية كمثبطات للتآكل المعادن والذي أصبحت تعاني منه جميع دول العالم وخاصة منها المتقدمة [10].

ونظرا لما تملكه بلادنا من نباتات متنوعة ومختلفة وخاصة في المناطق الصحراوية اخترنا للدراسة النبات الصحراوي ***Euphorbia guyaniana*** من العائلة Euphorbiaceae المعروف شعبيا باسم اللبينة ،للمساهمة في الدراسة الفيتو كيميائية وتقدير الفعالية التثبيطية وتقدير الفعالية المضادة للأكسدة لهذا النبات .

قسمنا هذه المذكرة إلى مقدمة عامة وشق نظري ؛ يحتوي على أربعة فصول :

- **الفصل الاول :** قمنا فيه بدراسة عامة حول الفلافونيدات من حيث التعريف ، التصنيف ،الاصطناع الحيوي ،والأهمية البيولوجية ، وكذلك طرق الاستخلاص والفصل والتنقية .
- **الفصل الثاني** : فقد خصصناه للدراسة النظرية حول التآكل .
- **الفصل الثالث** : الفعالية المضادة للأكسدة .
- **الفصل الرابع** :نبتة اللبينة ***Euphorbia guyaniana*** .

أما عن الشق التطبيقي فيحوي على فصلين :

- **الفصل الخامس :** خصصناه للطريقة العملية المتبعة في هذا البحث من اختبارات اولية واستخلاص بعض طرق الكروماتغرافية ، وكذلك التقدير الكمي للفينولات والفلافونيدات ، واختبار الفعالية المضادة للأكسدة ومناقشة النتائج .
- **الفصل السادس** : دراسة الفعالية التثبيطية (التآكل) .
- **وخاتمة عامة** .

الفصل الاول

عموميات

حول

الفلافونيدات

أولا : عموميات على الفلافونيدات :

I – 1-1°/- مفهوم الفلافونيدات :

اهتم الباحثون في السنوات الأخيرة بالمركبات الطبيعية التي تتميز بصفات علاجية واقتصادية مهمة ومن بينها المركبات الفينولية ، حيث استغلت هذه العائلة بصفة واسعة في مجال العلاجي النباتي "phytothérapie وفي بعض الاختصاصات الأخرى نظرا لخواصها العلاجية المتعددة ، ولعل اهم فعالية تميزت بها هذه المركبات ولفتت انتباه الباحثين في الفعالية المضادة للأكسدة [1] .

كان اهتمامنا في هذا العمل على إحدى اقسام المركبات متعددة الفينول ألا وهي الفلافونيدات .

الفلافونيدات هي إحدى نواتج الأيض الثانوية ، ويرجع أصل تسمية الفلافونيد إلى كلمة إغريقية flavus التي تعني اللون الأصفر[2] ، اول مكتشف للمركبات الفلافونيدية هو العالم "زينت جيورجى " تحصل على جائزة نوبل سنة 1936 ومنذ ذلك العام إلى 2005 تم التعرف على حوالي 9000 بنية فلافونيدية [3] .

I -1-2°/- توزيعها وتواجدها في النباتات والمملكة النباتية :

الفلافونيدات هي مركبات طبيعية تحتل قسما بالغا في نواتج الأيض الثانوي في جميع النباتات الراقية ، كما تتواجد في النباتات الدنيا لكن بصيغ بنيوية بسيطة . وهي صبغات نباتية (مركبات ملونة) تتواجد بصورة اكبر في الأجزاء الهوائية للنبتة خاصة الاوراق والأزهار إذ تعطيها خاصية تلوين مميزة (ألوانها زاهية) . [8][2] [4]

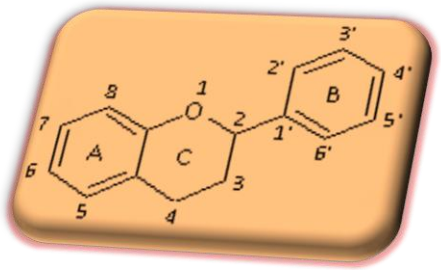
- تتواجد منحلة في الفجوات على شكل إثروزيدات Hétérosides أكثر ذوبانية في الماء وهذا يسمح بتخزينها وتمركزها في الخلية النباتية للزهرة والأوراق والساق والجذور[4] . وقد توجد هذه المركبات على هيئة جليكوزيدات أي يحتوي بنائها على وحدات سكرية ، التي قد تكون على هيئة سكر احادي او ثنائي ، وقد يدخل في بناء السكر أكثر من وحدتين [5] .
- كما تتواجد في شكل أجليكونات في الانسجة السطحية للأوراق [5] .
- وتتواجد في أوراق بعض النباتات على شكل بلورات في الخلية مثل Cactaceae ونباتات المناطق الجافة[5]
- أما متعددة الميثوكسي فتتواجد في سيتوبلازم الخلية [6][7] .
- كما تتواجد الفلافونيدات في قشور الفواكه الحمضية مثل البرتقال والليمون وكذلك في الخضروات والجوز والبذور بشتى انواعها ، والبقوليات الخضراء ، وفي الشاي والقهوة والكاكاو ..

I – 1-3/°- دورها في النباتات :

- نتيجة للألوان الزاهية التي تعطيها للأزهار فإنها تلعب دورا كبيرا في جذب الحشرات والطيور لتساعد في عملية التلقيح والإخصاب وبالتالي المحافظة على الانواع النباتية . ومن أهم الفلافونيدات المسؤولة عن هذه الخاصية هي الأنثوسيانات والفلافونولات [9] [10] .
- كما لها دور في حماية النباتات من الجراثيم ،و تحمي انسجة الخلية من التلف بسبب أشعة الشمس الخطيرة،
- تقي النباتات من الامراض التي تسببها الفطريات والبكتيريا فتلعب دور مبيدات للحشرات ومضادات حيوية .
- كما تعتبر مواد دفاعية لبعض النباتات إذ تقيها من أخرى متطفلة [11][12] .
- وتشكل معقدات مع هرمونات النمو تسمح بمراقبة تطور نمو النبات .
- تقوم الفلافونيدات بدور منشطات أو مثبطات لبعض التفاعلات الإنزيمية [13] .

كيمياء الفلافونيدات :

I– 1-4 °/- بنية الفلافونيدات :

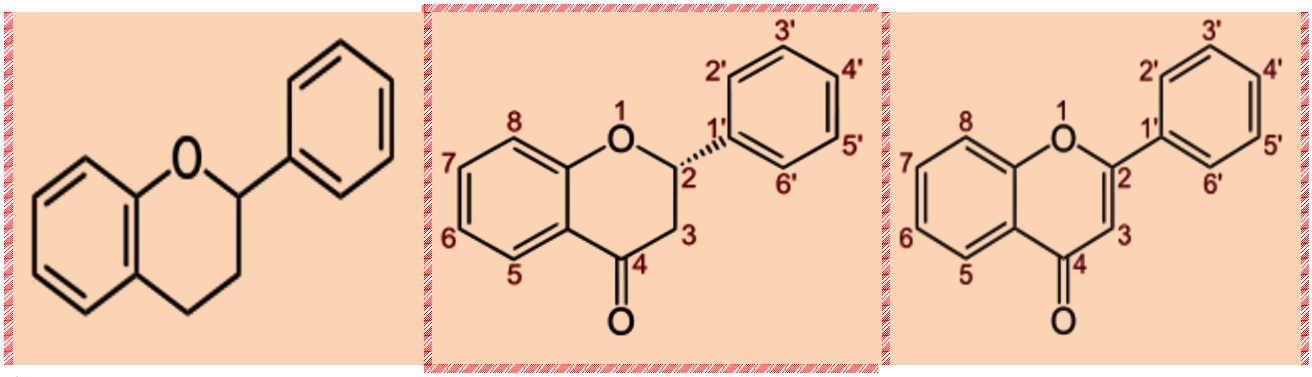


تظهر الفلافونيدات في النباتات ببنى كيميائية مختلفة ، عموما تحتوي على 15 ذرة كربون تتوزع على حلقتين عطريتين A و B مرتبطتين بجسر يشكل سلسلة من 3 ذرات كربون .

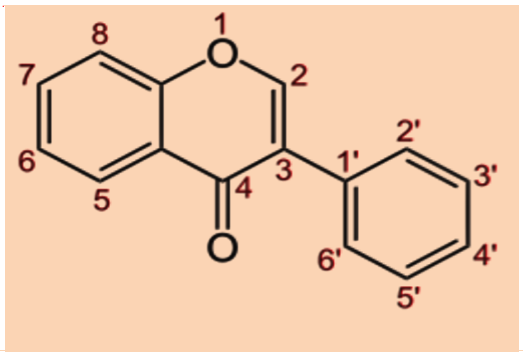
تحلق هذه الأخيرة لتكون الحلقة البيرانية C ، وتعطي الهيكل القاعدي للفلافونيدات التي تنحدر أساسا من الوحدة الأساسية المسماة 2- phénylchromane [14] .

الشكل (I -1) : الهيكل الأساسي للفلافونيدات

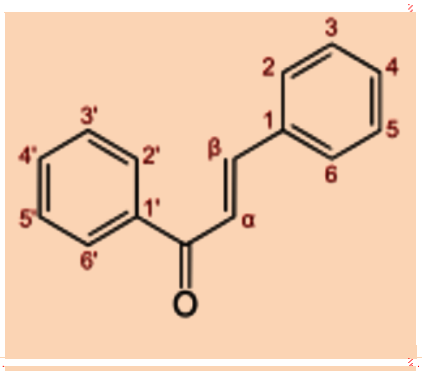
وتبعا لأكسدة الحلقة C غير المتجانسة و كذلك لعدد المستبدلات وموضعها وطبيعتها تتفرع الفلافونيدات إلى عدة أنواع [15][16] :



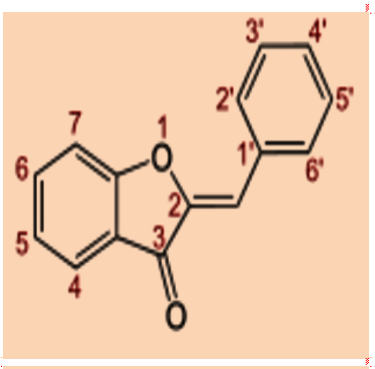
Flavone	Flavanone	Flavane



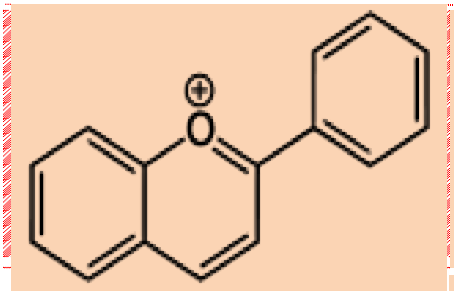
Isoflavone



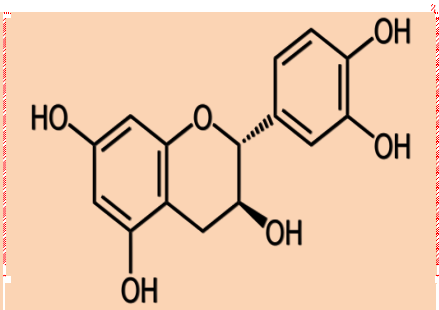
Chalcone



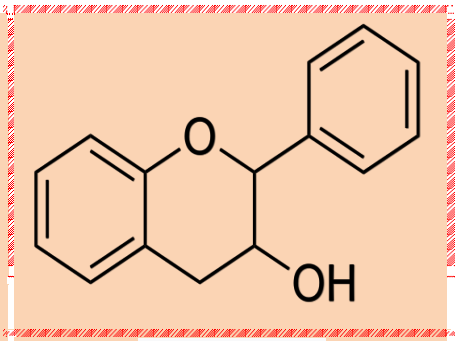
Aurone



Anthocyane



Cathéchine



FLAVAN-3-OL

الشكل (I -2): أهم أنواع الفلافونيدات

تعتبر les flavones و les flavonoles الأكثر انتشارا في النباتات اذ تقدر نسبة وجودها ب 80% من مجموع كل اقسام الفلافونيدات ، وتكون الحلقة A في هذا الصنف مستبدلة بنسبة 90% في الموضعين 5 و7 اما الموقع 6 او 8 و / فاحتمال استبدالهما يكون بدرجة متفاوتة. في حين تكون الحلقة B هي الاخرى مستبدلة بنسبة 80% في الموضع '4، او تكون ثنائية الاستبدال في '3 ,'4 ، او ثلاثية الاستبدال احيانا في '3',4',5 . اما الموقعين '2', 6 فنادرا ما تكونا مستبدلة . هذه المستبدلات قد تكون مجموعات هيدروكسيل أو مثيلية أو acylée او prényles او sulfatés وتسمى عندئذ بالفلافونيدات الاجليكونية .

أما إذا كانت المستبدلات سكر فتسمى بالفلافونيدات الإثيريروزيدية ،إذ من الممكن أن تكون هذه الأخيرة احادية أو ثنائية أو ثلاثية او رباعية و هي حالة نادرا جدا [4].

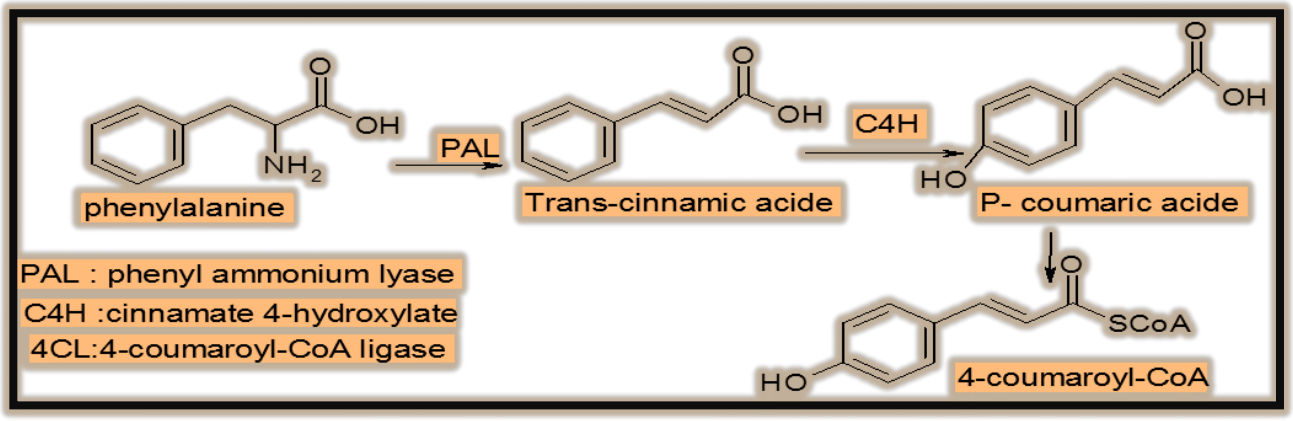
I -1 -5°/- البناء الحيوي للفلافونيدات :

يتم بناء الفلافونيدات على مستوى الخلية النباتية انطلاقا من تشكيل الهيكل الأساسي وفق عملية معقدة تشمل سلسلة من التفاعلات [8].

لاحظ الباحث ROBINSON سنة 1936 أن استبدال النواتين البينزينيتين للمركبات الفلافونيدية مختلف جوهريا فاستنتج أن ليس لهما نفس الأصل الوراثي الحيوي [17].

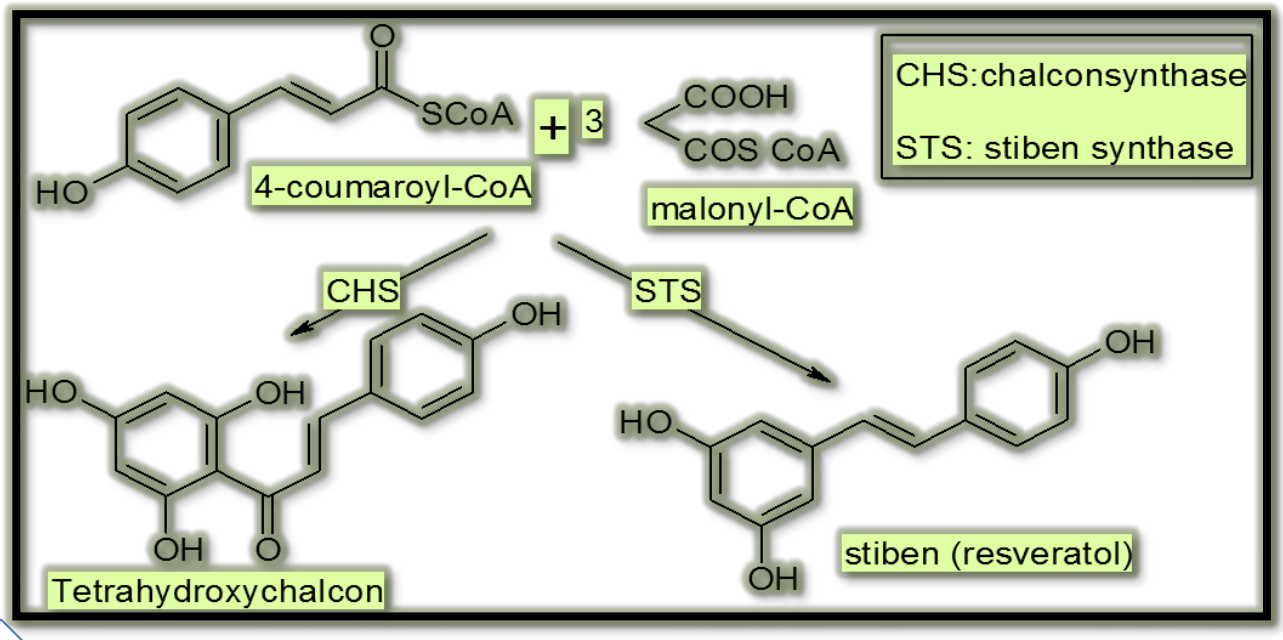
- **1- البناء الحيوي للشالكون :**

عموما الاصطناع الحيوي للفلافونيدات يبدأ ب (phenylpropanoid) الذي يتشكل بإزالة مجموعة الأمين لمركب (phénylalanine) بواسطة إنزيم (PAL) لإنتاج حمض السينامك (trans –acide cinnamique) ثم تثبيت مجموعة الهيدروكسيل على الحلقة الاروماتية بواسطة الإنزيم (C4H) لينتج المركب (acide p-coumarique) الذي يعطي (4-coumaroyl-CoA) بتحفيز إنزيم (4CL) والتفاعلات تتم وفق مراحل في كما هو موضح في الشكل [8]:



المخطط (1-I) : مراحل تشكيل (4-coumaroyl-CoA) انطلاقا من (phénylalanine).

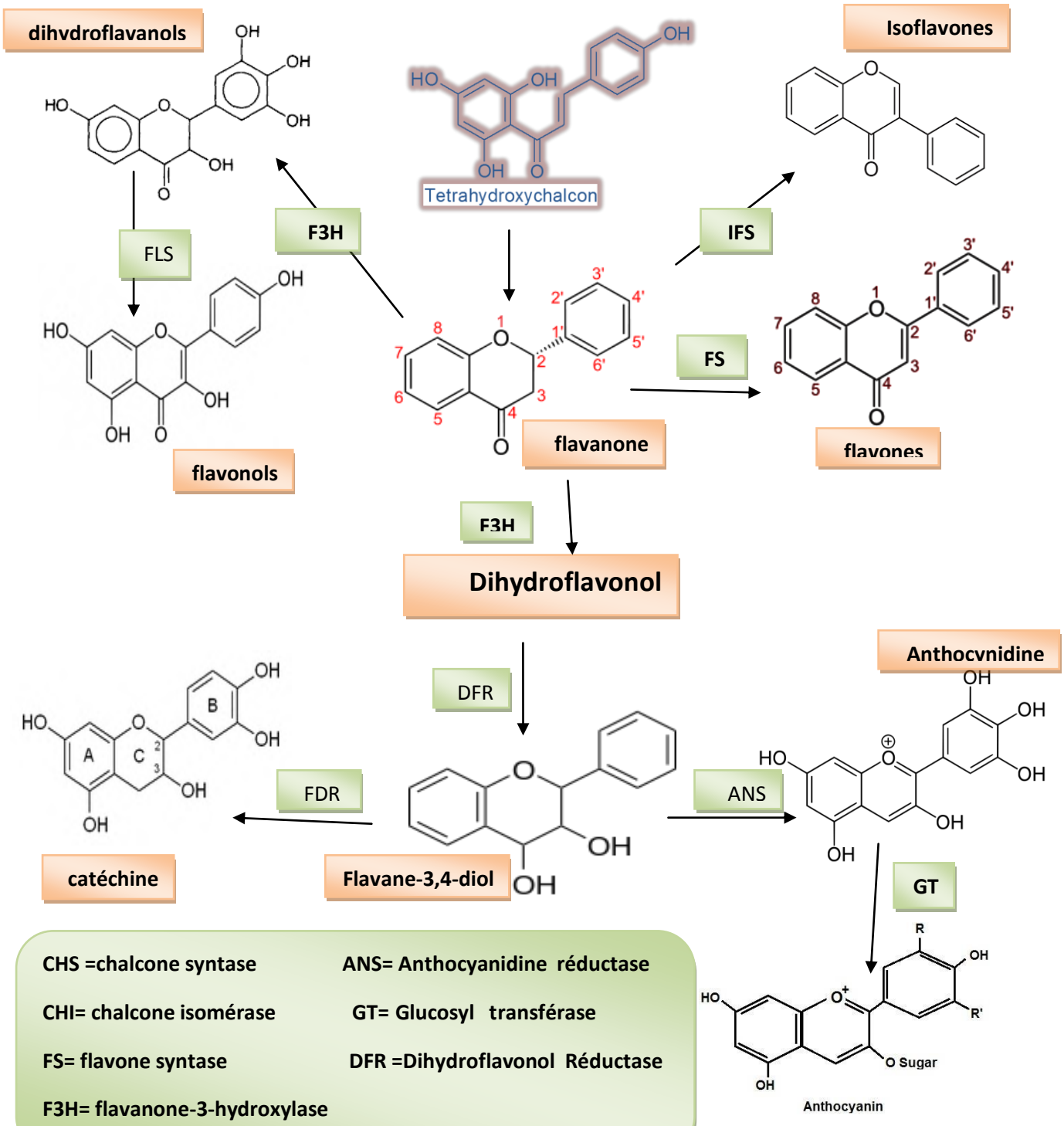
يبدأ اصطناع الفلافونيدات في الخلية بتكاثف (4-coumaroyl-CoA) مع ثلاث وحدات من مالونيل (Malonyl-CoA) بتحفيز كلا من الإنزيمين (CHS) و(STS) لإنتاج الشالكونات والستيلبين [8].



المخطط (I -2) : مراحل تشكل الشالكونات والستيلبين .

البناء الحيوي لمختلف هياكل الفلافونيدات بدءا من الشالكون .

يعتبر تكوين نواة الشالكون نقطة انطلاق باقي الفلافونيدات الأخرى ، وينتج التنوع الفلافونيدي من تسلسل التفاعلات التي تحفزها انزيمات مختلفة مثل الإنزيمات المحفزة للتفاعلات التماكب ،الاكسدة ،الألكلة ،الأسيلة ،وتثبيت السكر .....الخ والشكل (I-4) يوضح مختلف أنماط الفلافونيدات[17] .



CHS =chalcone syntase	ANS= Anthocyanidine réductase
CHI= chalcone isomérase	GT= Glucosyl transférase
FS= flavone syntase	DFR =Dihydroflavonol Réductase
F3H= flavanone-3-hydroxylase	

المخطط (I -3) : العلاقة البيووراثية بين مختلف المركبات الفلافونيدية .

I – 1-6°/- -علاقة الهيكل الفلافونيدى بالفعالية البيولوجية :

I -1-6-1°/- علاقة الهيكل الفلافونيدي بالفعالية المثبطة للإنزيمات :

من اهم الشروط الضرورية للحصول على فعالية مثبطة للإنزيمات بدرجة كبيرة جدا نذكر منها :

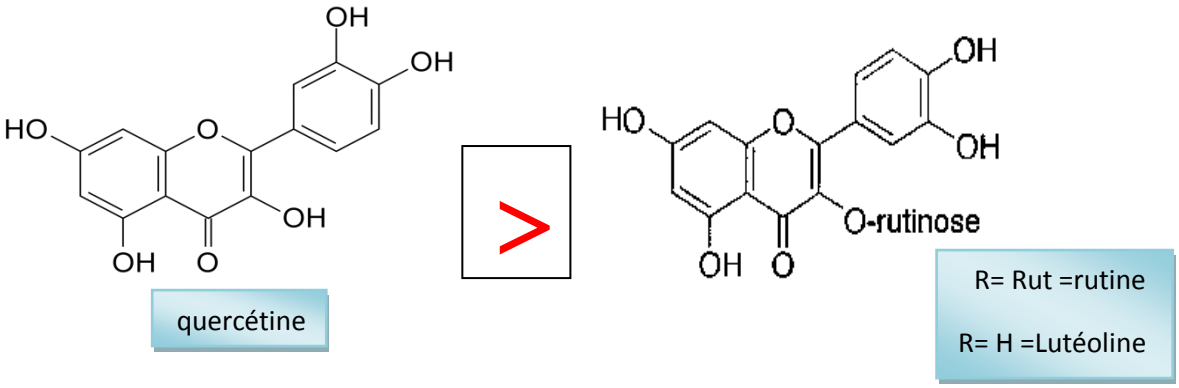
- وجود الرابطة الثنائية بين C-2 و C-3 و مجموعة الكربونيل في الموقع C-4 .
- وجود مجموعة الهيدروكسيل OH حرفي المواقع 3' ,5',4' [18].

I -1-6-2°/- العلاقة البنيوية مع الفعالية المضادة للأكسدة[19][20] :

توصلت الأبحاث والدراسات التي أجريت على عدد كبير من الفلافونيدات من أجل تحديد البنية الأكثر فعالية اتجاه النشاطية المضادة للأكسدة ، باستعمال عدة طرق مختلفة . حيث تم التعرف على المجاميع والمواقع النشطة في الآلية المضادة للأكسدة :

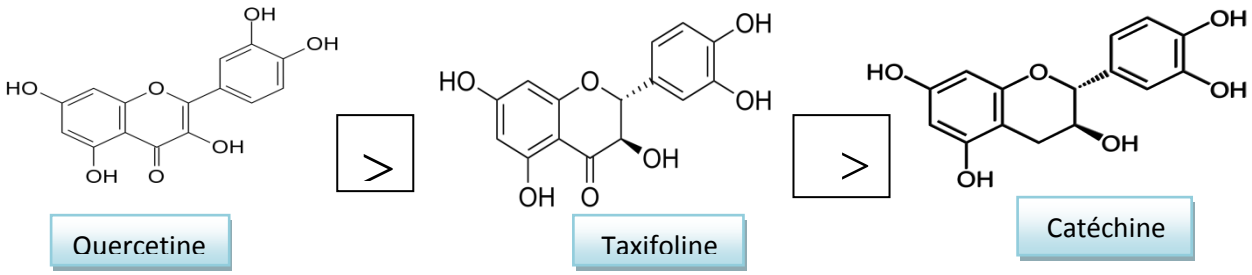
- **ضرورة وجود OH حر في C -3 على مستوى الحلقة C :**

عند مقارنة فعالية Quercétine (3,5,7,3',4'- pent – OH) مع Luéoline (5,7,3',4'- tetra –OH) نلاحظ إنخفاضا واضحا جدا للفعالية المضادة للأكسدة ، كما نلاحظ انخفاض مماثل عند مقارنة Quercétine بـ rutine (OH في C-3 مستبدل بـ rutinoside) . إذا فغياب هيدروكسيل حر في الموضع 3 ينقص من الفعالية المضادة للأكسدة بدرجة كبيرة .



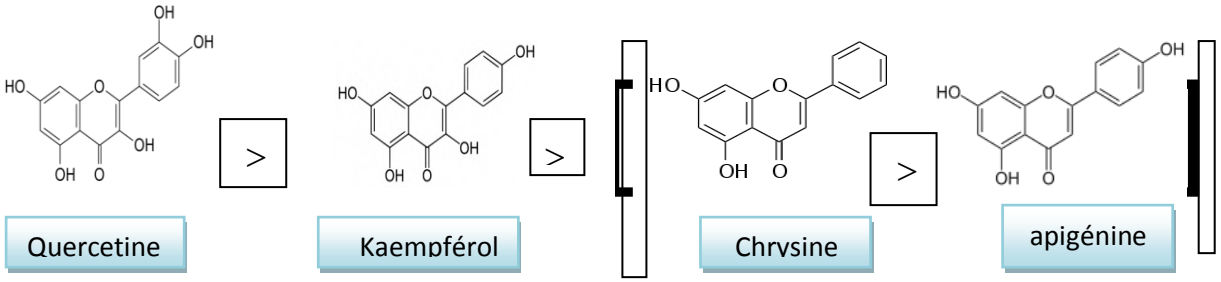
- **ضرورة وجود الرابطة الثنائية بين C-2 و C-3 و المجموعة الكربونيلية (4- one) :**

عند مقارنة فعالية Quercétine مع taxifoline (لا يحتوي على الرابطة ثنائية بين C2 و C3) أو مع catéchine (لايحتوي على الرابطة الثنائية ولا وظيفة الكربونيل) نلاحظ تراجع واضح في قيمة الفعالية المضادة للأكسدة .



- **ضرورة وجود ثنائي OH على الحلقة B في الموضعين '3 و'4 :**

غياب أحد المستبدلات الهيدروكسيلية على الحلقة B في الموضعين '3 و'4 ينقص من الفعالية المضادة للأكسدة للجزيئة ، ونلاحظ هذا من خلال مقارنة Quercétine بـــ Kaempférol (3,4,7,4'-tetra-OH) وكذلك عند مقارنة قيمة فعالية Kaempférol بـــ chrysine (5,7-diOH) و Apigénine (5,7,4'-tri-OH) ،إذن فوجود مجموعة الهيدروكسيل (OH منفرد) أو غيابه تماما من الحلقة B لايساهم في ارتفاع الفعالية المضادة للأكسدة .



I -1-6-3°/- العلاقة البنيوية مع الفعالية المضادة للبكتيريا :

من المعروف أن الفلافونيدات تمتلك خاصية مضادة للبكتيريا ، وباختلاف وتنوع بنى هذه المركبات الفلافونيدية تتفاوت درجة التثبيط ، حيث ثبت أن الحلقة B تقتحم الحمض النووي وتثبط اصطناع ADN و ARN ، ووجود المستبدلات الهيدروكسيلية على هذه الحلقة ضروري لتحقيق هذه الفعالية [8] .

-1-6-4°/- العلاقة البنيوية مع الفعالية المضادة للفطريات :

من أهم المركبات الفلافونيدية التي تمتلك خاصية مضادة للفطريات هي فلافونات les flavones و الفلافانونات les flavanones فهذه الاخيرة فعالة ضد الفطر (candida albicans) ، كما أن الفلافونات متعددة المستبدلات الميثوكسية فعالة ضد الفطر (aspergillus flavus) [8][21] .

I -1-6-5°/- العلاقة البنيوية بالفعالية المضادة للفيروسات :

اجريت دراسات على قدرة الفلافونيدات ودورها في تثبيط نشاط الفيروسات ، حيث بينت المواقع الفعالة في هذه الخاصية والتي تتمثل في توفر العوامل التالية :

- ضرورة توفر مجموعة الميثوكسيل في الموضع C-3 .
- وجود الوظيفة الكربونيلية والرابطة المزدوجة C3-C2 .
- الزيادة في عدد المجموعات الهيدروكسيلية (OH) على الحلقة A و B يودي الى زيادة في نشاطية المضادة للأورام حيث تلعب الإزوفلافونيدات les isoflavones دور هام ضد فيروس نقص المناعة (VIH) ، ومن بين المركبات نذكر : Quercétine , Génistine , 3-methyl Kaempferol. [21].

ثانيا : الدراسة الكيميائية للفلافونيدات :

I – 2-1°/- خواص الفلافونيدات :

I – 2-1-1°/- ذوبانية واستخلاص الفلافونيدات :

بما أن الفلافونيدات مركبات هيدروكسيلية فإنها لابد أن تحمل خواص الفينولات ،فهي مركبات ذات صفة حمضية ضعيفة،ذوابة في القواعد القوية مثل NaOH ، الفلافونيدات التي تحمل عددا كبيرا من المجموعات الهيدروكسيلية الحرة ،أو التي تحمل بقايا سكرية ؛ تمتاز بقطبية قوية وعليه فهي ذوابة في المذيبات القطبية مثل الميثانول ،الايثانول ،الأسيتون والماء .

أما الفلافونيدات الأقل قطبية مثل : الإزوفلافونات ،الفلافونولات التي تحوي مجموعات ميثوكسيلية مستبدلة فهي تذوب في المذيبات الأقل قطبية مثل : الكلوروفورم والإيثر[8][22][23].

الاستخلاص :

بعد قطف وتجفيف وطحن المادة النباتية تنقع في مزيج هيدروكحولي يتكون عادة من الميثانول او الايثانول والماء بنسبة 3/ 7 او 2/8 وتترك مدة 24 ساعة وتتكرر هذه العملية ثلاث مرات متتابعة على الاقل ثم ترشح ، والرشاحة المتحصل عليها تبخر وتركز تحت الضغط المنخفض حتى الجفاف ليتحصل على المستخلص الخام للنبتة اين يعالج بالماء المقطر المغلى ويترك مدة ليلة كاملة للراحة ثم يرشح للتخلص من بقايا شوائب لتبدأ عملية الاستخلاص من نوع سائل سائل باستعمال مذيبات متفاوتة في القطبية ، وعادة ما يستعمل اثر دوبترول ثم ثنائي كلوريد الميثان ثم خلات الايثيل وأخيرا البوتانول النظامي .بعد ذلك تركز الاطوار الثلاثة لنحصل على:

- الفلافونيدات عديدة الميثوكسي في مستخلص ثنائي كلوريد الميثان .
- الاجليكونات القطبية وكذا احادية السكر في مستخلص خلات الايثيل.
- اما مستخلص البوتانول فيحتوي على الفلافونيدات متعددة السكريات وكذا الفلافونيدات من نوع C-glucoside[24][25] .

I -2-2°/- الكشف عن الفلافونيدات :

تتميز المركبات الفلافونيدية بأنها تتلون مع الكثير من الكواشف ونذكر منها :

1/-محلول كلوريد الالومنيوم 5% : يعطي بقع صفراء خاصة بالفلافونيدات التي تحمل مجموعة هيدروكسيل OH حر في الموضع 5.

2/-هيدروكسيل الصوديوم : يعطي الوانا صفراء او برتقالية مع جميع الفلافونيدات.

3/-حمض الكبريت المركز : تعطي جميع الفلافونيدات الوانا صفراء او برتقالية في وجوده .

4/-كاشف Neu : يعطي الوانا صفراء وبرتقالية مع المركبات الفلافونيدية خاصة الفلافونيدات والفلافونات .

5/- محلول الفانيلين – HCl 5%: يحضر بإضافة HCl المركز إلى محلول الفانيلين في الإيثانول بنسبة 4:1 على التوالي ،ويكشف جميع الفلافونيدات إذ تظهر بقع حمراء في الحال أو بعد التسخين ،كما أن الفلافونات تعطي نتيجة إيجابية اتجاه هذا الكاشف ولكن بصورة أبطء مع الفلاونيدات الأخرى [26].

فصل وتنقية الفلافونيدات

I – 2-3°/- التحليل والفصل بالطرق الكروماتغرافيا :

تعتبر الكروماتغرافيا طريقة وتقنية لفصل مكونات خليط ما ،وتعني كلمة chroma باللغة اللآتينية اللون ،نشأت هذه الفكرة على يد العالم TWESTT سنة 1903 وذلك لفصل المواد الملونة في الزهور والأوراق ،ليتسع مجال استعمالها ويمتد إلى المواد غير الملونة سواء كانت الصلبة أو السائلة أو الغازية[27] .

وهي طريقة فيزيائية تستعمل أساسا لفصل المواد الممتزجة والتي تتوزع بين طورين أحدها ثابت والآخر متحرك ؛بحيث تجرف مكونات المزيج بواسطة الطور المتحرك بسرع مختلفة وتتوزع على الطور الثابت اعتمادا على قوة إمتزازها على هذا الأخير ، تؤدي هذه العملية إلى تشكل بقع منفصلة لكل مكون من مكونات المزيج [28] . تستخدم طرق الكروماتغرافيا التحليلية بغرضين :

- التحليل الكيفي : لأخذ فكرة عامة عن عدد ونوعية المركبات الموجودة (التعرف على هوية مكونات المزيج)
- التحليل الكمي : تحديد محتوى المزيج بشكل نقي وبكميات محسوسة (طريقة تحضيرية) .

ومن مميزات ومزايا الطرق الكروماتغرافيا عامة على طرق الفصل الأخرى :

- لا تسبب الطرق الكروماتغرافية في تفكك المواد المراد فصلها بمعنى أن المادة بعد فصلها يمكن الحصول عليها في حالتها الأصلية .
- استخدام كميات قليلة جدا من العينة لإنجاز الفصل (عدة مايكروليترات) .
- التكلفة المنخفضة وخاصة في حالة الكروماتغرافيا الورق أو الطبقة الرقيقة .

ولغرض الفصل نستعمل عدة طرق كروماتغرافيا نذكر منها :

- كروماتغرافيا العمود CC .
- كروماتغرافيا الطبقة الرقيقة CCM.
- كروماتغرافيا الورق CP.
- كروماتغرافيا السائلة عالية الأداء HPLC.

I – 2-3-1°/-كروماتغرافيا العمود :

الهدف من هذه التقنية هو فصل خليط معقد يحتوي على عدد كبير من المركبات المراد فصلها مثل الفلافونيدات ،أو جعلها في شكل كسور أقل تعقيدا لتعالج بطرق كروماتغرافيا اخرى . وتعد هذه الطريقة من أساسيات الفصل نظرا لقدرتها العالية على تمليص المركبات تبعا لارتباطها بالدعامة الثابتة ؛حيث تبدأ المركبات الأقل إمتزازا في التحرك ، ثم تليها المركبات الأكثر إمتزازا وهذا بزيادة قطبية المذيب .ويستعمل لهذا الغرض كدعامة ثابتة :

- السيليكاجال : لفصل الفلاونيدات الأقل قطبية .
- السليلوز : لفصل الفلافونيدات الجليكوزيدية .
- متعدد الاميد : طبق بشكل واسع في فصل الفلافونيدات الغليكوزيدية عن بعضها باختلاف أنواعها [30].

I -2-3-2°/- كروماتغرافيا الطبقة الرقيقة CCM :

تعد هذه التقنية من أسهل وأسرع الطرق الكروماتغرافيا ،فهي تستعمل لفصل العينة التي تحتوي على عدد قليل من المركبات على السلمين التحليلي والتحضيري ،وكذلك في تحليل ودراسة النسب المحصل عليها من الفصل بالعمود الكروماتغرافي . تعتمد هذه التقنية في الفصل على ظاهرة الإدمصاص والذوبانية ،على سطح الدعامة الثابتة المتمثلة في لوح زجاجي أو صفائح بلاستيكية أو من الالمنيوم مغطاة بطبقة رقيقة من (السيليكاجال أو متعدد الاميد او السيليلوز) كطور ثابت ،أما الطور المتحرك فيكون عبارة عن مزيج من المذيبات . يحدد موضع المركبات المفصولة بالاستعانة بمصباح uv ورش الكواشف خاصة لتوضيح المركبات غير الملونة [30].

الجدول (1-I) : أهم الانظمة المستعملة لفصل الفلافونيدات باستعمال سليكاجال كطور ثابت[28] :

نوع الفلافونويد	الطور المتحرك
الفلافونيدات الجليكوزيدية .	EtOAc – Pyr – H2O –MeOH (80: 20: 5:10) (flavone –C – glycosides)
الأجليكونات القطبية متعددة الهيدروكسيل.	*/ CHCl3 – Acétone – Tol (5 : 7 :8) */ EtOAc – H2O – MeOH (63 : 12 : 9) */EtOAc-MEC-HCO2H-H2O (5 :3 :1:1) */ HOAc – H2O – MeOH (3 : 3 : 4)
الأجليكونات غير القطبية متعددة الميثيل .	*/ CHCl3 – Me OH (15 :3)، (3 : 1)

I – 2-3-3°/- كروماتغرافيا الورق Cp :

تعد الكروماتغرافيا التحضيرية على الورقة تقنية متداولة في المخابر ومعروفة في الفصل الكروماتغرافي ،وفي تحليل الكسور المحصل عليها من العمود الكروماتغرافي ،وتتطلب هذه التقنية دقة وعناية فائقة في نظافة الأجهزة والمذيبات ،وهناك عدة أنواع للورق والأكثر انتشارا هو Whatman ، توجد ثمانية أنواع من هذا الورق مرتبة حسب سمكها ،وحسب نسيج مساحتها وكذا سرعة انتشار الماء بها . بحيث يستعمل بكثرة Whatman 1,3 . يتحرك المذيب على الورقة ليجرف معه المزيج المراد فصل مكوناته وفق ظاهرة التوزيع (التجزؤ) ؛وطريقة الورقة التحضيرية تعطي دلالة جيدة على نوع المركب الفلافونيدي وذلك بتعريضها لأشعة UV في وجود النشادر أو عدمها[31] .

الجدول (2-I) : بعض الانظمة المستخدمة في فصل الفلافونيدات بواسطة الورق التحضيرية[31] :

	النسب	الطور المتحرك
BAW	(4: 1 : 5)	nBuOH-AcOH-H2O
TBA	(3: 1 : 1)	tBuOH –AcOH- H2O
MAW	(3 : 1 : 1)	MeOH- AcOH – H2O
Forestal	(3 :1 : 1)	AcOH- H2O- HCl
	بنسب مختلفة من 15 – 50%	AcOH

I – 2-3-4/°- كروماتغرافيا السائلة عالية الاداء HPLC :

هي احدى التقنيات المتطورة التي تستعمل في الدراسات التحليلية للجزيئات غير القابلة للتبخر ذات القطبية العالية . فيما يخص الفلافونيدات تعد هذه الطريقة من أدق وأنجح الطرق الفصلية حيث تستعمل كثيرا في الدراسات النوعية مقارنة بالكمية .

يتم فصل الفلافونيدات الحرة بواسطة HPLC بالكيفيتين العادية والمعكوسة للقطبية في حين أن الفلافونيدات السكرية يستحسن فصلها بالكيفية المعكوسة للقطبية ؛ففي الكيفية العادية نستعمل السيليكاجال كطور ثابت والطور المتحرك يكون سائلا (هبتان و إيزوبروبانول أو إيثانول) أما الكيفية المعكوسة فنستعمل C-18 كطور ثابت والطور المتحرك نستعمل مزيج من (ماء / ميثانول/ حمض الخل) أو مزيج من (ماء / أسيتونيتريل /حمض الخل) . حيث يتطلب استخدام ضغوط عالية لدفع المذيب داخل العمود .والكشف عنها يتم بواسطة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية [32].

ثالثا : الدراسة البنيوية للفلافونيدات :

التعين البنيوي :

I – 1-3/°- الخواص الكروماتغرافية :

تعطي الخواص الكروماتغرافية للفلافونيدات معلومات مهمة تقودنا إلى أخذ فكرة أولية عن بنية الفلافونويد وبعض مستبدلاته وتتمثل هذه الخواص في [33][34]:

I – 1-1-3/°- اللون الإستشعاعي [35]:

إن لون المركبات الفلافونيدية تحت الأشعة فوق البنفسجية هو اول المعطيات التي تعطي فكرة اولية على بنية الفلافونويد التقريبية .

الجدول (I – 3) : يلخص العلاقة بين بنية الفلافونويد ولونه تحت الأشعة فوق البنفسجية UV :

الإستشعاع	التراكيب البنيوية المحتملة
بنفسجي أسود	-فلافون flavone - فلافون مع OH في الموضع C-5. - فلافونول مستبدل في الموضع C-3 . - 5,6,7 أو 5,7,8 ثلاثي هيدروكسيل فلافون - الشالكون chalcone
بنفسجي -نيلي	-فلافون أو فلافونول بدون OH في الموضع C- 5. -فلافانول أو فلافانون يملك OH في الموضع C- 3. - فلافونول مستبدل بOH في الموضع C-3 وبدون OH في الموضع C-5.
أصفر أو أصفر باهت	فلافونول مع OH حر في الموضع C-3 ومع أو بدون OH في الموضع C-5
برتقالي لامع	إزوفلافون isoflavones
اصفر مخضر	اورون Aurones
أخضر	بعض الشالكونات
أزرق مخضر	فلافانون بدون OH في الموضع

I – 3-1-2°/- ثابت الإحتجاز (الإنحباس) Rf :

هو قيمة مميزة للمركب في شروط كروماتغرافية معينة (درجة الحرارة ،طبيعة المملص ،تركيز العينة وطبيعة المادة الدامصة) . حيث يساعدنا Rf في اخذ معلومات بنيوية عن الجزيئة المحتملة وهذا نظرا لعلاقته بطبيعة المركب وتشكيله الفراغي ؛ وترتبط قيمته بطبيعة المجموعات المستبدلة ومواقعها على الجزيء ،فإنطلاقا من قيمة Rf في عدة انظمة مختلفة يمكننا التميز بين الجليكوزيدات و الأجليكونات ومن جهة أخرى نصل إلى حد معرفة إذا كان احادي أو ثنائي أو ثلاثي السكر من خلال مقارنة بالشواهد .

Rf : **المسافة المقطوعة من طرف المركب انطلاقا من بداية النقطة .**

المسافة المقطوعة من طرف المذيب من نفس النقطة .

الجدول (I-4): العلاقة بين Rf وبنية الفلافونيدات :

البنية الفلافونيدية	قيــــــــــــــــــــــــــــــــــة Rf
الزيادة في عدد مجاميع OH	• نقصان Rf في الانظمة العضوية . • زيادة في قيم Rf في الانظمة المائية .
استبدال OH ب مجموعة OMe	• زيادة قيم Rf في الانظمة العضوية. • نقصان قيم Rf في الانظمة المائية
إدخال المجموعات السكرية	• نقصان Rf في الانظمة العضوية • زيادة في قيم Rf في الانظمة المائية

تتعلق قيم ثابت الإحتجاز بالنسبة للفلاونيدات بالعوامل التالية :

- **موضع OH في المركب الفلافونيدي :** تواجد OH في الموضعين C-6 و C-8 يعطي Rf أصغر أما تواجدها في الموضع C-5 يؤدي إلى Rf أكبر ، إضافة إلى ذلك تواجد مستبدلات في الوضعية اورثو بالنسبة لـOH يؤدي إلى Rf أكبر .
- **تشبع الحلقة C :** يؤدي إلى Rf أكبر اما عدم تشبعها يؤدي إلى Rf اصغر و هذا ما نلاحظه بالنسبة للصنفين الفلافونات و الفلافانونات .
- **المجموعات السكرية :** إن تواجد المجموعات السكرية في الفلاونيدات يؤدي إلى Rf أصغر نظرا إلى زيادة القطبية الشديدة مما يؤدي إلى تقوية الرابطة بين المركبات الفلافونيدية السكرية و السيليكاجال .

التحليل بالطرق الطيفية :

I -3-2-1°/- مطيافية الأشعة فوق البنفسجية UV :

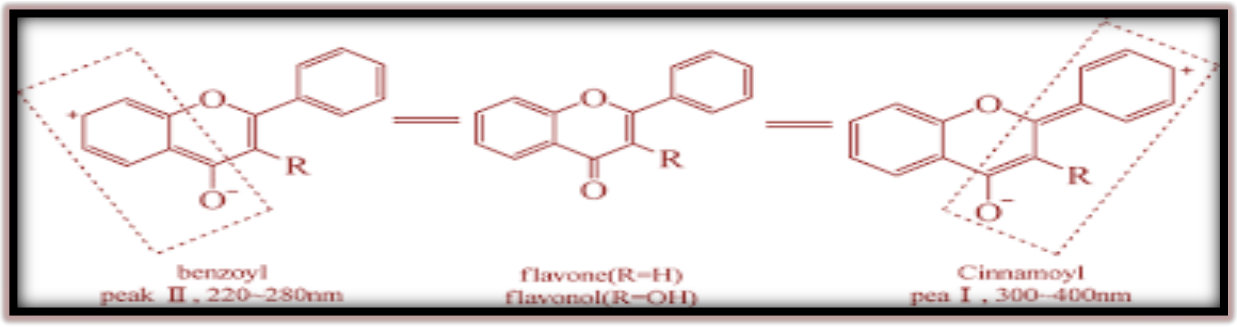
تعتبر مطيافية UV من اهم التقنيات التي تساعدنا في تحديد بنية الفلافونويد لأنها سهلة الاستعمال و لا تتطلب كميات كبيرة من المركب المراد تحليله . حيث تسمح لنا بمعرفة مجموعات الهيدروكسيل الحرة ومواقعها على الهيكل الكربوني ؛وذلك بتشكيل أيونات ومعقدات مع مختلف الكواشف التي تترجم على طيف UV بإزاحة باتوكرومية أو هبسوكرومية للحزم الممتصة بالنسبة إلى الطيف المرجعي الممتص في الوسط الميثانولي .[37][36]

طيف الامتصاص في الوسط الميثانولي :

تظهر حزمتين أساسيتين في جميع المركبات الفلافونيدية ،إلا أنه يختلف امتصاص هاتين الحزمتين باختلاف نوع المركب الفلافونيدي :

الحزمة I : التي تمتص عند طول موجي أعظمي في حدود (300-400 nm) ،تنسب إلى تشكل cinnamoyle الناتج عن ترافق مجموعة مجموعة الكربونيل C-4 مع الرابطة الثنائية في الحلقة B ،إذ تسمح بتميز الفلافونول عن الفلافون وتعطي معلومات عن التغيرات البنيوية للحلقتين C و B [35].

الحزمة Π : تعطي طيف موجي أعظمي في حدود (250 nm-280) ناتجة عن الشكل Benzoyle وذلك نتيجة للرنين الناتج عن ترافق مجموعة الكربونيل C-4 مع الحلقة البنزينية A .



الشكل (I -3) : ترافق مجموعة الكربونيل مع الحلقتين البنزينيتين A و B .

يعتمد مكان امتصاص الحزمتين على عدد ومواقع مجموعات الهيدروكسيل ،فمن الملاحظ انه كلما زاد عدد مجموعات OH ينزاح مكان الامتصاص إلى طول موجي أعلى باتوكروم ويحدث العكس أي إنزياح هبسوكرومي إذا ماوجدت مجموعات ميثوكسيل أو وحدة سكر[38]. كما هو موضح في الجدول :

نوع المركب الفلاونيدي	الحزمة (I) nm	الحزمة (Π) nm
فلافون	350 – 304	270 -250
فلافونول (OH في الموضع C-3)	360 – 330	280 – 250
فلافونول	385 – 352	280 – 250
ايزوفلافون	330 –310 نتوء وذروة في 320	275 – 245
فلافانون أو ثنائي هيدروفلافونول	330 – 300	295 – 275
شالكون	390 – 340	270 – 220
اورون	430 – 370	270 – 230
أنثوسيان أو أنثوسيانيدين	560 – 356	280 – 270

جدول (I-5) : أهم الإنزياحات الملاحظة للعصابتين I و Π في الوسط الميثانولي .

طيف الإمتصاص في وجود الكواشف :

يتغير مكان امتصاص حزم طيف UV في وجود كواشف معينة وهذا نتيجة لتكوين معقدات بين الفلافونيد والكاشف أو تأين هيدروكسيلات الفلافونيويد ؛مقدار إزاحة هذه الحزم يعطي دلالات جيدة على نوع ومكان ارتباط مستبدلات المركب الفلافونيدي لذا تجرى سلسلة من الاطياف باستعمال الكواشف التالية :

- **مع NaOH أو NaOMe :**

باعتبار NaOH قاعدة قوية فهي تؤين كل هيدروكسيلات الفلافونويد ، مما يؤدي إلى إنزياح Bathochrom للطيف الذي يكون واضحا على الحزمة I ؛حيث تكون الفلاونيدات الاكثر هيدروكسيلية غير مستقرة بوجود هذا الكاشف بالأخص الفلاونيدات التي تملك هيدروكسيل حر في الموقع C-4' .

-ظهور قمة جديدة في المجال 320-335 nm مقارنة بالطيف الميثانولي ؛دلالة على وجود OH حر في الموقع C-7 .

- **في وجود NaOAc :**

باعتبار NaOAc قاعدة ضعيفة مقارنة ب NaOH فتؤين فقط الهيدروكسيلات الأكثر حمضية C-7,C-3,C-4'، ازاحة Bathochrom ضعيفة على الحزمة Π في وجود NaOAc تدل على وجود هيدروكسيل حر في C-7 ؛تكون هذه الإزاحة غير مستقرة بوجود مستبدلات أخرى في الموقع C-6 وC-8 .

-أما بالنسبة Isoflavone فهذه القاعدة NaOAc تؤين بالخصوص المجموعة الهيدروكسيلية الموجودة في C-7 وهذا بظهور إزاحة Bathochrom على الحزمة Π (6- 20 nm) فإن لم تظهر يمكن القول أن C-6 يحمل مجموعة اوكسيجينية [39].

- **في وجود خلات الصوديوم مع حامض البوريك NaOAc + H3BO3 :**

ويستعمل هذا الكاشف لدلالة على وجود مجموعة Ortho dihydroxyl على الحلقة B C-3' وC-4' ،أو على الحلقة A (C-7,C-6) أو (C-7,C-8) .

- **في وجود AlCl3 , AlCl3+ HCl :**

يؤدي إضافة كلوريد الامنيوم إلى العينة (مركب + ميثانول) في الوسط الحامضي إلى تشكل معقدات ثابتة مع مجموعة الكربونيل والهيدروكسيلات في المواقع C-3,C-5 ، ومعقدات غير ثابتة مع جملة أورثو ثنائي الهيدروكسيل C-3',C-4' [40].

الكاشف	الإزاحة الكيميائية		الدليـــــــــل
	العصابة I	العصابة II	
MeOH	350-310	280-250	Flavone.
	360-330	280-250	Flavonol (3- OR) .
	385-350	280-250	Flavonol (3- OH) .
NaOMe/NaOH	استمرار تناقص شدة الامتصاص بمرور الزمن (تفكك الطيف) .		3,4'-OH أو أورثو ثنائي OH على الحلقة A أو ثلاثة OH متجاورة على الحلقة B
	45+إلى 60 دون نقصان في شدة الامتصاص .		4'-OH .
	45+ إلى 60 مع نقصان في شدة الامتصاص .		3-OH , 4'-OR .
	عصابة جديدة بين 335-320		7- OH .
NaOAc	$\Delta\lambda(I)$ < $\Delta\lambda(I)$ NaOAc NaOMe	5+ إلى 20+ إزاحة صغيرة طيف يتفكك بمرور الوقت	7 - OH 7 – OH مع مستبدل أكسجيني في C-6 أو C-8 Tri –OH (5,6,7: 5,7,8: 3,3',4') . 7-OR (حالة 4'-OH flavones وflavonoles فقط)
NaOAc+ H3BO3	12+ إلى 36+ إزاحة باتوكرومية ضعيفة .		أورثو ثنائي هيدروكسيل على الحلقة B . أورثو ثنائي هيدروكسيل على الحلقة A (6,7)أو (7,8).
AlCl3	30+إلى 40+ مقارنة بطيف HCl+AlCl3 . 20+ إلى 25+ مقارنة بطيف HCl+AlCl3.		أورثو ثنائي هيدروكسيل على الحلقة B . أورثو ثنائي هيدروكسيل على الحلقة A (إضافة إلى أورثو di-OHعلى الحلقة B) .
AlCl3+ HCl	17+ إلى 20+ 35+ إلى 55+ 50+ إلى 60+ دون تغير		5-OH مع وجود مجموعة أكسيجينية في C-6. 5-OH مع عدم وجود مجموعة أكسيجينية في C-6 3-OH أو 3-OH و 5-OH . إمكانية 5- OH ومجموعة prenyl في C-6.

الجدول (I-6) : يلخص ويبين تأثير الكواشف على الهيكل الفلافونيدي وتغيرات قيم الحزمتين I و II .

I – 3-2-2°/- مطيافية الرنين النووي المغناطيسي RMN-H :

تقدم هذه التقنية معلومات مهمة على الهيكل الفلافونيدي إذ يمكن استنتاج من طيف RMN-H :

- **من خلال التكامل :** نحدد عدد بروتونات الجزيء ومنه معرفة الهيكل الفلافونيدي وعدد المجموعات المستبدلة سواء كانت مجموعات ميثوكسيلية أو مثيلية أو سكرية .

- **من خلال التزاوج والإزاحة الكيميائية :** نتعرف على نوع المجموعات المستبدلة ومكان وطبيعة ارتباط السكريات بالأجليكون ونوع الرابطة بينها [41].

I – 3-2-3-/°- مطيافية الرنين النووي المغناطيسي للكربون 13 :

استخدمت هذه التقنية في نطاق واسع في تحديد عدد ذرات الكربون للهيكل العام للفلاونيدات وكذلك الوسط المحيط به ؛تعتمد على اطياف ذرات الكربون التي تظهر في صورة امتصاصية فردية من خلالها يمكن معرفة عدد ذرات الكربون وإزاحتها الكيميائية ،والتميز بين الكربون الأحادي أو ثنائي أو ثلاثي وكذلك حتى الكربون رباعي الاستبدال ،كما يمكن تحديد موقع الرابطة بين السكر والأجليكون .

I – 4-2-3-/°- تقنيات الرنين النووي المغناطيسي ثنائية البعد :

- **الأنوية المتجانسة:** **Cosy (1H-1H)** : تظهر نقاط تعالق بين البروتونات المتزاوجة مع بعضها البعض (التزاوج J2, J3) .
- **الانوية غير المتجانسة :**

HSQC : تعطي معلومات عن التزاوج الكيميائي للبروتون والكربون الحامل له .

HMPC : تظهر نقاط تعالق بعيدة بين بروتون ما و ذرات الكربون المجاورة لذرة الكربون المتصل بها ،وهذا التعالق لا يتعدى 3 كربونات متسلسلة [[41][42].

I -3-2-5-/°- مطيافية الكتلة :

هي طريقة فيزيائية تستعمل لتحديد الوزن الجزيئي للمركب وبالتالي معرفة الصيغة الكيميائية المجملة ، وتحديد عدد وطبيعة المستبدلات الهيدروكسيلية أو الميثوكسيلية ، كما تمكننا الشظايا الناتجة عن الانشطار؛كسر الروابط الكيميائية من معرفة توزيع المستبدلات على الحلقة A,B . ولهذه التقنية دور هام في تحديد وتعين مواقع ارتباط السكر بالأجليكون أي C-Sucre أو O-sucre . توجد عدة تقنيات في هذه الطريقة تستعمل في المركبات الفلافونيدية إذ تختلف التقنية المختارة حسب طبيعة الفلافونويد (أجليكون أو جليكوزيد)[44][45] .

I -3-2-6-/°- الإماهة الحمضية :

أحيانا يصعب علينا تحديد طبيعة السكر بالتالي البنية النهائية للمركب لذلك نلجأ إلى الإماهة الحمضية ،والتي تعتبر مهمة لإتمام بنية المركب المفصول .

الفصل الثاني

عموميات

حول

التآكل

II- مدخـــــــــــــــــــل :

كان ولا يزال التآكل الذي يصيب المعادن والسبائك هو أحد المشاكل الكبرى التي تواجه الصناعة والتصنيع منذ أمد بعيد.فهو عملية اتلاف المعدن الذي يؤدي الى تغير صفاته الفيزيائية . وأصبح هذا الأخير مشكلة العصر فهو يسبب العديد من الخسائر المادية التي تؤثر على الاقتصاد هذا ما جعل جميع الدول وخاصة منها المتقدمة تسعى للحد من هذه الظاهرة التي تصيب المعدات المعدنية ومنها الحديدية وذلك بتطوير أساليب الحماية منها استعمال المثبطات الصناعية ومعظمها عضوية ومحضرة ،وكذلك اجراء دراسات كبيرة ومكثفة للوقوف على صوره وأسبابه والعوامل المؤثرة فيه وطرق التغلب عليه .

وقد تم اكتشاف طريقة اخرى وهي استخدام المستخلصات النباتية كمثبطات [3] وهذا لغناها بالمواد العضوية. واقتصر البحث في هذا الفصل على دراسة الاثر التثبيطي للتآكل لمستخلص فلافونيدي لنبات.بإتباع طريقة tafale [1][2][4].

الشكل (II-1) : صور للتآكل .

II 1--1°/ - مفهوم التآكـــــــــــل :

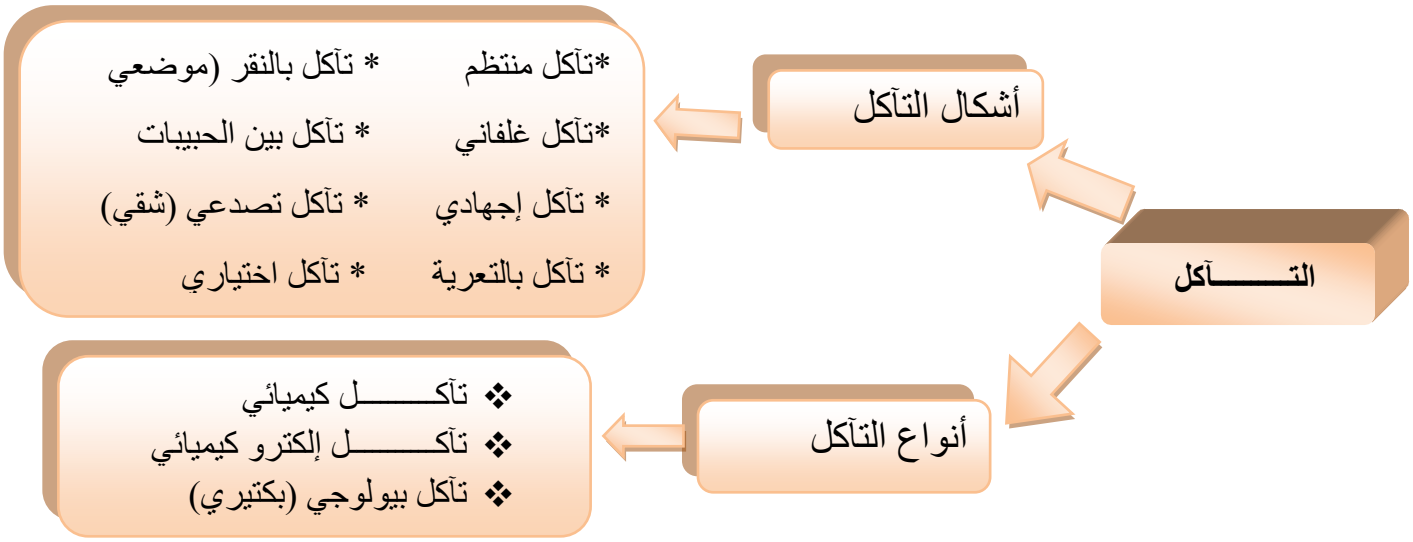
- يعرف التآكل بأنه انهيار المنشآت الفلزية بفعل تفاعلها مع الجو المحيط ، وهو عدم ثبات أو استقرار المعادن في حالتها النقية بسبب تأثير الطاقة الحرة[2][5] .
- وكذلك يعرف بأنه تفاعل سطحي غير عكوس يحدث عند سطح الفاصل للمعدن مع الوسط المحيط به وينتج عنه استهلاك المعدن أو الانحلال لمادة غريبة داخله .
- ومن الناحية الكيميائية يعتبر تآكل المعدن تفاعل أكسدة إرجاعية بحيث تجرى عملية الأكسدة على
- مستوى المعدن أما عملية الإرجاع فتحدث لأحد مكونات الوسط الملامس لهذا المعدن [6].

المعدن + عامل مؤكسد ← ***المعدن المؤكسد + عامل المرجع***

كما يعرف التآكل على انه فقدان المادة وخصائصها الفيزيائية والكيميائية الناتجة عن تفاعلها الكيميائي [7].

II 1– 2°/ أنواع التآكـــــــــــل :

هناك أنواع وأشكال للتآكل كما هو موضح في المخطط التالي [9]:



المخطط (II- 1) : انواع وأشكال التآكل .

II 1– 2 – 1 - التآكل حسب الشكل:

II 1– 2 -1 -1 ° / التآكل العام أو المنتظم corrosion uniforme :

وهو تآكل على جميع نقاط سطح المعدن بنفس المعدل أي بسرعة ثابتة مما يجعل سماكة التآكل منتظمة،وهو أكثر أنواع التآكل شيوعا وانتشارا لأنه من الأقل الأنواع خطرا بسبب سهولة تقديره والأخذ بالاحتياطات عند التصميم [3][9] [14][15].

II 1-2 - 1- 2 ° / التآكل بالنقر (موضعي) corrosion par piqures :

يحدث في أماكن معينة في المعدن ، يكون بشكل عنيف محدثا بذلك منافذ أين يزيد تعمقا داخل المعدن ، ورغم قلة المنافذ مقارنة مع حجم المعدن المهاجم يبقى هذا الشكل من اخطر الانواع لأنه يحدث ثقب في المعدن ، وعدم تجانس المعدن ووجود الكلوريد هما من أهم أسباب ظهور هذا النوع من التآكل [3] [11][12].

II 1– 2 – 1 – 3 ° /- التآكل الغلفاني corrosion galvanique :

وهو تآكل موضعي وله أثر محدود بمنطقة محددة ،وينتج عندما يكون اتصال بين معدنين مختلفين في وسط التآكل .وكلما كان فرق الجهد متباعد كلما كان التآكل أشد على المعدن الأقل جهدا[9] [11][14][15]

II –1 – 2 – 1 – 4 ° / - تآكل بين الحبيبات corrosion intergranulaire :

ينتج عن هجوم موضعي أو محلي أو بجوار الحدود الحبيبية ويكون مصحوبا بتآكل ضعيف نسبيا في الحبيبات نفسها وتطوره يؤدي إلى تهدم المعدن [9][10].

ومن العوامل المسببة لهذا النوع من التآكل :

- وجود شوائب عند حدود الحبيبات [14].
- ارتفاع أو انخفاض نسبة أحد عناصر السبيكة في مناطق معينة من حدود الحبيبات (مثلا الفولاذ المتكون من 18% كروم و8% نيكل والمعروف بالمقاومة العالية لفعل التخريبي للمحاليل المائية وعندما يسخن مابين درجتي حرارة 510°C و 760°C تقل هذه المقاومة بكون أن الكربون يترسب على شكل كربيد الكروم ($Cr_4\ C$) و($Cr_{23}C_6$) تاركا موضعه في التركيبة البلورية وهذا عندما تكون نسبة الكربون 0.02% ؛ الأمر الذي يؤدي إلى نقصان نسبة الكروم بحواف الحبيبات فيحدث التآكل [9]
- انعزال الذرات المذابة عند الحدود الحبيبية .

II –1 – 2 – 1 – 5 ° / - التآكل الإجهادي :

يحصل بسبب وجود إجهاد على الجزء المتآكل في وسط التآكل ،وتتكون شقوق على سطح المعدن تكبر مع الوقت بسبب إستمرار الإجهاد على سطح المعدن[11].

II –1 – 2 – 1 – 6 ° / - تآكل تصدعي (شقي) :

ينتج عن وجود شق واسع بدرجة تسمح بدخول السائل فهو تآكل يحدث بشكل موضعي وهي ظاهرة تكوين الحفر والتجاويف في المعدن بتأثير سائل سريع الحركة على سطح المعدن المتجوف [9].

II –1 – 2 – 1 – 7 ° / - تآكل بالتعرية corrosion-érosion :

سرعة التآكل المعدني تسرع موضعيا بواسطة حركية السائل الآكل ، حيث يزال المعدن من السطح على صورة أيونات مذابة أو على شكل نواتج تآكلية صلدة تجرف ميكانيكيا بعيدا عن سطح المعدن ، ويكون على شكل حفر أو أخاديد سوداء وأغلب المعادن معرضة له . هذا النوع من التآكل يكثر في أماكن الإضطربات العالية والاصطدام والتجويف [9].

II –1 – 2 -1 – 8 ° / - تآكل اختياري corrosion sélective :

هو عملية إزاحة أحد العناصر من السبيكة بواسطة عملية التآكل والمثال الأكثر شيوعا لهذا النوع من التآكل هو إزالة الزنك من النحاس الأصفر حيث يزال الزنك من السبيكة تاركا خلفه النحاس النقي[3][10].

II 1– 2 -2 - التآكل حسب التفاعل الكيميائي (أنواع التآكل) :

II 1– 2 – 2 – 1 ° / - التآكل الكيميائي :

يتمثل في تفاعل غير متجانس بين طورين طور صلب (المعدن) وطور سائل أو غازي .

II 1– 2 – 2 – 1 – 1 ° / - تآكل كيميائي جاف :

ويكون في حالة متفاعل غازي ودرجة حرارة مرتفعة بحيث يسترجع المعدن استقراره برجوعه إلى حالة الأكسدة بعدما كان في حالة غير مستقرة [9] .

$$2\,Fe + 6\,HCl \longrightarrow 2\,FeCl_3 + 3H_2$$

II 1– 2 – 2 – 1 – 2 ° / - تآكل كيميائي بفعل الاوكسجين O2 ودرجة الحرارة العادية :

في درجة حرارة منخفضة نسمي التفاعل الحاصل بين المعدن وغاز الأوكسجين في غياب الكهروليت (electrolyte) تفاعل أكسدة فمن الناحية النظرية تناقص سرعة الأكسدة بشدة مع سمك الأكسيد المتشكل على سطح المعدن ، وتكون هذه السرعة شبه منعدمة عند بلوغ سمك الأكسيد من رتبة النانومتر وبذلك فإن الأكسدة في درجة حرارة منخفضة لا تنقص بشكل ملاحظ من المعادن وبهذا لا تحدث مشاكل [6] .

II 1-2 – 2 – 2 ° / - التآكل الإلكتروكيميائي :

هذا النوع أكثر تواجدا يحدث في السوائل أو الإلكتروليت (ناقل للكهرباء) وهو عبارة عن ظاهرة مألوفة تفسر بسير عمل بطارية صغيرة من رتبة الميكروسكوب تشكل على سطح المعدن المدروس والمغموس في محلول إلكتروليتي [15].وهذا يؤدي الى فقدان المادة الذي يصحبه مرور التيار الكهربائي وبالتالي فالتآكل له طبيعة الكتروكيميائية وابسط مثال على ذلك هو تفاعل الأكسدة والإرجاع التاليين [13][14][15]:

أكسدة الحديد Fe الى Fe^{+2}

$$Fe \longrightarrow Fe^{+2} + 2é$$

إرجاع ايونات (H^+)

$$2H^+ + 2é \longrightarrow H_2$$

II 1– 2 – 2 – 3 - ° / - التآكل البيولوجي (البكتيري) :

هذا النوع من التآكل ناتج من النشاط الحيوي لمختلف الكائنات الدقيقة في وسط خالي من O_2التي تستعمل المعادن وسط لإفراز نواتج تفسد وتتلف المعدن . ويعتبر هذا النوع أكثر خطورة من التآكل الكيميائي والكهرو كيميائي خاصة الذي تسببه البكتيريا المختزلة للكبريتات ، هذه الأخيرة تنشط في الأتربة المحتوية

على الكبريتات والمواد العضوية[14] . اظهرت الابحاث العلمية الحديثة التي أجريت حول فعل البكتيريا اتجاه التآكل وجود نوعين من البكتيريا بعضها منشط للتفاعلات المهبطية لاستخدامها الهيدروجين في معيشتها .

$$SO_4^{-2} + 4H_2 \longrightarrow S^{-2} + 4H_2O$$

أما البعض الآخر فهو عبارة عن بكتيريا مختزلة لبكتيريا تنشط التفاعلات المصعدية لأن أيونات بكتيريا الحديد على صورة كبريتيد الحديد الذي يتحول إلى طبقة واقية تبطئ استمرار التفاعل :

$$4Fe + SO_4^{-2} + 4H_2O \longrightarrow FeS + 3Fe + 2(OH)_2 + 2(OH^-)$$

أما البكتيريا النشطة في وجود O_2 لها فعل أو تاثير على تفاعل تآكل مثل بكتيريا الحديد التي ترجع أيونات الحديد Fe^{+2} الى Fe^{+3} كما يلي[14] :

$$4Fe^{+2} + 4H^+ + O_2 \longrightarrow 4Fe^{+3} + 2H_2O$$

II 1- 3 ° / - العوامل المؤثرة على التآكل :

العوامل التي تؤدي إلى التآكل كثيرة ، وهي مرتبطة بطبيعة المعدن والوسط المحيط وكذلك بشروط استعمال هذه المادة . ونلخص أهم عوامل التآكل في المخطط التالي [9][16][17].

عوامل التآكل

الوسط :
* تركيبة الوسط الغازي او السائل
* مقدار الملح الذائب والأكسجين
* طبيعة الوسط PH
* درجة الحرارة
* الشروط الترموديناميكية
* اضافة المثبط

طبيعة المعدن :
*التركيب الكيميائي
* المعالجة الحرارية
* المعالجة الميكانيكية
* طريقة التحضير
♦ التلوث

ظروف الاستعمال
* حالة السطح
* شكل العينة
* تحريض ميكانيكي
* التلحيم
* شروط التجميع

مخطط (II- 2) مختلف عوامل التآكل

II 1– 4 - الخسائر الناتجة عن التآكل :

- كلفة المادة المتآكلة وتكاليف الصيانة .
- استعمال المعادن المقاومة للتآكل باهضة الثمن مثل النحاس والزنك .
- استعمال مواد أكثر كلفة لإصلاح وترميم الأجهزة التالفة .
- الخسائر الناتجة عن توقف الإنتاج أثناء عملية الصيانة .
- ضياع المواد الأولية والطاقة وكذلك الجانب المادي .

ثانيا - الدراسة الترموديناميكية للتآكل :

II -2-1°/- شروط حدوث التآكل :

الشرط الأساسي لحدوث هذه الظاهرة هو أن يخضع المعدن كمايلي : جهد الاتزان الكاتودي (Ec) يكون أكبر من جهد الإتزان الأنودي (Ea) أي أن (Ec>Ea) والعكس غير صحيح[13] .

II -2-2°/- التوازن الإلكتروكيميائي :

تآكل المعادن في الاوساط المائية هي ظاهرة الكتروكيميائية بطبعها (A يعطي A^{+n})، وحتى يتم هذا التفاعل من الناحية الترموديناميكية يجب أن يكون مقدار التغير في الطاقة الحرة ΔG للنظام سالب وفق العلاقة[13][15]:

$$\Delta G = -n\,F\,E \quad \text{.............................(1)}$$

n : هو عدد الإلكترونات المتبادلة أثناء التفاعل الكهروكيميائي .

F : ثابت FARADAY حيث (F= 96485 C/mol).

E : التغير بين جهد الإتزان للمركبين A و A^{+n}.

وحتى يكون التفاعل ممكن الحدوث بالإضافة إلى كون ΔG سالبة،يجب أن يكون **E مقدار موجب** . وفي النظام الإلكتروكيميائي تمر الإلكترونات الحرة عبر الناقل المعدني الخارجي من خلال تفاعل الأكسدة من الانود إلى الكاتود الذي يتم على مستواه إرجاعها ،وهكذا يحدث عمل كهربائي يرمز له W_e. [3][13]حيث أن :

$$W_e = -n\,F\,E_{rev} \quad \text{(2)...........................}$$

E_{rev} : الكمون العكوس لتفاعل الأكسدة والإرجاع

II-2-3°/- المراحل المحددة لتفاعلات التآكل :

المقصود بها تفاعلات الانتقال الأنودي والكاتودي للأيونات ،فالتفاعل الأنودي هو عبارة عن عملية أكسدة للمعدن ،أثناء حدوث هذه العملية الآكل للمعدن يلاحظ حدوث العديد من التفاعلات الانودية الآنية ،وبالتالي فإنه من الناحية الحركية يمكن مراقبة سرعة التفاعل الذي يحدث من خلال :

- حركية تفاعلات الانتقال الأنودي والكاتودي على سطح الفاصل بين المعدن والإلكتروليت ، وعلى سبيل المثال : تآكل معدن ***الحديد*** **XC52** في وسط حمضي به **HCl**.
- ويراقب بسرعة انتقال المادة المؤكسدة .
- ويراقب من خلال خصائص الشريط الحامي [3][15].

II -2-4°/- معادلة نرنست (Nernest) :

يسمى الكمون الناتج عن غمس معدن **A** في محلول يحوي أيونات هذا المعدن A^{+n} بكمون الإتزان الترموديناميكي ،ويعطى هذا الكمون حسب علاقة Nernst *كمايلي*[13][14] :

$$(3)................ \quad E_{rev} = E° + \frac{RT}{nT} \log \frac{[OX]}{[Red]}$$

ومن أهم العوامل التي يؤثر على الكمون الترموديناميكي هو : **pH** ***الوسط*** .

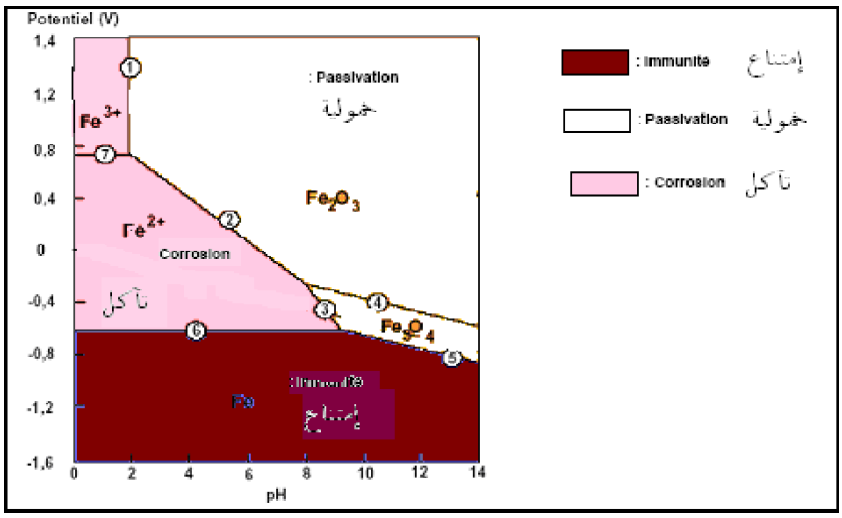
مجموع المنحنيات للعنصر والتي تعبر عن تغيرات الكمون E *بدلالة* pH الوسط (المحلول) تدعى بمنحنيات بوربي[13][14][15] .

II – 2-5°/- منحنى بوربي Pourbaix :

هو عبارة عن شكل بياني للاس الهيدروجيني *PH* مع الجهد المحدد بعلاقة *Nernest*ن حيث يوضح الحدود الترموديناميكية لإستقرار المعدن مقارنة مع أيوناته في الوسط ونواتج التفاعل . ومن خلاله يمكن تحديد الشروط التي تحدث فيها : التآكل ، الخمولية ، مناعة المعدن (الحصانة) .

لرسم منحنيات بوربي لمعدن ما ،نقوم بدراسة كل التوازنات التي يمكن أن توجد بين الأصناف الكيميائية المختلفة لهذا المعدن ،وفي درجات أكسدة مختلفة .بحيث يمثل كل توازن بمعادلة ثم ترسم على المعلم *(E-PH)* ،حيث المستقيمات الناتجة تقسم المعلم السابق إلى مناطق مختلفة يمثل كل منها مجال غالبية صنف معين منحل أو مجال استقرار صنف آخر[1][10] [13][14][15] .

وعلى سبيل المثال محنى بوربي لمعدن الحديد والذي يوضح في الشكل الموالي :



الشكل (II- 2) : يوضح محنى بوربي *Diagramme de Pourbaix* لحديد في وسط مائي

عند درجة حرارة °25 م.

تفسير المنحنى : نلاحظ في المنحنى ثلاث مناطق :

منطقة التآكل : يقدر الجهد الإبتدائي الأساسي للحديد بـــ: $E° = -0.44$ v، *وفي هذا المجال ينحل الحديد في الوسط الأكال على شكل شوارد* Fe^{2+}، Fe^{3+} *[3]*[13][14][15].

منطقة الخمولية : يكون التآكل بالنسبة لمعدن الحديد غير ممكن بحيث تتكون طبقة من الأكسيد والهيدروكسيد التي تحمي الحديد من التآكل وبهذا يصبح المحلول محتويا على أيونات Fe^{3+} *بتركيز عال ، ويتمثل في :*

$3H_2O$ *[3] [13].*

منطقة الامتناع : في هذا المجال لا يحدث أي تفاعل بين المعدن والوسط المحيط ،وفيها يكون تركيز شوارد الحديد أقل من 10^{-7} M .[3][13][14]][15].

II -2-6°/- تعريف الاستقطابية :

هي الفرق بين قيمة كمون الإلكترود في وجود التيار وقيمة الكمون في غياب التيار ويعبر عنها بالعلاقة التالية :

$\pi = E - E_{corr}$ .... *(4)*. [5][13].

- وجود الاستقطابية يعني وجود تيار عام أنودي في حالة $(\pi > 0)$ أو كاتودي في حالة $(\pi < 0)$.

مقدار فوق الجهد (η) هو عبارة عن الفرق بين قيمة كمون الإلكترود البسيط (E) وكمون إتزانه E_{th} وفق المعادلة التالية :

$\eta = E - E_{th}$ ....*(5)*

II -2-7°/- منحنى الإستقطابية :

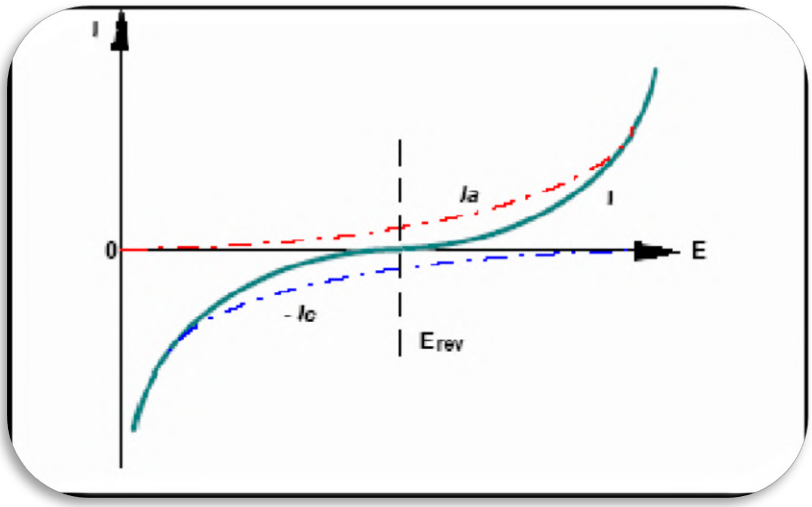
تهدف الكيمياء الحركية للتفاعلات الكهروكيميائية لتحديد السرعة V والتي تتعلق بشدة التيار الكهربائي الناشئ عن التبادل الإلكتروني الذي يحدث خلال هذه التفاعلات كعامل من العوامل المختلفة التي تؤثر عليها [9].

تعطى عبارة السرعة حسب قانون فاراداي : $V = \frac{I}{nFA}$ ....(6)

بما أن شدة التيار تحدد من خلال الكثافة i حيث $i = \frac{I}{A}$ ،وتكون مرتبطة بكمون الإلكترود فإنه يمكن تتبع سرعة التفاعل من خلال دراسة تغيرات كثافة التيار بدلالة الكمون ،وهذه التغيرات تعطى بشكل منحنيات .... i =f(E)، E =f(i) وتدعى بمنحنيات الإستقطابية ،المحنى الذي يعطي العلاقة بين كثافة التيار الانودية والكمون يدعى **منحنى الانودي العنصري** ،أما الذي يكون موجود بين كثافة التيار الكاتودية والكمون يطلق عليه اسم **منحنى الإستقطابية الكاتودي العنصري** .

منحنى الإستقطابية الإجمالي هو المجموع الجبري للمنحنين الإستقطابين العنصرين ونقطة تقاطع هذا المنحنى مع محور الكمونات تمثل النقطة التي يتساوى فيها كلا من التيار الأنودي I_a والتيار الكاتودي I_c ويساويان تيار التآكل ،وكمون هذه النقطة يدعى كمون التآكل .

في الوسط الحمضي تمثل منحنيات الإستقطابية بعدة تمثيلات تعتمد أساسا على المعدن والوسط (*PH*،درجة *الحرارة والتركيز [5]* [16] .



الشكل (*II*-3) : منحنى الإستقطابية .

II -2-8/- سرعة التآكل :

يمكن تحديد سرعة تآكل المواد المعدنية بعدة طرق ومنها الطريقة الكهروكيميائية . تعبر سرعة التآكل عن ضياع المعدن في شروط خاصة وهذه السرعة تكون مرتبطة بشدة التيار الكهربائي الناشئ أثناء التبادل الإلكتروني [9]

$$I = \frac{dq}{dt} = n\,F\,v \quad \text{.....(7)}$$

من خلال العلاقة (7) يكون التيار الأنودي I_a والكاتودي I_c متساويان على التوالي :

$$I_a = n\,F\,V^{\rho} \quad \text{.....(8)} \qquad ، \qquad I_c = n\,F\,V^{\sigma} \quad \text{.....(9)}$$

V^{σ} و V^{ρ} هي سرعة التفاعل الكاتودي والأنودي .

وبما أن $I = I_a + I_c$ ومن خلال العلاقتين (8) و(9) نحصل على :

$$I = n\,F\,(\,V^{\sigma} + V^{\rho}\,) \quad \text{.....(10.)}$$

$$I_a = n\,F\,C_a\,K_a\,\exp\frac{\alpha nFE}{RT} \quad \text{.....(11)}$$

$$I_c = n\,F\,C_c\,K_c\,\exp\frac{\beta nFE}{RT} \quad \text{.....(12)}$$ بحيث :

$$K_a = K_a\,\exp\frac{-\Delta G0_a}{RT} \quad \text{.....(13)} \qquad K_c = K_c\,\exp\frac{-\Delta G0_c}{RT} \quad \text{.....(14)} .$$

بتعويض العلاقتين (13) و (14) في العلاقتين (11) و (12) على الترتيب يكون لدينا :

$$I = I_0\,[\exp\frac{\alpha nF\eta}{RT} - \exp\frac{\beta nF\eta}{RT}] \quad \text{.....(15)} .$$

وبالتعويض العلاقة (5) في العلاقة (15) نجد :

$$I = I_0\,[\exp\frac{\alpha nF(E - E_{th})}{RT} - \exp\frac{\beta nF(E - E_{th})}{RT}] \quad \text{.....(16)} .$$

II -2-9/- حساب سرعة التآكل :

قانون تافال *TAFEL*: منحنيات الإستقطاب تقدم حصة في مجالات الكمونات البعيد وكمون التآكل ،هذه المجالات تدعى بمجالات *TAFEL* وهي تنشأ من رسم المنحنيات اللوغاريتمية من أجل فرق جهد عالي $E >> E_{corr}$ أي (مجال كاتودي) . يمكن حساب معاملات *TAFEL* (β_a و β_c) **[15][9][3].**

(17)......................... $\eta >> 0 \qquad I = I_{corr} \exp \frac{\alpha n F(E-E_{corr})}{RT}$

(18)................ $\ln I = \ln I_{corr} + [\alpha n F((E-E_{corr})/RT]$

(19)..................... $E - E_{corr} = (\ln I - I_{corr}) RT/\alpha\eta F$

من خلال العلاقتين (18) و (19) تبين أن $\ln I$ هو الدالة الخطية بالنسبة لـ ـــــــ E وهذا ماجاء في قانون تافال TAFEL وعليه نصل إلى العلاقة : $\eta = a + \beta_a \log I$ ....(20)

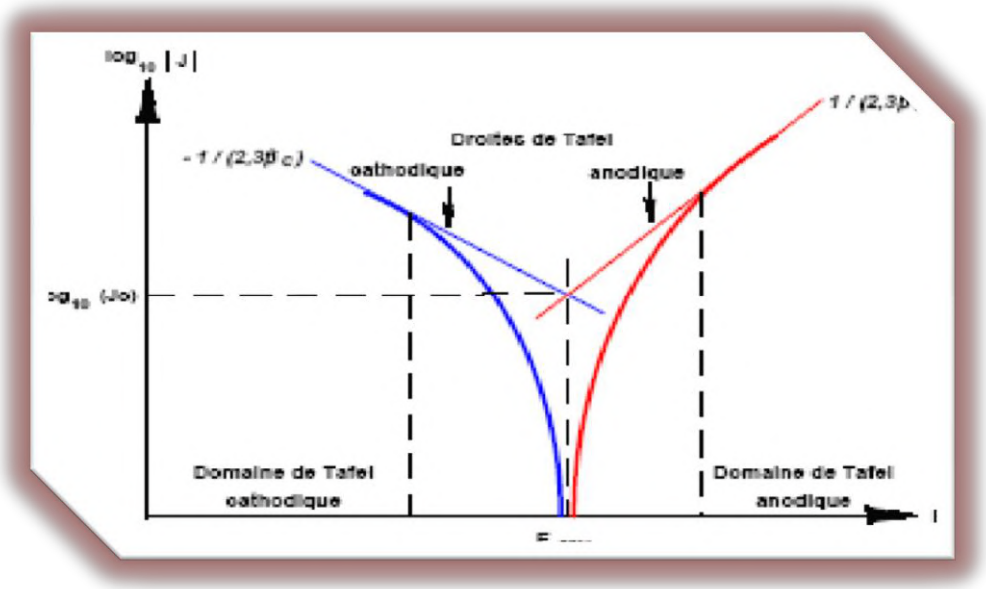
حيث أن : β_a هو المعامل الأنودي ل تافال ويكون : $\beta_a = 2.3\, RT/\alpha\eta F$

أما عند : $I = I_{corr} \exp \frac{-\beta n F(E-E_{corr})}{RT}$ $\eta << 0$ ....(21) .

حيث يكون $\eta = a + \beta_c \log I$ ....(22) .

β_c : المعامل الكاتودي ل تافال ويكون : $\beta_c = -2.3\, RT/\beta\eta F$.

فمن أجل $\eta = 0$ تعطى قيمة تيار التآكل $I = -E_{corr}$ ....(22). [5][[13][14][15].



الشكل (II- 4) : منحنيات تافال Diagramme de Tafal

ثالثا : طرق الحماية من التآكل :

نظرا وتعدد أنواع التآكل واختلاف الظروف المساعدة على حدوثها فإن هذا يتطلب إيجاد أساليب حماية أكثر فعالية للحد من هذه الظاهرة ؛ لأن جميع الدول وخاصة المتقدمة تعاني مشاكل وخسائر كبيرة ففي الولايات المتحدة الأمريكية وحدها تم إنفاق 5500 مليون دولار عام 1949 [1].

II -3- 1-°/- أساليب الحماية :

II -3-1-1-°/- اختيار المعدن :

تمتاز المعادن النقية بصورة عامة بمقاومة أفضل ضد التآكل من المعادن غير النقية إلا أنه من عيوب المعادن النقية أنها باهظة الثمن وخواصها الميكانيكية منخفضة نسبيا . ومن بين المعادن المستعملة في حالتها النقية الألمونيوم وكذلك الذهب ، البلاتين ،المعادن الثمينة الأخرى [13][14][15].

II -3-1-2-°/- اختيار السبيكة المناسبة :

من السبائك الأكثر مقاومة ضد التآكل هي السبائك المعدنية وبالضبط السبائك المتجانسة المكونة من طور واحد ، ويمكن لبعض المعادن إذا أضفنا لها نسب صغيرة من معادن أخرى أن تظهر مقاومة جيدة مثل سبائك الألمنيوم التي تحتوي حوالي 7% من المنغزيوم وكذلك سبائك الفولاذ المقاوم للصدأ 18% و8% نيكل [13][14].

II -3-2-3-°/-الحماية بالتغطية :

بعد إعداد الأسطح يتم تغطيتها بطبقة واقية ضد التآكل من معدن مقاوم أو مادة غير معدنية ومن الأساليب للتغطية نذكر منها :

- التغطية بالغمر في المحاليل المائية .
- التغطية بالمعـــــــادن المنصهرة .
- التغطية بترسيب معدن في الطور الغازي.
- التغطية بطبقة من الطور المعدني الجامد .[15]

II -3-2-4°/- الحماية بالتحكم في التصميم :

يجب أخذ العديد من الاحتياطات الضرورية لدى تصميم أي معدات أو منشآت للتآكل ؛ كتجنب الشقوق واختزال الأركان المغلقة ، والتجاويف بقدر الإمكان لأنها أماكن لتجمع السوائل والأجسام الصلبة[13] .

ومن **هذه الاحتياطات نذكر منها :**

- ممارسة التلحيم بطريقة جيدة .
- تجنب المواضع الساخنة والباردة .
- يجب إعطاء اهتمام مناسب للتآكل الجهدي .
- استعمال الفولاذ المقاوم للصدأ في التطبيقات التي توجد فيها كمية كافية من O2 لضمان الحصول على الطبقة الحامية .
- تطبيق المعاملات الحرارية .
- الاحتراس المصمم من التيارات المشتتة [13][15].

II الحماية الكهروكيميائية :

وهي نوعان مصعدية (الأنودية) ومهبطية (كاتودية) تصنف حسب طبيعة المعدن وشروط التآكل وهذا بالاعتماد على إزاحة جهد القطب في الاتجاه السالب أو الموجب ولهذا النوع من الحماية استخدامات واسعة في الصناعة [13][14][15].

1) ـ الحماية الكاتودية :

يستعمل هذا النوع من الحماية للمنع من التآكل داخل الوسط الإلكتروكيميائي وليس خارجه،وتعمل هذه الطريقة على تحويل الأقطاب المصعدية حيث يعاد المعدن إلى منطقة المناعة ضد التآكل ،ويكون التآكل مستحيل وتجرى حماية أي معدن كاتود بإيصاله كهربائيا إلى القطب السالب لمولد كهربائي في حين القطب الموجب لهذا المولد الكهربائي يوصل إلى معدن آخر يعمل كقطب موجب ،عند سريان التيار يتحول المعدن المراد حمايته قطبا سالبا.

2) ـ الحماية الآنودية :

تطبق على المعادن الخاملة التي لا تتأكسد والمقاومة للصدأ حيث يتم تحويلها إلى أقطاب موجبة و هذا بإزاحة فرق جهدها إلى منطقة الخمولية وهي مناسبة فقط للمعادن التي لديها استعداد للسلبية عندما تستقطب أنوديا ، ويمكن الحصول على فرق الجهد السلبي آليا وإلكترونيا بواسطة جهاز قياس فرق الجهد (Potentiostat)[18] .

II – 3-2-°/- الحماية باستعمال المثبطات :

هي من أكثر الطرق استعمالا للحد من ظاهرة التآكل ، فتعتبر المثبطات بأنها خط الدفاع الأول **ضدالتآكل[19][20]**

II -3-2-1-°/- تعريف المثبط :

هو عبارة عن مركب كيميائي يضاف بنسب ضئيلة جدا إلى الوسط المساعد على التآكل بهدف التقليل من التأثير تآكل المعدن . [17]:

ويعتبر المثبط عامل معيق لعملية التآكل ، ويجب استعماله صناعيا نظرا إلى العوامل الموالية [21]:

- سهولة استعماله وتواجده وانخفاض تكلفته .
- يؤثر ويغير في آلية التآكل ولا يؤثر في الخصائص الفيزيائية للوسط .
- تواجد أنواع وتراكيب كثيرة من المانعات الملائمة للاستعمالات المختلفة ومعظم هذه المانعات ثم تطويرها تجريبيا [22].

II -3-2-2-°/- المبادئ الأساسية للمثبطات :

- التقليل من سرعة التآكل.
- يجب أن يكون مستقر مع المركبات الموجودة في الوسط المحيط خاصة مع الأكسيد .
- يجب أن يكون المثبط مستقر مع درجات الحرارة المستعملة .
- يجب أن يكون فعالا عند التراكيز الضئيلة .
- يجب أن لا يكون المانع (المثبط) ملوث [13][14].

II -3-2-3-°/- تصنيف المثبطات : يمكن تصنيف المثبطات على حسب :

- الوسط التآكلي ،التفاعل الجزيئي الكهروكيميائي ،حسب آلية التفاعل .

II -3-2-3-1-°/- التصنيف حسب الوسط التآكلي :

مثبطات الوسط الأيوني الحامضي : في الوسط الحمضي يستعمل المثبط لمنع الهجوم الكيميائي للحمض على الفولاذ .

1) - مثبطات الوسط الأيوني المعتدل :

حيث تضاف إلى الوسط الحامضي لوقاية الفولاذ ، مثلا عند التنظيف من الصدأ في الوسط الصناعي البترولي حيث يضاف للسائل .ويستعمل في الأنظمة المائية المغلفة الخاصة بالتبريد [15].

2)- مثبطات الوسط العضوي : يستعمل في زيوت المحركات وفي محطات الوقود أساس [14][15].

3)- مثبطات الوسط الغازي : هي عبارة عن مركبات ذات ضغط بخار مرتفع (عادة الامينات) تستعمل لوقاية الكثير من الآلات أثناء عمليتي الشحن والتخزين [13].

II -3-2-3-2/°- التصنيف حسب التفاعل الكهروكيميائي :

التأثيرات التي تسببها المثبطات على سرعة التفاعلات الكهروكيميائية الجزئية تعطي ثلاث تقسيمات :

1) **- المثبطات المصعدية (الأنودية) :**

عند إضافتها للوسط التآكلي فإنها تخفض سرعة التآكل الانودي وذلك بتخفيضها لكثافة التيار الانودي كما تسبب إزاحة لكمون التآكل E_{coor} إلى الإتجاه الموجب مثل البيكرومات CrO_4^{-2} [13][18].

2) **- المثبطات المهبطية (الكاتودية):**

وجودها في الوسط الآكل يسبب إنخفاض في سرعة التفاعل بالإضافة إلى إزاحة كمون التآكل إلي جهة الكمونات الأقل (نحو القطب السالب) مثال عن ذلك الشوارد التالية : Li^+، Mg^{+2} ، NO_2 [15][14][18] .

3) **- المثبطات المختلطة :**

هذا النوع من المثبطات يثبط تفاعلي الأكسدة والإرجاع في آن واحد يتم تخفيض كل من كثافتي التيار الكاتودي والانودي معا مع تغير طفيف لقيمة كمون التآكل مثل : PO_4^{-3} [13][17][18].

II -3-2-3-3/°- التصنيف حسب آلية التفاعل :

1. **الخمولية :** يحدث في هذه الحالة تفاعل مركبات مع سطح المعدن مكونة أكاسيد خاملة كيميائيا اتجاه الوسط التآكلي ،وعند خمولية المعدن الناتجة عن المثبطات المؤكسدة تتناقص سرعة التآكل حيث تتأثر هذه المثبطات pH الوسط .
2. **الترسيب :** هي مركبات تشكل رواسب تتوضع على سطح المعدن وتكون إما رواسب لأملاح معدنية أو معقدات عضوية قليلة الذوبان في الوسط الآكل .
3. **إزالة العنصر الأكال :** يعمل هذا النوع من المثبطات على إزالة العامل المساعد على التآكل في الوسط التآكلي ،تستعمل هذه الطريقة في الأنظمة المغلقة وخاصة المائية الساخنة المغلقة للمراكز الحرارية ، ومن اهم أنواع هذه المثبطات كبريتيد الصوديوم والهيدرازين وسلفات الصوديوم.إذ تضاف للماء حين تزيل الغاز من السوائل .
4. **الإمتزاز :** حيث ينفذ إلى سطح المعدن مانعة بذلك ذوبان المعدن او تفاعله مع الوسط سواء عن طريق الإمتزاز الفيزيائي الذي ينجم عنة قوى التجاذب الكهروستاتيكي أو الإمتزاز الكيميائي الاكثر فعالية ويحدث تبادل إلكتروني [2][3][13][14][15] .

III – 3- 3°/- ايزوتارم الإمتزاز :

لأي معدن عدد معين من المراكز الفعالة والذي ينتج عنه المقدار θ الذي يمثل المراكز المغطاة بالجزيئات عن طريق الإمتزاز الكيميائي ،وهذا المقدار يمثل نسبة التغطية $0 \leq \theta \leq 1$ ، يتعلق هذا المقدار بمختلف تراكيز المثبط عند T C° ويتم تعيين قيمة θ لشرح أفضل للإزوتارم لتحديد تطور الإمتزاز لأي مركب عضوي على السطح الفاصل بين المعدن والإلكتروليت أين يمكن ان يقع تبادل إمتزازي بين المركب العضوي في المحلول Org(sol) وجزيئات الماء الممتزة على السطح (ads) H_2O .

$$Org\ (ads) + X\ H_2O\ (sol) \rightleftharpoons Org\ (sol) + X\ H_2O\ (ads)$$

X : عدد جزيئات الماء الممتزة على السطح التي تستبدل بجزيء واحد من المركب العضوي .

θ: درجة تغطية السطح لمختلف التراكيز وتتبين بالقيمة R% والتي تمثل نسبة التثبيط [13][15].

II - 3- 4°/ - المستخلصات النباتية كمثبطات للتآكل :

بينت العديد من الابحاث في إطار تأثير المركبات الطبيعية كمثبطات للتآكل المعادن في عدة اوساط أكالة أن المركبات العضوية لها فعالية تثبيطية وذلك لاحتوائها على ذرات متغايرة مثل N،S ، O ، وخصائصها الفيزيوكيميائية ووجود روابط π في ترافق مع الحلقة العطرية .

وتفسر آلية التثبيط بالإمتزاز على سطح المعدن من خلال إلكترونات الروابط π للحلقة العطرية والأزواج الإلكترونية الحرة (غير الرابطة) لـــ: N،S ، O [15][22][23].

الفصل الثالث

الفعالية المضادة للأكسدة

III - مدخـــــــــــــــل :

الأكسدة هي تفاعل مادة ما مع الأوكسجين ، أين يفقد حينها الأوكسجين الكترونا أثناء تفاعلاته مع الجزئيات الأخرى حيث تصبح هذه الجزئيات نشطة وطليقة وتسمى الجذور الحرة .

الجذور الحرة ليست أحد الغزاة مثل الفيروسات والبكتيريا ، وإنما هي جزئيات يتم تصنيعها داخل الجسم بشكل طبيعي خلال استقلاب البروتينات والدسم وعندما يولد الجسم طاقة . إذ أن الاوكسجين الذي نتنفسه حوالي 1 % منه يتسرب ويكون السبب في إنشاء الجذور الحرة ، كذلك خلايا الدم البيضاء تولد جذورا حرة لكي تقتل البكتيريا والكائنات الحية الدقيقة التي تغزو الجسم .

الجذور الحرة لا تصدر فقط من عملية احتراق الأوكسجين بل هناك عوامل اخرى خارجية تؤدي إلى ذلك :

- التعرض للإشعاع لمدة طويلة سواء من الشمس أو من مصدر صناعي كأشعة اكس (x) المستخدمة في الطب ، أو الصادرة من الكمبيوتر والتلفاز .
- تدخين التبغ ودخان السيارات والمصانع .
- التمارين الرياضية العنيفة .
- الوجبة الغنية بالأحماض الدهنية والعوامل المسرطنة .

ومن لطف الخالق بنا وعظمة تدبيره أن أجسامنا تصنع مركبات تثبط هذه الجذور تسمى مضادات الأكسدة ، تتمتع هذه المركبات بميزة أنها قابلة للأكسدة من قبل الجذور الحرة ، وبهذا فهي تحمي المركبات العضوية في الجسم من الاكسدة .ولكننا نحتاج إلى كمية إضافية لحماية الجسم ، عن طريق الأغذية المحتوية على مضادات الأكسدة الطبيعية الموجودة في الخضراوات الطازجة والفواكه والأغذية البحرية وبعض المكسرات وغيرها .

تسبب الجذور الحرة عدة امراض خطيرة منها : السرطان ،الأمراض القلبية ، الشيخوخة ، بعض أمراض العيون ، الامراض النفسية والعصبية (الزهايمر ، البيركينسون.....) ، تتلف الكبد أمراض الدم وغيرها [1][2]

III – 1-1°/- الجذور الحرة :

وهي عبارة عن وحدات غير مستقرة تعاني من نقص الإلكترونات ، فهي تسعى لإكمال هذا النقص بهجومها على مركبات بها ذرات تملك كما من الإلكترونات وبالتحديد تهاجم المركبات التي قد تكون وظيفية أو بنائية على النحو التالي : تهاجم ليبيدات الاغشية مما يسهل وصولها إلى داخل الخلايا لتهاجم مركبات ذات ادوار وظيفية هامة كالبروتينات والإنزيمات ، والتفاعل معها قد يؤدي الى خلل وظيفي ما . أخطر ما تقوم به الجذور الحرة هو الارتباط بالأحماض النووية مما ينتج عنه تخريب في البنية وبالتالي ظهور طفرات وتدمير الجسم .[4][3]

III -1-2°/- أنواع الجذور الحرة :

1. الجذور الحرة الاحادية (الأولية) : تحتوي على إلكترون احادي ومتعادل مثل H° ,N°,F° ,CL°C°H3,C°6

2.الجذور الحرة الثنائية (الثانوية) : تحتوي على إلكترونين أو أكثر غير مزدوج ومتعادل مثل N°° ذات أعمار قليلة جدا تصل إلى بيكرو ثانية ، الميزة الغالبة على الجذور الحرة شدة الفعالية الكيميائية العالية .إن حجم الذرة والوضعية الفراغية والخاصية الميزوميرية لهذه العناصر لها علاقة مباشرة في استقرار أو عدم استقرار الجذر ، وتقسم على هذا الاساس إلى :

1-2°/- الجذور النشطة أو غير المستقرة : هي التي لها أعمار قصيرة جدا أي غير مستقرة في الضرورة الإعتيادية لها أوزان جزئية صغيرة مثل جذر الهيدروجين ، الفلور ، الكلور بحيث طاقة تنشيطها تقترب من الصفر أثناء التفاعل .

2-2°/- الجذور المستقرة أو الصامدة : هي التي لها أعمار طويلة تقدر بالثواني أو الساعات أو حتى بالايام مثل جذور ثلاثي فينيل مثيل $TP_3\ M$ وجذور ثنائي فينيل بكريل هايدرازيل DPPH وجذور ثنائي فينيل وأكسيد النيتريك $(Ph_2\ NO)$ ومشتقاته.

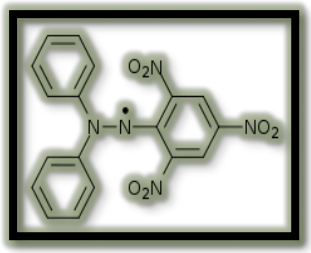
ونستطيع القول أن معظم الجذور الأروماتية التي تشمل على تراكيب رنينية متعددة في تركيبها تكون مستقرة في أغلب الاحيان ، فكلما زاد ثبات الجذر الحر قلت فعاليته ، ومن الناحية الدينامكية الحرارية فإن قلة فعاليتها تعود إلى أنه يحتاج إلى طاقة تنشيط عالية نسبيا أثناء التفاعل[6].

III -1-3°/- متابعة حركية الجذور الحرة :

إن الجذور الحرة إما تكون ذات أعمار طويلة أو قصيرة ، القصيرة منها لا يمكن متابعة حركية تفاعلاتها الا بالطرق الطيفية السريعة مثل أطياف تجزيء الكتلة وأطياف رنين البرم الإلكتروني ، أما الجذور المستقرة نسبيا فيمكن متابعة حركية تفاعلاتها في الطرق التقليدية مثل قياس التغير بحجم الغاز عن طريق التسحيح بالحامض أو القاعدة . ولكن أدق هذه الطرق هي قياس التغير بالتوصيلة الكهربائية بوحدة الزمن ، أو التغير بالتركيز المولاري بوحدة الزمن ، أو التغير بحجم الغاز عن طريق التسحيح بالحامض أو القاعدة . ولكن أدق هذه الطرق هي قياس تغير كثافة الضوء الممتص بوحدة الزمن بواسطة أجهزة قياس أطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية (UV-Vis) شرط أن يمتص الجذر الحر الضوء بمنطقة تختلف عن منطقة امتصاص المادة الناتجة فمثلا يمتص الجذر ثلاثي فينيل المثي($Ph_3\ C$) الضوء عند 345nm وعند 510nm بينما يمتص ثلاثي ميثان($Ph_3\ CH$) الضوء عند 262nm فقط [6] .

III -1-4°/- الجذر DPPH (1,1-Diphenyl-2-picryl-Hydrazyl) :

هو إختبار مضاد للجذور الحرة ولقد سبق تعريفه من 50 سنة ماضية من طرف العالم "بولواز" سنة 1958 ،ولقد اعتمد في ذلك على توضيح بعض الحسابات الخاصة بمضادات الأكسدة .

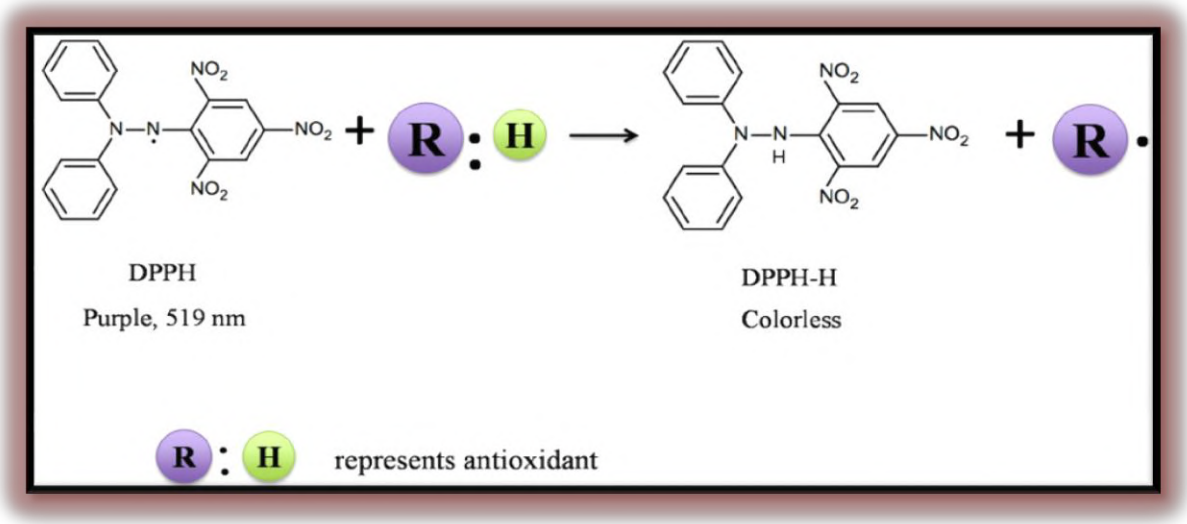


DPPH هو ثنائي فينيل بكريل هايدازيل (1,1-Diphenyl-2-picryl-Hydrazyl) هي مادة صلبة لونها بنفسجي مسود ، يشتق هذا الجذر من جزيئة DPPH-H ثنائي فينيل بكريل هايدرازين (Diphenyl Lpicry lhydrazine) ، وهي مادة صلبة غير جذرية لونها أصفر[6] .

الشكل (III - 1) : جزيئة DPPH

DPPH هو عبارة عن جذر مستقر على خلاف الجذور الحرة الأخرى لأن الإلكترون المنفرد تتقاسمه كل ذرات الجزيء ، عدم ثبات الإلكترون المنفرد يعطي اللون البنفسجي الداكن عند إذابته في الإيثانول ويتميز بطول موجة امتصاص 520-515 nm [16] .

عند خلط محلول DPPH مع المادة المضادة للتأكسد نتحصل على الصيغة المرجعة . يمكن ملاحظة هذا الإرجاع بفقدان اللون البنفسجي . وقد تم تطبيق طريقة DPPH على نطاق واسع لتقدير نشاط مضادات الأكسدة في السنوات الأخيرة نظرا للإيجابيات التي تتمتع بها هذه الطريقة اهمها : السرعة والفاعلية [16].



الشكل (III - 2) : معادلة تثبيط جذر DPPH في وجود مضادات الجذور الحرة .

III -2 °/- تفاعلات الأكسدة الذاتية :

الأكسدة العضوية هي تفاعلات تتم وفق آلية الجذور الحرة ؛وهي تحول المركبات العضوية في وجود الأكسجين والهواء وعوامل اخرى مثل تواجد كميات ضئيلة من بادئات الجذور في الهواء وحساسية المركبات للضوء . يعتبر فساد الأطعمة من نواتج الأكسدة الذاتية فالسلاسل غير المشبعة في الأحماض الدهنية تتأكسد إلى أحماض كربوكسيلية ذات أوزان جزيئية أقل،معظمها ذات رائحة كريهة جدا . وكذلك من نواتج الأكسدة ؛جفاف الطلاء وتغير تركيبة المطاط ،وتحول المذيبات إلى بيروكسيدات [6].

III -2-1°/- تفاعلات الأكسدة في النظام البيولوجي :

للتفاعلات الجذرية أهمية في العملية البيولوجية كنمو الإنسان والحفاظ عليه وكذلك في مراحل البناء الحيوي للمركبات الفعالة أو في عمليات الهدم لها .

أما عملية الاحتراق التي يعتبر الاوكسجين العنصر الأساسي لها ،حيث يتفاعل مع المركب العضوي وينتج عن هذا التفاعل الطاقة التي تعتمد عليها العديد من عمليات بناء المركبات والمواد الخلوية ،بالإضافة إلى القيام بنشاطات وظيفية مثل الحركة ،النمو،الافرازات و الامتصاص . الجذور الحرة تكون مسؤولية عن فساد ADN التي تؤدي إلى بعض الأمراض مثل السرطان،مرض الشلل الاهتزازي و مرض التصلب العضلي [6].

III -1-3°/- مضادات الاكسدة :

هي جزيئات قادرة على إبطاء أو منع تأكسد الجزيئات في جسم الكائن الحي ، وبما أن التأكسد هو تفاعل كيميائي يقوم بتحويل الإلكترونات من مادة معينة إلى عامل مؤكسد أي يتسبب في سلسلة من التفاعلات تتلف الخلايا، فإن مضادات التأكسد تمنع أو تثبط هذه السلسلة من التفاعلات بإزالة الوسيط الأساسي تماما .

كما عرفها هاليويل (HALLIWELL) بأنها كل مادة تتواجد بتركيز منخفض بالنسبة للمادة المؤكسدة ولها القدرة على منع أو تثبيط هذه المادة [7].

كما أنه هناك عدة تعريفات مختلفة لمضادات الاكسدة منها :

- المادة المتواجدة بتراكيز منخفضة مقارنة مع المادة القابلة للتأكسد ، فهي تؤخر بشكل كبير أو تمنع أكسدة تلك المادة [5]
- المادة التي تمنع أو تقلل الضرر التأكسدي للجزيء الهدف [5].

ومن الناحية الغذائية تعرف مضادات الأكسدة بأنها تلك المركبات التي تضاف للغذاء بتراكيز منخفضة ، بحيث تمنع أو تعيق أكسدة بعض المركبات الحيوية مثل الدهون والكربوهيدات والأحماض النووية ....وغيرها .[1]

III -3-2°/- تصنيف مضادات الأكسدة :

III -3-2-1°/- حسب آليات تفاعلات مضادات الأكسدة :

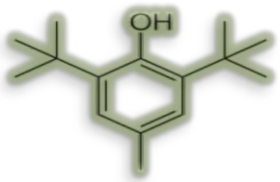
1.مضادات الأكسدة الأولية : هي مركبات تتفاعل مع الجذور الليبيدية (L°, LO°,LOO°) لإنتاج مركبات أكثر استقرار (LH,LOH,LOOH) وهذا راجع إلى أنها مركبات مانحة للبروتونات نشطة ، ومشتق الجذر يحول إلى ناتج مستقر [8][9].

2.مضادات الأكسدة الثانوية (الوقائية): وفق Gordan فإن المركبات المضادة للأكسدة الثانوية هي مركبات التي تؤخر أكسدة الدهون في تفاعلات مختلفة : امتصاص الأشعة فوق البنفسجية ، التمخلب مع المعدن ، تثبيط الأكسجين الأحادي وتفكك الهيدروكسيد [10].

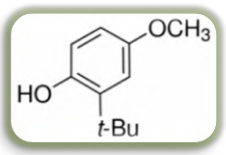
III -3-2-2°/- حسب مصدرها :

1)- الصناعية : تعتبر مضادات الأكسدة كعنصر أساسي يجب إضافته للاطعمة المعلبة للتقليل من إتلافها إلى أقصى حد وذلك تخوفا من سرعة تأكسدها ، منها BHA(3-tertiobutyl-4-hydroxyanisole)، BHT (2,6-ditertiobutyle-4-hydroxytoluéne)، PG(Gallate Propylée)، TBHQ(tertiobutylhydroxyquinone) . هذه المركبات واسعة للاستعمال في الصناعة الغذائية ، لأنها فعالة وقليلة التكلفة بالمقارنة مع نظيرتها الطبيعية .[11].

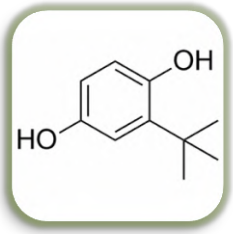
ومع ذلك فهي تحتاج إلى دراسة استباقية من ناحية سلامة استعمالها ، ففي السنوات الأخيرة أثيرت العديد من الشكوك حول مدى سلامة مضادات الأكسدة الصناعية من الناحية الصحية ، إذا أشير إلى أن استخدام هذه المضادات ينتج عنه مواد مسرطنة أو سمية ، لذلك اتجه الباحثون واجتهدوا في ايجاد مضادات طبيعية أكثر أمانا ، فسلط الضوء على المركبات المستخلصة من النباتات وعلى رأسها المركبات الفينولية التي تتمتع بفعالية مضادة للأكسدة عالية . [12][13].



TBHQ



BHA



BHT

الشكل (III -3) : مضادات الأكسدة المستعملة في الصناعة الغذائية . [14]

2)-الطبيعية : وفي الحالة الفيزيولوجية العادية فإن تركيز الجذور الحرة مثل O2°°,OH°,HOO° تكون مراقبة من طرف الخلايا التي تستعمل العديد من الاستراتيجيات المضادة للأكسدة وتستهلك طاقة كبيرة من أجل مراقبة مستوى تفاعلات الأكسجين ، باستعمال وسائل دفاع طبيعية ذاتية داخلية مثل إنزيمات (Peroxydases,catalases,superoxyde dismutases) وعوامل مضادة الأكسدة والتي تستخرج من الغذاء (مضادات خارجية) كالفيتامين C (Acide ascorbique) الفيتامين Q (ubiquinone) وحمض اليوليك (Acide urique) و Vitamine E والجزريات التي تستخل من الغذاء ، فتشكل فخ للجذور الحرة وتقتبض على الإلكترونات الحرة وتحولها إلى مركبات ثابتة .

ومما سبق يمكن ان نعرف مضادات الأكسدة بأنها داخلية المصدر أو خارجية المصدر تستطيع تعدل أو تصلح الإتلاف التي تسببه الجذور الحرة [6].

III -4 °/- الآثار الضارة للمواد المضادة للاكسدة :

تعد مضادات الأكسدة الصناعية أقل خطورة مقارنة مع منتجات تأكسد المواد الدسمة دون إضافة مضادات الأكسدة ، ولكن لها تأثير جانبي على صحة الإنسان عند استعمالها . نأخذ على سبيل المثال الدراسة التي أجريت في إطار الفحص التجريبي لسرطان البروستات والرئة والقولون والمستقيم والمبيض . كانت دراسة استطلاعية في الولايات المتحدة تشمل 25.400 إمرأة تتراوح أعمارهن مابين 55 و 74 سنة أي بعد سن اليأس . تمت متابعتهم لمدة 10 سنوات ، وأظهرت النتائج أن خطر الإصابة بسرطان الثدي زادت بنسبة كبيرة (20%) لدى النساء اللواتي لديهن حامض الفوليك (Acide folique) أكبر من أو يساوي 400 ميكروغرام في اليوم . في حين لم يرتبط تناول حمض الفوليك (Acide folique الغذائي مع زيادة الخطر [15].

الفصل الرابع

نبات اللبينة

Euphorbia guyoniana

IV-1/- العائلة Euphorbiaceae:

اشتق اسم Euphorbiaceae من الجنس Euphorbia الأكثر أهمية للعائلة ،وهو الاسم نفسه الذي أهداه الملك الموروتاني JUBA II إلى طبيبه Euphorbos في القرن الأول قبل الميلاد ، وحفظه من قبل linné . تكون Euphorbiaceae عائلة عالمية كبيرة تظم مابين 5000 و8000 نوع موزع على حوالي 300 جنس [1].

تتميز نباتات هذه العائلة ذات المظهر المتغير بوجود مادة عصارية بيضاء (latex) ، لاصقة وشديدة السمية بسبب وجود مشتقات أسترات diterpene (ester de phorpol et de deoxyphobol)، وجود نشاط البروتين kinanse (PKC) يسبب تهيج الجلد وخطيرة للغاية في حالة ملامسة العينين ، السمية أيضا موجود في البذور [2].

IV-2/- وصف نبات *Euphorbia guyoniana*:

Euphorbia guyoniana هو نبات ينتمي إلى العائلة Euphorbiaceae شائع في جميع أنحاء شمال الصحراء وشبه الصحراوية . وكذلك تتواجد في مجموعات صغيرة في المناطق الرملية [4][6].

لديها نظام جذري متطور يخترق بعمق في التربة ،السيقان متفرعة للغاية تبدأ من 30 إلى 100 سم ، لها عدد قليل من الاوراق وقد تكون شبه غائبة وخاصة في الفروع المزهرة [4][7] .

وهي عشب معمر،ينمو في التربة الرملية والحصوية،الماشية لا ترعى هذا النبات.
النبات يعد من النباتات السامة،يجدر بالذكر ان اسم اللبين او اللبينة وأم اللبن يطلق على مجموعة مختلفة من النباتات يجمع بينها انها تفرز عصارة لبنية بيضاء. يطلق على النبات اسماء محلية مختلفة مثل (ام اللبن،الملبانة،اللبين،اللبينة ...).

الشكل (IV-1): صورة فوتغرافية لنبتة اللبينة قبل القطف .

الشكل (2-IV): صورة فوتغرافية لنبتة اللبينة .

IV-3/°- تصنيف النبتة ***Euphorbia guyoniana*** :

Taxon	Rhizophytes
Embranchement	**Spermaphytes**
Sous – embranchement	**Angiospermes**
Classe	**Dicotylédones**
Sous –Classe	**Dialypétales**
Série	**Thalamiflores**
Sous –Série	**Méristémones**
Ordre	**Tricoques**
Famille	**Euphorbiaceae**
Sous- famille	**Euphorbiadeae**
Genre	**Euphorbia**
Espése	**guyoniana**

IV-4-/°- الطب التقليدي للعائلة Euphorbiaceae :

تستخدم في مناطق كثيرة من العالم في علاج العديد من الحالات مثل أمراض الجهاز الهضمي ، مضاد للجراثيم ، مضاد للالتهاب ، تخثر الدم ، ومسكن ، ومنع الحمل [8][9][10].

العديد من Euphorbiaceae سامة للإنسان بسبب اغشية المخاطية المهيجة ، وكذلك تحرض الاورام ، وتسبب الحساسية الجلدية الناجمة عن مركباتها qunoniques ou lactoniques تحتوي على عائلات مختلفة من المركبات مثل القلويدات [11]، فلافانويد ،المركبات سيانوجينيك [12]، الصابونيات [13]، والتربينات [14] .

الفصل الخامس

العمـــــــــل

التطبيـــــقي

V- 1°/- تحضير المادة النباتية :

V- 1-1°/- جمع وقطف النبات :

عملية قطف النبات من أهم الخطوات ، ويجب اختيار الفصل المناسب من فصول السنة لجمع النبات لكون هذه النباتات تحمل المادة الفعالة طول السنة إلا أن تركيز المادة الفعالة قد يتغير من فصل لآخر [1].

1)- الأزهار : عندما تكون حبوب اللقاح أو عند تفتح الأزهار تقطف ، ومن الأحسن أن يكون القطف صباحا ، ثم توضع في تهوية مناسبة دون ضغط [2][3].

2)- الأوراق : الوقت المناسب لقطف الأوراق في حالة تمركز المادة الفعالة بها ومن الاحسن أن يكون في فترة بداية تفتح الأزهار إلى غاية اكتمالها

- وقد تم قطف نبتة اللبينة على بعد 90 كلم في ضواحي منطقة واد نساء (طريق لحجيرة) في 15 فيفري 2018 .

الشكل (V-1) : صورة فوتغرافية لنبتة اللبينة قبل القطف .

V-1-2°/- تجفيف النبتة :

بعد عملية القطف نشرع في عملية التجفيف ، وقبل الشروع في عملية التجفيف تجزأ مختلف أعضاء النبتة كل على حدى (الأوراق – الأغصان –الأزهار) وتنقى من الشوائب والطفيليات والأتربة بعدها يستحسن تقسيم الاجزاء الى أقسام صغيرة ليسهل تجفيفها . ثم تفرش هذه الأجزاء فوق غطاء نظيف أو ورق أبيض مع ترك مسافات للتهوية لتجف وهذا في الظل والهواء مع التقليب من حين لآخر لمدة ثلاثة أسابيع [4][5][6].

V-2°/- الاختبارات الأولية :

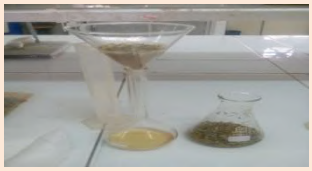
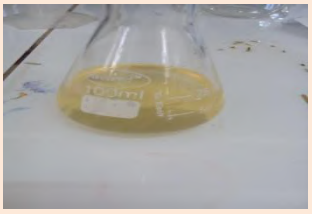
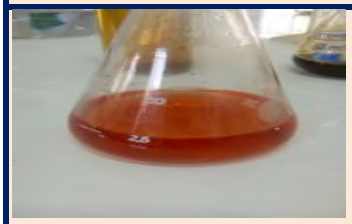
لتأكد من وجود الفلافونيدات قمنا بإجراء العديد من الاختبارات الأولية للكشف عنها .

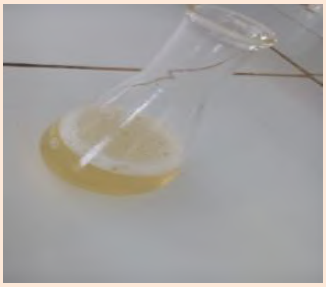
الجدول (V-1) : المحاليل المستعملة في الاختبارات الكيميائية الأولية لنبات اللبينة :

الإسم	الصيغة
ماء مقطر L'eau distillé	
حمض الكلوروهيدريك المخفف Acide chlorohydrique 1 N	
محلول النشادر 2N	
حمض الكبريت Acide sulfirique	

ثلاثي كلوريد الحديد	
المغنيوزيوم	Mg
الكلوروفورم Chloroforme	
الكحول الأميليكي Alcool amylique	
حمض الخل	
الكحول الإيثيلي 50% Alcool Ethylique	

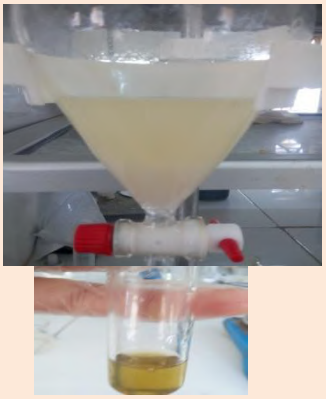
ونلخص مجمل هذه الإختبارات فيما يلي :

نوع الاختبار و طريقة العمل	الصورة
اختبار الفلافونيدات (les flavonoides) : نزن كمية (10 g) من النبتة الجافة ونقوم بتنقيعها في 150 ml من حمض الكلوروهيدريك المخفف 1% لمدة 48 سا ثم ترشح.	
الإختبار العام للفلافونيدات : نأخذ 10 ml من الراشح المحصل عليه ونضيف له قطرات من النشادر حيث تتم مراقبة PH الوسط بواسطة ورق PH ، بعد قاعدية الوسط نلاحظ ظهور اللون الأصفر الفاتح وهو دليل عى وجود الفلافونيدات .	
الفلافونيدات الحرة : نأخذ 5 ml من الراشح المحصل عليه ونضعها في انبوب اختبار ونضيف لها 2.5 ml من الكحول الأميليك (Alcool amylique) فنلاحظ بعد الرج والتوازن تلون الطور الكحولي (الطور العلوي) باللون الأصفر مما يدل على تواجد فلافونيدات حرة .	
اختبار الفلافونيدات الجليكوزيدية : نأخذ 5 ml من الراشح المحصل عليه ونضعها في أنبوب إختبار ونضيف لها كمية قليلة من المغنيزيوم (Mg) ثم نرجها جيدا ، بعد مدة نلاحظ ظهور اللون الأحمر مما يدل على وجود الفلافونيدات الجليكوزيدية .	



اختبار الصابونوزيدات :

نزن 2 g من المسحوق النباتي ، ويوضع في 80 ml من الماء المقطر ويسخن لمدة 15 دقيقة ويبرد ، ويوضع الراشح في أنبوب اختبار ويرج جيدا ، ثم تترك لمدة زمنية معينة ،نلاحظ بعدها ظهور رغوة تبقى لمدة 15 دقيقة دليل على وجود الصابونوزيدات .



اختبار الكاردينوليدات :

نزن 1g من المسحوق النباتي ،وينقع في الماء المقطر لمدة 20 – 30 دقيقة ثم يرشح ،نقوم بعملية استخلاص سائل سائل للمحلول المحصل عليه بواسطة 10 ml من خليط كلوروفورم وايثانول والطور العضوي المحصل عليه يبخر والراسب الناتج يذوب في 3 ml من حمض الأسيتيك ثم نضيف قطرات من حمض الكبريت فنلاحظ تلون الطور الحمضي بلون ازرق مخضر مما يدل على وجود الكاردينوليدات .

الجدول (V- 2): نتائج الإختبارات الكيميائية الأولية :

المادة الفعالة	نسبة تواجدها في النبات
الفلافونيدات	++
الفلافونيدات الحرة	++
الفلافونيدات الجلايكوزيدية	+++
الكاردينوليدات	+
الصابونوزيدات	+++

(+++) نسبة كبيرة ،(++) نسبة متوسطة ، (+) نسبة ضعيفة .

نلاحظ من الجدول اختلاف نسب تواجد المواد الفعالة في النبات ،حيث تتواجد الكاردينوليدات بنسبة ضعيفة ،اما الفلافونيدات والفلافونيدات الحرة تتواجد نسبة متوسطة ، اما الفلافونيدات الجلايكوزيدية والصابونوزيدات تتواجد بنسبة كبيرة في النبتة . بعد التأكد من تواجد الفلافونيدات قمنا باستخلاصها والتعرف عليها من خلال تطبيق الطرق الكروماتغرافية .

V-3 °/- عملية الاستخلاص :

قمنا بوزن 120g من (الأوراق والأزهار) لنبتة اللبينة .

- **عملية النقع :**

قمنا بنقع أجزاء النبتة في في حجم 1 L من محلول (ماء / إيثانول) بنسبة (30-70) وتركت مدة 48 ساعة مع الرج ، ثم رشح المحلول ويركز تحت الضغط المنخفض باستعمال جهاز التبخير والتقطير (Rota vapeur) وذلك لتخلص من الإيثانول ، قمنا بإعادة العملية 3 مرات حتى يضعف تركيز لون الراشح أي استخلاص اكبر كمية ممكنة من المواد الفعالة .

الشكل (V-2): صور لعملية النقع والتبخير بجهاز التبخير والتقطير .

- **اضافة الماء المقطر :**

بعد نهاية عملية تبخير الراشح تحصلنا على المستخلص الخام الذي عولج بالماء المقطر الدافئ حسب العلاقة : من 400 إلى 600 مل ماء لكل واحد كيلوغرام (1 كغ) من أجزاء النبتة ،وترك ليلة كاملة للراحة ،ثم رشح مرتين لتخلص من الشوائب ووحصلنا على الطور المائي .

الشكل (V-3): صورة لعملية الترشيح .

- **مرحلة الإستخلاص سائل سائل :**

وفي هذه المرحلة قمنا باستخلاص انتقائي سائل سائل باستعمال مذيبات متزايدة في القطبية ، بداية مع الإيثر البترول (éther de pétrole) بنسبة الثلث من الحجم المستخلص المذاب في الماء المقطر وكررت العملية مرتين ،وبعد فصل الطور العضوي عاملنا الطور المائي المتبقي بالكلوروفورم (3 مرات متتالية) ،بعد فصل الطور العضوي عاملنا الطور المائي من جديد بأسيتات الإيثيل (مرة واحدة) ، وأخيرا استخلصنا بالبيتانول النظامي(4 مرات) ، حيث يتم تجفيف وتبخير المذيب المستعمل في كل طور عضوي من المراحل السابقة ، وتم الاحتفاظ أيضا بالطور المائي في مكان بارد وبعيد عن الضوء .

الشكل (V-4): تبخير المذيب بجهاز التبخير

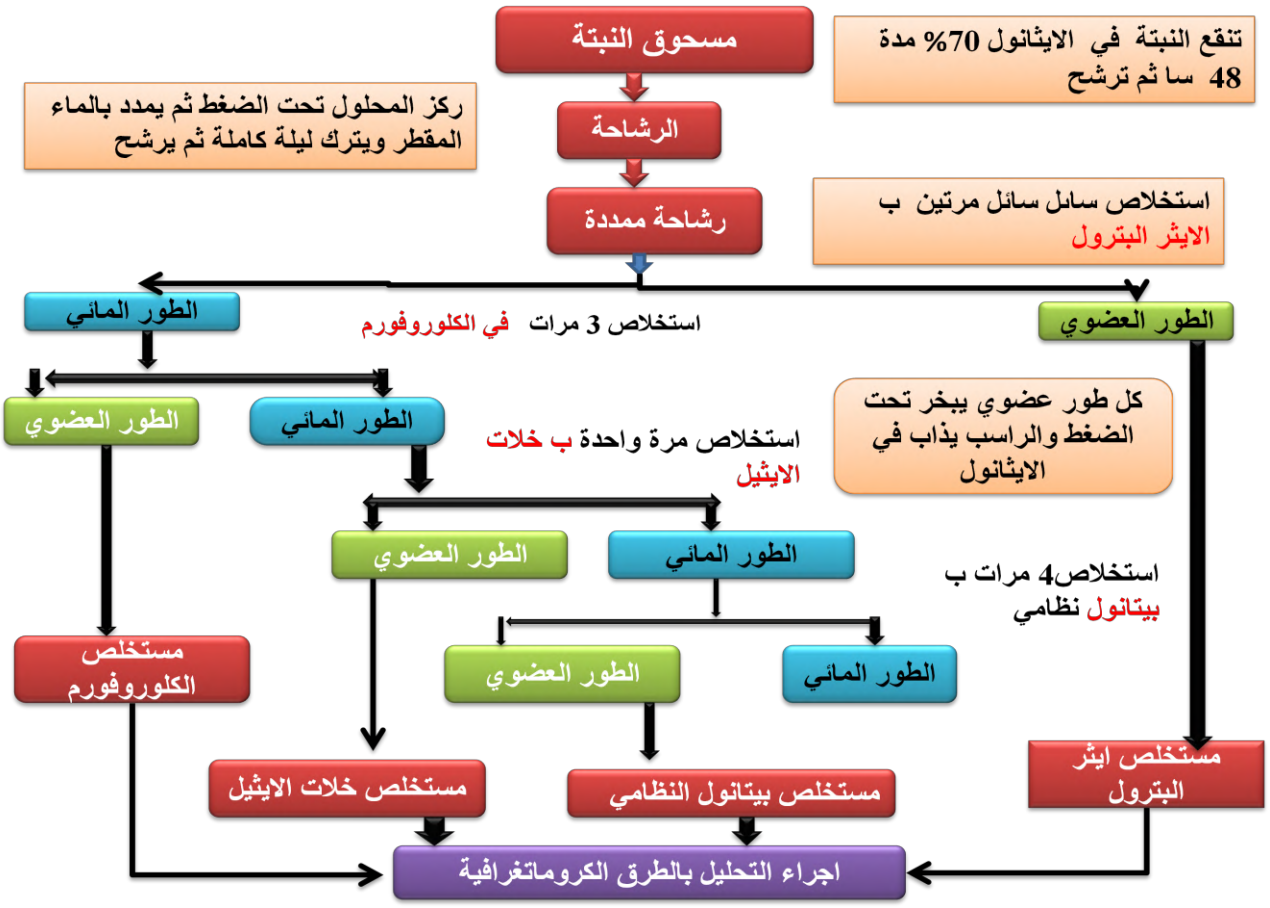
الشكل (V-5): الاستخلاص بـ الايثر البترول

الشكل (V-6): الاستخلاص بالكلوروفورم

الشكل (V-7): الاستخلاص بخلات الايثيل

الشكل (V-8): الاستخلاص بالبيتانول .

الشكل (V-9) : تبخير الطور العضوي لمستخلص البيتانول .

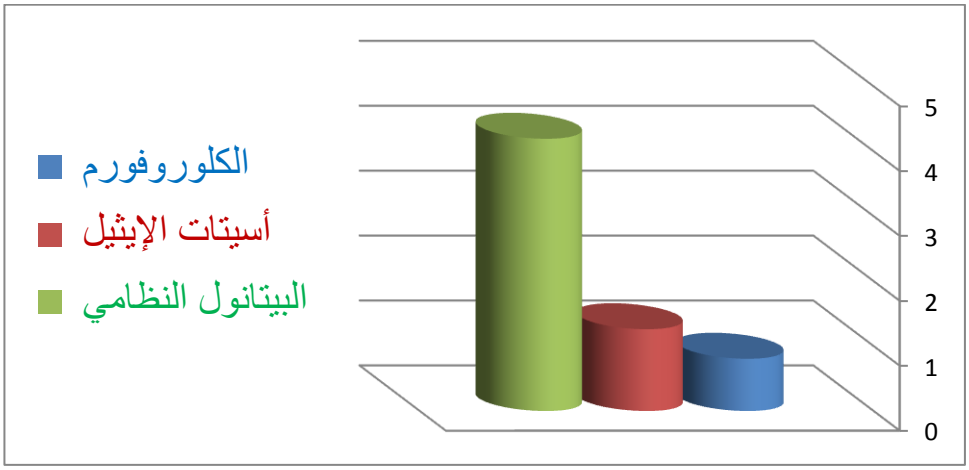


مخطط (V- 1) : يوضح مراحل الإستخلاص.

حساب مردود الاستخلاص : $R\% = \frac{\text{الكتلة الناتجة بعد عملية الاستخلاص}}{\text{الكتلة الكلية للنبتة}} \times 100$

جدول(V-3) : قيم مردود الإستخلاص .

المستخلص النباتي	كتلة العينة	المردود %
مستخلص الكلوروفورم	0.9654	0.8045
مستخلص خلات الإيثيل	1.5119	1.2599
مستخلص البيتانول النظامي	5.032	4.1933



الشكل (V-10) : أعمدة بيانية توضح تغير في مرودود الاستخلاص بالنسبة لكل مستخلص .

نلاحظ من الجدول والأعمدة البيانية : أن مردود مستخلص البيتانول أكبر من مردود مستخلصي الكلوروفورم وخلات الإيثيل .

V-4 °/- الدراسة التحليلية النوعية للمستخلصات :

يتم فصل وتنقية المركبات الفلافونيدية بواسطة تقنيات الكروماتغرافيا بمختلف أقسامها بمجموعة من العوامل المساعدة التي تسمح بالكشف عن الإيثيروزيدات والأجليكونات من المستخلصات ،وأكثر هذه الطرق شيوعا واستعمالا هي كروماتغرافيا الورق ، وكروماتغرافيا الطبقة الرقيقة و يعود ذلك للأسباب التالية :

- بساطة الطريقة و عدم الحاجة الى اجهزة معقدة أي التكلفة منخفضة .
- استخدام كميات قليلة جدا من العينة (عدة مايكروليترات) .
- لأخذ فكرة عامة على عدد ونوعية المركبات الموجودة (التعرف على هوية مكونات المزيج).

ومن هذا المنطلق سيتم دراسة مستخلصاتنا تحليليا عن طريق نوعين من الكروماتغرافيا وهما :

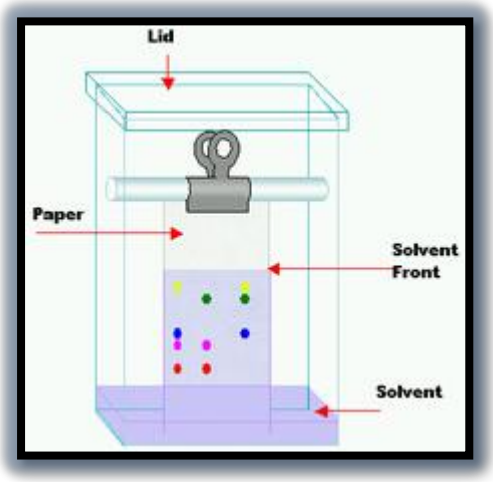
- كروماتغرافيا الطبقة الرقيقة CCM باستعمال الطور الثابت من السليكا جال .
- وكروماتغرافيا الورق CP .

V- 4-1/°- .كروماتغرافيا الطبقة الرقيقة CCM :

وتعتبر من أشهر أنواع التحليل الكروماتغرافي بحيث يظهر كل لون على حدى ويبن مكونات الخليط الأساسية بشكل أفضل والسبب راجع اختلاف درجة الإمتزاز (الإدمصاص) تلك المركبات المكونة للخليط عن بعضها البعض ، فكلما زادت درجة الإمتزاز على سطح الطور الثابت كلما قلت سرعة سريان مكونات المزيج مع الطور المتحرك .

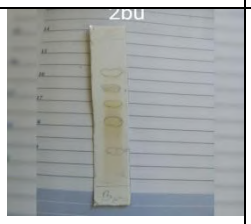
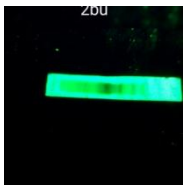
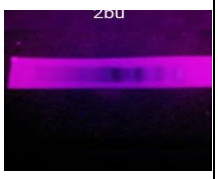
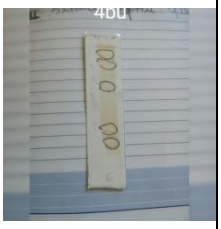
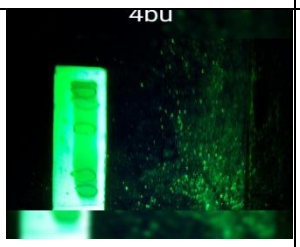
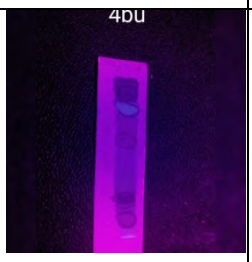
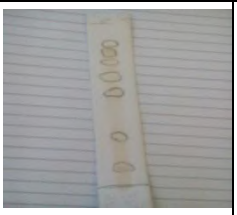
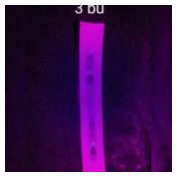
خطوات العمل بالكروماتغرافيا الطبقة الرقيقة CCM :

- **تجهيز ألواح الطبقة الرقيقة (الطور الثابت) :** هذه الألواح تكون مصنوعة ومجهزة للاستعمال المباشر . حيث نقوم بقصها حسب الأبعاد المرادة .
- **إختيار الطور المتحرك :** يعتمد اختياره على نوع المركبات المراد تحليلها ويكون عبارة عن مذيب أو مذيبين فأكثر ، ويوضع في الحوض الكروماتغرافي للتشبع بأبخرته .
- **وضع العينة على لوح الطبقة الرقيقة :** يتم وضع حجم معين من العينة (المستخلص) في حدود 5-10 ميكرولتر بواسطة ماصة دقيقة او محقن دقيق على خط نقطة البداية الذي يبعد 1 cm من الحافة السفلية للوحة ، توضع العينة باحجام صغيرة عدة مرات مع التجفيف بعد كل إضافة لتركيزها
- **تظهير البقع :** في حالة ظهور البقع ملونة يكون التحليل سهل ، إلا انه في أغلب الاحيان تكون البقع عديمة اللون وغير ظاهرة ،يجب في هذه الحالة جعلها ملونة باستعمال كواشف التظهير ومنها استخدام مصباح الأشعة فوق البنفسجية .

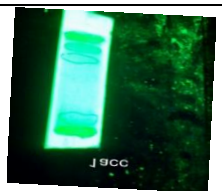
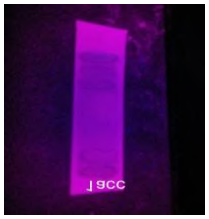


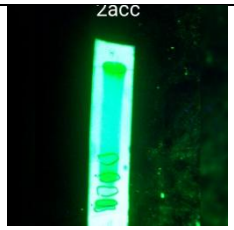
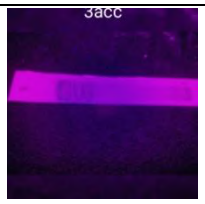
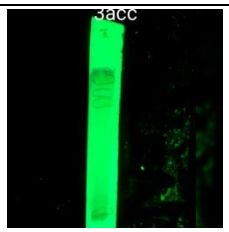
الشكل (V- 11) : مخطط للحوض الكروماتغرافي .

الجدول (V-4): نتائج فصل الكروماتغرافيا الطبقة الرقيقة CCM لمستخلص البيتانول النظامي في مختلف الانظمة المستعملة .

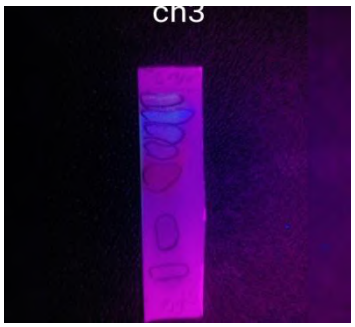
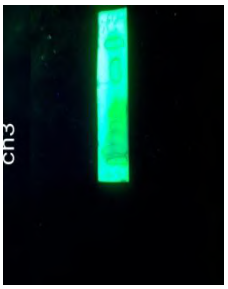
النظام المستعمل	طبقة ccm	254nm	365nm
Tolune/Acéton/A.acetique 10 / 1.3 / 8			
Méthanol/butanol/acetone Dichloro méthane 2 / 4/ 1.2 /3			
EtOAc/H_2O /MeOH (63 / 12 / 9)			
Acetate/butanol/l'eau 10/09/01			

الجدول (V-5) : نتائج الفصل بالكروماتغرافيا الطبقة الرقيقة CCM لمستخلص خلات الايثيل في مختلف الأنظمة.

Acetate/butanol/l'eau 10 / 09 /01			

			**Méthanol/butanol/ Aceton /dichloro méthane 2/4 /1.2/3**
			**Tolune/Acéton/A.acitique 10 / 1.3 / 8**

الجدول (V-6): نتائج الفصل بالكروماتغرافيا الطبقة الرقيقة CCM لمستخلص الكلوروفورم .

			**Chloroform/ méthanol 15/ 3**

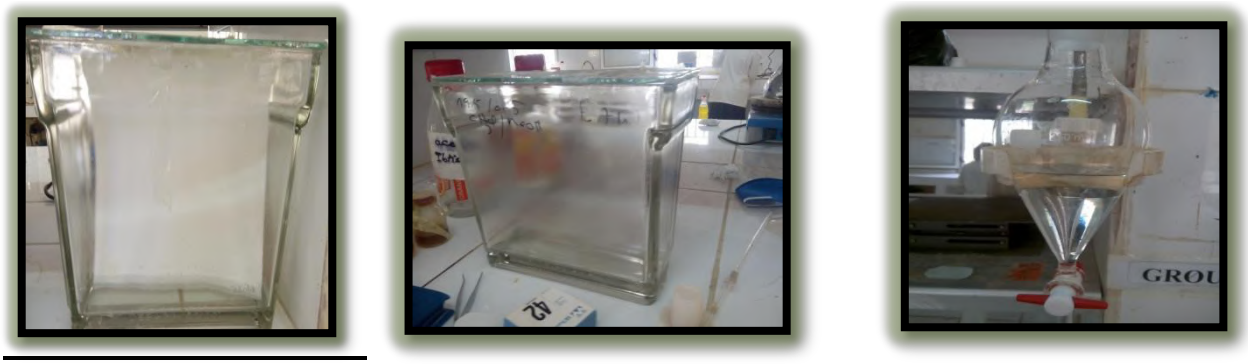
V-4-2-/° كروماتغرافيا الورق CP :

تقنية كروماتغرافيا الطبقة الورق تحتل مكانة شاسعة في مجال تحليل مختلف المركبات والخلائط المعقدة .

استخدمنا في الكروماتغرافية الورقية ورق واتمان (Whatman 3) لفصل الأحادي والثنائي البعد مع استخدام

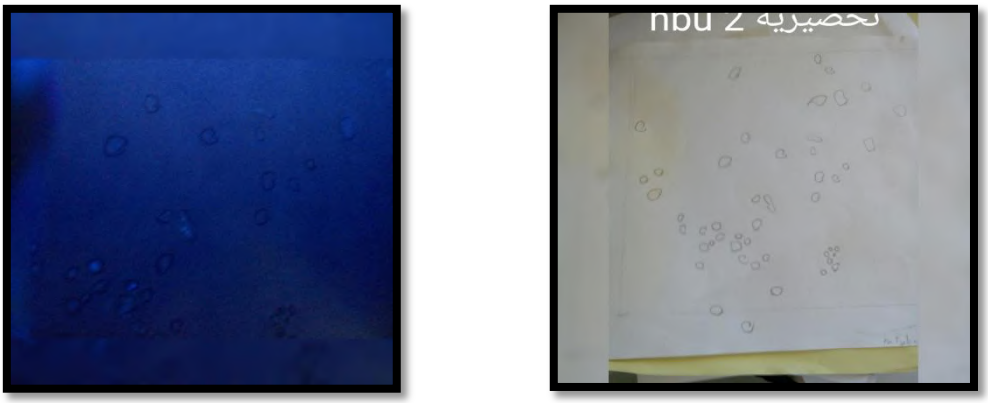
في البعد الأول : الطور المتحرك BAW (butanol- acide acetique – l'eau) بنسبة (4-1-5) بعد الرج جيدا وضعناه في قمع الفصل واخذنا الطور العضوي ووضعناه في الحوض الكروماتغرافي .

البعد الثاني : استعملنا 15 % Acide acetique.



الشكل (12-V) : تحضير كروماتغرافيا الورق CP .

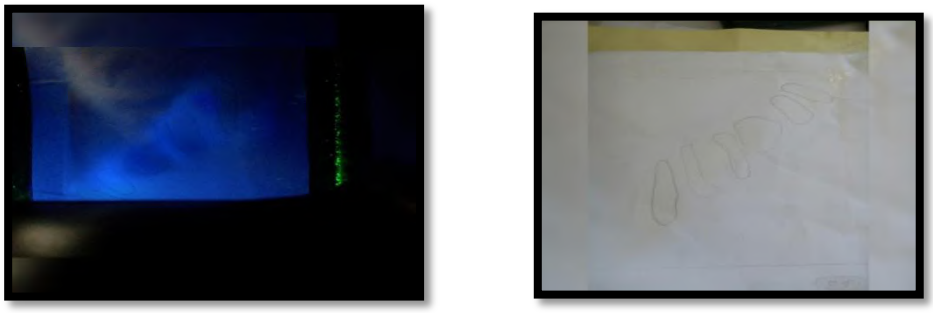
النتائج عند 365 nm:



الشكل (13-V) : نتائج الفصل بالكروماتغرافية الورق CP لمستخلص البيتانول .

الورق التحضيري بالنسبة لمستخلص خلات الايثيل : باستعمال الطور المتحرك (MAW) :

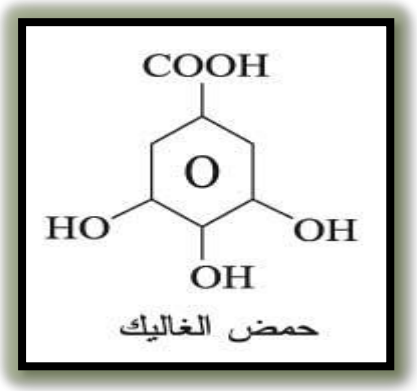
(MeOH/ AcOH/ H_2O)؛ (3 /1 / 1) . 356 nm



الشكل(14-V): نتائج الفصل بالكروماتغرافية الورق CP لمستخلص خلات الايثيل .

V-5/- التقدير الكمي للفينولات الكلية :

تم تقدير الكمية الكلية للمركبات الفينولية باستخدام كاشف Folin – ciocalteu في وسط قاعدي ، وهذا الأخير يتكون من حمض الفوسفوتنغستنيك $H_3PW_{12}O_{40}$ (acide phosphotungstique) وحمض فوسفوموليبديك acide phosphomolybdique $H_3PMo_{12}O_4$ الذي يرجع في وجود المركبات الفينولية إلى أكاسيد التنغستن والموليبدن (W_8O_{23} / Mo_8O_3) ذات اللون الأزرق .



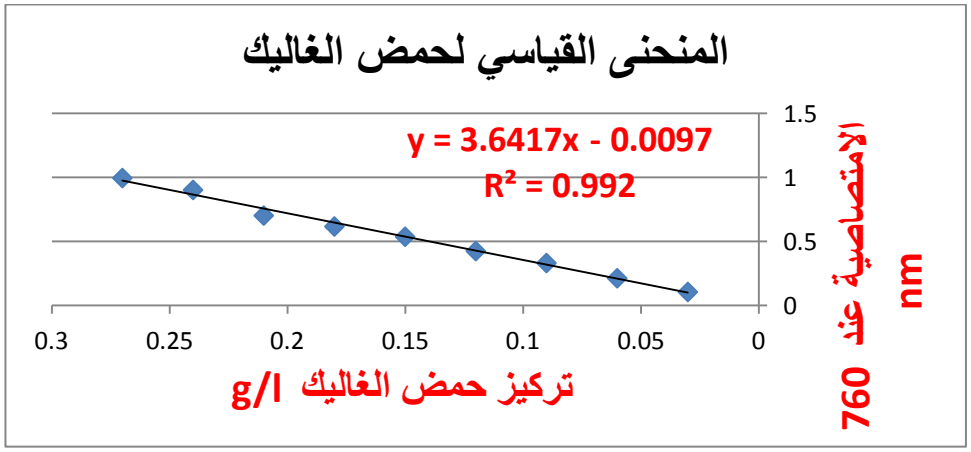
وتقدر كمية الفينولات بقياس امتصاصية العينات باستخدام جهاز spectroxopie UV عند طول الموجة 760 nm . حيث استعملنا حمض الغاليك كفينول مرجع .

الشكل (V-15): حمض الغاليك .

المحنى القياسي :

- حضرنا محاليل مختلفة التركيز لحمض الغاليك تتراوح مابين g/l (0.3-0.03) .
- نأخذ من كل تركيز 0.1 ml ونضيف له 0.5 ml من كاشف Folin – ciocalteu (ممدة 10 مرات) نتركها لمدة 5 دقائق ثم نضيف لها 2 ml من كربونات الصوديوم 20 % Na_2CO_3 ، وتكرر 3 مرات ، نتركها لمدة 30 دقيقة في الظلام وفي درجة حرارة الغرفة .
- وعاملنا المستخلصات بنفس معاملة حمض الغاليك .

المنحنى في الشكل (V-16) : يمثل الإمتصاصية عند 760 nm بدلالة التركيز لحمض الغاليك ب g/l.

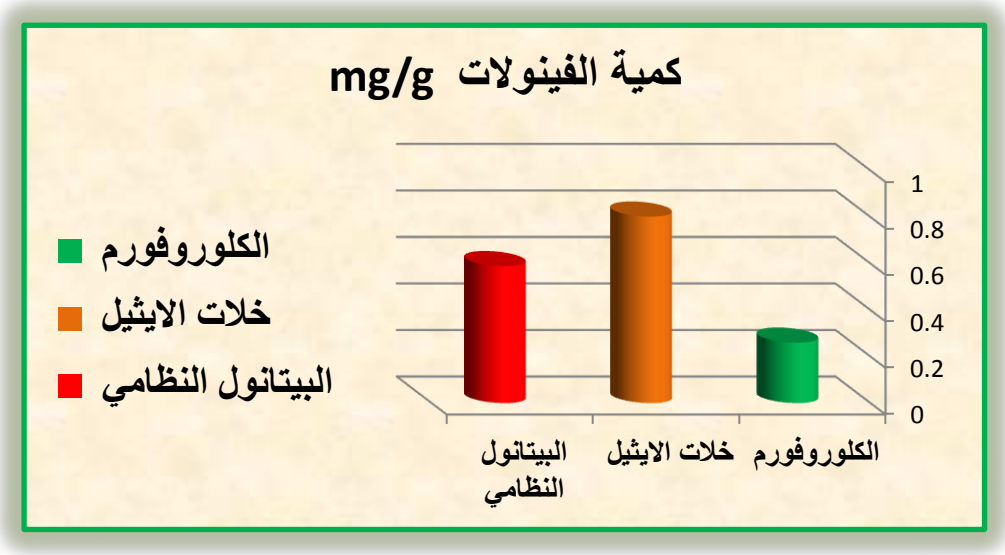


الشكل (V-16): المنحنى القياسي لحمض الغاليك .

الجدول (V-7): كمية الفينولات الكلية للمستخلصات .

المستخلص	الكلوروفورم	خلات الايثيل	البيتانول النظامي
كمية الفينولات mg/g	0.260	0.8019	0.589

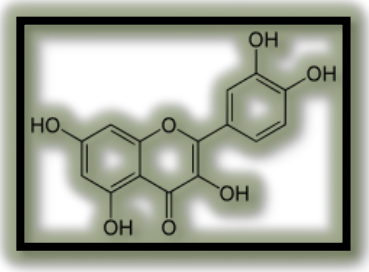
نلاحظ من النتائج المدونة في الجدول (V-7) أن مستخلص خلات الايثيل يحوي أكبر كمية من الفينولات قدرت ب 0.8019 mg/g ، يليه المستخلص البيتانول النظامي بكمية 0.589 mg/g ثم مستخلص الكلوروفورم الذي قدرت كمية الفينولات الكلية ب 0.260 mg/g .



الشكل (V-17): المقارنة بين الكمية الكلية للفينولات لمختلف المستخلصات .

V-6-/°- التقدير الكمي للفلافونيدات الكلية :

قمنا بتقدير كمية الفلافونيدات الكلية باستخدام $AlCl_3$ ، حيث يشكل كلوريد الالومنيوم معقدات مع المركبات الفينولية ، لونه أصفر يمتص في المجال المرئي عند طول الموجة 430 nm ، واستعملنا الكرستين كفلافانويد مرجعي .

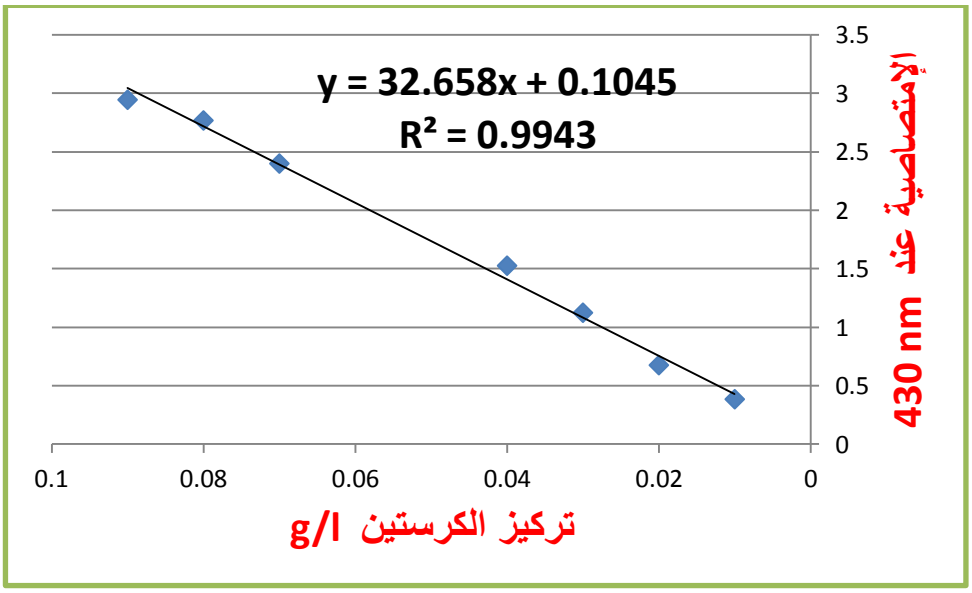


الشكل (V-18) : مركب الكرستين Quercetine.

المنحنى القياسي :

- حضرنا محاليل مختلفة التركيز للكرسيتين تتراوح مابين g/ l (0.1 – 0.01) .
- نأخذ من كل تركيز 1.5 ml وضفنا له 1.5 ml من محلول الألومنيوم الإيثانولي 2% (ونعيدها 3 مرات) ، ثم نتركها مدة 30 دقيقة في درجة حرارة الغرفة بعيدا عن الضوء ثم قمنا بقياس امتصاصية كل تركيز عند 430 nm .
- ونعيد نفس الشيء بالنسبة للمستخلصات .

والمنحنى في الشكل (V-19): يمثل الإمتصاصية عند 430 nm بدلالة تركيز الكرستين ب g/l

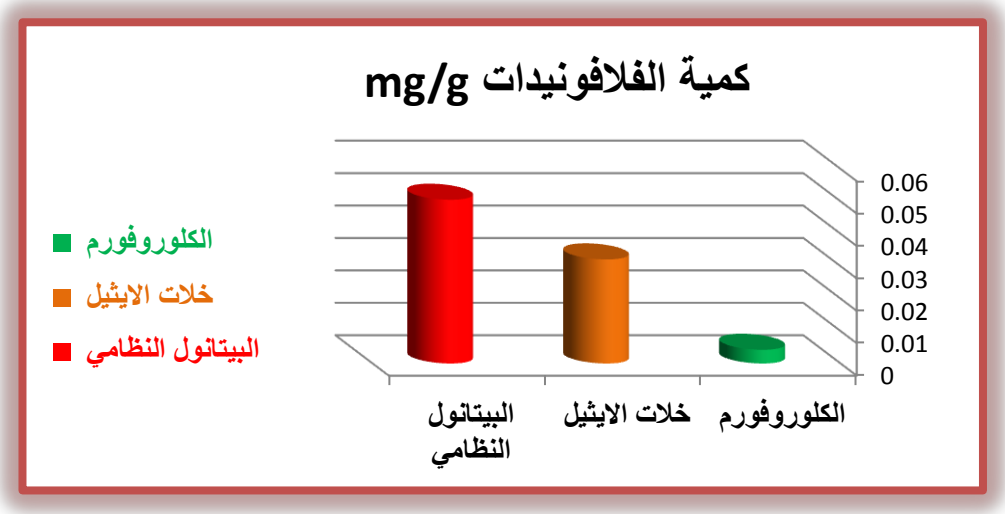


الشكل (V-19) : المحنى القياسي لمركب الكرستين .

الجدول (V-8): كمية الفلافونيدات الكلية للمستخلصات .

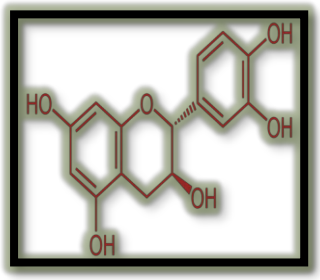
المستخلص	الكلوروفورم	خلات الايثيل	البيتانول النظامي
كمية الفلافونيدات mg/g	**0.00423**	**0.0321**	**0.0505**

سجلت أكبر كمية للفلافونيدات لدى مستخلص البيتانول النظامي حيث قدرت ب 0.0505 mg /g ، ثم يليه مستخلص خلات الايثيل بكمية قدرت ب 0.0321 mg /g ، وأقل كمية للفلافونيدات كانت لدى مستخلص الكلوروفورم بكمية قدرت ب 0.00423 mg /g .



الشكل (V-20): المقارنة بين الكمية الكلية للفلافونيدات لمختلف المستخلصات .

V-7°/- التقدير الكمي للتينات المتراكمة :



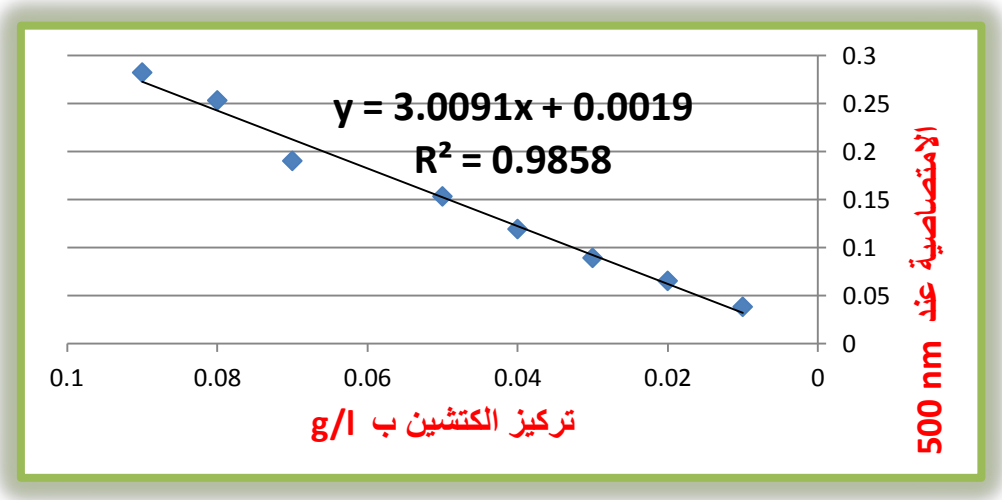
- تحضر محاليل مختلفة التركيز لمركب الكتشين تتراوح مابين g/l (0.01-0.1)

-نأخذ 0.5 ml من كل محلول ثم ضفنا له 3 ml من الفانيلين Vaniline 4 % المحضر في الايثانول ،ثم نضيف له أيضا 1.5 ml من HCl المركز ، نترك المحاليل في مكان مظلم ودرجة حرارة المخبر لمدة 15 دقيقة ونقيس الإمتصاصية عند طول موجة 500 nm .

- نعامل بنفس الطريقة المستخلصات .

الشكل (V-21):مركب الكتشين.

المحنى في الشكل (V-22) يمثل تغير الإمتصاصية الضوئية(A)عند 500 nm بدلالة التركيزالكتشين .

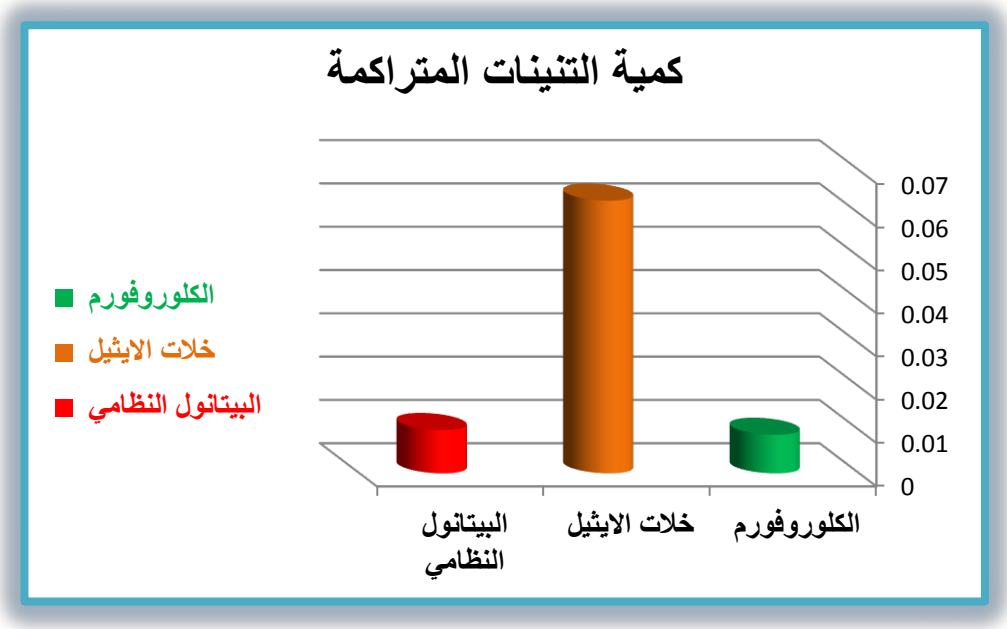


الشكل (V-22): المنحنى القياسي لمركب الكتشين .

الجدول (V-9): كمية التنينات الكلية للمستخلصات .

المستخلص	الكلوروفورم	خلات الايثيل	البيتانول النظامي
كمية التنينات المتراكمة mg/g	0.0089	0.063	0.01

سجلت أكبر كمية للتنينات الكلية لدى مستخلص خلات الايثيل بمقدار 0.063mg/g ، وأقل كمية لمستخلص الكلوروفورم بمقدار 0.0089 mg /g ، وبلغت الكمية عند مستخلص البيتانول 0.01 mg /g .



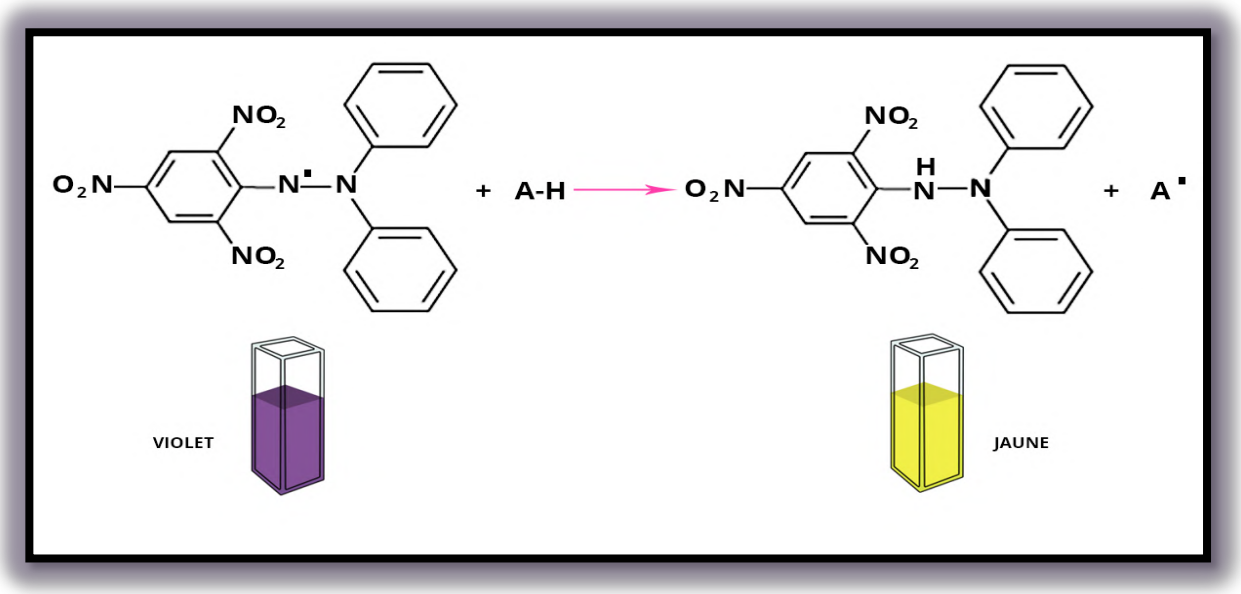
الشكل (V-23): المقارنة بين الكمية الكلية للتانينات المتراكمة لمختلف المستخلصات .

V-8°/- دراسة الفعالية المضادة للأكسدة :

V-8-1°/- تقدير النشاط الأسر للجذور الحرة (إختبار DPPH) :

يسمح هذا الاختبار بتقييم قدرة المستخلص البيتانولي على أسر والتقاط الجذور الحرة بالطريقة اللونية ، وذلك باستعمال الجذر الحر الثابت DPPH الذي يعتبر من أهم الاختبارات المعتمدة في تقيم الدور المانع للأكسدة .

يعتمد هذا التفاعل على أساس إرجاع جذر الـ DPPH للجزئيات المانحة لذرات الهيدروجين للمستخلص البيتانولي (الجزئيات المضادة للأكسدة) ؛ حيث يتم إرجاع جذر DPPH باقتناصه لذرة هيدروجين إلى مركب DPPH-H ويصاحب ذلك تغير في اللون من البنفسجي إلى الأصفر ، ويترجم هذا التغير بنقص في الامتصاص بدلالة الزمن عند طول موجة 517 nm ، وهذا حسب التفاعل التالي :



الشكل (V-24) : معادلة تثبيط جذر DPPH في وجود مضادات الجذور الحرة .

طريقة العمل :

في دراستنا اخترنا استعمال حمض الأسكوربيك (V.C) كأساس مرجعي في أسر الجذور الحرة ، حيث قمنا بتحضير تراكيز مختلفة من V.C مابين (0.1-0.01 g/l) .

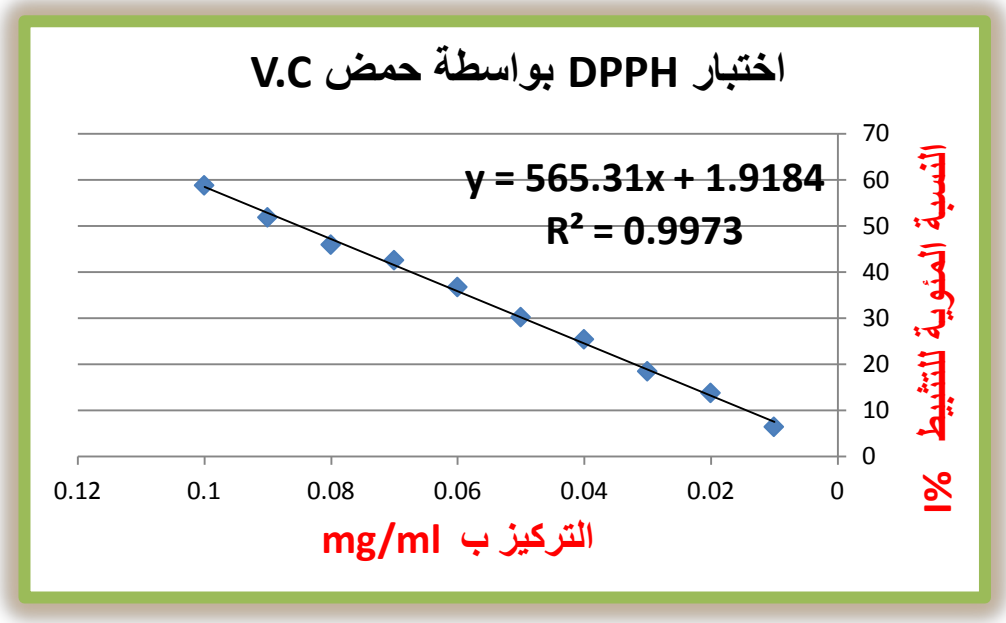
نأخذ 0.14ml من كل محلول ونضيف له 2.66 ml من محلول DPPH (0.1 m M) ويرج جيدا ويترك في الظلام 30 دقيقة .

قيست الامتصاصية عند طول موجة 517 nm ، ثم من خلال النتائج نقوم بحساب النسبة المئوية للتثبيط I % وذلك وفق العلاقة التالية .

$$I\ \% = \frac{(A_0 - A_i)}{A_0} \times 100$$

A_0 : الإمتصاصية الضوئية للجذر الحر في غياب المستخلص

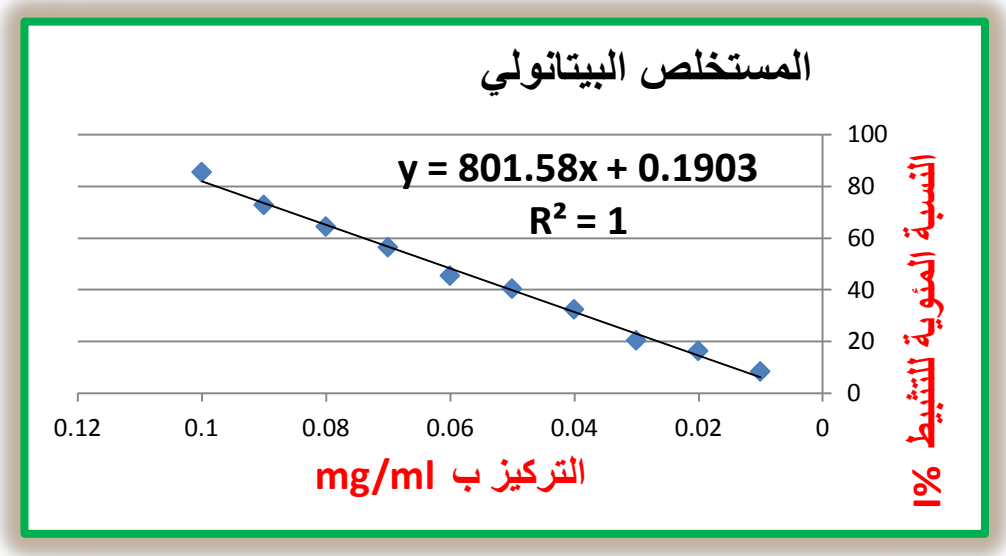
A_i : الإمتصاصية الضوئية للجذر الحر في وجود المستخلص.



الشكل (V-25): منحنى اختبار ال DPPH بواسطة V.C

عاملنا المستخلص البيتانولي بنفس الطريقة التي عوملنا بها حمض الأسكوربيك .

إن قدرة مضادات الجذور الحرة تحدد بعبارة كمية حسابية بلالة تركيز المحلول للقضاء على 50 % من الجذور الحرة ، النتيجة نعبر عليها ب : IC50 وهي معرفة بتركيز المحلول المعبر عنه بوحدة(g/l) بالنسبة للمستخلصات الخام أو ب m M للمركبات النقية معلومة الكتلة المولية لمسح 50 % من جذور DPPH ، وتحسب إنطلاقا من منحنيات التغير في نسب التثبيط % بدلالة تركيز المحلول ، وكلما كانت قيمة IC50 صغيرة كانت فعالية مضادات الجذرية كبيرة .



الشكل (V-26) : منحنى المستخلص البيتانولي المدروس باختبار DPPH.

تحديد قيمة IC50 للمستخلص البيتانولي :

من خلال المنحنى البياني يتم حساب قيمة التركيز الموافق ل 50 % اعتمادا على المعادلة التالية :

y = 801.58x + 0.1903؛ فإذا كانت y تمثل نسبة إرجاع 50 % تكون قيمة IC50 كمايلي :

$$X = (50 - 0.1903)/801.58 = 0.062$$

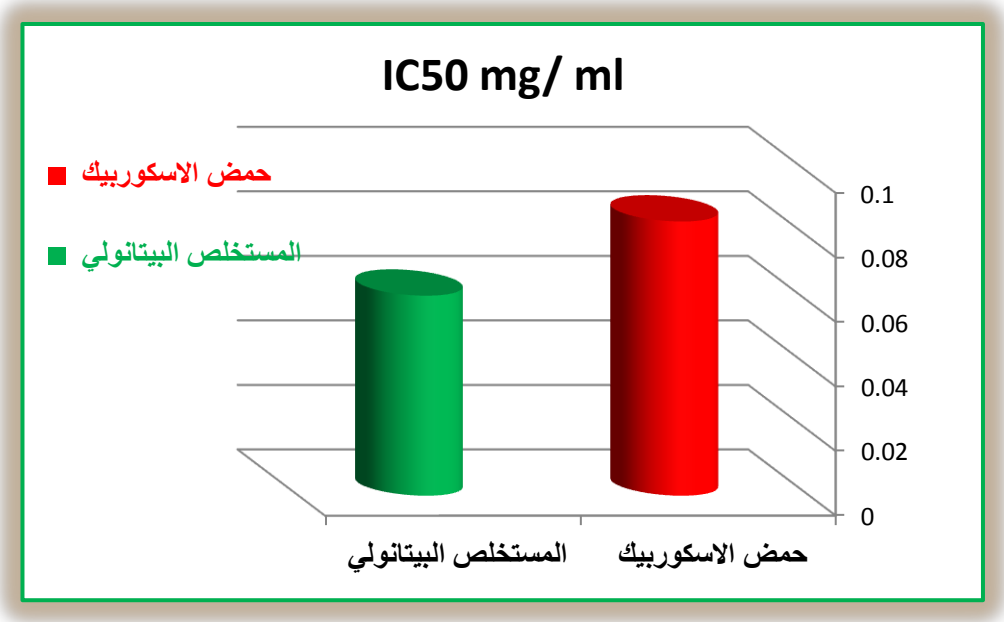
عند النسبة 50% قدر تركيز المستخلص البيتانولي IC50= 0.062mg/ml.

- بنفس الطريقة تحدد لحمض الأسكوربيك فوجدت : IC50 =0.085 mg/ml .

الجدول (V-10) : الفعالية المضادة للاكسدة لمستخلص البيتانولي وحمض الاسكوربيك لاختبار DPPH.

المستخلص	حمض الاسكوربيك	المستخلص البيتانولي
IC50 mg/ ml	0.085	0.062

من المعلوم ان الفعالية المضادة للأكسدة تزيد كلما نقصت قيمة IC50 ، بمقارنة قيمة IC50 لحمض الاسكوربيك التي قدرت 0.085 mg/ml مع قيمة IC50 للمستخلص البيتانولي نجد أن الفعالية المضادة للأكسدة للمستخلص البيتانولي قدرت ب 0.062 mg/ml أكبر من الفعالية المضادة للأكسدة لحمض الأسكوربيك المرجعي .



الشكل (V-27) : مقارنة قيم IC50 لمستخلص البيتانولي وحمض الأسكوربيك .

الفصل السادس

دراســـــــة

الفعالية التثبيطية

(التآكل)

VI– مدخل :

يستخدم الفولاذ الكربوني XC52 بشكل واسع في المنشآت البترولية بسبب خواصه الميكانيكية المميزة وبسبب ثمن تكلفته ،إلا انه معرض إلى عوامل تؤدي إلى اتلافه من بينها الوسط المحيط وخصوصا ذو الطبيعة الحمضية ، لذا فقد أجريت عدة دراسات وبحوث بهدف الحد من هذه الظاهرة . ومن بين الحلول المستعملة لمقامة التآكل طريقة استخدام المثبطات الكيميائية لأنها تعتبر خط الدفاع الأول ضد التآكل [1].

حيث يتم تحديد فعالية المثبطات المستخلصة من النبات على سلوك المعدن المدروس بواسطة الطريقة الإلكتروكيميائية التي ترتكز على رسم منحنيات منها:منحنيات الاستقطاب ، منحنيات تافال . ويتم الحصول على هذه المنحنيات بواسطة جهاز Potentiostat-Galvanostat من نوع PGZ301؛وخلية الكتروكيميائية والإلكترودات .

VI – 1 °/- وصف جهاز Potentiostat-Galvanostat من نوع PGZ301 :

يتكون من مولد ومؤشر داخلي يمككنا من قياس فرق الجهد ، تحديد تيار وجهد التآكل ، مقاومة الاستقطاب .ومن خلاله نستطيع رسم منحنى الاستقطاب i= f(E) [2][3].

الشكل (VI-1): جهاز Potentiostat-Galvanostat من نوع PGZ301.

VI – 2°/- مكونات جهاز Potentiostat-Galvanostat من نوع PGZ301:

VI - 2-1°/- الخلية الإلكتروكيميائية : عبارة عن خلية زجاجية شكلها اسطواني من نوع Pyrex بها فتحتان تسمحان بإدخال الإلكترود المساعد والكترود العمل ،تحتوي على غطاء به خمس فتحات واحدة منها لإدخال الإلكترود المرجعي والباقية لإدخال الملحقات كالمحرار .

VI – 2-2 °/- الإلكترودات المستعملة :

تظم الخلية ثلاث إلكترودات هي الإلكترود المساعد ،والإلكترود المرجعي ،وإلكترود العمل [4] .

1- **الإلكترود المساعد** : مصنوع من البلاتين تقدر مساحته ب 1 cm يسمح بمرور التيار الكهربائي وقياسه .
2- **الإلكترود المرجعي :** عبارة عن إلكترود من الكالومال المشبع بكلوريد البوتاسيوم KCl يأخذ وضعيته في الخلية عن طريق الفتحات الموجودة في غطاء الخلية ، ويتحمل درجة حرارة أقصاها 60°C ،وتيار من -25 m A إلى 250 mA [2][4].
3- **الإلكترود العمل :** عبارة عن قطعة معدنية أسطوانية الشكل من الفولاذ الكربوني XC52 مساحة سطحها $1\ cm^2$ تثبت على حامل من البلاستيك .

الشكل (VI- 2):إلكترود المساعد

الشكل (VI- 3):الإلكترود المرجعي

الشكل (VI- 4):إلكترود العمل

VI – 3/- طريقة العمل :

قبل الشروع في العمل التجريبي لابد من المرور بالمراحل التالية :

اختيار سرعة المسح : سرعة المسح المثلى هي 30mv/min وهي تسمح بالحصول على منحنيات واضحة .

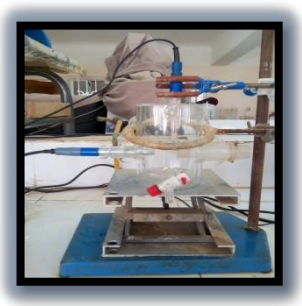
مدة غمر العينة : نختار 40 دقيقة كمدة كافية لنتحصل على استقرار مرضي للجهد الحر وهو جهد إلكترود العمل بالنسبة لالكترود المرجعي .

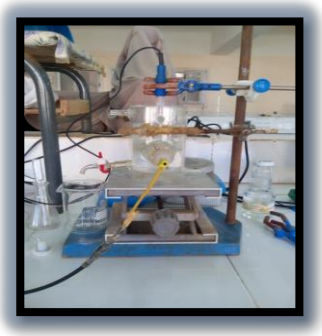
تحضير العينة : تتم بالمراحل التالية :

- قطع العينة في ظروف باردة .
- اختيار الشكل المناسب حسب الطريقة المستعملة .
- صقل العينة تحت الماء على اقراص زجاجية ذات الأرقام التالية : 1500,1200,800,600,400

المجال المختار : تم اعتماد المجال [-800,-200 mv] في رسم المنحنيات .

تحضير المحلول : قمنا بتذويب 0.05g من المستخلص النباتي في 1 L (HCl, 1M) . وحضرنا منه محاليل الدراسة حسب مقدار الإضافة في كل مرة .





الشكل (VI-5) : التركيب التجريبي للطريقة الإلكتروكيميائية.

بعد ضبط مختلف شروط التجريبية على جهاز الكمبيوتر وبعد تحضير العينة والمحلول ندخل إلكترود العمل ونسكب المحلول المحضر في الخلية ثم نضغط على مفتاح البدء مباشرة ،وبعد الإنتهاء من السكب تنطلق التجربة ويبدأ الجهاز برسم منحنى الإستقرار $E=f(t)$ ثم يليه منحنى الإستقطاب $i= f(E)$ وبعدها نحصل على منحنى تافال Tafel $\log i = f(E)$ و هذا الأخير يعطي عدة قيم كهربائية مهمة وهي :

- الجهد عندما يكون التيار مساويا للصفر $E\ (i=0)$.
- مقاومة الإستقطابية Rp .
- تيار التآكل i_{corr} .
- ميل المماس للفرع الأنودي للمنحنى B_a.
- ميل المماس للفرع الكاتودي للمنحنى B_C.
- معامل الإرتباط C_R وقيمته تتراوح بين الصفر والواحد .
- سرعة التآكل V_{corr}.

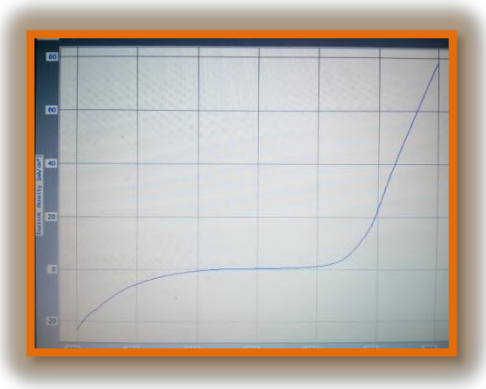
حساب مردود التآكل : يعطى المردود بالعلاقة التالية $R\% = \frac{I_{corr} - I_{inhi}}{I_{corr}} \times 100$

I_{corr} : تيار التآكل في غياب المثبط . I_{inhi} : تيار التآكل في وجود المثبط . R% : مردود التثبيط .

حساب نسبة تغطية السطح θ : $\theta = R/100$ **حيث R : مردود التآكل .**

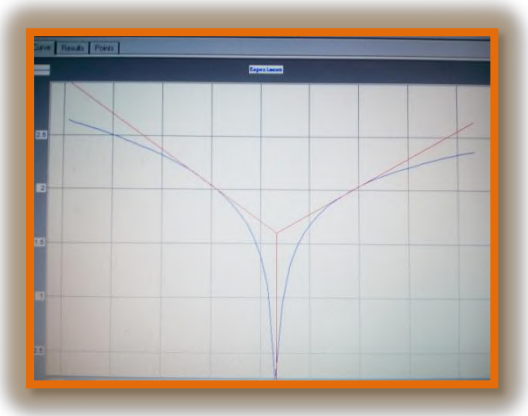
VI – 4°- النتائج المتحصل عليها : تمثل X (ml) مقدار إضافة المثبط (المستخلص) .

1)- في غياب المثبط :



الشكل (VI - 6) : منحنى الإستقطابية

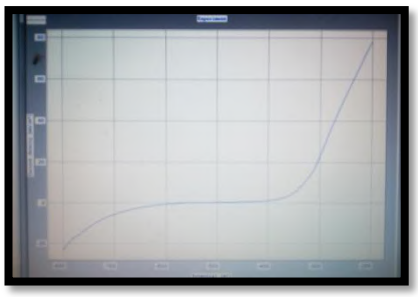
(X= 0 ml) , i =f(E)



الشكل (VI - 7) : منحنى Tafel

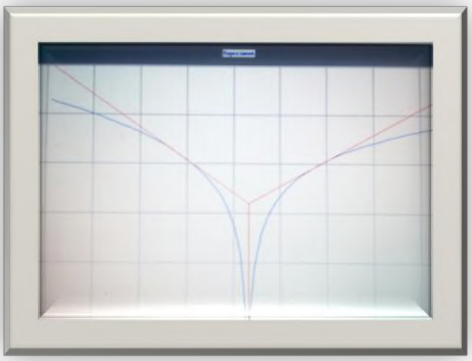
(X= 0 ml) , logi = f(E)

2)- في وجود المثبط :



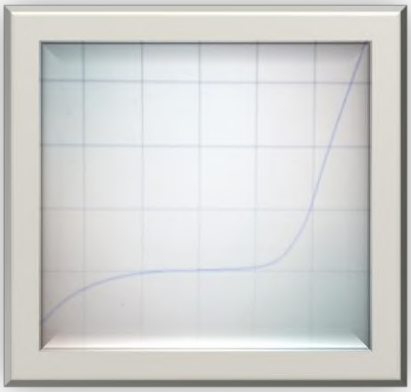
الشكل (VI - 8) : منحنى الإستقطابية

(X= 8 ml) , i =f(E)



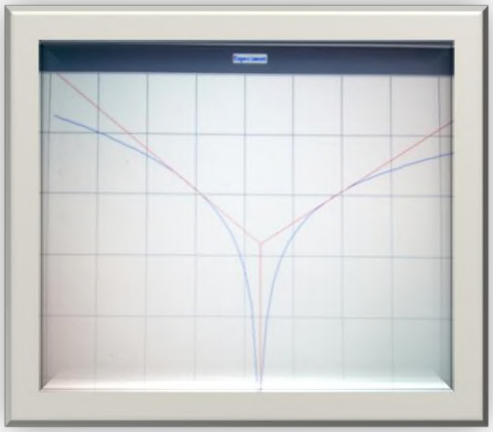
الشكل (VI -9) : منحنى Tafel

(X= 8 ml) , logi = f(E)



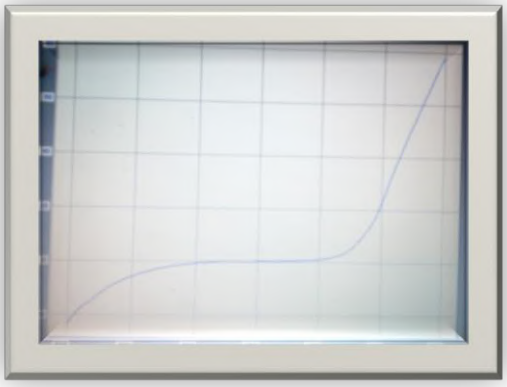
الشكل (VI - 10) : منحنى الإستقطابية

(X= 20 ml) , i =f(E)



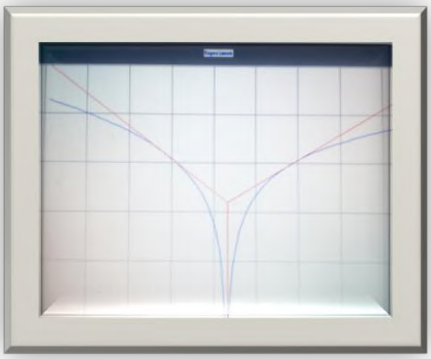
الشكل (VI - 11) : منحنى Tafel

(X= 20 ml) , logi = f(E)



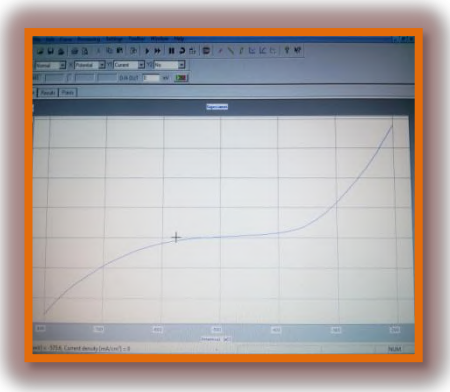
الشكل (VI - 12) : منحنى الإستقطابية

(X= 40 ml) , i =f(E)



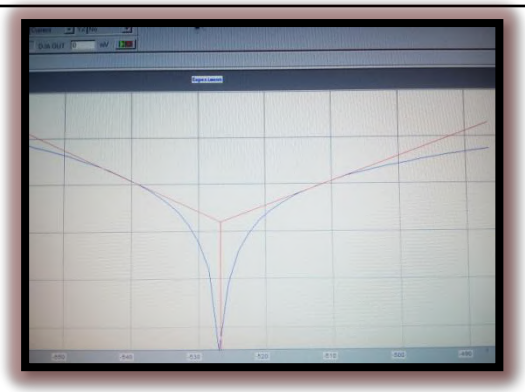
الشكل (VI - 13) : منحنى Tafel

(X= 40 ml) , logi = f(E)



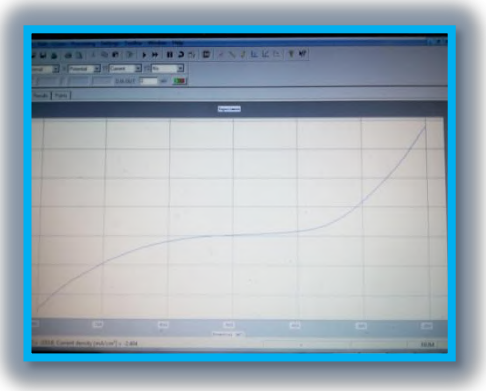
الشكل (VI - 14) : منحنى الإستقطابية

(X=80 ml) , i =f(E)



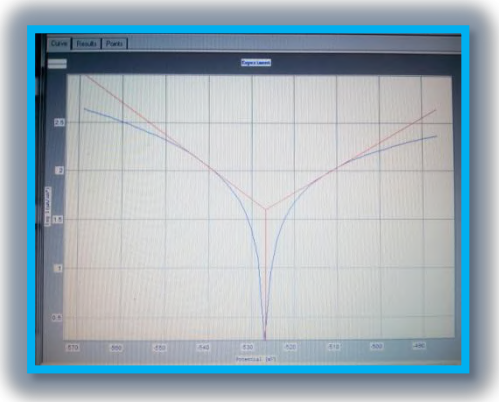
الشكل (VI - 15) : منحنى Tafel

(X= 80 ml) , logi = f(E)



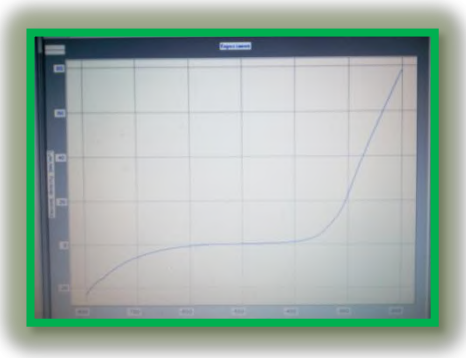
الشكل (VI - 16) : منحنى الإستقطابية

(X= 120 ml) , i =f(E)



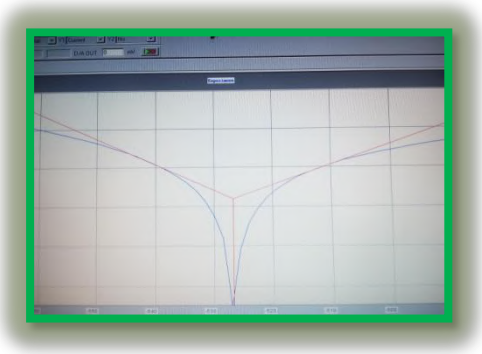
الشكل (VI - 17) : منحنى Tafel

(X= 120 ml) , logi = f(E)



الشكل (VI - 18) : منحنى الإستقطابية

(X= 160 ml) , i =f(E)

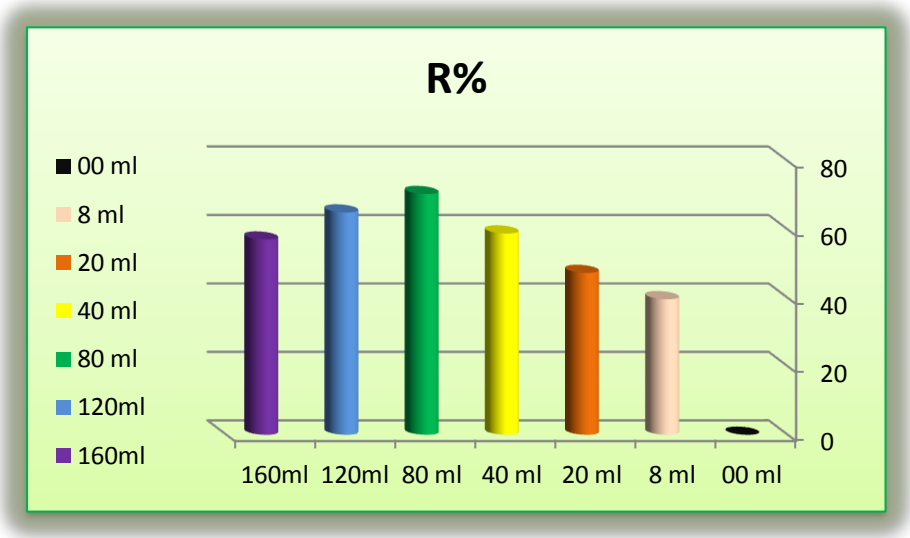


الشكل (VI - 19) : منحنى Tafel

(X= 160 ml) , logi = f(E)

الجدول (VI – 1) : القيم المميزة لمنحنى تافال Tafel لمختلف مقادير إضافة المثبط :

θ	R%	V Um/γ	B_C mA	B_a mA	Rp	i_{corr} (uA/ cm^2	E (i=0)mv	x ml الإضافة
0	0	1.55mm/γ	-92.2	182.6	162.84	132.6574	-551.2	00 ml
0.39	39.62	936.8	-47.4	66.0	112.45	80.0946	-543.7	8 ml
0.47	47.31	817.5	-47.7	65.4	129.93	69.8950	-508.8	20 ml
0.58	58.84	638.5	-36.8	48.8	126.00	54.5950	-521.0	40 ml
0.70	70.36	459.8	-30.1	38.2	138.89	39.3122	-526.7	80 ml
0.64	64.98	543.2	-32.4	40.2	124.31	46.4475	-527.1	120ml
0.57	57.07	666.0	-38.0	49.0	122.51	56.9468	-520.5	160ml



الشكل (VI - 20) : أعمدة بيانية توضح تغير مردود التثبيط بدلالة مقدار تركيز المثبط .

VI-5 -/° مناقشة وتفسير النتائج :

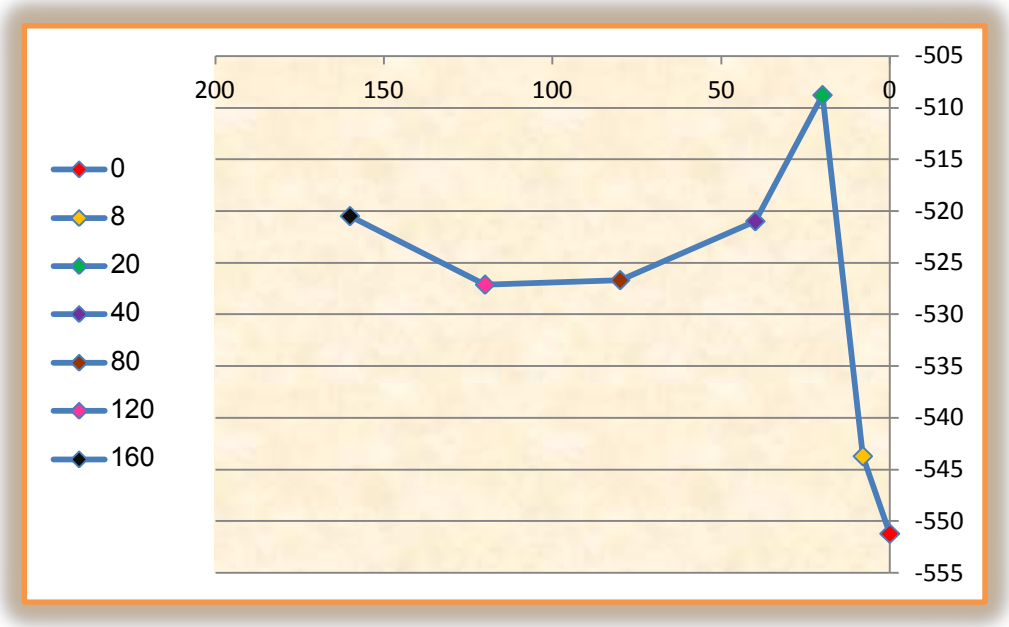
من خلال النتائج المتمثلة في الجدول (VI – 1) والشكل(VI - 20) ؛ تبين انه عند إضافة المستخلص النباتي تنخفض سرعة التآكل من 1.55mm/γ في غياب المثبط إلى غاية 459.8Um/γ عند الإضافة 80 ml ، بالمقابل زيادة نسبة التثبيط حيث بلغت 70.36% عند نفس التركيز ، ويرجع ذلك إلى وجود ترابط بين المستخلص النباتي وسطح المعدن حيث بلغت نسبة تغطية السطح أعلى قيمة لها ويفسر هذا بتشكل طبقة من مركبات المستخلص على سطح المعدن أدت إلى تناقص سرعة التآكل أي تناقص حركة الإلكترونات .

وأدت أيضا إضافة المستخلص النباتي إلى تغير كمون التآكل ،وتيار التآكل ، معاملات تافال الأنودي والكاتودي.

يتناقص تيار التآكل وهذا سلوك يظهر قدرة تثبيط تآكل المعدن في الوسط الحمضي .

VI– 6°/- تحديد نوع المثبط :

لتحديد نوع المثبط نقوم برسم منحنى تغير كمون التآكل بدلالة قيمة إضافة المثبط : [5]



الشكل (VI - 21) : منحنى تغير الكمون بدلالة مقدار إضافة المثبط .

من خلال المنحنى نلاحظ أن كمون التآكل يتزايد عند التركيزين 8ml و 20ml ثم ينخفض عند التركيزين 40 ml و 80 ml و كما نلاحظ انخفاض ضئيل عند التركيز 120 ml ثم يتزايد عند التركيز 160ml .

إذن تشير هذه النتائج من خلال تذبذب الكمون إلى أن المستخلص يلعب دور مثبط انودي عند بعض التراكيز وكاتودي عند تراكيز أخرى ، وبالتالي فان المثبط مختلط .

الخاتمـــة

من خلال هذا البحث الذي كان هدفه الرئيسي المساهمة في الدراسة الفيتوكيميائية لنبتة للبينة Euphorbia guyaniana ، وتقدير الفعالية التثبيطية للمستخلص الحمضي لهذا النبات ، بالإضافة إلى تقدير الفعالية المضادة للأكسدة له.

من خلال نتائج الاختبارات الاولية تأكدنا من وجود الفلافونيدات التي سطرناها محور دراستنا ، فقمنا باستخلاصها بتطبيق أشهر طرق الاستخلاص (ماء /إيثانول) (70/30) ، حيث تحصلنا على أعلى مردود في مستخلص البيتانول النظامي . المستخلصات العضوية المحصل عليها اجريت لها تحليل كروماتغرافي بواسطة CP ,CCM .

وأخضعنا المستخلصات المتحصل عليها للتحليل الكمي ؛ حيث وجدت أكبر كمية للفلافونيدات في المستخلص البيتانولي ، والفينولات الكلية والتنينات في المستخلص خلات الايثيل .

كما قمنا بدراسة الفعالية المضادة للأكسدة للمستخلص البيتانولي بطريقة اختبار DPPH ؛ حيث قدرت هذه الفعالية ب 0.062 mg/ml أكبر من الفعالية المضادة للأكسدة لحمض الأسكوربيك المرجعي الذي قدرت فعاليته ب 0.085 mg/ml .

ودلت نتائج الدراسة المتعلقة بتقدير الفعالية التثبيطية للمستخلص الحمضي لنبات على تآكل الفولاذ الكربوني XC52 في وسط حمضي عل وجود علاقة طردية بالإضافات المحددة ومردود التثبيط حيث يلاحظ تزايد المردود بازدياد تركيز المثبط حتى الاضافة X=80ml ، فقدرت أعلى نسبة تثبيط بحوالي 70.36% ، بالإضافة إلى ذلك فقد بينت النتائج أن نوع المثبط هو مثبط مختلط .

ولتثمين هذه الدراسة نقترح مواصلة الدراسة الفيتو كيميائية بصورة أدق فنقوم أولا بفصل المركبات ثم تحديد صيغتها الكيميائية ويليها معرفة نسبة تثبيط كل مركب مستقلا .

فبالرغم من الاهتمام المنصب لدراسة النباتات لكن يبقى في هذا المجال كما هائلا من المواضيع قيد الدراسة وأخرى تستحق البحث والاكتشاف .

المراجـــع

مراجع " مقدمة عامة " .

[4] م . سلامة ، م . الهايشة ، "الأعشاب والنباتات الطبية والعطرية كإضافات غذائية للمجترات "،عدد 1285 ، 2005 .

[5] م. السيد هيكل ،ع . عبد الرزاق عمر ؛"النباتات الطبية والعطرية (كيمياؤها ،إنتجاتها ،فوائدها) " الطبعة الثانية ،1993 ،ص 7-13 .

[8] ح . دندوقي ؛دراسة الميتابوليزم الفلافونيدي لنبات Inula Viscosa "، مذكرة ماجستير في الكيمياء العضوية ،جامعة قسنطينة ، جويلية 1989، ص 12 – 34 .

[1] A. Théron , BOTANIQUE " , collection de sciences natuurelles , Borda 1964 , p 274.

[2] A . Beloud ;"Plantes médicinales d'algérie " , p 3 .

[3] E.Bouzergoune ,"Etude phytochimique de la plante Hélianthemum Kahiri –

Cum " , mémoire de magéster , universty Batna .

[6] G.Richter , "Métabolisme des végétaux physiologie et biochimie " ,Presse polyte chimique et universitaires ronandes , janvier 1993,p 317 .

[7] R.Hammoudi ," contribution à la mise en évidance de principes actifs de plante Tencrium polium geyrii provenant de la région Tamanrasset ",mémoire de magister ; university Ouargla , 2008, p 3 .

[9] G.Mahyzier et M. Hamon ; "Abrégé de chimie Analytique " , 1990,Tome 2 ,Ed .Masson , Paris , p 8 -235 .

[10] LABEMA ; "Evaluation de l'éfficatife des inhibiteur de corrosion pour systhéme multimetaliques (moteurs) " , 1996,p2.

مراجع الفصل الاول : عموميات حول الفلافونيدات

[1] Hennebelle T.(2006) Investigation Chimique. Chimiotaxonomique Et Pharmacilogique De Lamiales Productrises D'antioxydants : Marrubium peregrinum, Ballota larendana , Ballota pseudodictamnus (Lamiacées) et Lippa alba (Verbénacées).Thése de Doctorat ,université des sciences et tecnologies de Lille – Lille , Ecole doctorale sciences de la matiére , du rayonnement et de L'environnement.

[3] Martens S., Mithofer A (2005) "Flavones and flavone synthases ". phytochemistry ,66(19),2399-407 .

[4] Bruneton J.(1999) pharmacognosie, phytochimie ,Plantes médicinales. Lavoisier Technique et Documentation . Paris.

[5] Wollenweber , E., Diety,V.H.(1980) biochem. Syst. Et Ecol.8,21

[6] Iwashina T (2000) The Structure and Distribution of the Flavonoids in Plants .J .Plant Res.113(3),287-299.

[7] Harborne J.B. (1973) In " phytochemistry ". Ed. Lawrence, P .L.Litton Educational Publishing Inc. Vol II,334.

[9] Harborne J, B.,Smith , D.M.(1978a) Anthochlor and other flavonoids as honey guides in the comositae. Biochem.Syst .& Ecol.6(4),287-291.

[10] Harborne J, B.,Smith ,D.M.(1978b) correlations between anthocyanin chemistry and pollination ecology in the polemoniaceae biochem .Syst.& Ecol.6(2),127-130.

[11] Me Lure J.W. (1975) physiology and function of flavonoids Ed .Harborne J.B.,Mabry T.J.M. the flavonoids . Chapman and Hall , London .970-1055.

[12] Brehm B.G., krell D.(1975) flavonoids Iocalization in epidermal papillae of flower petals, a specialized adaptation for ultra – violet absorbtion . science , New York p, 190,1221-1223.

[14] J. Bruneton , Pharmacognosie , phytochimie , plantes médicinales 4e édition .2009.262p.

[15] Harborne J.B.(1988) The flavonoids ,Advances in research since 1980. Chapman & Hall London.

[16] Riberau-gayou J.B (1968) Les composes phénoliques des végétaux. Dunod, Paris.

[18] Harborne J.B.,williams C.A.(2000) "Advances in flavonoids research since 1992". Phytochemistry ,55(6),481-504.

[19] Rice –Evans C,A.,Miller N.J.(1996) Antioxydant actioxydant activities of flavonoids as bioactive components of food .biochem. Soc. T,.24,790-795.

[20] Rice –Evans C. A., Miller N.J., paganga G.(1996) Structure –antioxydant activite relationships of flavonoids and phenolie acids .Free Radical Biol. Med .,20(7),933-956.

[21] K. Raj Narayana, M. Sripal Reddy , M. R. Chaluvadi , D. R. Krishna . Indian journal of pharmacology, 2001, Vol 33,2 2-16 p.

[23] J. Bruneton ; Pharmaconosie , phtochimie , plantes médicinales " , 19933, Ed .Thechnique et Documentation , p 267-274.

[24] Lebreton P.et al. (1967) sur l'analysé qualitive et quantitative des flavonoides.ch….. anal. France,49(7),375-383.

[25] Gonnet J.F.,Jay M., Voirin B., Leberton P. (1973) Récent développement dans l'analyse des aglycones flavoniques .Assemblée générale du "générale du " groupe polyphénols " . Le pont de la Morge , suisse .

[26] El hazim H.(1995) Les produis naturels .Université du Roi Saoud ,Djeddah. Ed. arabe .

[27] Yahiaoui, S., Hraoubia, R. (1993). Structure de la matière. 4éme edition.

[28] Abd Elchakour, A. S. (1987). Chimie organique moderne et pratique. Université du Roi Abd Elaziz, Djedda

[31] Randerah, (1971). Chromatographie sur couche mince, eds Gautier Villard.

[33] Markham K. R. (1989) Flavones ,flavonols and their glycosides in "methods in plant biochemistry". Academic Press.Vol I(chapiter6),197-232.

[34] Berthillier A.(1972) La chromatographie et ses applications.Dunod.

[35] Markham, K. R. (1982). The techniques of flavonoids identification, eds. Academic press. London.

[36] Jurd, L., Horowitz, R. (1962). Spectral properties of flavonoid compounds, pergamon press, Oxford, 107-205.

[37] jurd L. Horwitz R.(1962) Spectral properties of flavonoid compounds . In " the chemistry of flavonoid compounds " .(Geissman T.A). Pergamon Press , New – York . 107-155.

[38] El Hazimi, H. (1995). Les produits Naturelles. Université du Roi Saoud, Djada.

[39] Mabry, T. J., Thomas, M. B., Markham, K. R. (1970). The systematic identification of flavonoids, Springer-Verlag. Berlin, 13.

[40] Mila, H., Scalbert, A. (1994). Tannin antimicrobial properties through iron deprivation : a new hypothesis. *Internationl Symposium on Natural Phenolsin Plant Resistance*. 16 (3), 517-544.

[41] bioactivity .Studies in Natural Products chemistry . Vol.30.Ed .Atta –ur-Rahman,Elsevier, Amsterdam.

[42] Croasmun W,R., Carlson, R.M.K.(1987) Two – dimensional NMR spectroscopy –applications for chemists and biochemists. VCH, New –York .

[43] Lambert J. B., Mazzola E. P.(2003) Nuclear magnetic resonance spectroscopy-an introduction to principles ,applications and experimental methods . pearson/prentice Hall,Upper Saddle River ,New Jersey.

[44] Audier H.(1966) Etude des composes flavoniques par spectrométrie de masse , Bull.Soc. Chim.Fr. 9,2892-2899.

[45]Constantin E,. Schnell A , (1986) "Spectroscopie de masse :principes et applications". Technique et Documentation – Lavoisier . Paris

المراجع بالعربية

[2]] ل. زعيتر.تحديد المكونات الكيميائية لأطوار الكلوروفورم والزيوت الأساسية لنواع من العائلتين المركبة (Cistaceae) والسيستية (composite).مذكرة دكتراه. قسنطينة : جامعة منتوري ،2006 .

[8] م . علاوي . الدراسة الفيتوكيميائية والتقيم الميكروبيولوجي لنبتتين من الفصيلة الرمرامية تستعملان في الطب التقليدي الصحراوي : Haloxylon xoparium Pomel (Remth) nudatum (thamran).Trayanum.مذكرة دكتوراه . ورقلة : جامعة قاصدي مرباح ورقلة ،2015 .

[13] ف. ريسكو؛ " الدراسة الفيتوكيميائية وتقدير الفعالية التثبيطية لمستخلص نبات الرقيق " . مذكرة تخرج لنيل شهادة ماستر 2 . جامعة قاصدي مرباح ورقلة . 2011، ص 20-23 .

[17] ح . دندوقي .دراسة الأيض الفلافونيدي والتربني لبعض أنواع نباتات ضايات الصحراء الجزائرية . مذكرة دكتوراه . قسنطينة :جامعة منتوري ،2002، 45 ص.

[22] ص. عكال ؛ " البحث عن الفلافونيدات عند ثلاثة أنواع للجنس Centauria الجزائري (C. furfuracea , C. napifolia , C. pullata) ، دراسة الفعالية البيولوجية " ، جامعة منتوري قسنطينة ، رسالة دكتوراء دولة في العلوم ، ماي 2001 ، ص 5-37 .

[30] ع . بن مرعاش ؛ " دراسة نواتج الأيض الثانوي الفلافونيدي والفعالية المضادة للاكسدة للنبتة Convolvulas supinus coss & Kral. Convolvulaceae ". مذكرة لنيل شهادة ماجستير في الكيمياء . جامعة منتوري قسنطينة . ص 32-33.

[32] مكتبة البخاري " كتاب الكروماتغرافيا في التحليل الكيميائي " ص 120 .

مراجع الفصل الثاني : عموميات حول التآكل .

[4] C. Vargel ,"Corrosion de l'aluminium ", Dunod , Paris ,1999.

[5] P. SARRAZINE ,A. GALRIE , J. FOULETIER , "Les mécanismes de la corrosion séche " , une approche cinétique , France , 2000.

[6] D.Londolt , "Traité des matériaux corrosion et chimie des surfaces des métaux " , Vol 12, Press polytechiniques et Universitaires Romandes, 1993,p496.

[7] M. P ;" Corrosion et inhibition des puits et collectes " Edition Technique Paris , 1981 , p 1-5.

[9]F. Khoukhi ; Etude de l'effication de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasique (Eau ,Huile et Gas " ,p1 ,10-17.

[10] A. A.Khadom , A.S. Yaro , A.S. ALTaie , A.A.H. Kadum , Protugaliae Electrochimie , Acta 2009, 27(6) , 699-712.

[12] B. N'Guéson Bahet Stanislas ; "Etude du dimensionnement optimal d'un systhéme de protection cathodique alimante par énergie solaire " , mémoire de fin d'études , Université Boumerdés , 2010,p12.

[18] A. Fiala ; " Synthéses et caractérisation de nouvelle molécules contenant de soufre et de l'azote , étude de leur effet inhibiteur sur la corrosion des de soufre et de l'azote , étude de leur effet inhibiteur sur corrosion des métaux de transition , Application à la protection du cuivre milieux acides ", thése de doctorat , Université Constantine , 2007,p25.

[20] S. A. Abd Et Maksoud ;Electrochem , Sci , 3(2008) 528-555.

[21]L. Larabi , Y. Harek, Electrochimica .Acta 22(2004)227-247.

[22]P. Venkatesan , B. Anand and P. Matheswaran , Chemistry , 2009, 6(81) , S438-S444.

[23] LABEMA ; "Evaluation de l'éfficatife des inhibiteur de corrosion pour systhéme multimetaliques (moteurs) " , 1996,p2

[1] ع. شلش ؛" تآكل المعادن" ،1980 ، دار المعارف ، ص4 .

[2] س . إبراهيم ؛"هندسة التآكل والطرق الفنية في التصدي له" ، دار الراتب الجامعية ،ص 91-93.

[3] س.شيحي ؛"دراسة الفعالية التثبيطية للمستخلص الفلافونيدي لنبات Euphrbia guyaniana على التآكل الفولاذي في الوسط الحمضي "؛مذكرة ماجستير ،جامعة ورقلة ،2009 ،ص2-13 ، 55 ، 36-59 .

[11] أ . بوقربة . " الدراسة الفيتوكيميائية وتقدير الفعالية التثبيطية لمستخلص نبات السدر *Zizyphus lotus*" . مذكرة تخرج لنيل شهادة ماستر اكاديمي . جامعة قاصدي مرباح ورقلة ، 2011.

[16] ز. حسيني ؛" تحضيربعض المركبات الأزوتية ومركبات الفوسفين وأكسيد الفوسفين الجديدة ودراسة فعالية تثبيطها في وسط حامضي ومياه جوفية " ،مذكرة ماجستير ،جامعة ورقلة ، 2004 ص 18-31 ، 30-48.

[17] ع. بن بنين ؛ دراسة الفعالية التثبيطية للتآكل لبعض مستخلصات الأعشاب الصحراوية "، مذكرة ماجستير ،جامعة ورقلة ، ديسمبر 2007،ص 14-15.

[19] م. أحمد السيد خليل ؛" التآكل وتكنولوجيا المياه في حقول البترول والغاز " ، دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع ، 2006،ص 30-36 ، 39-81.

[13] ن . التجاني يحي ؛ " دراسة الاثر التثبيطي لبعض مركبات ثنائي ثيول ثيون المستبدلة في الوضعية 4 و 5 بمجموعة ألكيل ". ماجستير كيمياء تحليلية ، جامعة ورقلة .2005، ص 8-27.

[14] خ. مقدم ؛ " دراسة الأثر التثبيطي لبعض مركبات ثنائي ثيول المستبدلة في الوضعية 4و 5 بمجموعة ألكيل ". ماجستير كيمياء تحليلية ، جامعة ورقلة . 2005 ، ص 8-27.

[15] ز . غيابة ؛" المساهمة في تحضير بعض مشتقات 4- اريل 1-2 فينيل ثيول -3-ثيون و 4- أريل – 1-2-ثنائي ثيول -3-ون ودراسة فعالية تثبيطها في تكل الفولاذ الكربوني XC52 في وسط حامضي ومائي ، مذكرة ماجستير كيمياء ،جامعة ورقلة 2000 ، ص 20-46 .

مراجع الفصل الثالث : الفعالية المضادة للأكسدة.

[1] P.F . Surai .Aust .Polu. Sci. Sym.,2001,126-134p.

[2]A.Das Sarma, A.Rahaman Mallick, A.K.Ghosh.International Journal of Pharma Sciences and Research , 2010,Vol. 1(3),185-192p.

[3]U. Bandyopadhyay , D. Das, R.K. Banerjee. Current Scinces ,1999,Vol. 77(5),658-666p.

[4]B.Halliwell. Encyclopedai of Life Sciences ,2001,1-7p.

[5] M. Carocho, I.C.F.R. Ferreira. Food and hemical Toxicology ,2013,Vol. 51,15-25 p.

[7] G.Tirzitis, G. Bartosz. Acta Biochimica Polinica, 2010,Vol.57(1),139-142p.

[8] M.Butnariu, I. Grozea. Antioxydant (Antiradical) Compounds. J Bioequiv Availab, 2012Vol 4,107-109p.

[9] T . P . A. Devasagayam, , J. C. Tilak, K. K. Boloor, K.S. Sane, , S.S. Ghaskadbi ,. R.D.Lele, Free Radicals and Antioxidants in Human Health : Current Status and Future Prospects. JAPI,2004,Vol 52:794-804p.

[10] L.S. Olibon,C.Dani, , C. Funchal, J.A. Henriques, M.Salvador. Hepatoprotective, cardioprotective , and renal-protective effects of organic and conventional grapevine leaf extracts (Vitis labrusca var. Bordo) on wistar rat tissues. An.Braz.Acad.Sci,2011,Vol 83,1403-1411p.

[11] W. Lisu, Y. Jui-Hung, L. Hsiao-Ling, M. J . Wul.Antioxidant effect of methanol extracts from Lotus Plumule and Blossom (Nelumbo nucifera Gertn). J. food Drug Anal,2003,Vol 11(1) : 60-66p.

[15] Y. I. Kim, Does a high folate intake increase the risk of breast cancer ? Nutr. Rev,2006,Vol 64,468-475p.

[16] P.Molyneux. Songklanakarin J. Sci. Technol.,2004,Vol.26(2),212-219P

[6] إ. العابد ؛"دراسة الفعالية المضادة للبكتيريا والمضادة للأكسدة لمستخلص القلويدات الخام لنبات الضمران ".مذكرة تخرج لنيل شهادة الماجستير ، جامعة قاصدي مرباح ورقلة .50-55ص .

[12]ع.خ. الركابي ،مجلة أبحاث البصرة ،33(2)، 2007،5-18ص.

[13] ص. جعفر عجينة،المجلة العراقية البيطرية الطبية ،2012، 36(2)،111-112ص.

[14]غيابة زينب .دراسة تحليلية للبيدات وفينولات ومكونات أخرى لبعض أصناف نخيل التمر المحلية .مذكرة دكتوراه .ورقلة :جامعة قاصدي مرباح ، 2015 . 40-95-112ص.

مراجع الفصل الرابع : نبتة اللبينة Euphorbia guyaniana

[4] OZANDA P. ; Flore et végétation du Sahara ; (3éme édition, augmentée). Ed. CNRS, Paris: 662 p (1991).

[6] MAIRE R. ; Études sur la flore et la végétation du Sahara central ; Mémoire de la société d'histoire naturelle de l'Afrique du nord n°3, Mission du Hoggar II, Alger, 361 p (1933).

[7] GUBB A. S. ; La flore Saharienne : Un aperçu photographique ; Ed. ADOLPHE JOURDANE, Alger, 129 p (1913).

[8] HERNANDEZ T., CANALES M., AVILA J. G., DURAN A., CABALLERO J., ROMO DE VIVAR A. and LIRA R.; Ethnobotany and antibacterial activity of some plants used in traditional medicine of Zapotitlán De Las Salinas (Mexico); Journal of Ethnopharmacology, Vol. 88 (2): 181- 188 (2003).

[9] MAVAR M. H., BRICK D., MARIE D. E. P. and QUETIN-LECLERCQ J.; In vivo anti- inflammatory activity of *Alchornea cordifolia* (Schumach. & Thonn.) (Euphorbiaceae) ; Journal of Ethnopharmacologym, Vol. 92 (2-3): 209-214 (2004).

[10] LI B., WANG X., CHEN R., WEIGUO HUANGFU W. and XIE G.; Antibacterial activity of chitosan solution against

Xanthomonas pathogenic bacteria isolated from *Euphorbia pulcherrima*. Carbohydrate Polymersm, Vol. 72: 287–292 (2008).

[11]DE NAZARÉ D. M. M., SEBASTIÃO F. PALMEIRA J., CONSERVA L. M. and LYRA LEMOS R.P. ; Quinoline alkaloïds from *Sebastiania corniculata* (Euphorbiaceae). Biochemical Systematics and Ecology, Vol. 33 (5): 555-558 (2005).

[12]HUNSA P., CHULABHORN M., RUCHIRAWAT S., PRAWAT U., TUNTIWACHWUTTIKUL P., TOOPTAKONG U., TAYLOR W. C., PAKAWATCHAI C., BRIAN W., SKELTON and ALLEN H.; White Cyanogenic and non-cyanogenic glycosides from *Manihot esculenta*. Phytochemistry, Vol. 40 (4): 1167-1173 (1995).

[13]TRIPATHI R. D. and TIWARI K. P.; Geniculatin, a triterpenoid saponin from *Euphorbia geniculata*. Phytochemistry, Vol. 19 (10): 2163-2166 (1980).

[14]MAZOIR N., BENHARREF A., BAILÉN M., REINA M., and GONZÁLEZ-COLOMA A.; Bioactive triterpene derivatives from latex of two *Euphorbia* species. Phytochemistry, Vol. 69, 1328–1338 (2008)

مراجع الفصل الخامس : العمل التطبيقي .

[1] ف. محمود سلامة ؛مقدمة في تصنيف النباتات الزهرية "،كلية العلوم ،جامعة التحدي ،1994، ص 79

[2] د.إسراء عميرة ؛علم العقاقير الطبية النظرية والعملية "،الطبعة الأولى ،دار البداية ،2005 .

[4] م. السيد هيكل ،ع . عبد الرزاق عمر ؛"النباتات الطبية والعطرية (كيمياؤها ،إنتجاتها ،فوائدها) " الطبعة الثانية ،1993 ،ص 3 .

[5] ر . محمود جبر ؛ الوجيز في علم العقاقير والنباتات الطبية "، الطبعة الأولى ،2006 ،ص 210-23

[6] A.Beloued , "Plantes médicinales d'Algrie , p7 .

مراجع الفصل السادس : دراسة الفعالية التثبيطية للتأكل :

[1] ز. حسيني ؛" تحضيربعض المركبات الأزوتية ومركبات الفوسفين وأكسيد الفوسفين الجديدة ودراسة فعالية تثبيطها في وسط حامضي ومياه جوفية " ،مذكرة ماجستير ،جامعة ورقلة ، 2004 ص 67-69.

[2] س.شيحي ؛"دراسة الفعالية التثبيطية للمستخلص الفلافونيدي لنبات Euphrbia guyaniana على التآكل الفولاذي في الوسط الحمضي "؛مذكرة ماجستير ،جامعة ورقلة ،2009 ،ص 52-54

[3] ع. بن بنين ؛ دراسة الفعالية التثبيطية للتآكل لبعض مستخلصات الأعشاب الصحراوية "، مذكرة ماجستير ،جامعة ورقلة ، ديسمبر 2007،ص 52-54.

[4] ي . نموسة التجاني ؛ " دراسة فعالية النباتات الصحراوية كمثبطات للتنكل في أوساط مائية " . مذكرة ماجستير ، جامعة ورقلة ، أوت 2007 ، ص 42-43.

[5] M.S . Morad , A. A. O Sarham, Corrosion Science , 50(2008) .

الملخص : تتنوع طرق استخدام النباتات الطبية من استخدام منقوع او مغلى النبات إلى استخلاص المادة الفعالة واستخدامها في صور تراكيب مختلفة . وفي هذا الصدد ارتأينا إلى مساهمة في الدراسة الفيتوكيميائية لنبتة البينة ***Euphorbia guyaniana*** .

بحيث قمنا بإجراء الاختبارات الاولية لنبتة للتأكد من وجود الفلافونيدات ، حيث قمنا بنقع النبتة في الإيثانول 70 % ،يليه استخلاص انتقائي سائل –سائل بمذيبات متفاوتة في القطبية :الإيثر البترول ،الكلوروفورم ،خلات الايثيل ثم البيتانول النظامي حيث أعطى هذا الأخير أعلى مردود تحصلنا عليه ثم اخضعنا المستخلصات المتحصل عليها للتحليل الكروماتغرافي CCM , CP . ومن نتائج التحليل الكمي للمركبات وجدنا : أكبر كمية للفلافونيدات في المستخلص البيتانولي ، والفينولات الكلية والتنينات في المستخلص خلات الايثيل.

كما قمنا بدراسة الفعالية المضادة للأكسدة ؛ فكانت فعالية المستخلص البيتانولي أكبر من فعالية حمض الأسكوربيك المرجعي .

كما توسعت الدراسة الى تقدير الفعالية التثبيطية للمستخلص الفلافونيدي لنبتة على تآكل الفولاذ الكربوني XC52 في وسط حمضي HCl 1M باستعمال الطريقة الالكتروكيميائية ،وبينت النتائج أن نسبة التثبيط تزداد بزيادة تركيز المستخلص في الوسط .

الكلمات الدالة : ***Euphorbia guyaniana*** ، التآكل ، الفيتوكيميائية ، ، الفولاذ الكربوني ، الكروماتغرافية ، المثبط .

Résumé : L'utilisation des plantes médicales varié de Tisane ou décoction à l'extraction de principe actif et son utilisation dans des différentes composés , dans ce domaine nous avons choisi de faire une étude phytochimique de la plante médicale *Eupharbia guyaniana*.

Grace aux résultats des tests initiaux , on montre la riche de la plante avec des flavanoides .

Nous absorbons la plante dans solution d'éthanol 70 % , suivi d'une extraction sélective avec des solvants de plus en plus polaires : chloroforme , acétate d'éthyle , butanol lorsque ce dernier a donné le rendement le plus élevé , nous avons obtenu , puis nous avons effectué l'analyse par des méthodes chromatographiques CCM ,CP.

Apartire des résultats de l'analyse quantitative des composés , nous avons constaté que la plus grande quantité de flavanoides dans l'extrait butanol , des phénoles et tanins dans extrait d'acétate d'éthyle .

Nous avons également étudié l'activité antioxydant avec la méthodes de teste DPPH ; l'efficacité de extrait butanol grand que l'efficacité de acide axorbique .

Notre étude s'élargie pour mesurer l'efficacité inhibiteur de l'extrait Flavonique de la plante sur la corrosion l'acier carbonique (XC52) dans un milieu acide (HCl 1M) cela se fait en utilisation une méthode électrochimie ;les résultat ont montre que le pourcentage de inhibitif augmente en parallèle avec augmentation de la concentration de l'extrait dans le milieu .

Les mots clés : chromatographiques, corrosion, *Eupharbia guyaniana* , inhibiteur , Flavonoïdes, phytochimique , l'acier carbonique.