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

كلية العلوم الدقيقة — قسم الكيمياء

رقم الترتيب .....

رقم التسلسل .....

مذكرة
مقدمة لنيل شهادة الماجستير في العلوم
تخصص كيمياء عضوية
شعبة كيمياء النبات
تحت عنوان

فصل و تحديد منتجات الأيض الثانوي الفلافونيدي للنبتة *Phoenix dactylifera (Ghars)*

تقديم
بومعراف منال حرم جندلي

تحت إشراف الأستاذ
د. حسين دندوقي

لجنة المناقشة:

- د. فضيلة بن عياش	أستاذة بجامعة منتوري قسنطينة	رئيسة
- د. حسين دندوقي	أستاذ محاضر بجامعة ق. مرباح ورقلة	مقررا
- د. سمير بن عياش	أستاذ بجامعة منتوري قسنطينة	ممتحنا
- د. عبد الحميد بلعطار	أستاذ بجامعة منتوري قسنطينة	ممتحنا
- د. عبد الرحمن تنيو	أستاذ بجامعة منتوري قسنطينة	ممتحنا

2007

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

باسم الله الرحمن الرحيم

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

اللهم إني أسألك حبك وحب نبيك وحب من يحبك وحب

كل عمل يقربني إلى حبك.

اللهم إني أسألك خير المسألة وخير الدعاء وخير النجاح وخير الثواب.

اللهم لا تدعني أصاب بالغرور إذا نجحت، و لا باليأس إن فشلت.

اللهم ذكرني أن التسامح هو أكبر رتب القوة،وأن حب

الإنتقام هو أول مظاهر الضعف .

يا رب إن جردتني من نعمة الصحة فاترك لي نعمة الإيمان

وإن جردتني من نعمة المال فاترك لي نعمة الأمل

و إن أسأت إلى الناس فاعطني شجاعة الإعتذار

وإن أساء الناس إلي فاعطني مقدرة العفو .

يا رب إن نسيتك فذكرني بك ولا تنسني.

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

إهداء

الحمد لله كل الحمد الذي وفقني والذي أطال لي في عمر من ريباني على راحتي وسهرا

ووقفا إلى جانبي ، والداي :

أمي نبع الحنان والمحبة ، رمز العطاء والطيبة ، التي غمرتني بدعواتها لتكون سر نجاحي.

وأبي الذي كان لي دوما رمزا للكفاح والنضال، والذي لطالما كان يدفعني ويحفزني

للوصول إلى أعلى المراتب .

أرجو أن يوفقني الله لنيل رضاهما.

إلى أخي العزيز" سمير"الذي أكن له كل الاحترام والتقدير.

إلى زوجي الغالي" حمزة" صاحب القلب الكبير.

إلى بسمة العمر وفرحته ابنتي الحبيبة" بسمة فرح".

إلى من قاسموني حنان الأمومة وعطف الأبوة أخواتي الأعزاء: سماح ،صبرينة ، ليندة ، علجية، نورة.

إلى أخي الصغير حمزة.

إلى زوجة أخي فضيلة.

إلى أزواج أخواتي : الطاهر ، أحمد ، شوقي .

إلى الكتاكيت الصغار: إكرام ، ملاك ، رنا ، ميار ، كنزة ، وائل ،إسكندر، أيوب.

إلى عائلة زوجي المحترمة كبيرا وصغيرا خاصة أمي الزهراء وأخي ميلود.

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

تشكرات

إن الحمد و الشكر الأول و الأخير لله عز و جل الذي وفقني و أعانني على انجاز هذا البحث،و بعد:

أنجزت هذه الأطروحة بمخبر تثمين الموارد الطبيعية و اصطناع المركبات الفعالة بيولوجيا تحت إشراف الأستاذ **دندوقي حسين**- أستاذ محاضر بجامعة قاصدي مرباح ورقلة- الذي لم يبخل علي بتوجيهاته القيمة و نصائحه السديدة، و التي كانت سندا لي أثناء القيام بهذا العمل المتواضع.

و إنه لمن دواعي العرفان بالجميل أن أتقدم بجزيل الشكر إلى الأستاذة **بن عياش فضيلة** -أستاذة بجامعة منتوري قسنطينة -على نصائحها و مساعداتها التي قدمتها لي و كذا على قبولها رئاسة لجنة المناقشة.

كما أوجه شكري الجزيل إلى الأستاذ **بن عياش سمير**- أستاذ بجامعة منتوري قسنطينة- الذي أتاح لي كل الإمكانيات و التسهيلات لإنجاز هذا العمل في مخبره و كذا على قبوله المشاركة في عضوية لجنة المناقشة.

أتقدم بجزيل الشكر إلى أعضاء لجنة المناقشة:الأستاذ **عبد الحميد بلعطار**- أستاذ بجامعة منتوري قسنطينة- ،و الأستاذ **تنيو عبد الرحمن**- أستاذ بجامعة منتوري قسنطينة- على قبولهما مناقشة هذه الرسالة و حضورهما كعضوان ممتحنان في لجنة المناقشة.

و كذلك أشكر الأساتذة الكرام : **زلاقي ، بوهروه محمد ، مشمود يوسف ، صغيري رمضان ، طويل أحمد ، بن تامن علي ، مكيو رتيبة ، بومعزة وهيبة ، زعيتر لحسن**،... على كل المساعدات و النصائح.

ولا يسعني في الأخير إلا أن أثني على الزملاء والزميلات وما أكثرهم ممن ساهم من قريب أو بعيد في تقديم عون أو مساعدة وأخص بالذكر: **كوثر، زهية، سكينة، آسيا، حنان،سهيلة، وسيمة، زهرة، سهيلة، سعدة، طيبة، وهيبة، صبرينة،حنان، سعاد، أمال، رتيبة،وصاف،ليلى، أحلام،سهيلة، نجوى،عامر، شوقي، رشيد، عدلان، شعيب، الحاج**،...

و الله الموفق.

المنارة للاستشارات

www.manaraa.com

الفهرس

المقدمة..... 9

المراجع..... 13

الفصل الأول: النخيل المثمرة..... 14

I. مورفولوجيا النخيل..... 15

II. التوزيع الجغرافي للنخل في العالم..... 15

III. النخيل المنتج للتمور ***Phoenix dactylifera L.*** 18

III.1. تسميتها 18

III.2التصنيف النظامي للنبتة..... 19

III.3.النخيل المثمرة في العالم..... 19

III.4النخيل المثمرة في الجزائر..... 22

III.5.النوع النباتي : الغرس 24

IV. أهم الدراسات المنجزة عن النخيل المثمرة..... 27

المراجع..... 29

الفصل الثاني: الفلافونيدات...***GHARS***..... 31

I. تعريف..... 32

II.الأقسام المختلفة للفلافونيدات..... 33

III. خصائص الفلافونيدات..... 34

IV. الدور البيولوجي..... 36

V. الإصطناع الحيوي للفلافونيدات 37

VI. الدراسة الكيميائية للفلافونيدات 43

1. الإستخلاص..... 43

2.الكشف عن الفلافونيدات..... 45

المنارة للاستشارات

www.manaraa.com

3. الفصل و التنقية..... 46
4. التعيين البنيوي للفلافونيدات..... 47
1.4. السلوك الكروماتوغرافي..... 47
1.1.4. ثابت الإحتباس..... 47
2.1.4. اللون الإستشعاعي..... 48
2.4. التقنيات الطيفية..... 48
1.2.4. مطيافية الأشعة فوق البنفسجية..... 49
أ) طيف الإمتصاص في وسط الميثانول..... 49
ب) إضافة كواشف أخرى..... 51
2.2.4.مطيافية الكتلة..... 52
3.2.4. مطيافية الرنين النووي المغناطيسي 52
5.الحلمهة الحمضية..... 53
المراجع..... 55
الفصل الثالث: الجانب العملي..... 57
I. المادة النباتية..... 58
II. الاستخلاص..... 58
III. الفصل و التنقية 61
VI.معالجة الكسور المحصل عليها..... 64
1) معالجة الكسر $F_6 \equiv M$..... 65
2) معالجة الكسر $F_8 \equiv N$..... 65
3) معالجة الكسر $F_{15} \equiv Q$..... 66
المراجع..... 69
الفصل الرابع: نتائج و مناقشات..... 70
I. التحليل البنيوي للمركب M_{2a} 72
II. التحليل البنيوي للمركب N_{2e} 79
III. التحليل البنيوي للمركب N_{4c1} 86
الخاتمة..... 94
الملخص..... 95

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

المقدمة

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

عرف الإنسان الأعشاب الطبية منذ آلاف السنين و استخدمها في علاج العديد من الأمراض، وأوصى بها الأطباء القدامى ، بيد أن التطور الصناعي واستخدام الأدوية الحديثة مع بداية القرن الثامن عشر أثرسلبا على استخدام هذه الأعشاب الطبية كأدوية ، لكن الأمر لم يدم طويلا إذ غيّر العالم منحاه وتوجّه اليوم إلى الاعتماد أكثر على النباتات المداوية كبديل طبيعي للعقاقير الطّبية التي ما فتئت تتسبب في العديد من المضاعفات الجانبية و المشاكل الصّحية لمستخدميها.

فقد أودع الله سبحانه وتعالى في بعض الأعشاب شفاء لكثير من الأمراض، وتفنن بعض الموفقين في اختيار بعض الأعشاب ومعرفة خصائصها ومضارها ومنافعها وطرق تركيبها مع بعضها والجرعات التي ينبغي للمريض أن يستخدمها .وقد ساهم علماء عرب ومسلمين في تعميق المعارف حول الخصائص العلاجية للنباتات، فقد وضع الرّازي كتابا عن الأعشاب أسماه " الأبنية عن حقائق الأدوية " وصف فيه ما يقرب من 500 نبات طبي .

وبعد أن ازدهرت الكيمياء في بداية القرن التاسع عشر، صار باستطاعتها تحليل الأعشاب لمعرفة المواد الفعّالة فيها، واستخراجها أو تركيبها كيميائيا من مصادر كيميائية أخرى، ونتيجة لارتفاع الوعي الصحي والعلاجي بين الشعوب زاد الطلب على العقاقير الطبية المصنعة التي ازدادت المعارف المتراكمة عن خصائصها العلاجية من خلال المشاهدة، التجربة والبحث عبر مئات و آلاف السنين التي تم استخراج مستخلصاتها في صورة أدوية مثل الأسبرين والبنسيلين ... وبدأ التصنيع الدوائي للمركبات الكيميائية العلاجية على نطاق واسع مع إزدهار الثورة الصناعية، وكان المتوقع أن تتراجع- نتيجة ذلك – الأمراض وتزداد السيطرة عليها، غير أن الواقع لم يكن كذلك، حيث أدّى استخلاص الجزء الفعّال من بعض النباتات ثم تصنيعه كيميائيا وتناوله إلى ظهور آثار جانبية على جسم الإنسان في كثير من الحالات، بينما تظهر قدرة الله – عزّ وجل- في أن تجعل تراكيز هذه المواد الفعّالة متوازنة ومخفّفة في النباتات

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

ويمكن للجسم البشري أن يتفاعل معها برفق في صورتها الطبيعية، بجانب أن النبات الواحد قد يحتوي على العديد من المواد الفعّالة التي تتعاون معا في معالجة المرض [1،2].

ونتيجة لذلك ولأنّ بلادنا تزخر بغطاء نباتي متنوع ومنتشر في كل أقطارها ، ولأجل تقويم الثروة النباتية فيه تمّ اختيار هذا البحث بهدف تحديد منتجات الأيض الثانوي لنباتات المناطق الصحراوية تحديدا النخيل المثمرة لما تتمتع به هذه النبتة من مكانة متميزة حظيت بها نتيجة للدور الهام الذي طالما لعبته لمساعدة الإنسان في التغلّب على الظروف القاسية للحياة في البيئة التي تنمو فيها ، كما منحته من جذوعها الدعائم التي يرتكز عليها لبناء مسكنه ومن جريدها سقفا يحميه من أشعة الشمس إضافة إلى استخدامها كوقود للتدفئة في اللّيالي الباردة ولطهي الطعام .

ولم تكتف بهذا القدر من العطاء بل كانت على مر العصور أهم مصدر للغذاء والمتمثل في التمر الذي يتميزباحتوائه على سكريات بسيطة سهلة الهضم والامتصاص تتحول بسرعة بالتمثيل الغذائي إلى طاقة تعيد للجسم نشاطه وحيويته ، كما يعد مصدرا للعناصرالغذائية خاصة البوتاسيوم الذي يساعد على صفاء الذهن والقدرة على التفكير والتركيزكما توجد به عناصر أخرى كالكالسيوم ، الفوسفور، الحديد وكميات مرتفعة من الفلورين ، وهو كذلك مصدر مهم للفيناميات «فيتامين أ، فيتامين ب» و الألياف وبعض المواد المثبطة للجراثيم كالـــtanins [3] .

إضافة الى ما سبق ذكره ، فللتمور فائدة علاجية بالغة اللأهمية تكمن في علاقتها بمعدل كفاءة جهاز المناعة من حيث عدد الخلايا المختلفة وإفراز الأجسام المضادة التي تتفاعل مع السموم الخارجية و الداخلية في الجسم البشري والشفاء من هذه السموم .ويستخدم شراب التمر في علاج الأمراض الصدرية ،السعال ، طرح البلغم ، يكافح زوغان البصر والدوخة ،كما يفيد في تخفيف الحصيات الكلوية والنقرس مع مراعاة أن إرتفاع السعرات الحرارية للتمور تتسبب في زيادة الوزن [4].

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

وقد زادها الله تكريما بأن ذكرها 20 مرة في القرآن الكريم وتجلت أهميتها في السيرة النبوية ، إذ وصلنا عن النبي صلى الله عليه وسلم أحاديث كثيرة حاولنا جمع بعض ما يتناسب وموضوع بحثنا :

أمر صلى الله عليه وسلم بالمحافظة على النخلة فقا ل:

- «إذا قامت القيامة وفي يد أحدكم فسيلة فان استطاع أن لا يقوم حتى يغرسها فليغرسها »

و قال :

- « أكرموا عمتكم النخلة »

وقال عن التمر :

- « بيت لا تمر فيه جياع أهله »

كما قال :

- « أطعموا نساءكم في نفاسهم التمر ، فإنّه من كان طعامها في نفاسها التمرخرج ولدها حليما ، فإنّه كان طعام مريم حين ولدت ولو علم الله طعام خير من التمر لأطعمها إيّاه »

و قال عن الفوائد العلاجية له :

- « إنّ التمر يذهب الداء ولا داء فيه »

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

المـــراجع

[1] Rouayha, A., Les soins à base de plantes selon la méthode scientifique englobant la médecine moderne et la médecine ancienne, **1965**, Maison d'Andalousie d'imprimerie et de diffusion, Beyrouth. (Ed.en arabe)

[2] EL-Torki, B., La science et la croyance, **1977**, № 18, Tunisie. (Ed. en arabe).

[3] Moussa Essayed: A., La composition chimique des dattes et leur valeur nutritionnelle et soignante:dans"Le livret des palmiers et des dattes"(**1417**hijri), centre d'orientation agricole, Institut d'agriculture. Faculté du Roi Sououd - Riad - Royaume Arabe Saoudite. P:161-171

[4] Abdelaziz, M.K. Les aliments coraniques, nourriture et remède **1988**.

Bibliothèque Essaï – Riad - Royaume Arabe Saoudite

www.manaraa.com

الفصل الأول:
النخيل المثمرة

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

I. مورفولوجيا النخيل:

النخيل عبارة عن أشجار من ذوات الفلقة الواحدة ، لها جذع غير متفرع في قمته تاج من الأوراق[1-3] ،والجدول الموالي يوضح بعض الصفات لمختلف أقسام النخلة .

*** الجدول -1- : جدول يوضح صفات مختلف أقسام النخلة ***

الجذع **Tronc ou stipe**	يصل ارتفاعه إلى 50م من أجل قطر يتراوح من بعض السنتمرات إلى بضعة أمتار، قد يكون أملس أو شوكي معلم بأوراقه المتساقطة.
الأوراق **Les feuilles (palmes)**	متجمعة كباقة في قمة الجذع، ذات حجم كبير (يصل حتى 15م).
الأزهار **Les fleurs**	صغيرة متوضعة بانتظام قد تكون فردى أو متجمعة.
الثمار **Les fruits**	تكون بأحجام متغيرة حسب النوعية.
البذور **Les graines**	غنية بالمركبات الحافظة ذات الطبيعة الدهنية و البروتينية.

ويتنوع النخيل حسب طبيعة التربة فمنها من يفضل المركبات الرملية مثل(Arecatrum)

أو الصخرية مثل(Gaussia) أو درجة عالية من الملوحة مثل (Nipacocos) [3]

II. التوزيع الجغرافي للنخيل في العالم :

تنتشر النخيل في مناطق عديدة من العالم تشمل مختلف القارات، و الجدول الموالي يوضح توزيع البعض منها [2-4].

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

*** الجدول -2- : التوزيع الجغرافي للنخيل في العالم ***

النوع النباتي	مصدره و مكان زراعته	مثال
Le cocotier	في الأصل تنمو في المناطق المدارية تزرع في دول آسيا (الهند، سيرلانكا، أندونيسيا) في أمريكا (المكسيك ، البرازيل) في إفريقيا (الموزمبيق، تنزانيا، غانا).	*Cocos uncifera* L.
Le palmier à rotin	جنوب شرق آسيا.	*Calamus rolang* L.
Le palmier à raphia	أصلا من مدغشقر كما توجد على طول السواحل الشرقية لإفريقيا.	*Raphia farinifera (gaertn) Hyl*
Les palmiers à huile	الغابات الكثيفة بغينيا (إفريقيا الغربية) ، برازيل.	*Orbiguya speciosa Barb Rodr*
Le palmier à cire	شمال شرق البرازيل.	*Copernica cerifera Mart*
Les palmiers à sucre	الهند، ماليزيا.	*Cayota urens L.* *Arenga saccharifira Labill*
Le palmier à betel	شرق الهند ، ماليزيا.	*Areca catechu* L.
Les palmiers à ivoire	كولومبيا و الإكوادور.	*Chamaerops humilis* L.

إن الأنواع السابقة الذكر ليست الوحيدة، بل هناك العديد من الأنواع الأخرى حيث تحتوي العائلة النخيلية على 210 جنس حسب (هجيسون) و4000 نوع أو أكثر[3] و التي يتباين انتشارها حسب أهميتها و تعدد استعمالاتها في حياة الشعوب فنجد منها أنواعا قاربت على الإنقراض و أنواعا تبلغ

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

القمة في تواجدها كجنس *Phoenix* الذي يحتوي على 12 نوعا حسب Ang.Chevalier [5]،ويشير الجدول-3-إلى أهم أنواع هذه الأخيرة.

*** الجدول -3- : أهم أنواع الجنس *Phoenix* و مناطق انتشارها ***

	Phoenix	مساحة الانتشار
1	***Phoenix dactylifera* L.**	أوربا المطلة على البحر المتوسط ، إفريقيا، آسيا الغربية و أدخلت على أمريكا و أستراليا.
2	***Phoenix atlantica* A. Chev**	إفريقيا الغربية و جزر الكاناري.
3	***Phoenix canariensis* Chabaud**	شبه جزيرة الرأس الأخضر،جزر الكناري
4	***Phoenix reclinata* Jacq**	إفريقيا الإستوائية و اليمن (آسيا).
5	***Phoenix sylvetris* Roxb**	الهند، الباكستان الغربية.
6	***Phoenix humilis* Royle**	الهند، برمانيا، فيتنام الجنوبية(Cochinchine)
7	***Phoenix hanceana* Naudin**	الصين الجنوبية، تايوان(Formose)
8	***Phoenix roebelinii* O'Brien**	سيلان، شمال الفيتنام(Tonkin)، Annam
9	***Phoenix farinifera* Roxb**	الهند، سيلان، Annam
10	***Phoenix rupicola* T. Anders**	الهند (Sikkim)
11	***Phoenix acaulis* Roxb**	بنغال
12	***Phoenix paludosa* Roxb**	بنغال، Tenasherine، Andaman، Nikobaren، تايلاندا، فيتنام الجنوبية(Cochinchine)، سومطرة

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

إضافة إلى هذه الأنواع، هناك أنواع جديدة مهجنة مثلا :

Phoenix dactylifera× Phoenix canariensis ، *Phoenix dactylifera × Phoenix sylvestris*

و النوع الذي سيكون المحور الأساسي لدراستنا هو : *Phoenix dactylifera* L. .

III. النخيل المنتج للتمور: *Phoenix Dactylifera* L.

لطالما حظيت النخلة منذ قديم الزمان بمكانة خاصة في حياة الشعوب حيث تسابق الأدباء و الشعراء إلى الاستئثار بها وزادها الله علوا بذكرها في القرآن الكريم، و أهمية لما ذكرها رسول الله صلى الله عليه و سلم في العديد من الأحاديث الشريفة.

فقد اعتبرها قدماء المصريين رمزا للنجاح و الخير حيث وجدت في رسوماتهم و زخارفهم حتى أنه عثر في قبورهم على بلح صالح للأكل منذ الدولة الحديثة وطبعها القرطاجيون في القطع النقدية و التماثيل.

أما المسيحيون فكانوا يحملون السعف في عيد " أحد السعف " تذكارا لدخول المسيح عليه السلام مدينة أورشليم ظافرا حيث استقبله الشعب حاملا سعف النخيل مع أغصان الزيتون فأصبحت تعتبر رمزا للسلام[6].

1.III. تسميتها:

تعود تسمية *Phoenix* إلى ما قبل الميلاد من طرف العالم النباتي (ثيوفرسوس) الإغريقي الأصل حيث أثناء عودته من رحلته إلى اليونان أول ما رأى لما مر بفينيقية النخلة فنسبها إليها -التي لا تضم أرضها الآن من النخيل شيئا- [7] .

أما تسميتها العلمية و المعروفة إلى يومنا هذا فقد كانت من طرف العالم النباتي Linné عام 1734م *Phoenix Dactylifera* L. [1] حيث *Phoenix* مشتقة من الكلمة الإغريقية القديمة Phoiniks

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

و dactylifera فتنقسم إلى قسمين:

- dactylus المشتقة من الإسم الإغريقي daktulos و الذي يعني أصبع نسبة إلى شكل الثمرة.
- Fera بمعنى احمل (أي حامل الثمرة) palmier dattier .

2.III. التصنيف النظامي للنخلة :

تنتمي النخيل المنتجة للتمور (*Phoenix dactylifera L.*) إلى العائلة النخيلية palmae و هي العائلة الوحيدة التي تنتمي إلى الرتبة palmales ويعتبر Corner (1966 م) أن هذه العائلة من أقدم العائلات النباتية المزهرة إن لم تكن الأقدم على الإطلاق [6] ، ويمكن تصنيفها على النحو التالي :

Embranchement	spermaphytes	الفرع
Sous embranchement	angiospermes	تحت الفرع
classe	monocotylidones	الصنف
Sous classe	Asteridae	تحت الصنف
ordre	Arecales (palmales)	الرتبة
famille	Arecaceae (palmae)	العائلة
genre	***Phoenix***	الجنس
espèce	***dactylifera***	النوع

3.III. النخيل المثمرة في العالم:

لقد اختلفت الآراء حول الموطن الأ صلي للنخيل فنسبها البعض لبابل (العراق) ونسبها البعض الآخر للأحساء بالجزيرة العربية وفي ذلك يقول ابن وحشية أقدم مؤرخي العرب في الزراعة «...وأنه يحتمل أن تكون جزيرة حرقان الواقعة على الخليج العربي بالبحرين هي الموطن الأصلي الذي نشات فيه

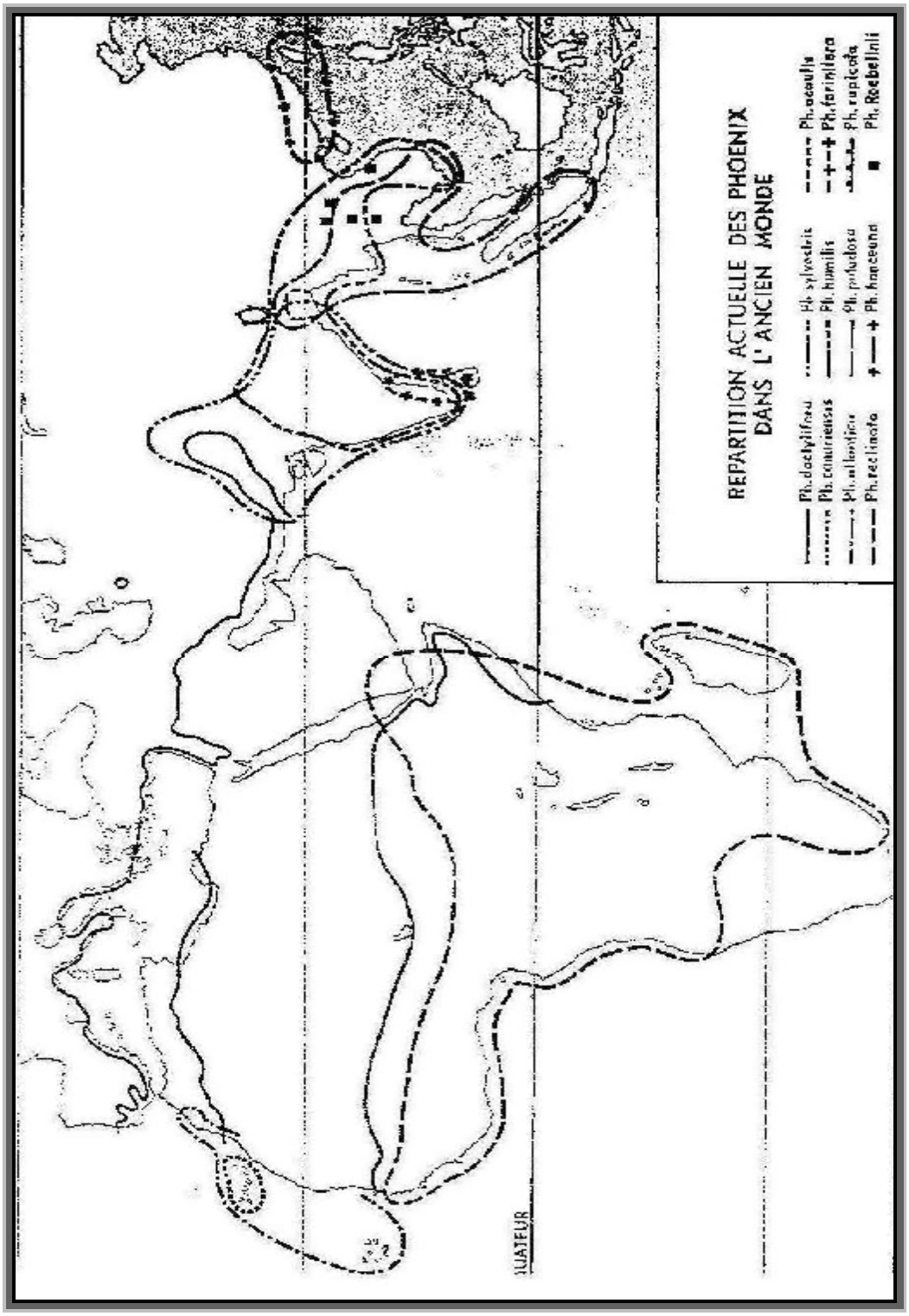
المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

النخلة المثمرة ومنها انتقلت إلى بابل» [7]،و نسبتها الأغلبية إلى المناطق الجافة وشبه الجافة من العالم القديم وانتشرت بعد ذلك .

وقد بدأ انتشارها من موطنها الأصلي من طرف العرب إلى السواحل الشرقية لإفريقيا سواء كنبتة مثمرة أو نباتات للزينة، هذا قبل- وبفترة طويلة -أوائل الرحلات التي قام بها الملاحون الأوربيون في القرن XV وفي القرون XVII و XVIII إلى جزر القمر و Mascareignes وأيضا إلى مدغشقر و في القرن XIX إلى أستراليا و مؤخرا فقط إلى جنوب إفريقيا.

وإلى العالم الجديد (القارة الأمريكية) فقد تم إدخالها في أوائل القرن XVI أي بعد اكتشافها بفترة قريبة والخريطة رقم -1- توضح توزيع النخيل المثمرة في العالم القديم .[1]

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

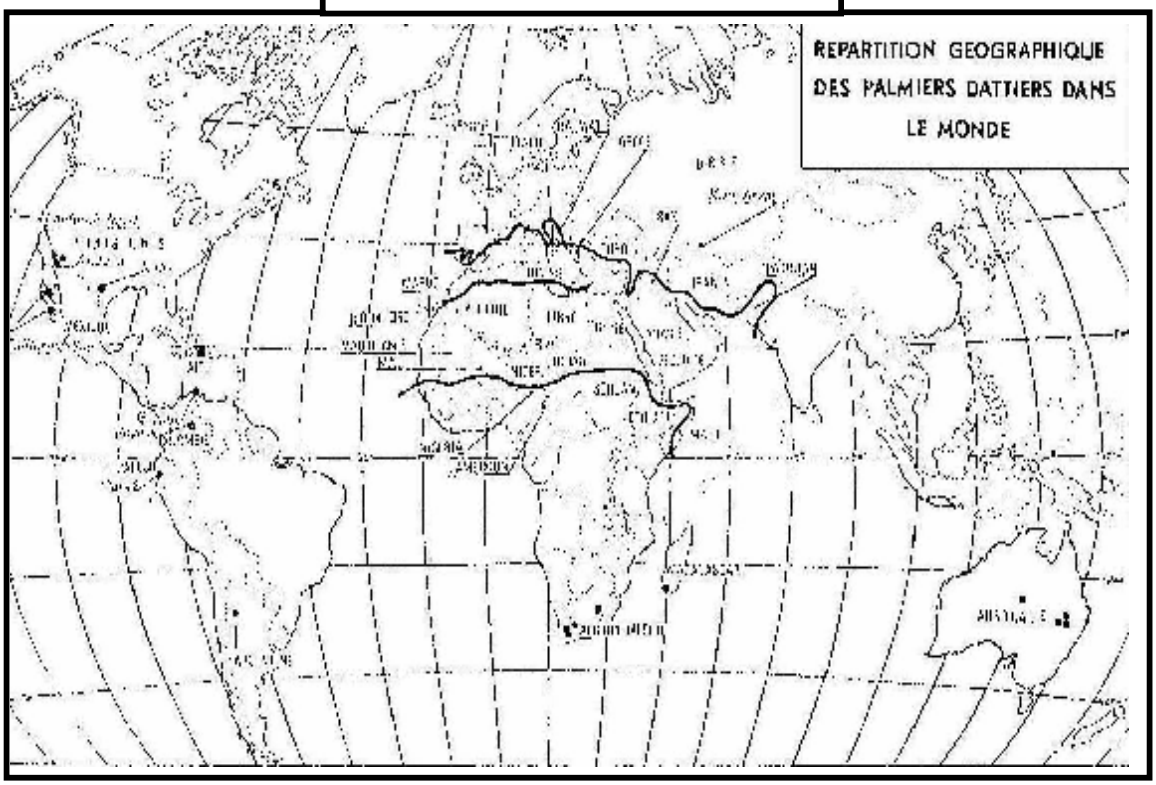


خريطة-1-: توزيع النخيل في العالم القديم

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

أما الآن فقد تأثر توزيع وانتشار النخيل المثمرة في العالم بمدى أهمية الثروة في المجال الإقتصادي للدول حيث تعرف انتشارا واسعا في شمال إفريقيا ، الشرق الأوسط والولايات المتحدة الأمريكية في حين أنها في غير هذه المساحات وجهت كزراعة خفيفة أو حفظت كنباتات للزينةوالخريطة رقم -2- توضح توزيع هذه النخلة في العالم حيث تمثل الأشرطة الموضحة باللون الأسود وكذا النقاط السوداء في الخريطة مناطق إنتشار النخيل المثمرة[1].

خريطة-2-: توزيع النخيل المثمرة في العالم



III.4. النخيل المثمرة في الجزائر:

تزرع الكثير من أنواع نخيل التمر بالجزائر (حوالي 55 تحت نوع) في مناطق مختلفة مثل: خنشة، مزاب، وادي ريغ، بسكرة، زيبان ، وادي سوف، وغيرها وأهم هذه الأنواع : الغرس، تكربوشت، بودروة، دقلة بيضاء، دقلة نور، ثوري، كسبة، زمرة ميمون، أحمر مساب، حميرة بالإضافة إلى أنواع

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

أخرى كثيرة، حيث تزرع النخيل المثمرة بكثافة 100 إلى 120 نخلة في الهكتار، وتكون هذه الكثافة محترمة في المزارع الصناعية في حين في الحدائق التقليدية تكون أكبر بكثير إذ تصل حتى إلى350 نخلة في الهكتار في حدائق مزاب و 500 نخلة في الهكتار في حدائق توات و قورارة[8].

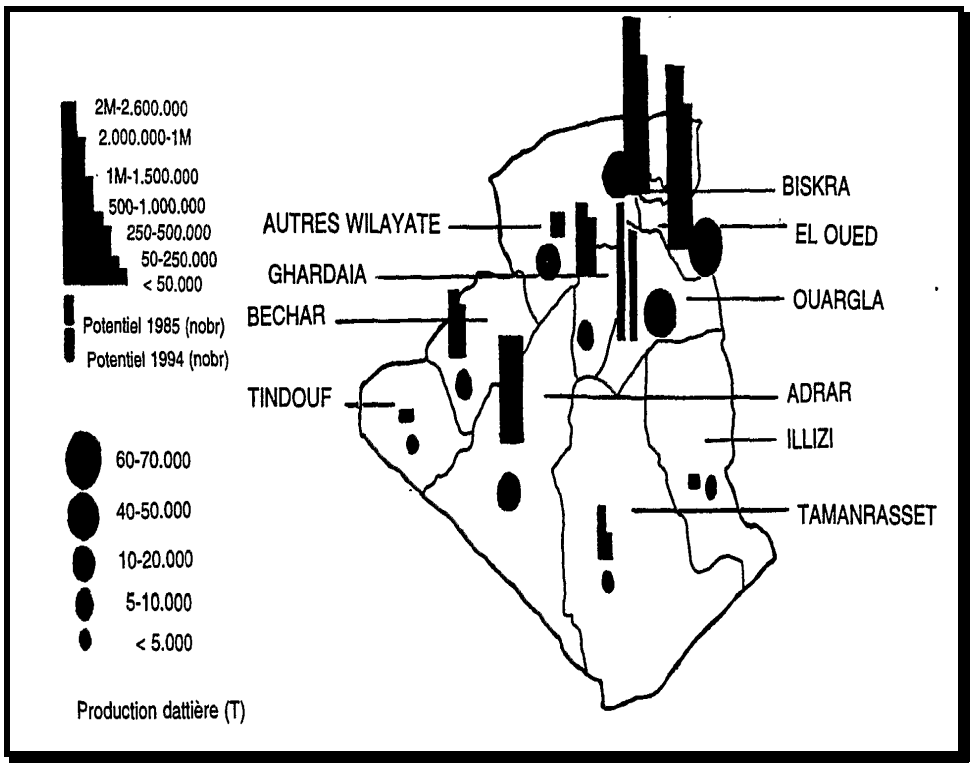
تتعدى مدة حياة النخلة المثمرة 70 سنة ، لكن الفترة القصوى للاستغلال في وسط واحي هي بمعدل 50 سنة، والحد من الاستغلال يعود في أغلب الأحيان إلى صعوبة الحفاظ على النخيل التي تكون أنسجة جذوعها متدهورة أو تكون أقطارها جد ضعيف (30 إلى 35 سم) وارتفاع مهم (أكثر من 15 م) .

يمكن مضاعفة النخيل المثمرة إما عن طريق نباتي أو جنسي، طريقة الإنتاج النباتي مؤمنة بتطور البراعم الفرعية، الموجودة في إبط السعفة (palme) المؤدية إلى فسائل تسمى، drageons عندما تنمو في الجزء القاعدي للجذع، وتسمى gourmons عندما تنمو في وسط الجذع، في العموم تتضاعف النخيل المثمرة عن طريق نباتي بفضل (les drageons) التي تنتجها بمعدل (10 فسائل × 10 سنوات) حيث يختلف هذا العدد حسب نوع وعمر النخلة، مثلا الأنواع جيهل وبوفقوس تنتج من 40 إلى 50 فسيلة في سنواتها الخمس الأولى بينما النوعية بوستامي لا تطرح إلا من 5 إلى 10 فسائل في نفس الفترة لكن لمدة أطول في حياتها.

يعود نجاح تطور drageons(أي الفسيلة) إلى نخلة، إلى عمره ووزنه عند الغرس، الأسمدة ، السقي و تقنية النقل.

واختلاف توزيع النخيل يعتمد بصفة مباشرة على الشروط الحيوية المناخية (bioclimatique) التي يتحملها كل نوع، نجد مثلا " دقلة نور" في طولقة أو بسكرة من النوعية الرفيعة في حين أن نفس النوع الذي يأتي من مزاب هو بصفة عامة جاف نوعا ما و أقل جودة[9]، والخريطة رقم -3- توضح مجال إنتشار النخيل المثمرة في الجزائر:

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com



خريطة-3-: توزيع النخيل المثمرة في الجزائر

تتم التفرقة بين الأنواع عموما حسب نشاط النخلة وشكل الثمرة (لون، حجم) والسعفات (لون ، طول السعفة وكذلك حجم وثبات الشوك على السعفة) ويمكن تعريف بعض هذه الأنواع بفضل خصائص بيوكيميائية. من بين هذه الأنواع اخترنا نوعا معروفا و هو **الغرس** .

III.5. النوع النباتي: الغرس

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

تنتشر زراعته بكثرة في المناطق الواطئة من بلاد الجزائر، الثمرة ذات شكل بيضوي منعكس مستطيل، لونها أصفر، لكن عند اكتمال نموها يتحول إلى اللون العنبري في دور الرطب، وأما التمر لونه أحمر مسمر، اللحم لين القوام قليل الألياف ذو طعم حلو جدا، تحمل الشجرة حوالي 100 إلى 150 كلغ وهي من الأصناف التي تنضج ثمارها مبكرا [10].

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

خصائص عامة:[11]

التوزيع الجغرافي	وافر في الزيبان، وادي سوف، وادي ريغ، المزاب، ورقلة و متليلي، يكون كثيرا في المنيعة ونادرا في قورارة تيديكلت و الطاسيلي
تاريخ النضج	جوان في تيديكلت، اوت-اكتوبر بالنسبة للمناطق الأخرى
تاريخ الجني	شهر جويلية في تيديكلت، سبتمبر-أكتوبر في المناطق الأخرى
استعمال التمر	طازج أو محفوظ
طريقة الحفظ	مهروس أومحشو في كيس خيش في تيديلكت
تقويم	ممتازة إلى جيدة
هضومية	ساخنة (حارة)
تشجير	مهم
قدرة الطرح	مهمة

خصائص مورفولوجية:

الثمرة	
شكل الثمرة	مستقيمة (منتصبة)
حجم	متوسط
وزن 20ثمرة	94 إلى 340 غ
لونها (بلح)	أصفر
لونها (تمر)	بني أو عنبري (ambrée) أصفر ذهبي
مظهر القشرة الخارجية	مجعد
التغير (الفساد)	معدوم
صلابة الثمرة	لينة إلى نصف لينة
قابلية التشكل (لدونة)	سهل التشكل (مرن)
النسيج	ليفي (ذو ألياف)
الذوق	معطر
شكل الكأس(calice)	بارز

البذرة	
الشكل	مستوي
الحجم	متوسط
البذرة/ثمرة	2/1 إلى 3/2
حجم 20 بذرة	14 إلى 21 غ
اللون	بني
السطح	أملس
شكل الشق (sillon)	متغير
ثقب الإنتاش	وسطي
نتوءات	معدومة
سويقة	قصيرة
غلاف	ملتصق

السعفة	
طول السعفة	370 إلى 510 سم
عرض السعفة	60 إلى 95 سم
كثافة الأوراق على 50سم	30 إلى 40
كثافة الأشواك على 50سم	14 إلى 21
طول الأشواك من الوسط	11 سم

طلعة	
الطول	180 سم
اتجاه	منتصب
اللون	أصفر برتقالي

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

IV. أهم الدراسات المنجزة عن النخيل المثمرة:

من خلال بحثنا المكتبي وجدنا بعض البحوث البيولوجية هدفها دراسة دور المركبات الفينولية للنخيل المثمرة في الدفاع الحيوي ضد بعض الأمراض كالبيوض الذي يعد أخطرها على الإطلاق في وقتنا الحالي [12] ، كما وجدنا دراسات حول فعالية بعض أنزيمات الأكسدة الفينولية في النخيل كـــ: péroxidase و polyphénoloxidase و غيرها [14،13] أو حول الفعالية ضد المؤكسدة لبعض المواد مثل : anthocyanines، caroténoides، phénoliques كالتي أجريت على ثلاث أنواع مختلفة من التمور الطازجة و المجففة من مناطق مختلفة في عمّان [15].

أما بالنسبة لدراسة المركبات الفينولية الموجودة في النخيل المثمرة فقد وجدنا بحثا تناول بالدراسة نوعا ذو جودة عالية من التمور المسماة دقـــلة نور ***Deglet noor*** (*Phoenix dactylifera*) و كانت المركبات الفلافونيدية المتحـــصل عليها من الثمرة هي الموضـــحة في الجدول -4- [16] :

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

*** الجدول-4-: الفلافونيدات الجليكوزيدية الموجودة في دقلة نور***

Peak	Compound	$[M+H^+]^+$ *(m/z)*	Major fragments *(m/z)*
1	Rhamnosyl dihexosyl quercetin sulfate	853	773($[M+H]^+$-Sul),627($[M+H]^+$-Rham- Sul), 465($[M+H]^+$-Rham-Glu-Sul), 303 ($[M+H]^+$-Rham-Glu-Glu-Sul)
2	Rhamnosyl dihexosyl methyl quercetin	787	641($[M+H]^+$-Rham),479($[M+H]^+$-Rham-Glu), 317($[M+H]^+$-Rham-Glu-Glu)
3	Apigenin di-C-hexoside	595	557,559,541,523,457,427,355,325
4	Rhamnosyl dihexosyl luteolin	757	611($[M+H]^+$-Rham),449($[M+H]^+$-Rham-Glu),287($[M+H]^+$-Rham-Glu-Glu)
5	Dihexosyl luteolin sulfate	691	611($[M+H]^+$- Sul),529($[M+H]^+$- Glu), 287 ($[M+H]^+$ Glu-Glu- Sul)
6	Rhamnosyl dihexosyl methyl luteolin	771	625($[M+H]^+$-Rham),608($[M+H]^+$- Glu), 301($[M+H]^+$-Rham-Glu-Glu)
7	Rhamnosyl hexosyl luteolin	595	449($[M+H]^+$-Rham), 287($[M+H]^+$-Rham- Glu)
8	Rhamnosyl hexosyl quercetin	611	465($[M+H]^+$-Rham), 303($[M+H]^+$-Rham- Glu)
9	Rhamnosyl hexosyl luteolin	595	449($[M+H]^+$-Rham), 287($[M+H]^+$-Rham- Glu)
10	Dihexosyl quercetin	627	303($[M+H]^+$-Glu-Glu)
11	Rhamnosyl hexosyl methyl quercetin	625	479($[M+H]^+$-Rham), 317($[M+H]^+$-Rham- Glu)
12	Rhamnosyl hexosyl methyl luteolin	609	463($[M+H]^+$-Rham), 301($[M+H]^+$-Rham- Glu)
13	Hexosyl luteolin sulfate	529	449($[M+H]^+$- Sul),287($[M+H]^+$ Glu- Sul)
14	Hexosyl methyl luteolin sulfate	543	463($[M+H]^+$- Sul), 301($[M+H]^+$ Glu- Sul)

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

المـــراجع

[1] Munier, P., le palmier dattier, 24eme Ed., dans la collection de « Technique et Production tropicale » **1973**, Maisonneuve et Larose Paris.

[2] Munier,P., sur l'origine de la connaissance de la pratique de la pollinisation artificielle du palmier dattier, Fruits, vol. 13, № 11,**1958** . In « Le palmier dattier » p.24-32

[3] M, Al-katib,Y., "Taxonomy of seed plants",**1988**, P. : 231-233, la direction de la maison des livres d'imprimerie et de diffusion – Université El Mossal-Bagdad. (Ed. en arabe)

[4] Guglielmo, A.,Pavone, P., Salmeri, C. « Les palmiers » webmaster , Département de Botanique. http://www.dipbot.unict.it/Les%20Palmiers/index.html.

[5] Chevalier, Aug., « Recherches sur les phoenix africain R.B.A. », mai – juin **1952** in palmier dattier P. : 20.

[6] Atef, M. I., Mohammed, N.H., 2eme Ed. « livre de palmier des dattes : Culture, protection et production dans le monde arabe »,**1998**. Construction des connaisances : Jalel Hazi et leur associés –Alexandrie- Egypte. P.: 55-79 (Ed. en arabe)

[7] Abd Ellatif, W., « Les palmier », **1973**. Concessionnaire d'imprimé et de diffusion – bibliothèque d'anglo-égyptienne – Caire P. 50.

[8] Ben Khalifa, A., Calcul d'un indice de diversité du palmier dattier dans les oasis algériennes,**1993**, Colloque international de Phytogéographie tropicale. Paris.

[9] Belguedj, M., Caractéristiques des cultivars de dattiers du sud-est du Sahara algérien **1996**. Vol1 I.T.D.A.S., 68p dans étude des ressources génétiques du palmier dattier (Fait par Aissa tirichine, Décembre 1997).

[10] Atef, M. I., Mohammed, N.H. 2eme Ed., livre de palmier des datte : Culture, protection et production dans le monde arabe, construction des

المنارة للاستشارات

www.manaraa.com

Connaissances **1998**, Jalel Hazi et leurs associés –Alexandrie- Egypte. P. : 431- 433 (Ed. en arabe).

[11] Brac de la Perrière, R. A., Ben Khalifa, A., Hannachi, S., Khitri, D. « Inventaire variétal de la palmeraie algérienne », **1998**, Sélection et Impression, Anep Rouïba (Algérie) .44-45.

[12] Ziouti, A., El Modafar, C., Boustani, E. **1998** « Rôle des composés phénoliques du palmier dattier *(Phoenix dactylifera* 1.) dans sa défense contre le bayoud *(Fusarium oxysporum* f.sp. *albedinis)* » 2nd International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry (ECSOC-2), http://www.mdpi.org/ecsoc/

[13] Kaddoury, A., Amssa, M. « Endogenous phenolic contents, peroxidase and polyphenoloxidase activities in date palm (*Phoenix dactylifera* L.)Offshoots related to rooting ability » **2003** Acta physiol. Plant . *Vol :* 25, n°4, p. 417-421.

[14] Qaddoury, A., Amssa, M. « Effect of exogenous indole butyric acid on root formation and peroxidase and indole-3-acetic acid oxidase activities and phenolic contents in date Palm offshoots »**2004,** Botanical Bulletin of Academia Sinica, *Vol:* 45, n° 2, p. 127-131.

[15] Al-Farsi, M., Alasalvar, C., Morris, A., Baron, M., Shahidi, F. « Comparison of antioxidant activity, anthocyanins, carotenoids, and phenolics of three native fresh and sun-dried date (*Phoenix dactylifera L.*) varieties grown in Oman » **2005** , J. agric. food chem. . *Vol:* 53, n°19, p. 7592-7599.

[16] Hong, Y.J., Tomas-Barberan, F.A., Kader, A.A., Mitchell, A.E. « The flavonoid glycosides and procyanidin composition of Deglet Noor dates (*Phoenix dactylifera*) »**2006**, J. Agric. Food Chem . *Vol:* 54, p. 2405-2411.

www.manaraa.com

الفصل الثاني
الفلافونيدات

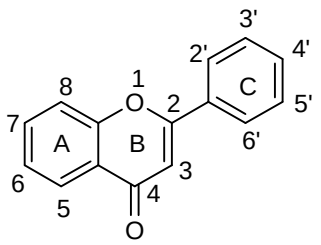
المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

I. تعريف:

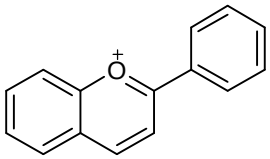
أكثر ما اهتم به الباحثون مند الأزل و حتى اليوم ما تجود به الطبيعة من خيرات و منتجات نباتية و ذلك للأهمية البالغة للمركبات الطبيعية المحتوات بداخلها فقد كان تركيزهم أكثر على المركبات التي تتصف بالخاصية الفينولية متعددة الهياكل البنائية و من أهمها منتجات ثانوية أيضية تعرف بالفلافونيدات و دليل ذلك أنه تمّ استخراج أكثر من 8000 فلافونيد طبيعيا من النبات [1].

مصطلح فلافونيد في اللغة الأجنبية مشتق من الكلمة اللاتينية flavus و تعني أصفر و هي عبارة عن صباغات نباتية صفراء موزعة في جميع أجزاء النبات كثيرة التواجد في الجزء الهوائي منه ، مسؤولة عن ألوان الأزهار، الفواكه و أحيانا الأوراق[2]، توجد في الفجوات على مستوى الخلية بشكل إتيروزيدات منحلة في الماء و هذا لارتباط الجزء السّكري بها و هي تتمركز في أدمة الأوراق أو قد تتوزع ما بين الأدمة و الطبقة الوسطي. أما في حالة الأزهار فهي تتمركز في خلايا البشرة [3]، أما الفلافونيدات التي تنحل في المذيبات غير القطبية (مثل الفلافونيدات عديدة الميثوكسيل) فتتمركز في سيتوبلازم الخلية [4].

وقد اكتشفت الفلافونيدات من طرف عالم الكيمياء الحيويةAlbert Szent-Gyorgiy و الذي صنفها على أساس أنها فيتامين«أ» و أدرك أنها تزيد و تعزز من دور الفيتامين [5]. أما كلمة فلافونيد فقد أدخلت عام 1952 م من طرف GeissmanوHinreiner ، إشارة إلى جميع الصباغات التي تملك الهيكل C_6-C_3-C_6 (1) إضافة إلى الانثوسيانات (2) [6]، التي هي وثيقة الصّلة من النّاحية الكيميائية بالفلافونيدات [7] .



(1)



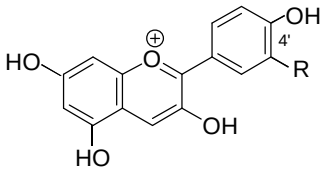
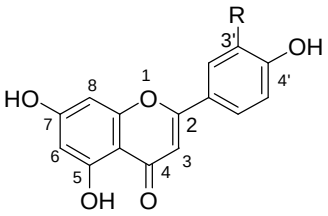
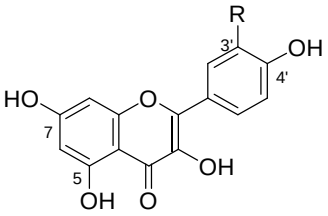
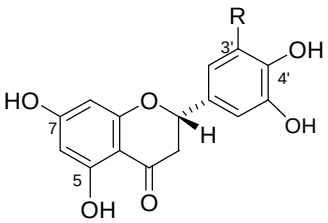
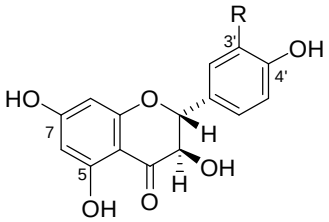
(2)

www.manaraa.com

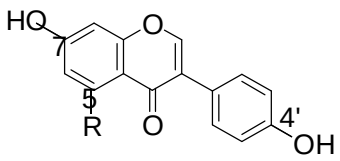
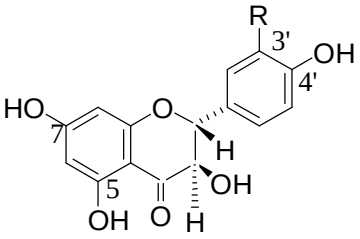
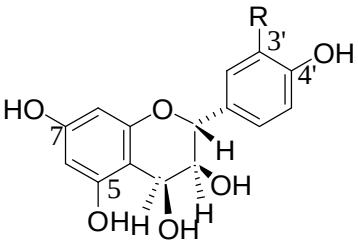
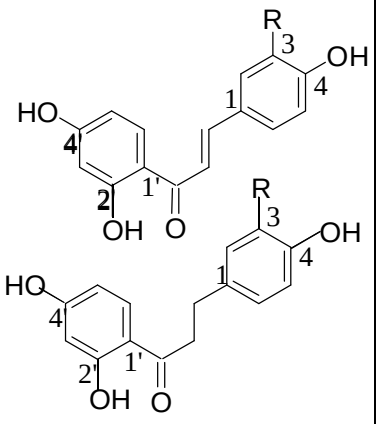
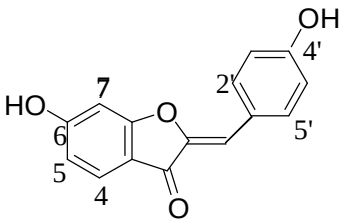
II. الأقسام المختلفة للفلافونويدات:

يمكن تقسيم الفلافونويدات إلى 12 قسما حسب درجة تأكسد النواة البيرانية (الحلقة C) [8] و يوضح الجدول التالي مختلف هذه الأقسام و ألوانها مع بعض الأمثلة.

الجدول-5- بعض الفلافونويدات المعروفة مع ألوانها تحت أشعة VU

Classe	Sous classe	Coloration	Structure	Exemple
2-phenyl-benzopy-rilliums.	Anthocyanes	Rouge,violet ou bleu		pelargonidine Cyanidine (R = OH)
2-phenyl-chromones	Flavones	Violet		Apigénine (R = H) Lutéoline (R = OH)
	Flavonols	Jaune		Kaempférol (R = H) Quercétine (R = OH)
	Flavanones	Jaune		Naringénine (R = H) Eriodictyol (R = OH)
	2,3 dihydro-flavonols ou flavanonols	Jaune		Dihydrokaempférol (R = H) Dihydroquercétine (R = OH)

www.manaraa.com

	Isoflavones			Diadzeine (R = H) Genisteine (R = OH)
2-phenyl-chromanes	Flavanes Flavan-3-ol			Afzéléchol (R = H) Catéchol (R = OH)
	Flavan-3,4-diols			Leucopélargonidol (R = H) Leucocyanidol (R =OH)
Chalcones Dihydro-chalcones		Jaune		Isoliquiritigénine (R = H) Buteine (R = OH) Dihydro-isoliquiritigénine (R = H) Dihydrobuteine (R = OH)
2-benzylidéne coumaranones	Aurones	Jaune		Hispidol

III. خصائص الفلافونويدات:

الفلافونويدات هي أكثر المركبات الفينولية انتشارا في المملكة النباتية،و قد حظيت بدراسات كثيرة لمعرفة السبب الذي يجعل النبات ينتج مثل هده المركبات. كما هو الحال بالنسبة للمركبات الهيدروكسيلية، و تتصف الفلافونويدات حتما بخواص المركبات الفينولية حيث:

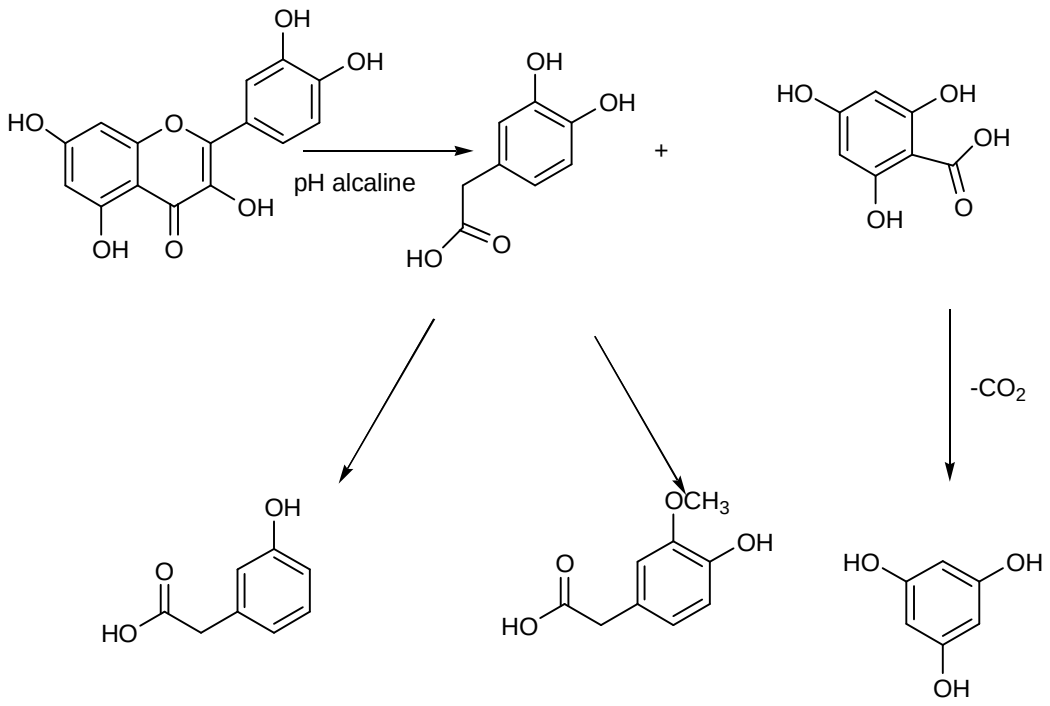
المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

- تعتبر مركبات ذات صفة حمضية ضعيفة ذوابة في القواعد القوية مثل (هيدروكسيل الصوديوم).

- المركبات التي تحمل عدد أكبر من مجموعات الهيدروكسيل الحرة أو التي تحتوي على جزيئة سكر تتميز بالصفة القطبية ، و عليه فهي ذوابة في المذيبات القطبية مثل: الماء ، الميثانول، الإيثانول.

- المركبات الأقل قطبية مثل الايزوفلافونات و كذلك الفلافونات التي تحمل عددا اكبر من مجموعات الميثوكسيل تذوب في الكلوروفورم أو الإيثر و الأسيتون. [9]

- معظم الفلافونيدات يتم هدمها في ظروف قاعدية قوية و هذا بتكسير الحلقة المتباينة C ، من اجل هذا ثبت بأنها ليست سامة بالنسبة للإنسان و الثدييات أين يتم تهديمها في ظروف قاعدية على مستوى الأمعاء.فيما يتم تهديم الكرستين مثلا وفقا للمخطط التالي [10]:



***المخطط-1-: تفاعل هدم مركب الكرستين ***

www.manaraa.com

III. الدور البيولوجي :

لقد تم دراسة الخواص البيولوجية للفلافونيدات بشكل واسع حيث أثبتت تجارب عديـــدة و مكثفـــة أن بعض الفلافونويدات عديدة الميثوكسيل لها فعالية ضد الخلايا السرطانية [11] و هذا من خلال:

1- تقوية الجهاز المناعي وذلك بمساعدته على مقاومة و تدمير الخلايا السرطانية.

2- اقتناص الجذور الحرة المؤكسجة ، فهي ذات خاصية مضادة للأكسدة [11،12،13].

و إن البعض منها لها تأثيرات مضادة للالتهاب [14 ،15]،مضـــادة للحساســية [11 ،12]، مضـــادة للتشنج [8-11]، مضادة للتشحم الكبدي [11،16]، مضادة للبكتيريا[11 ،17]، مضـــادة للفيروســـات [18،19]، مضادة للمكروبات [20]، و تستعمل أيضا كمسكنات و مدرات للبول و مخفضـــات لنســبة الكولسترول [21].

و قد لوحظ أن هناك علاقة بين التركيبة الكيميائية للفلافونويدات و تأثيراته العلاجية. حيـــث توصـــلت الأبحاث إلى أن الزيادة في عدد مجاميع الهيدروكسيل على الحلقتين ينتج عنه زيادة في النشاط المضاد للورم ،كما تعتبر الرابطة المضاعفة بين $C_2 - C_3$ المسؤولة عن هذا النشاط [8] فـــي حـــين بينـــت دراسات أخرى أن مجموعة ميثوكسي3، الوظيفة الكربونيليـــة و الرابطـــة الثنائيـــة بـــين$C_2 - C_3$ أساسية في ملاحظة التأثيرات المضادة للفيروسات[22،23].

و الجدول الموالي يظهر الفعالية البيولوجية لبعض المركبات الفينولية[24-27].

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

الجدول-6-: الفعالية البيولوجية لبعض المركبات الفينولية.

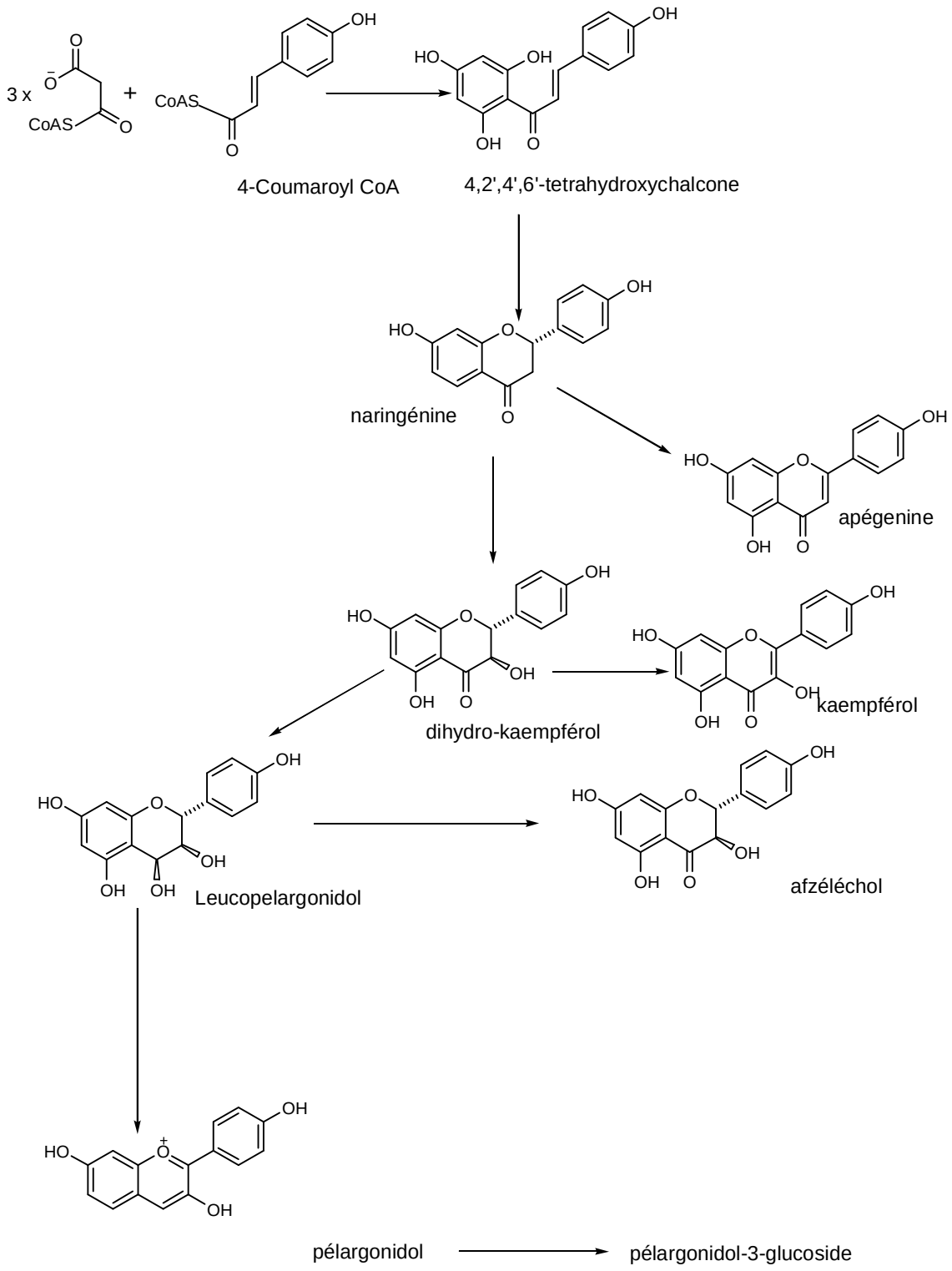
Polyphénolsعديدة الفينولات	Activitesالفعاليات
Acides phénolques Cinnamiques et benzoiques	Anti-bactériennes Anti-fongiques Anti-oxydantes
Coumarines	Protectives vasculaires Anti-oedémateuses
Flavonoides	Anti-tumorales Anti-cancérigènes Anti-inflammatoires Anti-oxydantes Hypotenseurs et diurétiques
Anthocyanes	Protectives Capillaroveineux
Proanthocyanidine.	Effets stabilisants sur le collagène Anti-oxydants Anti-tumorales Anti-fongiques Anti-inflammatoires
Tannins galliques Et catéchiques	Anti-oxydantes

IV. الاصطناع الحيوي للفلافونيدات :

من خلال دراسات و تحاليل أجريت على استبدال أنوية الفلافونيدات، اقترح روبنسن عام 1921 بـــأن هذه المركبات بيوجينيا مشتقة من الجملتين C_3-C_6 (النواةB و 3 ذرات الكربون) و وحدةC_6 (النواةA)[28] و تم تطويرها من طرف Birch Bonovan بـــإعلانهم فـــي 1953 أن اصـــطناع الفلافونويدات يأتي من ثلاث وحدات أسترات و وحدة من حمض السينامك المخطط-2-.

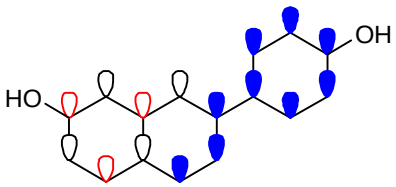
و المخطط الموالي يوضح هيكل الفلافون مع تحديد مصدر كل كربون.

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com



-2- المخطط

www.manaraa.com



فنيل بروبان

مجموعة كربوكسيل الأسيتات

مجموعة ميثيل الأسيتات

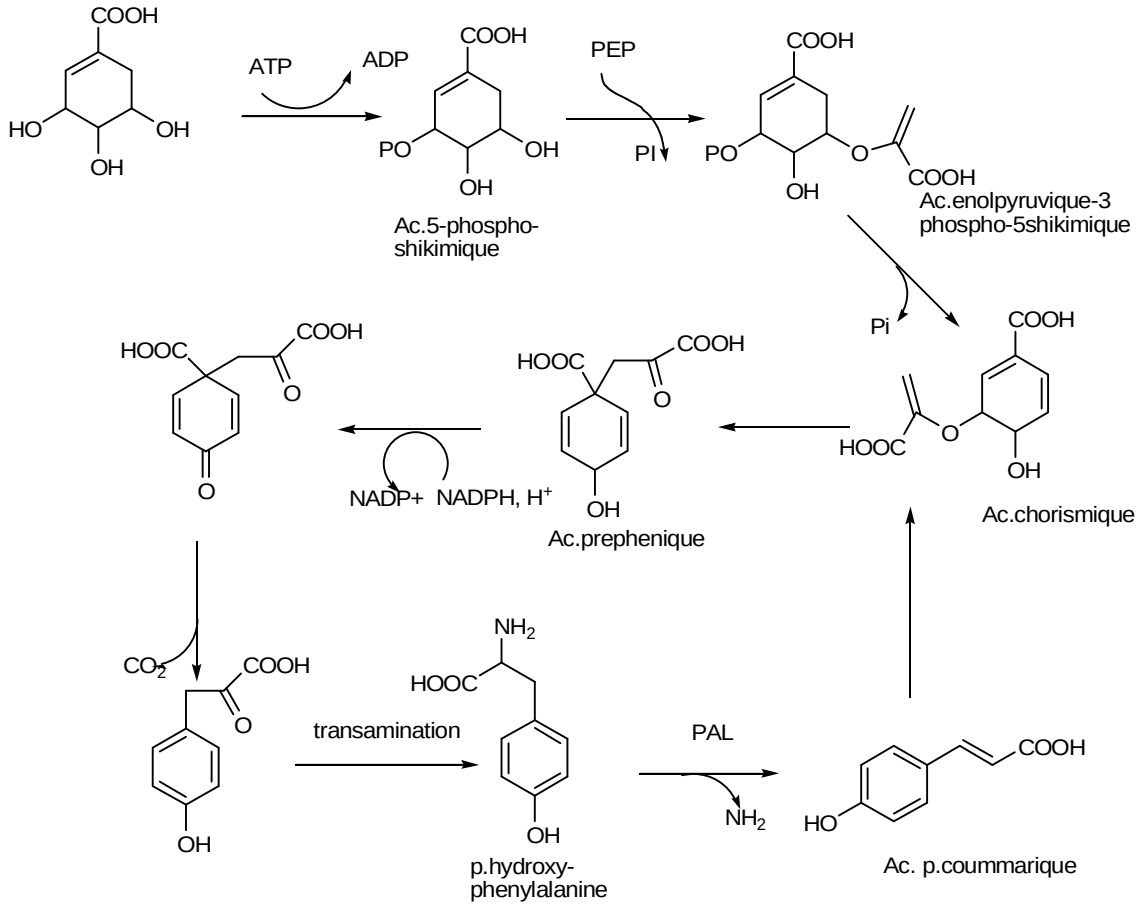
و قد تم إثبات هده النظرية تجريبيا عام 1957 من طرف Neish, Wathin, Undehill .

كما أثبت العالم - [29] Davis سنة 1955 دور حمض الشيكميك في تكوين الحلقة البنزينية

و السلسلة الكربونية الثلاثية و ذلك بدءا بالجلوكوز المخطط-3-.

و هكذا فان طرق حمض الشيكميك تمثل النمط الأساسي لتراكم الفينولات في النباتات. و أن الحلقة B الجانبية للفلافونويدات تتشكل بهذا المسلك.

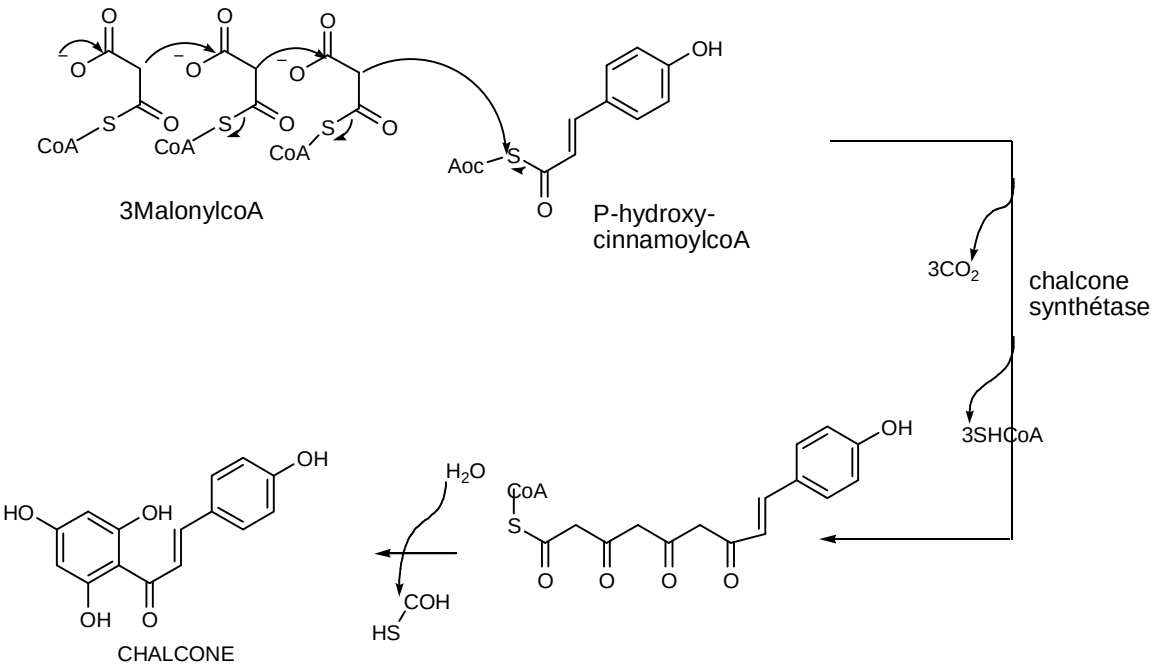
www.manaraa.com



المخطط -3-

و عليه فانه يحدث تكثيف لثلاث جزيئات من مالونيل مرافق الأنزيم A المتأتية من تثبيت مجموعة الكربونيل على اسيتيل CoA على P-coumarique على النحو التالي:

www.manaraa.com

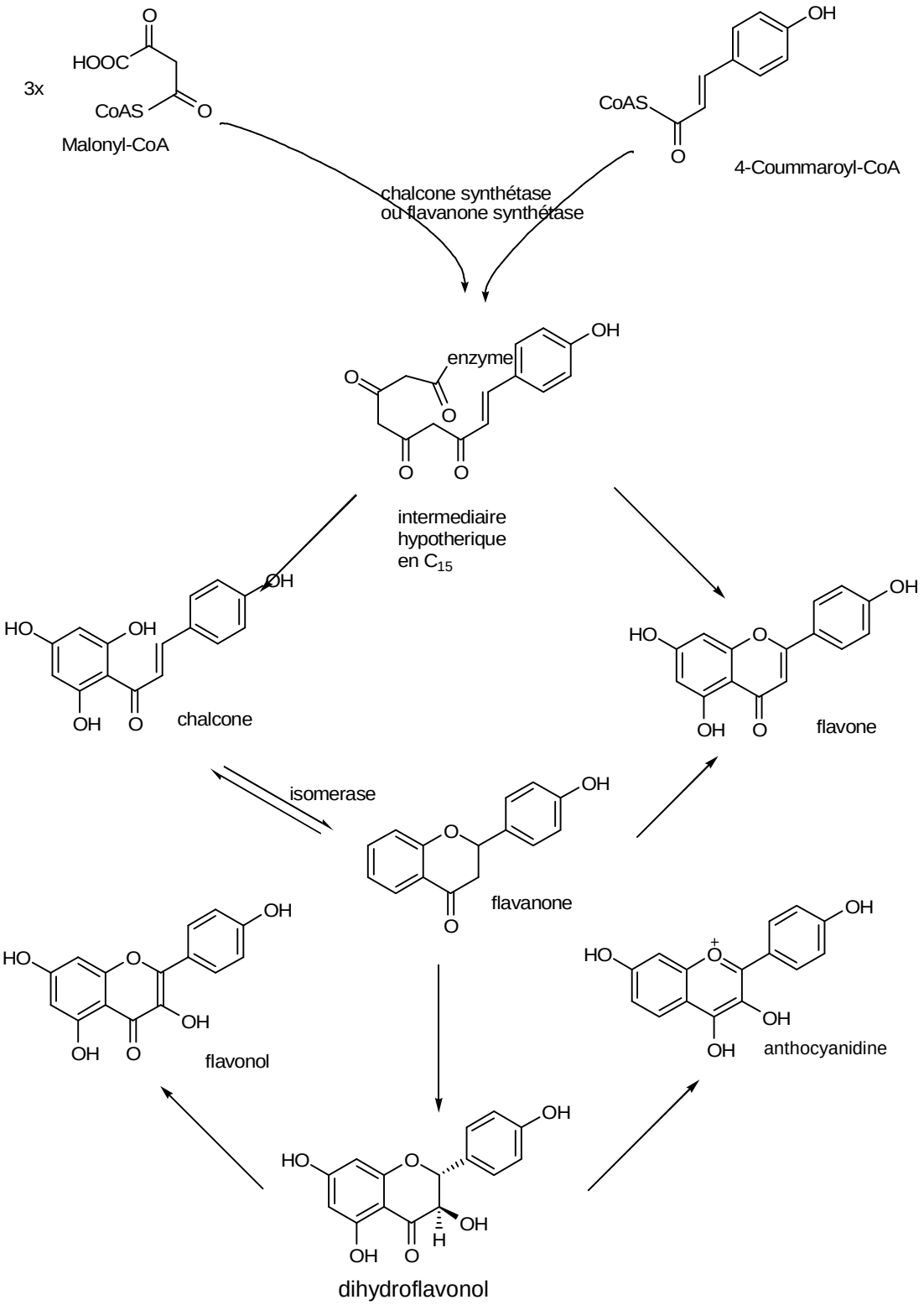


تابع للمخطط -3-

حيث يعتبر الشالكون النواة الرئيسية التي تنحدر منها مختلف هياكل الفلافونويدات .

و المخطط -4- يوضح بعض الهياكل الفلافونويدية التي تنحدر من الشالكون:

www.manaraa.com



-4- المخطط

www.manaraa.com

V. الدراسة الكيميائية للفلافونيدات:

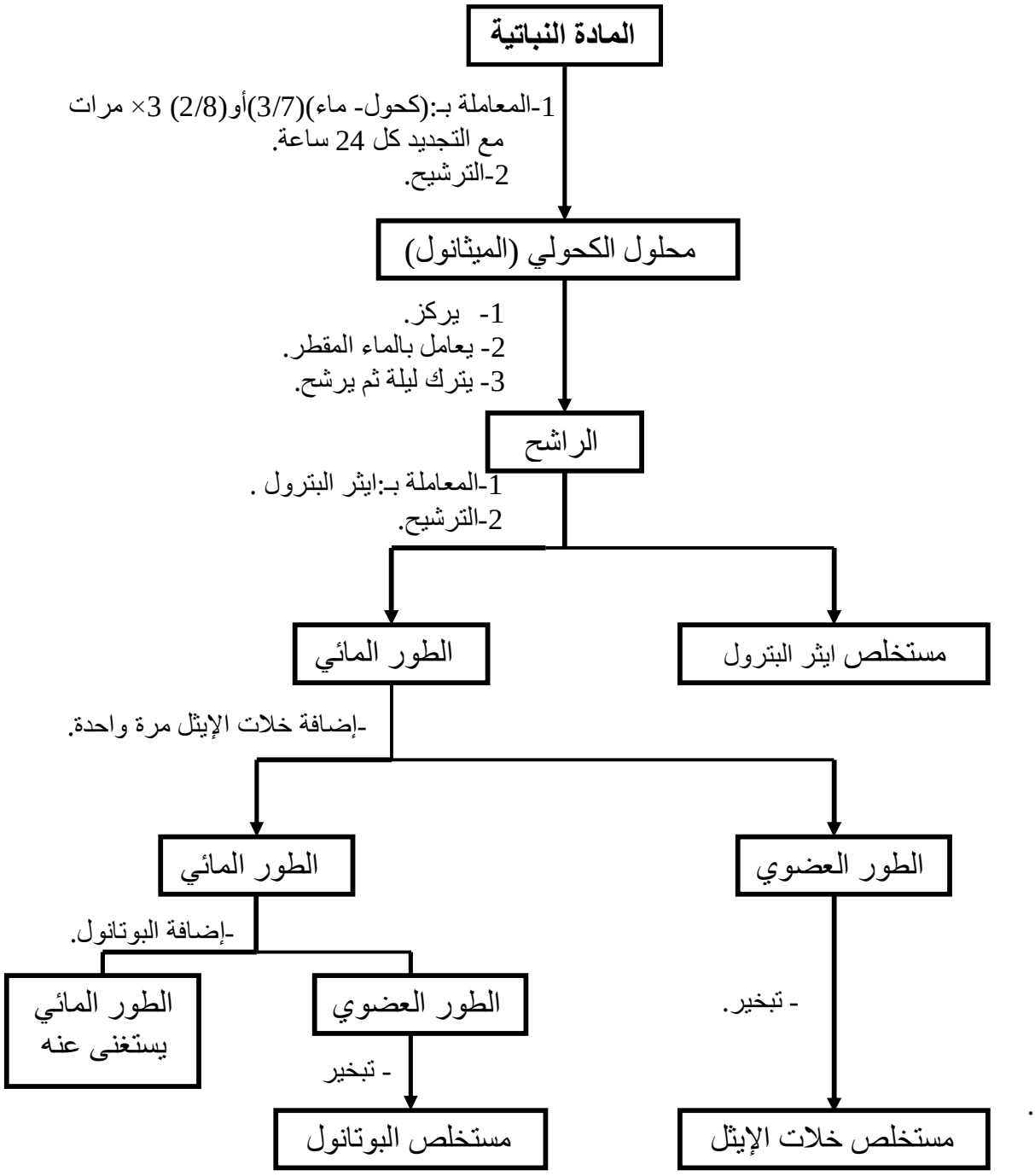
يتم الاصطناع الحيوي للفلانويدات في الجزء الهوائي للنبتة لارتباطه بالعامل الضوئي لذا فـــإن عمليـــة استخلاص الفلافونويدات تتم عموما على هذه الأجزاء.

1) الاستخلاص:

تستخدم تقنية الاستخلاص بالمذيبات في الكيمياء العضوية لفصل المواد من مخاليطها لكن قبل الشروع في عملية الاستخلاص يستحسن الاشتغال على النبات مجففا وذلك تفاديا للتفاعلات الإنزيمية التـــي قـــد تحدث تغيرات على المركبات المستخلصة،بالنسبة للمركبات الفنولية يســـتحب الاســـتخلاص بمحاليـــل كحولية: المثانول، الإيثانول، اضافة الى الماء بنسب مختلفة حسب حالة النبات [8 ،30،31].

بعد التركيز و التخلص من أكبر كمية ممكنة من الكحول المستعمل، تعامل الرشاحة المائية بإيثر البترول عن طريق استخلاص سائل – سائل، حيث يتم التخلص من المركبات الطبيعية ذات القطبية الضعيفة مثل: الدهون، التربينات و الكلوروفيل بعدها يتم استخلاص انتقائي لمختلف المركبات: كالفلافونيدات مختلفة التراكيب و القطبية، أكثر المذيبات استعمالا: خلات الإيثيل و البوتانول حيث يساعد الأول على استخلاص الاجليكونات عديدة الهيدروكسيل و كذلك أحادية السّكر بينما يستخلص المذيـــب الثاني الفلافونيدات عديـــدة السّكر و الايثروزيدات من نوع C- glycoside، و يشير المخطط - 5- إلى مختلف مراحل عملية الإستخلاص.

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com



***المخطط -5- طريقة استخلاص الفلافونيدات من النبات ***

www.manaraa.com

2) الكشف عن الفلافونيدات:

هناك مجموعة من التفاعلات تسمح بالكشف عن الفلافونيدات- الاجليكونات، الايثروزيدات- في المستخلصات الخامة و يعتبر التحليل بكروماتوغرافيا الورق و بمطيافية الأشعة فوق البنفسجية هو الدراسة الأولية المألوفة و المهيمنة على هذا النوع من المستخلصات.

معظم الفلافونيدات لا يكون مرئيا مباشرة على كروماتوغرام الورق باستثناء الأرون،الشالكون، الأنتوسيانين.لذا تتم دراسة الكروماتوغرامات إما بالفحص باستخدام الأشعة فوق البنفسجية(عند 365 ن.م) قبل و بعدالرش بكلوريد الالومنيوم$AlCl_3$، قبل و بعد الرش بأبخرة محلول مركز من النشاذرNH_3 حيث يعطي نوع و تغير التوهج، معلومات أولية هامة و مفيدة عن طبيعة الفلافونويد الموجود و يوضح الجدول -7- العلاقة بين لون المركب و بنيته الكيميائية تحت الأشعة فوق البنفسجية من غير استعمال أبخرة النشادر و مع استعمالها[5،32] .

الجدول-7-:علاقة لون المركب و بنيته الكيميائية تحت الأشعة فوق البنفسجية مع و دون النشادر.

لون البقعة تحت الاشعة فوق البنفسجية		التراكيب الفلافونيدية المحتملة
دون نشاذر	مع وجود النشاذر	
بنفسجي - أسود	أصفر أو اصفر مخضر	5-OH flavones, 5-OH flavonols(3OR , 4'-OH)
بنفسجي - أسود	تغير طفيف أو عدم تغير في اللون	Flavones, flavonols (3-OR, 5-OH, 4'-OH) Flavones(6-OH, 8-OH)
أزرق	أصفر مخضر أصفر مزرق	Flavones (5-OR), flavonols (3-OR, 5-OR)
أصفر فاقع أو أصفر باهت	تغير طفيف أو عدم تغير في اللون	Flavonols (3-OH, 5-OH),

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

3) الفصل و التنقية:

تعتبر الكروماتوغرافيا بمختلف أنواعها التقنية الأساسية الأكفأ لفصل و تنقية المركبات العضوية عموما، فكروماتوغرافيا العمود تعد الطريقة الأنجع لفصل الكميات الكبيرة و الأكثر تعقيدا، إذ تعتمد هذه الطريقة على الأطوار الثابتة: السيليكاجال و السليللوز و متعدد الاميد الذي يعتبر الافضل لكونه يُمكن من فصل جميع الفلافونيديات خاصة الجليكوزدية منها و ذلك لاحتوائه على الوظيفة الاميدية السامحة بتشكيل روابط هيدروجينية قوية مع المجاميع الهيدروكسيلية [33].

و يعتبر ورق Whatman I، وIII الأفضل في كروماتوغرافيا الورق التحليلية و التحضيرية على التوالي، و من أشهر المذيبات المستخدمة في هذه التنقية نجد:

S_1: ماء/ حمض الخل/ بوتانول (BAW) (5/1/4) الطبقة العضوية.

S_2: حمض الخل بتراكيز مختلفة $CH_3\ COOH$.

بالإضافة إلى هذه التقنية يستعان أيضا بكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة ذات دعامة متعددة الأميد DC 6.6 و DC 11 و من اشهر جمل المذيبات المستخدمة في هذه التقنية نجد:

S_1 : 4/3/3 (اثيل مثيل ستون- مثانول- طولوين).

S_2 : 13/3/3/1 (اسيتيل استون- اثيل مثيل ستون- إيثانول- ماء).

S_3 :18/1/1 (ماء-حمض الخل- مثانول).

S_4 :60/20/25/2 (حمض الخل-بوتانول-ايثانول-ماء).

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

و يتم تنقية المركبات المفصولة بالاستعانة بعمود صغير من متعدد الاميد باستعمال طوليين كمذيب و اغنائه بالقليل من المثانول ثم عمود من Sephadex LH20 باستخدام الميثانول كمذيب.

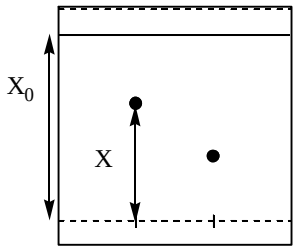
3) التعيين البنيوي للفلافونيدات:

1.4. السلوك الكروماتوغرافي:

من خلال السلوك الكروماتوغرافي للفلافونيدات نحصل على معلومات تفيدنا في معرفة بنى هذه المركبات،و هذا السلوك يتمثل في: اللون الإستشعاعي و ثابت الاحتباس.

1.1.4 ثابت الاحتباس:

يمكن تحديد قيمة ثابت الاحتباس كما يلي:



$$\frac{X}{X_0} = \frac{\text{المسافة المقطوعة من طرف المركب من نقطة البداية}}{\text{المسافة المقطوعة من طرف المملص من نفس النقطة}} = R_f$$

من خلال قيمة معامل الاحتباس في مختلف المذيبات نخلص ما إذا كان المركب أجليكونا أو ايتروزيدا و كـذا ما إذا كان عديد الميثوكسيل بالنسبة للأول أو أحادي أو ثنائي السكر بالنسبة للثاني ، و تزداد أهمية هذا المعامل عند استعمال شواهد معروفة[34] .

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

الجدول -8- :علاقة R_f ببنية الفلافونيد.

بنية الفلافونويد	R_f
زيادة في مجاميع الهيدروكسيل	زيادة في قيمة ثابت الانحباس في المذيبات المائية
مثيلة مجاميع الهدروكسيل.	نقصان في قيمة ثابت الانحباس في المذيبات المائية.
مثيلة الهدروكسيل في الموقع .5	نقصان في قيمة ثابت الانحباس في المذيبات الكحولية.
تثبيت جليكوزيد	زيادة في قيمة ثابت الانحباس في المذيبات المائية

2.1.4. اللون الإستضاءي:

تتميز الفلافونيدات بأنها تعطي ألوانا معينة تحت الأشعة فوق البنفسجية تساعدنا على التعرف على بنية الفلافونيد، فمثلا ظهور اللون الأصفرأو الأصفر الباهت يدل على أن المركب عبارة عن فلافونول به هيدروكسيل حر في الموقع 3 أو هيدروكسيل حر في 5.

2.4. التقنيات الطيفية:

تعطي هذه التقنيات معلومات جدّ هامة ، تُضاف إلى تلك التي تحصلنا عليها من السلوك الكروماتوغرافي لنحدد بها بنية الفلافونيد المستخرج. و تتمثل هذه التقنيات في :

1- مطيافية الأشعة فوق البنفسجية .

3-مطيافية الرنين النووي المغناطيسي.

2-مطيافية الكتلة.

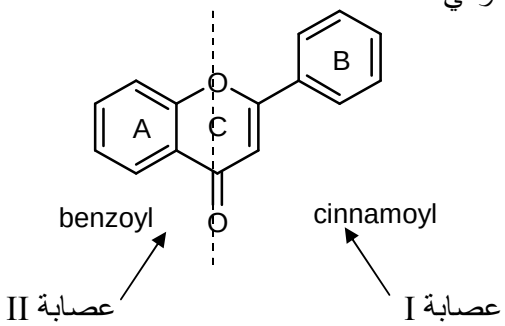
1.2.4 مطيافية الأشعة فوق البنفسجية :

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

بالرغم من التطورات المعتبرة التي قطعتها تقنيات مطيافية الكتلة SM(FAB,IE) أو مطيافية الرنين المغناطيسي النووي (^{1}H , ^{13}**C**) RMN إلا أن مطيافية الأشعة فوق البنفسجية تبقى من أهم الوسائل المستعملة للتعرف على البني الكيميائية للفلافونيدات، نظرا للمعلومات الوافية التي تقدمها و لكونها لا تتطلب كمية كبيرة من المركب وكذا لسرعة انجازها.كما أن للتغيرات التي تحدثها إضافة العديد من الكواشف أهمية بالغة في تعيين البنى .

طيف الامتصاص في الوسط الميثانولي:

يعطي طيف الفلافونويدات المحتوية على مجموعة كربونيل فيC_4 (فلافون، فلافونول) عصابتين I و II [35] تبعا للشكل الموالي:



العصابةI:

ذات قيمة امتصاص عظمى في حدود (305-385ن.م) و هي راجعة إلى امتصاص الصورة cinnamoyl الناجمة عن ترافق مجموعة الكربونيل C_4 مع الرابطة الثنائية و الحلقة B. إذ تسمح بتمييز الفلافونول عن الفلافون و تعطي معلومات عن التغيرات البنيوية للحلقتين B و C [35].

العصابة II:

ذات قيمة امتصاص عظمى في حدود (250-280 ن.م) و هي راجعة إلى امتصاص الصورة Benzoyl الناجمة عن ترافق مجموعة الكربونيل مع الحلقة العطرية A.

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

إن تحديد شدة العصابتين (I و II) للطيف المنجز في المثانول يكشفان لنا عن طبيعة الهيكل الفلافونيدي و كيفية استبداله و هذا حسب الجدول -9- و قد سمحت المقارنات التي أجريت بين أطياف الفلافونيدات المختلفة بالاستنتاجات التالية:

-الزيادة في عدد مجموعات الهيدروكسيل الحرة لمجموعة سيناميل يصاحبه عموما انزياح في اتجاه طول موجات اكبر" انزياح باتوكرومي" فعلى سبيل المثال طول موجة .

λ=359 nm (3, 5,7tri hydroxy flavone) galangine

بينما λ=367 nm هي (3,5,7,4'-tetra hydroxy flavone) kaempferol

Quercétine (3, 5, 7,3',4'- Penta hydroxy flavone) تكون عند λ_3= 370 nm

وجود مجموعة مثيل أو سكر في المواقع '4،3،5،7الهيدروكسيلية يصاحبه " انزياح هيبسوكرومي" (في اتجاه موجات اقل) [36].

الجدول -9- أهم الانزياحات الملاحظة للعصابتين I و II في الوسط المثانولي[33]

نوع الفلافونيد	العصابة I (ن.م)	العصابة II (ن.م)
فلافون	310 - 350	250 - 280
فلافونول مستبدل في 3	330 - 360	250 - 280
فلافونول 3 هيدروكسي حر	350 - 385	250 - 280
ايزوفلافون	نتوء310 - 330	245 - 275
إيزوفلافون (5-dioxy-6,7 dioxygéné)	نتوء300 - 330	275 - 295
شالكون	340 - 390	230 - 270 شدة منخفضة
اورون	340 - 380	230 - 270 شدة منخفضة
انثوسياندين و انثوسيانين	360 - 465	270 - 280

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

v إضافة كواشف أخرى:

إن إضافة كواشف معينة الى المحلول المثانولي مثل : NaOH,NaOMe, H_3BO_3,$AlCl_3$,HCl,... تمكننا من التعمق أكثر في الدراسة البنيوية فتــوضح لنا بعــض الدلالات حول الهيكل الفلافونيــدي، و الجدول -10- يوضح لنا مختلف تأثيرات الكواشف على طيف الأشعة فوق البنفسجية في الميثانول و تعليلاتها:

الجدول -10-: تأثير الكواشف على طيف الميثانول و تعليل مختلف التغيرات.

الكاشف	الإزاحة(ن.م) العصابة I(ن.م)	العصابة II(ن.م)	التعليل
MeOH	350-310 360-330 385-350	280-250 280-250 280-250	فلافون فلافونول (3-OR) فلافونول (3-OH)
NaOH	+45إلى+65 للعصابة I دون نقصان في شدة الامتصاص +45إلى+65 للعصابة I مع نقصان في شدة الامتصاص طيف يتحلل مع مرور الوقت عصابة جديدة بين 320-335 (نم)		4'-OH 3-OH, 4'-OR 3, 4'-OH أو أورثو ثنائي الهيدروكسيل علىA أو ثلاث هيدروكسيلات متجاورة على B.
NaOAc	+5إلى+20 إزاحة صغيرة للعصابة II. طيف يتحلل مع مرور الوقت $\Delta\lambda_{NaOH}$ (I) < $\Delta\lambda_{NaOAc}$ (I)		7-OH 7-OH (مع مستبدل في 6و/ أوفي 8) 3,3',4' ; 5,7,8 ; 5,6,7 : TRI-OH 7-OR (في حالة flavonols، 4'- OH) flavones.
NaOAc + H_3BO_3	+12 إلى+36 للعصابة I.		أورثو ثنائي الهيدروكسيل على الحلقة B.
$AlCl_3$	+30إلى +40 للعصابة I مقارنة بطيف$AlCl_3$ +HCl +20إلى +25 للعصابة I مقارنة بطيف $AlCl_3$ +HCl		أورثو ثنائي الهيدروكسيل على الحلقة B. أورثو ثنائي الهيدروكسيل على الحلقة A (إضافة إلى أورثو ثنائي الهيدروكسيل على B).
$AlCl_3$ +HCl	+17 إلى +20 للعصابة I. +35 إلى +55 للعصابة I. +50إلى+60 للعصابة I.		5-OH مع وجود مجموعة أكسجينية في 6 5-OH مع عدم وجود مجموعة أكسجينية في 6 3-OH أو 3-OH و 5-OH.

ملاحظة : + : ازاحة باثوكرومية

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

2.2.4 مطيافية الكتلة:

تستعمل مطيافية الكتلة للتعرف على الكتلة الجزيئية و الشظايا التي تعطي عموما عدد و طبيعة المستبدلات الهيدروكسيلية أو الميثوكسيلية[37] والشظايا المميزة للمركب تعطي معلومات حول توزيع المستبدلات بين النواتين B،A بالنسبة للفلافونيدات.

و تعرف هذه التقنية نجاحا كبيرا في هذا المجال مع تطور مختلف أنواع التأين التي تسمح بتحليل البنى الجليكوزيلية مثل تقنية الـــ FAB و الأجليكونية مثل القذف الإلكتروني مثل تقنية الـــ IE، فمطيافية الكتلة تسمح بتحليل سريع جدا و فعال ناجح. كما تمكن هذه الطريقة في كونها لا تحتاج إلى كميات كبيرة من العينة.

3.2.4 مطيافية الرنين النووي المغناطيسي:

استخدمت مطيافية الرنين المغناطيسي النووي في نطاق واسع لدراسة المنتجات الطبيعية كالفلافونويدات فمن خلالها يمكن معرفة :

- درجة تأكسد الحلقات A, B, C

- عدد السكريات الموجودة في المركب و نوع الرابطة α, β بين السكر و الأجليكون.

- عدد مجموعات المثوكسيل على الهيكل الفلافونيدي [38،39]

- يتم الحصول على طيف RMN باستعمال مذيبات مختلفة مثل $CDCl_3$ الذي يعطي نتائج جيدة مع الأجليكونات و مذيب CD3OD, DMSO-d الذي يعطي نتائج جيدة مع معظم الجليكوزات و الأجليكونات[5].

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

بروتونات الحلقة C:

يظهر بروتون C_3 للفلافون دائما في صورة أحادي حاد في المنطقةppm ﴿6.2 - 6.4 ﴾ ويتداخل مع إشارة بروتوني الحلقة A (H-6, H-8) .

بروتونات الميثوكسيل OMe - :

وجود ميثوكسيل أو عدة ميثوكسيلات على الجزئ يظهر مجموعة من الإشارات الأحادية بين (3.8 – 4.5 ppm) [5] .

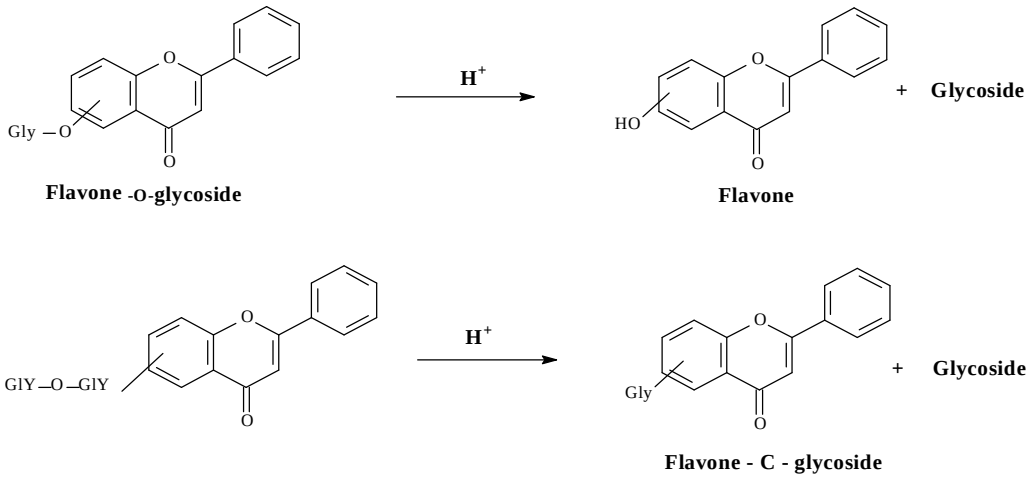
بروتونات السكر:

يظهر البروتون الآنوميري للسكر الأحادي﴿جلوكوز أو رامنوز ﴾ المتصل بمجموعة هيدروكسيل في المجال(4.2 - 6.0 ppm) بينما باقي بروتونات السكر فتظر في صورة متعدّدة في المجال (3.5 – 4 ppm) ،كما تظهر إشارة لمجموعة ميثيل سكر الرامنوز كثنائية بـــ J=6Hz أو إشـــارة متعددة عند 0.8 - 1.2 ppm [37] .

4.2.4 الماهة الحمضية:

بالإضافة إلى التقنيات السابقة يمكن الاستعانة بالتميّه الحمضي للتعرف على عدد ونوع السكريات الموجودة في المركبات الجليكوزيدية إذ تعمل هذه التقنية على تحطيم الرابطة (كربون ــ أكسجين) الجامعة بين السكر والأجليكون. والمخطط -6- يبيّن الإماهة الحمضية للفلافونيدات الجليكوزيدية في حالة O– جليكوزيل و C– جليكوزيل [40].

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com



المخطط -6- : **الإماهة الحمضية للفلافونيدات الجليكوزيدية**

يبيّن الجدول -11- قيم الـــ R_f لبعض السكريات الشائعة مأخوذة في النظام أستون: ماء (90: 10)على الدعامة **Gel de silice 60F$_{254}$** [33].

الجدول -11-: قيم R_f لبعض السكريات الشائعة

السكريات الشواهد	R_f
α(L) rhamnose	0,88
D(+)-xylose	0,79
L(+) arabinose	0,66
b-D(+) glucose	0,53
D(+) galactose	0,33

www.manaraa.com

المـــراجع

[1] Hodeck, P., Trefil, P., Stiborovo, M., Chem. Biol. Interact. : Flavonoides Potent and Versatile Biologically Active Compounds Interating with Cytochroms, **2002**, p. 450.

[2] Harborne, J. B., "The Flavonoids", **1975**, *V.1*, eds. Chapman and Hall.

[3] R-Geyon, J. B., "The Phenolic Compounds of Vegetals", **1968**, Dunod, Paris.

[4] Harborne, J. B., "Flavonoids in Phytochemistry", **1978**, *V.5*, eds. Swin, T, Pergamon Press oxford.

[5] Mabry, T. J., Tomas, M. B., "The Systematic Identification of Flavonoids", **1970**, eds. Springer-Verlag, Berlin.

[6] Ronderah, H., "Chromatographie sur Couche Mince", **1971**, eds. Gontier Villard.

[7] El-Nazunir, H., Natural Products, **1995**, p. 149-190.

[8] Bruneton, J., "Pharmacognosie et Phytochimie des Plantes Médicinales", **1993**, 2^{éme} ed. Tec et Docum, Paris, p. 266.

[9] Istratescu Guti, L., Ascorbic acid content of some plants Note V. Ascorbic acid content of some plants of the Tubiflorae Order. Farmacia, **1985**, 33 (2), p. 113-115.

[10] Ferraro, G.E., Acta Farm. Bonaerence, **1983**, *V. 2*, N°2, p. 97-103.

[11] Kelly, E. H., Anthony, R T., Dennis, T., "The Journal of Nutritional Biochemistry", **2002**, *V. 13*, N°10, p. 572-573.

[12] Pietta, P. G., J. Nat. Prod., **2000**, V. 63, p. 1035-1042.

[13] Arnold, J. V., Roger, A., "Advances in Medicinal Plant research", **1985**, eds. Wissen Chaft Liche Vergs Gesells Chaft mbh, Stuttgart.

[14] Ghbov, M., "Anti-inflamatory and antiallargic properties of Flavonoids in cody", **1986**, *V. 5*, eds. Plants flavonoids in biology and medicine, New York.

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

[15] Medelton, E. J., The Flavonoids, **1984**, *V. 40*, N°11, p. 335-338.

[16] Kenji, O., Chem. Pharm. Bull., **1992**, *V. 40*, N°11, p. 2970-2974.

[17] Mclure, J. W., "Physiology² and function of flavonoids", **1975**, eds. Chapmann and Hall, London.

[18] Jiang, D., Zien, D. H. Ren, W. J. Phytochemistry, **2003**, *V. 62*, N° 8, p. 1235-1238.

[19] Biyiti, L., Pesando, D. Puiseux, D. S. Plantamedica, **1988**, *V. 2*, p. 95-190.

[20] Bruneton, J., "Pharmacognosie et phytochimie des plante médicinales", **1999,** 3ème ed., eds. Technique et documentation, Paris, Lavoisier.

[21] Simoes, C. M. O., Amoros, Grre , L. J. Nat .Prod , **1990**, *V. 53* , p. 989.

[22] Barron, D., Varin, L., Ibrahim, R. K. Phytochemistry, **1988**, *V. 27*, N° 8, 2375-2395.

[23] Takayoshi, H., Biosynthesis and biodegradation of wood components, Academic Press, **1985**.

[24]Di Carlo,G.;Mascolo,N.;Izzo,A.A. ;Capasso,F.Flavonoids :old and new aspects of a class of natural therapeutic drugs. Review. *Life Sci*.**1999**,65:337-53

[25]Landolfi,R.;Mower,R.T. ;Steiner,M.Modification of platelet function and aracchidonic acid metabolism by biflafonoids. Structure-activity relations. *Biochem Pharmacol*.**1984**,33:1525-1530.

[26] Hollman, P.C.H.; Hertog, M.G.L.;Katan, M.B. Analysis and health effects of flavonoids. *Food Chem*. **1996**, 57: 43-46.

[27] Makimura, M.; Hirasawa, M.; Kobayashi, K. ; Indo, J.; Sakanaka, S.; Taguchi, T. ; Otake, S. Inhibitory effect of tea catechins on collagenase activity. *J Periodontol.* 1993, 64:630-636.

[28] Devis, B. D., Advanced in Enzymology, **1955**, 16, 227

[29] Richtre, G., Métabolisme des Végétaux (physiologie et biochimie), **1993**, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne.

www.manaraa.com

[30] Robereau-Geyon, J. B., The Phenolic Compounds of Vegetals, **1968**, Dundo, Paris.

[31] Samejima, K., Kanazawa, K., Ashida, H., Danno, G., Journal of agricultural and food chemistry, **1995**, 43, 410-414.

[32] Harborne, j. B., "Phytochemical Methodes", **1973**, Chapman and Hall, London, p. 54.

[33] Markham, K. R., Techniques of Flavonid Identification, **1982**, Academic Press, London.

[34] Bate-Smith, E. C., Westall, R. G., Chromatographic Behaviour and chemical Structure, Some Naturally Occuring Phenolic Substance Bioc. Bioph. Acta.**1950**, *V. 4*, p. 427-440.

[35] Jurd, L., Horowitz, R., "Spectral Properties of Flavonid Compounds", **1962**, Pergamon Press, Oxford, p. 107-2055.

[36] Harborne, J. B., "The Flavonids", **1975**, *V. 1*, eds. Chapman and Hall,

[37] Merkham, R., Les Facteurs anti-nutritionnels (F. A. N) Phénoliques de Pisium Sativum et de Vica Fabal (Leguminasae) : Aspects Structuraux Thèse de doctorat, **1995**, Univ. Claud Bernard, Lyon I.

[38] Wilson, R. G., Bowie, J. H., Williams, D. H., Tetrahedron, **1968**, 24, 1407.

[39] Rodriguez, E., Carman, N. J., Marbry, T. J., Photochemistry, **1972**, 11, 409.

[40] Wilson, R. G., Bowie, J. H., Williams, D. H., Tetrahedron, **1968**, 24, 1407.

www.manaraa.com

الفصل الثالث
الجانب العملي

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

الدراسة الكيميائية النباتية للنبتة : *Phoenix dactylifera* L.

I. المادة النباتية:

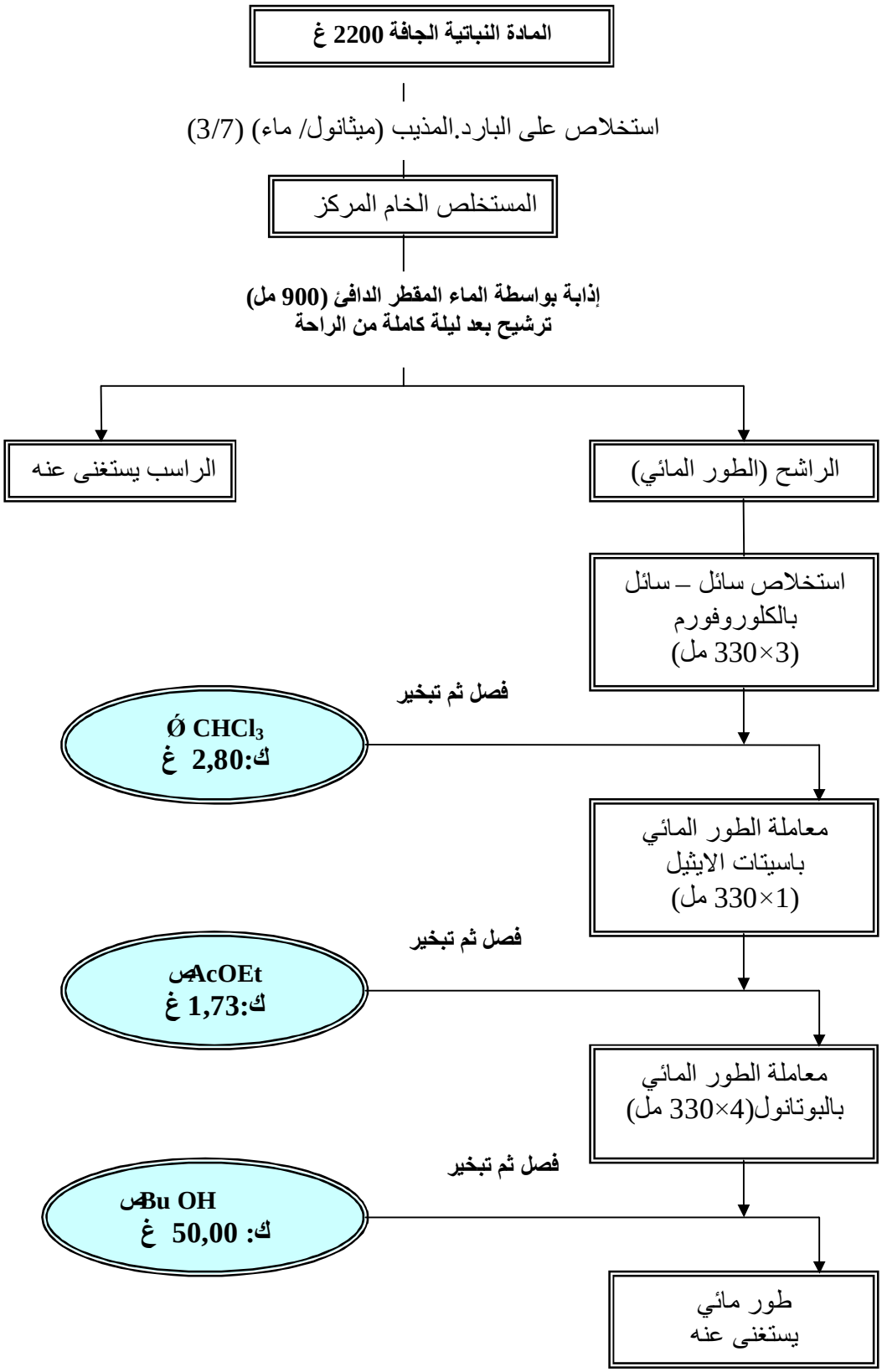
تم جمع النبتة في شهر جوان 2004 من منطقة تقرت، نزعت الأوراق ثم جففت في أماكن خاصة – في الهواء – بعيدا عن الرطوبة وعن أشعة الشمس ثم قطعت أجزاء صغيرة.

II. الإستخلاص:

أجريت على 2200غ من المادة الجافة عملية استخلاص بالمزيج الكحولي(ميثانول- ماء) بنسبة (3/7) لمدة 36 ساعة، كررت هذه العملية 4 مرات.

جمعت المستخلصات الكحولية وركزت جيدا حتى الجفاف تقريبا، أذيبت هذه الكمية في 900 مل من الماء المقطر الدافيء، تركت بعد ذلك للراحة مدة ليلة كاملة، ثم رشحت، أجرينا على الراشح استخلاصا من نوع سائل- سائل باستعمال مذيبات متفاوتة القطبية ، ونلخص خطوات هذه العملية في المخطط-7-:

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com



مخطط-7- لاستخلاص منتجات الأيض الفلافونيدي لنبات
Phoenix Dactylifera L. (ghars)

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

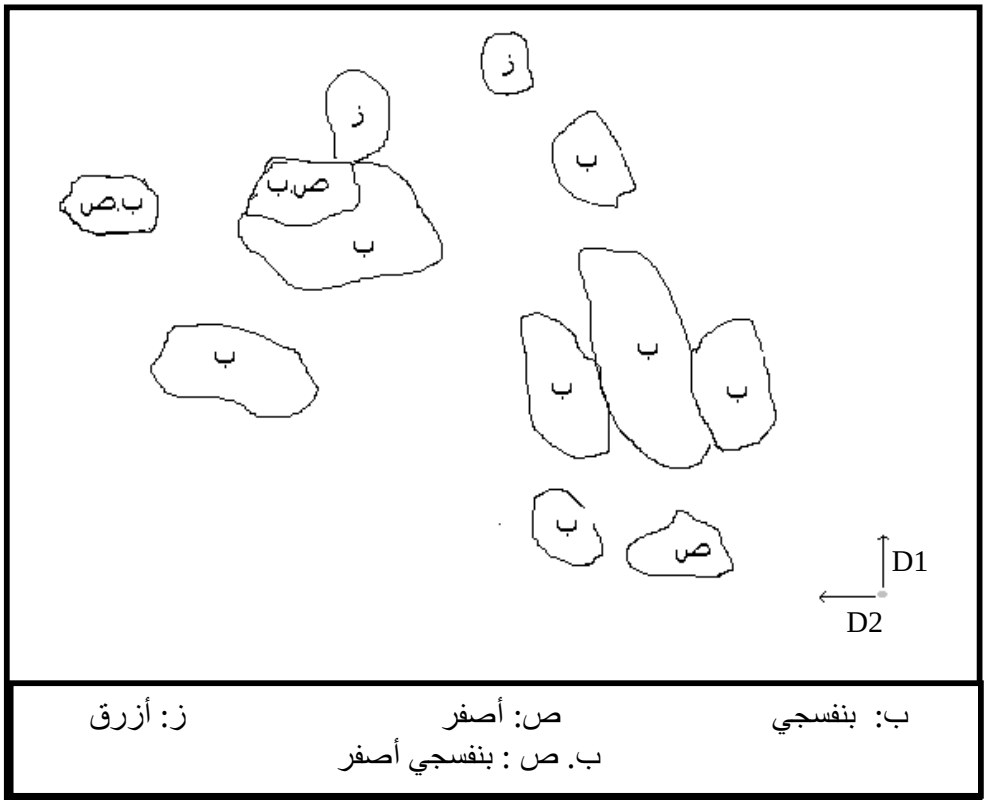
بما أن الهدف الأساسي من بحثنا هو فصل المركبات الفلافونيدية ولأنها تتميز بقطبية عالية قمنا باختيار المستخلص البوتانولي الممثّل بأكبر نسبة.

وقبل شروعنا في عمليات الفصل قمنا بإجراء فحوصات تحليلية أولية لمستخلص البوتانول وذلك باستعمال كروماتوغرافيا الورق ثنائية البعد وباستخدام جملة المملصات التالية :

البعد الأول D I : الطور العضوي (BAW : 4 : 1: 5)

البعد الثاني D II: AcOH %15

فتحصلنا على الكروماتوغرام التالي و الموضح في الشكل -1- :



** الشكل - 1- : كروماتوغرام ثنائي البعد على ورق واطمان لطور البوتانول لأوراق نخيل الغرس **

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

ونظرا لما بينه الكروماتوغرام من غنى النبتة بالمركبات الفلافونيدية ومدى تداخلها لجأنا إلى فصل أولي بكروماتوغرافيا العمود لـــ 18غ من مستخلص البوتانول مستعملين لهذا الغرض متعدد الأميد (SC6 polycaprolactone) كطور ثابت.

III. الفصل و التنقية:

كما أشرنا سابقا فإن الكروماتوغرافيا بمختلف أقسامها تعد التقنية الأساسية لفصل و تنقية المركبات الفلافونيدية ، وقد استخدمنا في بحثنا كلا من كروماتوغرافيا العمود، كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة و كروماتوغرافيا الورق مع استخدام عدة مذيبات في أنظمة مختلفة.

كروماتوغرافيا العمود :

تعد هذه الطريقة من التقنيات الأساسية في فصل المركبات نظرا لقدرتها العالية على تخليص المركبات تبعا لارتباطها بالدعامة ، و ستكون هذه الطريقة كمرحلة أولى في التنقية التي تسمح بفصل المركبات الفينولية مجموعات مجموعات حسب قطبيتها.

تعتبر مساحيق متعدد الآميد SC6 التطبيق الأمثل لكروماتوغرافيا العمود في فصل الفلافونيدات نظرا لقدرة ادمصاصها العالية و فصلها الجيد للمركبات الغليكوزيدية والأجليكونية [1] وذلك بفضل الوظيفة كربونيل-أميد حيث يشكل متعدد الأميد SC6 روابط هيدروجينية قوية مع مجاميع الهيدروكسيل للمركبات الفينولية في العموم، خاصة الفلافونيدات.

تم وضع العينة (18غ من المستخلص) على شكله السائل (مذاب في أقل كمية من الميثانول) فوق الدعامة المشبعة بالتولوين حيث تتم عملية التمليص باستخدام التولوين مشبع تدريجيا بالميثانول

ثم تجميع نتائج (كسور) العمود المحصل عليها في الجدول رقم -12- :

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

*** الجدول رقم - 12- ***

رقم الكسر	Toluène %	MeOH %	حجم الكسور (مل)
3-1	100	0	1500
6-4	95	5	1000
8-7	90	10	1000
16-9	85	15	500
24-17	80	20	500
35-25	70	30	500
45-36	60	40	500
54-46	45	55	500
62-55	30	70	500
68-63	15	85	500
77-69	0	100	500

تم تركيز مختلف الكسور المحصل عليها ثم أجريت عليها اختبارات كروماتوغرافية أحادية البعد على الطبقة الرقيقة حيث كانت الدعامة متعدد الأميد ليتم تجميعها أول الأمر إلى 40 كسرا ثم إلى 15 كسرا من أجل هذا استخدمنا الأنظمة التالية :

SI	Toluène/MEC/MeOH	4/3/3
SII	H_2O/EtOH/BuOH/AcOH	60/20/25/2
SIII	H_2O/EtOH/MEC/$AcCH_2$	13/3/3/1
SIV	MeOH/H_2O/ AcOH	18/1/1

أيضا كروماتوغرافيا الورق:

SV	BuOH/AcOH/H_2O	4/1/5
SVI	AcOH	30%

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

نتائج تجميع هذه الكسور موضحة في الجدول رقم -13- :

*** الجدول رقم -13-:ملخص للكسور المحصل عليها ***

الكسور المحصل عليها قبل التجميع	الكسور المحصل عليها بعد التجميع
8-7	F_1
12-9	F_2
25-13	F_3
26	F_4
30-27	F_5
36-31	F_6
39-37	F_7
48-40	F_8
51-49	F_9
59-52	F_{10}
61-60	F_{11}
66-62	F_{12}
70-67	F_{13}
73-71	F_{14}
77-74	F_{15}

خضعت الكسور الجديدة إلى اختبارات أخرى من نوع كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة أحادية البعد (CCM) في الأنظمة SI،SII ،SIII وكذا كروماتوغرافيا الورق مع استخدام كمملص حمض الخل 30%.

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

من بين الـــ 15 كسرا المحصل عليها اخترنا تلك التي بدت لدينا أبسط و أسهل للدراسة كمرحلة أولى فكانت الكسور هي: $M\equiv F_6$، $N\equiv F_8$و $Q\equiv F_{15}$، هذه الأخيرة أجريت عليها اختبارات أخرى حيث كانت الدعامة هي gel de silice .

الأنظمة المختارة هي:

SVII	$AcOEt/H_2O/AcOH$	8/1/1
SVIII	$AcOEt /MeOH/H_2O$	100/17/3
SIX	$CHCl_3/MeOH/H_2O$	36/9/1
SX	$AcOEt /H_2O/ MeOH/AcOH$	13/2/2/3
SXI	$AcOEt /H_2O/ MeOH/AcOH$	20/2/2/2

IV. معالجة الكسور المحصل عليها:

1) معالجة الكسر $F_6\equiv M$:

وزن الكسر M 0,904غ تمت عملية فصل مركباته باستخدام عمود وميض (flash colonne) باستخدام كمملص النظام SVIII دون تغيير في القطبية من بداية الفصل حتى نهايته فحصلنا بعد تجميع تحت الكسور إلى ثلاثة(3 sous fractions) : M_1، M_2، M_3.

M_3 أعطى اختباره في النظام 3 SIII بقع مفصولة جيدا لكن لما كانت الكمية جد ضئيلة لم تتم دراسة هذا الأخير.

أعطى الكسر M_1 في النظام SIII أربع حزم M_{1a}...M_{1d} كما بقي في أسفل الأنبوب راسب أصفر تم غسله بواسطة الميثانول فكانت نتيجة اختبار نقاوته تشابه المركب M_{1c}

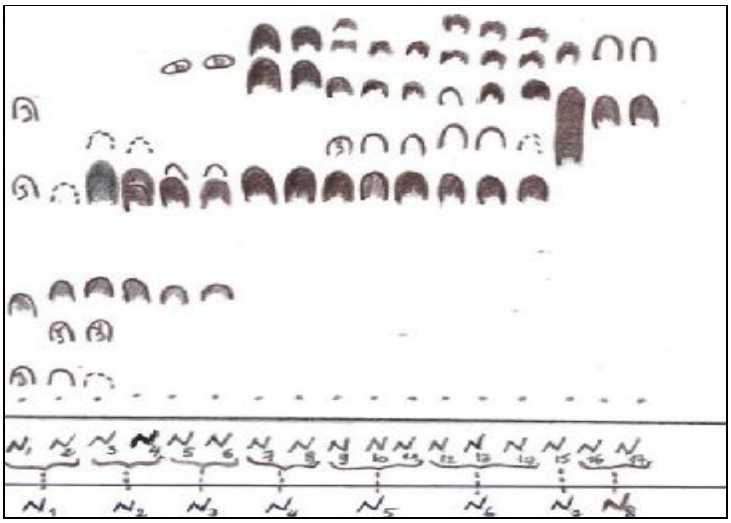
المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

أما M_2 فقد أعطى اختباره في النظام SIV 3 حزم M_{2a}، M_{2b}، M_{2c} كانت كلها متبلورة على شكل إبر.

2) معالجة الكسر $F_8 \equiv N$:

وزنه 2,527 غ استعملنا لفصل مركباته عمود وميض (flash colonne) في النظام SIX دون تغيير التركيز.

ملاحظة: من أجل من (2-15) غ من المركب يلزم 100غ من silice مع 20-50 مل من المملص حصلنا على 8 تحت كسور بعد تجميع لـــ 17 تحت كسر، كما يوضح الشكل -2-.



وقع اختيارنا على الكسور التي بدت لنا أبسط وتحمل أغلب المركبات الموجودة في الكسور الأخرى، فاخترنا الكسور N_2، N_4 .

فتحت الكسر N_4 أعطى اختباره ، في النظام 20/2/2/2 AcOEt /H_2O/ MeOH/AcOH باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (CCM) باستخدام كدعامة gel de silice : ثلاث حزم N_{4a}،

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

N_{4b} ،N_{4c} اختبار المركب N_{4a} باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة CCM باستخدام كدعامة cellulose وكمملص AcOH % 15 مركبين N_{4a1} ، N_{4a2}.

أما المركب N_{4b} فتم غسل بلوراته بالميثانول ليكون أكثر نقاوة.

N_{4c} أعطى اختباره في النظام SII مركبين N_{4c1} ، N_{4c2}.

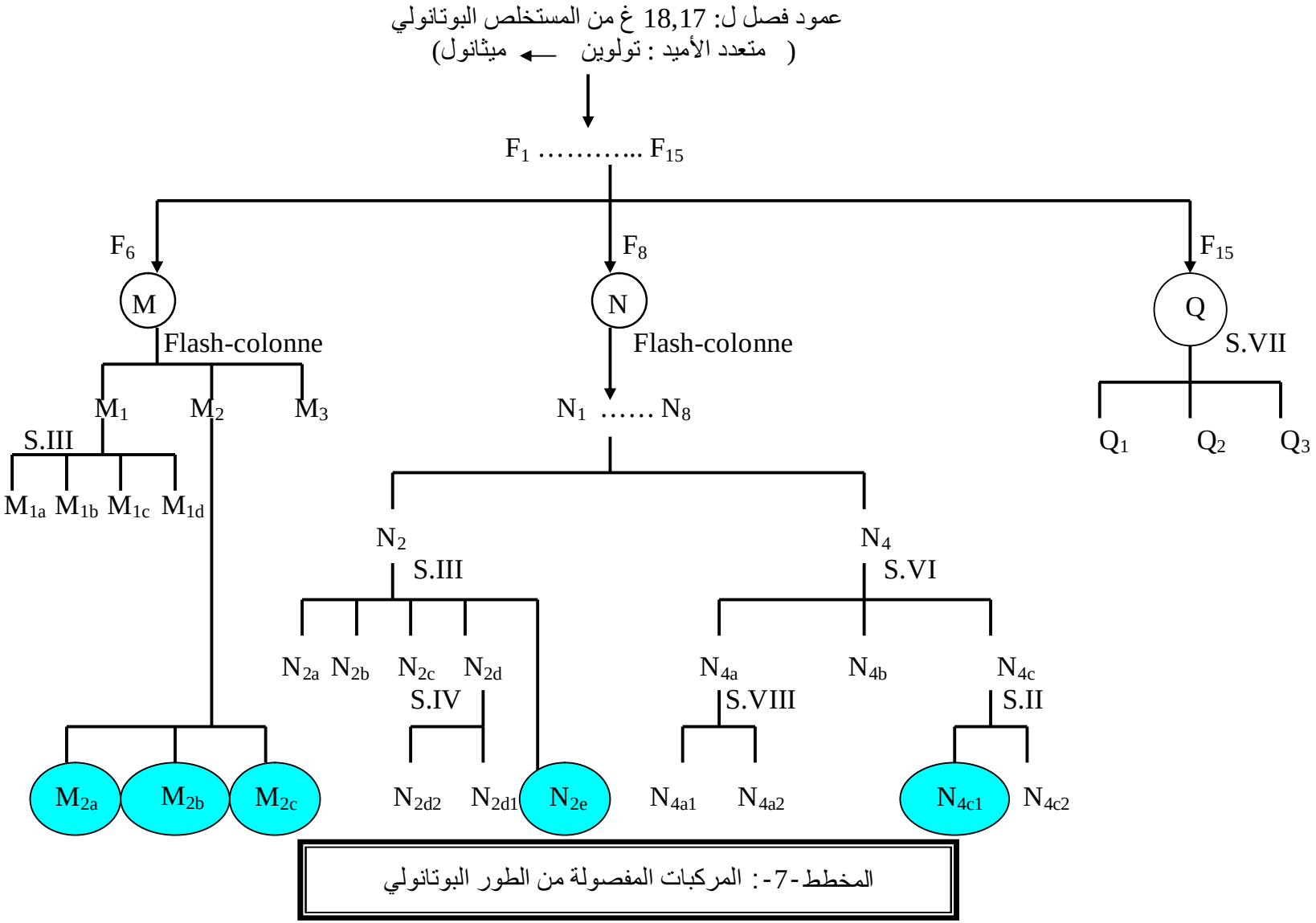
3) معالجة الكسر $F_{15} \equiv Q$:

وزنه 0,267 غ تم فصل مركبات باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة باستخدام كدعامة gel de silice وكمملص النظام SVII فحصلنا على 3 حزم ونظرا لكون الكمية جد ضئيلة لم نتمكن من تنقية مركباته.

للتأكد من نقاوة المركبات السابقة أجرينا عليها الإختبارات الكروماتوغرافية التحليلية باستعمال تنقية CCM من متعدد الآميد مع جمل الأنظمة التالية SI، SIII ، SIV ومن cellulose النظام 15% AcOH.

في الأخير تم فصل ثلاث مركبات نقية من النبتة.*Phoenix dactylifera* L حيث يبين المخطط-7- مختلف مراحل عمليات الفصل.

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com



المخطط-7-: المركبات المفصولة من الطور البوتانولي

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

المـــراجع

[1] J.B. Harborne, T.J. Mabry and H. Mabry., the flavonoids. Academy press, **1975**, Tome II

المنارة للاستشارات

www.manaraa.com

الفصل الرابع:
نتائج و مناقشات

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

التعيين البنيوي للمركبات المحصل عليها:

إعتمدنا في التعرف على البنى الكيميائية للمركبات المفصولة النقية على :

- السلوك الكروماتوغرافي بالإستعانة بالشواهد.

- مطيافية الأشعة فوق البنفسجية UV-مرئية.

- مطيافية الرنين المغناطيسي النووي MRN.

أما عن الأنظمة المستعملة لقياس قيم الـ R_f.

I) Toluene/MeCOEt/MeOH 4 / 3 / 3

II) H_2O/MeCOEt/MeOH/AcAc 13/ 3 / 3 / 1

III) AcOH 15%

الجدول-14- : قيم الـ R_f للمركبات المفصولة

المركبات	قيمة $R_f \times 100$ في النظام :		
	النظام (I)	النظام (II)	النظام (III)
M_{2a}	3,49	45,00	60,71
M_{2b}	2,86	41,11	51,79
M_{2c}	3,49	54,29	60,71
N_{2e}	8,57	50,29	39,28
N_{4c1}	4,00	25,71	33,93

من خلال أطياف الرنين النووي المغناطيسي و سلاسل أطياف إمتصاص الأشعة فوق البنفسجية إتضح لنا جليا أن M_{2a}، M_{2b}، M_{2c} متماثلة لذا ستتم دراسة واحد من هذه المركبات فقط ألا وهو المركب

المركبات

M_{2a}

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

I - التحليل البنيوي للمركب M_{2a} :

1- الإستشعاع تحت الأشعة UV : بنفسجي

2- السلوك الكروماتوغرافي:

2-1 معامل الاحتباس (R_f):

النظام	(R_f(×100
I	3,49
II	45,00
III	60,71

3- المعطيات الطيفية :

3- 1 مطيافيةإمتصاص الأشعة فوق البنفسجية-المرئية : معطيات طيف الميثانول و كذا التغيرات الناتجة عن تأثير الكواشف موضحة في الجدول-15 –

الجدول-15 –: معطيات مطيافية الأشعة VU للمركب M_{2a}

الكواشف	العصابة I(nm)	العصابةII(nm)	عصابات أخرى (نتوءات)
MeOH	357	255	/
NaOH	418	270	330
$AlCl_3$	407	269	302 - 366
$AlCl_3$ + HCl	402	269	364 - 300
NaOAc	377	274	325
NaOAc+H_3BO_3	366	269	331
في NaOH و بعد 5 دقائق الطيف يبقى مستقرا			

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

2-3 مطيافية الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ^1H RMN :

يمكن تلخيص معطيات الطيف في الجدول -16-

البروتون الموافق	التعددية، ثابت التزاوج بالـ Hz	التكامل	δ (ppm)
H-2'	*d* (*J* = 2)	1H	8,04
H-6'	*d d* (*J* = 8,5 ; 2)	1H	7,61
H-5'	*d* (*J* = 8,5)	1H	6,92
H-8	*d* (*J* = 2)	1H	6,41
H-6	*d* (*J* = 2)	1H	6,22
H-1" جلوكوز	*d* (*J* = 7,6)	1H	5,27
H-1'" رامنوز	*d* (*J* = 1,7)	1H	4,38
3'-O-CH_3	*s*	3 H	3,98
CH_3 الرامنوز	*d* (*J* = 6,2)	3 H	1,2
بروتونات الرامنوزو الجلوكوز	————————	—	3,85-3,3

4. الحلمهة الحمضية :

ü الشق الأجليكوني :

- السلوك الكروماتوغرافي :

اللون الإستشعاعي	أصفر .
R_f×100 في الجملة I	21,4

ü الشق السكري : جلـوكـوز + رامنـوز .

1.4.التعليل:

v يشير السلوك الكروماتوغرافي لمختلف الجمل إلى كون المركب جليكوزيدا.

- اللون البنفسجي تحت الأشعة UV عند 365nm و قيمة العصابة I في الميثانول (MeOH) λ_I=357 nm يدلان على عدم وجود OH حر في الموضع 3 .

- الإزاحة الباثوكرومية بـــ: $\Delta\lambda_I$ (NaOH / MeOH) = +61 nm تدل على وجود OH حر في الموضع 4' ، و استقرار طيف NaOH يؤكد غياب OH حر في الموضع 3 .

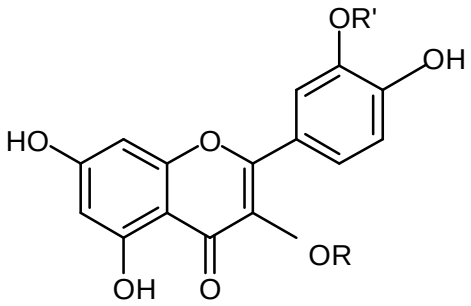
المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

- عدم تغير طيف $AlCl_3$ بعد إضافة HCl دليل على غياب نظام أورثو ثنائي الهيدروكسيل على الحلقة B، و يتأكد ذلك بالإزاحة الباثوكرومية بـــ:

$\Delta\lambda_I$ (NaOAc+H_3BO_3 / MeOH) = +09 nm

- الإزاحة الباثوكرومية بـــ: $\Delta\lambda_I$ ($AlCl_3$+HCl / MeOH) = +45 nm دليل على وجود OH حر في الموضع 5.

- ظهور قمة جديدة عند 330 ن.م في طيف الـــ NaOH دليل على وجود OH حر في الموضع 7 ،و يتأكد ذلك بالإزاحة الباثوكرومية بـــ: $\Delta\lambda_{II}$ (NaOAc / MeOH) = +19 nm .



و من خلال طيف الرنين المغناطيسي النووي للبروتون (شكل -4-) نستدل:

- إنّ وجود إشارات بروتونات عطرية في المجال المنخفض ذات التعددية: *d* فـــ *dd* ثم *d* تدل على كون الحلقة B ثنائية الاستبدال.

- أما بروتونات الحلقة A فتظهر في مجال البروتونات العطرية أيضا (لكن في مجال أعلى من بروتونات الحلقة B) على شكل إشارتين كل منهما عبارة عن ثنائي (J = 2 Hz)*d* و هذا يعني خلو الموقعين 6، 8 من أي مستبدل.

www.manaraa.com

- وجود إشارة ثنائية عند:(*d*, *J* = 7,6Hz, 1H) δ = 5 ,27 ppm تلحق بالبروتون الأنوميري لسكر الجلوكوز (glucose) ، إلى جانب ظهور إشارة البروتون الأنوميري لسكر الرامنوز على شكل ثنائي عند:(*d*, *J* = 1,7 Hz) δ = 4,38 ppm و إشارة ثنائية لمجموعة الميثيل عند:

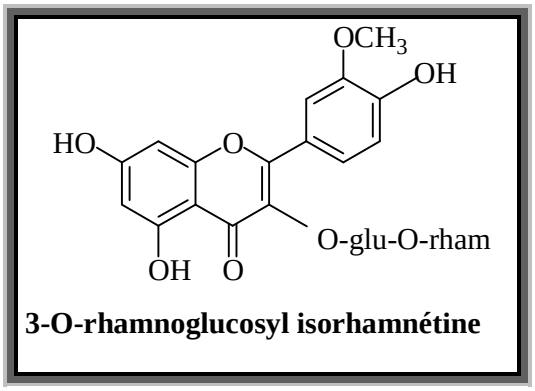
δ = 1,2 ppm (*d*, *J* = 6,2 Hz)

- وجود إشارة أحادية بتكامل عند:(*s* , 3H) δ = 3,98ppm تلحق ببروتونات مجموعة الميثوكسيل OCH_3

و من مجموع هذه المعطيات الطيفية نستدل على كون الهيكل الفلافونيدي به مستبدلين عند كل من 3 ، 3' أحدهما OCH_3 و الآخر سكري rhamnose و glucose .

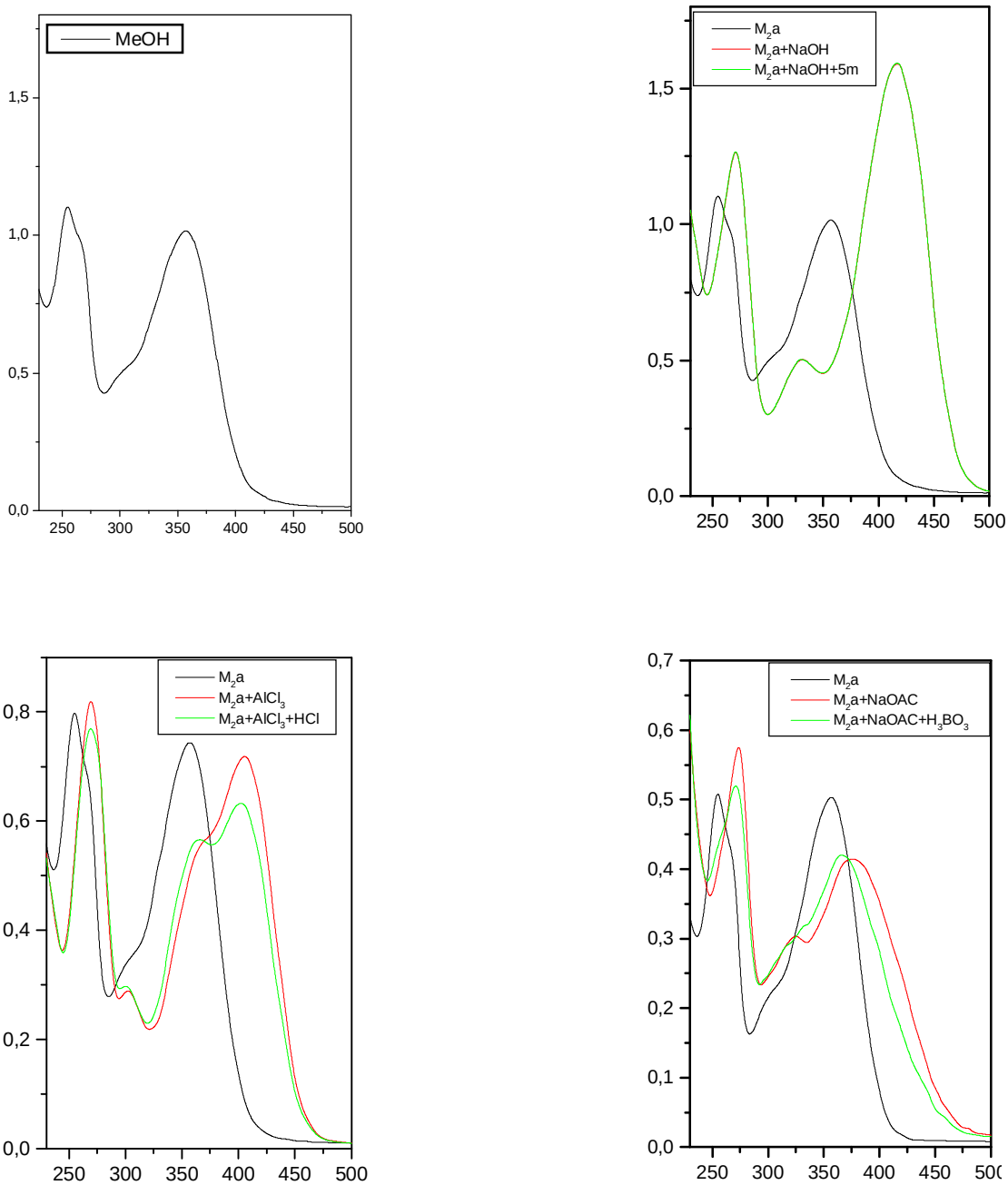
وقد جاءت الحلمهة الحمضية لتؤكد كل المعطيات السابقة فالاستخلاص باسيتات الإيثيل أعطى أجليكون أصفر اللون تحت الاشعة فوق البنفسجي (λ=365nm) مما يدل على أن السكر كان يحتل الموقع 3، أما الطور المائي فقد تأكد بأنه يحتوي على سكري الجلوكوز والرامنوز وذلك بمطابقتهما مع هذين السكرين و شواهد سكرية أخرى معروفة، وعليه فان الصيغة الموافقة للمركب M_{2a} هي :

3-O- rhamnoglucosyl Isorhamnètine.



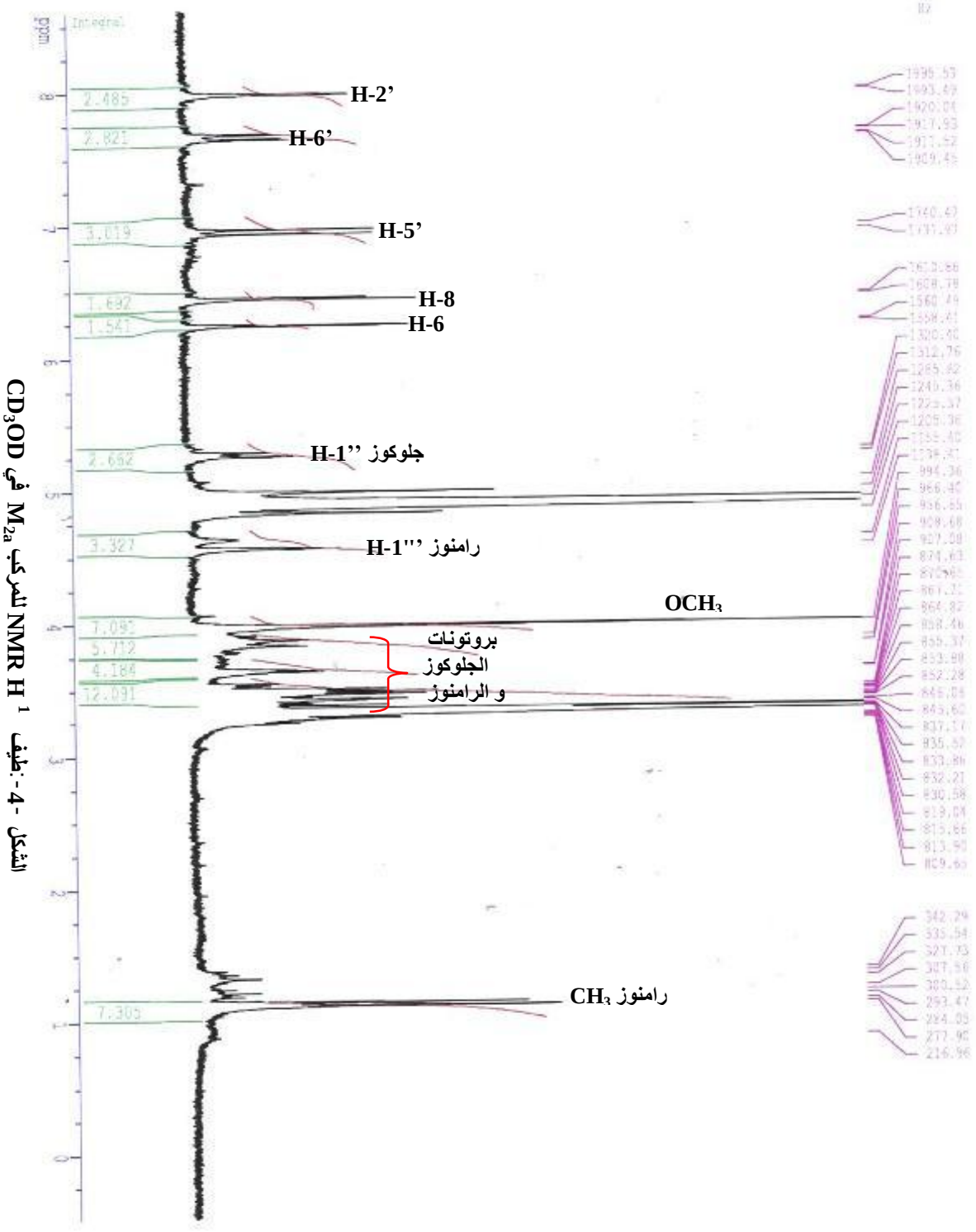
3-O-rhamnoglucosyl isorhamnétine

www.manaraa.com



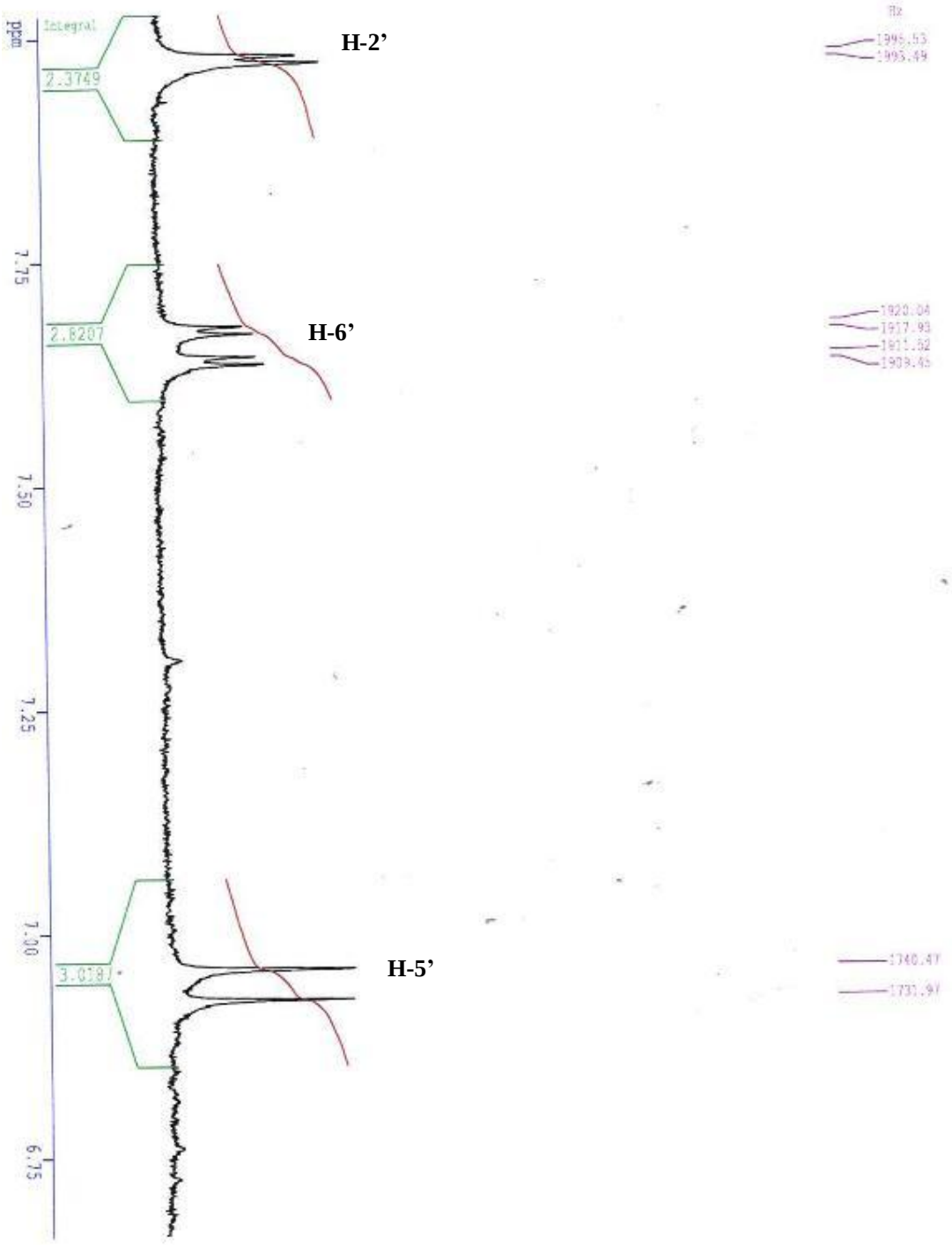
شكل- 3- : أطياف سلاسلUVللمركب M_{2a}

www.manaraa.com



الشكل -4- طيف ^{1}H NMR للمركب M_{2a} في CD_3OD

www.manaraa.com



الشكل - 5 - :تكبيرطيف ^1H NMR للمركب M_{2a} عند المجال ppm (6.75 - 8)

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

II – التحليل البنيوي للمركب N_{2e} :

1- الإستشعاع تحت الأشعة UV :   بنفسجي

2- السلوك الكروماتوغرافي:

1-2   معامل الاحتباس (R_{f}):

النظام	R_{f}(×100)
I	8,57
II	50,29
III	39,28

3- المعطيات الطيفية:

3- 1 مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية :

التغيرات الناتجة عن تأثير الكواشف موضحة في الجدول-17- الموالي:

الكواشف	العصابة I (nm)	العصابة II (nm)	عصابات أخرى (نتوءات)
MeOH	355	255	/
NaOH	415	271	328
$AlCl_3$	402	269	368 ، 302
$AlCl_3$ + HCl	400	269	302 ، 363
NaOAc	378	275	318
NaOAc+H_3BO_3	366	271	329
في NaOH و بعد 5 دقائق الطيف يبقى مستقرا			

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

2-3 مطيافية الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ^1H RMN :

يمكن تلخيص معطيات الطيف في الجدول -18-:

البروتون الموافق	التعددية، ثابت التزاوج بالـ Hz	التكامل	δ (ppm)
H-2'	*d* (*J* = 2)	1H	7,95
H-6'	*d d* (*J* = 8,5 ; *J* = 2)	1H	7,61
H-5'	*d* (*J* = 8,5)	1H	6,92
H-8	*d* (*J* = 2)	1H	6,41
H-6	*d* (*J* = 2)	1H	6,22
جلوكوز H-1"	*d* (*J* = 7,4)	1H	5,42
3'-O-CH_3	*s*	3H	3,96
بروتونات الجلوكوز	————————	—	3,73-3,26

4.الحلمهة الحمضية :

ü الشق الأجليكوني :

- السلوك الكروماتوغرافي :

اللون الإستشعاعي	أصفر .
R_f×100 في الجملة I	22,4

ü الشق السكري: جلـوكـوز .

1.4.التعليل:

v يشير السلوك الكروماتوغرافي لمختلف الجمل إلى كون المركب جليكوزيدا.

- اللون البنفسجي تحت الأشعة UV و قيمة العصابة I في الميثانول (MeOH) λ_I=355 nm

يدلان على عدم وجود OH حر في الموضع 3 .

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

- الإزاحة الباثوكرومية بـــ: $\Delta\lambda_I$ (NaOH / MeOH) = +60nm مع زيادة في الشدة الضوئية تدل على وجود OH حر في الموضع 4' ، و استقرار طيف NaOH يؤكد غياب OH حر في الموضع 3 .

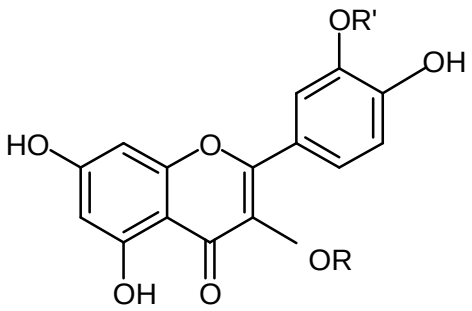
- الإزاحة الباثوكرومية بـــ: $\Delta\lambda_I$ ($AlCl_3$+HCl / MeOH) = +45 nm دليل على وجود OH حر في الموضع 5.

- ظهور قمة جديدة عند 328 nm في طيف الـــ NaOH دليل على وجود OH حر في الموضع 7 .

- عدم تغير طيف $AlCl_3$ بعد إضافة HCl دليل على غياب أورثو ثنائي الهيدروكسيل على الحلقة B.

و عليه يمكن وضع الصيغة الأولية التالية :

-وجود مجموعة مستبدلة في الموضع 3 مع وجود مجموعة مستبدلة أخرى في الموقع 3'



v إنّ وجود إشارات بروتونات عطرية في المجال المنخفض ذات التعددية: *d* فـــ *dd* ثم *d* تدل على كون الحلقة B ثنائية الاستبدال.

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

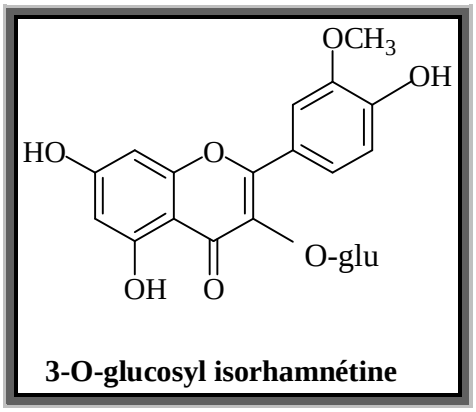
- أما بروتونات الحلقة A فتظهر في مجال البروتونات العطرية أيضا لكن في مجال أعلى من بروتونات الحلقة B على شكل إشارتين كل منهما عبارة عن ثنائية ($d(J = 2\ Hz)$ و هذا يعني خلو الموقعين 6 ، 8 من أي مستبدل.

- وجود إشارة لثنائية ($d\ (J = 7,4)$ عند: $\delta = 5,42\ ppm$ تلحق بالبروتون الأنوميري لسكر الجلوكوز (glucose) .

- وجود إشارة أحادية s بتكامل 3H عند: $\delta = 3,96ppm$ تلحق ببروتونات المجموعة OCH_3

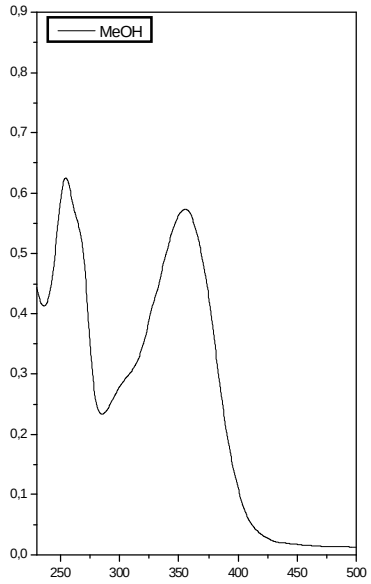
و من مجموع هذه المعطيات الطيفية نستدل على كون الهيكل الفلافونيدي به مستبدلين عند كل من 3 ، 3' أحدهما OCH_3 و الآخر سكر glucose .

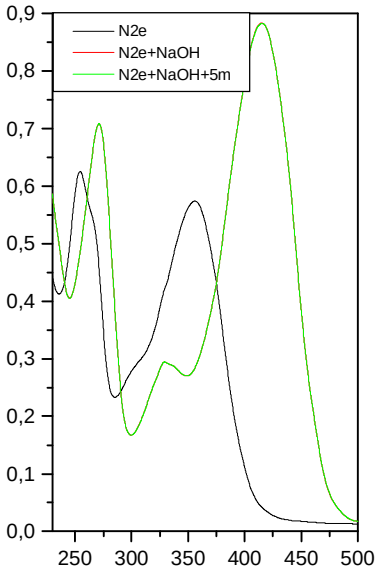
وقد جاءت الحلمهة الحمضية لتؤكد كل المعطيات السابقة فالاستخلاص بالأسيتون أعطى أجليكونا أصفر اللون تحت الاشعة فوق البنفسجية مما يدل على أن السكر كان يحتل الموقع 3،أما الطور المائي فقد تأكد بأنه يحتوي على سكر الجلوكوز وذلك بمطابقته مع شواهد سكرية معروفة، وعليه فان الصيغة الموافقة للمركب N_{2e} هي : **3**-O-glucosyl Isorhamnétine.

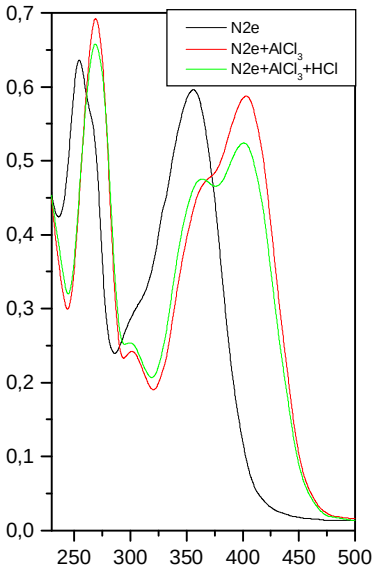


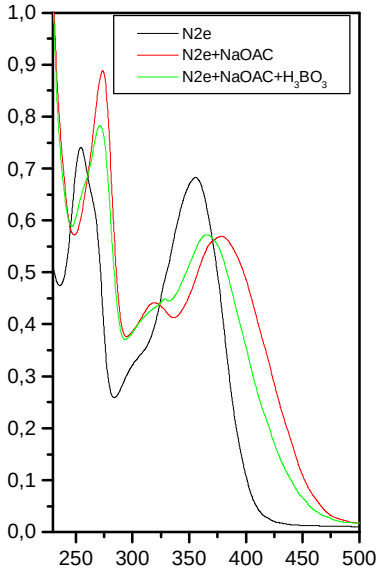
3-O-glucosyl isorhamnétine

www.manaraa.com



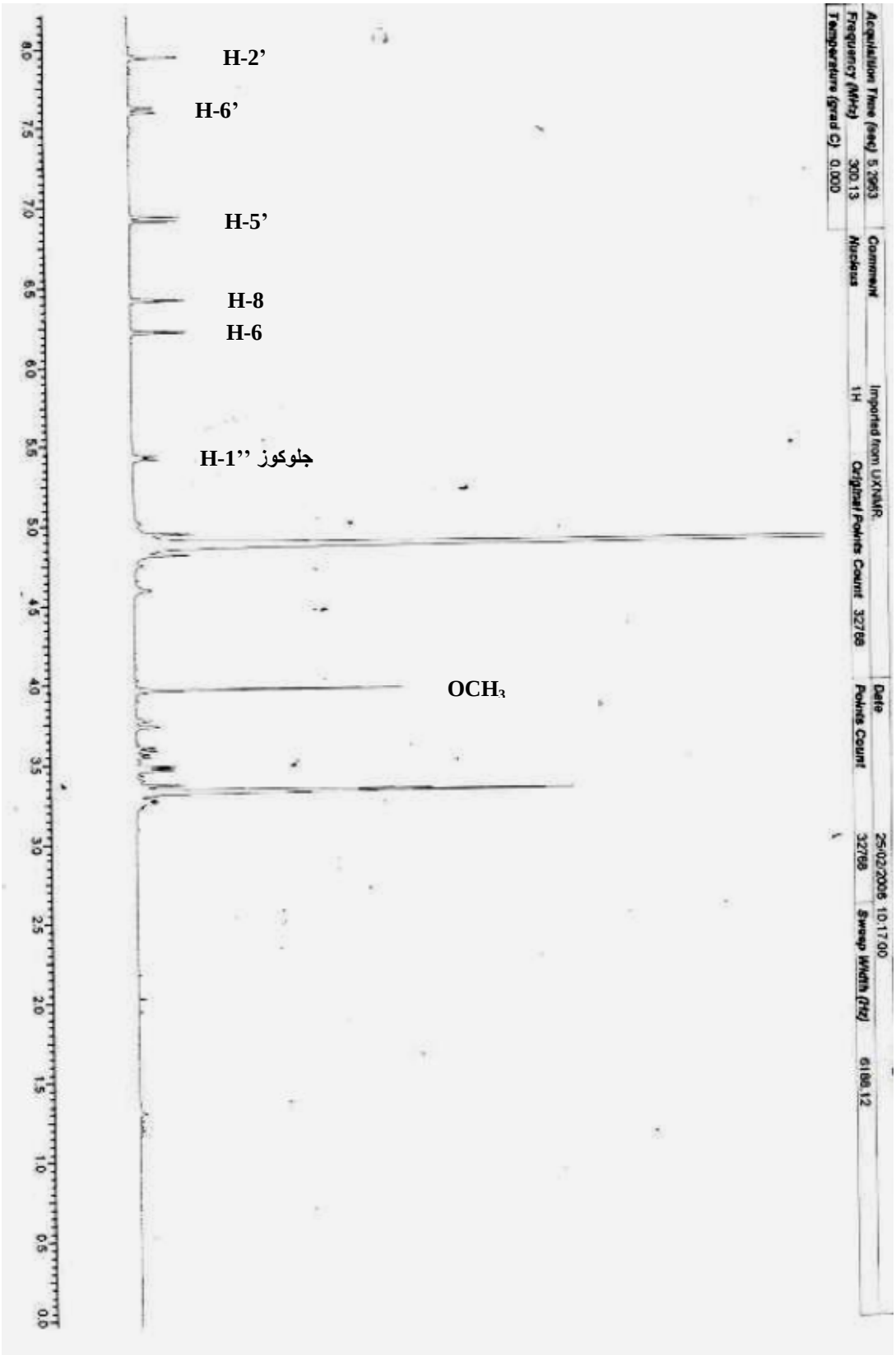






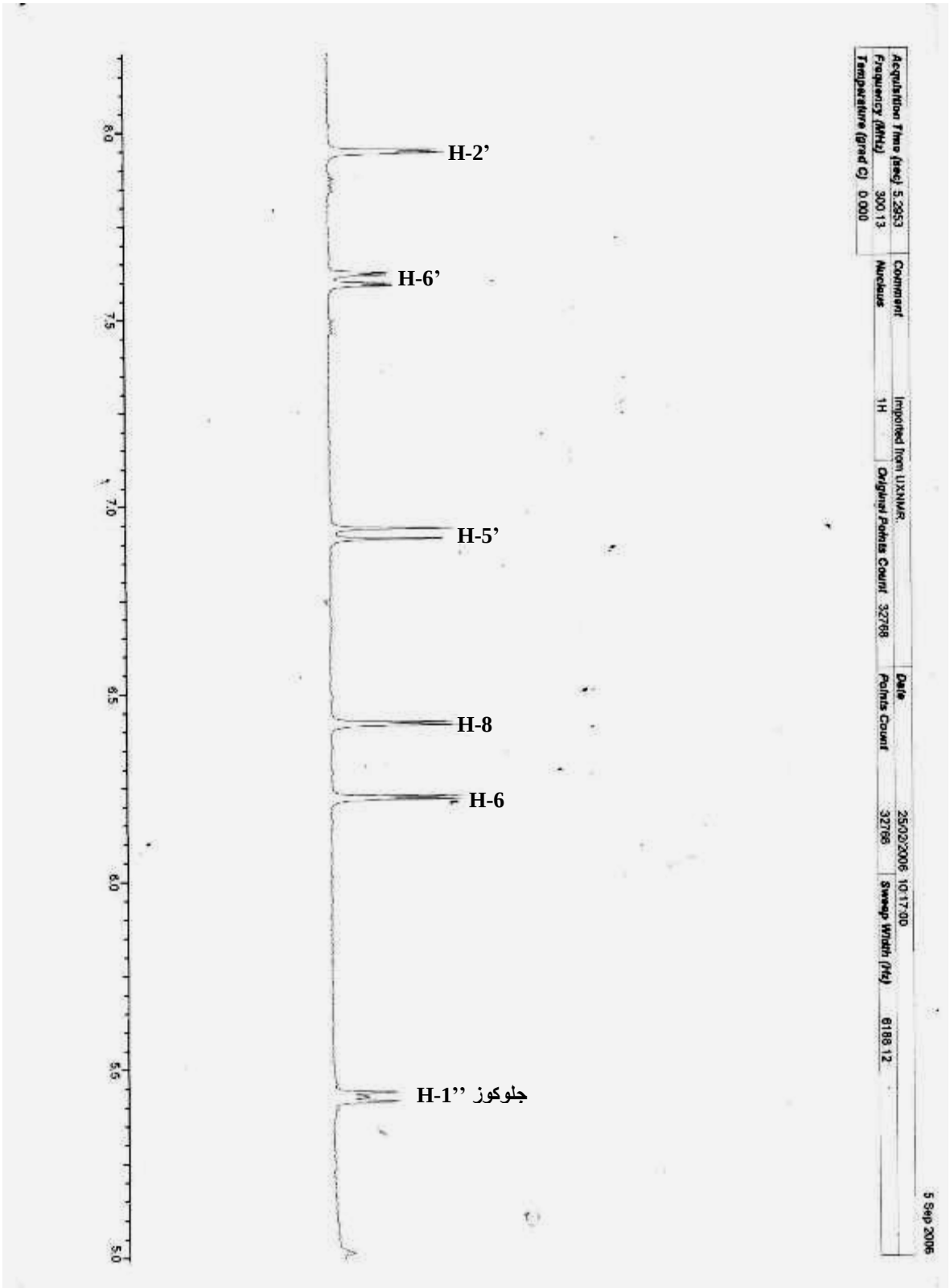
شكل-**6** - : أطياف سلاسل UV للمركب N_{2e}

www.manaraa.com



الشكل -7- : طيف H^1 NMR للمركب N_{2e} في CD_3OD

www.manaraa.com



شكل -8- :تكبير المجال mpp (8.5 -5)

www.manaraa.com

III - التحليل البنيوي للمركب N_{4c1} :

1- الإستشعاع تحت الأشعة UV : بنفسجي

2- السلوك الكروماتوغرافي:

1-2 معامل الإنحناس (R_f):

النظام	R_f (×100)
I	4,00
II	25,71
III	33,93

3- المعطيات الطيفية:

3- 1 مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية :

التغيرات الناتجة عن تأثير الكواشف موضحة في الجدول-19- الموالي:

الكواشف	العصابة I (nm)	العصابة II (nm)	عصابات أخرى (نتوءات)
MeOH	359	258	/
NaOH	409	270	328
$AlCl_3$	437	274	335
$AlCl_3$ + HCl	401	269	299 ، 363
NaOAc	385	272	324
$NaOAc+H_3BO_3$	383	264	/
في NaOH و بعد 5 دقائق الطيف يبقى مستقرا			

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

2-3 مطيافية الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ^1H RMN :

يمكن تلخيص معطيات الطيف في الجدول -20-:

البروتون الموافق	التعددية ،ثابت التزاوج بالـ zH	التكامل	δ (ppm)
H-2'	*d* (*J* = 2)	1H	7,72
H-6'	*d d* (*J* = 8,5 ; *J* = 2)	1H	7,60
H-5'	*d* (*J* = 8,5)	1H	6,88
H-8	*d* (*J* = 2)	1H	6,39
H-6	*d* (*J* = 2)	1H	6,21
H-1" جلوكوز	*d* (*J* = 7,3)	1H	5,25
بروتونات الجلوكوز	————————	—	3,71-3,31

4. الحلمهة الحمضية :

ü الشق الأجليكوني :

- السلوك الكروماتوغرافي :

اللون الإستشعاعي	أصفر .
R_f×100 في الجملة I	52,2

ü الشق السكري: جلـوكـوز .

1.4.التعليل:

v يشير السلوك الكروماتوغرافي لمختلف الجمل إلى كون المركب جليكوزيدا.

- اللون البنفسجي تحت الأشعة UV و قيمة العصابة I في الميثانول (MeOH) λ_I=359 nm يدلان على عدم وجود OH حر في الموضع 3 .

- الإزاحة الباثوكرومية بـــ: $\Delta\lambda_I$ (NaOH / MeOH) = +50 nm تدل على وجود OH حر في الموضع 4' ، و استقرار طيف NaOH يؤكد غياب OH حر في الموضع 3 .

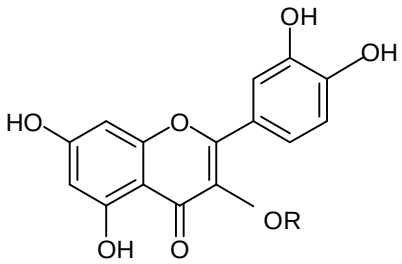
المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

- الإزاحة الباثوكرومية بـــ: $\Delta\lambda_I$ ($AlCl_3$+HCl / MeOH) = +36 nm دليل على وجود OH حر في الموضع 5.

- ظهور قمة جديدة عند 328 nm في طيف الـــ NaOH دليل على وجود OH حر في الموضع 7 ، تؤكده الإزاحة الباثوكرومية بـــ: $\Delta\lambda_{II}$ (NaOAc / MeOH) = +14 nm .

- الإزاحة الإيبسوكرومية بـــ: $\Delta\lambda_I$ ($AlCl_3$+HCl /$AlCl_3$) = -36 nm دليل على وجود أورثو ثنائي الهيدروكسيل على الحلقة B أي الموقع 3' به OH حر.

و عليه يمكن وضع الصيغة الأولية التالية :



v إنّ وجود إشارات بروتونات عطرية في المجال المنخفض ذات التعددية: *d* فـــ *dd* ثم *d* تدل على كون الحلقة B ثنائية الاستبدال ، و عليه-إضافة لما سبق- فإن 3'،4' بهما OH حر.

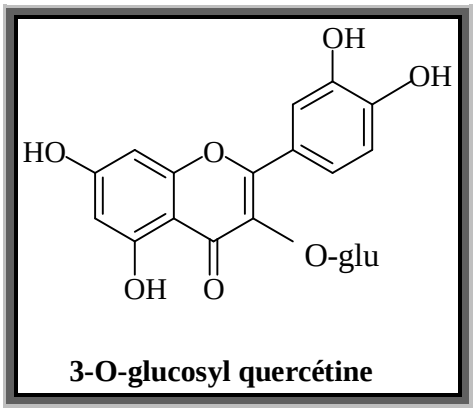
- أما بروتونات الحلقة A فتظهر في مجال البروتونات العطرية أيضا(لكن في مجال أعلى من بروتونات الحلقة B) على شكل إشارتين كل منهما عبارة عن ثنائية *d*(*J* = 2 Hz) و هذا يعني خلو الموقعين 6 ، 8 من أي مستبدل.

- وجود إشارة لثنائية *d* (*J* = 7,3) عند: δ = 5,25 ppm تلحق بالبروتون الأنوميري لسكر الجلوكوز (glucose) .

و للتأكد من أن السكر هو الجلوكوز قمنا بعملية الحلمهة الحمضية و قارنا الشق السكري لـــ:

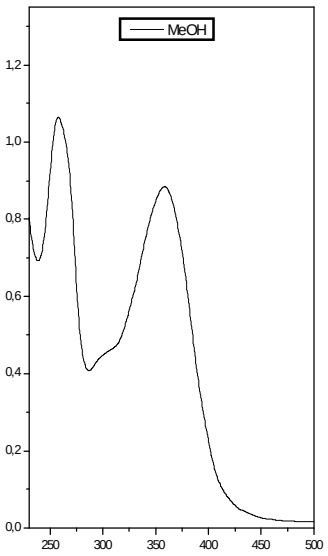
المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

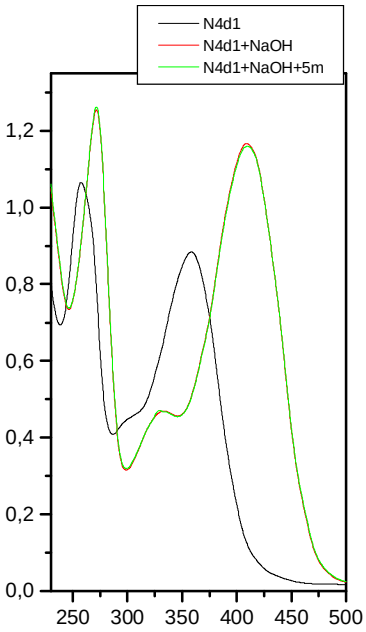
N_{4c1} بعدة شواهد سكرية فوجدنا أنه يماثل شاهد الجلوكوز أما موقع إرتباطه فمن خلال المعلومات الطيفية لدينا فقط الموقع 3 و تأكدنا من ذلك باجراء كروماتوغرام في الجملة I . إذا صيغة هذا المزكب هي : 3-O-glucosyl quercetine

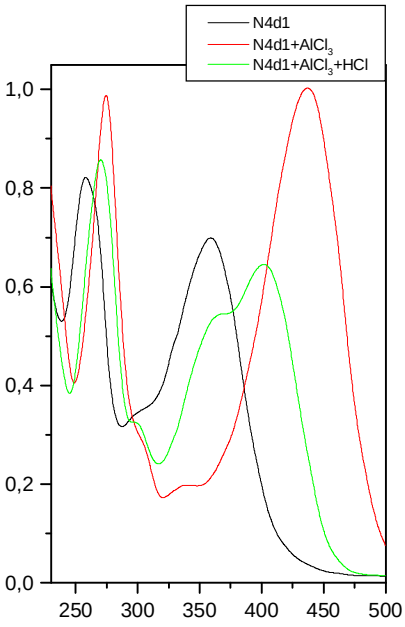


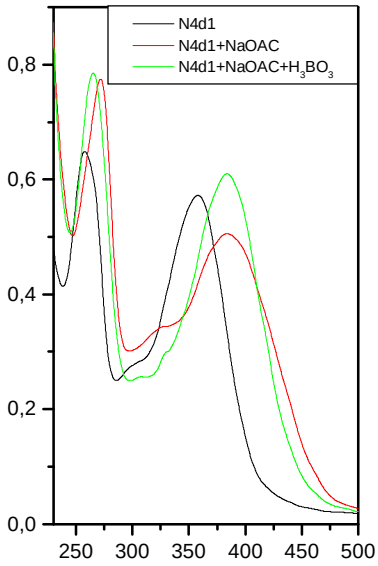
3-O-glucosyl quercétine

www.manaraa.com



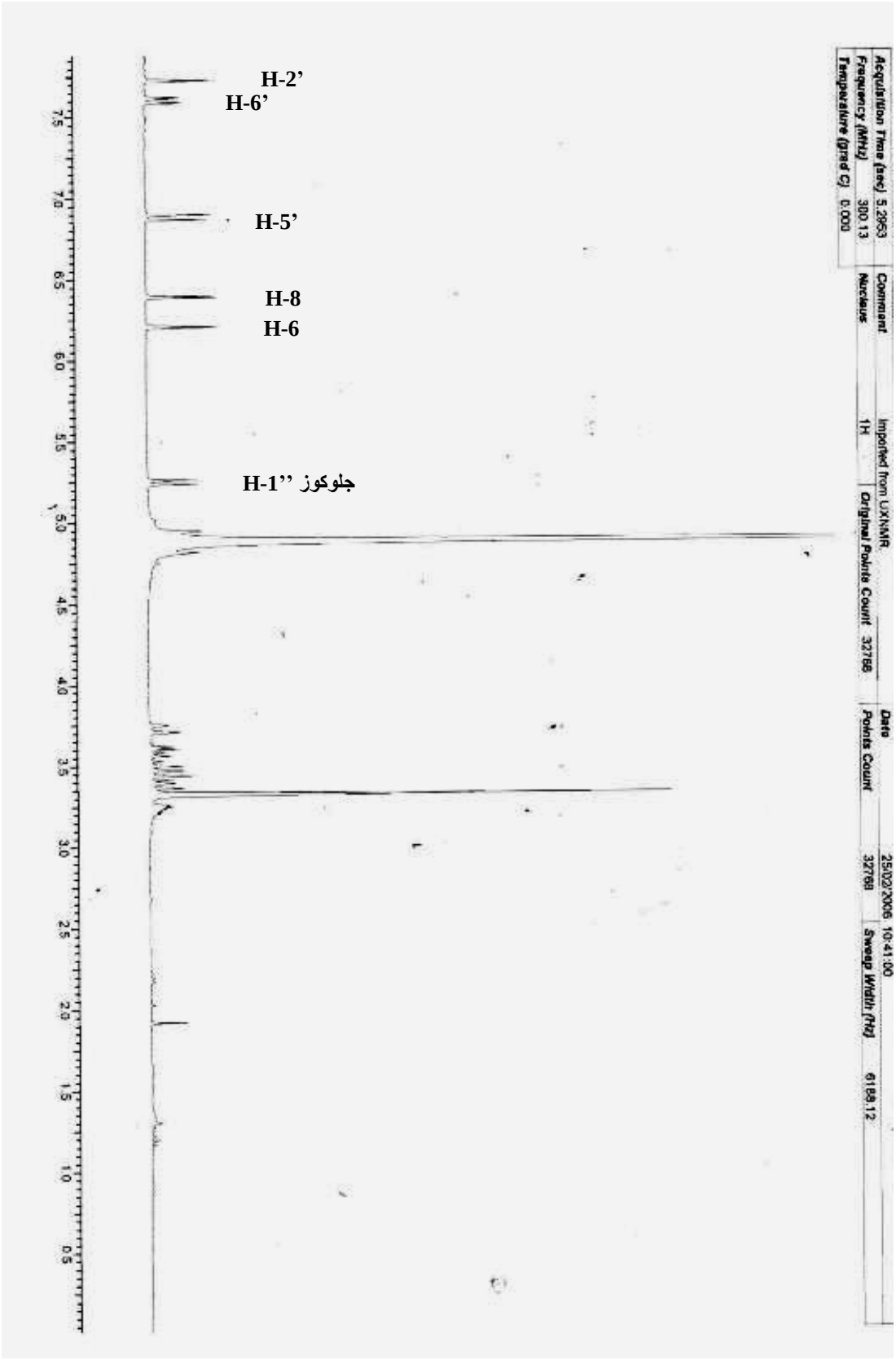






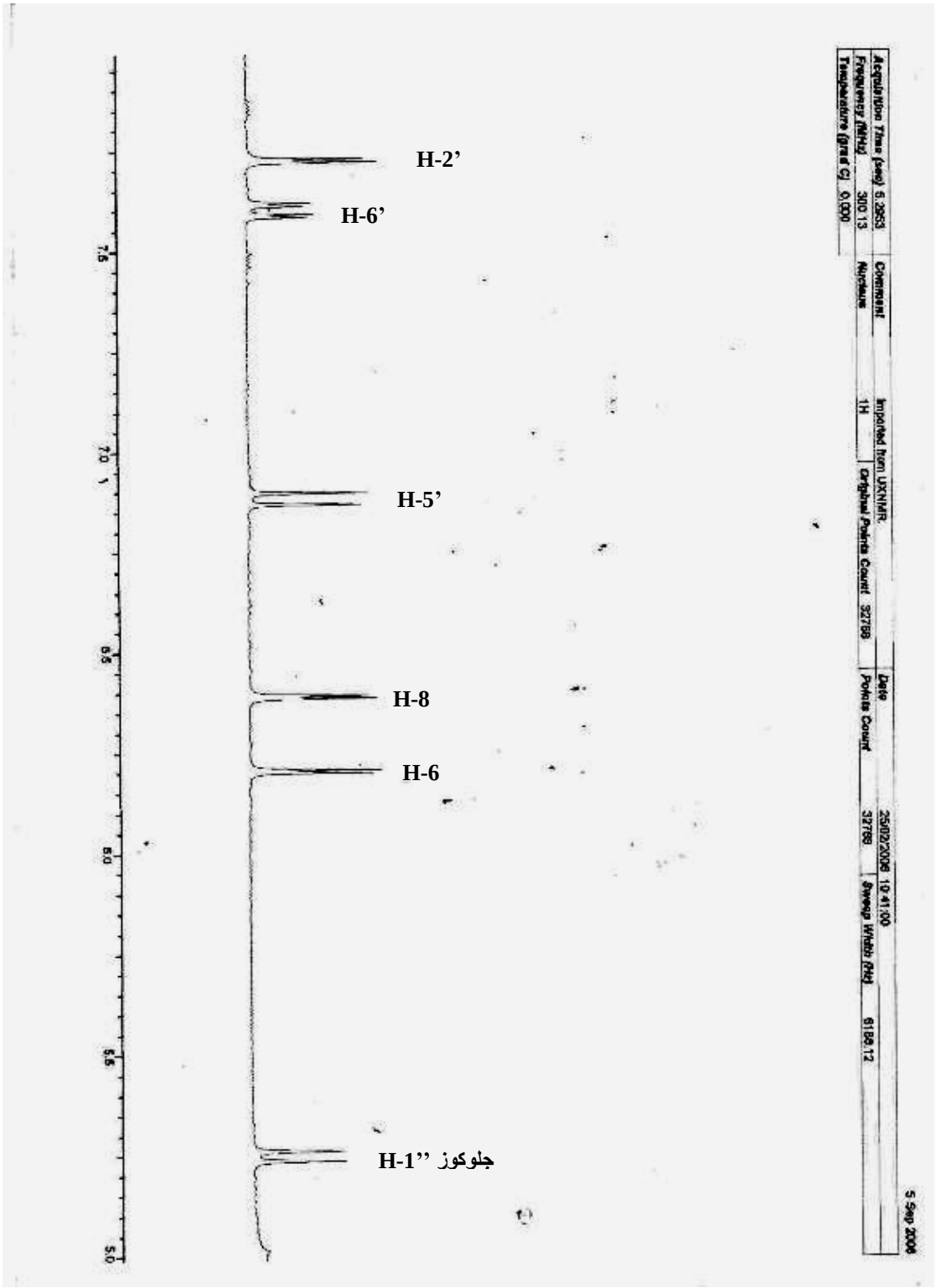
شكل- **9- :** أطياف سلاسل UV للمركب N_{4c1}

www.manaraa.com



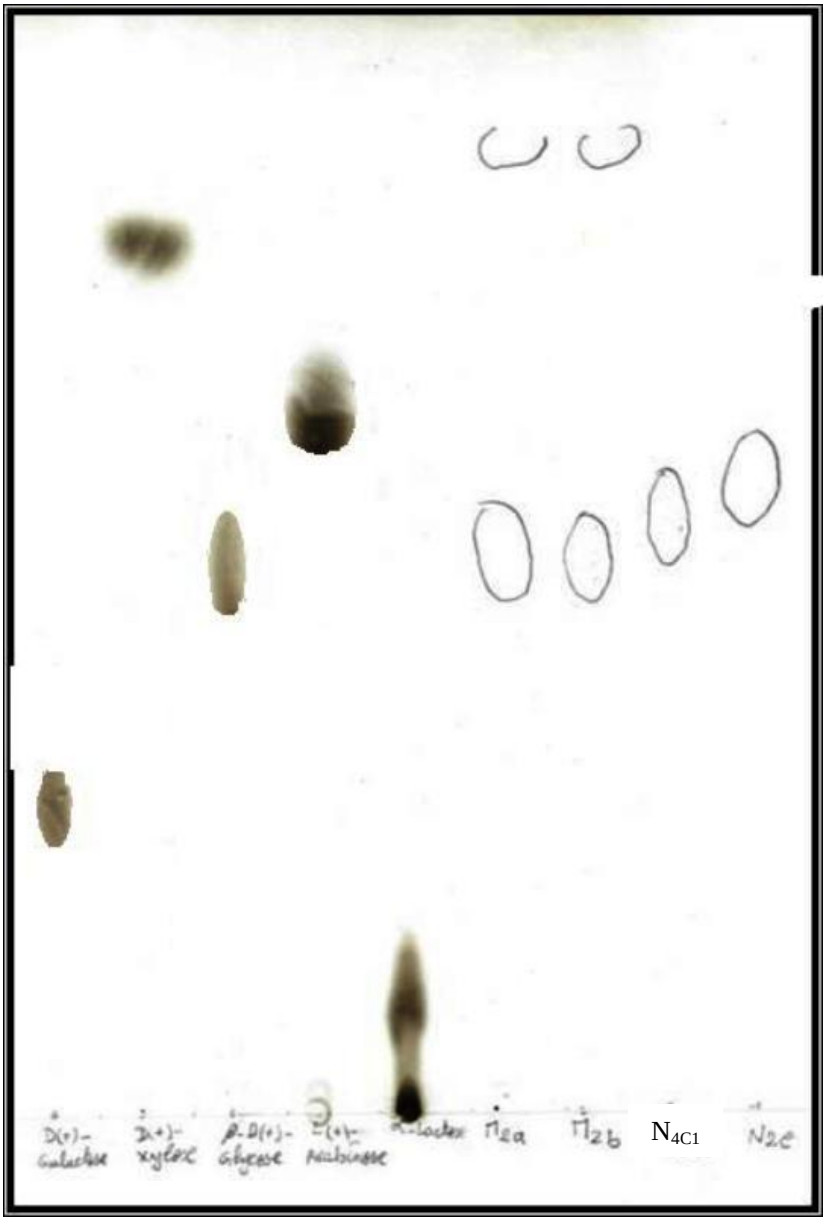
الشكل -10-: طيف ^1H RM N للمركب N_{4C1} في CD_3OD

www.manaraa.com



شكل -11- تكبير المجال ppm(5 - 8)

www.manaraa.com



شكل -12- : كروماتوغرام يبين السكريات المتحررة بواسطة الحلمهة الحمضية مع بعض الشواهد

www.manaraa.com

الخاتمة

من خلال هذا البحث إستطعنا الوصول إلى الهدف المنشود ألا وهو فصل المركبات الفلافونيدية و التي هي تعتبر من نواتج الأيض الثانوي و هذا من الطور البوتانولي للنبتة *Phoenix dactylifea* *(Ghars)* ، و خلال قيامنا بهذا البحث أجرينا دراسة مكتبية عن كل من النبتة المدروسة و المركبات الفلافونيدية، وإتبعنا في عملية الفصل الخطوات التالية:

- استخلاص الطور البوتانولي .
- الفصل الأولي بواسطة كروماتوغرافيا العمود.
- الفصل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة و العمود الوميض(flash colonne).
- و أخيرا، التنقية باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة ذات الدعامة – متعدد الأميد - .

أما في عملية التعيين البنيوي فقد استخدمنا كلا من الإماهة الحمضية ، مطيافية الأشعة فوق البنفسجية UV ، و مطيافية الرنين النووي المغناطيسي ^{1}H RMN.

و بذلك تم فصل ثلاث أنواع من المركبات الفلافونيدية في أول دراسة لهذه النبتة حسب بحثنا المكتبي هي :

- 3-O-glucosyl quercetine.
- 3-O- rhamnoglucosyl Isorhamnètine.
- **3**-O-glucosyl Isorhamnetine.

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

Résumé

L'étude préliminaire de l'extrait butanolique de l'espèce *Phoenix dactylifera (Ghars)* appartenant à la famille Arecaceae (Palmae) par chromatographie bidimensionnelle a montré une diversité structurale importante chez cette espèce, en métabolites secondaires notamment les flavonoides.

Au cours de ce travail nous avons séparé cinq produits à l'état pur, mais les faibles quantités purifiées, n'ont permis que l'identification structurale de trois d'entre eux, ce qui ouvre un nouveau espace pour les futures études dans ce domaine.

L'identification des trois produits obtenus a été effectuée par leur comportement chromatographique et les analyses physico-chimiques connues dans ce domaine.

Tous ces produits ont comme structure de base la quercetine substituer dans la position 3' et/ou 3.

www.manaraa.com

المنارة للاستشارات
www.manaraa.com

الملخص

أظهرت الدراسات الأولية لمستخلص الطور البوتانولي لنبات*Phoenix dactylifera*(*Ghars*) المنتمي إلى العائلة النخيلية Arecaceae (Palmae) إلى الأهمية التي يكتسبها هذا النوع النباتي من حيث الغنى والتنوع لنواتج الأيض الثانوي وتحديدا الفلافونيدي وذلك من خلال ما أبداه كروماتوغرام الورق تنائي البعد .

فقد تمكنا لحد الساعة من فصل خمس مركبات نقية إلا أن الكميات المحصل عليها لم تسمح بالتعيين البنيوي إلا لثلاث منها ، مما يجعل المجال مفتوح في معرفة بنى أخرى لاحقا لدراسات مستقبلية.

تم التعرف على بنى المركبات الثلاثة المشار إليها، بفضل السلوك الكروماتوغرافي وكذا طرق التحليل الفيزيائية المعهودة في هذا المجال وكلها ذات هيكل قاعدي (quercetine) مستبدل الموقع 3' و/أو 3.

المنارة للاستشارات

www.manaraa.com

Abstract

The primary study of the n-butanol phase of the aqueous-Methanol extract of *Phoenix dactylifer*a L. (*Ghars*) who belongs to the Arecaceae (Palmae) family by bidimentional chromatography of paper showed an important structural diversity of secondary metabolites especially flavonoids.

In this work, we have separated five pure compounds, but the small quantity of sample allowed the structural establishment of only three, in order to know more structures this open a new perspective of research in this field.

The structural determination of the three compounds was carried out by the chromatographical behaviour and by usual physical – chemical ways of analysis, these compounds had like basic skelton quercetin substituted at 3'and/or 3 positions.

www.manaraa.com