



بسم الله وبعد: تم الرفع بحمد الله من طرف
بن عيسى قرمزي متخرج من جامعة المدية
تخصص: إعلام آلي
التخصص الثاني: حفظ التراث بنفس الجامعة
1983/08/28 بالمدية - الجزائر -

الجنسية الجزائر وليس لي وطن فأنا مسلم
للتواصل وطلب المذكرات مجاناً وبدون مقابل
هاتف : +213(0)771.08.79.69

بريد الإلكتروني: benaissa.inf@gmail.com
benaissa.inf@hotmail.com :MSN

[فيس بوك:](http://www.facebook.com/benaissa.inf) http://www.facebook.com/benaissa.inf

سكايب: benaissa20082

دعوة صالحة بظهور الغيب فربما يصلك ملفي وأنا في التراب
أن يعفو عننا وأن يدخلنا جنته وأن يرزقنا الإخلاص في القول والعمل..

ملاحظة: أي طالب أو باحث يضئ نسخة لصقه لكتاب المذكورة ثم يزعم أن المذكورة له
فحسبنا الله وسوف يسأل يوم القيمة وما هدفنا إلا النفع حيث كاه لا أنه تبني أعمال
الغير والله الموفق وهو نعم المولى ونعم الوكيل....

لا تنسوا الصلاة على النبي صلي الله عليه وسلم
صل على النبي - سبحانه الله وبحمدك سبحان الله العظيم-

بن عيسى قرمزي 2013

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

قسم الكيمياء

كلية العلوم الدقيقة

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

Phoenix dactylifera (Ghars) للنبة

تحت إشراف الأستاذ

د. مسین حنوفي

تقديم

بومعراوه مزال حرو جندلي

لجنة المناقشة:

رئيسة	أستاذة بجامعة متوسطة قسنطينة	د. فضيلة بن عياش
مقررا	أستاذ محاضر بجامعة ق. مردام ورقة	د. مسین حنوفي
ممتلكنا	أستاذ بجامعة متوسطة قسنطينة	د. سمير بن عياش
ممتلكنا	أستاذ بجامعة متوسطة قسنطينة	د. عبد الحميد بلحاط
ممتلكنا	أستاذ بجامعة متوسطة قسنطينة	د. عبد الرحمن تنيو

بِاسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



اللهم إني أسألك حبك وحبيبة نبويك وحبيبة من يحبك وحبيبة

کل عمل پیغمبیری الٰی ہوئے۔

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

اللهم لا تدعني أحابي بالغور إلها نجعه، و لا بالأسف إن فلحت.

اللهم ذكرني أن التسامع هو أكابر درجات القوة. وأن حبه

الانتقام هو أول مظاهر الشعفه.

يا ربِّي إنْ جرِحتَنِي هُنْ نَعْمَةُ الصَّحَّةِ فَاتَّركْ لِي نَعْمَةَ الْإِيمَانِ

وإن جرحتني من نعمة المال فاتركه لي نعمة الأهل

و إن أسلحته إلى الناس فاعطاني شجاعة الاعتزاز

وإن أساء الناس إلى فاطمتي مقدرة العفو .

بما در بیان نسیکه مذکور نمی شد و لا تنسنی.

إِلَاهُمَّ صَلِّ



الحمد لله كل الحمد الذي وفقني والذى أطالت لي في عمر من ربياني على راحتى وسرا

ووقفا إلى جانبي ، والداعي :

أمي نوع العنان والمعبة ، دمر العطا والطيبة ، التي تعمتنى بدموعها لتكون سر نجاحي.

وابي الذي كان لي حوما رهنا لكتفه والنصال ، والذي لطالما كان يدفعنى وبذاته

للوصول إلى أعلى المراتب .

أرجو أن يوفقني الله لنيل رغاهما.

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

إلى زوجي الغالي " حمزة " صاحب القلب الكبير .

إلى بسمة العمر وفرحته أبنتي العزيزة " بسمة فرج " .

إلى من قاسوني هنا الأمومة وعطته الآية أخواتي الأعزاء: سماح ، صبرينة ، ليثدة ، علمية ، نورة .

إلى أخي الصغير حمزة .

إلى زوجة أخي فضيلة .

إلى أزواج أخواتي : الطاهر ، أحمد ، شوقي .

إلى الشناشيش السغار : إكراء ، ملاك ، رنا ، ميار ، حندة ، وائل ، إسكندر ، أيوب .

إلى عائلة زوجي المترفة كبيرة وصغيرة خاصة أمي الزهراء وأخي ميلود .



تشكراته



إن الحمد لله رب العالمين والأشد لله عز وجل الذي وفقني وأهانني على إنجاز هذا البحث، وبعد:

أنبذت هذه الأطروحة بمختبر تثمين الموارد الطبيعية واصطدام المركبات الفعالة ببولوجيا تحت إشراف الاستاذ دنديوقي حسین - استاذ محاضر بجامعة قاصدي مرداح ورقلة - الذي لم يبذل عليّ بتوجيهاته القيمة ونحائمه السديدة، والتي كانت سندًا لي أثناء القيام بهذا العمل المتواضع.

وإنه لمن دواعي العرفان بالجميل أن أتقدم بجزيل الشكر إلى الاستاذ بن حياش فضيلة -استاذ بجامعة منتوري قسنطينة - على نحائمه ومساعداتها التي قدمتها لي وحذى على قبولها رئاسة لجنة المناقشة.

كما أوجه شكري الجليل إلى الاستاذ بن حياش سمير - استاذ بجامعة منتوري قسنطينة - الذي أقام لي كل الإمكانيات والتسهيلات لإنجاز هذا العمل في مخبره وحذى على قبوله المشاركة في لجنة المناقشة.

أتقدم بجزيل الشكر إلى أعضاء لجنة المناقشة: الاستاذ محمد العميد بالطار - استاذ بجامعة منتوري قسنطينة -، والاستاذ تونيوب عبد الرحمن - استاذ بجامعة منتوري قسنطينة - على قبولهما مناقشة هذه الرسالة وحضورهما لحضور مقتنيان في لجنة المناقشة.

وذلك أشكر الأستاذة الشراء: زلقي، بوهورو محمد، مشمود يوسف، سعيد رمضان، طويل أحمد، بن تامن علي، مكيو رتبة، بوعزة وهبة، دعيتر لحسن.... على كل المساعدات والنصائح.

ولا يسعني في الأخير إلا أن أثني على الزملاء والزميلات وما أثثthem من ساهم من قرببي أو بعيد في تقديم لعون أو مساعدة وأخص بالذكر: حمود، زهية، سكينة، آسيا، حنان، سميرة، وسمة، زهرة، سمilla، سعدة، طيبة، وهبة، سيرين، حنان، سعاد، أمال، رتبة، وحافية، ليلى، أحلا، سميرة، نجوى، حامر، شوقي، رشيد، حلال، شعيب، العاج....

و الله الموفق.



الكتاب

9 المقدمة
13 المراجع
14 الفصل الأول: النخيل المثمرة
15	I. مورفولوجيا النخيل
15	II. التوزيع الجغرافي للنخل في العالم
18	III. النخيل المنتج للتمور <i>Phoenix dactylifera L.</i>
18	III.1. تسميتها
19	III.2. التصنيف النظمي للنبتة
19	III.3. النخيل المثمرة في العالم
22	III.4. النخيل المثمرة في الجزائر
24	III.5. النوع النباتي : الغرس
27	IV. أهم الدراسات المنجزة عن النخيل المثمرة
29 المراجع
31 الفصل الثاني: الفلافونيدات ... <i>GHARS</i>
32	I. تعريف
33	II. الأقسام المختلفة للفلافونيدات
34	III. خصائص الفلافونيدات
36	IV. الدور البيولوجي
37	V. الإصطناع الحيوي للفلافونيدات
43	VI. الدراسة الكيميائية للفلافونيدات
43	1. الإستخلاص
45	2. الكشف عن الفلافونيدات

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

المقدمة

عرف الإنسان الأعشاب الطبية منذآلاف السنين و استخدمها في علاج العديد من الأمراض، وأوصى بها الأطباء القدماء ، بيد أن التطور الصناعي واستخدام الأدوية الحديثة مع بداية القرن الثامن عشر أثر سلبا على استخدام هذه الأعشاب الطبية كأدوية ، لكن الأمر لم يدم طويلا إذ غير العالم منحاه وتوجهه اليوم إلى الاعتماد أكثر على النباتات المداوية كبديل طبيعي للعقاقير الطبية التي ما فتئت تتسبب في العديد من المضاعفات الجانبية و المشاكل الصحية لمستخدميها .

فقد أودع الله سبحانه وتعالى في بعض الأعشاب شفاء لكثير من الأمراض، وتفن بعض الموقفين في اختيار بعض الأعشاب ومعرفة خصائصها ومضارها ومنافعها وطرق تركيبها مع بعضها والجرعات التي ينبغي للمريض أن يستخدمها . وقد ساهم علماء عرب و المسلمين في تعميق المعارف حول الخصائص العلاجية للنباتات، فقد وضع الرّازِي كتاباً 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 باستطاعتتها تحليل الأعشاب لمعرفة المواد الفعالة فيها، واستخراجها أو تركيبها كيميائيا من مصادر كيميائية أخرى، ونتيجة لارتفاع الوعي الصحي والعلجي بين الشعوب زاد الطلب على العقاقير الطبية المصنعة التي ازدادت المعرفة المتراكمة عن خصائصها العلاجية من خلال المشاهدة، التجربة والبحث عبر مئات وآلاف 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 الفعال من بعض النباتات ثم تصنيعه كيميائيا وتناوله إلى ظهور آثار جانبية على جسم الإنسان في كثير من الحالات، بينما تظهر قدرة الله - عزّ وجلّ - في أن تجعل تراكيز هذه المواد الفعالة متوازنة ومحفّفة في النباتات

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

ونتيجة لذلك ولأنّ بلادنا تزخر بقطاع نباتي متعدد ومنتشر في كل أقطارها ، ولأجل تقويم الثروة النباتية فيه تمّ اختيار هذا البحث بهدف تحديد منتجات الأيض الثاني لنباتات المناطق الصحراوية تحديداً التمر المثمرة لما تتمتع به هذه النبتة من مكانة متميزة حظيت بها نتيجة للدور الهام الذي طالما لعبته لمساعدة الإنسان في التغلب على الظروف القاسية للحياة في البيئة التي تنمو فيها ، كما منحته من جذوعها الدعامات التي يرتكز عليها لبناء مسكنه ومن جريدتها سقفاً يحميه من أشعة الشمس إضافة إلى استخدامها كوقود للتدفئة في الليل الباردة ولطهي الطعام .

ولم تكتف بهذا القدر من العطاء بل كانت على مر العصور أهم مصدر للغذاء والمتمثل في التمر الذي يتميز باحتواه على سكريات بسيطة سهلة الهضم والامتصاص تتحول بسرعة بالتمثيل الغذائي إلى طاقة تعيد للجسم نشاطه وحيويته ، كما يعد مصدراً للعناصر الغذائية خاصة البوتاسيوم الذي يساعد على صفاء الذهن والقدرة على التفكير والتركيز كما توجد به عناصر أخرى كالكالسيوم ، الفوسفور، الحديد وكربونات مرتفعة من الفلورين ، وهو كذلك مصدر مهم للفيتامينات (فيتامين أ، فيتامين ب) و الألياف وبعض المواد المثبتة للجراثيم كالـ tanins [3] .

إضافة إلى ما سبق ذكره ، فلتلمس فائدة علاجية بالغة الأهمية 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 للتلمس تتسبب في زيادة الوزن [4] .

وقد زادها الله تكريماً 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 يتاسب وموضوع بحثنا :

أمر صلى الله عليه وسلم بالمحافظة على النخلة فقال:

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

وقال :

• «أكرموا عمتكم النخلة»

وقال عن التمر :

• «بيت لا تمر فيه جياع أهله»

كما قال :

• «أطعموا نسائمكم في نفاسهم التمر ، فإنه من كان طعامها في نفاسها التمر خرج ولدتها حليما ، فإنه كان

طعام مريم حين ولدت ولو علم الله طعام خير من التمر لأطعمها إياه»

وقال عن الفوائد العلاجية له :

• «إن التمر يذهب الداء ولا داء فيه»

المراجع

- [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"(**1417hijri**), 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

الفصل الأول: التخييل المثمرة

I. مورفولوجيا النخيل:

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

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

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

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 :

تنشر النخيل في مناطق عديدة من العالم تشمل مختلف القارات، و الجدول الموالي يوضح توزيع

البعض منها [4-2].

*** 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) .	<i>Cocos uncifera L.</i>
Le palmier à rotin	جنوب شرق آسيا.	<i>Calamus rolang L.</i>
Le palmier à raphia	أصلاً من مدغشقر كما توجد على طول السواحل الشرقية لإفريقيا.	<i>Raphia farinifera (gaertn) Hyl</i>
Les palmiers à huile	الغابات الكثيفة بгинيا (إفريقيا الغربية) ، برازيل.	<i>Orbignya speciosa Barb Rodr</i>
Le palmier à cire	شمال شرق البرازيل.	<i>Copernica cerifera Mart</i>
Les palmiers à sucre	الهند، ماليزيا.	<i>Cayota urens L.</i> <i>Arenga saccharifira Labill</i>
Le palmier à betel	شرق الهند ، ماليزيا.	<i>Areca catechu L.</i>
Les palmiers à ivoire	كولومبيا و الإكوادور.	<i>Chamaerops humilis L.</i>

إن الأنواع السابقة الذكر ليست الوحيدة، بل هناك العديد من الأنواع الأخرى حيث تحتوي العائلة النخيلية على 210 جنس حسب (هجيسون) و 4000 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

القمة في تواجدها كجنس *Phoenix* الذي يحتوي على 12 نوعا حسب [5] Ang.Chevalier، وبشير

الجدول -3- إلى أهم أنواع هذه الأخيرة.

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

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

إضافة إلى هذه الأنواع، هناك أنواع جديدة مهجنة مثلاً :

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

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

III. النخيل المنتج للتمر:

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

فقد اعتبرها قدماء المصريين رمزاً 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 التماضيل.

أما المسيحيون فكانوا يحملون السعف في عيد "أحد السعف" تذكاراً لدخول المسيح عليه السلام مدينة أورشليم ظافراً حيث استقبله الشعب حاملاً سعف النخيل مع أغصان الزيتون فأصبحت تعتبر رمزاً 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 من بفينيقية النخلة فنسبها إليها -التي لا تضم أرضها الآن من النخيل شيئاً- [7].

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

و *dactylifera* فتتقسم إلى قسمين:

المشتقة من الإسم الإغريقي *daktulos* و الذي يعني أصبع نسبة إلى شكل

الثمرة.

. *palmier dattier* (أي حامل الثمرة) *Fera* 

III.2. التصنيف النطامي للنبوتة :

تنتمي النخيل المنتجة للتمر (*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 :

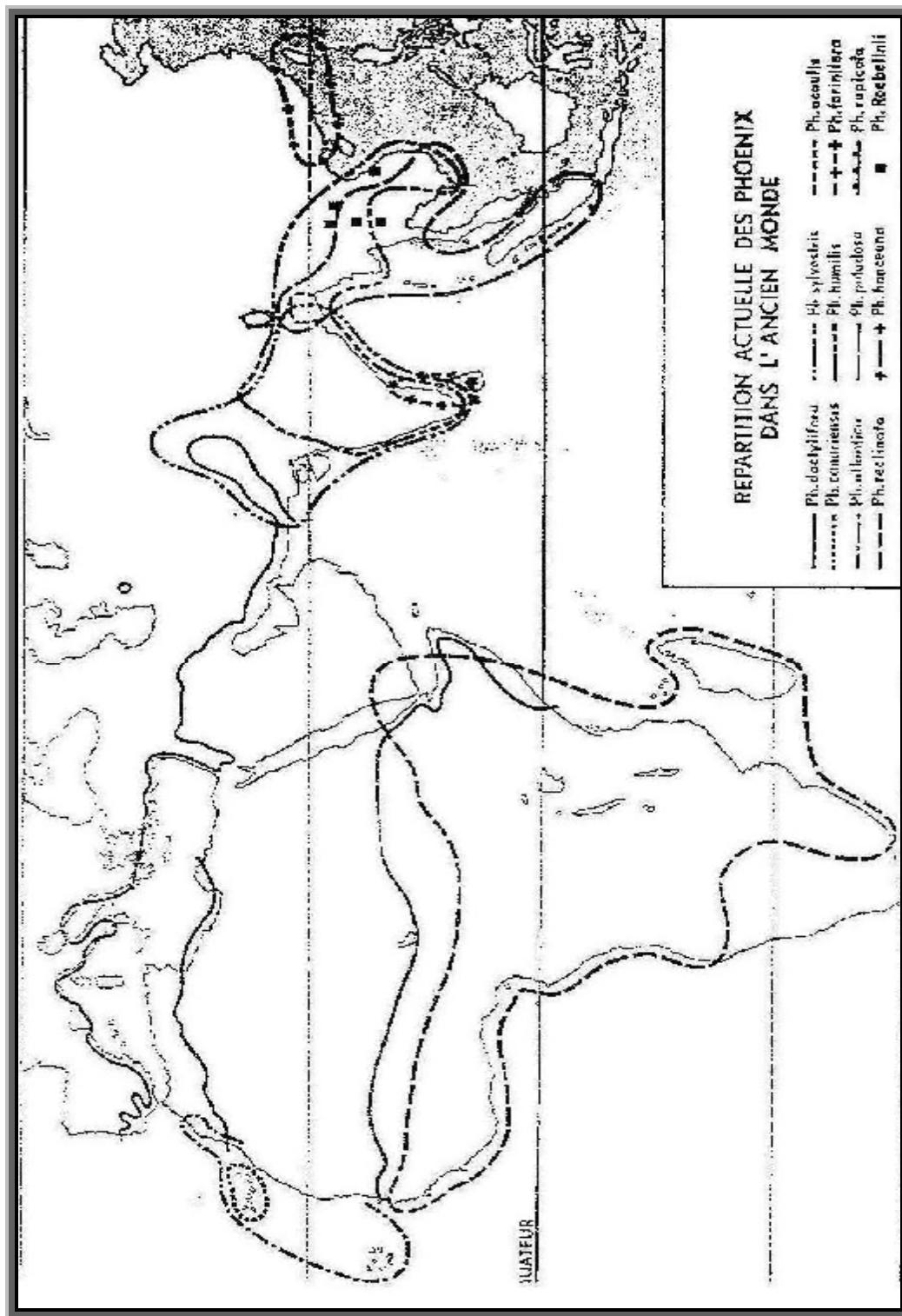
Embranchement	spermaphytes	الفرع
Sous embranchement	angiospermes	تحت الفرع
classe	monocotylidones	الصنف
Sous classe	Asteridae	تحت الصنف
ordre	Arecales (palmales)	الرتبة
famille	Arecaceae (palmae)	العائلة
genre	<i>Phoenix</i>	الجنس
espèce	<i>dactylifera</i>	النوع

III.3. النخيل المنتمرة في العالم:

لقد اختلفت الآراء حول الموطن الأصلي 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 نشأت فيه

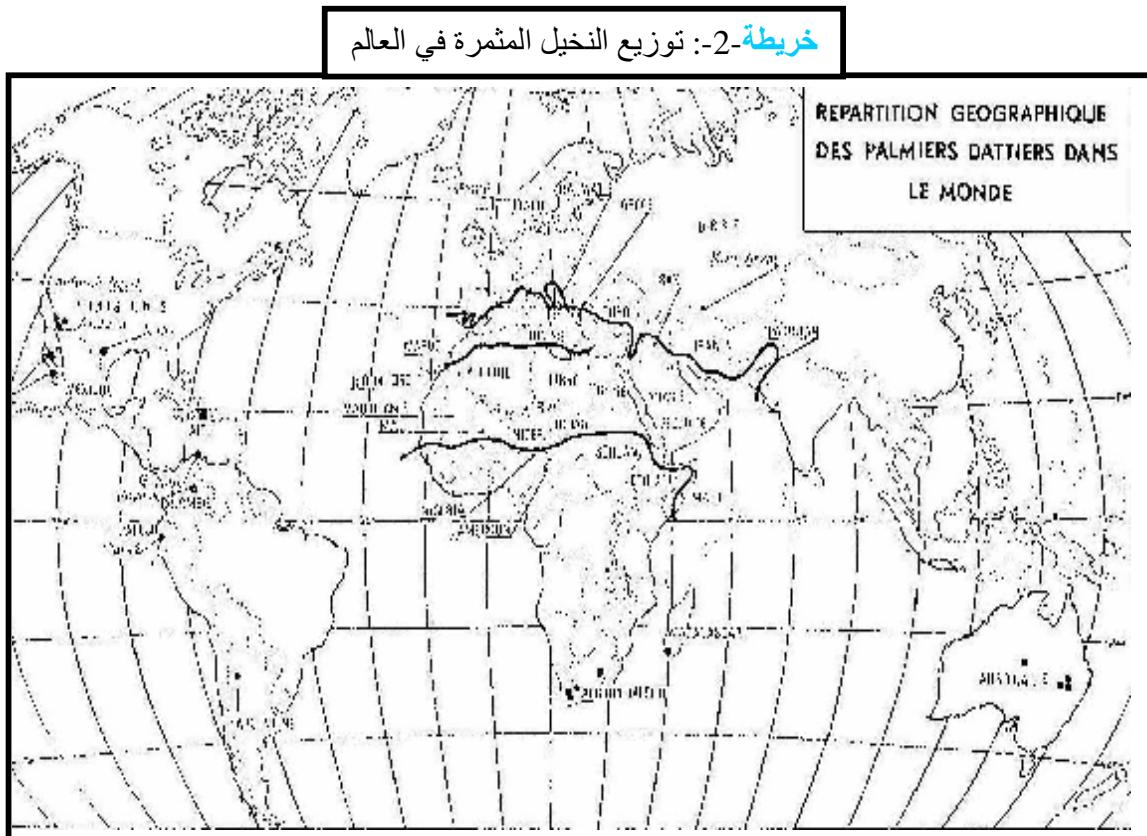
النخلة المثمرة ومنها انتقلت إلى بابل» [7]، و نسبتها الأغلبية إلى المناطق الجافة وشبه الجافة من العالم القديم وانتشرت بعد ذلك .

وقد بدأ انتشارها من موطنها الأصلي من طرف العرب إلى السواحل الشرقية لإفريقيا سواء كنبلة مثمرة أو نباتات للزينة، هذا قبل - وبفترة طويلة - أوائل الرحلات التي قام بها الملاحون الأوروبيون في القرن XV وفي القرن 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]



خريطة-1:- توزيع النخيل في العالم القديم

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



4.III. النخل المثمرة في الجزائر:

تزرع الكثير من أنواع نخيل التمر بالجزائر (حوالي 55 نوع) في مناطق مختلفة مثل: خثمة، مزاب، وادي رieg، 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

أخرى كثيرة، حيث تزرع النخيل المثمرة بكثافة 100 إلى 120 نخلة في الهاكتار، وتكون هذه الكثافة محترمة في المزارع الصناعية في حين في الحدائق التقليدية تكون أكبر بكثير إذ تصل حتى إلى 350 نخلة في الهاكتار في حدائق مزاب و 500 نخلة في الهاكتار في حدائق توات و قورارة[8].

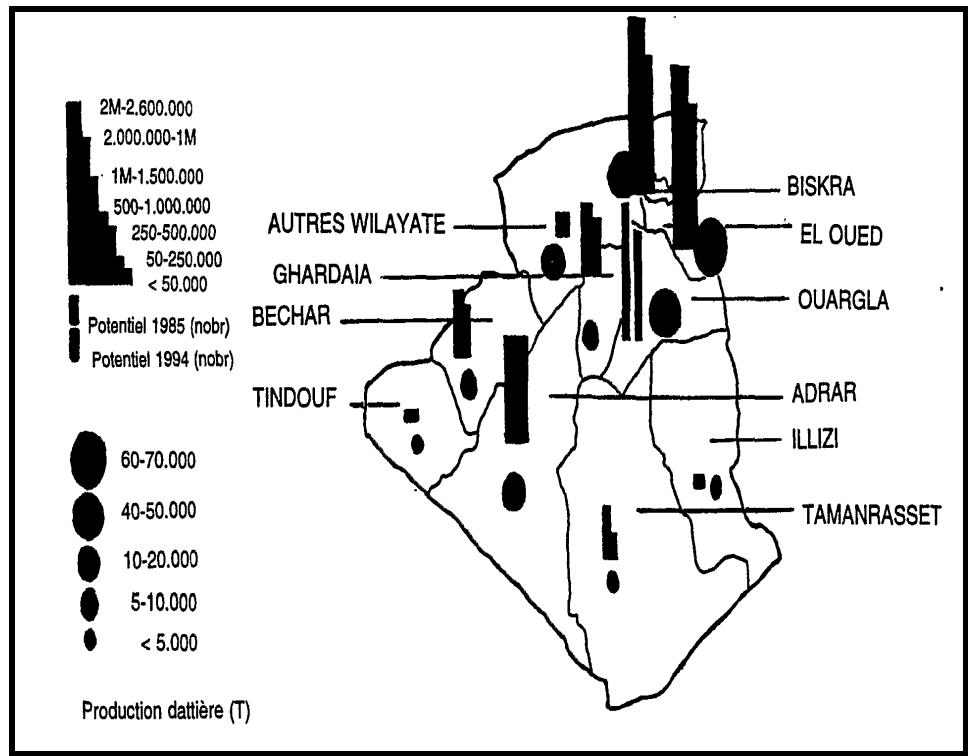
تتعدى مدة حياة النخلة المثمرة 70 سنة ، لكن الفترة القصوى للاستغلال في وسط واحي هي بمعدل 50 سنة، والحد من الاستغلال يعود في أغلب الأحيان إلى صعوبة الحفاظ على النخيل التي تكون أنسجة جذوعها متدهورة أو تكون أقطارها جد ضعيف (30 إلى 35 سم) وارتفاع مهم (أكثر من 15 م) .

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 نسمى، 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، مثلاً 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 وزنه عند الغرس، الأسمدة ، السقي و تقنية النقل.

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

توضح مجال إنتشار النخيل المثمرة في الجزائر :



خريطة-3: توزيع النخيل المثمرة في الجزائر

تم التفرقة بين الأنواع عموماً 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 نوعاً معروفاً و هو الغرس .

III.5. النوع المورطي: الغرس



تنشر زراعته بكثرة في المناطق الواطئة من بلاد الجزائر، الثمرة ذات شكل بيضاوي منعكش 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 جداً، تحمل الشجرة حوالي 100 إلى 150 كلغ وهي من الأصناف التي تنضج ثمارها مبكراً [10].



حائط عامه:[11]

وافر في الزيبان، وادي سوف، وادي ريخ، المزاب، ورقلة و مثيلي، يكون كثيرا في المنيعة
ونادر في قراربة تيديكلت و الطاسيلي

جوان في تيديكلت، اوت-اكتوبر بالنسبة لمناطق الأخرى	تاريخ النضج
شهر جويلية في تيديكلت، سبتمبر-أكتوبر في مناطق الأخرى	تاريخ الجنبي
طازج أو محفوظ	استعمال التمر
مهروس أو محشو في كيس خيش في تيديكلت	طريقة الحفظ
ممتازة إلى جيدة	تفوييم
ساخنة (حارة)	هضومية
مهم	شجير
مهمة	قدرة الطرح

حائط موسيولوجية:

البذرة	الثمرة
مستوي	شكل الثمرة
متوسط	حجم
2/1 إلى 3/2	وزن 20 ثمرة
14 إلى 21 غ	لونها (بلح)
بني	لونها (تمر)
أملس	مظهر القشرة الخارجية
متغير	التغير (الفساد)
اللون	بنى أو عنبرى (ambrée) أصفر ذهبي
السطح	معد
شكل الشق (sillon)	معدوم
ثقب الإنعاش	لينة إلى نصف لينة
معدومة	صلابة الثمرة
قصيرة	قابلية التشكيل (لونة)
ملتصق	النسيج
	الذوق
	شكل الكأس (calice)

طلعه	السعفة
180 سم	طول السعفة
منتصب	عرض السعفة
أصفر برتقالي	كثافة الأوراق على 50 سم
الطول	370 إلى 510 سم
اتجاه	60 إلى 95 سم
اللون	40 إلى 30 سم
	كثافة الأشواك على 50 سم
	14 إلى 21 سم
	طول الأشواك من الوسط 11 سم

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 كـ polyphénoloxidase و péroxidase وبعض غيرها [14،13] أو حول الفعالية ضد المؤكسدة لبعض المواد مثل : phénoliques، caroténoides، anthocyanines مختلفة من التمور الطازجة و المجففة من مناطق مختلفة في عمان [15].

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

*** 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)

المراجع

- [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., 2^{eme} Ed. « livre de palmier des dattes : Culture, protection et production dans le monde arabe »,**1998**. Construction des connaissances : 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. 2^{eme} Ed., livre de palmier des datte : Culture, protection et production dans le monde arabe, construction des

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* L.) 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.

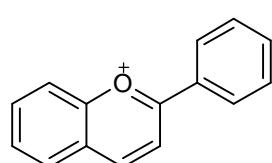
**الفصل الثاني
الفالفو نيدات**

I. تعریف:

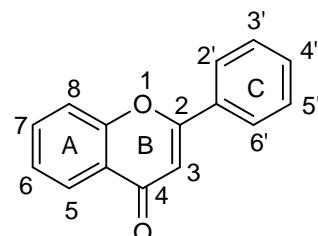
أكثر ما اهتم به الباحثون منذ الأزل و حتى اليوم ما تجود به الطبيعة من خيرات و منتجات نباتية و ذلك للأهمية البالغة للمركبات الطبيعية المحتواث بداخلها فقد كان تركيزهم أكثر على المركبات التي تتصف بالخاصية الفينولية متعددة الهياكت البنائية و من أهمها منتجات ثانوية أيضية تعرف بالفالفونيدات و دليل ذلك أنه تم 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 إيتروزيدات منحلة في الماء و هذا لارتباط الجزء السكري بها و هي تتمرکز في أدمية الأوراق أو قد تتوزع ما بين الأدمة و الطبقة الوسطي. أما في حالة الأزهار فهي تتمرکز في خلايا البشرة [3]، أما الفلافونيدات التي تتحل في المذيبات غير القطبية (مثل الفلافونيدات عديدة الميثوكسيل) فتتمرکز في سيتوبلازم الخلية [4].

وقد اكتشفت الفلافونيدات من طرف عالم الكيمياء الحيوية Albert Szent-Gyorgyi 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 Hinreiner و Geissman ، إشارة إلى جميع الصباغات التي تملك الهيكل $C_6-C_3-C_6$ (1) إضافة إلى الانثوسىانات (2) [6]، التي هي وثيقة الصلة من الناحية الكيميائية بالفالفونيدات [7] .



(2)



(1)

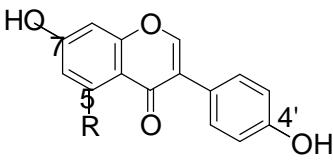
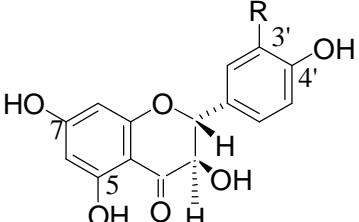
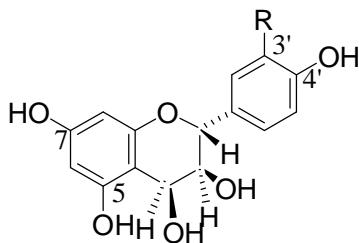
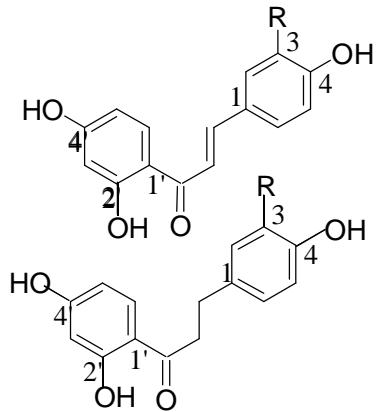
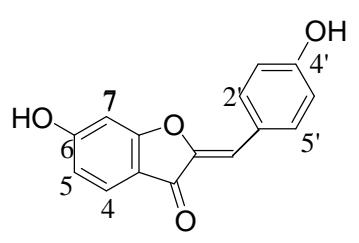
II. الأقسام المختلفة للفلافونويدات:

يمكن تقسيم الفلافونويدات إلى 12 قسمًا حسب درجة تأكسد النواة البيرانية (الحلقة C) [8] و يوضح

الجدول التالي مختلف هذه الأقسام وألوانها مع بعض الأمثلة.

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

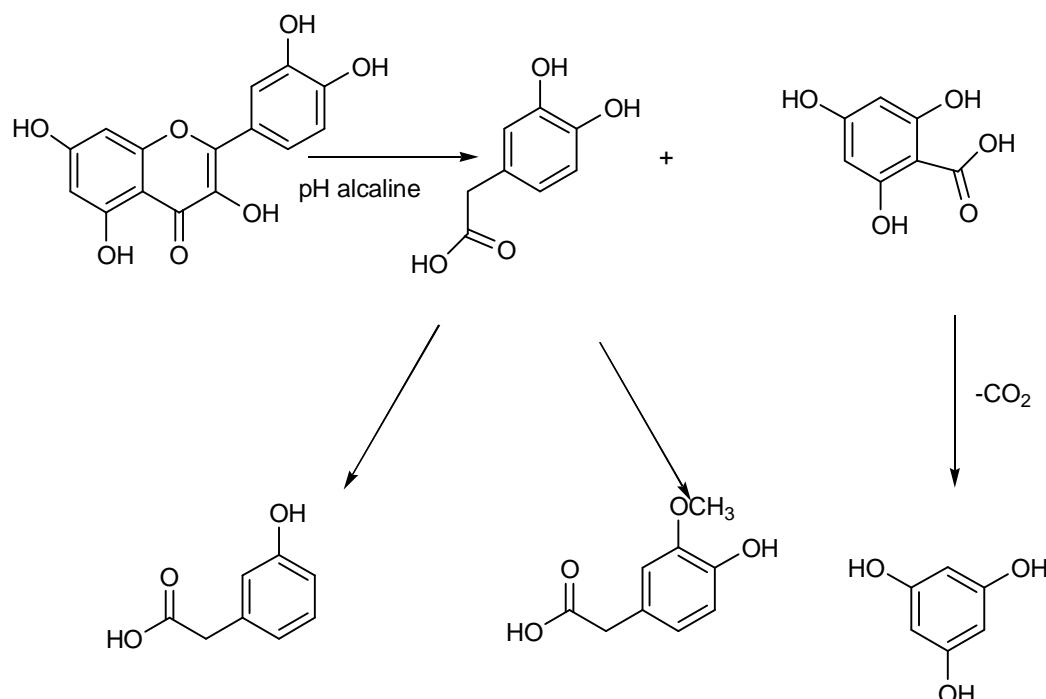
Classe	Sous classe	Coloration	Structure	Exemple
2-phenyl-chromones	Anthocyanes	Rouge, violet ou bleu		pelargonidine Cyanidine (R = OH)
	Flavones	Violet		Apigénine (R = H) Lutéoline (R = OH)
	Flavonols	Jaune		Kaempférol (R = H) Quercétine (R = OH)
	Flavanones	Jaune		Naringénine (R = H) Eriodictyol (R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

	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		Jaune		Isoliquiritigénine (R = H) Buteine (R = OH)
	Dihydro-chalcones			Dihydro-isoliquiritigénine (R = H) Dihydrobuteine (R = OH)
2-benzylidéne coumaranes	Aurones	Jaune		Hispidol

III. خصائص الفلافونويدات:

الفلافونيدات هي أكثر المركبات الفينولية انتشارا في المملكة النباتية، وقد حظيت بدراسات كثيرة لمعرفة السبب الذي يجعل النبات ينتج مثل هذه المركبات. كما هو الحال بالنسبة للكربونات الهيدروكسيلية، و تتصف الفلافونيدات حتما بخواص المركبات الفينولية حيث:

- تعتبر مركبات ذات صفة حمضية ضعيفة ذواقة في القواعد القوية مثل (هيدروكسيل الصوديوم).
- المركبات التي تحمل عدد أكبر منمجموعات الهيدروكسيل الحرة أو التي تحتوي على جزيئه سكر تتميز بالصفة القطبية ، و عليه فهي ذواقة في المذيبات القطبية مثل: الماء ، الميثanol، الإيثانول.
- المركبات الأقل قطبية مثل الأيزوفلافونات و كذلك الفلافونات التي تحمل عدداً أكبر منمجموعات الميثوكسيل تذوب في الكلوروформ أو الإيثير و الأسيتون. [9]
- معظم الفلافونيدات يتم هدمها في ظروف قاعدية قوية و هذا بتكسير الحلقة المتباعدة C ، من أجل هذا ثبت بأنها ليست سامة بالنسبة للإنسان و الثبيات أين يتم تهديمها في ظروف قاعدية على مستوى الأمعاء. فيما يتم تهديم الكرستين مثلاً وفقاً للمخطط التالي [10]



المخطط -1 : تفاعل هدم مركب الكرستين ***

III. الدور البيولوجي :

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

- 1 - قوية الجهاز المناعي وذلك بمساعدته على مقاومة و تدمير الخلايا السرطانية.
 - 2 - اقتناص الجذور الحرة المؤكسجة ، فهي ذات خاصية مضادة للأكسدة [13،12،11].
- و إن البعض منها لها تأثيرات مضادة للالتهاب [14 ،15]، مضادة للحساسية [11 ، 12]، مضادة للتشنج [11-8]، مضادة للتشحيم الكبدي [16،11]، مضادة للبكتيريا[11 ،17]، مضادة للفيروسات [19،18]، مضادة للمicroبات [20]، و تستعمل أيضا كمسكنات و مدرات للبول و مخفضات لنسبة الكوليسترول [21].

و قد لوحظ أن هناك علاقة بين التركيبة الكيميائية للفلافونيدات و تأثيراته العلاجية. حيث توصلت 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 المسئولة عن هذا النشاط [8] في حين بينت دراسات أخرى أن مجموعة ميثوكسي 3، الوظيفة الكربونيلية و الرابطة الثنائية بين C_2-C_3 أساسية في ملاحظة التأثيرات المضادة للفيروسات [23،22].

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

الجدول-6:- الفعالية البيولوجية لبعض المركبات الفينولية.

عديدة الفينولات Polyphénols	الفعاليات Activites
Acides phénolques Cinnamiques et benzoïques	Anti-bactériennes Anti-fongiques Anti-oxydantes
Coumarines	Protectives vasculaires Anti-oedémateuses
Flavonoides	Anti-tumorales Anti-cancérogènes 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. الاصطناعي المعموي للفلافونيدات :

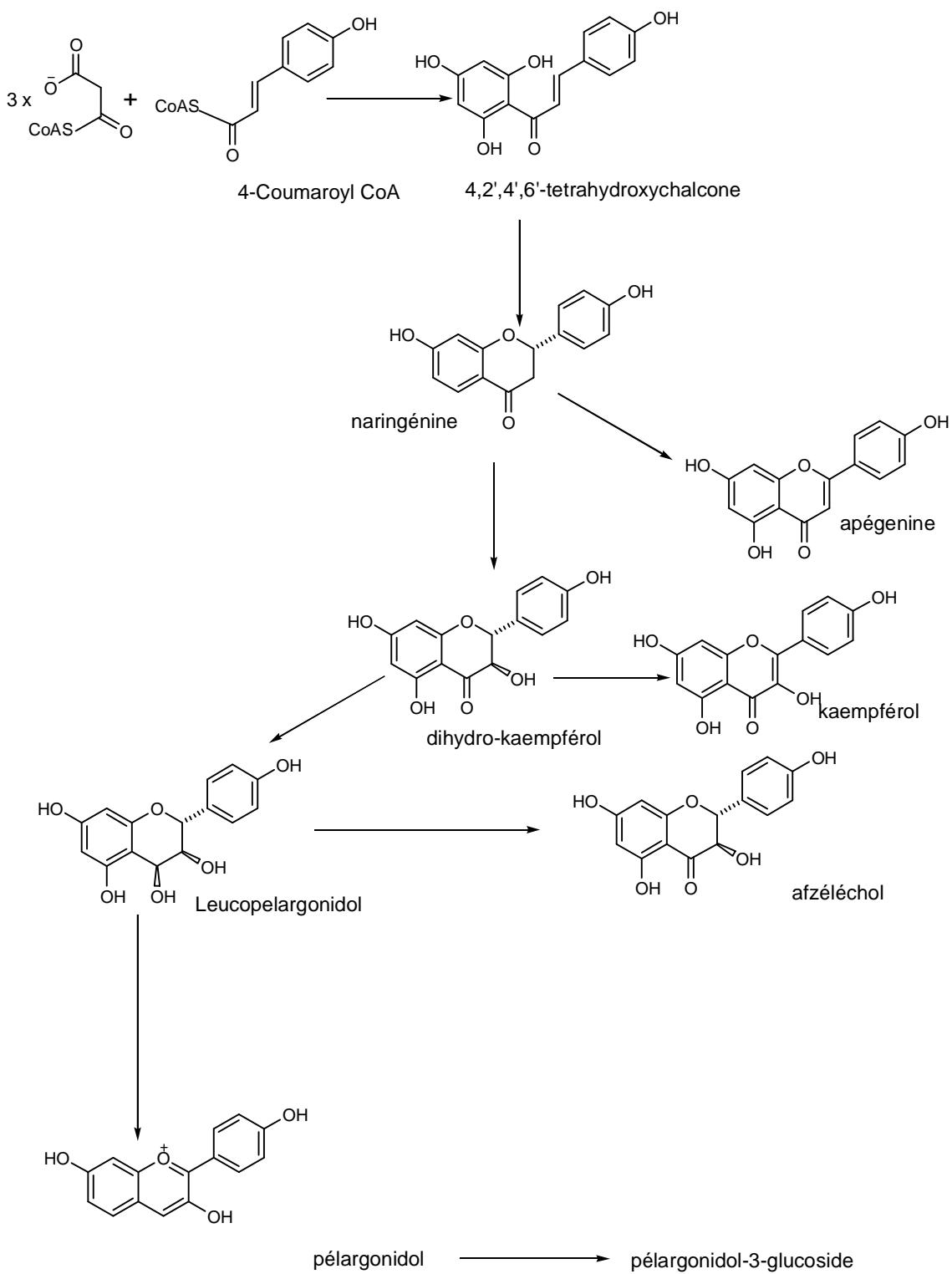
من خلال دراسات و تحاليل أجريت على استبدال أنوية الفلافونيدات، اقترح روبنسن عام 1921 بأن

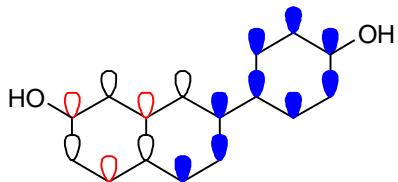
هذه المركبات بيوجينيا مشتقة من الجملتين C_3-C_6 (النواة B) و 3 ذرات الكربون) و وحدة C_6

(النواة A) [28] و تم تطويرها من طرف Birch Bonovan بإعلانهم في 1953 أن اصطناع

الفلافونيدات يأتي من ثلاثة وحدات أسترات و وحدة من حمض السيناميك المخطط-2.-.

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





●
○
○

فنيل بروبان
مجموعة كربوكسيل الأسيتات
مجموعة ميثيل الأسيتات

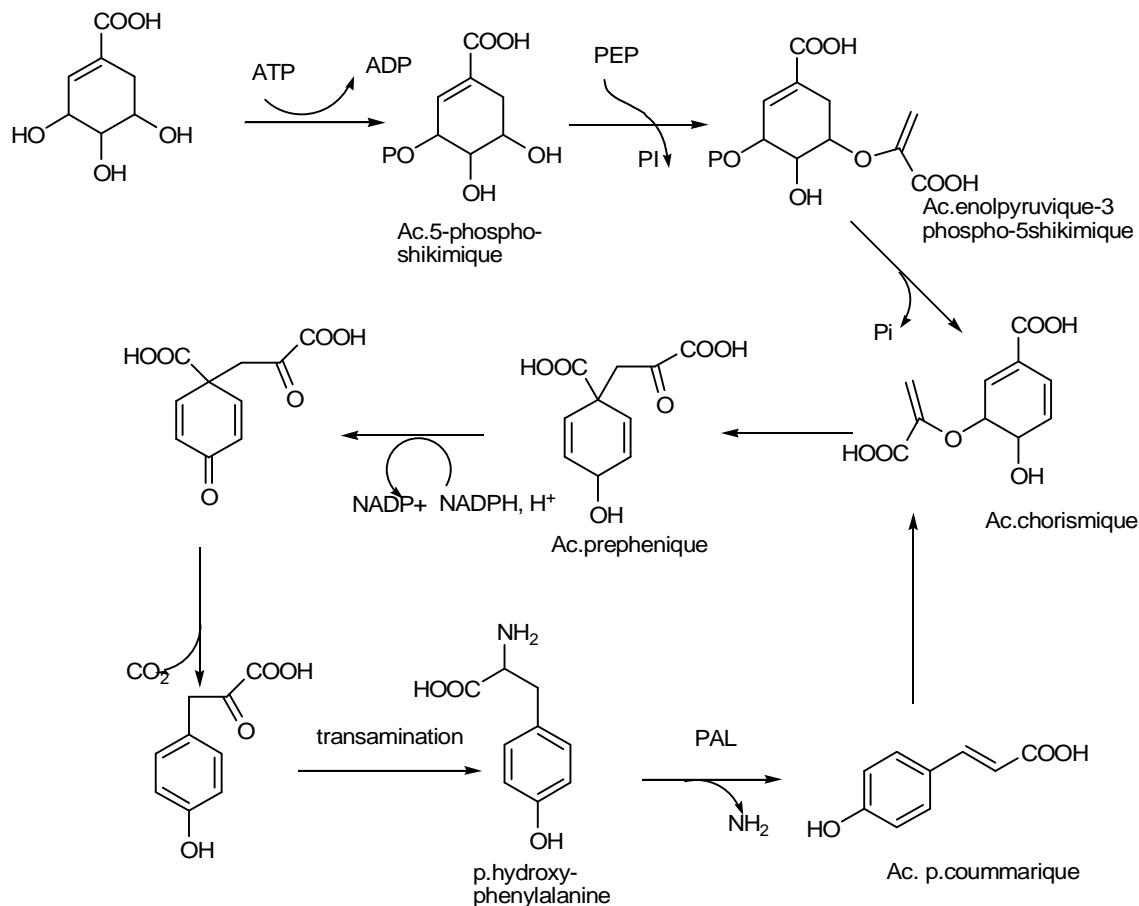
و قد تم إثبات هذه النظرية تجريبيا عام 1957 من طرف Neish, Wathin, Undehill .

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

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

و هكذا فإن طرق حمض الشيكيميك تمثل النمط الأساسي لتراكم الفينولات في النباتات. و أن الحلقة B

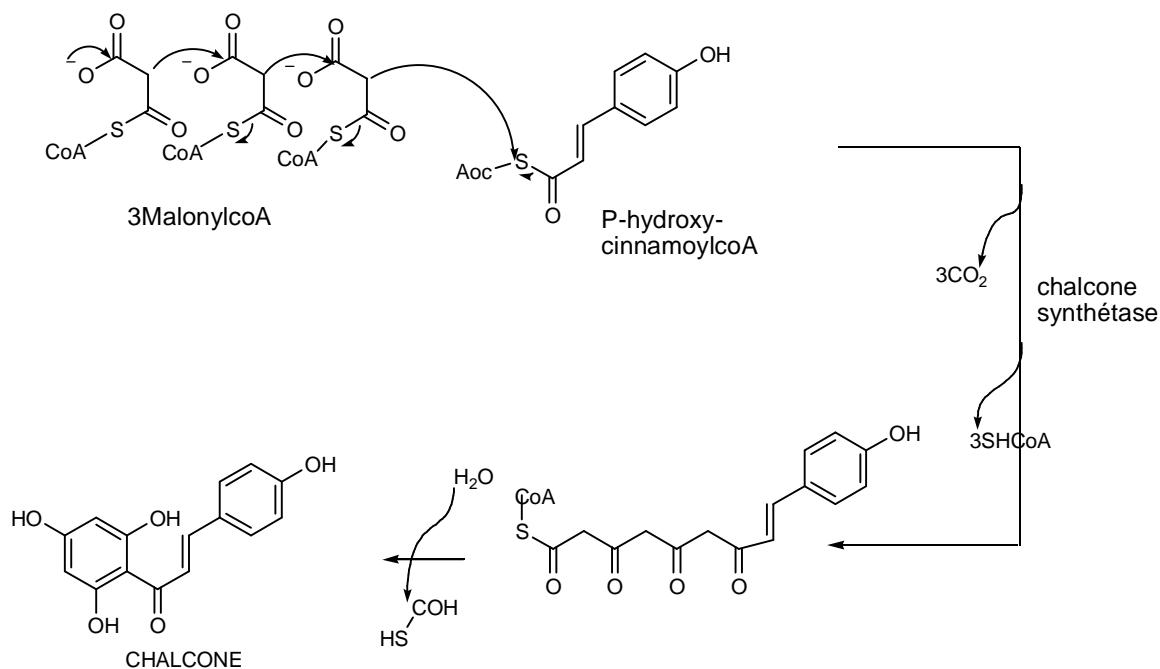
الجانبية للفلافونويدات تتشكل بهذا المسلك .



المخطط -3-

و عليه فإنه يحدث تكثيف لثلاث جزيئات من مالونيل مرفاق الأنزيم A المتأتية من ثبيت مجموعة

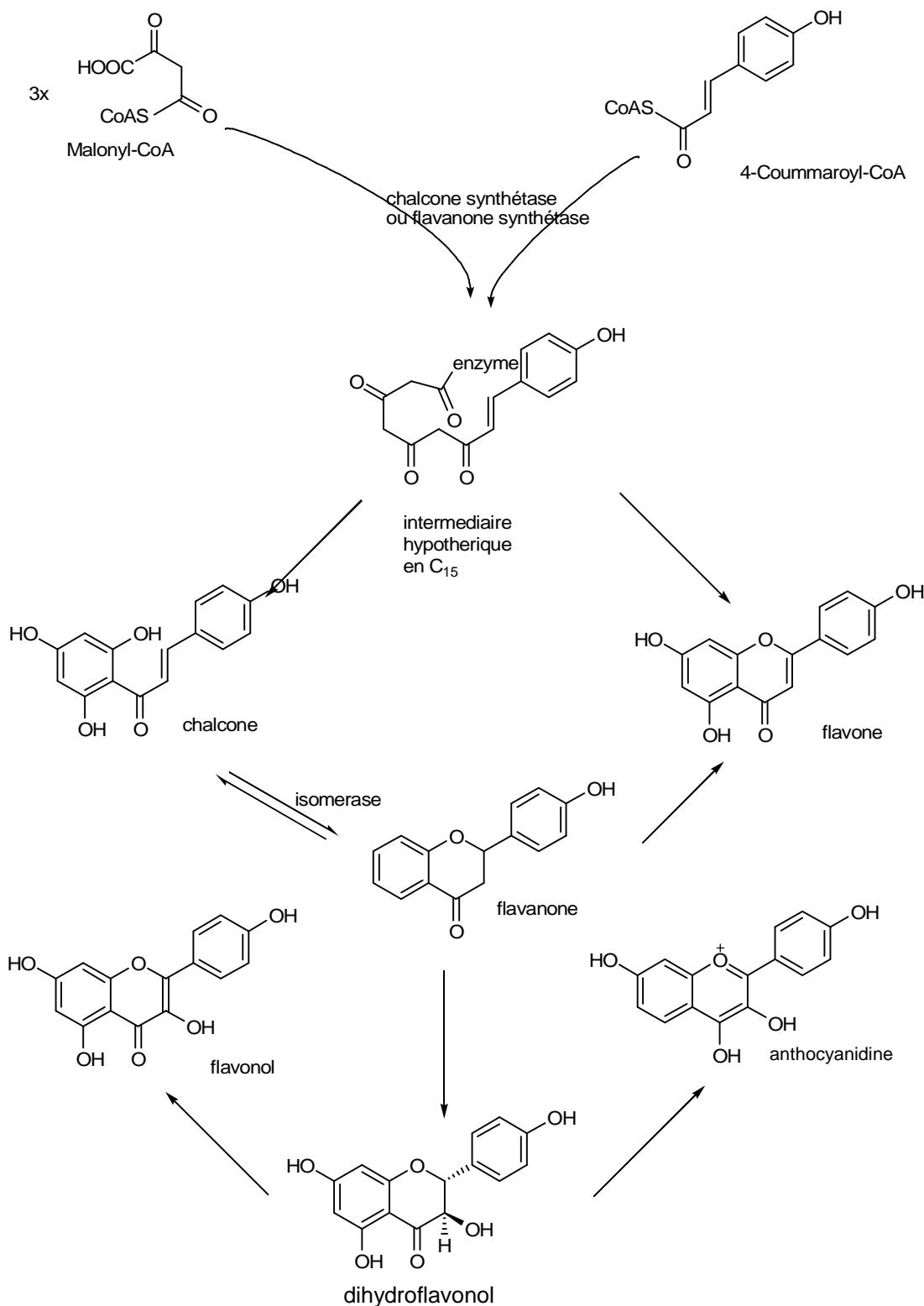
الكربونيلى على اسيتيل CoA على النحو التالي:



تابع للمخطط -3-

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

و المخطط -4- يوضح بعض هياكل الفلافونويدية التي تحدّر من الشالكون:



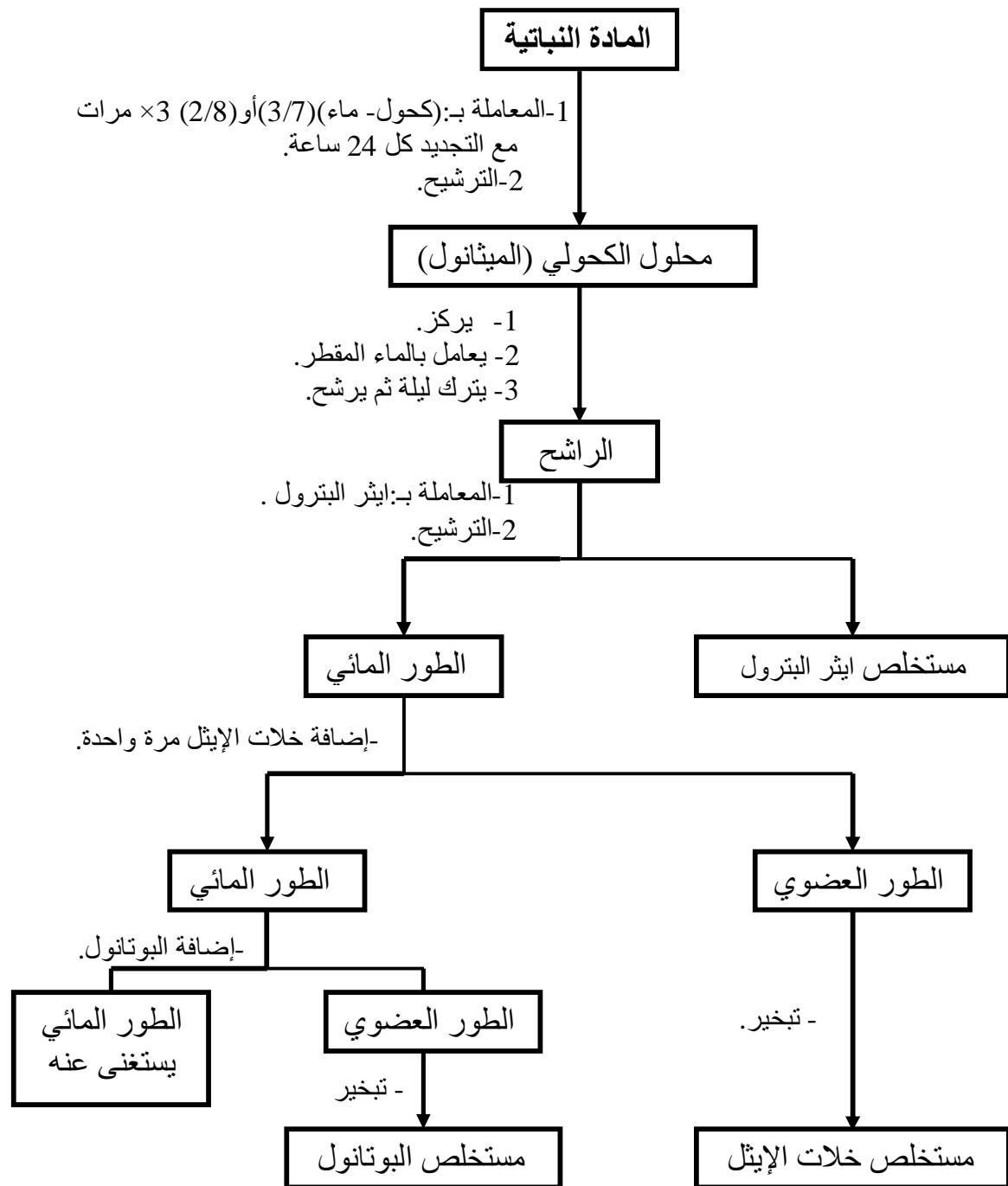
V. الدراسة الكيميائية للفلافونيدات:

يتم الاصطناع الحيوي للفلافونيدات في الجزء الهوائي للنبتة لارتباطه بالعامل الضوئي لذا فإن عملية استخلاص الفلافونيدات تتم عموماً على هذه الأجزاء.

١) الاستخلاص:

تستخدم تقنية الاستخلاص بالمذيبات في الكيماء العضوية لفصل المواد من مخاليطها لكن قبل الشروع في عملية الاستخلاص يستحسن الاشتغال على النبات مجففاً وذلك تقادياً للتفاعلات الإنزيمية التي قد تحدث تغيرات على المركبات المستخلصة، بالنسبة للمركبات الفنولية يستحب الاستخلاص بمحاليل كحولية: المثانول، الإيثanol، إضافة إلى 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 كالفالافونيدات مختلفة التركيب و القطبية، أكثر المذيبات استعمالاً: خلات الإيثيل و البوتانول حيث يساعد الأول على استخلاص الأجلينونات عديدة الهيدروكسيل و كذلك أحادية السكر بينما يستخلص المذيب الثاني الفلافونيدات عديدة السكر و الإيثروزيدات من نوع glycoside C-، و يشير المخطط - 5- إلى مختلف مراحل عملية الاستخلاص.



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

2) الكشف عن الفلافونيدات:

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

معظم الفلافونيدات لا يكون مرئياً مباشرة على كروماتوغرام الورق باستثناء الأرون، الشالكون، الأنتوسينيانين. لذا تتم دراسة الكروماتوغرامات إما بالفحص باستخدام الأشعة فوق البنفسجية (عند 365 ن.م) قبل و بعد الرش بكلوريد الألومنيوم₃ AlCl₃، قبل و بعد الرش بأبخرة محلول مركز من النشادر NH₃ 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.

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

(3) الفصل و التقنية:

تعتبر الكروماتوغرافيا بمختلف أنواعها التقنية الأساسية الأكفاء لفصل و تنقية المركبات العضوية عموما، فكروماتوغرافيا العمود تعد الطريقة الأنفع لفصل الكميات الكبيرة و الأكثر تعقيدا، إذ تعتمد هذه الطريقة على الأطوار الثابتة: السيليکاجال و السليلولوز و متعدد الأميد الذي يعتبر الأفضل لكونه يمكن من فصل جميع الفلافونيديات خاصة الجلیکوزیدية منها و ذلك لاحتوائه على الوظيفة الامیدية السامحة بتشكيل روابط هیدروجينية قوية مع المجاميع الهیدروکسیلية [33].

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

S₁: ماء/ حمض الخل/ بوتانول (BAW) (5/1/4) الطبقة العضوية.

S₂: حمض الخل بترلاکيز مختلفة .CH₃ COOH

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

S₁ : 4/3/3 : (اثيل مثيل ستون- مثانول- طولوين).

S₂ : 13/3/3/1 : (اسيتيل استون- اثيل مثيل ستون- إيثانول- ماء).

S₃ : 18/1/1 : (ماء- حمض الخل- مثانول).

S₄ : 60/20/25/2 : (حمض الخل- بوتانول- إيثانول- ماء).

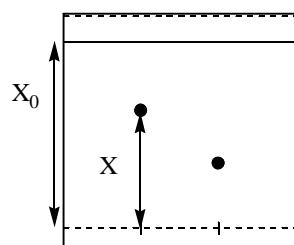
و يتم تنقية المركبات المفصولة بالاستعانة بعمود صغير من متعدد الاميد باستعمال طوليبين كمذيب و اغائه بالقليل من المثانول ثم عمود من Sephadex LH20 باستخدام الميثanol كمذيب.

(3) التعيين البنيوي للفلافونيدات:

1.4. السلوك الكروماتوغرافي:

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

1.1.4 ثابته الاحتباس:



يمكن تحديد قيمة ثابت الاحتباس كما يلي:

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

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

الجدول -8- : علاقة R_f ببنية الفلافونيد.

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

2.1.4 اللون الاستهعامي:

تتميز الفلافونيدات بأنها تعطي ألواناً معينة تحت الأشعة فوق البنفسجية تساعدنا على التعرف على بنية الفلافونيد، فمثلاً ظهور اللون الأصفر أو 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- مطابقة الأشعة فوق البنفسجية .

3- مطابقة الرنين النووي المغناطيسي.

2- مطابقة الكتلة.

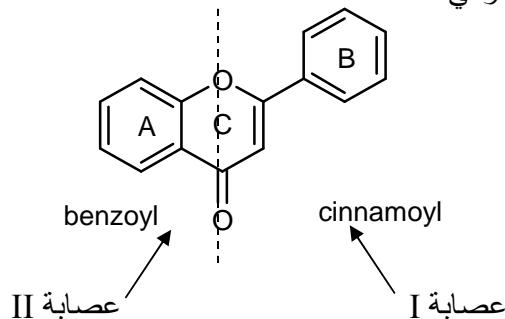
1.2.4 مطابقة الأشعة فوق البنفسجية :

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

٧ طيف امتصاص في الماء المثانولي:

يعطي طيف الفلافونويدات المحتوية على مجموعة كربونيل في C_4 (فلافون، فلافونول) عصابتين I

و II [35] تبعاً للشكل الموالى.



العصابة I:

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

العصابة II:

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

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

-الزيادة في عدد مجموعات الهيدروكسيل الحرة لمجموعة سيناموويل يصاحبها عموماً انزياح في اتجاه طول موجات أكبر "انزياح باتوكرومي" فعلى سبيل المثال طول موجة .

$\lambda=359 \text{ nm}$ (3, 5,7tri hydroxy flavone) galangine

$\lambda=367 \text{ nm}$ هي (3,5,7,4'-tetra hydroxy flavone) kaempferol بينما

$\lambda_3=370 \text{ nm}$ تكون عند Quercétine (3, 5, 7,3',4'- Penta hydroxy flavone)

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

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

نوع الفلافونيد	العصابة I (ن.م)	العصابة II (ن.م)
فلافون فلافونول مستبدل في 3 فلافونول 3 هيدروكسي حر ابزوفلافون ابزوفلافون (5-dioxy-6,7 dioxygéné)	350 - 310 360 - 330 385 - 350 330 - 310 330 - 300	280 - 250 280 - 250 280 - 250 275 - 245 295 - 275
شالكون	390 - 340	270 - 230
اورون	380 - 340	270 - 230
انثوسياندين و انثوسيانين	465 - 360	280 - 270

▼ إضافة كواشف أخرى:

إن إضافة كواشف معينة إلى محلول الميثانولي مثل : NaOH , NaOMe , H_3BO_3 , AlCl_3 , HCl , ... تمكننا من التعمق أكثر في الدراسة البنوية فتوضح لنا بعض الدلالات حول الهيكل الفلافونيدي، و الجدول -10- يوضح لنا مختلف تأثيرات الكواشف على طيف الأشعة فوق البنفسجية في الميثانول و تعليقاتها:

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

التعليق	الإزاحة(ن.م) العصابة I(ن.م) العصابة II(ن.م)	الكافف
فلافون فلافونول (3-OR) فلافونول (3-OH)	280-250 280-250 280-250	350-310 360-330 385-350
$4'$ -OH 3-OH , $4'$ -OR $3,4'$ -OH أو أورثو ثائي الهيدروكسيل على A أو ثلاث هيدروكسيلات متجاورة على B.	إلى +65 للعصابة I دون نقصان في شدة الامتصاص إلى +65 للعصابة I مع نقصان في شدة الامتصاص طيف يتخلل مع مرور الوقت عصابة جديدة بين 335-320 (نم)	NaOH
7-OH 7-OH (مع مستبدل في 6 و/أو في 8) $3,3',4'$; $5,7,8$; $5,6,7$: TRI-OH $(4'$ - OH 'flavonols 7-OR .flavones	إلى +5+ إزاحة صغيرة للعصابة II. طيف يتخلل مع مرور الوقت $\Delta\lambda_{\text{NaOH}} < \Delta\lambda_{\text{NaOAc}}$	NaOAc
أورثو ثائي الهيدروكسيل على الحلقة B.	إلى +36 للعصابة I.	$\text{NaOAc} + \text{H}_3\text{BO}_3$
أورثو ثائي الهيدروكسيل على الحلقة B. أورثو ثائي الهيدروكسيل على الحلقة A (إضافة إلى أورثو ثائي الهيدروكسيل على B).	إلى 40+ للعصابة I مقارنة بطيف $\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$ إلى 25+ للعصابة I مقارنة بطيف $\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$	AlCl_3
5-OH مع وجود مجموعة أكسجينية في 6 5-OH مع عدم وجود مجموعة أكسجينية في 6 .5-OH 3-OH أو 3-OH	إلى +20+ للعصابة I. إلى 35+ للعصابة I. إلى 50+ للعصابة I.	$\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$

ملاحظة : + : إزاحة باثوكروميه

2.2.4 مطيافية الكتلة:

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

و تعرف هذه التقنية نجاحاً كبيراً في هذا المجال مع تطور مختلف أنواع التأين التي تسمح بتحليل البنى الجليكوزيلية مثل تقنية FAB و الأجليكونية مثل القذف الإلكتروني مثل تقنية IE , فمطيافية الكتلة تسمح بتحليل سريع جداً 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 كالفالفنونيدات فمن خلالها يمكن معرفة :

- درجة تأكسد الحلقات A, B, C
- عدد السكريات الموجودة في المركب و نوع الرابطة α , β بين السكر و الأجلیکون.
- عدد مجموعات المثوكسیل على الهیكل الفلافونیدی [38,39]
- يتم الحصول على طیف RMN باستعمال مذیبات مختلفة مثل CDCl_3 الذي يعطی نتائج جيدة مع الأجلیکونات و مذیب CD_3OD , DMSO-d الذي يعطی نتائج جيدة مع معظم الجليکوزات و الأجلیکونات[5].

بروتوكول المراقبة C:

مع إشارة بروتوني الحفنة A (H-6, H-8) . يظهر بروتون C للغلافن دائماً في صورة أحادي حاد في المنطقة 6.2-6.4 ppm ويتدخل

: - OMe الميثوكسيل

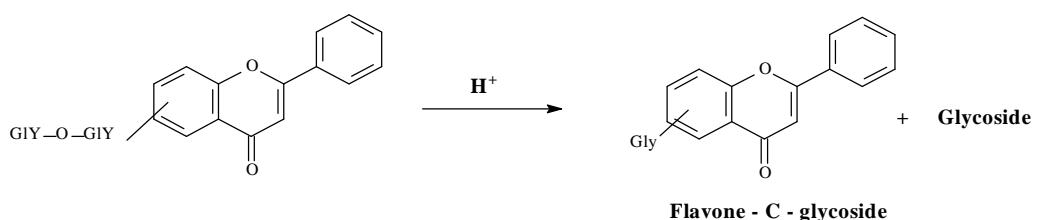
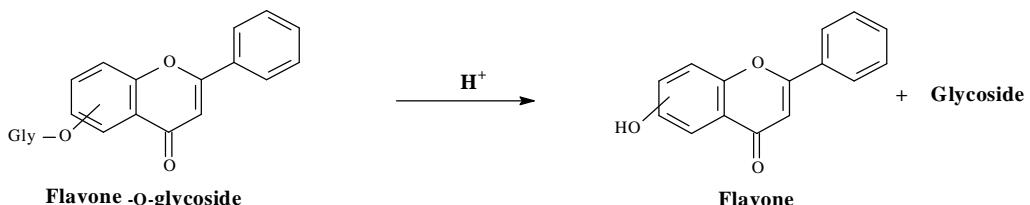
وجود ميثوكسيل أو عدة ميثوكسيلات على الجزء يظهر مجموعة من الإشارات الأحادية بين . [5] (3.8 – 4.5 ppm)

بروتوكول المسر

يظهر البروتون الانوميري للسكر الأحادي (جلوکوز أو رامنوز) المتصل بمجموعة هيدروكسيل في المجال (4.2 - 6.0 ppm) بينما باقي بروتونات السكر تتواجد في صورة متعددة في المجال (3.5 - 4 ppm)، كما تظهر إشارة لمجموعة ميثيل سكر الرامنوز كثنائية بـ $J=6\text{Hz}$ أو إشارة متعددة عند [37] ppm 1.2-0.8.

الخطوة المهمة 4.2.4

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



المخطط -6 - : الإماهة الحمضية للفلافونيدات الجليكوزيدية

يبين الجدول -11 - قيم R_f لبعض السكريات الشائعة مأخوذة في النظام

أستون: ماء (10:90) على الدعامة $60F_{254}$ [33] Gel de silice

الجدول -11 - : قيم R_f لبعض السكريات الشائعة

السكريات الشوادر	R_f
$\alpha(L)$ rhamnose	0,88
D(+) xylose	0,79
L(+) arabinose	0,66
b-D(+) glucose	0,53
D(+) galactose	0,33

المراجع

- [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^{ème} 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 antiallagic properties of Flavonoids in cody”, **1986**, V. 5, eds. Plants flavonoids in biology and medicine, New York.

- [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. Chapman 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 plantes médicinales", **1999**, 3^{ème} 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 arachidonic acid metabolism by biflavonoids. 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.

- [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 Pisum Sativum et de Vicia Fabal (Leguminasae) : Aspects Structuraux Thèse de doctorat, **1995**, Univ. Claude 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.

الفصل الثالث

الجائب العملي

الدرامة الكيميائية النباتية للنبتة : *Phoenix dactylifera L.*

I. المعاقة النباتية:

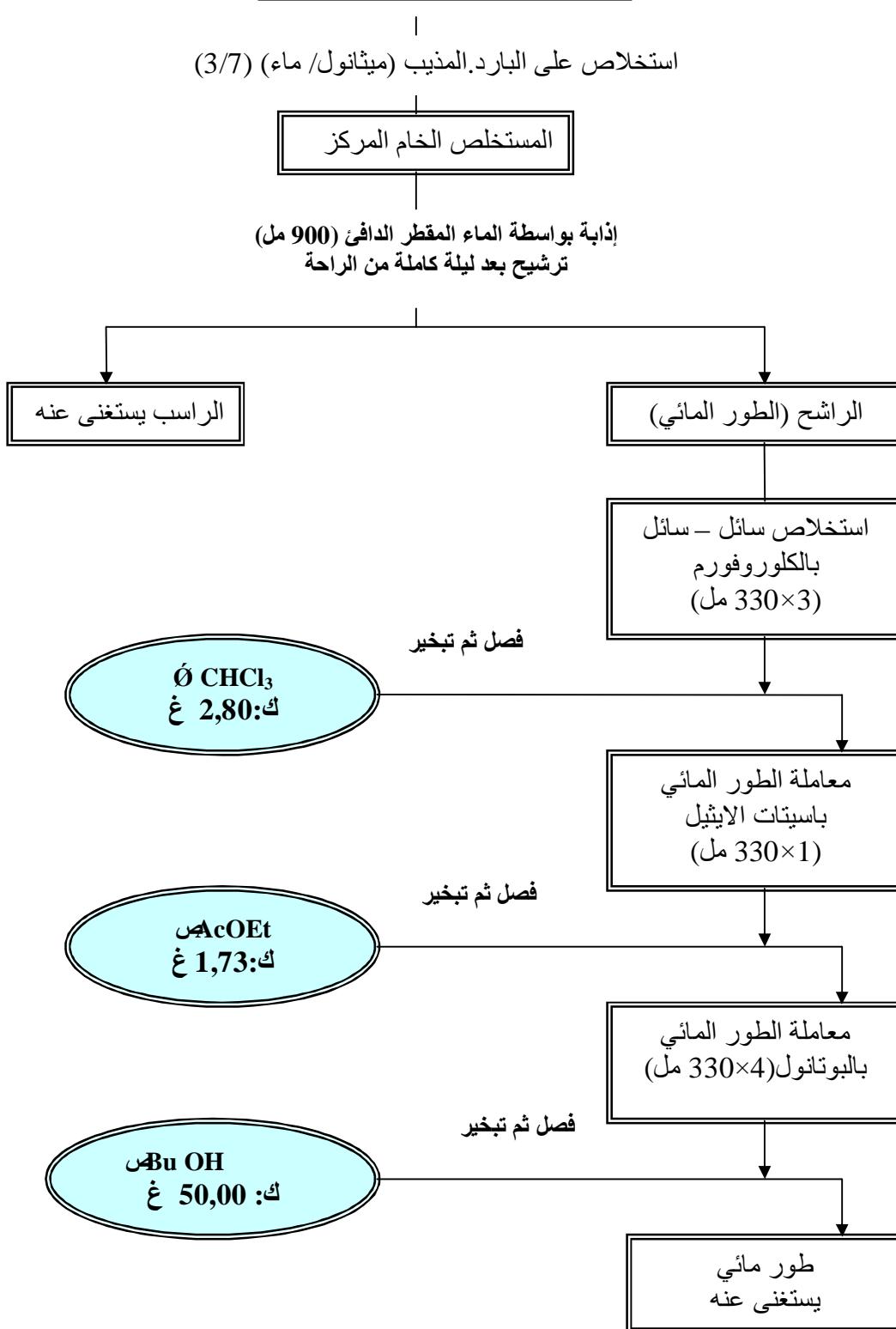
تم جمع النبتة في شهر جوان 2004 من منطقة تقرت، نزعت الأوراق ثم جففت في أماكن خاصة
– في الهواء – بعيداً عن الرطوبة وعن أشعة الشمس ثم قطعت أجزاء صغيرة.

II. الاستخلاص:

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

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

المادة النباتية الجافة 2200 غ



مخطط-7- لاستخلاص المنتجات الأيضية الفلافونيدية لنبات

Phoenix Dactylifera L. (ghars)

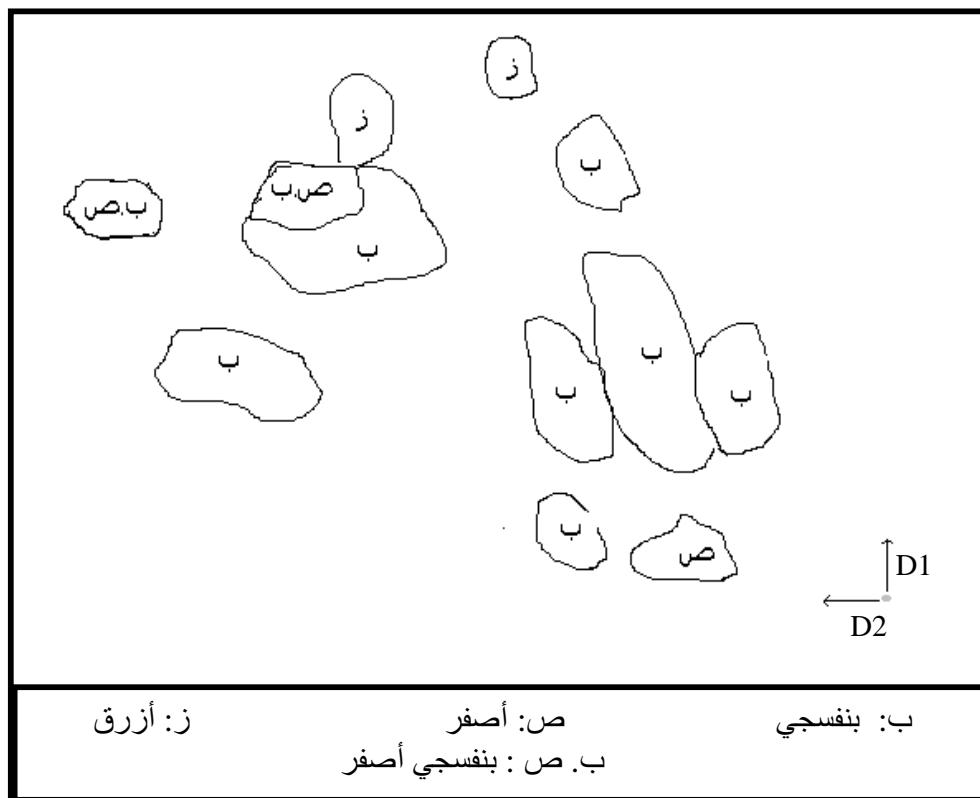
بما أن الهدف الأساسي من بحثنا هو فصل المركبات الفلافونيدية ولأنها تتميز بقطبية عالية قمنا باختيار المستخلص البوتانولي الممثل بأكبر نسبة.

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

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

البعد الثاني II D : AcOH % 15

فتحصلنا على الكروماتوغرام التالي و الموضح في الشكل 1 - :



** الشكل - 1 - : كروماتوغرام ثانوي للبعد على ورق واطمان لطور البوتانول لأوراق نخيل الغرس **

ونظراً لما بينه الكروماتوغرام من غنى النسبة بالمركبات الفلافونيدية ومدى تداخلها لجأنا إلى فصل أولى بكروماتوغرافيا العمود لـ 18 غ من مستخلص البوتانول مستعملين لهذا الغرض متعدد الأميد كطور ثابت. (SC6 polycaprolactone)

III. الفصل و التقنية:

كما أشرنا سابقاً فإن الكروماتوغرافيا بمختلف أقسامها تعد التقنية الأساسية لفصل و تنقية المركبات الفلافونيدية ، وقد استخدمنا في بحثنا كلاً 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 نظراً لقدرتها العالية على تخلص المركبات تبعاً لارتباطها بالدعامة ، و ستكون هذه الطريقة كمرحلة أولى في التقنية التي تسمح بفصل المركبات الفينولية مجموعات مجموعات حسب قطبيتها.

تعتبر مساحيق متعدد الأميد SC6 التطبيق الأمثل لكروماتوغرافيا العمود في فصل الفلافونيدات نظراً لقدرة امتصاصها العالية و فصلها الجيد للمركبات الغليوكوزيدية 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 (18 غ من المستخلص) على شكله السائل (مذاب في أقل كمية من الميثانول) فوق الدعامة المشبعة بالتولوين حيث تتم عملية التملیص باستخدام التولوین مشبع تدريجياً بالميثانول ثم تجميع نتائج (كسور) العمود المحصل عليها في الجدول رقم -12 - :

*** الجدول رقم - 12 - ***

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

تم تركيز مختلف الكسور المحصل عليها ثم أجريت عليها اختبارات كروماتوغرافية أحادية البعد

على الطبقة الرقيقة حيث كانت الداعمة 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 ₂ O/EtOH/BuOH/AcOH	60/20/25/2
SIII	H ₂ O/EtOH/MEC/AcCH ₂	13/3/3/1
SIV	MeOH/H ₂ O/ AcOH	18/1/1

أيضا كروماتوغرافيا الورق:

SV	BuOH/AcOH/H ₂ O	4/1/5
SVI	AcOH	30%

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
F ₁	8-7
F ₂	12-9
F ₃	25-13
F ₄	26
F ₅	30-27
F ₆	36-31
F ₇	39-37
F ₈	48-40
F ₉	51-49
F ₁₀	59-52
F ₁₁	61-60
F ₁₂	66-62
F ₁₃	70-67
F ₁₄	73-71
F ₁₅	77-74

خضعت الكسور الجديدة إلى اختبارات أخرى من نوع كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة أحادية البعد

(CCM) في الأنظمة SII, SI و SIII، وكذا كروماتوغرافيا الورق مع استخدام كملص حمض الخل

.30%

من بين الـ 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 ₂ O/AcOH	8/1/1
SVIII	AcOEt /MeOH/H ₂ O	100/17/3
SIX	CHCl ₃ /MeOH/H ₂ O	36/9/1
SX	AcOEt /H ₂ O/ MeOH/AcOH	13/2/2/3
SXI	AcOEt /H ₂ O/ MeOH/AcOH	20/2/2/2

IV. معالجة الكسور المحصل عليها:

(1) معالجة الكسر $F_6 \equiv M$:

وزن الكسر M 0,904 غ تمت عملية فصل مركباته باستخدام عمود وميض (flash colonne) باستخدام كملص النظام SVIII دون تغيير في القطبية من بداية الفصل حتى نهايته فحصلنا بعد تجميع تحت الكسور إلى ثلاثة (M_3, M_2, M_1) : (3 sous fractions) أعطى اختباره في النظام SIII 3 بقع مفصولة جيدا لكن لما كانت الكمية جد ضئيلة لم يتم دراسة هذا الأخير.

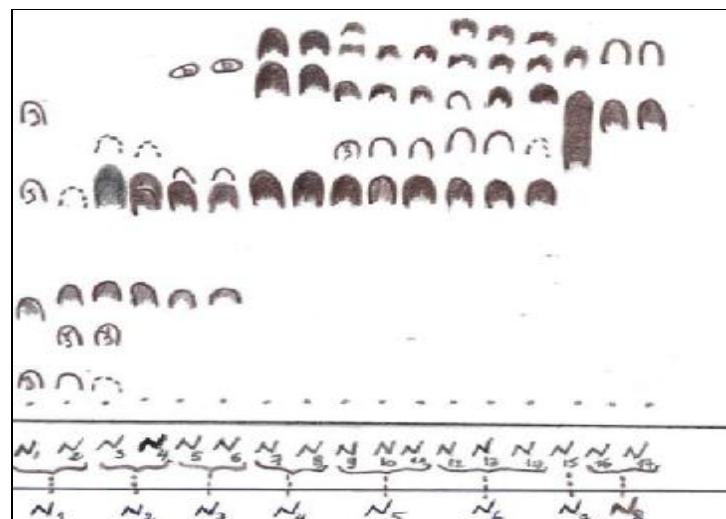
أعطى الكسر M_1 في النظام SIII أربع حزم $M_{1d} \dots M_{1a}$ كما بقي في أسفل الأنابيب راسب أصفر تم غسله بواسطة الميثanol فكانت نتيجة اختبار نقاوته تشابه المركب M_{1c}

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

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 100 غ من silice مع 50-20 مل من المملص حصلنا على 8 تحت كسور بعد تجميع له 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_4 , N_2 .

فتحت الكسر N_4 أعطى اختباره ، في النظام $AcOEt / H_2O / MeOH / AcOH$ 20/2/2/2 باستخدام كدعامة gel de silice : ثلاثة حزم N_{4a} ,

N_{4c}، N_{4b} اختبار المركب N_{4a} باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة CCM باستخدام كدعامة

.N_{4a2} ، N_{4a1} مركبين AcOH % 15 cellulose وكميلص

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

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

٣) معالجة الماء : F₁₅ ≡ Q

وزنه 0,267 غ تم فصل مركبات باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة باستخدام كدعامة gel de

silice وكميلص النظام SVII فحصلنا على 3 حزم ونظرا لكون الكمية جد ضئيلة لم نتمكن من تنقية

مركباته.

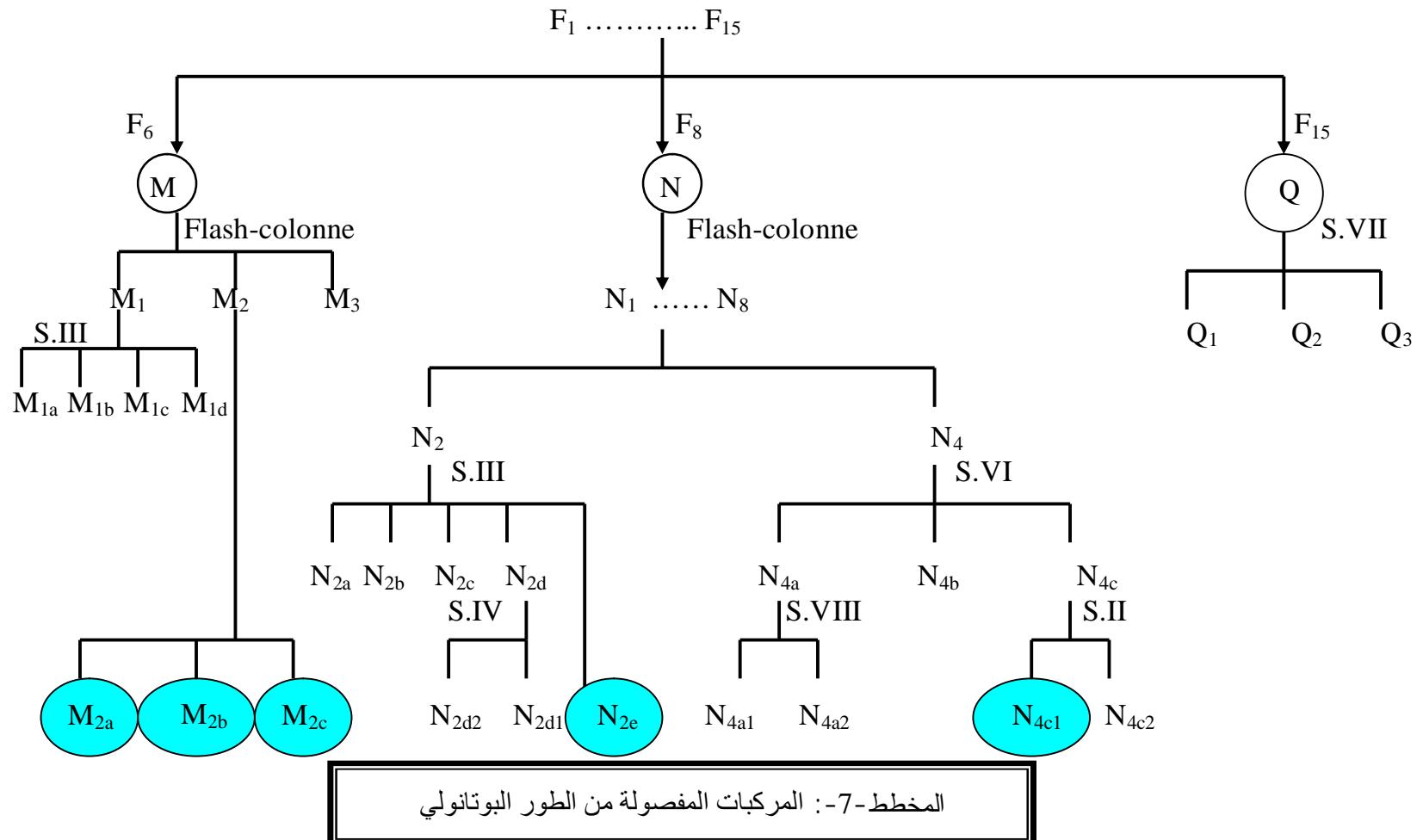
للتأكد من مقاومة المركبات السابقة أجرينا عليها الإختبارات الكروماتوغرافية التحليلية باستخدام تنقية

CCM من متعدد الأميد مع جمل الأنظمة التالية SI، SIII ، SIV ومن cellulose النظام 15% .AcOH

في الأخير تم فصل ثلاثة مركبات ندية من النبتة Phoenix dactylifera L حيث يبين المخطط -7-

مختلف مراحل عمليات الفصل.

عمود فصل L: 18,17 غ من المستخلص البوتاني
 (متعدد الأميد : تولوين ← ميثانول)



المراجع

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

الفصل الرابع:

نتائج و مناقشات

التبغين البنائي للمركب الم محل علىما:

اعتمدنا في التعرف على البنى الكيميائية للمركبات المفصولة النقية على :

- السلوك الكروماتغرافي بالإستعانة بالشاهد.

- مطيافية الأشعة فوق البنفسجية UV-مرئية.

- مطيافية الرنين المغناطيسي النووي MRN.

أما عن الأنظمة المستعملة لقياس قيم R_f .

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

II) H₂O/MeCOEt/MeOH/AcAc 13/ 3 / 3 / 1

III) AcOH 15%

الجدول-14- : قيم R_f للمركبات المفصولة

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

من خلال أطيف الرنين النووي المغناطيسي و سلاسل أطيف إمتصاص الأشعة فوق البنفسجية يتضح لنا

متماالة لذا ستتم دراسة واحد من هذه المركبات فقط ألا وهو المركب

المركبات

M_{2a}

I - التحليل البنوي للمركب M_{2a} :

1- الإستشعاع تحت الأشعة UV : بنفسجي

2- السلوك الكروماتوغرافي:

1- معامل الاحتباس (R_f):

$(\times 100)R_f$	النظام
3,49	I
45,00	II
60,71	III

3- المعطيات الطيفية :

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

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

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

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

يمكن تلخيص معطيات الطيف في الجدول -16-

البروتون الموافق	الترددية، 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
جلوكوز H-1"	$d (J = 7,6)$	1H	5,27
رامنوز H-1'''	$d (J = 1,7)$	1H	4,38
3'-O-CH ₃	s	3 H	3,98
الرامنوز CH ₃	$d (J = 6,2)$	3 H	1,2
بروتونات الرامنوزو والجلوكوز	—————	—	3,85-3,3

4. الحامهة الحمضية :

ن الشق الأجلينوني :

- السلوك الكروماتوغرافي :

أصفر .	اللون الإستشعاعي
21,4	$R_f \times 100$ في الجملة I

ن الشق السكري : جلوكوز + رامنوز .

1.4 التعليل:

▼ يشير السلوك الكروماتوغرافي لمختلف الجمل إلى كون المركب جليكوزيدا.

- اللون البنفسجي تحت الأشعة UV عند 365nm و قيمة العصابة I في الميثanol (MeOH)

. $\lambda_I=357$ nm يدلان على عدم وجود OH حر في الموضع 3 .

- الإزاحة الباثوكروميه بـ: $\Delta\lambda_I (NaOH / MeOH) = +61$ nm تدل على وجود OH حر

. في الموضع 4 ، و استقرار طيف NaOH يؤكد غياب OH حر في الموضع 3 .

- عدم تغير طيف AlCl_3 بعد إضافة HCl دليل على غياب نظام أورثو ثانوي الهيدروكسيل

على الحلقة B، و يتأكد ذلك بالإزاحة الباثوكروميه بـ:

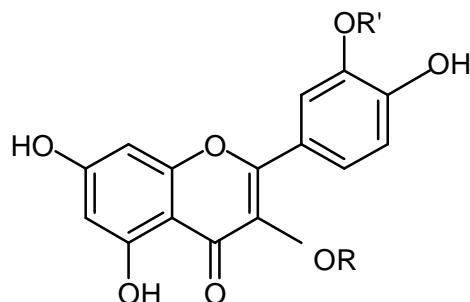
$$\Delta\lambda_I (\text{NaOAc} + \text{H}_3\text{BO}_3 / \text{MeOH}) = +09 \text{ nm}$$

- الإزاحة الباثوكروميه بـ: $\Delta\lambda_I (\text{AlCl}_3 + \text{HCl} / \text{MeOH}) = +45 \text{ nm}$ دليل على وجود

OH حر في الموضع 5.

- ظهور قمة جديدة عند 330 ن.م في طيف NaOH دليل على وجود OH حر في

. $\Delta\lambda_{II} (\text{NaOAc} / \text{MeOH}) = +19 \text{ nm}$ دليل على وجود OH حر في الموضع 7، و يتأكد ذلك بالإزاحة الباثوكروميه بـ:



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

▼ إن وجود إشارات بروتونات عطرية في المجال المنخفض ذات التعددية: $d \rightarrow dd$ ثم d تدل

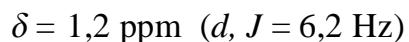
على كون الحلقة B ثنائية الاستبدال.

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

بروتونات الحلقة B) على شكل إشارتين كل منها عبارة عن ثانوي ($J = 2 \text{ Hz}$) d و هذا يعني

خلو الموقعين 6، 8 من أي مستبدل.

- وجود إشارة ثنائية عند $\delta = 5,27$ ppm ($d, J = 7,6\text{Hz}, 1\text{H}$) تلخص بالبروتون الأئموري لسكر الجلوكوز (glucose) ، إلى جانب ظهور إشارة البروتون الأئموري لسكر الرامنوز على شكل ثالثي عند $\delta = 4,38$ ppm ($d, J = 1,7 \text{ Hz}$) و إشارة ثنائية لمجموعة الميثيل عند:



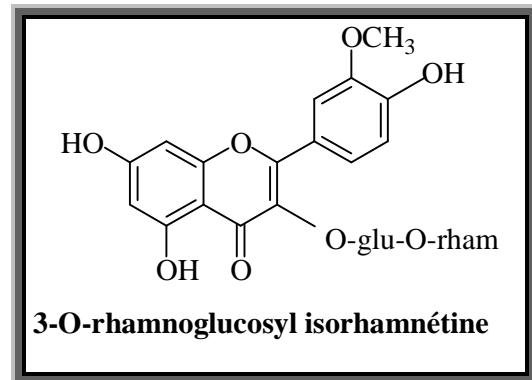
- وجود إشارة أحادية بتكامل عند $\delta = 3,98\text{ppm}$ ($s, 3\text{H}$) تلخص ببروتونات مجموعة الميثوكسيل OCH_3

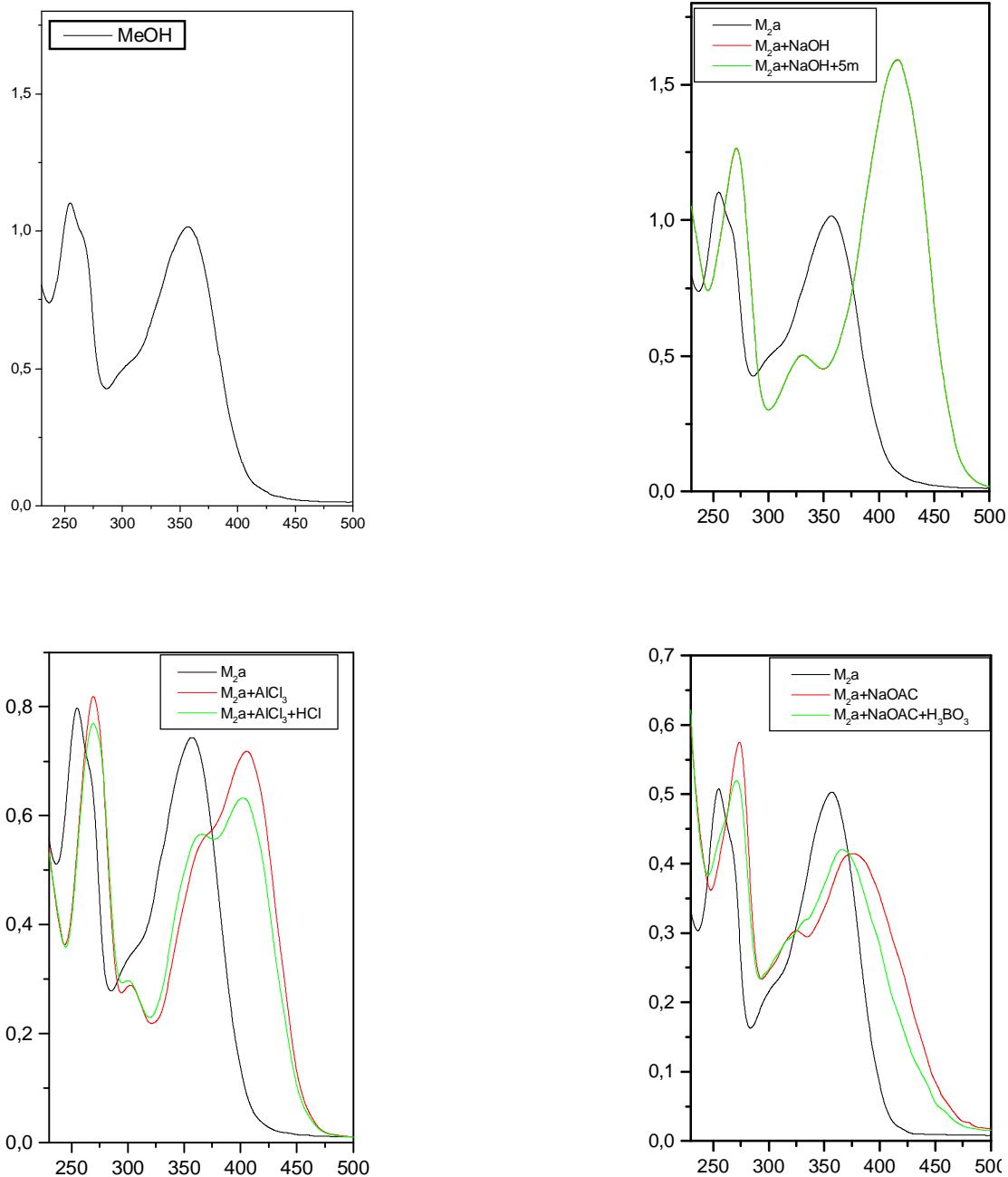
و من مجموع هذه المعطيات الطيفية نستدل على كون الهيكل الفلافونيدي به مستبدلين عند كل من 3' ، 3 أحدهما OCH_3 والأخر سكري rhamnose و glucose .

وقد جاءت الحلمة الحمضية لتأكد كل المعطيات السابقة فالاستخلاص باسترات الإيثيل أعطى أجليكون أصفر اللون تحت الاشعة فوق البنفسجي ($\lambda=365\text{nm}$) مما يدل على أن السكر كان يحتل الموقع 3، أما الطور المائي فقد تأكد بأنه يحتوي على سكري الجلوكوز والرامنوز وذلك بمطابقتها مع هذين السكريين و شواهد سكرية أخرى معروفة، وعليه فان الصيغة الموافقة

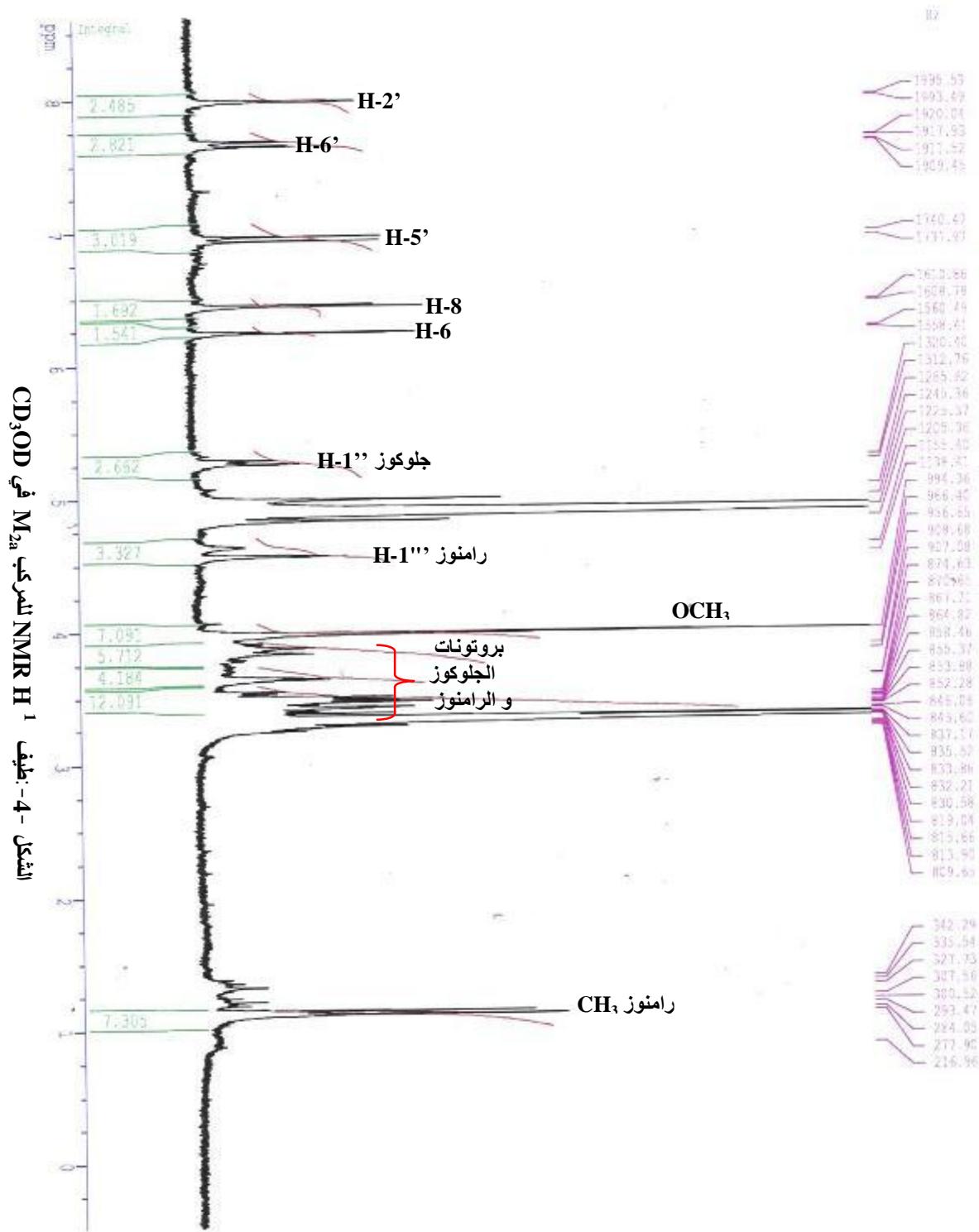
للمركب هي : M_{2a}

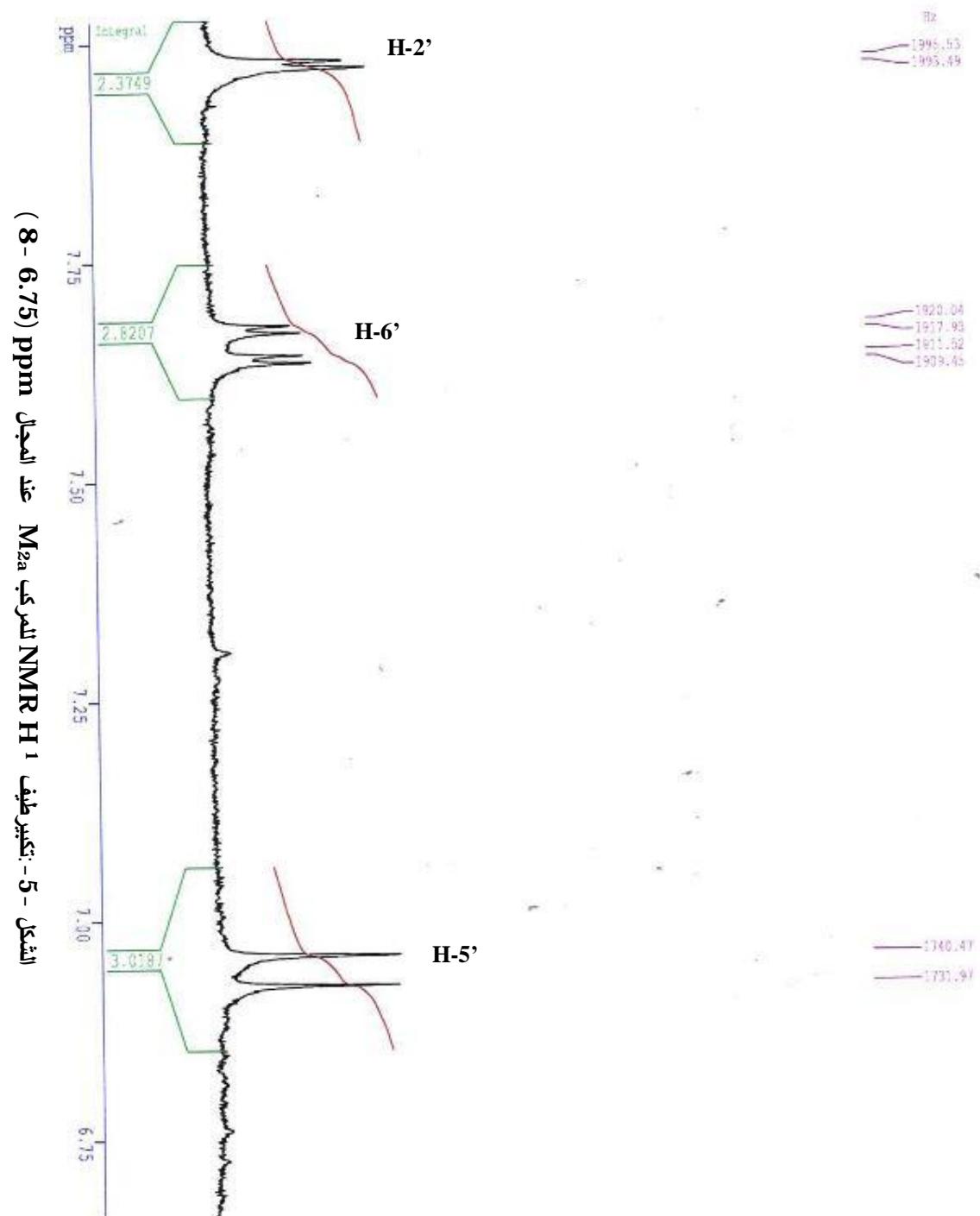
3-O- rhamnoglucosyl Isorhamnètine.





شكل - 3 : أطیاف سلاسل UV للمركب M_{2a}





الشكل - 5 - تغير طيف ^1H عند المجال $\text{M}_{2\alpha}$ نسبتاً لـ H_1 (8 - 6.75) ppm

II - التحليل البنوي للمركب : N_{2e}

1- الإستشعاع تحت الأشعة UV : بنفسجي

2- السلوك الكروماتوغرافي:

1-2 معامل الاحتباس (R_f):

$(\times 100)R_f$	النظام
8,57	I
50,29	II
39,28	III

3- المعطيات الطيفية:

3-1 مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية :

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

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

3-2 مطيافية الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ^1H : RMN
يمكن تلخيص معطيات الطيف في الجدول -18:-

البروتون الموافق	الترددية، ثابت التزاح 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. الحلمة الحمضية :

نـ الشق الأجلينوني :

- السلوك الكروماتوغرافي :

أصفر .	اللون الإستشعاعي
22,4	$R_f \times 100$ في الجملة I

نـ الشق السكري: جلوکوز .

1.4 التعليـل:

▼ يشير السلوك الكروماتوغرافي لمختلف الجمل إلى كون المركب جلوكوزيدا.

- اللون البنفسجي تحت الأشعة UV و قيمة العصابة I في الميثanol (MeOH) $\lambda_I=355 \text{ nm}$ -

يدلان على عدم وجود OH حر في الموضع 3 .

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

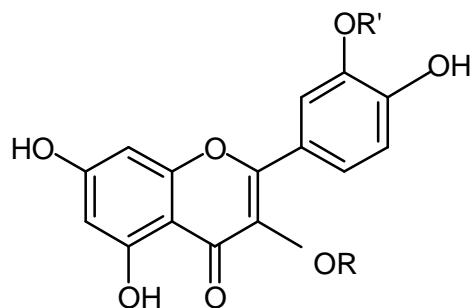
- الإزاحة الباثوكرومبة بـ: $\Delta\lambda_I$ (AlCl₃+HCl / MeOH) = +45 nm دليل على وجود OH حر في الموضع 5.

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

- عدم تغيير طيف AlCl₃ بعد إضافة HCl دليل على غياب أورثو ثانوي الهيدروكسيل على الحلقة B.

و عليه يمكن وضع الصيغة الأولية التالية :

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



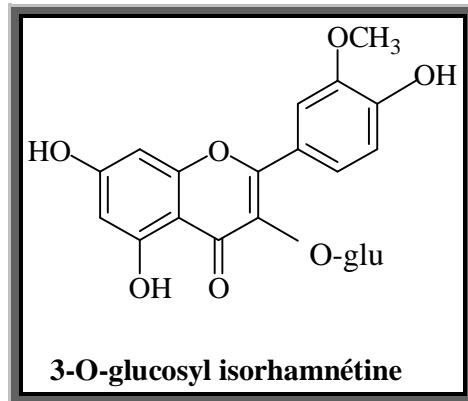
▼ إنّ وجود إشارات بروتونات عطرية في المجال المنخفض ذات التعديّة: dd ثم dd تدل على كون الحلقة B ثنائية الاستبدال .

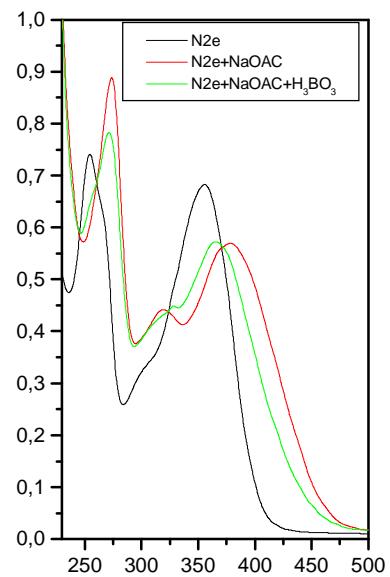
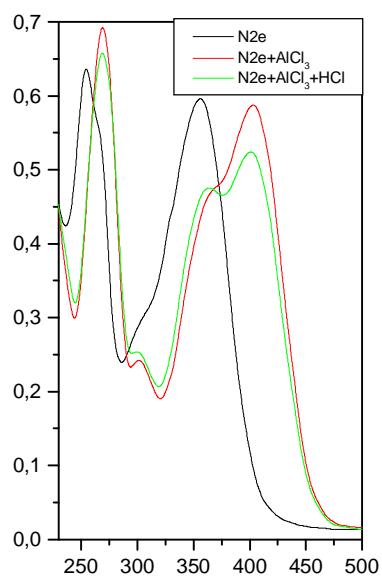
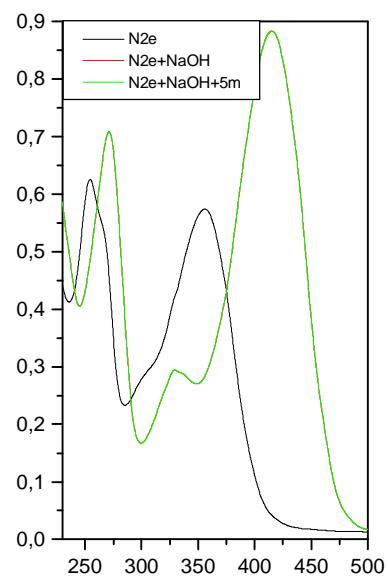
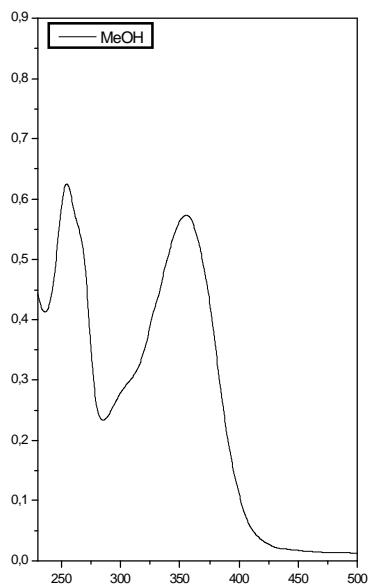
- أما بروتونات الحلقة A فتظهر في مجال البروتونات العطرية أيضاً لكن في مجال أعلى من بروتونات الحلقة B على شكل إشارتين كل منها عبارة عن ثنائية ($J = 2 \text{ Hz}$) و هذا يعني خلو المواقع 6 ، 8 من أي مستبدل.

- وجود إشارة لثنائية ($J = 7,4 \text{ ppm}$) عند $d = 5,42 \text{ ppm}$ تلخص بالبروتون الأنوميري لسكر الجلوكوز (glucose).

- وجود إشارة أحادية δ بتكامل 3H عند $\delta = 3,96 \text{ ppm}$ تلخص 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 والآخر سكر glucose.

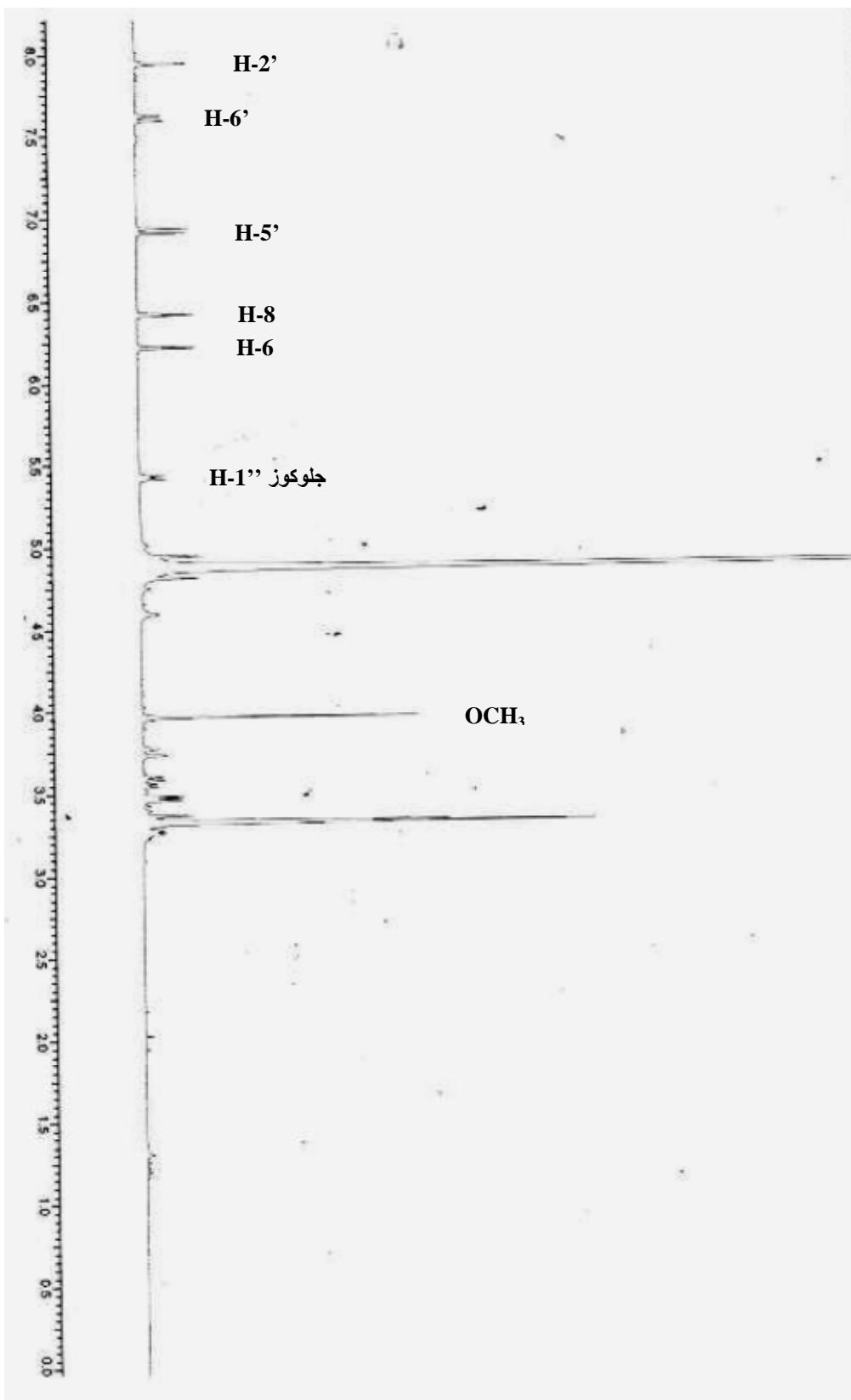
وقد جاءت الحلمة الحمضية لتأكد كل المعطيات السابقة فالاستخلاص بالأسبتون أعطى أجليكوناً أصفر اللون تحت الأشعة فوق البنفسجية مما يدل على أن السكر كان يحتل الموقع 3، أما الطور المائي فقد تأكّد بأنه يحتوي على سكر الجلوكوز وذلك بمطابقته مع شواهد سكريّة معروفة، وعليه فإن الصيغة المُوافقة للمركب N_{2e} هي :





شكل-6 - : أطیاف سلاسل UV للمركب N₂e

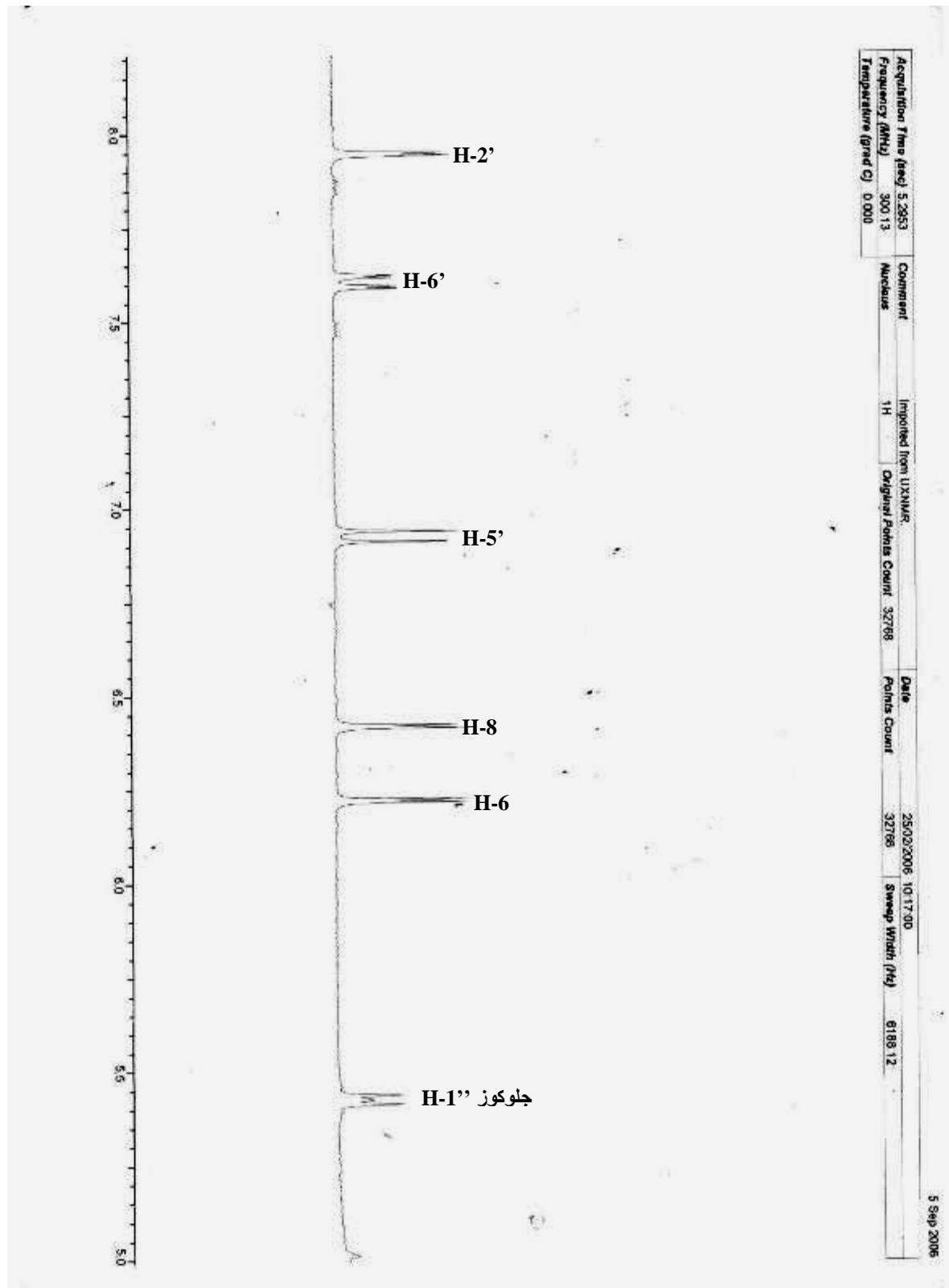
Acquisition Time (sec)	5.2063	Comment	Imported from UXNMR
Frequency (MHz)	300.13	Nucleus	¹ H
Temperature (grad C)	0.000	Original Points Count	32768



الشكل - 7- : طيف NMR H^1 في N_2e - المركب للمركب CD_3OD

Acquisition Time (sec)	5.2853	Comment		Date	25/02/2006 10:17:00
Frequency (MHz)	300.13	Imp�ited from UXNMR.		Original Points Count	32768
Temperature (pre ^o C)	0.000	Nucleus	1H	Points Count	32768

5 Sep 2006



(شکل 8-8- بکیر المجال 5-8.5) mpp

III - التحليل البنوي للمركب : N_{4c1}

1- الإستشعاع تحت الأشعة UV : بنفسجي

2- السلوك الكروماتوغرافي:

1-2 معامل الإنناس (R_f):

$(\times 100)R_f$	النظام
4,00	I
25,71	II
33,93	III

3- المعطيات الطيفية:

1- مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية :

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

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

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

يمكن تلخيص معطيات الطيف في الجدول -20-:

البروتون المواقف	النوعية ، ثابت التزامن 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. الحممه الحمضية :

ن الشق الأجلينوني :

- السلوك الكروماتوغرافي :

52,2	$R_f \times 100$ في الجملة I	أصفر .	اللون الإشعاعي
------	------------------------------	--------	----------------

ن الشق السكري: جلوكوز .

1.4 التعيل:

▼ يشير السلوك الكروماتوغرافي لمختلف الجمل إلى كون المركب جليكوزيدا.

- اللون البنفسجي تحت الأشعة UV و قيمة العصابة I في الميثanol (MeOH) $\lambda_I=359$ nm -

يدلان على عدم وجود OH حر في الموضع 3 .

- الإزاحة الباثوكروميه بـ: $\Delta\lambda_I (NaOH / MeOH) = +50$ nm تدل على وجود OH حر

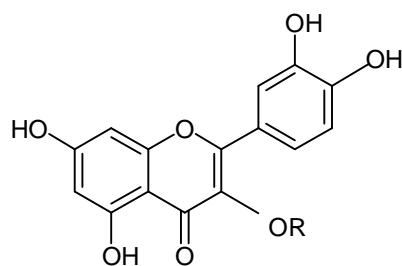
في الموضع '4 ، و استقرار طيف NaOH يؤكد غياب OH حر في الموضع 3 .

- الإزاحة الباثوكروميه بـ: $\Delta\lambda_I$ (AlCl₃+HCl / MeOH) = +36 nm دليل على وجود OH حر في الموضع 5.

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

- الإزاحة الإيسوكروميه بـ: $\Delta\lambda_I$ (AlCl₃+HCl / AlCl₃) = -36 nm دليل على وجود أورثو ثانوي الهيدروكسيل على الحلقة B أي الموضع 3 به OH حر.

و عليه يمكن وضع الصيغة الأولية التالية :



▼ إنّ وجود إشارات بروتونات عطرية في المجال المنخفض ذات التعديه: $d \rightarrow dd$ 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 أيضاً (لكن في مجال أعلى من بروتونات الحلقة B) على شكل إشارتين كل منها عبارة عن ثنائية ($J = 2$ Hz) d و هذا يعني خلو الموقعين 6 ، 8 من أي مستبدل .

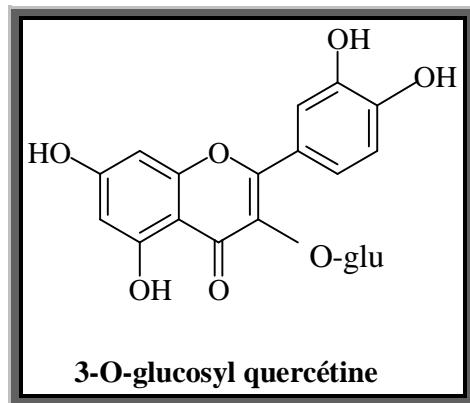
- وجود إشارة لثنائية ($J = 7,3$ ppm) d عند: $\delta = 5,25$ تلحق بالبروتون الأنوميري لسكر الجلوكوز (glucose) .

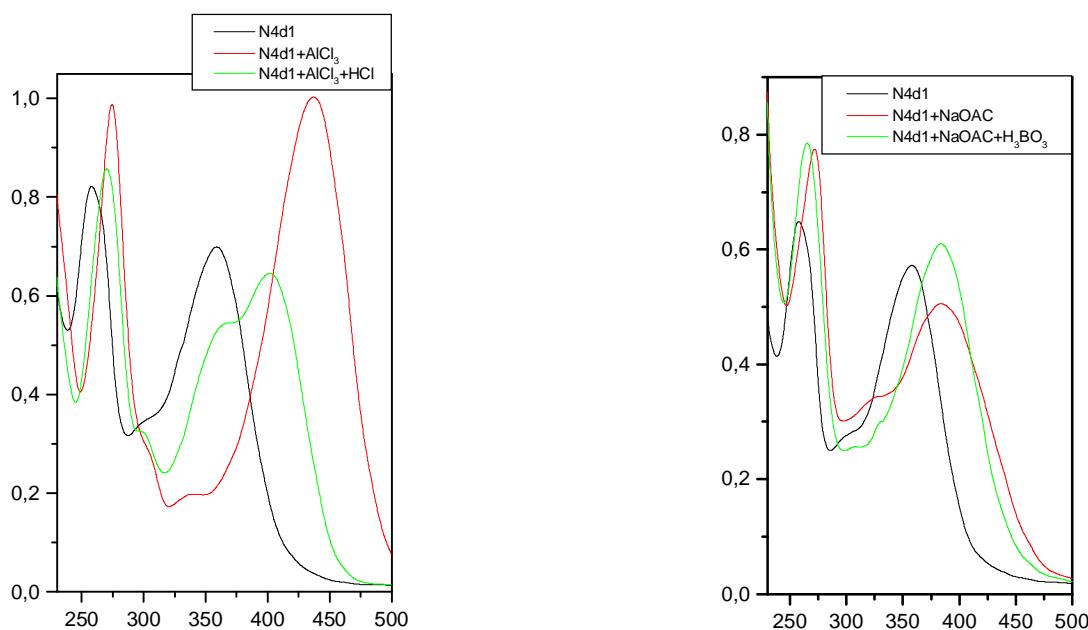
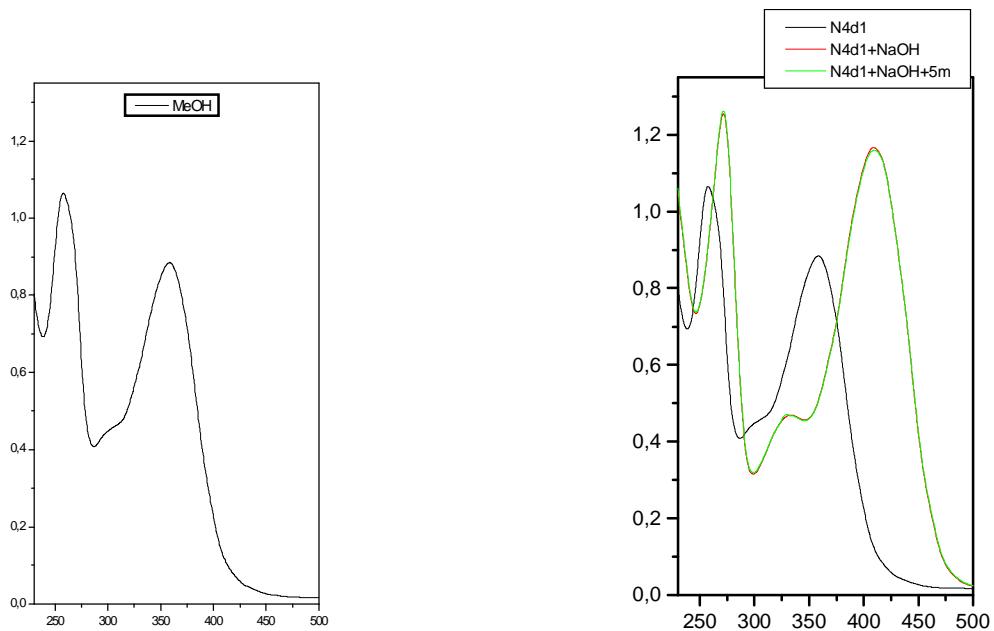
و للتأكد من أن السكر هو الجلوكوز قمنا بعملية الحلمهة الحمضية و قارنا الشق السكري لـ:

N_{4c1} بعدة شواهد سكرية فوجدنا أنه يماثل شاهد الجلوكوز أما موقع إرتباطه فمن خلال

المعلومات الطيفية لدينا فقط الموقع 3 و تأكينا من ذلك باجراء كروماتوغرام في الجملة I . إذا

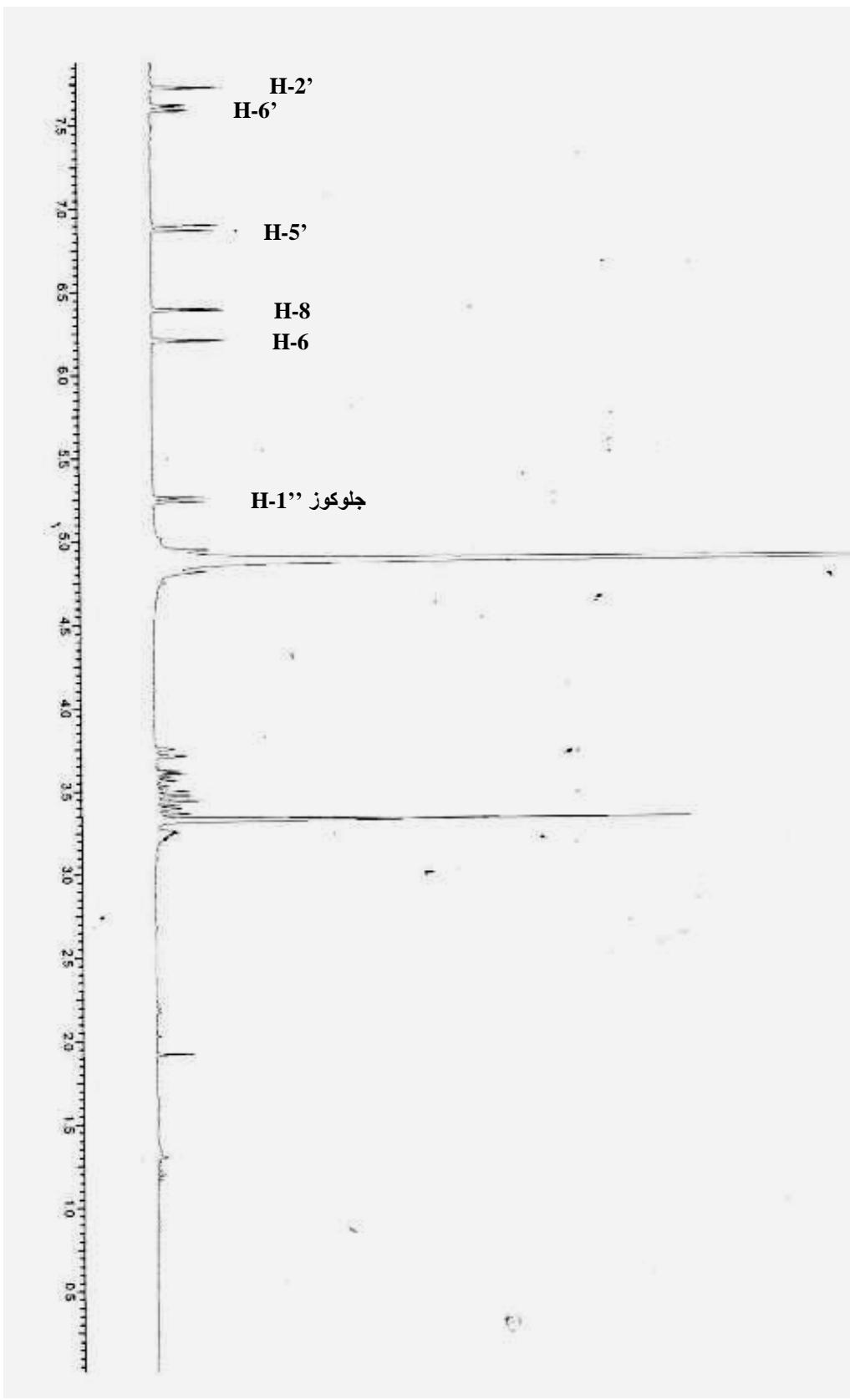
صيغة هذا المركب هي :



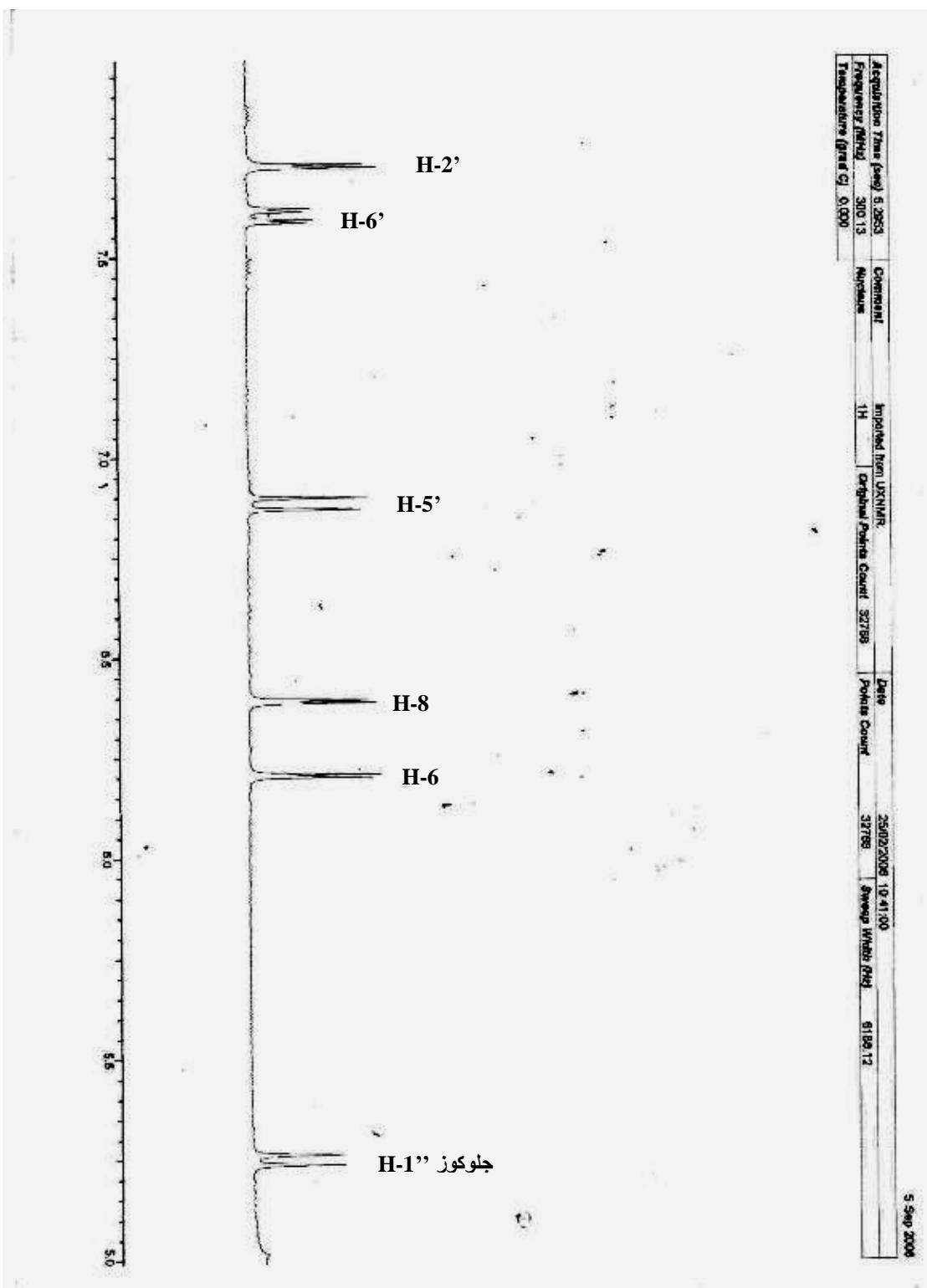


شكل - ٩ : أطیاف سلاسل UV للمركب $\text{N}_{4\text{c}1}$

Acquisition Time [sec]	5.2853	Comment	Imported from UXNMR		Date	25/02/2006	10:41:00	
Frequency [MHz]	300.13	Nucleus	1H		Points Count	32768	Sweep Width [Hz]	6109.12
Temperature [grad C]	0.000	Original Points Count						



الشكل - 10 - طيف RM N¹H في N₄C₁ للمركب



شكل - 11 - جلوكوز (5-11) ppm المجال



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

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 للنبة *Phoenix dactylifera* هي تعتبر من نواتج الأيض الثانوي و هذا من الطور البوتانولي للنبة *Ghars* قيامنا بهذا البحث أجرينا دراسة مكتوبة 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 أخيراً، التنقية باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة ذات الدعامة - متعدد الأميد - .

أما في عملية التعيين البنوي فقد استخدمنا كلا من الإماهة الحمضية ، مطيافية الأشعة فوق البنفسجية

UV ، و مطيافية الرنين النووي المغناطيسي ^1H .RMN

و بذلك تم فصل ثلاثة 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.

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 quercétine substituer dans la position 3' et/ou 3.

الملخص

أظهرت الدراسات الأولية لمستخلص الطور البوتاني لنبات *Phoenix dactylifera* (*Ghars*) المنتمي إلى العائلة النخيلية (Arecaceae) (Palmae) إلى الأهمية التي يكتسبها هذا النوع النباتي من حيث الغنى والتنوع لنواتج الأرضي وتحديداً الفلافونيدي وذلك من خلال ما أبداه كروماتوغرام الورق تناهياً بعد .

فقد تمكنا لحد الساعة من فصل خمس مركبات ندية إلا أن الكميات المحصل عليها لم تسمح بالتعيين البنوي إلا لثلاث منها ، مما يجعل المجال مفتوح في معرفة بني أخرى لاحقاً لدراسات مستقبلية.

تم التعرف على بني 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.

Abstract

The primary study of the n-butanol phase of the aqueous-Methanol extract of *Phoenix dactylifera* 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.