جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية العلوم والتكنولوجيا وعلوم المادة

قسم علوم المادة

مذكرة

ماستر أكاديمي

مجال : علوم المادة

فرع : كيمياء

تخصص : كيمياء مطبقة

من إعداد الطالبة : **بودهان عائشة**

الموضوع

دراسة الفلافونيدات الموجودة في الجزء الهوائي لنبتة *Fumaria parviflora* وتطبيقاتها كمثبط ضد التآكل

نوقشت يوم : 24 جوان 2013

أمام لجنة المناقشة المكونة من :

دقموش مسعودة	أستاذ مساعد أ	رئيسا
سمارة ونيسة	أستاذ تعليم عال	مناقشا
لوناس علي	أستاذ محاضر أ	مقررا

الموسم الجامعي 2012-2013

الاهداء :

الى من وهباني الحياة وربياني على الشرف و الفضيلة ،الى من أوصى الله برضاهما :أبي العزيز و أمي العزيزة .

إلى إخوتي الأعزاء :زين الدين ،خديجة ،زينب ،أسامة،عفاف ،رباب ، فطومة ،الكتكوتة سيرين والى كل أفراد عائلة بودهان ،بخوش وكافة أقاربي .

كما لاانسى بالذكر الى كل من وقف بجانبي :زينب ،لطيفة ،سمية ، امينة ،نور ،سارة ،خضراء ، عفاف،انيسة ،جيراني الاعزاء وجميع طلبة ماستر كيمياء دفعة 2013م

شكر وعرفان

مد لله الذي سهل الأسباب للخوض في هذا المجال وأعانني على إنجاز هذه الرسالة .

أتقدم بالشكر والعرفان الجميل إلى الأستاذة دقموش مسعودة لقبولها رئاسة لجنة المناقشة وأيضا أشكر الأستاذة سمارة ونيسة على نصائحها القيمة وأشكرها على قبولها المشاركة في اللجنة

كما أعبر عن عظيم إمتناني إلى أستاذي القدير الدكتور علي الوناس لقبوله الإشراف على بحثي وعلى نصائحه و إرشاداته المرفوقة برفع المعنويات من بداية ***البحث الى آخره*** . .

كما أتوجه بخالص شكري إلى الأستاذ دندوقي حسين على مساعدته ونصائحه ،و الأستاذ دوادي علي على مساعدته في البحث عن بعض المقالات الخاصة بالنبتة .

كما أتوجه بجزيل الشكر إلى العاملين بمخبر الكيمياء التحليلية على المساعدات التي قدموها لي .

وأوجه شكري أيضا إلى جميع أساتذة قسم علوم المادة وكل من ساهم في ذلك .

الفهرس :

مقدمة.....1

الفصل الأول: الدراسة النظرية للنبتة

I. الدراسة النظرية لنبتة *Fumaria Parviflora*.....3

I.1. تمهيد عن النبات.....3

I.2.التعريف بالعائلة.....4

I.3.التصنيف العلمي للنبتة.....4

I.4.وصف النبتة.....4

I.5.المسح الكيميائي للنبتة.....7

I.6.فوائدها واستخداماتها.....7

الفصل الثاني:الدراسة النظرية لاهم منتجات الايض الثانوي

II. تمهيد.....8

II.1.التربينات Les Terpéne.....8

II.1. 1. تعريف التربينات.....8

II.1.2.أقسام التربينات.....8

II.2. المركبات الفينولية 9

II.2.1. الكومارينات 10

II.2.1.1تعريف الكومارينات.....10

II.2.1.2. اقسام الكومارينات.....11

II.2.2.الفلافونيدات.....11

II.2.2.1. تعريف الفلافونيدات.....11

II.2.2.2.أقسام الفلافونيدات.....12

II.2.2.3. خواص الفلافونيدات.....12

II.2.2.4. أهمية الفلافونيدات 12

II.2.2.5.طرق إستخلاص المركبات الفلافونيدية.....14

II.2.2.6.طرق فصل المركبات الفلافونيدية.....14

II.2.2.6.1. كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة CCM.....14

II.2.2.6.2. كروماتوغرافيا الورق 15

II.2.2.7.الكشف اللوني للفلافونيدات.....15

الجانب العملي

الفصل الرابع :استخلاص الفلافونيدات

III.الجانب العملي 16

1.III. الأدوات و المواد المستعملة 16

1.1.III.الأدوات المستعملة.....16

2.1. III.المواد المستعملة.....16

2.III. طريقة الاستخلاص 16

1.2.III. تحضير المادة النباتية 16

2.2.III. الاستخلاص 17

3.2III. مخطط مراحل الاستخلاص لنبتة *Fumaria Parviflora* *19*

4.2.III. حساب مردود كل مستخلص 22

3.III.الدراسة التحليلية النوعية لمستخلصات الجزء الهوائي لنبتة *fumaria parviflora* 23

1.3.III. الطبقة الرقيقة CCM.....كروماتوغرافيا23

1.1.3.III.مستخلص الكلوروفورم وايثر البترول.....23

1-تحضير صفيحة CCM.....23

مناقشة النتائج

.....

24. .2

2.1.3.III.مستخلص اسيتات الايثيل و البيتانول 25

2.3.III.كروماتوغرافيا الورق 26

1.2.3.III. كروماتوغرافيا الورق أحادية البعد الصاعدة و النازلة 26

1.1.2.3.III كروماتوغرافيا الورق أحادية البعد الصاعدة 26

1 -تحضير ورق CP الصاعدة.....26

2- تحضير الطور المتحرّك 27

3- عملية الفصل.....27

2.1.2.3. III.كروماتوغرافيا الورق أحادية البعد النازلة 28

1- تحضير ورق CP النازلة.....28

3.1.2.3.III.النتائج.....32

4.1.2.3.III.تفسير النتائج.....33

2.2.3.III. كروماتوغرافيا الورق ثنائية البعد.....33

1.2.2.3.III.تحضير ورق كروماتوغرافيا ثنائية البعد الصاعدة.....35

2.2.2.3.III.تحضيرورق كروماتوغرافيا ثنائية البعد النازلة 36

III.3.2.2.3.تفسير النتائج.....38
III.3.3.الاستخلاص.....38

الفصل الرابع : الدراسة الالكتروكيميائية

IV.الجانب النظري للتآكل 39
IV.1.تمهيد.....39
IV.2.تعريف التآكل 39
IV.3.أنواع التاكل 39
IV.4.الأخطار الاقتصادية 39
IV.5.الحماية من التاكل 40
IV.1.5.الحماية من التآكل باستعمال المثبطات 40
1.تعريف المثبط.....40
2. تصنيف المثبطات 40
V.الجانب العملي 41
V.1.تمهيد 41
V.2.الأجهزة والمواد المستعملة 41
V.1.2.الأجهزة والأدوات 41
V.2.2.المواد 42
V .3.التركيبة الكيميائية لقطعة الفولاذ XC52 (الكترود العمل).....43
V.4. خطوات العمل 44
V.1.4. منحنى تافال.....44
V.2.4. النتائج والمناقشة 46
V.3.4.مطيافة الممانعة الالكتروكيميائية 46
V.4.4. النتائج و المناقشة 48
V.5. الاستنتاج.....48
الخاتمة.....49

قائمة الاشكال

الأشكال	الصفحة
الشكل (1) : نبتة بقلة الملك(*Fumaria parviflora*)	3
الشكل (2) : نبتة Fumaria parviflora	5
الشكل(3): شكل الزهرة	6
الشكل(4) : شكل الثمار	6
الشكل(5): جذور نبتةFumaria parviflora	6
الشكل(6): بعض الأمثلة عن التربينات	9
الشكل(7): الصيغة العامة للفلافونيدات	12
الشكل(8): مسحوق الجزء الهوائي للنبتة	17
الشكل (9):الاستخلاص بالكلوروفورم$CHCl_3$	20
الشكل(10):الاستخلاص بـ AcOEt	20
الشكل (11):الاستخلاص بالبيتانول	20
الشكل(12) : جهازالتبخير الدوراني (Rotavapeur)	21
الشكل (13):المستخلصات المتحصل عليها بعد عملية الاستخلاص	21
الشكل (14):كيفية وضع البقع	23
الشكل (15):طريقة وضع الصفيحة في الخلية	23
الشكل (16): كروماتوغرام صفيحة CCM لكل من مستخلص الكلوروفورم و ايثر البترول تحت مصباح UV	24
الشكل (17):كروماتوغرام صفيحة CCM لكل من مستخلص اسيتات الايثيل و الكلوروفورم تحت مصباحUV	25
الشكل(18) : تحضير ورقCP لكروماتوغرافيا أحادية البعد الصاعدة	26
الشكل(19) : تحضير ورقCP لكروماتوغرافيا أحادية البعد النازلة	28
الشكل (20): الخلية الصغيرة لكروماتوغرافيا الورق الصاعدة احادية البعد وثنائية البعد	29
الشكل (21): الخلية الكبيرة لكروماتوغرافيا الورق النازلة احادية البعد و ثنائية البعد	29
الشكل (22): كروماتوغرام الورق CP احادي البعد الصاعدة (الطور المتحرك 1و2) لمستخلص اسيتات الايثيل ومستخلص البيتانول	30
الشكل (23): كروماتوغرام الورقCP احادي البعدالنازلة لمستخلص اسيتات الايثيل والبيتانول	31
الشكل(24):التأكد من ان المستخلص البيتانولي يحتوي على الفلافونيدات	34

الشكل (25):**المجل العلم** لامتصاص الفلافونيدات بواسطةجهاز الاشعة فوق البنفسجية	34
الشكل (26): تحضير ورقCP لكروماتوغرافيا ثنائية البعد الصاعدة	35
الشكل(27) : تحضير ورقCP لكروماتوغرافيا ثنائية البعد النازلة	36
الشكل (28): كروماتوغرام الورق ثنائي البعد الصاعدة للمستخلص البيتانولي	37
الشكل(29) : كروماتوغرام الورق ثنائي البعد النازلة لمستخلص البيتانول	37
الشكل(30): جهاز Potentionstat – Galvanostat من نوع PGZ 301	41
الشكل (31): الخلية الالكتروكيميائية	41
الشكل (32) : الالكترود المساعد	42
الشكل (33) الكترود المرجع	42
الشكل (34) : إلكترود العمل	42
الشكل(35):التركيب التجريبي الالكتروكيميائي	43
الشكل (36): منحنى تافال بدون المستخلص	45
الشكل (37): منحنى تافال ل 1.5 مل من المستخلص+ 1,5 مل ماء	45
الشكل (38):منحنى تافال ل 2 مل مستخلص + 1 مل	45
الشكل (39):منحنى نيكويست ودراست الممانعة للمحلول الحمضي	47
الشكل (40): منحنى نيكويست في وجود المستخلص بنسبة 1مل +2مل من الماء	47
الشكل (41):منحنى نيكويست في وجود المستخلص بنسبة 1,5 +1,5 مل من الماء	47

قائمة الجداول

الجدول (I): أصناف المركبات الفينولية 10

الجدول (II): اقسام الفلافونيدات.....10

الجدول (III): العلاقة بين طبيعة الفلافونويد واللون الظاهر تحت مصباحUV 15

الجدول (IV): مردود مختلف المستخلصات..... 22

الجدول (V) :نتائج الفصل لكروماتوغرافيا الورق احادية البعد.....32

الجدول (VI): المركبات الكيميائية لقطعة الفولاذ XC52 43

الجدول (VII):نتائج منحنيات تافال.....46

الجدول (VIII): نتائج مطيافية الممانعة.....48

قائمة الرموز

CC	كروماتوغرافيا العمود
CCM	كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة
CP	كروماتوغرافيا الورق
UV	الأشعة فوق البنفسجية
$CHCl_3$	الكلوروفورم
AcoEt	أسيتات الإيثيل
n-BuOH	البيتانول
a=	===الطول الموجي =
B.A.W	البيتانول.حمض الخل.الماء
NH_4OH	الأمونياك
E	الكمون
i	كثافة التيار
H_2SO_4	حمض الكبريت
icorr	تيار التآكل
Ecorr	كمون التآكل
t	الزمن
Zim	ممانعة الجزء التخيلي
Zre	ممانعة الجزء الحقيقي
C	سعة الطبقة المضاعفة
Fmax	قيمة التواتر العظمى
Rt	مقاومة الإنتقال
Vcorr	سرعة التآكل

المقدمة :

يتجه التفكير العلمي نحو العودة إلى علاج مختلف الأمراض بعقاقير نباتية ، وذلك لخلو معظمها من الآثار الجانبية عند استعمالها ولو لفترة طويلة ، على خلاف المركبات الدوائية الكيميائية المصنعة والمنتجة مخبرياً. لقد أثبتت المعلومات المتراكمة عبر أجيال كثيرة والمدعمة بالتجارب العلمية والعملية أن للنباتات الطبية فاعلية عالية لمعالجة كثير من الأمراض [1]. ومن بينها *Fumaria parviflora* وهي عشبة سنوية صغيرة ومتفرعة ، تنمو في السهول ، التلال والحقول.

تتواجد في أنحاء كثيرة من العالم : شرق وجنوب آسيا، شبه الجزيرة العربية ، أروبا وشمال إفريقيا (شمال الجزائر). استخدمت في الطب الشعبي خاصة في كل من الهند وباكستان ، إيران، تركيا والسعودية. ففي الهند مثلا تعرف محليا باسم (Pitpapra) وإيران باسم شاهتراج (Shahtrah) وتستعمل لإدرار البول، وطاردة للديدان، تنقية الدم ، كعامل مضاد للحساسية ، كذلك لعلاج الأمراض الجلدية كالجرب ، الجذام والإكزيما [2]. أما في السعودية فتعرف محليا باسم (Homaira) وتستخدم للتداوي من الإسهال، عسر الهضم ، المغص وأمراض الجهاز التنفسي كالربو[3].

وفي باكستان استعملت لعلاج الأوجاع والآلام ، في خفض الحمى ، الانفلونزا ، وفاتحة للشهية. ويتم مزجها مع العسل لمنع القيء [4]. أما في تركيا والأردن استعملت ضد أمراض الكبد ، المرارة والصفراء[5].

وحديثا أجريت عدة دراسات مكثفة للتحقق من فوائدها الطبية حيث قام Anwar وKhalid [7] بدراسة علمية تجريبية حول فعالية مستخلص نبتة *Fumaria parviflora* ضد تسمم الكبد الناجم عن الباراسيتامول فكانت نتائج التجربة إيجابية وعملت على خفض نسبة الوفيات في فئران التجربة إلى 50% [8،7،6،2] وكذلك أكدّت الدراسة التي قام بها كل من ,.Sheeba , F[9]

و .Talib, H ,[9] و .Ilkay ,E ,O[10] أنّ هذه النبتة تعمل على قمع الأورام السرطانية في الكبد وتوقف نشاط الجذور الحرة الناجمة عن CCl4 وبعض الأدوية ، حيث لوحظ استعادة نشاط الإانزيمات الكبدية [10،9].

وأجريت دراستين مختلفتين من طرف Madhulika و .Brijesh. K بمستخلص نبتة *Fumaria parviflora* عن إمكانية وقاية الكبد من الأعراض الناجمة عن Nimesulide .

ويعتبرNimesulide دواء مضاد للالتهابات وخافض للحمى من أكثر الادوية المنصوص عليها مقارنة بالمسكنات الأخرى لكن له آثار جانبية بالغة الخطورة على الكبد وكذا بقية الأعضاء واتضح من نتائج هذه التجربة التي تمت على الفئران أن مستخلص النبتة أدى إلى خفض كبير في تسمم الكبد

[11]، وقام Malik H.M., و Najeeb-ur R ., [12]، بتجربة المستخلص المائي والميثانولي لـ *F.P* فوجد أنها مضادة للتشنج ، الإمساك ، والإسهال ونافعة لاضطرابات حركة الأمعاء[4،7، 13] . بالإضافة إلى الدراسة التي أثبتت أن *Fumaria parviflora* تثبط نشاط الديدان في أمعاء الأغنام دون آثار جانبية (من طرف I.R.M. AL-Shaibani [14] و P. Hördegen [15] و Nicholas N. Jonsson[16] و P. Hordegen [17]).

كما أثبتت أنها خافضة للحمى (من طرف Gilani [18]) و أنها تزيد في عدد الحيوانات المنوية للفئران الذكور (من طرف Helia Aboutalebi [19] و Mitra Heydari Nasrabadi [19]) وأشارت الدراسة التي قام بها Jowkar و Mirzadeh أنها تحد من شدة الاكزيما بشكل كبير[20] وتمت دراسة أخرى حول عدّة نباتات طبية وكلها من عائلة *Papaveraceae* و *Fumariaceae* من بينها *F.P* لعلاج مرض الزهايمر فكانت النتائج إيجابية ونسبة نجاحها ما بين 75.43% و99.32 % (من طرف B.Sener[21] وI.Orhan[21] وGireesh Kumar Singh [22] وآخرون)

وفي دراستنا هذه نتطرق إلى :

الفصل الأوّل : يتناول الدراسة النظرية لنبتة *Fumaria parviflora*

الفصل الثاني : ويتضمن دراسة نظرية عن أهم منتجات الأيض الثانوي

الفصل الثالث : الجانب العملي ونتناول فيه طريقة استخلاص الفلافونيدات من الجزء الهوائي للنبتة ، وكيفية الكشف عنها بالطرق الكروماتوغرافية.

الفصل الرابع : ويتناول الدراسة الإلكتروكيميائية لمستخلص البيتانول الخاص بالجزء الهوائي للنبتة .

الفصل الأول

الدراسة النظرية لنبتة

Fumaria parviflora

I.الدراسة النظرية للنبتة *Fumaria parviflora* :

الشكل (1) : نبتة بقلة الملك (*Fumaria parviflora*)

1.I. تمهيد عن النبات :

اسم *Fumaria* (او *Fumettere*) يعني دخان الأرض ، أتى هذا الاسم من عصير النبتة الذي يبكي العيون مثل الدخان.

أمّا *Parviflora* فاشتق من *Parviflorus* الذي يعني الأزهار الصغيرة [23].

ولها العديد من الأسماء الشائعة : حيث تعرف في الدول العربية باسم بقلة الملك ، ساتراج ، شاهترج [1]، وفي الجزائر (ضواحي باتنة) تعرف بالكفكاف .

2.I.التعريف بالعائلة :

الفصيلة الخشخاشية Papaveraceae :

فصيلة أعشاب واسعة الانتشار في المناطق المعتدلة من نصف الكرة الشمالية . تحوي أنسجة أو خلايا أوأوعية مفرزة لسائل أبيض مثل الحليب يخرج عند قطع النبات أثبت علميا أنه يتكون من عدة قلويدات.
الأوراق بسيطة ، متعاقبة ، عميقة الفصوص. الأزهار خنثوية ، منتظمة أو جانبية التناظر.
الثمرة إما علبة أو جويزة ثقوبية التفتح، كثيرة البذور الصغيرة .
تضم الفصيلة الخشخاشية (26 جنساً و 200 نوع).[24- 26] . ويوجد منها في الجزائر 6 أجناس تضم من 2 إلى 3 أنواع و يعتبر جنس الفوماريا أكثرها عددا وانتشارا إذ يضم 12 نوعا منها نوع الـ *Fumaria parviflora*[27- 28].

3.I.التصنيف العلمي للنبتة :

المملكة : النباتات — Règne : Plantes

الشعبة : النباتات — Branche : plantes à fleurs

القسم : — **Division :** Angiospermes المزهرة

كاسيات البذور

الصف : ثنائية الفلقة — Classe :

Magnoliopsida الرتبة : الحوذانيات

Ordre : Ranunculales

الفصيلة : الخشخشيات — Famille :

Papavéracéaes

الجنس : فوماريا — Genre : *Fumaria*

النوع : *Fumaria Parviflora* — Espèce : *Fumaria Parviflora*

4.I.وصف النبتة :

Fumaria parviflora هي عشبة سنوية برية وطبية ثنائية الفلقة من عائلة الخشخشيات Papaveraceae . تزهر من فيفري إلى منتصف الصيف ، تنمو في الحقول وعلى حواف الطرق ، المنحدرات ، وأطراف الجبال، لها رائحة نفاذة تهيج الأنف وتدمع العين [1،23]

. أ . . ب .

الشكل (2) : نبتة Fumaria parviflora

الجزء الهوائي :

ويضم عدة سيقان رفيعة لينة وناعمة لا يتجاوز طولها 70 سم، (من 20 إلى 70 سم)

والأوراق : خضراء– رمادية متناوبة ذات شكل ريشي متعدد مع فصوص سنانية الشكل (الورقة الواحدة تنقسم إلى 3 أجزاء والتي تنقسم بدورها إلى 3 أو 4 شرائح خطية ضيقة).

أمّا الأزهار : فهي صغيرة ومتراكمة فوق بعضها على شكل كومة بحجم 1 سم فيها من 6 إلى 20 زهرة شكلها أنبوبي و ألوانها إمّا بيضاء(أ)، أو وردية(ب)، مع بقع أرجوانية في نهاية طرف الزهرة.

والثمار : عبارة عن كرات أو كبسولات صغيرة الحجم وخضراء تحوي بداخلها بذور [23، 28،29].

الشكل(3): شكل الزهرة

الشكل(4) : شكل الثمار

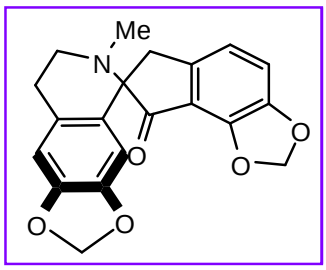
الجزء الترابي : ويضم جذور صغيرة ورفيعة ومتفرعة .

الشكل(5): جذور نبتة Fumaria parviflora

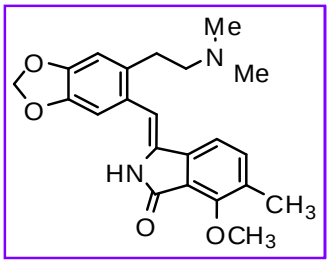
5.I.المسح الكيميائي للنبتة :

أهم المكونات التي تم فصلها من النبتة هي :

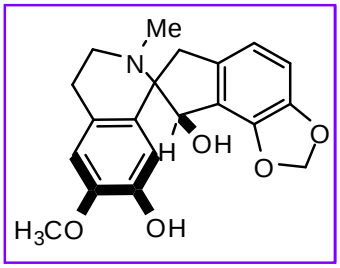
القلويدات وأشباه القلويدات حيث قام كل من, Yunusov,M.S. [30] . و Fazal.S.H., و Maurice.S., [32- 31] و Gabor.B.,[33]، و Ivo.V. , [34]، بفصل حوالي 13 مركب قلويدي من بينها 5 قلويدات جديدة تمّ عزلها لأوّل مرّة من هذه النبتة واشتقت أسماؤها من اسم النبتة هي :



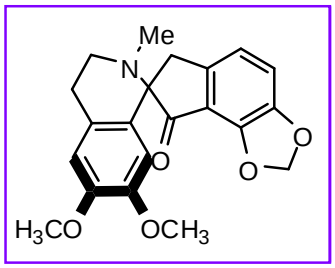
(+)fumariline



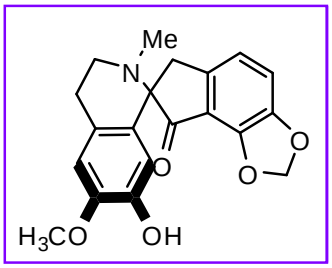
fumaridine



fumaritine



(+)-parafumidine



(+)-parafumine

بالإضافة إلى مكوّنات أخرى كالفلافونيدات [35] .

6.I.فوائدها واستخداماتها :

تستعمل جميع الأجزاء الهوائية للنبتة في علاج الأمراض التالية :

الصداع النصفي ، الروماتيزم ، عسر الهضم ، وانسداد الأمعاء ، الديدان المعوية ، البواسير، الحمى ، التهاب القصبات الرئوية الحاد ، الإكزيما ، الصدفية ، التهاب الجلد التأتبي ، الطفح ، الجرب والجذام .

– غالبا ما تستعمل مع خليط من مستخلصات نباتية أخرى لتنقية الدم ، الكلى ، المرارة ، والكبد .

– مدرة للبول ، ملينة ، ومنشطة ، ومفرزة للصفراء [1 . 5].

الفصل الثاني

الدراسة النظرية لأهم منتجات الأيض الثانوي

II.تمهيد :

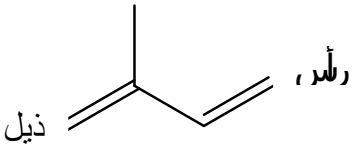
منتجات الأيض الثانوي هي مجموعة من المركبات الطبيعية تشمل كل من المضادات الحيوية، التربينات، الستيرويدات ، القلويدات ، الفينولات ، الفيتامينات .

تحمي النبات من الميكروبات والحشرات وهي مصدر للصبغات النباتية والزيوت العطرية ، كما تفيد الانسان في كثير من الصناعات كصناعة الأدوية ، الصابون ، ومواد التجميل ، صباغة الجلود ، واستخراج الزيوت العطرية [36. 38].

سنتطرق في دراستنا النظرية إلى أهم المركبات الفينولية (الفلافونيدات والكومارينات)، والتربينات.

II.1.التربينات Les Terpéne:

II.1.1. 1. تعريف التربينات:



Isopréne
2methyl but-1,3-diéne

هي مجموعة مركبات هيدروكربونية ، تنتجها النباتات والحيوانات تم اكتشاف حوالي 20000 مركب تربيني في العديد من النباتات وهي من المكونات الأساسية للزيوت العطرية .

و الوحدة الأساسية لبناء التربينات هي الأيزوبرين isoprène أي(2-méthyl but-1,3-diéne)،

و الصيغة العامة لها هي: $(C_5H_8)_n$ [39].

II.1.2. أقسام التربينات:

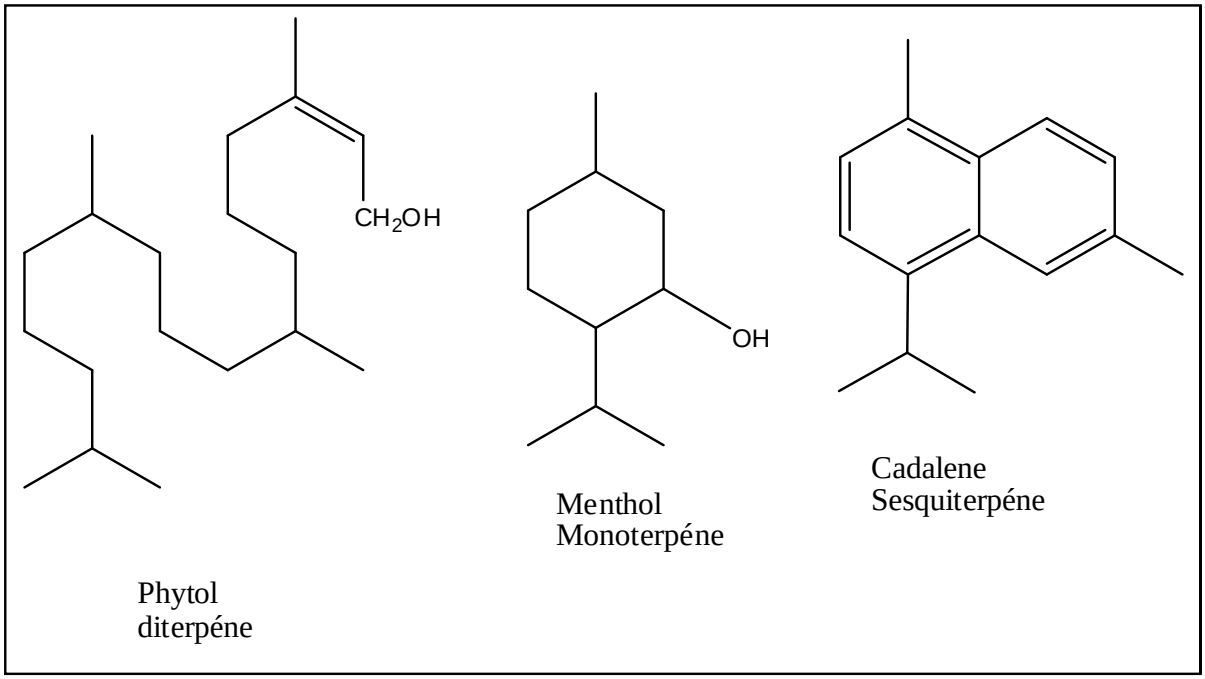
ترتبط وحدات الايزوبرين في الغالب ،رأس وحدة ايزوبرين مع ذيل وحدة اخرى فتتشكل لنا [39]:

*تربينات أحادية Monterpènes: عبارة عن وحدتين من الأيزوبرين $(C_5H_8)_2$ أي 10 ذرات كربون

*سيسكوتربينات Sesquiterpènes: 3 وحدات من الأيزوبرين $(C_5H_8)_3$ أي 15 ذرة كربون وتسمى أيضا بالنصف ثلاثية .

*التربينات الثنائية Diterpènes : 4 وحدات من الأيزوبرين $(C_5H_8)_4$ أي 20 ذرة كربون.

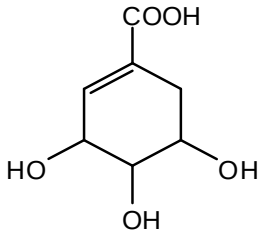
*متعدد التربينات polyterpénes:تنتج عن إتحاد عدد كبيرأكثر من 40 جزيئة من الأيزوبرين.



الشكل(6): بعض الأمثلة عن التربينات

2.II. المركبات الفينولية :

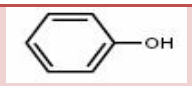
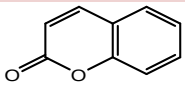
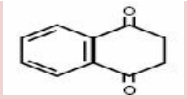
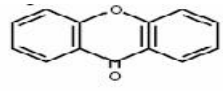
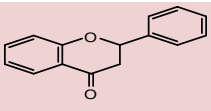
هي جزيئات تتكوّن من حلقة بنزين على الأقل تحوي مجموعة هيدروكسيل حرة أو مستبدلة ، يشترط فيها أن تكون مشتقة غير أزوتية ، وتصطنع الحلقة أو الحلقات العطرية من حمض الشيكيميك أو/وعديد الأسيتات [39،38] .



Ac.Chikimique

. تصنف المركبات الفينولية على أساس عدد ذرات الكربون [40]،حسب الجدول (I):

الجدول(I): أصناف المركبات الفينولية

عدد ذرات الكربون	الهيكل الأساسي	مثال
6	C_6	 Phynol
9	C_6-C_3	 Coumarine
10	C_6-C_4	 Naphtoquinon
13	C_6-C_1-C_6	Euxanthone 
15	C_6-C_3-C_6	 Flavanone

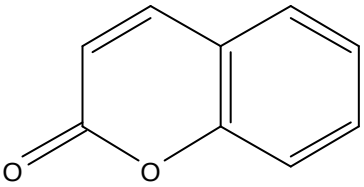
كما تصنف أيضا على حسب تواجدها إلى [40] :

- مركبات فينولية قليلة الإنتشار : الفينولات البسيطة (C6).
- مركبات فينولية واسعة الإنتشار : احماض البنزويك والفلافونيدات.
- مركبات فينولية متعددة الجزيئات : التانينات (Tannin).

. من اهم المركبات الفينولية التي سنتطرق لدارستها هي :

II.1.2. الكومارينات :

II.1.1.2.تعريف الكومارينات :



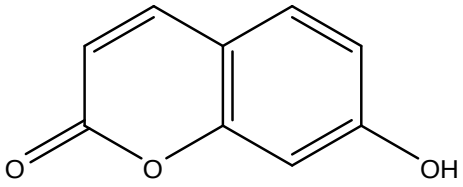
Coumarine

تنتمي الكومارينات إلى مجموعة من مركبات تسمى α-benzopyrone تتكون من حلقة عطرية مرتبطة مع حلقة بيران ذات الصيغة C6-C3 ، تتواجد الكومارينات في الطبيعة بشكل أجليكونات أو مرتبطة بجزيئات سكرية مشكلة جليكوزيدات (glycosides) [39].

II.2.1.2. اقسام الكومارينات:

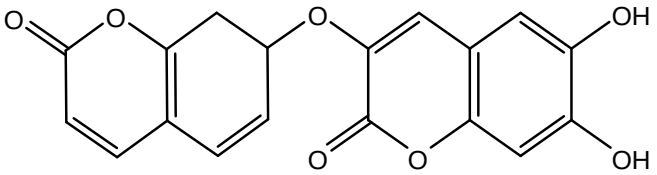
تنقسم الكومارينات إلى قسمين [39]:

1- الكومارينات البسيطة **coumarine simple**: كما هو موضح في الصيغة التالية:



Ombelliferone

2- الكومارينات المتعددة comarine polymére: ويمثل Edgeworthine مثال على هذه الكومارينات .



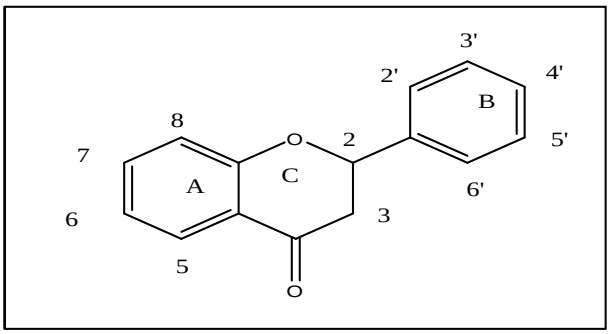
Edgeworthine

II.2.2. الفلافونيدات:

II.2.2.1. تعريف الفلافونيدات:

تمثل الفلافونيدات القسم الأكبر من منتجات الأيض الثانوي ،وترجع هذه الكلمة إلى أصل لاتيني مشتقة من (Flavus) وتعني الأصفر ، الفلافونيدات عبارة عن صبغات نباتية تنتشر في الأجزاء المختلفة من النبات وهي عموما المسؤولة عن لون الأزهار والثمار،كما تحتوي جميع الفلافونيدات على 15 ذرة كربون في هيكلها الأساسي موزعة على ثلاث حلقات(A ,B,C)، بنيتها من الشكل **C6-C3-C6** [40،39].

حسب الشكل (6).



الشكل(7): الصيغة العامة للفلافونيدات

II.2.2.2. أقسام الفلافونيدات :

تقسم الفلافونيدات تبعا لعدد و موضع و طبيعة المستبدلات التي غالبا ما تكون مجموعات هيدروكسيل ، ميثوكسيل ، أو جليكوزيل (وحدات سكرية) ، حيث نميز الأنواع الموضحة في الجدول (II) [38،39] .

II.2.2.3. خواص الفلافونيدات:

الفلافونيدات مركبات هيدروكسيلية ذات صفة حمضية ضعيفة ، تذوب في القواعد القوية مثل :

هيدروكسيد الصوديوم NaOH.

بالنسبة للفلافونيدات التي تحتوي على عدد كبير من مجموعات الهيدروكسيل الحرة أو الفلافونيدات الايتيروزيدية تتميز بقطبية قوية فهي بذلك ذوابة في الماء خاصة الساخن قابلة للذوبان في الكحولات والأسيتون و مختلف المذيبات العضوية القطبية .

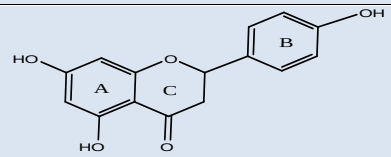
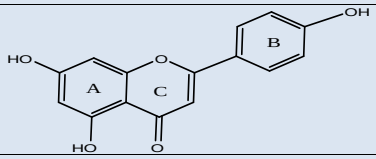
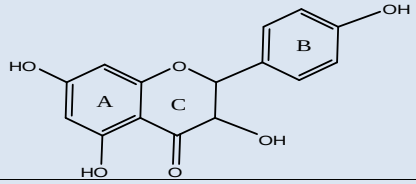
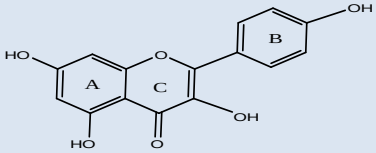
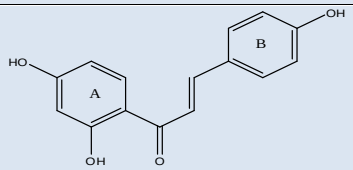
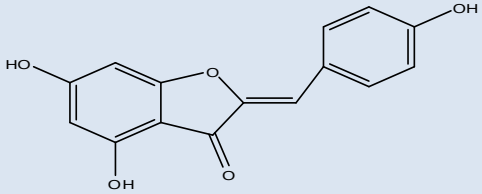
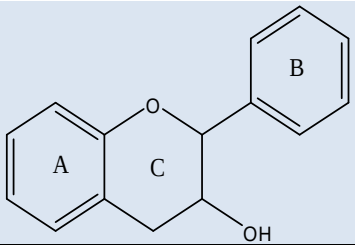
أما الفلافونيدات الأقل قطبية مثل الإيزوفلافونات الفلافونونات ، و الفلافونولات، التي تحتوي على مجموعات ميثوكسيلية مستبدلة ، فهي قابلة للذوبان في المذيبات العضوية غير القطبية كالكلوروفورم والإيثر[41].

II.4.2.2. أهمية الفلافونيدات :

يتمثل الدور الاساسي للفلافونيدات عند النبات في تلوينها ،كما تعمل في حمايتها من الاشعة فوق البنفسجية ،والحشرات [42،43].

اما من الناحية البيولوجية فالفلافونيدات مضادة للالتهاب ومنشطة للدورة الدموية [44]، و تفيد في التقليص من خطر الاصابة بانسداد القلب [45] ، و تعمل كمضادة للفيروسات [46] ، وايضا لها القدرة على منع انتشار الخلايا السرطانية [47،48].

الجدول (II): أهم اقسام الفلافونيدات

إسم المركب	البنية الأساسية
Flavanone	
Flavone	
Flavanol	
Flavonol	
Chalcone	
Aurone	
Flavan-3-ol	

II.5.2.2.طرق إستخلاص المركبات الفلافونيدية :

بعد اختيارالنبتة المراد دراستها و تجفيفها و طحنها، نبحث عن المركبات الفلافونيدية التي تحتويها با ستعمال إحدى طرق الإستخلاص المعروفة ومن أهم هذه الطرق [49]:

- الإستخلاص بواسطة الماء و حمض كلور الماء (طريقة لبروتون).
- الإستخلاص بواسطة الإيثانول و الماء (طريقة هاربون).
- الإستخلاص بواسطة الأسيتون و الماء.

وفي عملنا إستعملنا : طريقة الايثانول والماء(طريقة هاربون) للإ ستخلاص مكونات الجزء الهوائي للنبتة

II.6.2.2. طرق فصل المركبات الفلافونيدية:

من بين طرق الفصل المعتمدة حديثاهي الطرق الكروماتوغرافية ومن اهمها :

- كروماتوغرافيا العمود CC
- كروماتوغرافيا الورقCP
- كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة CCM

وفي دراستنا استخدمنا كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة وكروماتوغرافيا الورق :

II.1.6.2.2. كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة CCM:

كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (CCM) هي تقنية تستخدم خاصة لفصل خليط من مختلف المركبات إما على الصعيد التحليلي أو التحضيري ، إضافة إلى كونها تزودنا بنظرة مبدئية عن مكونات المستخلص المدروس .

. تعتمد كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة على السيليلوز ، السيليكاجال ،أو متعدد الأميد DC6 كطور ثابت

ومن أهم الأنظمة المستعملة كطور متحرك على حسب نوعية المركبات قطبية أو غير قطبية[49 ، 50]

1- Toluen/Methanol/Methylethylketone : [4/3/3]

2- eau/Methanol/Methylethylketone/Acetylacetone : [13/3/3/1]

3- Methanol / Acide acétique /eau : [18/1/1]

وفي عملنا نحن استعملنا:

. كطور ثابت: السيليكاجال (Sio_2).

. و كطورمتحرك : . (Haxane/Chloroforme/Acétate d'éthyle) بإستخدام جميع النسب.

. (AcOEt/Ac.formique/Ac.acétique/eau) (10/1.1/0.5/1).

II.2.6.2.2. كروماتوغرافيا الورق :

منذ اكتشافها تطورت تقنية كروماتوغرافيا الورق(CP) إلى أن أصبحت الآن من الطرق المعروفة لفصل الكثير من المواد العضوية مثل : الأحماض الأمينية ، السكريات وغيرها وهي من أفضل تقنيات التحليل الكروماتوغرافي المتداولة في المخابر لفصل المركبات الفلافونيدية . تتميز بسهولة التنفيذ إلا أنها تتطلب الكثير من الدقة [49،50].

من أجل فصل خليط من عدة مركبات يستعمل ورق من نوع واتمان ، بحيث يعتبر ورق واتمان رقم (1) الأكثر استعمالا للأغراض التحليلية [49 ، 50] :

ومن اشهر الانظمة المستعملة كطور متحرك نذكر :

1- Acide acétique (حمض الخل) مع الماء بتراكيز عدة

2- B.A.W : الطور العضوي n-butanol/ Acide acétique /eau [4/1/5]

3- M.A.W : methanol/ Acide acétique /eau [4/1/5]

II.7.2.2. الكشف اللوني للفلافونيدات:

بعد الفصل الكروماتوغرافي نستطيع الكشف عن المركبات الفلافونيدية التي تم فصلها من خلال الالوان التي تظهرتحت مصباح الاشعة فوق البنفسجية UV ، وبذلك نستطيع تحديد بنية المركبات من خلال المقارنة التي تجرى بواسطة جداول خاصة ، كما يوضح الجدول (III)[51] :

الجدول(III) : العلاقة بين طبيعة الفلافونويد واللون الظاهر تحت مصباحUV

لون البقعة	نوع الفلافونويد
أسود بنفسجي	فلافون 5 ، 6 ،7 أو 5 ، 7، 8 ثلاثي OH
	فلافونول مستبدل بالموقع 3
	بعض الشالكونات
أسود	فلافانون أو فلافانول يملك OH-3
	فلافون أو فلافانون دون OH بالموقع 5
	فلافونول مستبدل بالموقع 3 بدون OH بالموقع 5
أصفر، برتقالي لامع	فلافونول مع OH بالموقع 5
أصفر مخضر	أورون
أصفر لامع	فلافونول مستبدل في الموقع 5
أخضر	بعض الشالكونات
أزرق مخضر	فلافانون بدونOHبالموقع 5

الجانب العملي

الفصل الثالث

إستخلاص الفلافونيدات

III الجانب العملي :

1.III. الأدوات و المواد المستعملة :

1.1.III. الأدوات المستعملة :

– مطحنة لطحن النبتة ، ميزان إلكتروني(FA2004B)، جهاز التبخير الدوراني Rotavapeur(Heidolph) ، مضخّة (Heidolph)، مصباح UV-Visible ، جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية (Spectroscan80DV)،صفائح CCM (HX888581)، أوراق(n°1)Whatman (BSI) ، آلة تصوير فوتوغرافية (C713)، جهاز التسخين والرج(Wisd).

2.1. III. المواد المستعملة:

ـ النبتة (الجزء الهوائي)، الماء المقطر(H_2O)، إيثر البترول(Organics)، الكلوروفورم (Prolabo)CHCl3(99,2%)، أسيتات الإيثيل(d=0,9)AcOet(Biochem)، البيتانول (PRolabo)n-Butanol، الميثانول (Biochem) CH_3OH(99%)، سيلفات الصوديوم (Biochem)Na_2SO4 ، حمض الكبريت(ORganics)H_2SO4(37%) ، حمض الخل (Biochem)CH_3COOH(99%)، حمض النمل(Biochem)CHOOH(36%) ،

2.III. طريقة الاستخلاص :

1.2.III. تحضير المادة النباتية :

1 ـ القطف:

تمّ قطف النبتة من منطقة نقاوس ولاية باتنة الواقعة شرق الجزائر خلال شهري فيفري ومارس 2013 م.

2ـ التجفيف:

بعد القطف مباشرة يتم فصل الجزء الهوائي عن الجزء الترابي (الجذور)،ويتم التجفيف في الظل بعيدا عن الرطوبة وبمكان جيد التهوية .

3- الطحن:

بعد التجفييف الجيد تطحن النبتة في جهاز الطحن الكهربائي.

- تمّ الاحتفاظ بمسحوق النبتة في قارورات زجاجية محكمة الاغلاق، بعيدة عن الضوء و الحرارة إلى حين إستعمالها.

الشكل(8): مسحوق الجزء الهوائي للنبتة

III.2.2. الاستخلاص :

* نتبع طريقة هاربون لاستخلاص الفلافونيدات من مسحوق النبتة الموضح في الشكل (8).

* ينقع200غ من مسحوق النبتة مدة 24 ساعة في ايثر البترول للإزالة الدهون ،والكلوروفيل، ثم يرشح والطور العضوي يركز بجهاز التبخير الدوراني (Rotavapeur) عند درجة حرارة لاتتجاوز 40 (° 40C ≤°T) .

* أما مسحوق النبتة المتواجد في ورق الترشيح يجفف في الهواء للتخلص من ايثر البترول ،ثمّ ينقع في مزيج دافىء من الميثانول والماء بحجم (30/70) لمدة 48 ساعة وتكرّر العملية 3 مرات مع تجديد المذيب بعد كل عملية ترشيح .

* تجمع المستخلصات الكحولية للنبتة وتركزبجهاز التبخير الدوراني (Rotavapeur) للتخلص من الميثانول تحت درجة حرارة لاتتجاوز 40 م° ($T \leq 40C°$).

* يضاف الماء المقطر (200 مل) إلى الطور المائي و يترك للراحة ليلة كاملة.

* ننتقل إلى الاستخلاص الانتقائي من نوع سائل– سائل ويتم في قمع الفصل، باستخدام عدة مذيبات عضوية لا تمتزج مع الماء.

1– الاستخلاص بـ الكلوروفورم $CHCl_3$:

لاستخلاص المركبات غير القطبية مثل الفلافونيدات غير السكرية أو التربينات والكومارينات ، بحيث نضيف ثلث حجم الرشاحة من الكلوروفورم في قمع الفصل ، بعد الرج والتوازن تتشكل طبقتين متمايزتين عندها يتم فصل الطور العضوي (الذي يكون للأسفل) عن الطور المائي(الذي يكون للأعلى) وتكرّر هذه العملية 3 مرات، يجفّف الطور العضوي بـ Na_2SO_4 ويركز تحت ضغط منخفض في جهاز Rotavapeur عند درجة حرارلاتتجاوز40 م ° ،الشكل (9) يحفظ المستخلص بعيدا عن الضوءوفي مكان بارد.

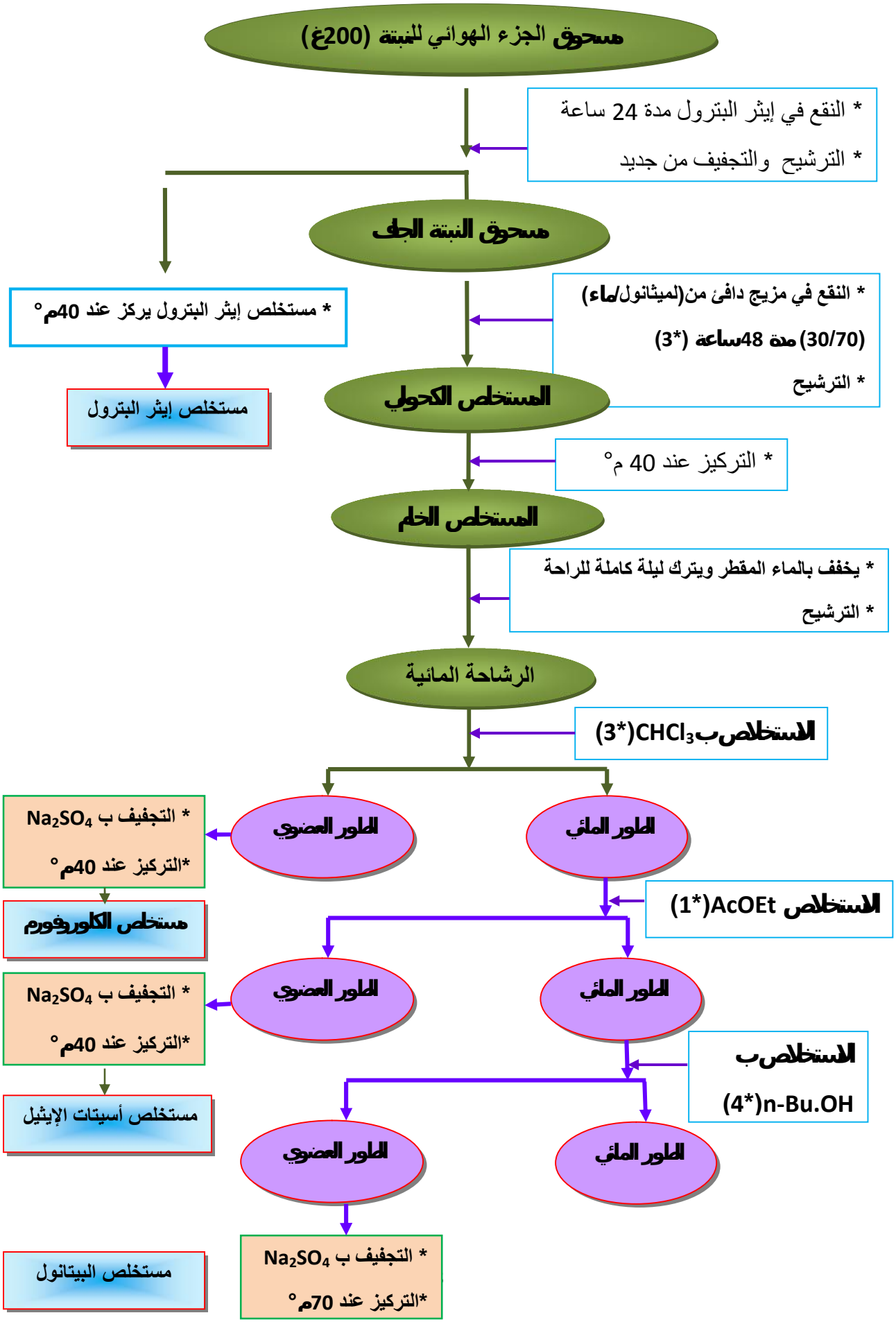
2– الاستخلاص بـ أسيتات الإيثيل CH3OC2H5 :

بإضافة ثلث حجم الطور المائي من AcOEt مرّة واحدة لاستخلاص المركبات متوسطة القطبية (الفلافونيدات الأجليكونية أو أحادية السكر)، بعد الرج والتوازن تتشكل طبقتين مختلفتين بحيث يكون الطور العضوي للأعلى والطور المائي للأسفل،(الشكل10). يجفّف الطور العضوي بـ Na_2SO_4 ويركز في Rotavapeur عند درجة حرارة لا تتجاوز40 م° ($T° \leq 40C°$).

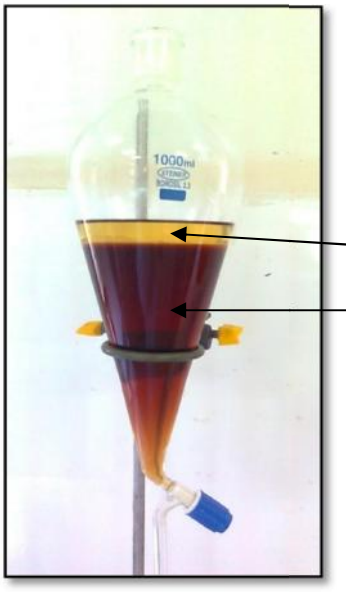
3– الاستخلاص بـ البيتانول n-Butanol:

بإضافة ثلث حجم الطور المائي من n-BuOH لاستخلاص المركبات عالية القطبية (الفلافونيدات السكرية)، بعد الرج والتوازن تتشكل طبقتين مختلفتين بحيث يكون الطورالعضوي للأعلى والطور المائي للأسفل ،(الشكل 11)،تكرّر العملية 4 مرات ثمّ يجفّف الطور العضوي بـ Na_2SO_4، ويركّز في Rotavapeur عند درجة حرارة لا تتجاوز70 م° (T°≤ 70C°).

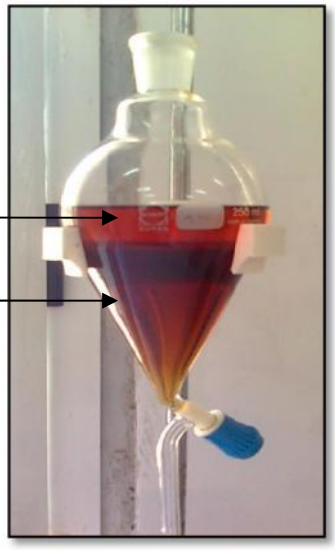
III.3.2. مخطط مراحل الاستخلاص لنبتة *Fumaria Parviflora*



الشكل (9):الاستخلاص بالكلوروفورم$CHCl_3$



الشكل (10):الاستخلاص بواسطة AcOEt



الشكل(11):الاستخلاص بالبيتانول

الشكل(12) : جهاز التبخير الدوراني (Rotavapeur)

الشكل (13):المستخلصات المتحصل عليها بعد عملية الاستخلاص

4.2.III. حساب مردود كل مستخلص

بعد وزن كل مستخلص، تحصلنا على النتائج الموضحة في الجدول (IV):

جدول (IV): مردود مختلف المستخلصات

النبتة	المستخلص	وزن كل مستخلص	المردود
الجزء الهوائي 200غ	ايثر البيترول	8 ,36غ	% 4,18
	الكلوروفورم	2,3غ	% 1,15
	اسيتات الإيثيل	1,35غ	% 0,675
	البيتانول	20,96غ	%10,48

$$\text{حساب المردود} = \frac{\text{وزن المستخلص}}{\text{وزن الجزءالهوائي (200غ)}} \times 100 \quad \textbf{.....(1)}$$

من العلاقة (1) استطعنا حساب مردود كل مستخلص ،وعلى سبيل المثال قمنا بحساب مردود مستخلص ايثر البترول بالطريقة التالية :

$$4,18 = 100 \times \frac{8,36}{200}$$

من خلال الجدول(IV) نلاحظ ان نسبة مردود المستخلص البيتانولي معتبرة ،وهذا يدل ان هذه النبتة غنية بالمركبات الفلافونيدية .

III.3.الدراسة التحليلية النوعية لمستخلصات الجزء الهوائي لنبتة *fumaria parviflora*

III.3.1. كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة CCM:

III.3.1.1.مستخلص الكلوروفورم وايثر البترول:

استعملنا كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة CCM ذات

- الطور الثابت السيليكاجال
- الطور المتحرك Hexane/$CHCl_3$ /AcOEt(2/2/1)

1-تحضير صفيحة CCM:

نحضر صفيحة CCM ذات الابعاد (6×10)سم،ثم نرسم خط رفيع بقلم الرصاص يبعد عن حافة الصفيحة ب 1سم ، نحدد مكان وضع البقع بحيث تكون المسافة بين البقع 1سم .

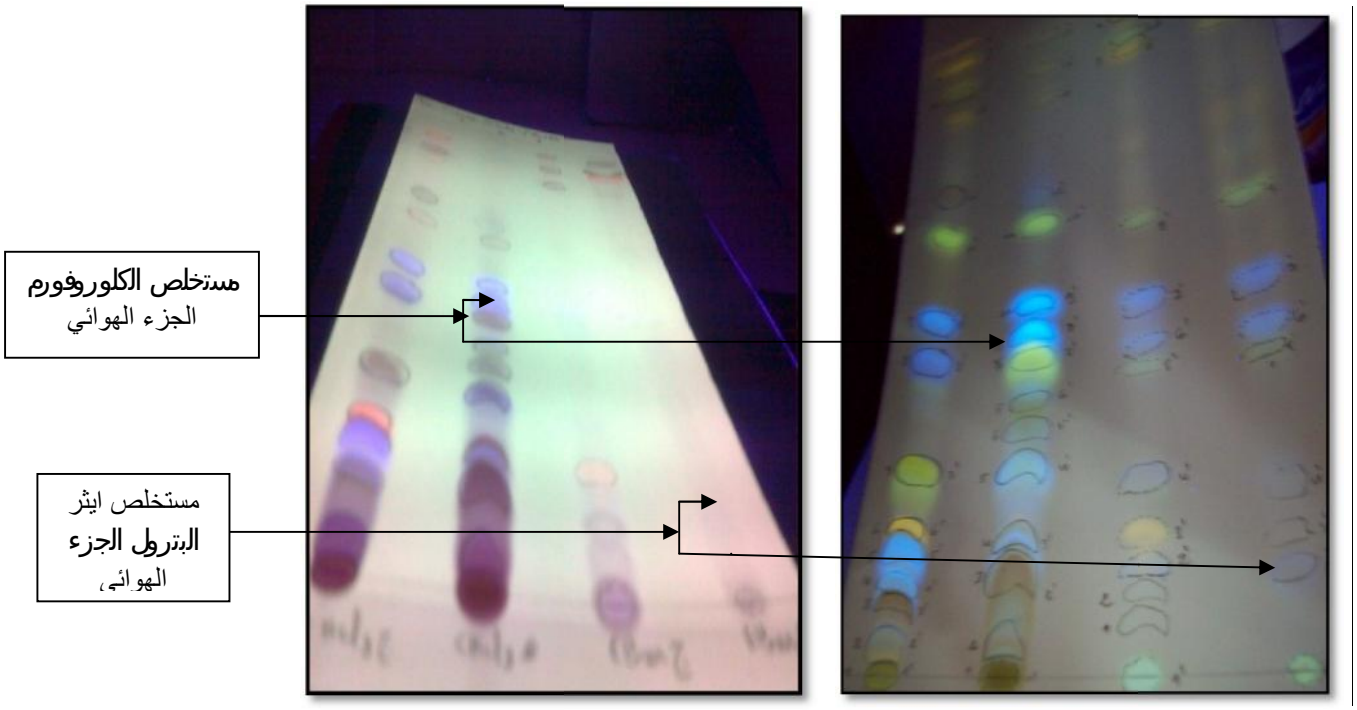
بواسطة انابيب شعرية نضع البقع بشكل دائري كماهو موضح في الشكل (14)، نجفف البقع ثم نضعها داخل الخلية الصغيرة التي تحتوي على الطور المتحرك ((Hexane/$CHCl_3$ /AcOEt(2/2/1))، بهدوء وبشكل عمودي ثم نغلق الخلية بإحكام كما يوضحه الشكل (15)

الشكل (14):كيفية وضع البقع

الشكل (15):طريقة وضع الصفيحة في الخلية

– عند وصول الطور المتحرك إلى أعلى الصفيحة (بحيث يبقى حوالي 1 سم) نخرج الصفيحة ونعيّن بقلم الرصاص مستوى صعود ه، استغرقت عملية الفصل حوالي ساعتين .

ـ تجفف الصفيحة جيدا من الطور المتحرك ثم توضع *تحت مصباح*UV، **فاعطت النتائج الموضحة في الشكل** (16).



الشكل (16): كروماتوغرام صفيحة CCM لكل من مستخلص الكلوروفورم و ايثر البترول تحت مصباح UV

2. مناقشة النتائج :

ـ من خلال الشكل (16) نلاحظ أن كل من مستخلص الكلوروفورم و مستخلص ايثر البترول يحتويان على عدة مركبات (اكثر من10بقع) مختلفة الالوان .

ـ وبالمقارنة بين المستخلصين نجد انهما يتكونان من نفس المركبات مع الاختلاف في تركيز بعض المركبات (البقع).

ومن أهم المركّبات المتواجدة نذكر على سبيل المثال التربينات (ذات بقع بنية أو خضراء أو صفراء) .[52]

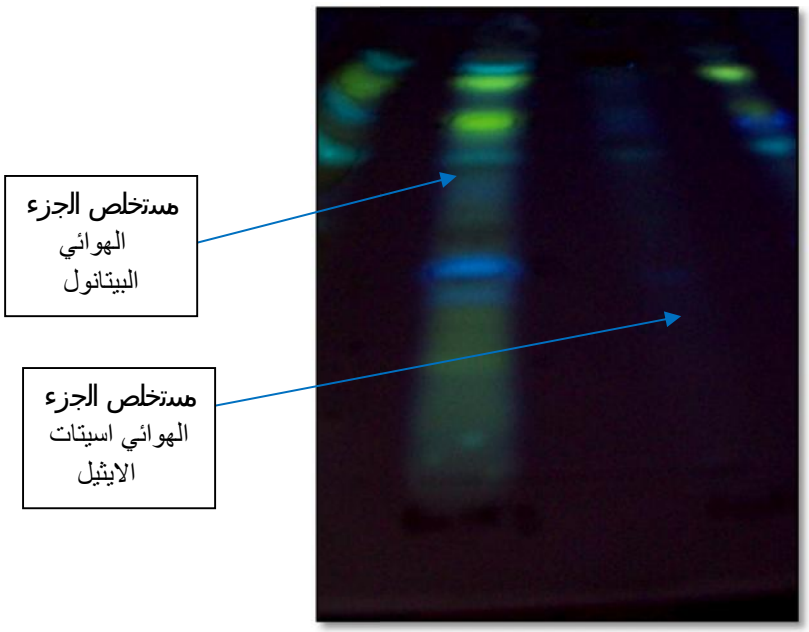
والكومارينات التي تأخذ ألوان مختلفة من الأزرق إلى الأصفر[53].

ونحن تحصّلنا على كل هذه الألوان أي أنّ مستخلص الكلوروفوم وإيثر البترول يحتويان على الكومارينات والتربينات .

III.2.1.3. مستخلص اسيتات الايثيل و البيتانول :

بنفس الطريقة توضع صفيحة CCM الخاصة بمستخلص BuOH وAcoEtفي الخلية التي تحوي الطور المتحرك: (AcOEt/Ac.formique/Ac.acétique/eau) (10/1.1/0.5/1)

– بعد عملية الفصل (التي تستغرق 2 ساعات) ، تجفّف الصفيحة جيّدا في الهواء ، ثمّ توضع تحت مصباح الأشعة فوق البنفسجية كما نلاحظ في الشكل المقابل.



الشكل (17):كروماتوغرام صفيحة CCM لكل من مستخلص اسيتات الايثيل و البيتانول تحت مصباحUVعند λ: 365nm

ـ من خلال الشكل (17) نلاحظ ان مستخلص البيتانول يحتوي على بقع اكثر من مستخلص اسيتات الايثيل وهذا يدل على ان مستخلص البيتانول غني بالمركبات الفلافونيدية .

III.2.3.كروماتوغرافيا الورق :

استعملنا كروماتوغرافيا الورق لكلا المستخلصين لانها الوسيلة الأنسب لفصل خليط من مختلف أنواع المركبات الفلافونيدية عالية القطبية .

حيث ان كروماتوغرافيا الورق(CP) تحتوي على نوعين :

ـ احادية البعد وفيها قسمين :الصاعدة والنازلة .

ـ ثنائية البعد وفيها قسمين ايضا :الصاعدة والنازلة

باستعمال نوعين من الاطوار المتحركة :

الطورالمتحرك 1 : B.A.W (butanol/acide acétique/eau) (4/1/5) (الطور العضوي)

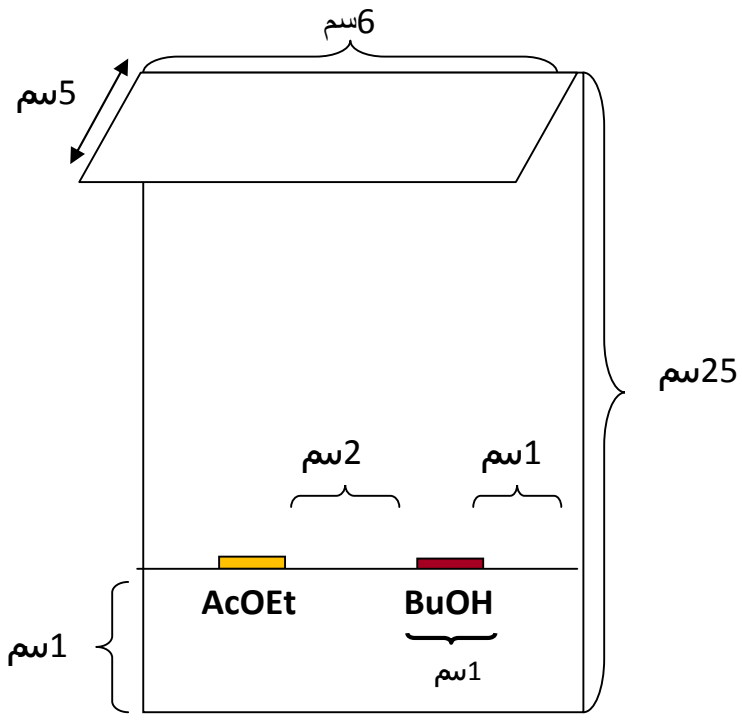
الطور المتحرك2:(Acide acétique/eau) (20/80) او (40/60).

III.1.2.3. كروماتوغرافيا الورق أحادية البعد الصاعدة و النازلة :

III.1.1.2.3 كروماتوغرافيا الورق أحادية البعد الصاعدة :

1 -تحضير ورق CP الصاعدة:

نأخذ ورق Whatman (n°1) ذوالأبعاد 6 x25 سم ، نترك 1 سم على الحافة السفلية ونرسم خط رفيع بقلم الرصاص ثمّ نحدّد مكان وضع البقع بحيث توضع البقعة على طول 1 سم . ونترك مسافة 2سم بين كل بقعة و أخرى ، ثمّ نترك 5 سم من الجهة العلوية للورقة ونطوي كما هو موضح في الشكل (18)



الشكل(18) : تحضير ورقCP لكروماتوغرافيا أحادية البعد الصاعدة

2- تحضير الطور المتحرّك :

الطور المتحرك 1 : B.A.W (butanol/acide acétique/eau) (4/1/5) (الطور العضوي)

يؤخذ 40 مل من البيتانول ويمزج مع 10 مل من حمض الخل و50 مل من الماء المقطر ويوضع المزيج في حبابة الفصل. بعد الرّج والتوازن تتشكل طبقتين متمايزتين (محلول غير متجانس) يفصل الطور العضوي (الذي يكون للأعلى) ويسكب في الخلية .

الطور المتحرك 2: (Acide acétique/eau)(20/80)، يؤخذ 20 مل من حمض الخل و80 مل ماء مقطر محلول متجانس ويوضع في الخلية .

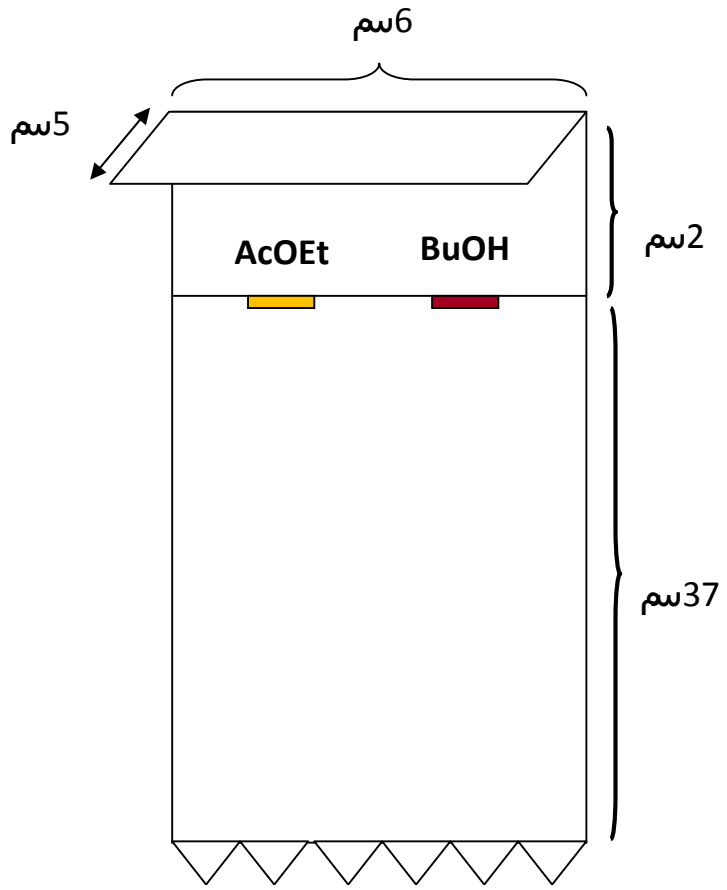
3- عملية الفصل :

توضع الورقة الكروماتوغرافية (CP) المحضّرة سابقا في الخلية الكروماتوغرافية الصغيرة التي تحوي الطور المتحرك بشكل عمودي ، تغلق الخلية بإحكام وتترك دون تحريك ، فتبدأ عملية الفصل بصعود الطور المتحرك بالخاصية الشعرية على طول الورق آخذا معه البقع ، وبهذه الطريقة يتم فصل مختلف المركبات حسب قطبيتها تجاه الورق واتجاه الطور المتحرك وعند وصوله الى الاعلى (بحيث يبقى 1سم) نخرج الورقة ونرسم خط بقلم الرصاص لتحديد مستوى صعود الطور المتحرك .

III .2.1.2.3. كروماتوغرافيا الورق أحادية البعد النازلة :

1- تحضير ورق CP النازلة:

تتم بنفس طريقة كروماتوغرافيا الورق (CP) الصاعدة باختلاف أنّ أبعاد الورقة هي 6x40سم، بحيث نترك 5 سم من الجهة العلوية ونطوي ، ثمّ نرسم على بعد 2 سم من نفس الجهة خط بقلم الرصاص ونعلّم مكان وضع البقع بحيث يكون على شكل خط بطول 1 سم ونترك مسافة 2 سم بين كل بقعة كما هو موضّح في الشكل (19).



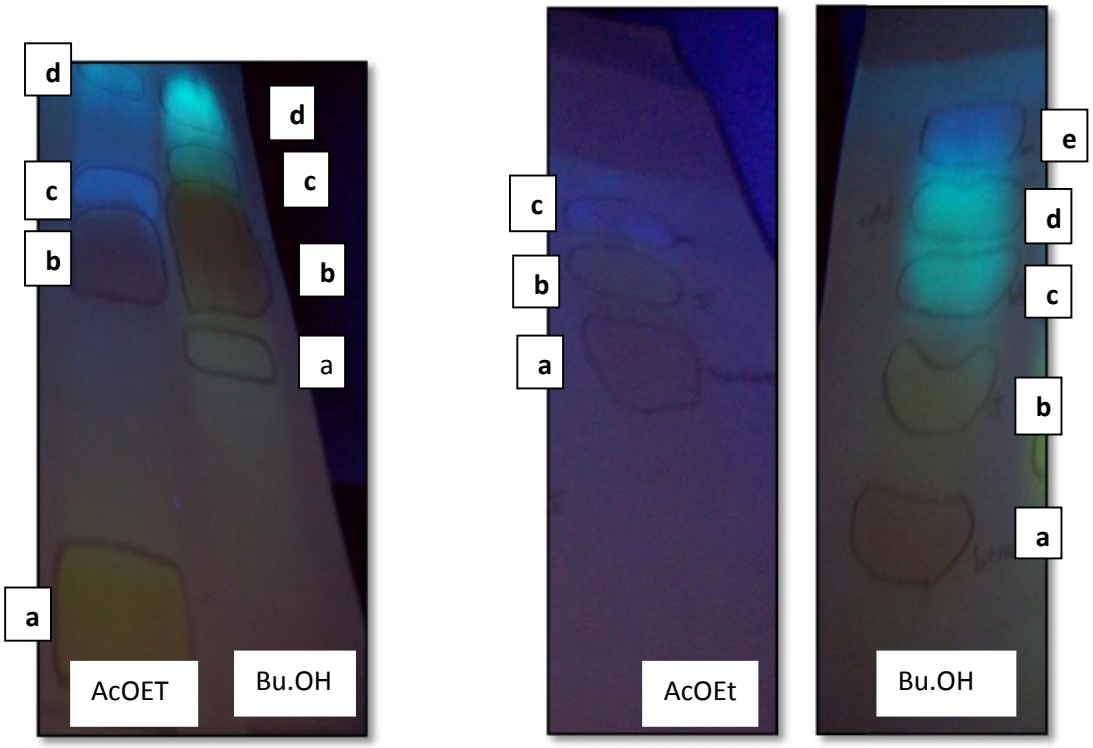
الشكل(19) : تحضير ورقCP لكروماتوغرافيا أحادية البعد النازلة

- تثبّت الورقة في الخلية الكروماتوغرافية الكبيرة من الجهة العلوية بواسطة قضيب زجاجي ثمّ يسكب الطور المتحرك 1 على الحاقة العليا وتجري عملية الفصل بنزوله من الأعلى إلى الأسفل .
- ثمّ بنفس الطريقة نحضّر ورقةCP ثانية وتثبّت في الخلية الكبيرة ويسكب الطور المتحرك 2 .

الشكل (20): الخلية الصغيرة لكروماتوغرافيا الورق الصاعدة احادية البعد وثنائية البعد

الشكل (21): الخلية الكبيرة لكروماتوغرافيا الورق النازلة احادية البعد و ثنائية البعد

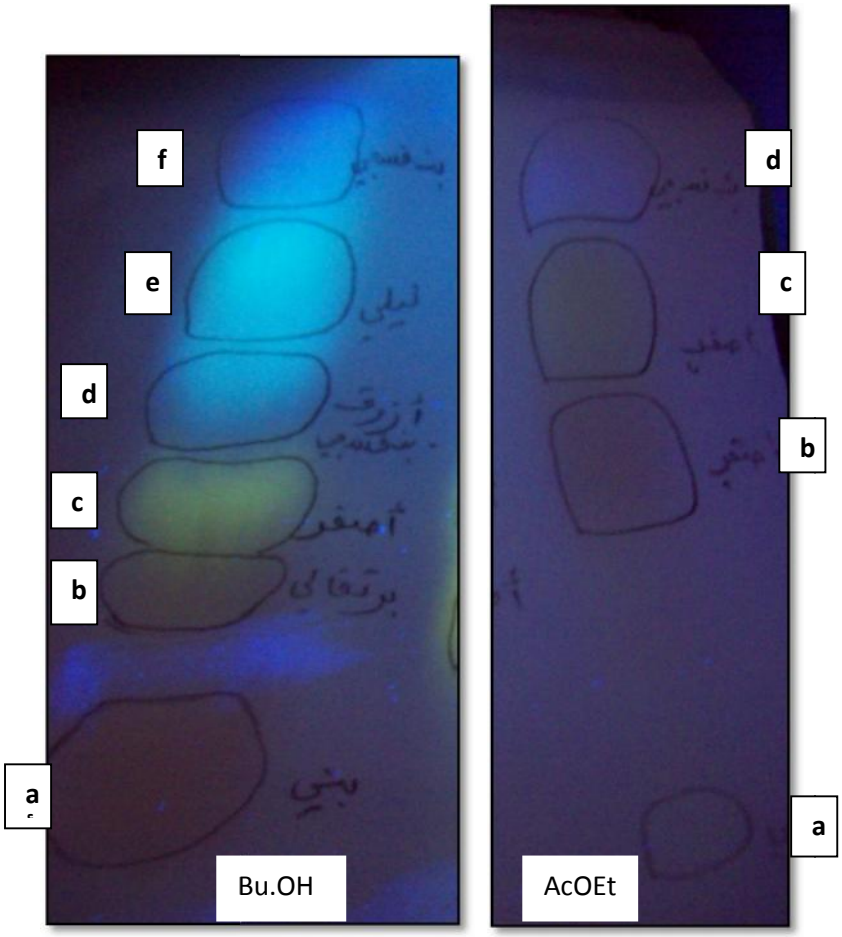
ـ بعد الفصل والتجفيف الجيد للورق(CP) من الطور المتحرك(1او2) ، كانت النتائج تحت مصباح UV كما توضحه الاشكال(22)و(23) عند طول موجة λ: 365nm



الطور المتحرك -1- الطور المتحرك -2-

الشكل (22): كروماتوغرام الورق CP احادي البعد الصاعدة (الطور المتحرك 1و2)

لمستخلص اسيتات الايثيل ومستخلص البيتانول عند λ: 365nm



الطور المتحرك -1-

الشكل (23): كروماتوغرام الورقCP احادي البعدالنازلة لمستخلص اسيتات الايثيل والبيتانول عند λ: 365nm

III.3.1.2.3.النتائج:

الجدول(V) :نتائج الفصل لكروماتوغرافيا الورق احادية البعد

نوع كروماتوغرافيا الورقCP	نوع الطور المتحرك	نوع المستخلص	عدد البقع	ترتيب البقع	لون البقع
CP احادية البعد الصاعدة	الطور المتحرك -1- (B.A.W)	- البيتانول Bu.OH	5	a b c d e	**بني** **أصفر** **أزرق** **أخضر مزرق** **بنفسجي**
		اسيتات الايثيل AcOEt		a b c	**بني** **اصفر** **بنفسجي**
	الطور المتحرك -2- AcOH/H2O	البيتانول Bu.OH	3	a b c d	**بني** **أصفر** **ازرق** **اخضر مزرق**
		ـ اسيتات الايثيل AcOEt		a b c d	**اصفر** **بنفسجي اسود** **بنفسجي** **اخضر مزرق**
CPاحادية البعدالنازلة	الطور المتحرك -1- B.A.W	ـ البيتانول Bu.OH	6	a b c d e f	**بني** **برتقالي** **أصفر** **ازرق بنفسجي** **أخضر مزرق** **بنفسجي**
		ـ اسيتات الايثيل AcOEt	4	a b c d	**بني** **اصفر** **أصفر(برتقالي)** **بنفسجي**

III.4.1.2.3.تفسير النتائج:

ـ من خلال الاشكال (22و 23) ،الجدول (V)،و حسب موقع البقع نتوصل الى النتائج التالية :

ـ الطور المتحرك 1 (B.A.W) [51]:

بالنسبة للمستخلص البيتانولي يحتوي على مركبات فلافونيدية عالية الميتوكسيلية (عالية الليبوفيلية) اللون البنفسجي والاخضر المزرق ومركبات متوسطة الميتوكسيلية (متوسطة الليبوفيلية) اللون الاصفر، ومركبات ضعيفة الميتوكسيلية (ضعيفة الليبوفيلية) اللون البني .

اما مستخلص اسيتات الايثيل فهو ايضا يحتوي على مركبات فلافونيدية عالية الميتوكسيلية (اللون الازرق) ومتوسطة الميتوكسيلية (اللون الاصفر) وضعيفة الميتوكسيلية (اللون البني) .

الطور المتحرك 2 (AcOH/H2O) [51]:

بالنسبة للمستخلص البيتانولي يحتوي على مركبات ثلاثية السكر(عالية الهيدروفيلية) (اللون الاخضر المزرق)،ومركبات ثنائية السكر(متوسطة الهيدروفيلية) اللون الازرق والاصفر و البني.

اما مستخلص اسيتات الايثيل فهو ايضا يحتوي على مركبات ثلاثية السكر (اللون الاخضرالمزرق) و مركبات ثنائية السكر (اللون الازرق والبنفسجي) ومركبات احادية السكر(ضعيفة الهيدروفيلية) اللون الاصفر، لهذا نقوم بالاستخلاص مرة واحدة بالنسبة لأسيتات الإيثيل لكي لا يستخلص المركبات عالية القطبية .

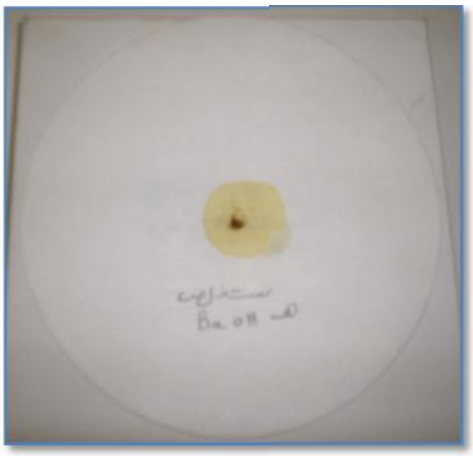
ـ وبالمقارنة بين كروماتوغرافيا الورق احادية البعد الصاعدة والنازلة نجد ان كروماتوغرافيا الورق النازلة تفصل المركبات بطريقة افضل من كروماتوغرافيا الورق الصاعدة و هذا من خلال المقارنة في عدد البقع لكلا المستخلصين.

III.2.2.3. كروماتوغرافيا الورق ثنائية البعد:

تمت دراسة كروماتوغرافيا الورق ثنائية البعد على المستخلص البيتانولي فقط ،وقبل هذه الدراسة اردنا التاكد من ان المستخلص البيتانولي يحتوي على الفلافونيدات ام لا.

ـ قمنا بالكشف اللوني التالي :

ـعرضنا بقعة من المستخلص البيتانولي على ابخرة NH_4OH فتحصلنا على اللون الاصفر ، وهذا يثبت ان الفلافونيدات موجودة في المستخلص كما يوضحه الشكل (24):



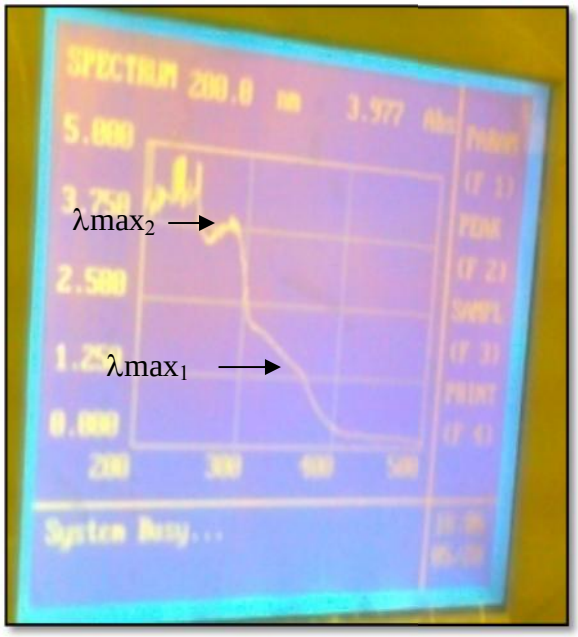
قبل التعريض لـNH_4OH

بعد التعريض لـNH_4OH

الشكل(24):التأكد من ان المستخلص البيتانولي يحتوي على الفلافونيدات

ـ و ايضا بالنسبة للتحليل الطيفي في جهاز الاشعة فوق البنفسجية اعطت النتائج التالية :

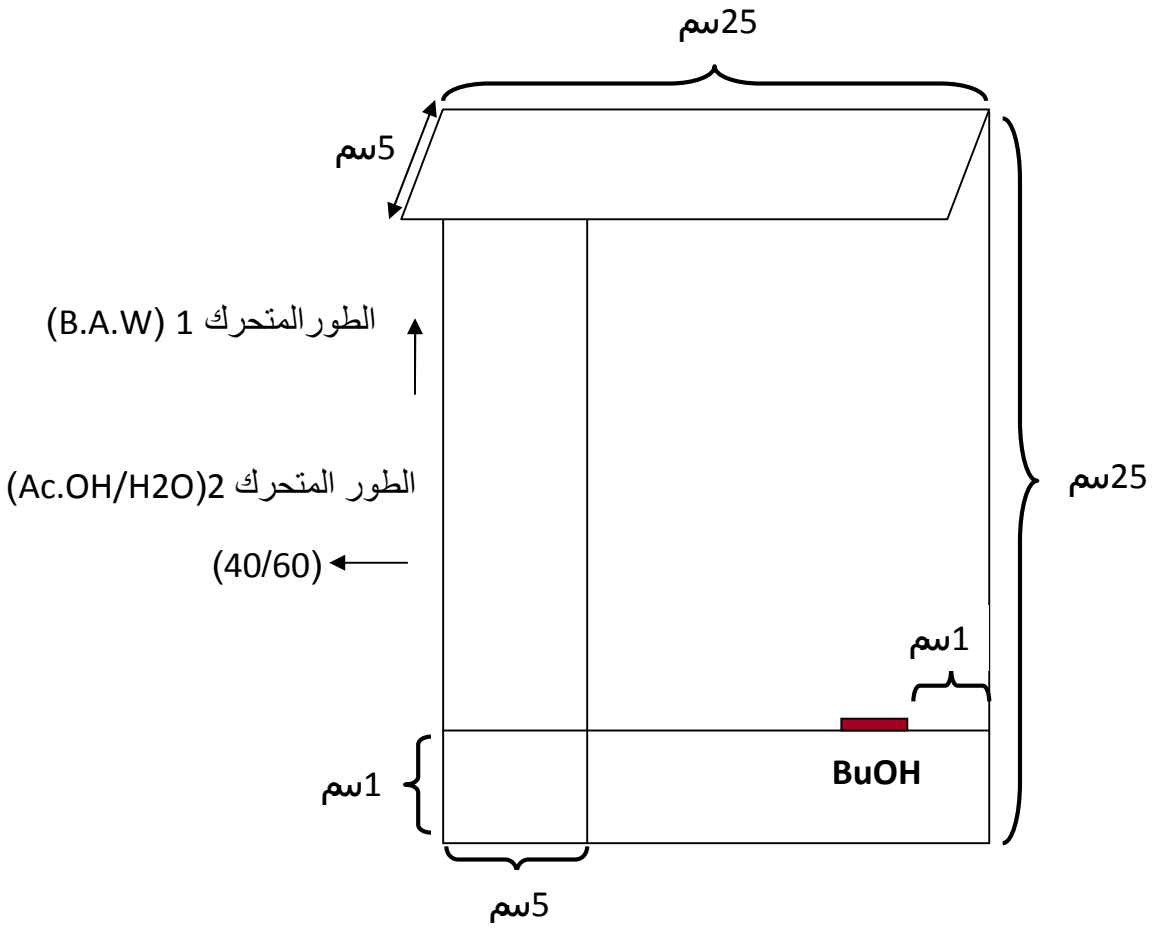
العصابة الأولى لها الطول الموجي nm360 والعصابة الثانية لها الطول الموجي nm280



الشكل (25):المجال العام لامتصاص الفلافونيدات بواسطةجهاز الاشعة فوق البنفسجية

III.1.2.2.3. تحضير ورق كروماتوغرافيا ثنائية البعد الصاعدة:

نأخذ ورق Whatman (n°1) ذو الأبعاد 25X 25 سم بحيث نترك 5 سم من جهة و5 سم أخرى من الجهة العمودية عليها ثمّ نرسم خط رفيع بقلم الرصاص على بعد 1 سم من نفس الجهتين ونحدّد مكان وضع البقعة ب2 سم كما هو موضح في الشكل (26).



الشكل (26): تحضير ورقCP لكروماتوغرافيا ثنائية البعد الصاعدة

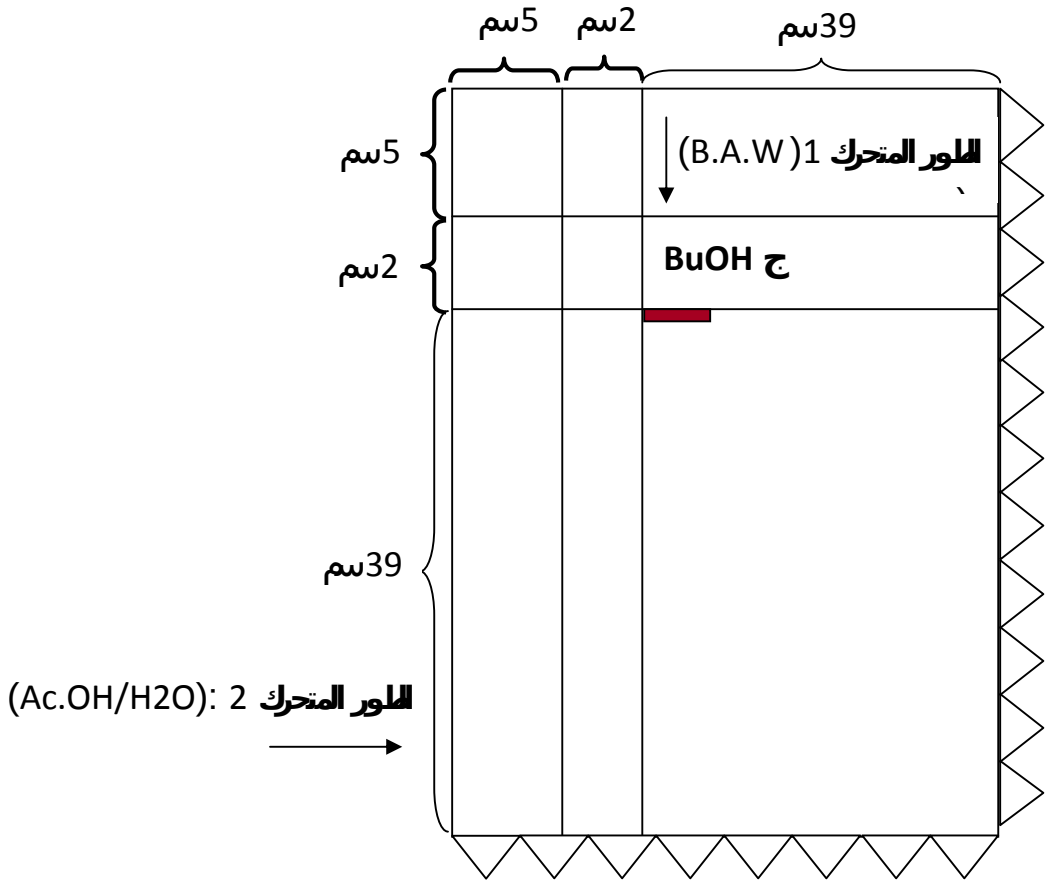
نطوي فقط في الاتجاه الأوّل على بعد 5 سم وبعد الفصل بالطور المتحرك 1 ، تجفّف الورقة ثمّ تقلب 90° وتطوى على بعد 5 سم ثمّ تفصل في الاتجاه 2 بالطور المتحرك 2 .

ـ والنتائج موضحة في الشكل (28) تحت مصباح UV .

III.2.2.2.3. تحضيرورق كروماتوغرافيا ثنائية البعد النازلة :

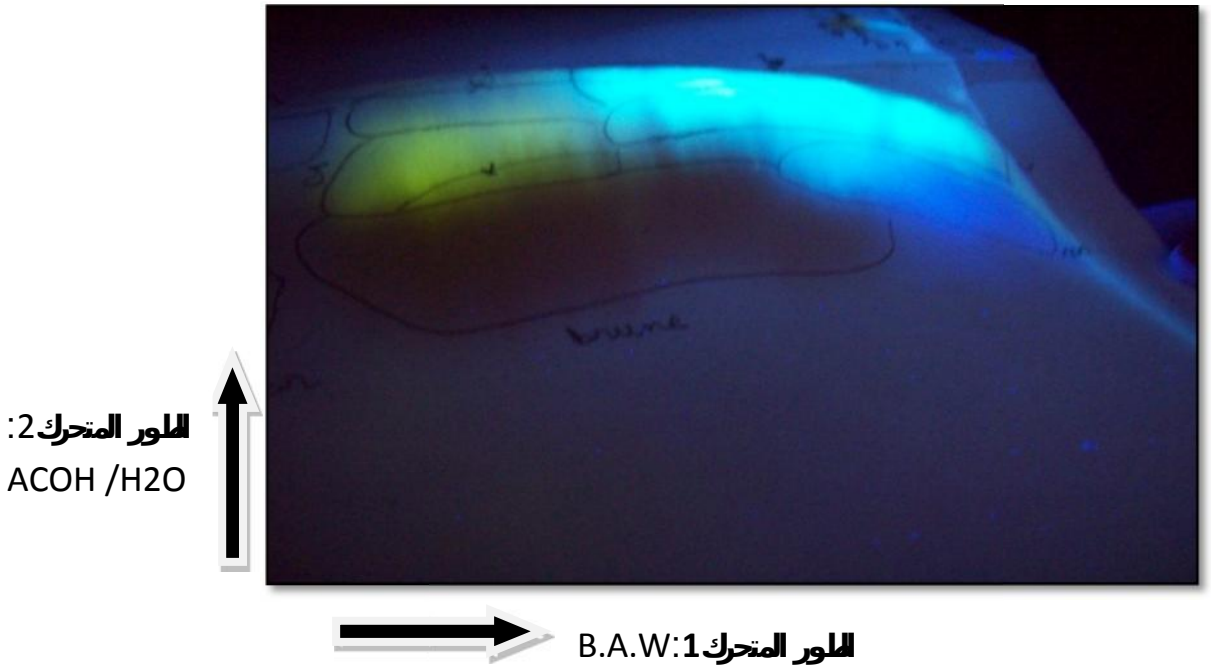
بنفس الطريقة غير أنّ أبعاد الورق 46X46 سم ، بحيث نترك 5 سم من جهة و5 سم أخرى من

الجهة العمودية عليها ثمّ نرسم خط رفيع بقلم الرصاص على بعد 2 سم من نفس الجهتين ونحدّد مكان وضع البقعة ب2 سم كما هو موضح في الشكل (27).

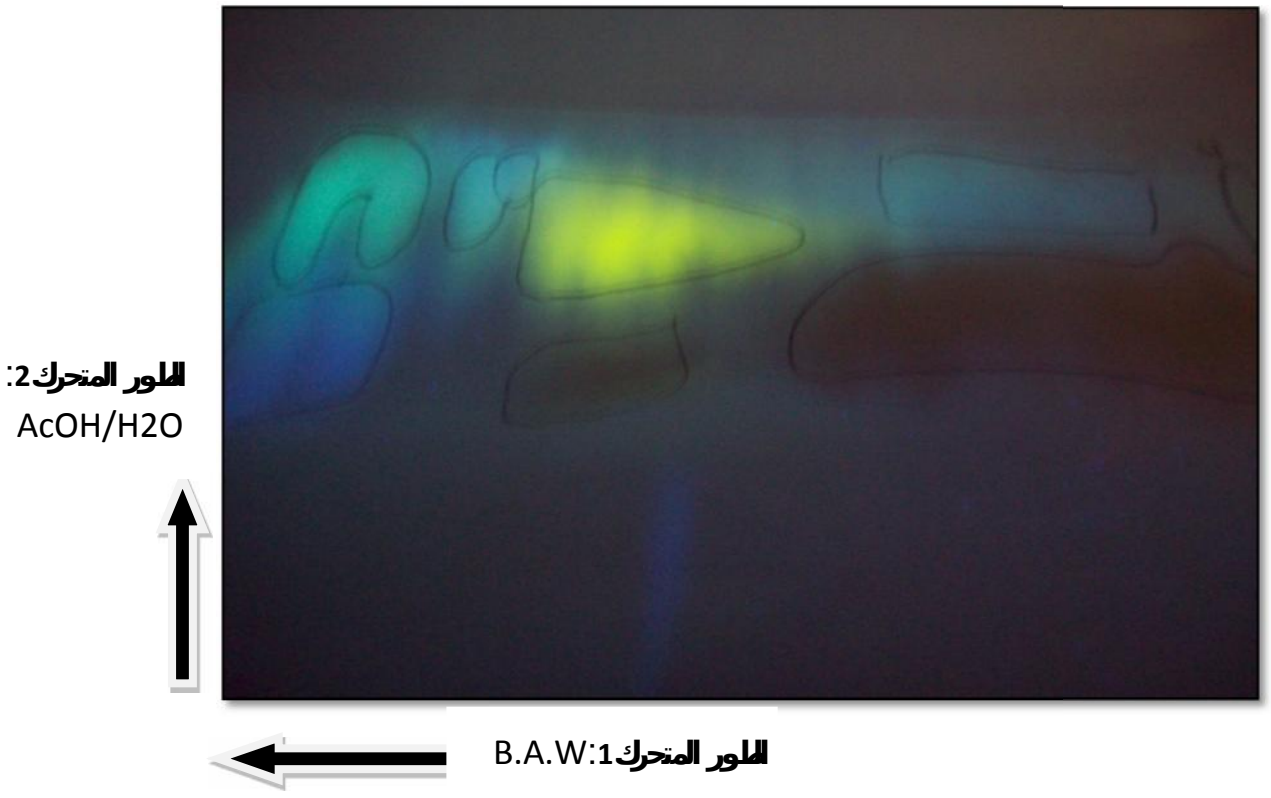


الشكل(27) : تحضير ورقCP لكروماتوغرافيا ثنائية البعد النازلة

نطوي فقط في الاتجاه الأوّل على بعد 5 سم وبعد الفصل بالطور المتحرك 1 ، تجفّف الورقة ثمّ تقلب 90° وتطوى على بعد 5 سم ثمّ تفصل في الاتجاه 2 بالطور المتحرك 2 . ونتيجة الفصل تحت مصباح UV، موضحة في الشكل (29):



الشكل (28): كروماتوغرام الورق ثنائي البعد الصاعدة للمستخلص البيتانولي



الشكل(29) : كروماتوغرام الورق ثنائي البعد النازلة لمستخلص البيتانول

III.3.2.2.3.تفسير النتائج:

من خلال الشكلين(28،29) نلاحظ انه يوجد تطابق في الالوان بشكل كبير ،ومن خلال هذا التطابق نتوصل الى احتمال جمع اهم مكونات المستخلص البيتانولي :

ـ مركبات فلافونيدية عالية الميتوكسيلية وذات سكر ثلاثي ،اللون البنفسجي واللون الازرق المخضر .

ـ مركبات فلافونيدية متوسطة الميتوكسيلية وذات سكر ثلاثي ، اللون الاصفر ،والازرق اللامع.

ـ مركبات فلافونيدية ضعيفة الميتوكسيلية وذات سكر ثنائي،اللون البني و البرتقالي .

ومن خلال الجدول (III) و الاشكال (28و29) نستطيع ايجاد نوع الفلافونيد على حسب اللون المعطى في مصباح الاشعة فوق البنفسجية ،[51] .

III.3.3.الاستخلاص :

توصلنا الى ان كروماتوغرافيا الورق تحدد لنا البنية العامة للفلافونيدات وطبيعة مستبدلاتها .

الفصل الرابع

الدراسة الإلكترو كيميائية

IV.الجلب الظري للتآكل :

1.IV. تمهيد:

في هذا الفصل سنتطرق إلى كل ما يخص التآكل لنقرب المفهوم الصحيح له ،لأنه المشكل الرئيسي الذي يهدد الاقتصاد العالمي والعربي بالتحديد كونه يؤثر بالدرجة الأولى على المصانع بشكل كبير،خاصة الصناعات البترولية التي لها أهمية كبيرة في اقتصاد البلاد،ولهذا توجهت الدراسات الحديثة الى الحد من التآكل باستعمال شتى الطرق[54].

2.IV.تعريف التآكل :

يوصف التآكل بأنه الإتلاف للمادة ويكون عادة في المعادن وذلك بالتفاعل الكيميائي مع المحيط الملامس له، وللتآكل أشكال ومستويات مختلفة تتراوح بين التغيير البسيط على السطح الى الفقدان الكلي لخواص المعدن .

أما من وجهة نظر الكيميائيين فيعتبر تآكل المعدن تفاعل أكسدة إرجاعية حيث تحدث عملية الأكسدة على مستوى المعدن أما عملية الإرجاع فتحدث لأحد مكونات الوسط الملامس له [54،55].

3.IV.أنواع التآكل : من أهم أنواع التآكل نذكر:

التآكل الكيميائي : يحدث بتفاعل المعدن مع عناصر أخرى مثل الأكسجين ، الكلور وغيرها.

التآكل الكهروكيميائي : يتطلب وجود معدن في محلول الكتروليتي حيث تحدث فيه أكسدة للمعدن وإرجاع للالكتروليت .

التآكل البيولوجي : تسببه البكتيريا، حيث عند قيام البكتيريا والكائنات الحية الدقيقة بوظائفها الحيوية تطرح نواتج مثل كبريتيد الهيدروجين الذي يسبب التآكل . كما أنّ تراكم البكتيريا بنسب كبيرة ينشط التآكل بإيجاد اختلاف في تركيز الأكسجين [54،55] .

IV.4. الأخطار الاقتصادية:

إن المخلفات الاقتصادية للتآكل بالغة الأهمية نظرا للقيمة المالية للعتاد ،والمنشات التي يتسبب في إتلافها وقد يتعدى خطره في ميدان الصناعة إلى توقف الإنتاج ،وفي بعض الأحيان قد يشكل خطرا على حياة العاملين أنفسهم [55،54].

IV.5.الحماية من التآكل :

هناك عدة طرق لحماية المعدن من التآكل ومن بينها :

IV.5.1. الحماية من التآكل باستعمال المثبطات :

1. تعريف المثبط:

هو عبارة عن مادة تضاف بنسب ضئيلة في الوسط الذي يسبب التآكل للتخفيض من سرعة التآكل ، حيث تعمل على تكوين طبقة رقيقة على سطح المعدن أو تتفاعل مع الوسط الملامس له [55،54].

2. تصنيف المثبطات :

يمكن تصنيف المثبطات كما يلي:

ـ حسب آلية التاثيرإلى: مثبطات أنودية ،مثبطات كاتودية و مثبطات مختلطة .

ـ مثبطات أنودية: تعمل على تخفيض سرعة التفاعل الأنودي (الأكسدة) ،حيث تخفض كثافة التيار الأنودي وتزيح كمون التآكل(Ecorr)نحو اليمين .

ـ المثبطات الكاتودية : تعمل على تخفيض سرعة التفاعل الكاتودي (الإرجاع)، حيث تخفض كثافة التيار الكاتودي وتزيح كمون التآكل (Ecorr) نحو اليسار.

ـ المثبطات المختلطة : تبطئ التفاعلات الأنودية والكاتودية معا .

حسب مجالات الاستعمال إلى :

ـ مثبطات الوسط الحامضي : في الغالب هي مركبات عضوية تحمل ذرات مغايرة كالازوت و الكبريت تضاف الى الوسط الحمضي لوقاية الفولاذ من التآكل .

مثبطات الوسط المعتدل :

تضاف عادة الى الماء المستعمل في دارات التبريد لمنع تاثير الماء وبعض الشوارد المنحلة فيه .

ـ حسب التركيب :مثبطات عضوية ومثبطات معدنية.

المثبطات المعدنية : هي عادة أملاح بلورية مثل كرومات الصوديوم في المحلول المائي .

المثبطات العضوية : هي المركبات التي تحتوي على الكربون ومصدرها عادة نباتي أو حيواني [55،54].

ـ ونحن اعتمدنا في عملنا على استعمال مستخلص نباتي كمثبط للتآكل في وسط حمضي (H_2SO_4) .

V.الجانب العملي :

V.1. تمهيد :

في هذه الدراسة تطرقنا الى دراسة فعالية تثبيط تآكل معدن الفولاذ باستعمال المستخلص البيتانولي الخاص بالجزء الهوائي لنبتة *Fumaria Parviflora*، واعتمدنا على طريقة منحنيات تافال، ومنحنيات مطيافية الممانعة الإلكتروكيميائية .

V.2. الأجهزة والمواد المستعملة :

V.2.1. الأجهزة والأدوات :

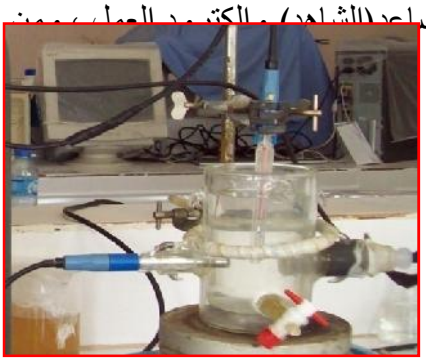
1. جهاز Potentionstat – Galvanostat من نوع PGZ 301 :

يمكننا هذا الجهاز من قياس فرق جهد التآكل ومقاومة الاستقطاب كما يمكننا من تحديد تيار التآكل كما نستطيع من خلاله رسم منحنيي الاستقرار(حساب الكمون بدلالة الزمن) E=f(t) والاستقطاب (حساب كثافة التيار بدلالة الكمون)i=f(E) .

الشكل(30): جهاز Potentionstat – Galvanostat من نوع PGZ 301

2.خلية إلكتروكيميائية :

وهي خلية أسطوانية الشكل من نوع Pyrex ذات حجم 500ml ، بها فتحتان تسمحان بإدخال نوعين من الإلكترودات ؛ إلكترود مساعد(الشاهد) وإلكترود العمل ، ومن الأعلى إلكترود المرجع .



الشكل (31): الخلية الالكتروكيميائية

3. الإلكترودات :

نستعمل ثلاث إلكترودات هي :

- الإلكترود المساعد(الشاهد) Auxilliare :

مصنوع من البلاتين ، مساحته تقدر ب1 سم^2

يضمن مرور التيار الكهربائي(المسؤول على غلق الدارة).

الشكل (32) : الالكترود المساعد

- إلكترود المرجع Référence:

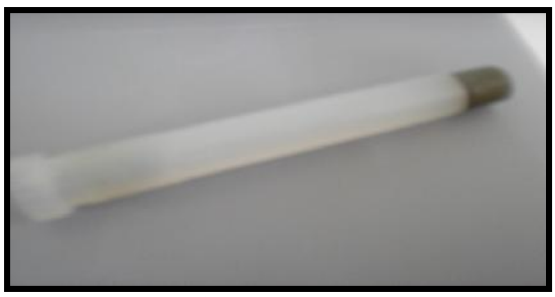
إلكترود من الكالومال المشبع بكلوريد البوتاسيوم KCl حيث يأخذ وضعيته في الأعلى، يتحمل درجة حرارة أقصاها 60 م° وتيار بين[25mA+ ,25mA−].

الشكل (33) الكترود المرجع.

- إلكترود العمل Travail :

وهو قطعة أسطوانية الشكل من الفولاذ الكربوني XC52 ، مساحة سطحها1 سم^2

تثبت على حامل من البلاستيك.



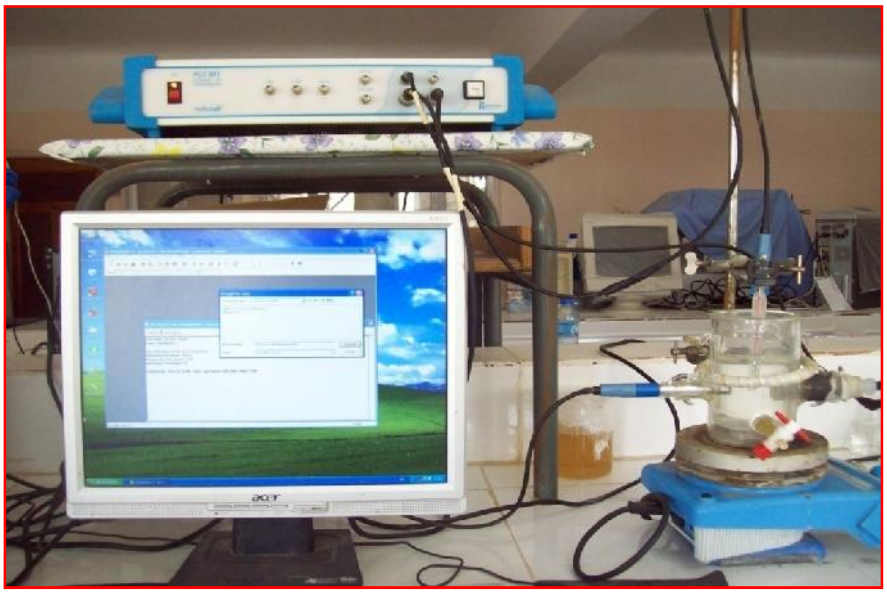
الشكل (34) : إلكترود العمل.

V.2.2. المواد :

- محلول حمض الكبريت(H_2SO_4(0,5M)

- المستخلص البيتانولي (الجزء الهوائي للنبتة)

- ماء مقطر



الشكل(35):التركيب التجريبي

V .3.التركيبة الكيميائية لقطعة الفولاذ XC52 (الكترود العمل):

Xc52 تتكون من عدة مركبات كيميائية بنسب مختلفة كما يوضحها الجدول (VI) :

الجدول (VI): المركبات الكيميائية لقطعة الفولاذ XC52

العناصر	C%	Mn%	Si%	P%	S%	V%	AL%	Fe%
الكتلة	0.096	1.366	0.0981	0.0097	0.0059	0.09	0.0354	98.3

4.V. خطوات العمل :

1.4.V. منحنى تافل

إختيار سرعة المسح :

من خلال الدراسات السابقة في هذا المجال وإعتمادا على التجارب التي قمنا بها في المجال المختار للدراسة تبين لنا أن سرعة المسح المثلى هي 30mv/min ، والتي تسمح لنا بالحصول على منحنيات دقيقة وواضحة.

اختيار سرعة الرج :

قمنا باختيار سرعة رج ضعيفة ومناسبة تسمح بمجانسة المحلول دون ظهور تفاعلات جانبية غير مرغوب فيها ، وثبتنا هذه السرعة لكل التجارب.

تحضير العينة :

تحضر العينة كما يلي :

اخترنا عينة من الفولاذ .Xc52 ذات شكل دائري.

- ✓ تصقل العينة يدويا تحت تدفق الماء على الأوراق الكاشطة (Papier verre) ذات الأرقام (400 ، 600 ، 800 ، 1200 ، 1500).

إختيار المجال المعتمد :

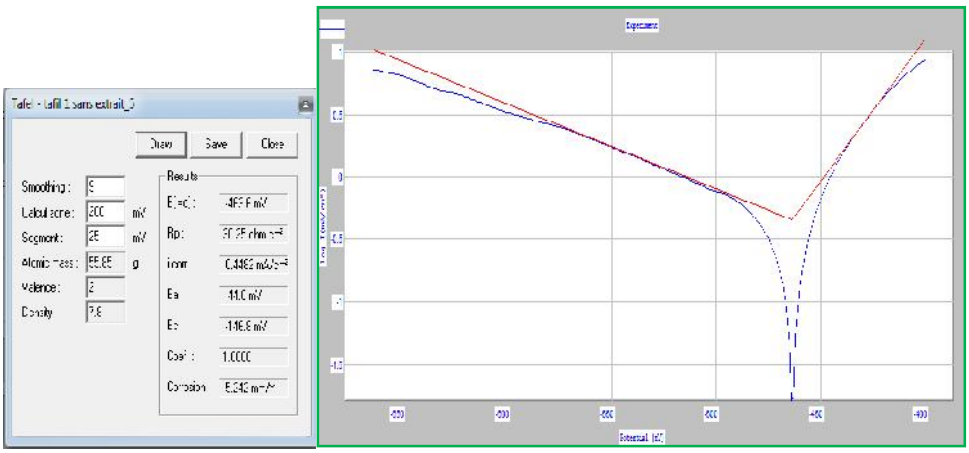
بعد القيام بعدة تجارب تم اختيار المجال [−750,−400mv].

1. رسم منحنى تافال :

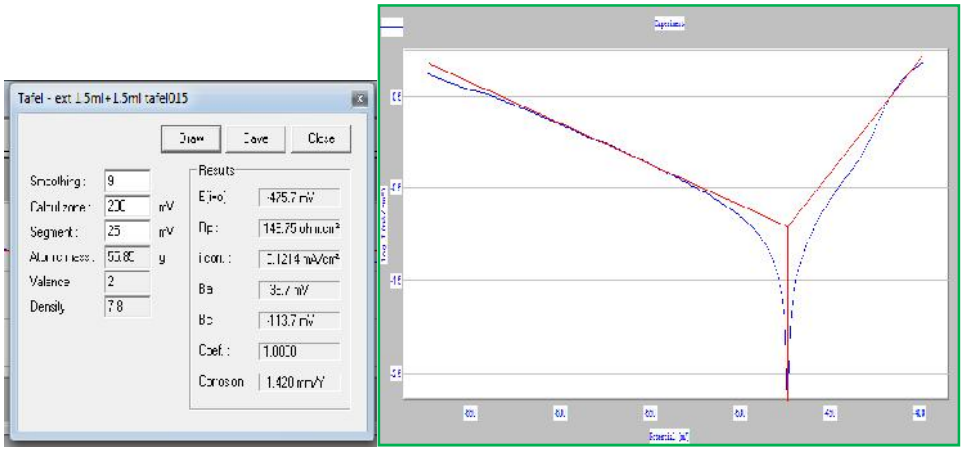
بضبط الشروط السابقة على البرنامج Voltamastere4 في جهاز الكمبيوتر، بعدها نسكب المحلول ، ثم نضغط على مفتاح البدء فيبدأ الجهاز برسم منحنى الإستقرارية E = f(t) ، ثم يرسم منحنى الإستقطابية i =f(E)، ومن ثمة نحصل على منحنى Tafel (log|i| = f(E)) ، الذي يمدنا بعدة قيم مهمة وهي :

- ✓ المقاومة الإستقطابية R_p.
- ✓ تيار التآكل i_{corr}.
- ✓ ميل المماس للفرع الآنودي للمنحنى B_a.
- ✓ ميل المماس للفرع الكاتودي B_c .
- ✓ سرعة التآكل V_{corr}.

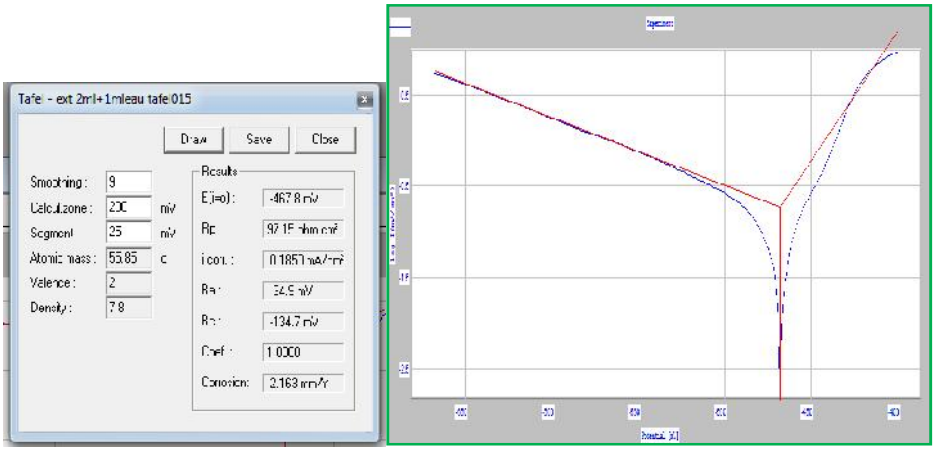
2.منحنيات تافال: الهدف من رسم هذه المنحنيات هو إيجاد كمون التآكل (Ecorr) وإيجاد كثافة تيار التآكل(icorr)، لحساب سرعة التآكل في وجود وعدم وجود المثبط ، للمقارنة بينهما .



الشكل (36): منحنى تافال بدون المستخلص



الشكل (37): منحنى تافال ل 1.5 مل من المستخلص+ 1,5 مل ماء



الشكل (38):منحنى تافال ل 2 مل مستخلص + 1 مل ماء

2.4.V. النتائج والمناقشة :

الجدول (VII):نتائج منحنيات تافال

R%	Vcorr (mm/année)	Bc (mv)	Ba (mv)	Rp (Ohm/cm^2)	Ecorr (mv)	Icorr (mA/cm^2)	تركيز المستخلص
/	5.242	− 146.8	44	30,25	− 463,6	0.4482	**0**
72.91	1.42	− 113.7	39.7	148.75	− 475,7	0.1214	**1.5ml+1.5ml eau**
58.72	2.163	− 134.7	34.9	97.15	− 467,8	0.1850	**2ml+1ml eau**

حساب المردود$= \frac{i0-icor}{i0} \times 100$.....(2)

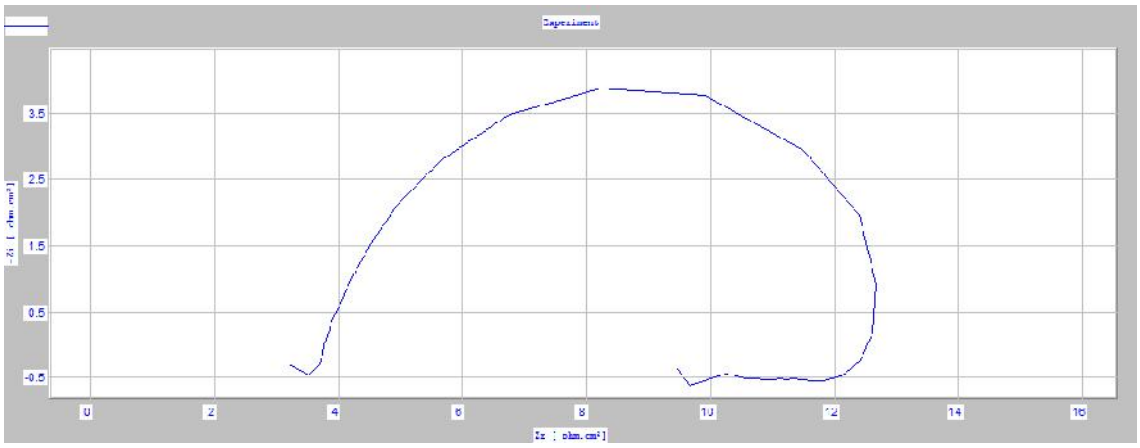
من خلال منحنيات تافال و نتائج الجدول(VII) نلاحظ انه عند اضافة مستخلص النبتة (بتركيز1,5ml ممدد ب 1,5 ml ماء) عملت على خفض سرعة التآكل من 5,24 **mm/année** الى 1,42**mm/année** وحسب العلاقة (2) وجدنا معدل التثبيط قدر ب 72,91%، و نوع التثبيط تثبيط أنودي .

3.4.V. مطيافة الممانعة الالكتروكيميائية :

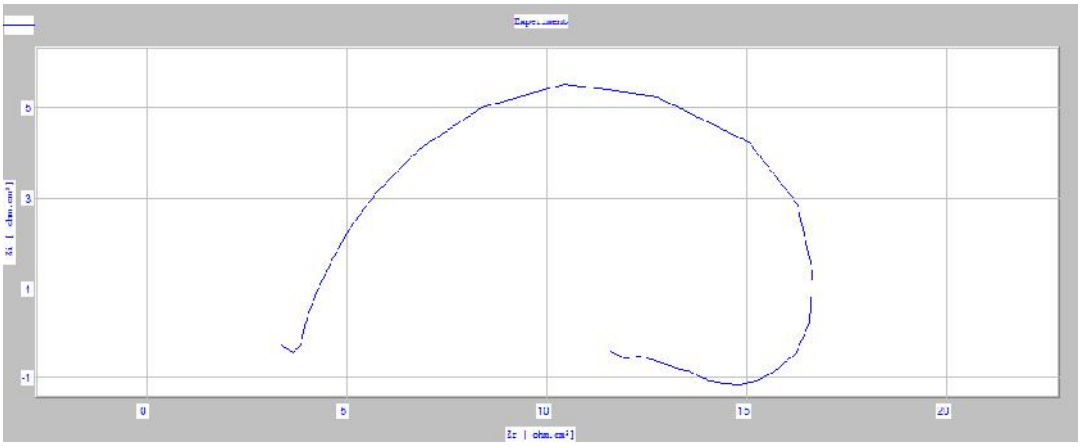
بعد اختيار مدة الغمس نحضر الكترود العمل ثم نقوم بسكب المحلول في الخلية وفي نفس الوقت نضبط المدة التي نغمر فيها الالكترود (50 دقيقة بدون رج) ، نضبط الشروط التجريبية على جهاز الكومبيوتر وننتظر حتى انتهاء مدة الغمس ،بعدها نقوم بتشغيل جهاز Voltalab 40 ، ومن ثم نضغط على ايقونة التخزين . فيبدأ الجهاز برسم منحنى E=F(t) ثم $-Z_{im}=F(Z_{Re})$.

كما هو موضح في الاشكال التالية :

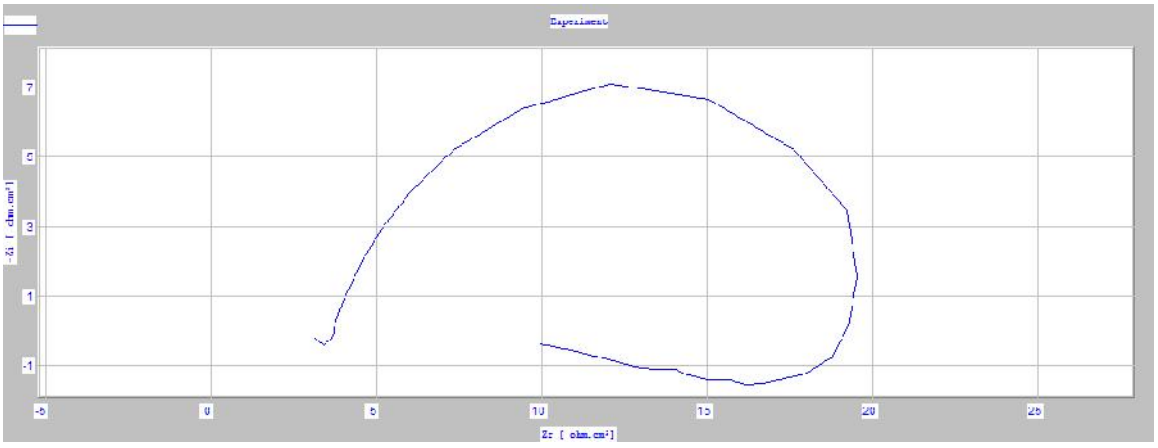
. تهدف هذه المنحنيات إلى إيجاد مقاومة المحلول(Rt)و حساب سعة الطبقة المضاعفة (C) قبل التثبيط وبعد إضافة المثبط .



الشكل (39):منحنى نيكويست و دراسة ممانعة المحلول الحمضي



الشكل (40): منحنى نيكويست ودراسة الممانعة في وجود المستخلص بنسبة 2مل +1مل من الماء



الشكل (41):منحنى نيكويست ودراسة الممانعة في وجود المستخلص بنسبة 1,5 مل +1,5 مل من الماء

V.4.4. النتائج و المناقشة :

الجدول (VIII): نتائج مطيافية الممانعة

تركيز المستخلص(ه)	مقاومة الانتقال Rt	F max	السعة C	R%
0	8,683	3,849	10^{-3}×4,76	/
1ml +2mlماء	12,317	5,526	10^{-3}×2,33	%41,85
1,5ml +1,5mlماء	15,371	7,085	10^{-3}×1,46	%77,02

حساب المردود $= \frac{Rt-Rt0}{Rt} \times 100$ .....(3)

ـ من خلال منحنيات نيكويست للممانعة و نتائج الجدول (VIII) نلاحظ انه في وجود المثبط مقاومة الانتقال (Rt) تزيد بينما سعة الطبقة المضاعفة (C) تنقص، وحسب العلاقة (3) وجدنا أعلى مردود نسبة التثبيط قدر ب77,02%.

V.5. الاستنتاج :

نظرا لضيق الوقت ونفاذ كمية المستخلص استعملنا تركيزين في تثبيط تاكل معدن الفولاذ XC52 حيث وجدنا ان تركيز 1,5 ml من المستخلص ممدد ب 1,5 ml الماء ، أعطى إزاحة أنودية بمردود تثبيط 72,91% ،وأقل قيمة بالنسبة لسعة الطبقة المضاعفة

الخاتمة :

تضمن عملنا هذا جزئين مهمين ، الجزء الاول تضمن دراسة فيتوكيميائية للجزء الهوائي لنبتة *Fumaria Parviflora* حيث اتبعنا طريقة هاربون لاستخلاص الفلافونيدات (ميثانول :ماء) فتحصلنا على اربعة مستخلصات (مستخلص ايثر البترول ،مستخلص الكلوروفورم ،مستخلص اسيتات الايثيل،مستخلص البيتانول).

بعدها فصلنا كل مستخلص بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (CCM) وكروماتوغرافيا الورق (CP) احادية البعد وثنائية البعد بقسميها الصاعدة والنازلة ،واهم المكونات التي وجدت هي الكومارينات التربينات والفلافونيدات .

وتضمن الجزء الثاني دراسة الكتروكيميائية حول امكانية حماية معدن الفولاذ من التاكل باستعمال المستخلص البيتانولي لجذور النبتة كمثبط في الوسط الحمضي (محلول H2SO4(M0,5))،

واتبعنا طريقة منحنيات تافال ومطيافية الممانعة ، حيث اعطت النتائج مردود تثبيط عالي يقدر ب 72,91% عند تركيز 1,5 مل من المستخلص ممدد ب1,5 مل ماء .

ونامل في المستقبل ان نواصل الدراسة على هذه النبتة من خلال:

- تحديد بنى المركبات بواسطة الطرق الفيزيوكيميائية (RMN ,IR, MS).
- تحديد المركب المسؤول عن تثبيط تآكل المعدن.

المراجع العربية :

[1]. المجلة القطرية للكيمياء-2008 المجلد الثاني والثلاثون National Journal of Chemistry,2008, Volume 32,561-573

[24].جورج.ه.م.لورانس ترجمة الدكتور أحمد محمد مجاهد ،الدكتور تادرس منقريوس ، الدكتور محمد أحمد أبوريا، مراجعة الدكتور عبد الحليم منتصر ، تقديم الدكتور حسين سعيد.تصنيف النباتات الوعائية(1969). مؤسسة فرانكلين للطباعة والنشر، دار الفكر العربي، القاهرة ـ نيويورك.

[36]. منال محمد اكبر، ناصر المنصور، علاء ناظم حاتم. تأثير بعض مستخلصات المذيبات العضوية ومستخلصات المركبات الثانوية على الأداء الحياتي لحشرة الذبابة المنزلية. مجلة أبحاث البصرة((العلميات)) العدد37. الجزء2. 15نيسان (2011).

[49] .لحسن زعيتر،رسالة دكتوراه في العلوم ، تحديد المكونات الكميائية لأطوارالكلوروفورم والزيوت الاساسية لانواع من العائلتين المركبة (Cistaceae) و السيستية (Compositae)، (2007).

[54].د.ابراهيم سالم منصور، هندسة التاكل والطرق الفنية في التصدي له ، دار الراتب الجامعية

[55].محمد احمد خليل التاكل وتكنولوجيا المياه في حقول البترول والغاز ،دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع (2006)

المراجع بالفرنسية:

[2]. Anwar H. Gilani, Khalid H. Janbaz and M. Shoaib Akhtar. Selective Protective Effect of an Extract from Fumaria parviflora on Paracetamol-induced Hepatotoxicity. Gen. Pharmac. Vol.27, No. 6, pp.979-983, 1996 Elsevier Science Inc. Printed in the USA.

[3] . Madhulika Tripathi, Brijesh Kumar Singh, Sheikh Raisuddin, Poonam Kakkar. Abrogation of nimesulide induced oxidative stress and mitochondria mediated apoptosis by Fumaria parviflora Lam. Extract. Journal of Ethnopharmacology 136 (2011) 94–102

[4] . Najeeb-ur-Rehman, Samra Bashir, Adnan J. Al-Rehaily, Anwarul-Hassan Gilani. Mechanisms underlying the antidiarrheal, antispasmodic and bronchodilator activities of Fumaria parviflora and involvement of tissue and species specificity. Journal of Ethnopharmacology 144 (2012) 128–137

[5] . Madhulika Tripathi, Brijesh Kumar Singh, Chetna Mishra , Sheikh Raisuddin Poonam Kakkar .Involvement of mitochondria mediated pathways in hepatoprotection conferred by Fumaria parviflora Lam. extract against nimesulide induced apoptosis in vitro .

Toxicology in Vitro 24 (2010) 495–508
[6]. K.S. Rao, S.H. Mishra, Antihepatotoxic activity of monomethyl fumarate isolated from Fumaria indica. Journal of Ethnopharmacology 60 (1998) 207–213
[7]. Gireesh Kumar Singh, Vikas Kumar, Acute and sub-chronic toxicity study of standardized extract of Fumaria indica in rodents.
Journal of Ethnopharmacology 134 (2011) 992–995
[8]. Anshu Rathi , Arvind Kumar Srivastava, Annie Shirwaikar, Ajay Kumar Singh Rawat, Shanta Mehrotra. Hepatoprotective potential of Fumaria indica Pugsley whole plant extracts, fractions and an isolated alkaloid protopine.
Phytomedicine 15 (2008) 470–477
[9]. Talib Hussain, Hefazat H Siddiqui, Sheeba Fareed, M Vijayakumar, Chandana V Rao, Evaluation of chemopreventive effect of Fumaria indica against
N-nitrosodiethylamine and CCl4-induced hepatocellular carcinoma in
Wistar rats. Asian Pacific Journal of Tropical Medicine (2012)623-629
[10]. Ilkay Erdogan Orhan, BilgeSener, Syed Ghulam Musharraf, Antioxidant
and hepatoprotective activity appraisal of four selected Fumaria species and their total phenol and flavonoid quantities.
Experimental and Toxicologic Pathology 64 (2012) 205– 209
[11]. Mahmood Rezaheidari, Ali Mandgary, Mohsen Enayati. Antinociceptive effects and toxicity of fumaria parviflora lam.IN mice and rats. Tehran, Iran
[12]. Najeeb-ur-Rehman, Malik Hassan Mehmood, Adnan J Al-Rehaily, Ramzi AA Mothana and Anwar H Gilani. Species and tissue-specificity of prokinetic, laxative and spasmodic effects of Fumaria parviflora . BMC Complementary and Alternative Medicine 2012, 12:16
[13] . Anwar H. Gilani, Samra Bashir, Khalid H. Janbaz, Arifullah Khan. Pharmacological basis for the use of Fumaria indica in constipation and diarrhea. Journal of Ethnopharmacology.
Volume 96, Issue 3, 2005, Pages 585–589
[14]. I.R.M. AL-Shaibani, M.S.Phulan, and M .Shiekh. Anthelmintic Activity of Fumaria parviflora(Fumariaceae) against Gastrointestinal Nematodes of Sheep. International Journal of a griculture & biology .1560–8530(2009)
[15]. P. Hördegen, H. Hertzberg, J. Heilmann, W. Langhans, V. Maurer. The anthelmintic efficacy of five plant products against gastrointestinal trichostrongylids in artificially infected lambs. Veterinary Parasitology 117 (2003) 51–60

[16] . Zia-ud-Din Sindhu, Nicholas N. Jonsson, Zafar Iqbal. Syringe test (modified larval immersion test): A new bioassay for testing acaricidal activity of plant extracts against Rhipicephalus microplus . Veterinary Parasitology ,188 (2012) 362–367

[17]. P. Hordegen, J. Cabaret, H. Hertzberg, W. Langhans, V. Maurer. In vitro screening of six anthelmintic plant products against larval Haemonchus contortus with a modified methyl-thiazolyl-tetrazolium reduction assay. Journal of Ethnopharmacology 108 (2006) 85–89

[18].Khattak SG, Gilani SN, Ikram M. Antipyretic studies on some indigenous Pakistani medicinal plants. *Journal of* Ethnopharmacol. 1985 Sep;14(1):45-51.

[19].Mitra Heydari Nasrabadi , Helia Aboutalebi and Maryam Naseri. Effect of Fumaria Parviflora alcoholic extract on male rat's reproductive system.
Journal of Medicinal Plants Research Vol. 6(10), pp. 2012

[20]. F Jowkar, A Jamshidzadeh,A Mirzadeh Yazdi and M Pasalar. The Effects of Fumaria Parviflora L Extract on Chronic Hand Eczema: A Randomized Double-Blind Placebo Controlled Clinical Trial. *Iranian Red Crescent Medical Journal.(2011) Volume 13, Issue 11: 824-828.*

[21]. I.Orhan, B.Sener, M.I. Choudhary, A. Khalid. Acetylcholinesterase and butyrylcholinesterase inhibitory activity of some Turkish medicinal plants
Journal of Ethnopharmacology 91 (2004) 57–60

[22]. Gireesh Kumar Singh, Vikas Kumar. Acute and sub-chronic toxicity study of standardized extract of Fumaria indica in rodents. Journal of Ethnopharmacology 134 (2011) 992–995

[23].Julve,Ph .Baseflor. Index botanique, écologique et chorologique de la flore de France. Version 31 décembre 2012.

[25].Alain Fontaine Malesherbes (Loiret). Suivi floristique d'une ferme Bio en grande culture

[26]Tela Botanica. Base de Données Nomenclaturale de la Flore de France par Benoît Bock BDNFF v4.02(2013)

[27]P.Quezel. et S.Santa. Nouvelle flore de l'Algerie et des regions desetupres meridionals . C.N.R.S France 1962.

[28] P.Quezel. et S.Santa. Nouvelle flore de l'Algerie et des regions desetupres meridionals . E.C.N.R.S France 1963.

[29] GUINOCHET & VILMORIN, 1973-1984. Flore de France, éd. C.N.R.S., (5 vol.).

[30] M. Alimova, I. A. Israilov,
M. S. Yunusov, and S. Yu. Yunuso M. Alimova. ALKALOIDS of Fumaria parviflora.J. Article. No. 5, pp. 642-644, September-OctobeD.1982.

[31] S. Fazal Hussainl and Maurice Shamma. THE CATAROLISM OF PHTHALID EISCQUINOLINE ALKALOIDS
Tetrahedron letters vol.21.pergamon press ltd.1980 printed in Great Britain

[32] S. Fazal Hussain and *Maurice Shamma,* PARVIFLORINE, A GLYCOSIDIC SPIROBENZYLISOQUINOLINE ALKALOID Tetrahedron Letters Vol.21, pp.Pergamon Press Ltd. 1980. Printed in Great Britain
[33].Gabor Blasko Tetrahedron Letters, Vo1.22,No.33, pp 3127 - 3130, 1931 Printed in Great Britain.
[34] Ivo Valka and Vilim Simanek. Determination of alkaloids of Fumaria parviflora and Fumaria capreolata
by high-performance liquid chromatography and capillary isotachophoresis. Journal of Chromatography, 445 (1988) 258-263
[35].Nabiel A. M. Saleh, Salwa A. Maksoud. A Comparative Study of Flavonoids in some Members of the Papaveraceae. Biochemical Systematics and Ecology, Vol. 15,
No. 6, pp. 673-675, 1987. Printed in Great Britain. Pergamon Journals Ltd.
[37]. Alan Crozier, Indu B. Jaganath and Michael N. Clifford. Dietary phenolics: chemistry, bioavailability and effects on health.journal of the Royal Society of Chemistry 2009 Nat. Prod. Rep., 2009, 26, 1001–1043
[38] J. Bruneton, Pharmacognosie, Deuxième édition, Tec-Doc, Paris.
[39] A. Crozier, M. N. Clifford, H. Ashihara (2006), Plant Secondary Metabolites, Blackwell Publishing, Oxford UK.
[40] W. Vermerris, R. Nicholson (2006), Phenolic compound biochemisry, Springer, The Netherlands
[41] El Hazemi, H., (1995), *Natural Product,* 149 – 190.
[42]Proksch,P.,Rodriguez,E.(1985).Biologie inunserer zeit,15,75.
[43]René Milcent, (2003). Chimie organique hétérocyclique,EDG.Sciences,France.
[44] Keli, S.O.Hertog, M. G. L. Feskens, E. J. M. and Krombout, D.(1996), Br, J. Nutr. 24, 1033.
[45] Hertog, M. G. l., Feskens, E. J. M., Hollman, P. C. H. Katan, M. B. and Krombout, D, (1993), Lancet., 342, 1007
[46] Simoes, C. M. O., Amoros, M., Girre, L., Gleye, J. and Fauvel, M. T., (1990), J. Nat. Prod., 53, 989

[47] Cassady, J. M., Zennie, T. M., Cae, Y. H., Ferin, M. A., Portuondo, N. E. and Baird, W. H., (1988), Cancer Research., 48, 6257.
[48] Lacaille – Dubois, M. A. and Wagner, H., (1992), 20ème Anniversaire du Groupe Polyphenols (book of Abstracts), I (16), 217, 13 – 16.
[50]. Alain Berthillier,la chromatographie et ses applications, DUNOD,PARIS 1972,p42-67,p153-187
[51]. .the systematic identification of flavonoids .T.J.Mabry,K.R.Markham and M.B.Thomas Springer-Verlay New York.Inc 1970
[52]. Picman,A.K.,Ranieri,R.L.,Towers,G.H.N.,Lan,J.,(1960),J.Chomat.,189,187 .
[53].Ghazanfar ,(CRC Handbook of Arabien Medicinal Plants),CRC Press,Inc Boca Raton,FL,p2650

الملخص :

Fumaria parviflora نبتة طبية من العائلة الخشخاشية ،تنتشر في شمال الجزائر .

ـ قمنا بدراسة الجزء الهوائي للنبتة من الناحية الفيتوكيميائية ،وذلك باستخلاص وفصل اهم المكونات التي تحتويها بواسطة الطرق الكروماتوغرافية التحليلية (CCM;CP) ،وتوصلنا الى تحديد بنية وطبيعة مستبدلات المركبات الفلافونيدية الموجودة في المستخلص البيتانولي .

ومن الناحية الالكتروكيميائية قمنا باستعمال مستخلص البيتانول كمثبط لتآكل معدن الفولاذ XC52 في وسط حمضي (H2SO4(0.5M حيث أعطت نتائج التجربة نسبة تثبيط تقدر ب 72.91 % بالنسبة ل1.5 مل من المستخلص ممدد ب 1.5 مل ماء مقطر.

Résumém :

La plante Fumaria parviflora est une plante médicinale qui appartient à la famille des papavéracées très répondue au nord de l’Algérie .

Notre travaille consiste a :

Premiérement : L’extraction et la séparation des flavonoidede la partie aérienne de la plante.

Deuxiément : étude de l’extrait des fuilles et des tiges de la plante comme inhibiteur de corrosion .