

## عزل فلافونيدات الـ Tricin و الـ Luteolin و الـ Quercetin من نبات حبق الراعي *Artemisia vulgaris L.* السوري ، وتحديد بنيتها بالطرائق الطيفية

الدكتور شهيد مصطفى\*

الدكتور طاهر حسن\*\*

محمد وليد محمد صدقة\*\*\*

تاريخ الإيداع 13 / 10 / 2009. قُبِلَ للنشر في 28 / 12 / 2009

### □ ملخص □

تم عزل ثلاثة فلافونيدات من الخلاصة الأسيوتونية لنبات حبق الراعي *Artemisia vulgaris L.* السوري باستخدام تقنيات الكروماتوغرافيا المختلفة، وهذه الفلافونيدات هي الـ Tricin و الـ Luteolin ، والـ Quercetin . وقد تم إثبات بنى هذه المركبات باستخدام طرائق التحليل الطيفي ( IR , Mass , UV ) ، ومطيافية الـ NMR أحادي البعد 1D وثنائي البعد 2D وتقنياتها المختلفة .

الكلمات المفتاحية : حبق الراعي - فلافونيدات - التريسين - اللوتولين - الكيوريسيتين.

\* أستاذ - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

\*\* أستاذ - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سورية.

\*\*\* طالب دراسات عليا (دكتوراه) - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

## Isolation of Tricin, Luteolin, and Quercetin Flavonoids from Syrian *Artemisia Vulgaris L.*, and Determination Their Structure By Spectroscopic Methods

Dr. Chahid Moustapha \*

Dr. Taher Hasan \*\*

Mohammad Waleed Mohammad Sadaka \*\*\*

(Received 13 / 10 / 2009. Accepted 28 / 12 /2009)

### □ ABSTRACT □

The crude acetonetic extract of Syrian *Artemisia vulgaris L.* was fractionated by chromatographic methods and yielded three known flavonoids, Tricin, Luteolin, Quercetin. UV, IR, Mass spectroscopy, and 1D and 2D NMR techniques were used to determine the structure of isolated compounds.

**Key words** *Artemisia vulgaris L.*, Flavonoids, Tricin, Luteolin, Quercetin.

مقدمة:

---

\* Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University, Syria.

\*\* Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Al-baath University, Syria.

\*\*\* Postgraduate Student, Department of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University, Syria.

يعد جنس الـ *Artemisia* من أكبر أجناس الفصيلة المركبة *Asteracea* ، حيث يحتوي هذا الجنس من النباتات على 800 نوع تنتشر على أرجاء العالم كله . كما تلقى أنواع نبات الـ *Artemisia* اهتماماً متزايداً في الوقت الحالي، وذلك لكثرة استخداماتها الطبية، وخصوصاً فيما يتعلق بفلافونيدات هذا النبات [ 1 ] . فهي تستخدم في معالجة أمراض المعدة ، ولمعالجة الملاريا ، وكمضاد للفطريات، وطاردة للديدان ، ومسكنة للألم ومدرة للطمث [ 2 ] . وفي بحثنا هذا قمنا بدراسة نوع الـ *Artemisia vulgaris L.* والذي يقال له باللغة العربية (حبق الراعي). ينتشر هذا النبات بشكل واسع في أوروبا وآسيا وشمال أمريكا. وهو نبات سنوي شديد التحمل لدرجات الحرارة المختلفة، ينمو بسهولة في أسبجة الأشجار وعلى جوانب الطرقات والأنهار وفي الأماكن المقفرة والقاحلة، وأماكن النفايات. كما يتواجد في المناطق ذات درجات الحرارة المنخفضة جداً مثل سيبيريا. وهو نبات متسلق، تتفرع منه أغصان منتصبية يصل ارتفاعها بين الـ 60 – 120 سم. يكون جذع النبات مضلعاً مُرداً بلون مائل إلى الاحمرار أو إلى الوردي. وله أوراق بطول 5 – 8 سم وعرض 2.5 – 5 سم. تكون الرؤوس الزهرية بيضوية الشكل بلون أحمر ضارب إلى البني ويقطر 3 – 2 مم [ 3 ] .

### أهمية البحث وأهدافه:

تكمُن أهمية البحث في الحصول على مركبات كيميائية من مصادر طبيعية يمكن الاستفادة منها في المجال الطبي، وتكمن فائدتها على صعيد الاقتصاد الوطني بإضافة مركبات فعالة إلى دستور الأدوية الوطنية يمكن استخدامها في علاج بعض الأمراض . كما تفيد هذه الدراسة في تكريس خبرة الطالب للعمل المستقل في أبحاث كيمياء المنتجات الطبيعية وتقديم له التدريب اللازم والخبرة الكافية لمتابعة العمل في هذا المجال.

### طرائق البحث ومواده:

#### الأجهزة والأدوات المستخدمة:

تم تسجيل أطياف الطنين المغناطيسي النووي الكريوني والبروتوني على جهاز Bruker Ultra Shield 400MHz شدة حقله المغناطيسي 400 MHz ( في كلية العلوم ، جامعة اسطنبول التقنية ، اسطنبول ) . حيث تم تسجيل الأطياف كلها في الـ *DMSO-d<sub>6</sub>* وباستخدام الـ TMS كمعيار داخلي، كما تم تسجيل أطياف الـ IR على جهاز Jasco FT-IR 410 ( في معمل ميديكو للأدوية ، حمص ) . وتم تسجيل أطياف UV ، على مطياف JASCO V-530 ( في كلية العلوم ، جامعة البعث ) . وتم تسجيل أطياف MS على مطياف GC-MS ، طراز GCMS-QP 2010. من شركة Shimadzu ( في هيئة الطاقة الذرية ، دمشق ) . واستخدم جهاز تبخير دوراني من إنتاج شركة Büchii ( في كلية الصيدلة ، جامعة البعث ، حمص ) .

#### المحاليل والمواد المستخدمة:

صفائح TLC تحليلية وتحضيرية من الزجاج والألمنيوم مطلية بالسيلكاجل  $60F_{254}$  بقياسات مختلفة من إنتاج شركة Merck الألمانية. سيلكاجل Silica gel S ( المخصص للأعمدة الكروماتوغرافية ) من شركة Riedel – De Haën AG ذو النعومة ( ASTM , 230 - 400 mesh ) و  $pH = 7$  . سيلكاجل Silica gel DF ( المخصص للطبقة الرقيقة ) من شركة Riedel – De Haën AG ذو النعومة ( ASTM , 230 - 400 mesh ) و  $pH = 7$  . جميع المواد الأخرى المستخدمة من النوع النقي GR ، ومن شركات BDH , Merck , PRS Panreac ، والماء المستخدم أحادي وثنائي التقطير .

**النتائج والمناقشة:**

تم جمع النبات في شهر آذار سنة 2008 ، بالقرب من مدينة جسر الشغور بمحافظة إدلب ، وصنف نباتياً من قبل الدكتور أنور الخطيب، من قسم علم النبات كلية العلوم ، جامعة دمشق .

**- طريقة الاستخلاص والتنقية:**

تم استخلاص 2 kg من الأجزاء الهوائية للنبات بـ 7 لتر من ثنائي كلور الميثان بطريقة النقع والتحرك لمدة 4 أيام، أربع مرات، فحصلنا بعد الترشيح على خلاصة ثنائي كلور الميثان ( تتضمن هذه الخلاصة مركبات عديدة سيتم دراستها لاحقاً ) . جفف المتبقي من النبات وأعيد استخلاصه بـ 4 لتر من الأسيتون لمدة 4 أيام ، أربع مرات ، فحصلنا على خلاصة أسيتونية ، تم تركيز هذه الخلاصة بتبخير المذيب تحت التفريغ فحصلنا على 20 gr من خلاصة أسيتونية لزجة خضراء عاتمة اللون تذوب بشكل جزئي في كل من الايتر البترولي والايتر الايتيلي والكلوروفورم ولاحظنا أن انحلاليتها في الكلوروفورم أكبر منها في حالة الايتر الايتيلي والبترولي .

استخدم في الفصل التمهيدي (مرحلة الفصل التقريبي) عمود كروماتوغرافي بقطر 4 cm وطول 80 cm، يحوي طوراً صلباً من السيلكاجل ذي النعومة ( 230 - 400 mesh ) كطور ثابت ، ثم تم تحميل العينة ( الخلاصة الأسيتونية الجافة ) 20 gr بالطريقة الجافة.

تم استخدام الأطوار المتحركة التالية في عملية الفصل :

- نظامي هكسان 300 ml × 3 مرات .
- نظامي هكسان : كلورفورم ( 2 : 8 ) 300 ml × 6 مرات .
- نظامي هكسان : كلورفورم ( 3 : 7 ) 300 ml × 4 مرات .
- نظامي هكسان : كلورفورم ( 4 : 6 ) 300 ml × 4 مرات .
- نظامي هكسان : كلورفورم ( 5 : 5 ) 300 ml × 3 مرات .
- نظامي هكسان : كلورفورم ( 7 : 3 ) 300 ml × 3 مرات .
- كلورفورم 300 ml × 3 مرات .
- كلورفورم: ميثانول ( 2 : 8 ) 300 ml × 3 مرات .
- كلورفورم: ميثانول ( 4 : 6 ) 300 ml × 3 مرات .
- كلورفورم: ميثانول ( 5 : 5 ) 300 ml × 3 مرات .
- ميثانول 300 ml × 3 مرات .

تم تجميع الأجزاء الفرعية لمذيبات الجرف الخارجة من العمود بحجم 25 ml ، وتمت مراقبة عملية الفصل بـ كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC . جُمعت الأجزاء الفرعية المتشابهة وبخر المذيب .

من عملية الفصل بالطور المتحرك هكسان / كلورفورم ( 7 : 3 ) ، دلت الأجزاء الفرعية 29-26 الناتجة عن عملية الفصل بعد مراقبتها بالـ TLC ، على أنها تحتوي مركب وحيد مع وجود شوائب كثيرة معه . جُمعت هذه الأجزاء معاً ثم بُخِرَ محتواها من المذيب ، فحصلنا على متبقي وزنه 27 mg .

أخضعنا هذا المتبقي الذي حصلنا عليه لعملية فصل دقيق باستخدام تقنية كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة التحضيرية PTLC ، باستخدام طور متحرك مؤلف من ( كلورفورم/ميثانول 99 : 1 ) فحصلنا على 17 mg من

المركب 1. وللتأكد من نقاوته أجرينا له تحليل بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC فأعطى التحليل بقعة واحدة لها  $R_f = 0.67$  ، باستخدام طور متحرك ( 2 : 98 , MeOH :  $\text{CHCl}_3$  ) .  
الفرعية الناتجة 11 - 9 على وجود مركب وحيد مع بعض الشوائب المرافقة تم توحيد هذه الأجزاء وتبخيرها، فأعطت متبقياً وزنه 23 mg. لتتقية المركب أجرينا كروماتوغرافيا طبقة رقيقة تحضيرية له باستخدام الطور المتحرك المؤلف من ( كلورفورم/ ميثانول 97 : 3 ) فحصلنا على 18 mg من المركب. وللتأكد من نقاوة المركب أجرينا له تحليل بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC ، فأعطى التحليل بقعة واحدة لها  $R_f = 0.39$  باستخدام المزيج (  $\text{CHCl}_3$  : MeOH , 96 : 4 ) .

كما تم عزل المركب 3 من عملية غسل العمود الكروماتوغرافي بالطور المتحرك كلورفورم / ميثانول ( 8 : 2 ) ، حيث دلت الأجزاء الفرعية الناتجة 27 - 24 على وجود مركب وحيد بالإضافة لبعض الشوائب المرافقة جمعت هذه الأجزاء وتم تبخيرها ، فأعطت متبقياً وزنه 28 mg . لتتقية المركب أجرينا له كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة التحضيرية باستخدام طور متحرك مؤلف من ( كلورفورم/ ميثانول 95 : 5 ) فحصلنا على 15.5 mg من المركب 3. وللتأكد من نقاوة المركب أجرينا له تحليل بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC ، فأعطى التحليل بقعة واحدة لها  $R_f = 0.52$  ضمن الجملة (  $\text{CHCl}_3$  : MeOH , 92 : 8 ) .

#### - الدراسة الطيفية والبنوية للمركب 1 :

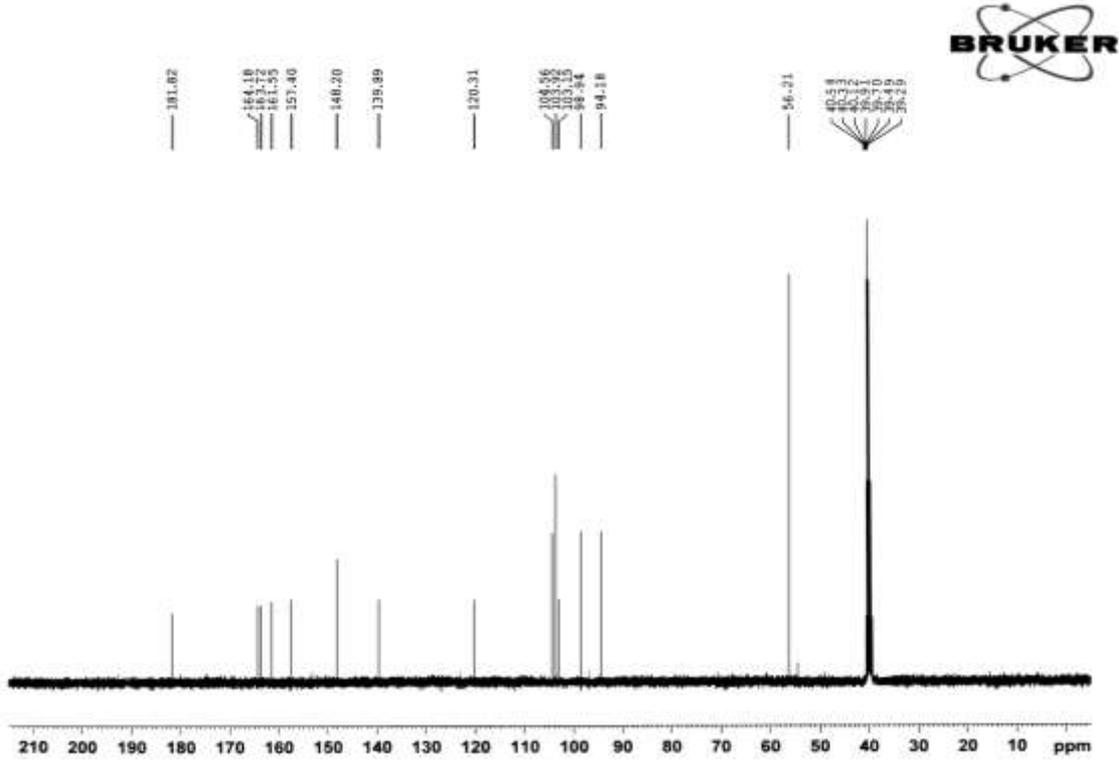
تم عزل المركب الـ 1 ، من الخلاصة الأسييتونية على شكل راسب أصفر حبيبي . أظهر طيف الـ UV للمركب 1 في الميثانول ثلاث قمم عند الأطوال الموجية التالية : 255 , 270 , 341 nm .  
أعطى طيف الكتلة للمركب 1 ( قمة وفرتها 100 % عند  $m/z$  330 موافقة للشاردة الجزيئية  $M^{*+}$  ، وقمة أخرى عند  $M + 1$  وفرتها 19 % ) ، وهذا ما يوافق الصيغة الجزيئية  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_7$  للمركب 1 .  
أظهر طيف الـ IR للمركب 1 عصابة امتصاص عريضة عند  $3450 \text{ cm}^{-1}$  عائدة لزمر الهيدروكسيل، وعصابة امتصاص عند  $1610 \text{ cm}^{-1}$  عائدة لزمرة كربونيل مترافقة مع رابطة كربون-كربون  $\alpha$  ,  $\beta$  غير مشبعة، وعصابة امتصاص عند  $1502 \text{ cm}^{-1}$  عائدة لاهتزاز الامتطاط للرابطة (C = C) العطرية ، وعصابة امتصاص عند  $3070 \text{ cm}^{-1}$  عائدة لاهتزاز الامتطاط للرابطة (C - H) العطرية . وعصابة امتصاص عند  $1120 \text{ cm}^{-1}$  عائدة لاهتزاز (O - C) في الفينولات ، والايترات العطرية [ 4 ] .

أظهر طيف البروتون للمركب 1 ، الجدول 1 ، في الـ  $\text{DMSO}-d_6$  إشارة أحادية عند 12.91 ppm (  $\delta$  ) ( 1H , s , عائدة إلى بروتون زمرة هيدروكسيل مشكل لرابطة هيدروجينية . كما أظهر طيف البروتون إشارة أحادية قصيرة وعريضة عند قيمة الانزياح ( 9.79 ppm , s , 1H ) عائدة لبروتون زمرة هيدروكسيل أيضاً. كما أظهر طيف البروتون إشارة أحادية عند قيمة الانزياح ( 3.87 ppm , s , 6H ) عائدة لزمرتي ميتوكسي، وأكد ذلك أيضاً ظهور إشارة عند ( 56.21 ppm  $\delta$  ) في طيف الكربون عائدة لانزياح كربوني هاتين الزمرتين.

كما أظهر طيف البروتون إشارتين ثنائيتين احدهما عند ( 6.25 ppm , d ,  $J = 2.0 \text{ Hz}$  , 1H ) والأخرى عند ( 6.49 ppm , d ,  $J = 2.0 \text{ Hz}$  , 1H ) عائدتين لبروتونين عطريين في موقعي ميتا بالنسبة لبعضهما، كما يبين ذلك قيمة ثابتة التزاوج  $J$  الصغيرة وهما مرتبطان بالكربونين ذو الانزياح ( 94.18 , 98.94 ppm  $\delta$  ) على الترتيب. وأظهر طيف البروتون إشارة أحادية عند القيمة

(  $\delta$  6.99 ppm. , s , 1H ) عائدة لبروتون أوليفيني معزول مرتبط بالكربون ذو الانزياح (  $\delta$  104.56 ppm. ) ، الجدول 1 .

وأظهر طيف البروتون إشارة أحادية شدتها توافق بروتونين عند القيمة (  $\delta$  7.29 ppm. , s , 2H ) ، عائدة لزوج من البروتونات العطرية المعزولة والمتناظرة بالنسبة لبعضها ، والمرتبطة بذرتي كربون إنزياحهما (  $\delta$  103.92 ppm. ) . كما أظهر طيف الكربون للمركب 1 ، الجدول 1 ، 14 إشارة تقع إحداها في الحقل الضعيف عند القيمة (  $\delta$  181.82 ppm. ) عائدة لزمرة كربونيل .



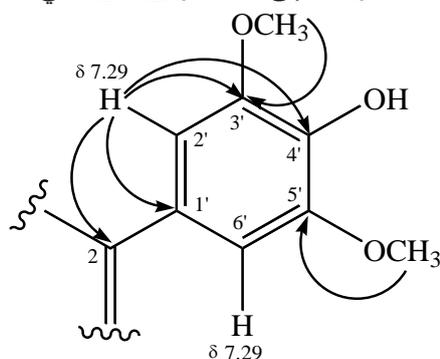
الشكل 1. ، طيف الطنين النووي الكربوني للمركب 1.

أظهر طيف الـ DEPT-135 للمركب 1 ، 5 إشارات عائدة إحداها لكربونين أوليين هما كربونا زمرتي الميتوكسي عند القيمة (  $\delta$  56.21 ppm. ) ، وأربع إشارات عائدة لذرات كربون ثالثة إنزياحاتها هي: (  $\delta$  94.18 , 98.94 , 103.92 , 104.56 ppm. ) ، واختفاء تسع إشارات دالة على وجود عشر ذرات كربون رابعة . مما تقدم يتبين لنا بوضوح أن الصيغة الجزيئية المجدلة للمركب هي  $C_{17}H_{14}O_7$ .

ونبين الآن كيف تنتظم ذرات الكربون والذرات الأخرى ضمن الجزيء ؟

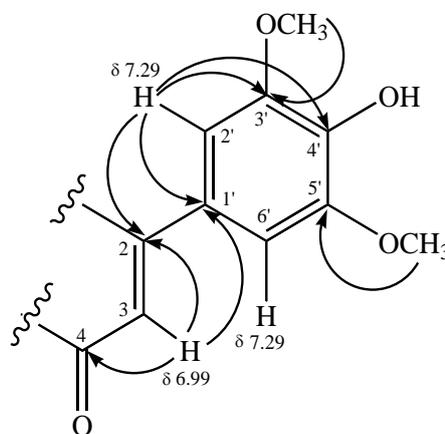
نلاحظ من طيف HMBC أن البروتونين الموافقين للانزياح (  $\delta$  7.29 ppm. , s , 2H ) المرتبطين بذرتي الكربون  $C2'/C6'$  يتزاوجان مع الكربون  $C1'$  الواقع في الموقع  $\alpha$  بالنسبة للكربون الحامل لهذا البروتون ، ومع الكربون  $C3'$  الواقع في الموقع  $\alpha$  بالنسبة لكربونه ، وكما هو ملاحظ من الجدول 1 ، فإن الكربون  $C3'$  رابعي، وبما أن قيمة

إنزياحه كبيرة نسبياً قياساً مع قيم إنزياحات ذرات كربون الحلقة العطرية فإنه يفترض أن يكون مرتبطاً بذرة عالية الكهرسالية مثل زمرة الميتوكسي . كما أن هذا البروتون يتزاوج مع كل من الكربونين  $C2$  ,  $C4'$  في الموقعين  $\beta$  بالنسبة لكربونه . كما نلاحظ من طيف HMBC أن البروتون ذو الانزياح ( $\delta$  3.87 ppm., s, 6H) والعائد لذرة كربون أولية ذات الانزياح ( $\delta$  56.21 ppm.) يتزاوج مع الكربون  $C3'/C5'$  الرابعي، مما يعني أن زمرة الميتوكسي هذه مرتبطة إلى هذا الكربون . وبالتالي نحصل على هذا الجزء من المركب :



HMBC

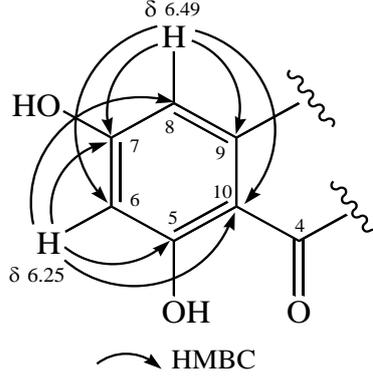
كما نلاحظ من طيف HMBC بأن البروتون ذو الانزياح ( $\delta$  6.99 ppm., s, 1H) المرتبط بالكربون  $C3$  الأوليفيني يتزاوج مع الكربونين  $C2$  ,  $C4$  في الموقع  $\alpha$  ومع الكربون  $C1'$  في الموقع  $\beta$  بالنسبة لكربونه ، وبما أن إشارة ذرة الكربون  $C4$  تقع في الحقل الضعيف عند القيمة ( $\delta$  181.82 ppm.) فهي عائدة لزمرة كربونيل ، وبالتالي نستنتج الجزء التالي من المركب :



HMBC

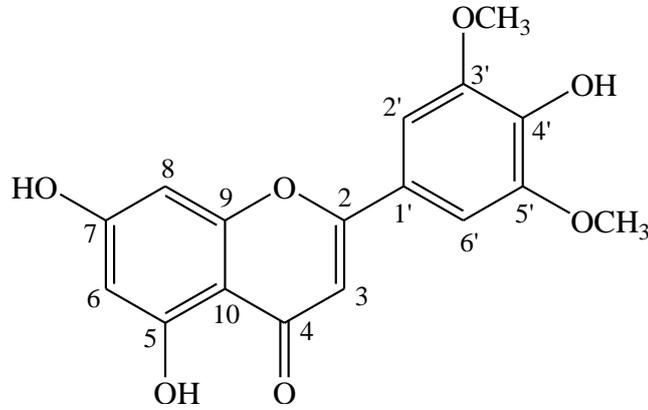
نلاحظ في طيف DQF-COSY وجود تزاوج وحيد بين البروتونين ( $\delta$  6.49 ppm , d , 1H) و ( $\delta$  6.25 ppm , d , 1H) ، ومن ثابت التزاوج الصغير الذي قيمته  $J = 2.0$  Hz نلاحظ أن هذين البروتونين يقعان في مواقع ميتا بالنسبة لبعضهما البعض في الحلقة البنزنية وهذان البروتونان مرتبطان بذرات الكربون  $C6$  ,  $C8$  على الترتيب .

كما نلاحظ من طيف الـ HMBC بأن البروتون ذو الانزياح ( $\delta$  6.49 ppm.) المرتبط بالكربون C8 العطري يتزاوج مع الكربونين C7, C9 الموجودين في الموقع  $\alpha$  بالنسبة لكربونه، ومع الكربونين C6, C10 الموجودين في الموقع  $\beta$  بالنسبة لكربونه. كما بين طيف الـ HMBC أن البروتون ذو الانزياح ( $\delta$  6.25 ppm.) المرتبط بالكربون C6 العطري يتزاوج مع الكربونين C5, C7 الموجودين في الموقع  $\alpha$  بالنسبة لكربونه، ومع الكربونين C8, C10 الموجودين في الموقع  $\beta$  بالنسبة لكربونه، وبالتالي يمكن أن نرسم الجزء التالي من المركب :



ويتجميع الأجزاء السابقة والاستناد إلى المفاهيم العامة حول البنى العامة للفلافونيدات فإنه يمكن كتابة صيغة

المركب 1. كما في الشكل 2. :



الشكل 2.

ومما يؤكد وجود زمرة الهيدروكسيل مرتبطة مع الكربون رقم 5 ما يلي : من طيف الـ DEPT نلاحظ بأن الكربون رقم 5 رباعي وقيمة إنزياحه كبيرة قياساً لقيم إنزياحات ذرات الكربون في الحلقات العطرية، مما يدل بأنه مرتبط بمتبادل عالي الكهرسلبية يزيح قيمة إشارته باتجاه الحقل الضعيف. والفرض بأن هذا المتبادل هو زمرة هيدروكسيل يأتي من طيف البروتون  $^1\text{H-NMR}$  و طيف الـ HETCOR للمركب 1. حيث يحتوي على إشارتين لبروتونين غير مرتبطين إلى أية ذرة كربون، بالإضافة لكون احدهما قد أعطى إشارة عريضة ضعيفة الشدة ضمن مجال قيم إنزياحات زمرة الهيدروكسيل. بينما أعطى البروتون الآخر إشارة قوية حادة في الحقل الضعيف ( $\delta$  9.79 ppm. , 1H , br s )

(  $\delta$  12.91 ppm. , 1H , s ) عائدة لزمرة هيدروكسيل مجاورة لذرة أخرى ذات كهسلبية حيث يشكل بروتون هذه الزمرة مع تلك الذرة رابطة هيدروجينية تكون إشارة بروتونها منزاحة إلى الحقل الضعيف، وهذا ما يدل على أن المتبادل الموجود على ذرة الكربون رقم 5 هو عبارة عن زمرة هيدروكسيل .

الجدول 1. ، معطيات  $^1\text{H}$  ,  $^{13}\text{C}$ -NMR لكل من المركبات 1. , 2. , 3.

	1.		2.		3.	
	C	H	C	H	C	H
2	164.18		164.40		146.01	
3	104.56	6.99 , s	102.41	6.66 , s	136.01	
4	181.82		181.20		175.01	
5	161.55		161.10		160.03	
6	98.94	6.25, d J = 2.0 Hz	98.60	6.43 , d J = 2.0 Hz	98.20	6.07 , d J = 1.8 Hz
7	163.72		164.00		163.02	
8	94.18	6.49, d J = 2.0 Hz	93.30	7.35, d J = 2.0 Hz	93.50	6.28 , d J = 1.8 Hz
9	157.40		157.20		156.20	
10	103.15		103.42		103.01	
1'	120.31		119.31		122.00	
2'	103.92	7.29, s	113.20	6.18 , d J = 2.0 Hz	115.01	7.62 , d J = 2.2 Hz
3'	148.20		145.72		145.00	
4'	139.89		149.60		148.02	
5'	148.20		116.10	6.87 , d J = 8.0 Hz	115.82	6.78 , d J = 8.4 Hz
6'	103.92	7.29, s	121.51	7.41 , dd J = 8.0, 2.0 Hz	120.02	7.52 , dd J = 8.4, 2.2 Hz
OCH <sub>3</sub>	56.21	3.87, 6H, s OCH <sub>3</sub> × 2	OH	9.42 , br s	OH	11.10 , s
OH		9.79 , br s	OH	9.91 , br s		
OH		12.91 , s	OH	12.97 , s		

الجدول 2. ، تعالقات الـ HMBC للمركبات الثلاثة .

1.		2.		3.	
H	HMBC ( H/C)	H	HMBC ( H/C)	H	HMBC ( H/C)
3.87	C3'/C5'	6.18	C2 , C1' , C3'	6.07	C5 , C7 , C8 , C10
6.25	C5 , C6 , C7 , C10	6.43	C5 , C7 , C8 , C10	6.28	C6 , C7 , C9 , C10
6.45	C6 , C7 , C9 , C10	6.66	C2 , C4 , C1'	6.78	C1' , C3' , C4' , C6'

6.99	C2 , C4 , C1'	6.87	C3' , C4' , C6'	7.53	C2 , C1' , C4' , C5'
7.29	C1' , C3'/C5' , C4' , C2	7.35	C7 , C9 , C10	7.62	C2 , C1' , C3' , C4'

### - الدراسة الطيفية والبنوية للمركب 2 :

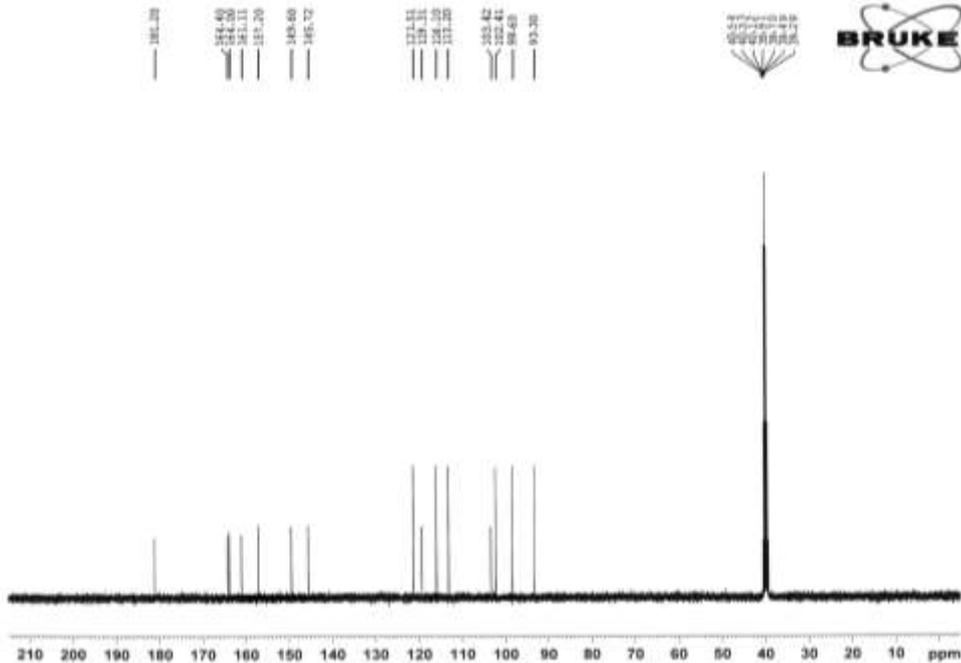
تم عزل المركب الـ 2 ، من الخلاصة الأسيونوية على شكل راسب أصفر حبيبي . أظهر طيف الـ UV للمركب 2. في الميتانول ثلاث قمم عند الأطوال الموجية التالية : 254 , 268 , 348 nm .

أعطى طيف الكتلة للمركب 2. ( قمة وفرتها 100 % عند  $m/z$  286 موافقة للشاردة الجزيئية  $M^{*+}$  ، وقمة أخرى عند  $M + 1$  وفرتها 17 % ) ، وهذا ما يوافق الصيغة الجزيئية  $C_{15}H_{10}O_6$  للمركب 2.

أظهر طيف الـ IR للمركب 2. عصابة امتصاص عند  $3310\text{ cm}^{-1}$  عائدة لزمر الهيدروكسيل، وعصابة امتصاص عند  $1605\text{ cm}^{-1}$  عائدة لزمرة كربونيل مترافقة مع رابطة كربون - كربون  $\alpha$  ,  $\beta$  غير مشبعة، وعصابة امتصاص عند  $1505\text{ cm}^{-1}$  عائدة لاهتزاز الامتطاط للرابطة (C = C) العطرية، وعصابة امتصاص عند  $3020\text{ cm}^{-1}$  عائدة لاهتزاز الامتطاط للرابطة (C - H) العطرية. وعصابة امتصاص عند  $1130\text{ cm}^{-1}$  عائدة لاهتزاز (O - C) في الفنولات والايترات والعطرية [ 4 ] .

أظهر طيف البروتون للمركب 2. ، الجدول 1. ، في الـ  $DMSO - d_6$  إشارة أحادية قصيرة صغيرة عند (  $\delta$  12.97 s ppm. ) عائدة إلى زمرة الهيدروكسيل الواقعة في الموقع 5 ، بالإضافة إلى إشارتين أحاديتين عريضتين عائدتين أيضا إلى زمر الهيدروكسيل في المركب عند (  $\delta$  9.42 , 9.91 ppm. ) [ 5 ] .

أظهر طيف الـ  $^1\text{H-NMR}$  إشارتين ثنائيتين *doublet* ضمن الحقل الضعيف عند (  $\delta$  6.43 ,  $d$  ,  $J = 2.0$  Hz ) ، وأخرى عند (  $\delta$  7.35 ,  $d$  ,  $J = 2.0$  Hz , 1H ) ، عائدتين لبروتونين عطريين يقعان في موقعي ميتا *meta* بالنسبة لبعضهما البعض، كما أظهر طيف البروتون إشارة أحادية *singlet* عند القيمة (  $\delta$  6.66 ppm ,  $s$  , 1H ) عائدة لبروتون أوليفيني مجاور لزمرة ساحبة ( زمرة كربونيل ) .



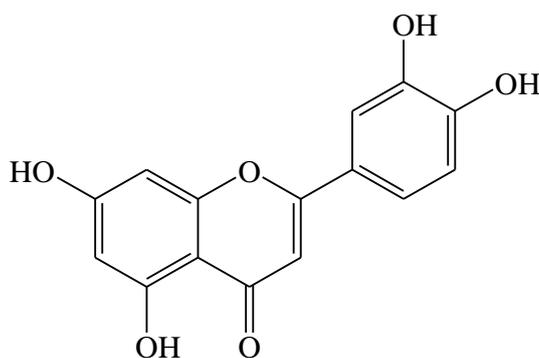
الشكل 3. طيف الطنين النووي الكربوني للمركب 2.

كما أظهر طيف البروتون إشارتين ثنائيتين *doublet* أخريين عند القيمتين التاليتين :  
(  $\delta$  6.18 ,d, J = 2.0 Hz , 1H ) ، و (  $\delta$  6.87 ,d, J = 8.0 Hz , 1H ) . وأظهر الطيف إشارة ثنائية  
الثنائية ( *dd* ) *doublet of doublet* عند القيمة التالية : (  $\delta$  7.41 ,dd , J = 8.0 , 2.0 Hz , 1H ) عائدة  
لبروتون عطري متزاوج مع بروتون في الموقع أورثو وآخر في الموقع ميتا بالنسبة إليه كما هو واضح من قيم ثابتة  
التزاوج J .

كما أظهر طيف الـ  $^{13}\text{C-NMR}$  ، الجدول 1. ، خمس عشرة إشارة، ست إشارات منها عائدة لست ذرات كربون  
ثالثية قيم إنزياحاتها هي :

(  $\delta$  93.30 , 98.60 , 102.41 , 113.20 , 116.10 , 121.51 ppm. )

وباقى الإشارات كلها رابعة ، إحداها تقع في الحقل الضعيف وهي (  $\delta$  181.20 ppm. ) عائدة للزمرة  
الكربونيلية. ويبين الجدول 1 قيم إنزياحات الكربون والبروتونات المرتبطة بها. وبالقيام ببرهان مماثل لما ذكرناه في حالة  
المركب 1، نحصل على الصيغة التالية للمركب 2. ، الشكل 4 .



الشكل 4 .

- الدراسة البنوية والطيفية للمركب 3 :

تم عزل المركب الـ 3. ، من الخلاصة الأسيتونية على شكل راسب أصفر حبيبي. أظهر طيف الـ UV  
للمركب 3 في الميثانول قمتين عند طولي الموجة: 267 , 371 nm .

أعطى طيف الكتلة للمركب 3 ( قمة وفرتها 100 % عند  $m/z$  302 موافقة للشاردة الجزيئية  $M^{*+}$  ، وقمة  
أخرى عند  $M + 1$  وفرتها 17 % ) ، وهذا ما يوافق الصيغة الجزيئية  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$  للمركب 3 .

أظهر طيف الـ IR للمركب 3 عصابة امتصاص عند  $3380\text{ cm}^{-1}$  عائدة لزمر الهيدروكسيل، وعصابة  
امتصاص عند  $1600\text{ cm}^{-1}$  عائدة لزمرة كربونيل متزاوجة مع رابطة كربون - كربون  $\alpha$  ,  $\beta$  غير مشبعة ، وعصابة  
امتصاص عند  $1500\text{ cm}^{-1}$  عائدة لاهتزاز الامتطاط للرابطة ( C = C ) العطرية ، وعصابة امتصاص عند  
 $3080\text{ cm}^{-1}$  عائدة لاهتزاز الامتطاط للرابطة ( C - H ) العطرية. وعصابة امتصاص عند  
 $1130\text{ cm}^{-1}$  عائدة لاهتزاز ( O - C ) في الفنولات والايترات العطرية [ 4 ] .

أظهر طيف البروتون للمركب 3. ، الجدول 1. ، في الـ  $\text{DMSO} - d_6$  إشارة أحادية قصيرة صغيرة عند (  $\delta$  )  
( 11.10 s ppm. ) عائدة إلى زمرة الهيدروكسيل الواقعة في الموقع 5 .

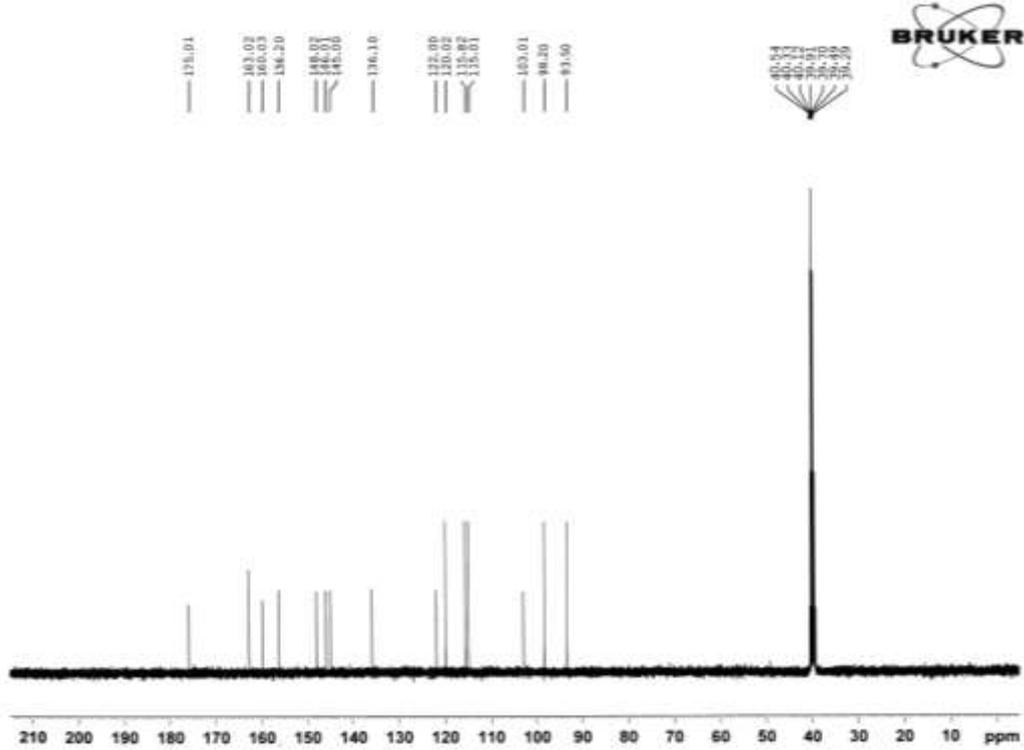
كما أظهر طيف الـ  $^1\text{H-NMR}$  إشارتين ثنائيتين *doublet* ضمن الحقل الضعيف عند  $(\delta 6.07, d, J = 1.8 \text{ Hz}, 1\text{H})$ ، وأخرى عند  $(\delta 6.28, d, J = 1.8 \text{ Hz}, 1\text{H})$ ، عائدتين لبروتونين عطريين يقعان في موقعي *meta* بالنسبة لبعضهما البعض. كما أظهر طيف البروتون إشارتين ثنائيتين *doublet* آخرين عند القيمتين التاليتين:

$(\delta 6.78, d, J = 8.4 \text{ Hz}, 1\text{H})$ ، و  $(\delta 7.62, d, J = 2.2 \text{ Hz}, 1\text{H})$ . وأظهر الطيف أيضاً إشارة ثنائية الثنائية (*dd*) عند القيمة التالية:  $(\delta 7.52, dd, J = 8.4, 2.2 \text{ Hz}, 1\text{H})$  عائدة لبروتون عطري متزوج مع بروتون في الموقع أورثو وآخر في الموقع ميتا بالنسبة إليه، كما هو واضح من قيم ثابتة التزوج  $J$ .

كما أظهر طيف الـ  $^{13}\text{C-NMR}$ ، الجدول 1، خمس عشرة إشارة، خمس إشارات منها عائدة لخمس ذرات كربون ثالثة قيم إنزياحاتها هي:

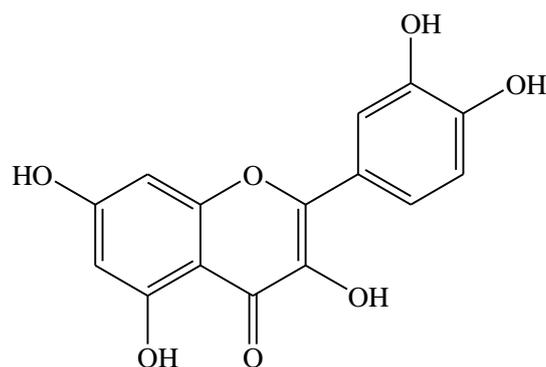
$(\delta 93.50, 98.20, 115.01, 115.82, 120.02 \text{ ppm.})$

وباقى الإشارات كلها رابعة، إحداها تقع في الحقل الضعيف وهي  $(\delta 175.01 \text{ ppm.})$  عائدة للزمرة الكربونيلية.



الشكل 5، طيف الطنين النووي الكربوني للمركب 3.

وبين الجدول 1 قيم إنزياحات الكربون و البروتونات المرتبطة بها. وبالقيام ببرهان مماثل لما ذكرناه في حالة المركب 1 و 2، نحصل على الصيغة التالية للمركب 3، الشكل 3.



الشكل 3 .

وبمقارنة المعطيات الطيفية لهذه المركبات مع القيم المرجعية، تبين أن هذه المركبات هي Tricin المركب 1، و Luteolin المركب 2، و Quercetin المركب 3 .  
- الصفات المطيافية للمركبات :

**Tricin:** UV(MeOH) :  $\lambda_{\max}$  : 255 , 270 , 341 nm.  
IR (KBr),  $\text{cm}^{-1}$  : 3450 , 3070 , 1610 , 1502 , 1120 .

طيف الـ  $^{13}\text{C-NMR}$  و  $^1\text{H-NMR}$  كما في الجدول 1 .

**Luteolin:** UV(MeOH) :  $\lambda_{\max}$  : 254 , 268 , 348 nm.  
IR (KBr),  $\text{cm}^{-1}$  : 3310 , 3020 , 1605 , 1505 , 1130 .

طيف الـ  $^{13}\text{C-NMR}$  و  $^1\text{H-NMR}$  كما في الجدول 1 .

**Quercetin:** UV(MeOH) :  $\lambda_{\max}$  : 267 , 371 nm.  
IR (KBr),  $\text{cm}^{-1}$  : 3380 , 3080 , 1600 , 1500 , 1130 .

طيف الـ  $^{13}\text{C-NMR}$  و  $^1\text{H-NMR}$  كما في الجدول 1 .

#### - مقارنة النتائج مع الدراسات السابقة :

بمقارنة النتائج التي حصلنا عليها مع الدراسات السابقة تبين أن معظم الدراسات التي أجريت على نبات الـ *Artemisia vulgaris* L. تتركز حول الفلافونيدات السطحية للنبات ( الفلافونيدات التي تتجمع على سطح الورقة الخارجية نتيجة إرتشاحها من النسيج الخلوية للنبات )، حيث تتضمن هذه الأبحاث دراسة تغير محتوى الفلافونيدات في هذا النبات مع تغير المناخات [ 6 - 7 ]، أو تغير المحتوى مع تغير ارتفاع الأماكن التي يتواجد فيها هذا النبات [ 8 ] . كما أن غالبية هذه الدراسات على فلافونيدات هذا النبات هي دراسات تحليلية كمية وكيفية، مستخدمين فيها الطرق الكروماتوغرافية مثل الـ HPLC [ 9 ]، والـ TLC القياسية [ 10 ] . باستثناء دراسة واحدة فقط حول الفلافونيدات الأستروجينية لهذا النبات، حيث أجريت هذه الدراسة حول نبات حبق الراعي الذي ينمو في المناطق الباردة في شبه الجزيرة الكورية، وكانت هذه الدراسة أيضاً دراسة تحليلية كمية لمحتوى هذه الفلافونيدات في النبات [ 2 ] .  
أما بحثنا هذا فهو دراسة بنيوية للمنتجات الطبيعية في نبات الـ *Artemisia vulgaris* L. الذي ينمو في سوريا، وهذه أول دراسة حول النوع الذي ينبت في القطر .

#### الاستنتاجات والتوصيات:

تم عزل كل من الـ Tricin، والـ Luteolin والـ Quercetin بالشكل الحر من نبات حبق الراعي السوري، وقد تم إثبات هوية هذه المركبات بالاستعانة بالطرائق الطيفية ولا سيما مطيافية الـ 1D NMR، الـ 2D NMR، إضافة لما ذكرناه سابقاً من برهان، فقد تم مقارنة المعطيات الطيفية لهذه المركبات مع القيم المرجعية لها. نقتراح استخدام طريقة الفصل بالتجزئة (كما قمنا بها) باستخدام المذيبات المترتبة القطبية للحصول على خلاصات نباتية أقل تعقيداً في تركيب موادها، بحيث يتم الحصول على المواد بطرائق فصل تقليدية دون تحمل فائض العبء الاقتصادي للطرائق التي تستخدم فيها أجهزة فصل أكثر تقدماً.

## المراجع:

- [1] . TAN, R. ; ZHENG, W. ; TANG, H. *Planta Med.* , 64 ,1998, 295
- [2] . LEE, S. ; CHUNG, H. ; MAIER, C. ; WOOD, A. *Estrogenic Flavonoids from Artemisia vulgaris L.*, *J. Agric. Food Chem.* , 46 ,1998 , 3325
- [3] . COLIN, W. W. *Medicinal and Aromatic Plants - Industrial Profiles Artemisia* , Taylor & Francis , London , 2002 , 139 – 140 .
- [4] . PRETSCH, E. ; BÜHLMANN, P. ; AFFOLTER, C. *Structure Determination of Organic Compounds* , New York , 1981 .
- [5] . SILVERSTEIN, R. ; BASSLER, G. ; MORRILL, T. *Spectrometric Identification of Organic Compounds* , 4<sup>th</sup> Edition , 1981 .
- [6] . NIKOLOVA, M. ; VELIČKOVIĆ, D. *Phenological Variations in the Surface Flavonoids of Artemisia vulgaris L. and Artemisia absinthium L.* , *Turk. J. Bot.* , 31, 2007, 459 - 462 .
- [7] . NIKOLOVA, M. *Infraspecific variability in the flavonoid composition of Artemisia vulgaris L.*, *Acta Bot. Croat.* , 65 , 1 , 2006 , 13–18 .
- [8] . NIKOLOVA, M. ; IVANCHEVA, S.V. *Quantitative flavonoid variations of Artemisia vulgaris L. and Veronica chamaedrys L. in relation to altitude and polluted environment* , *Acta Biologica Szegediensis*, 49 , 3-4 , 2005 , 29–32 .
- [9] . NIKOLOVA, M. ; GEVRENOVA, R. ; IVANCHEVA, S. *High-performance liquid chromatographic separation of surface flavonoid aglycones in Artemisia annua L. and Artemisia vulgaris L.* , *J.Serb.Chem.Soc.* , 69, 7, 2004 , 571–574 .
- [10] . NIKOLOVA, M. ; BERKOV, S. ; IVANCHEVA, S. *A Rapid TLC Method for Analysis of External Flavonoid Aglycones in Plant Exudates*, *Acta Chromatographica*, 14, 2004 , 110 -114 .

