



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

بريدي إلكتروني: [benaisa.inf@gmail.com](mailto:benaisa.inf@gmail.com)

MSN : [benaisa.inf@hotmail.com](mailto:benaisa.inf@hotmail.com)

فيس بوك: <http://www.facebook.com/benaisa.inf>

سكايب: benaisa20082

دعوة صالحة بظهر الغيب فر بما يصلك ملفي وأنا في التراب ....

أن يعفو عنا وأن يدخلنا جنته وأن يرزقنا الإخلاص في القول والعمل..

**ملاحظة:** أي طالب أو باحث يضح نسخاً لصقاً لكامل المذكرة ثم يزعم أنه المذكرة له

فحسبنا الله وسوف يسأل يوم القيامة وما همدنا إلا النفخ حيث كان لا أن تنبئ أعمال

الغير والله الموفق وهو نعم المولى ونعم الوكيل....

لا تنسوا الصلاة على النبي صلى الله عليه وسلم

صلى على النبي – سبحانه الله وبحمده سبحانه الله العظيم-

**بن عيسى قرمزي 2013**

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

للنبتة *Phoenix dactylifera* (Ghars)

تحت إشراف الأستاذ

د. حسين دندوقي

تقديم

بومعروفه مزال حرم جندلي

لجنة المناقشة:

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

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



اللهم إني أسألك حبك وحب نبيك وحب من يحبك وحب

كل عمل يقربني إليك.

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

اللهم لا تدعني أصاب بالغرور إذا نجمت، و لا بالياس إن فطمت.

اللهم ذكرني أن التسامح هو أكبر رتبة القوة. وأن حب

الإنتماء هو أول مظاهر الضعف .

يا رب إن جرحتي من نعمة الصحة فاترك لي نعمة الإيمان

وإن جرحتي من نعمة المال فاترك لي نعمة الأهل

وإن أسأمت إلى الناس فاعطني شجاعة الإمتذار

وإن أساء الناس إلي فاعطني مقدرة العفو .

يا رب إن نسيتك فذكرني بك ولا تنسني.

# إهداء



الحمد لله كل الحمد الذي وفقني والذي أطال لي في عمر من رباني على راحتي وسعرا

ووفقنا إلى جاني ، والحي :

أمي نبع العنان والمحبة ، رمز العطاء والطيبة ، التي عمرتني بدعواتها لتكون سر نجاحي .

وأبي الذي كان لي دوما رمزا للكفاح والنضال، والذي لظالما كان يدعيني ويحفزني

للولول إلى أعلى المراتب .

أرجو أن يوفقني الله لنيل رضاها .

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 ومطعم الأبوة أخواتي الأجزاء : سماح ، صبرينة ، ليندة ، حلجية ، نورة .

إلى أخي الصغير حمزة .

إلى زوجة أخي فضيلة .

إلى أزواج أخواتي : الطاهر ، أحمد ، شوقي .

إلى الكتائب الصغار : إكرام ، ملاك ، رنا ، ميار ، كندة ، وائل ، إسكندر ، أيوب .

إلى عائلة زوجي المحترمة كبيراً وصغيراً خاصة أمي الزهراء وأخي ميلود .



## تشكرات



إن الحمد و الشكر الأول و الأخير لله عز و جل الذي وفقني و أمانني 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 بلطار - 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 ، بوهروم محمد ، مضمود يوسف ، صغيري رمضان ، طويل أحمد ، بن تامن علي ، مكبو رتيبة ، بومعزة وهيبة ، زعيتر لحسن... على كل المساعدات و النصائح.

ولا يسعني في الأخير إلا أن أثنى على الزملاء و الزميلات و ما أكثرهم ممن ساهم من قريب أو بعيد في تقديم عون أو مساعدة وأخص بالذكر: كوثر، زهية، سكينه، آسيا، حنان، سهيلة، وسيمة، زهرة، سهيلة، سعدة، طيبة، وهيبة، صبرينة، حنان، سعاد، أمال، رتيبة، وحاتم، ليلي، أحلام، سهيلة، نجوى، عامر، شوقي، رشيد، عدلان، شعيب، الحاج،...

و الله الموفق.



# التمور

9	..... المقدمة
13	..... المراجع
14	..... الفصل الأول: النخيل المثمرة
15	..... I. مورفولوجيا النخيل
15	..... II. التوزيع الجغرافي للنخيل في العالم
18	..... III. النخيل المنتج للتمور <i>Phoenix dactylifera L.</i>
18	..... III.1. تسميتها
19	..... III.2. التصنيف النظامي للنبته
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... GHARS
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	..... الفصل و التتقية.....3
47	..... التعيين البنيوي للفلافونيدات.....4
47	..... 1.4. السلوك الكروماتوغرافي.....
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 الميثانول.....
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 التتقية.....
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 البنيوي للمركب $M_{2a}$ .....
79	..... II. التحليل البنيوي للمركب $N_{2e}$ .....
86	..... III. التحليل البنيوي للمركب $N_{4c1}$ .....
94	..... الخاتمة.....
95	..... الملخص.....



المقدمة

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 أترسلبا على استخدام هذه الأعشاب الطبية كأدوية ، لكن الأمر لم يدم طويلا إذ غير العالم منحاہ وتوجه 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، وتفنن بعض الموقفين 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 الرازي 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 الفعالة 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 أدى 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 وجل- في أن تجعل تراكيز هذه المواد الفعالة متوازنة ومخففة في النباتات

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 [2،1].

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 يركز عليها لبناء مسكنه ومن جريدها سقفا يحميه من أشعة الشمس إضافة إلى استخدامها كوقود للتدفئة في الليالي الباردة ولطهي الطعام .

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

إضافة الى ما سبق ذكره ، فللتمر 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 السرعات الحرارية للتمر 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 يتناسب وموضوع بحثنا :

أمر صلى الله عليه وسلم بالمحافظة على النخلة فقال:

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

و قال :

• « أكرموا عمتم النخلة »

وقال عن التمر :

• « بيت لا تمر فيه جياح أهله »

كما قال :

• « أطمعوا نساءكم في نفاسهم التمر ، فإنه من كان طعامها في نفاسها التمر خرج ولدها حلماً ، فإنه كان

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

و قال عن الفوائد العلاجية له :

• « إن التمر يذهب الداء ولا داء فيه »

- [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 Essai – Riad - Royaume Arabe Saoudite

# الفصل الأول: التخيل المتعمرة

## 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 \*\*\*

الجدع Tronc ou stipe	يصل ارتفاعه إلى 50م من أجل قطر يتراوح من بعض السنتمترات 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].

\*\*\* 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</i> L.
Le palmier à rotin	جنوب شرق آسيا.	<i>Calamus rolang</i> L.
Le palmier à raphia	أصلا من مدغشقر كما توجد على طول السواحل الشرقية لإفريقيا.	<i>Raphia farinifera ( gaertn) Hyl</i>
Les palmiers à huile	الغابات الكثيفة بغينيا ( إفريقيا الغربية ) ، برازيل.	<i>Orbiguya 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. Arenga saccharifira Labill</i>
Le palmier à betel	شرق الهند ، ماليزيا.	<i>Areca catechu</i> L.
Les palmiers à ivoire	كولومبيا و الإكوادور.	<i>Chamaerops humilis</i> L.

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 Ang.Chevalier [5]، ويشير

الجدول 3- إلى أهم أنواع هذه الأخيرة.

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

مساحة الانتشار	<i>Phoenix</i>	
أوربا المطللة على البحر المتوسط ، إفريقيا، آسيا الغربية و أدخلت على أمريكا و أستراليا.	<i>Phoenix dactylifera</i> L.	1
إفريقيا الغربية و جزر الكناري.	<i>Phoenix atlantica</i> A. Chev	2
شبه جزيرة الرأس الأخضر، جزر الكناري	<i>Phoenix canariensis</i> Chabaud	3
إفريقيا الإستوائية 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، Tenasherine، Andaman، Nikobaren، تايلندا، فيتنام الجنوبية(Cochinchine)، سومطرة	<i>Phoenix paludosa</i> Roxb	12

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].

#### III.1. 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*

و dactylifera فتتقسم 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 للنباتة :

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	الصف
Sous classe	Asteridae	تحت الصف
ordre	Arecales (palmales)	الرتبة
famille	Arecaceae (palmae)	العائلة
genre	<i>Phoenix</i>	الجنس
espèce	<i>dactylifera</i>	النوع

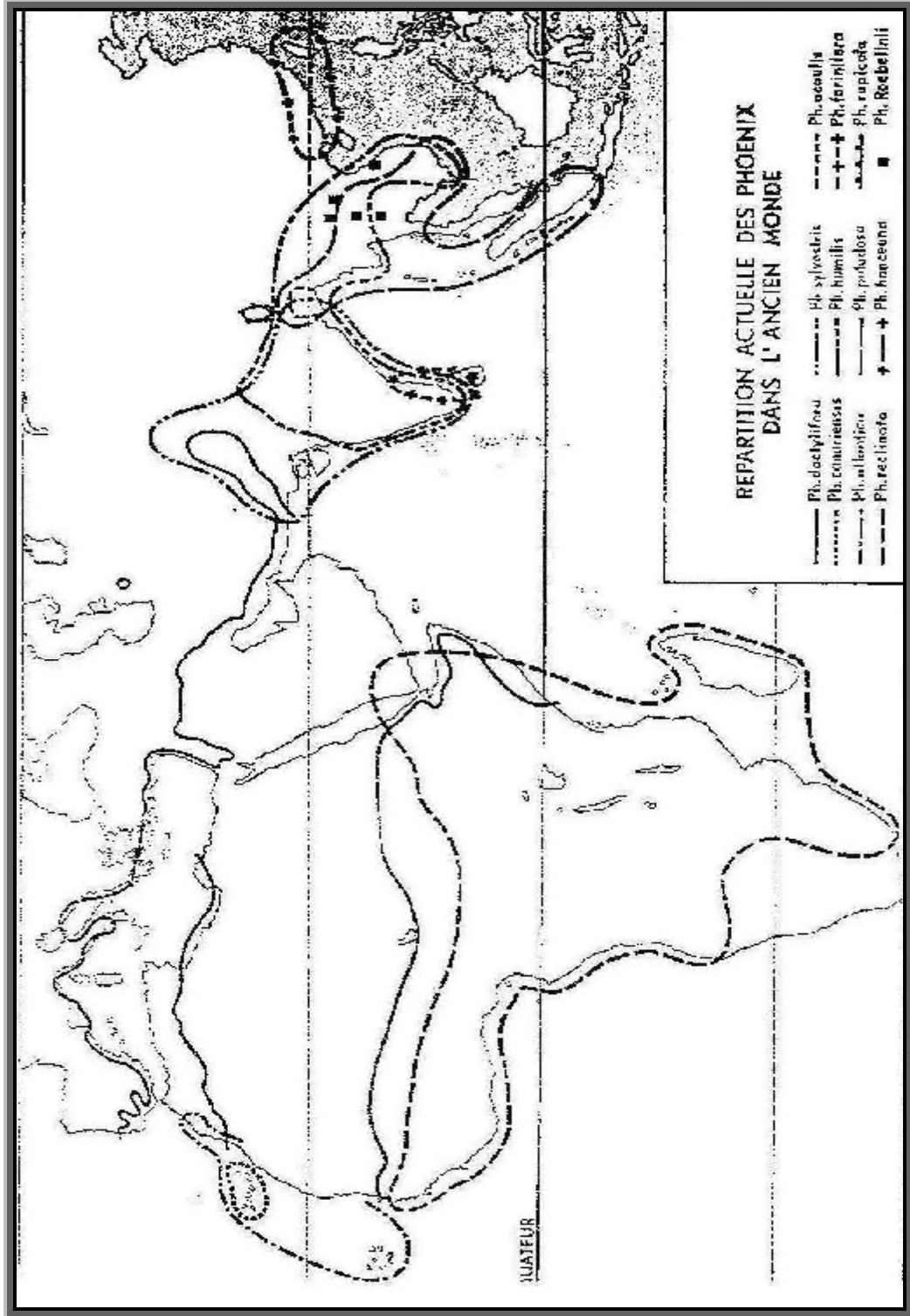
### 3.III. النخيل المثمرة في العالم:

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]، ونسبتها 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 كنبته مثمرة أو نباتات للزينة، هذا قبل - وبفترة طويلة - أوائل الرحلات التي قام بها الملاحون الأوروبيون 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.

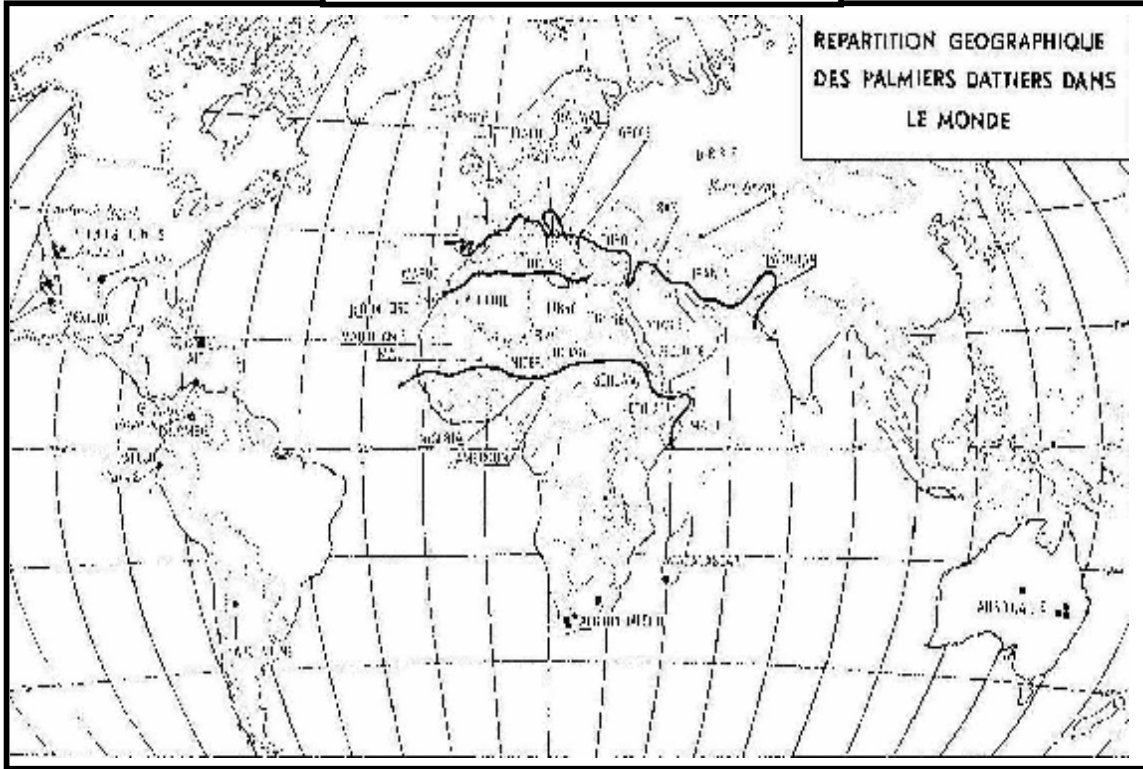
وإلى العالم الجديد (القارة الأمريكية) فقد تم إدخالها في أوائل القرن XVI أي بعد اكتشافها بفترة قريبة والخريطة رقم -1- توضح توزيع النخيل المثمرة في العالم القديم . [1]



خريطة-1: توزيع النخيل في العالم القديم

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 و جهت كزراعة خفيفة أو حفظت كنباتات للزينة والخريطة رقم -2- توضح توزيع هذه النخلة في العالم حيث تمثل الأشربة الموضحة باللون الأسود وكذا النقاط السوداء في الخريطة مناطق إنتشار النخيل المثمرة [1].

#### خريطة-2-: توزيع النخيل المثمرة في العالم



#### 4.III. النخيل المثمرة في الجزائر:

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

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 إلى 350 نخلة في الهكتار في حدائق مزاب و 500 نخلة في الهكتار في حدائق توات و قورارة[8].

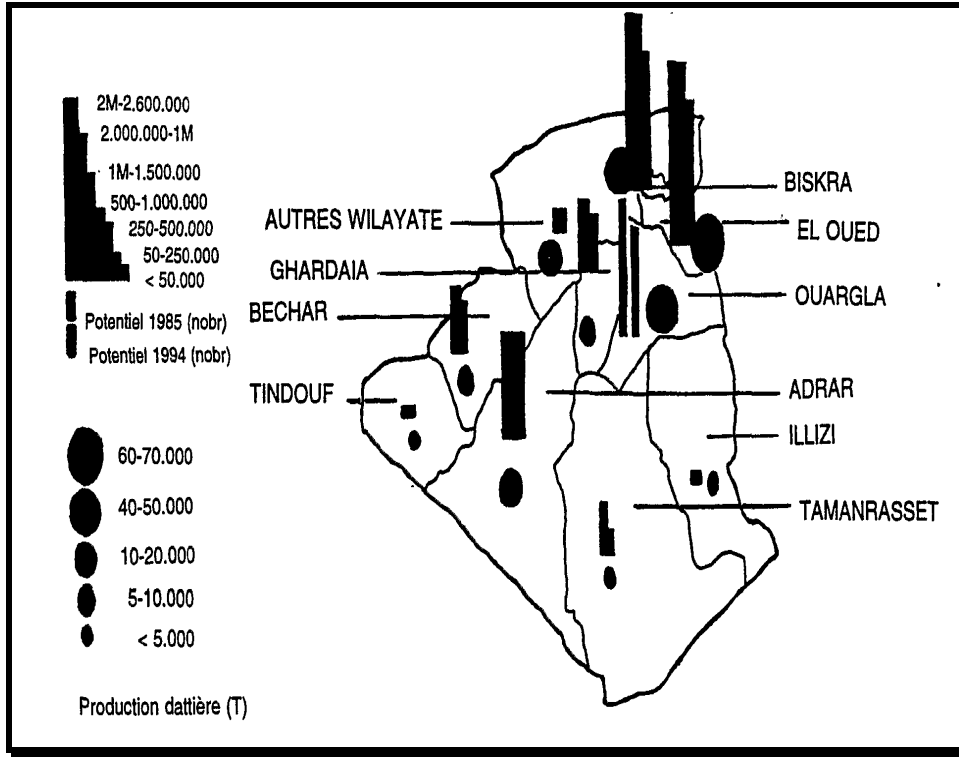
تتعدى مدة حياة النخلة المثمرة 70 سنة ، لكن الفترة القصوى للاستغلال في وسط واحي هي بمعدل 50 سنة، والحد من الاستغلال يعود في أغلب الأحيان إلى صعوبة الحفاظ على النخيل التي تكون أنسجة جذوعها متدهورة أو تكون أقطارها جد ضعيف ( 30 إلى 35 سم) وارتفاع مهم ( أكثر من 15 م ) .

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 وبوقفوس 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:



### خريطة-3:- توزيع النخيل المثمرة في الجزائر

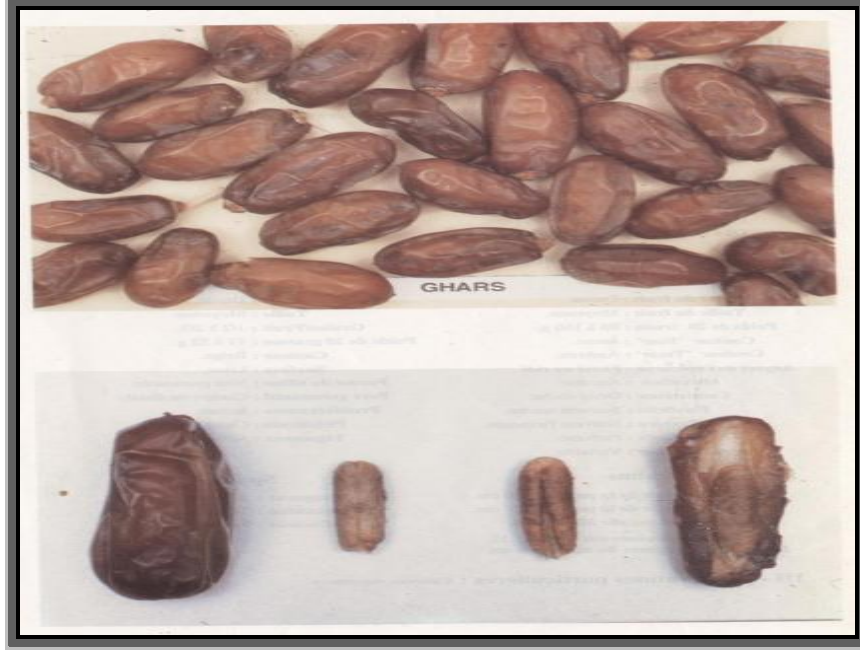
تتم التفرقة بين الأنواع عموماً حسب نشاط النخلة وشكل الثمرة (لون، حجم) والسعفات (لون، طول السعفة وكذلك حجم وثبات الشوك على السعفة) ويمكن تعريف بعض هذه الأنواع بفضل خصائص بيوكيميائية. من بين هذه الأنواع اخترنا نوعاً معروفاً وهو الغرس .

### 5.III. النوع النباتي: الغرس





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 كلف وهي من الأصناف التي تنضج ثمارها مبكرا [10].



## خصائص عامة: [11]

التوزيع الجغرافي	وافر في الزيبان، وادي سوف، وادي ريغ، المزاب، ورقلة و متليلي، يكون كثيرا في المنبوعة و نادرا 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 أو محشو في كيس خيش في تيديكلت
تقويم	ممتازة إلى جيدة
هضومية	ساخنة ( حارة )
تشجير	مهم
قدرة الطرح	مهمة

## خصائص مورفولوجية:

البذرة	الشكل	الثمار	شكل الثمرة
مستوي	الحجم	مستقيمة (منتصبية)	حجم
متوسط	البذرة/ثمرة	متوسط	وزن 20 ثمرة
2/1 إلى 3/2	حجم 20 بذرة	94 إلى 340 غ	لونها (بلج)
14 إلى 21 غ	اللون	أصفر	لونها (تمر)
بني	السطح	بني أو عنبري (ambrée) أصفر ذهبي	مظهر القشرة الخارجية
أملس	شكل الشق (sillon)	مجعد	التغير (الفساد)
متغير	ثقب الإنتاش	معدوم	صلابة الثمرة
وسطي	نتوءات	ليننة إلى نصف ليننة	قابلية التشكل (لدونة)
معدومة	سويقة	سهل التشكل (مرن)	النسيج
قصيرة	غلاف	ليفي (ذو ألياف)	الذوق
ملتصق		معطر	شكل الكأس (calice)
		بارز	
طلعة	الطول	السعفة	طول السعفة
180 سم	اتجاه	370 إلى 510 سم	عرض السعفة
منتصب	اللون	60 إلى 95 سم	كثافة الأوراق على 50 سم
أصفر برتقالي		30 إلى 40	كثافة الأشواك على 50 سم
		14 إلى 21	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 ك: *péroxidase* و *polyphénoloxidase* و غيرها [13،14] أو حول الفعالية ضد المؤكسدة لبعض المواد مثل : *phénoliques*، *caroténoides*، *anthocyanines* كالتالي أجريت على ثلاث أنواع مختلفة من التمور الطازجة و المجففة من مناطق مختلفة في عمان [15].

أما بالنسبة لدراسة المركبات الفينولية الموجودة في النخيل المثمرة فقد وجدنا بحثا تناول بالدراسة نوعا ذو جودة عالية من التمور المسماة دقلة نور *Deglet noor* (*Phoenix dactylifera*) 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] <sup>+</sup> (m/z)	Major fragments (m/z)
1	Rhamnosyl dihexosyl quercetin sulfate	853	773([M+H] <sup>+</sup> -Sul),627([M+H] <sup>+</sup> -Rham- Sul), 465([M+H] <sup>+</sup> -Rham-Glu-Sul), 303 ([M+H] <sup>+</sup> -Rham-Glu-Glu-Sul)
2	Rhamnosyl dihexosyl methyl quercetin	787	641([M+H] <sup>+</sup> -Rham),479([M+H] <sup>+</sup> -Rham- Glu), 317([M+H] <sup>+</sup> -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] <sup>+</sup> -Rham),449([M+H] <sup>+</sup> -Rham- Glu),287([M+H] <sup>+</sup> -Rham-Glu-Glu)
5	Dihexosyl luteolin sulfate	691	611([M+H] <sup>+</sup> - Sul),529([M+H] <sup>+</sup> - Glu), 287 ([M+H] <sup>+</sup> Glu-Glu- Sul)
6	Rhamnosyl dihexosyl methyl luteolin	771	625([M+H] <sup>+</sup> -Rham),608([M+H] <sup>+</sup> - Glu), 301([M+H] <sup>+</sup> -Rham-Glu-Glu)
7	Rhamnosyl hexosyl luteolin	595	449([M+H] <sup>+</sup> -Rham), 287([M+H] <sup>+</sup> -Rham- Glu)
8	Rhamnosyl hexosyl quercetin	611	465([M+H] <sup>+</sup> -Rham), 303([M+H] <sup>+</sup> -Rham- Glu)
9	Rhamnosyl hexosyl luteolin	595	449([M+H] <sup>+</sup> -Rham), 287([M+H] <sup>+</sup> -Rham- Glu)
10	Dihexosyl quercetin	627	303([M+H] <sup>+</sup> -Glu-Glu)
11	Rhamnosyl hexosyl methyl quercetin	625	479([M+H] <sup>+</sup> -Rham), 317([M+H] <sup>+</sup> -Rham- Glu)
12	Rhamnosyl hexosyl methyl luteolin	609	463([M+H] <sup>+</sup> -Rham), 301([M+H] <sup>+</sup> -Rham- Glu)
13	Hexosyl luteolin sulfate	529	449([M+H] <sup>+</sup> - Sul),287([M+H] <sup>+</sup> Glu- Sul)
14	Hexosyl methyl luteolin sulfate	543	463([M+H] <sup>+</sup> - Sul), 301([M+H] <sup>+</sup> 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<sup>eme</sup> 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<sup>eme</sup> 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.

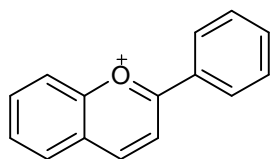
# الفصل الثاني الفلاتفونيات

## I. تعريفهم:

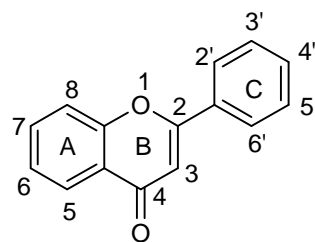
أكثر ما اهتم به الباحثون منذ الأزل و حتى اليوم ما تجود به الطبيعة من خيرات و منتجات نباتية و ذلك للأهمية البالغة للمركبات الطبيعية المحتوات بداخلها فقد كان تركيزهم أكثر على المركبات التي تتصف بالخاصية الفينولية متعددة الهياكل البنائية و من أهمها منتجات ثانوية أيضا تعرف بالفلافونيدات و دليل ذلك أنه تمّ 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 صبغات 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 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 تتحلل في المذيبات غير القطبية ( مثل الفلافونيدات عديدة الميثوكسيل ) فتتمركز في سيتوبلازم الخلية [4].

وقد اكتشفت الفلافونيدات من طرف عالم الكيمياء الحيوية Albert Szent-Gyorgiy و الذي صنّفها 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 الصبغات التي تملك الهيكل  $C_6-C_3-C_6$  (1) إضافة إلى الانتوسيانات (2) [6]، التي هي وثيقة الصلة من الناحية الكيميائية بالفلافونيدات [7] .



(2)



(1)



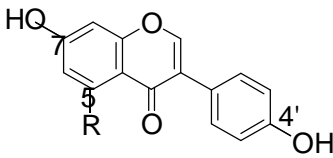
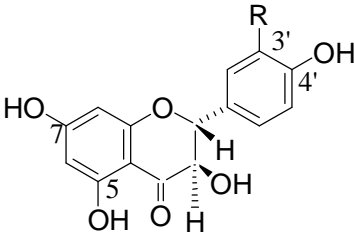
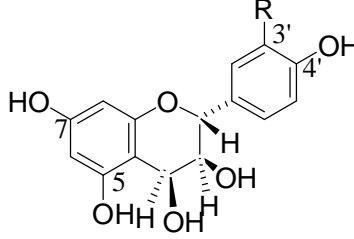
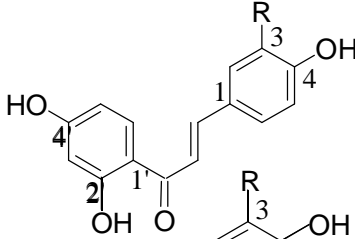
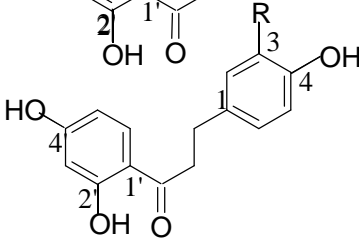
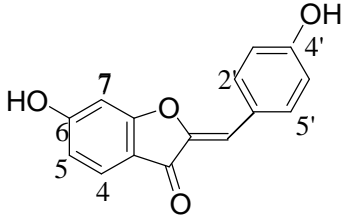
## II. الأقسام المختلفة للفلافونويدات:

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

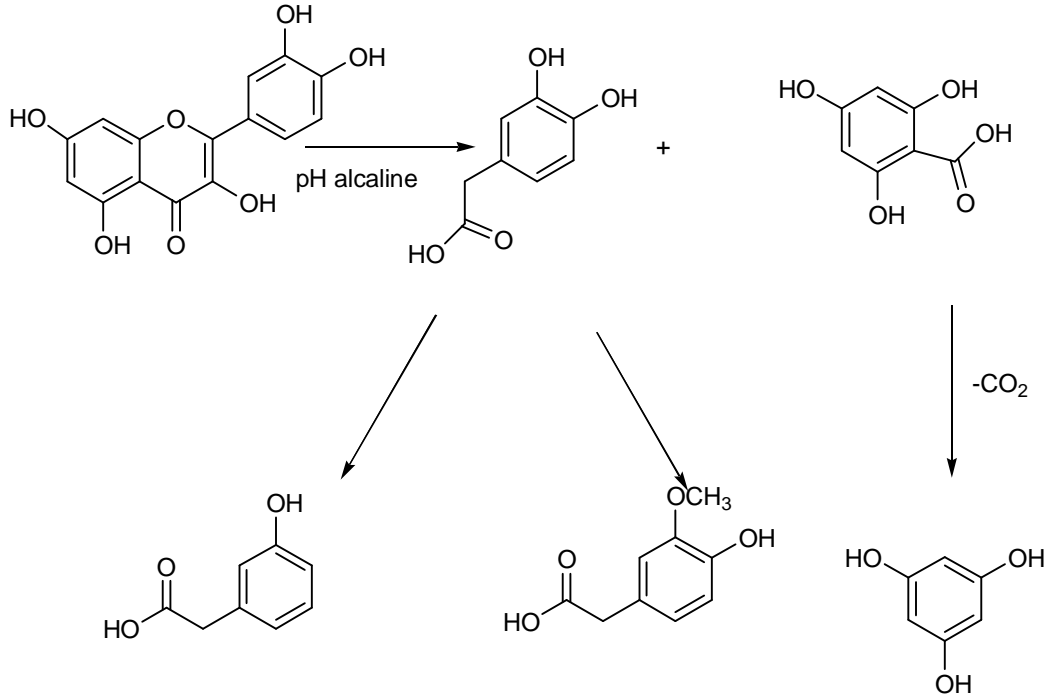
Classe	Sous classe	Coloration	Structure	Exemple
2-phenyl-benzopyrilliums.	Anthocyanes	Rouge,violet ou bleu		pelargonidine  Cyanidine (R = OH)
2-phenyl-chromones	Flavones	Violet		Apigénine (R = H)  Lutéoline (R = OH)
	Flavonols	Jaune		Kaempférol (R = H)  Quercétine (R = OH)
	Flavanones	Jaune		Naringénine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

	Isoflavones			Diadzeine (R = H)  Genisteine (R = OH)
2-phenyl-chromanes	Flavanes Flavan-3-ol			Afzéchécol (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-benzylidène coumaranones	Aurones	Jaune		Hispidol

### III. خصائص الفلافونويدات:

الفلافونويدات 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 للمركبات الهيدروكسيلية، و تتصف الفلافونويدات حتما بخواص المركبات الفينولية حيث:

- 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 الكرسيتين مثلا وفقا للمخطط التالي [10]:



\*\*\*المخطط-1-: تفاعل هدم مركب الكرسيتين \*\*\*

### III. الدور البيولوجي :

لقد تم دراسة الخواص البيولوجية للفلافونويدات بشكل واسع حيث أثبتت تجارب عديدة و مكثفة 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]،مضادة للحساسية [ 11 ، 12]، مضادة للتشنج [ 8-11]، مضادة للتشمم الكبدى [11،16]، مضادة للبكتيريا[11، 17]، مضادة للفيروسات [18،19]، مضادة للمكروبات [20]، و تستعمل أيضا كمسكنات و مدرات للبول و مخفضات لنسبة الكولسترول [21].

و قد لوحظ أن هناك علاقة بين التركيبية الكيميائية للفلافونويدات 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  $C_2 - C_3$  المسؤولة عن هذا النشاط [8] في حين بينت دراسات أخرى أن مجموعة ميثوكسي<sup>3</sup>، الوظيفة الكربونيلية و الرابطة الثنائية بين  $C_2 - C_3$  أساسية في ملاحظة التأثيرات المضادة للفيروسات [22،23].

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

الجدول-6:- الفعالية البيولوجية لبعض المركبات الفينولية.

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

#### IV. الاصطناع الحيوي للفلافونيدات :

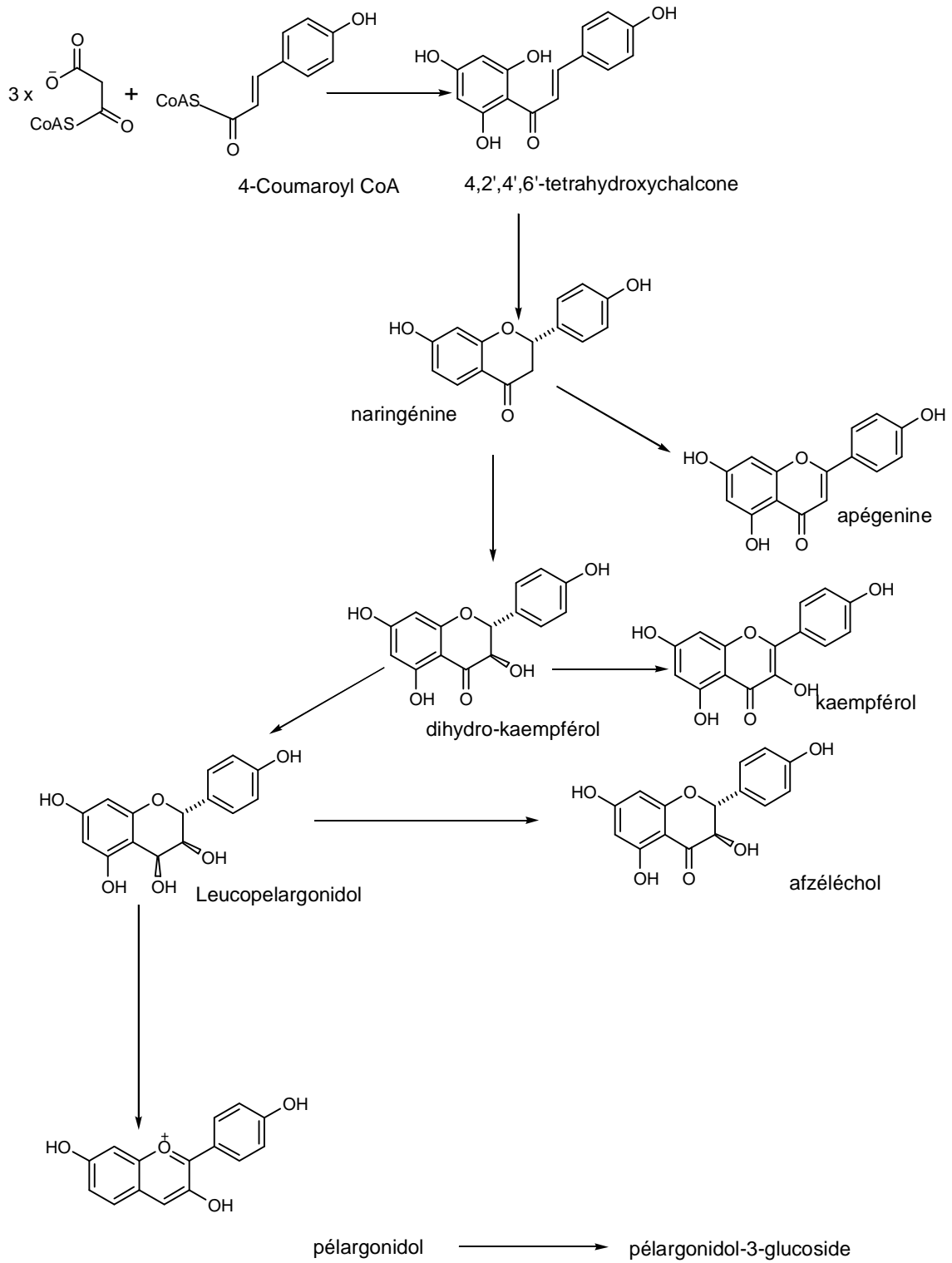
من خلال دراسات و تحاليل أجريت على استبدال أنوية الفلافونيدات، اقترح روبنسن عام 1921 بأن

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

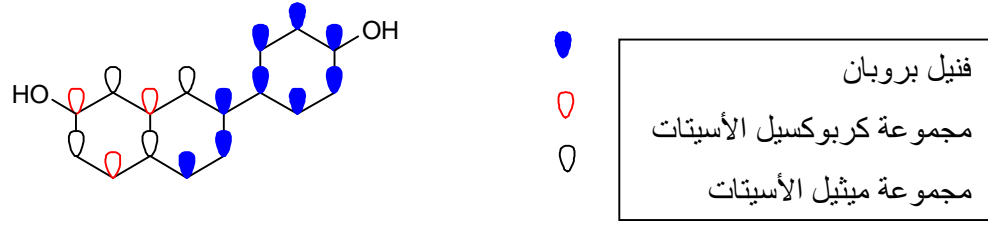
( النواة A) [28] و تم تطويرها من طرف Birch Bonovan بإعلانهم في 1953 أن اصطناع

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

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



-2- المخطط



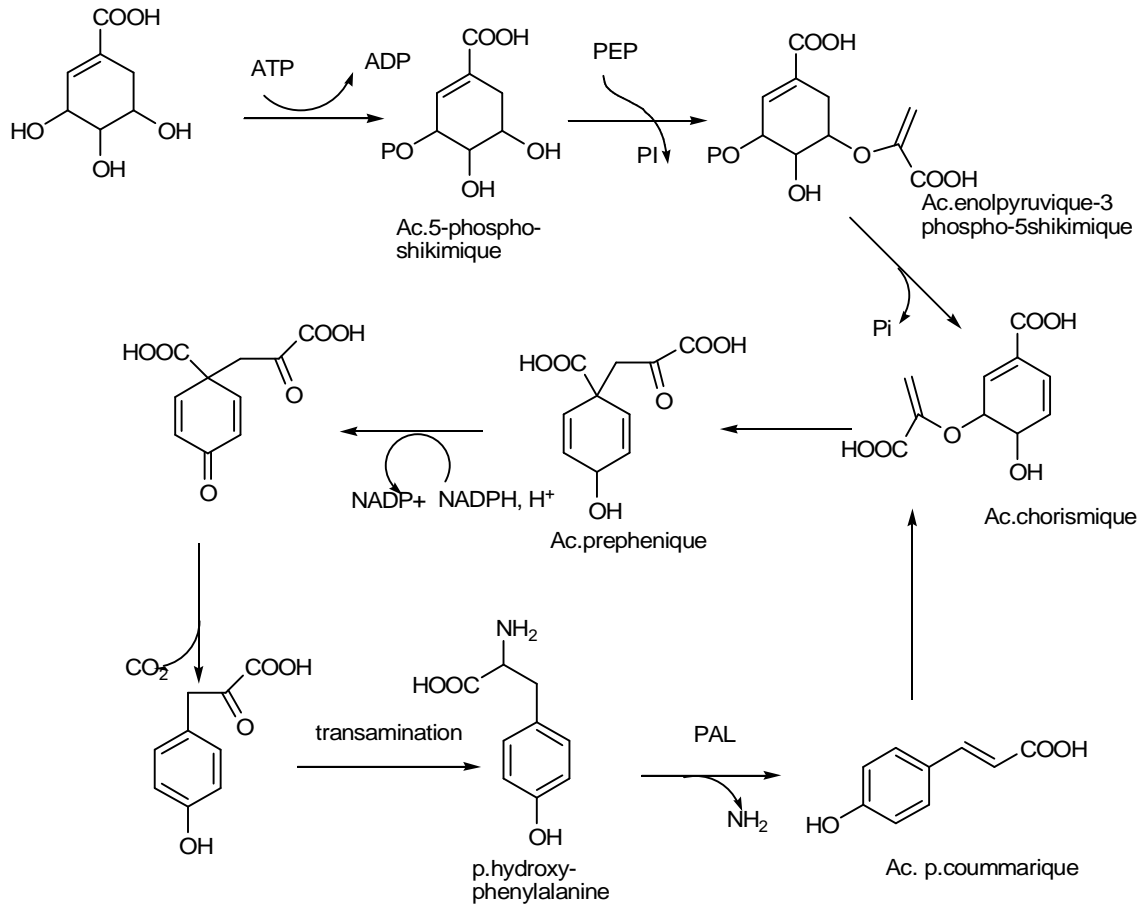
و قد تم إثبات هذه النظرية تجريبيا عام 1957 من طرف Neish, Wathin, Undehill .

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

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

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

الجانبية للفلافونويدات تتشكل بهذا المسلك.

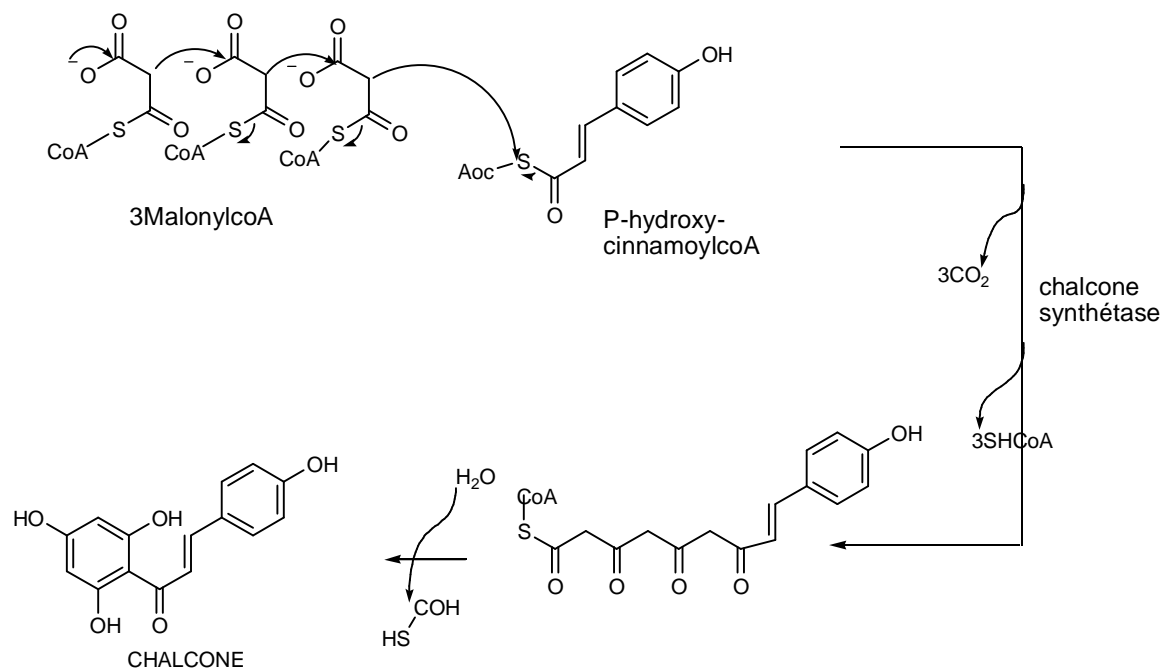


المخطط -3-

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:

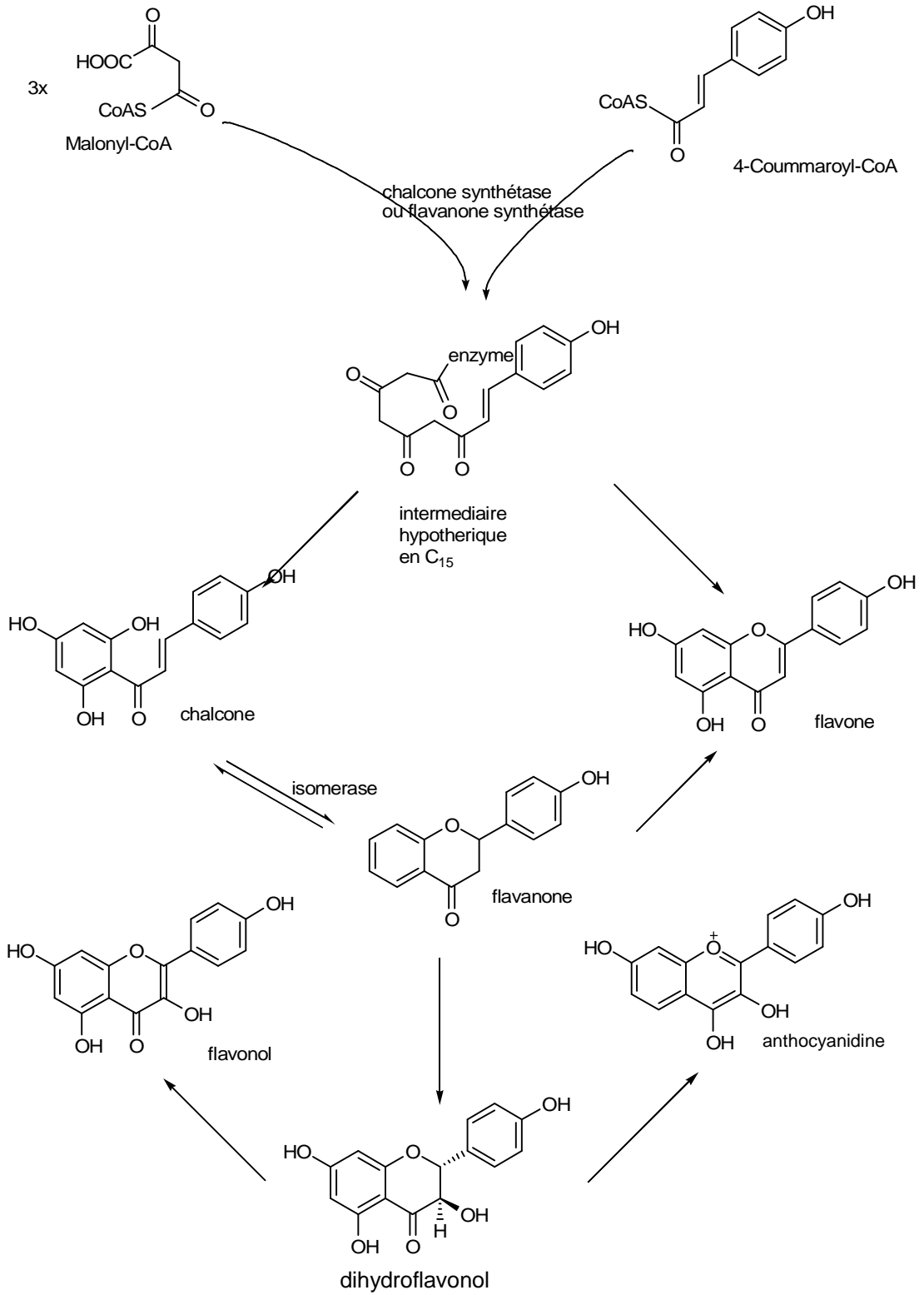




### تابع للمخطط -3-

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

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



-4- المنظ

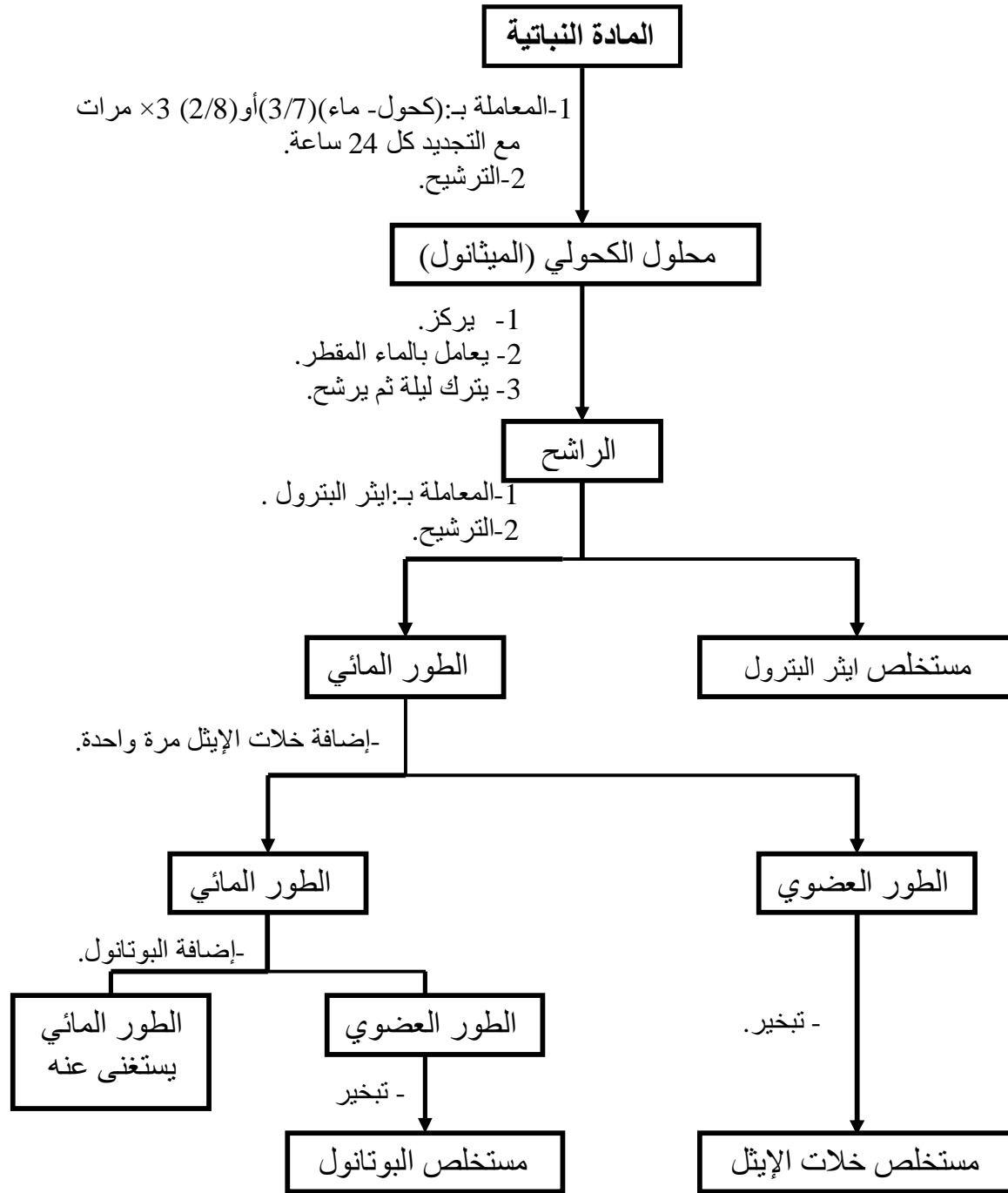
## V. الدراسة الكيميائية للفلافونويدات:

يتم الاصطناع الحيوي للفلافونويدات في الجزء الهوائي للنباتة لارتباطه بالعامل الضوئي لذا فإن عملية استخلاص الفلافونويدات تتم عموماً 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 مجففاً وذلك تفادياً للتفاعلات الإنزيمية التي قد تحدث تغيرات على المركبات المستخلصة، بالنسبة للمركبات الفولية يستحب الاستخلاص بمحاليل كحولية: الميثانول، الإيثانول، 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: كالفلافونيدات مختلفة التراكيب و القطبية، أكثر المذيبات استعمالاً: خلات الإيثيل و البوتانول حيث يساعد الأول على استخلاص الاجليكونات عديدة الهيدروكسيل و كذلك أحادية السكر بينما يستخلص المذيب الثاني الفلافونيدات عديدة السكر و الايثروزيديات من نوع C- glycoside، و يشير المخطط - 5- إلى مختلف مراحل عملية الإستخلاص.



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

## (2) الكشف عن الفلافونيدات:

هناك مجموعة من التفاعلات تسمح بالكشف عن الفلافونيدات - الاجليكونات، الايثروزيديات - 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 النشادر  $NH_3$  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.

التركيب الفلافونيدية المحتملة	لون البقعة تحت الاشعة 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 التنقية:

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

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

S<sub>1</sub>: ماء/ حمض الخل/ بوتانول (BAW) (5/1/4) الطبقة العضوية.

S<sub>2</sub>: حمض الخل بتركيز مختلفة CH<sub>3</sub> COOH.

بالإضافة إلى هذه التقنية يستعان أيضاً بكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة ذات دعامة متعددة الأמיד DC

6.6 و DC 11 و من أشهر جمل المذيبات المستخدمة في هذه التقنية نجد:

S<sub>1</sub> : 4/3/3 (اثيل مثيل ستون - مثنول - طولوين).

S<sub>2</sub> : 13/3/3/1 (اسيتيل استون - اثيل مثيل ستون - إيثانول - ماء).

S<sub>3</sub> : 18/1/1 (ماء - حمض الخل - مثنول).

S<sub>4</sub> : 60/20/25/2 (حمض الخل - بوتانول - إيثانول - ماء).

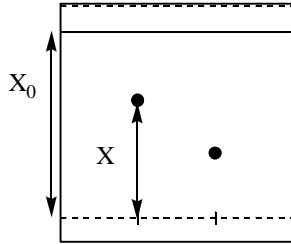
و يتم تنقية المركبات المفصولة بالاستعانة بعمود صغير من متعدد الاميد باستعمال طوليين كمذيب و اغنائه بالقليل من الميثانول ثم عمود من Sephadex LH20 باستخدام الميثانول كمذيب.

### (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 إيتروزيدا 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 الفلافونويد.

$R_f$	بنية الفلافونويد
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 الإستعماعي:

تتميز الفلافونيدات بأنها تعطي ألوانا معينة تحت الأشعة فوق البنفسجية تساعدنا على التعرف على بنية الفلافونيد، فمثلا 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- مطيافية الأشعة فوق البنفسجية .

3-مطيافية الرنين النووي المغناطيسي.

2-مطيافية الكتلة.

#### 1.2.4 مطيافية الأشعة فوق البنفسجية :

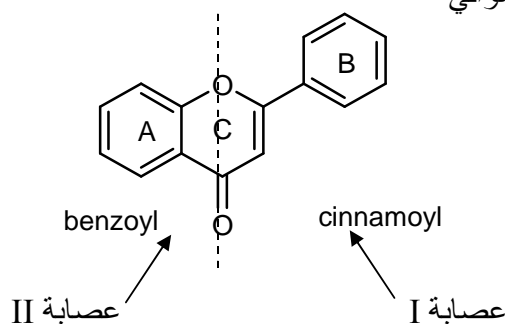


بالرغم من التطورات المعتبرة التي قطعها تقنيات مطيافية الكتلة (SM(FAB,IE) أو مطيافية الرنين المغناطيسي النووي ( $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ) RMN إلا أن مطيافية الأشعة فوق البنفسجية تبقى من أهم الوسائل المستعملة للتعرف على البنى الكيميائية للفلافونويدات، نظرا للمعلومات الوافية التي تقدمها و لكونها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

### ٧ طيف الامتصاص في الوسط الميثانولي:

يعطي طيف الفلافونويدات المحتوية على مجموعة كربونيل في  $\text{C}_4$  (فلافون، فلافونول) عصابتين I

و II [35] تبعا للشكل الموالي:



العصابة I:

ذات قيمة امتصاص عظمى في حدود (305-385 ن.م) و هي راجعة إلى امتصاص الصورة

cinnamoyl الناجمة عن ترافق مجموعة الكربونيل  $\text{C}_4$  مع الرابطة الثنائية و الحلقة B. إذ تسمح

بتمييز الفلافونول عن الفلافون و تعطي 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

Benzoyl الناجمة عن ترافق مجموعة الكربونيل مع الحلقة العطرية A.

إن تحديد شدة العصبيتين (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 أطيف الفلافونيدات المختلفة بالاستنتاجات التالية:

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

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

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

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

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

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

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

## ✓ إضافة كواشف أخرى:

إن إضافة كواشف معينة الى المحلول الميثانولي مثل : NaOH, NaOMe, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, 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 تحليل مختلف التغيرات.

الكاشف	الإزاحة (ن.م) العصاة I (ن.م)      العصاة II (ن.م)	التعليق
MeOH	350-310	فلافون
	360-330	فلافونول (3-OR)
	385-350	فلافونول (3-OH)
NaOH	45+ إلى 65+ للعصاة I دون نقصان في شدة الامتصاص 45+ إلى 65+ للعصاة I مع نقصان في شدة الامتصاص طيف يتحلل مع مرور الوقت عصاة جديدة بين 320-335 (نم)	4'-OH  3-OH, 4'-OR  3, 4'-OH أو أورثو ثنائي الهيدروكسيل على A أو ثلاث هيدروكسيلات متجاورة على B.
NaOAc	5+ إلى 20+ إزاحة صغيرة للعصاة II. طيف يتحلل مع مرور الوقت $\Delta\lambda (I) < \Delta\lambda (I)$ NaOH                      NaOAc	7-OH (مع مستبدل في 6 و/ أو في 8)  3,3',4' ; 5,7,8 ; 5,6,7 : TRI-OH (في حالة flavonols، 7-OR، 4'-OH، flavones)
NaOAc + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	12+ إلى 36+ للعصاة I.	أورثو ثنائي الهيدروكسيل على الحلقة B.
AlCl <sub>3</sub>	30+ إلى 40+ للعصاة I مقارنة بطيف AlCl <sub>3</sub> + HCl 20+ إلى 25+ للعصاة I مقارنة بطيف AlCl <sub>3</sub> + HCl	أورثو ثنائي الهيدروكسيل على الحلقة B.  أورثو ثنائي الهيدروكسيل على الحلقة A (إضافة إلى أورثو ثنائي الهيدروكسيل على B).
AlCl <sub>3</sub> + HCl	17+ إلى 20+ للعصاة I. 35+ إلى 55+ للعصاة I. 50+ إلى 60+ للعصاة I.	5-OH مع وجود مجموعة أوكسجينية في 6 5-OH مع عدم وجود مجموعة أوكسجينية في 6 3-OH أو 3-OH و 5-OH.

ملاحظة : + : إزاحة باثوكرومية

## 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 A،B بالنسبة للفلافونيدات.

و تعرف هذه التقنية نجاحا كبيرا في هذا المجال مع تطور مختلف أنواع التأين التي تسمح بتحليل البنى الجليكوزيلية مثل تقنية الـ FAB و الأجليكونية مثل القذف الإلكتروني مثل تقنية الـ 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  $\alpha, \beta$  بين السكر و الأجليكون.

- عدد مجموعات الميثوكسيل على الهيكل الفلافونيدي [39,38]

- يتم الحصول على طيف RMN باستعمال مذيبات مختلفة مثل  $CDCl_3$  الذي يعطي نتائج جيدة مع الأجليكونات و مذيب  $CD_3OD, DMSO-d$  الذي يعطي نتائج جيدة مع معظم الجليكوزات و الأجليكونات[5].

### بروتونات الحلقة C:

يظهر بروتون  $C_3$  للفلافون دائما في صورة أحادي حاد في المنطقة ppm  $\langle 6.2 - 6.4 \rangle$  ويتداخل مع إشارة بروتوني الحلقة A (H-6, H-8) .

### بروتونات الميثوكسيل OMe - :

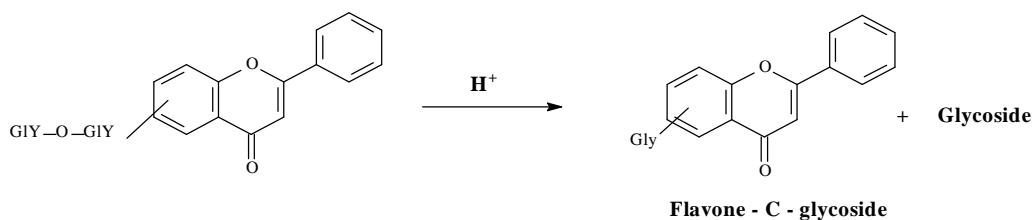
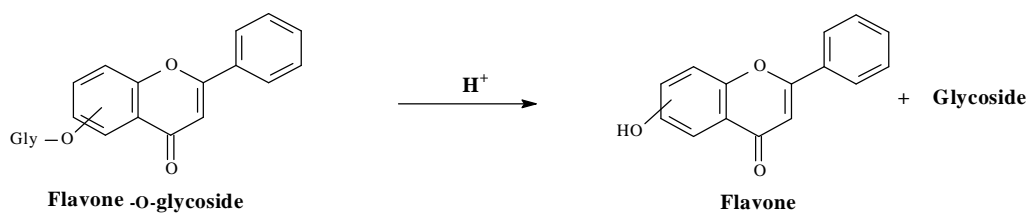
وجود ميثوكسيل أو عدة ميثوكسيلات على الجزئ يظهر مجموعة من الإشارات الأحادية بين (3.8 – 4.5 ppm) [5] .

### بروتونات السكر:

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

### **4.2.4 التلممة الحمضية:**

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



المخطط -6- : الإماهة الحمضية للفلافونيدات الجليكوزيدية

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

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

الجدول -11- : قيم  $R_f$  لبعض السكريات الشائعة

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

- [1] Hodeck, P., Trefil, P., Stiborovo, M., Chem. Biol. Interact. : Flavonoides Potent and Versatile Biologically Active Compounds Interacting 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<sup>ème</sup> 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 antiallergic 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., "Physiology<sup>2</sup> 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 plante médicinales", **1999**, 3<sup>ème</sup> 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.



- [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] Merkhham, 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.

الفصل الثالث

الجانب العملي

## الدراسة الكيميائية النباتية للنبتة : *Phoenix dactylifera L.*

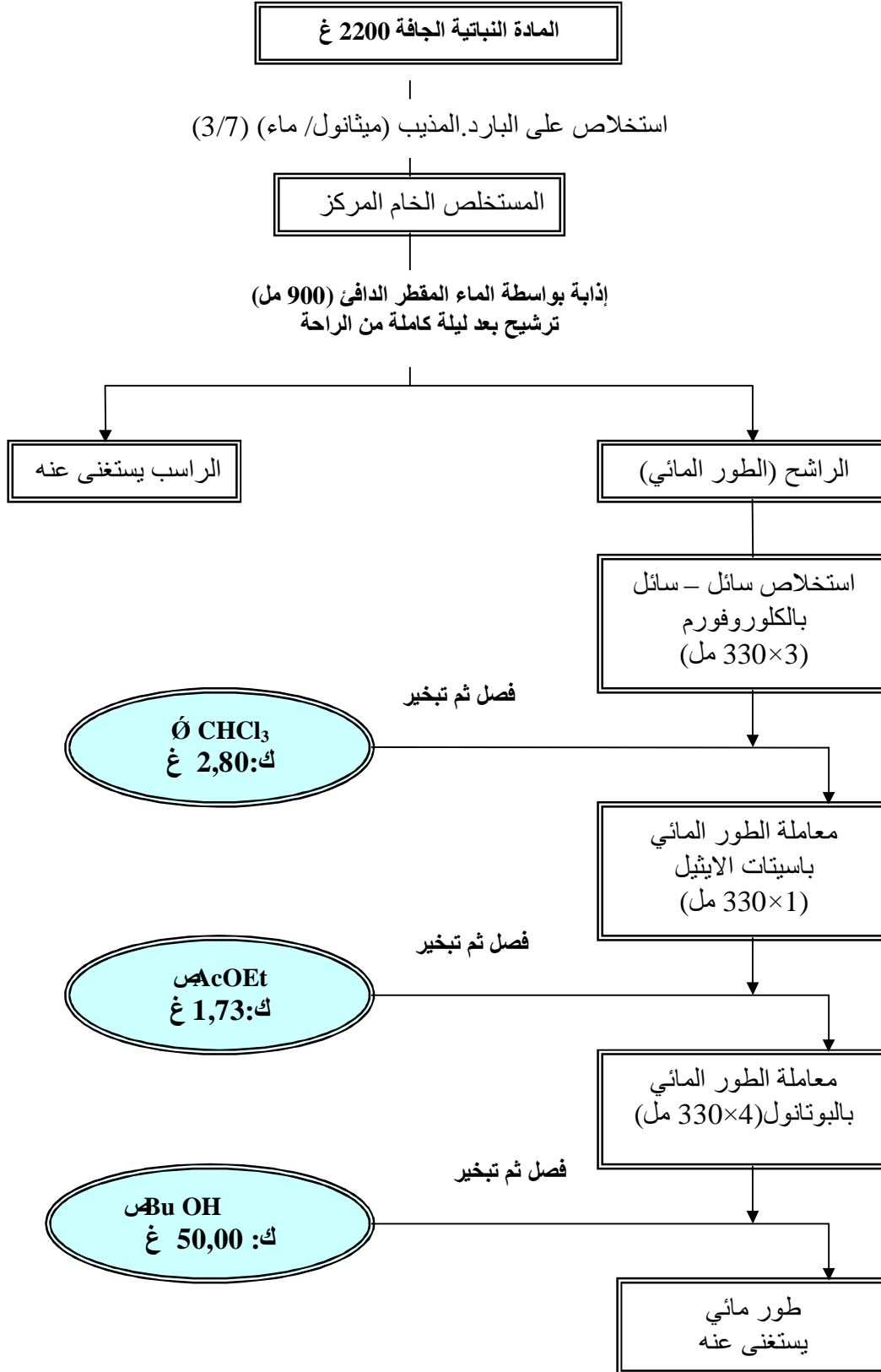
### I. المادة النباتية:

تم جمع النبتة في شهر جوان 2004 من منطقة تقرت، نرعت 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، أدببت هذه الكمية في 900 مل من الماء المقطر الدافئ، 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:-



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

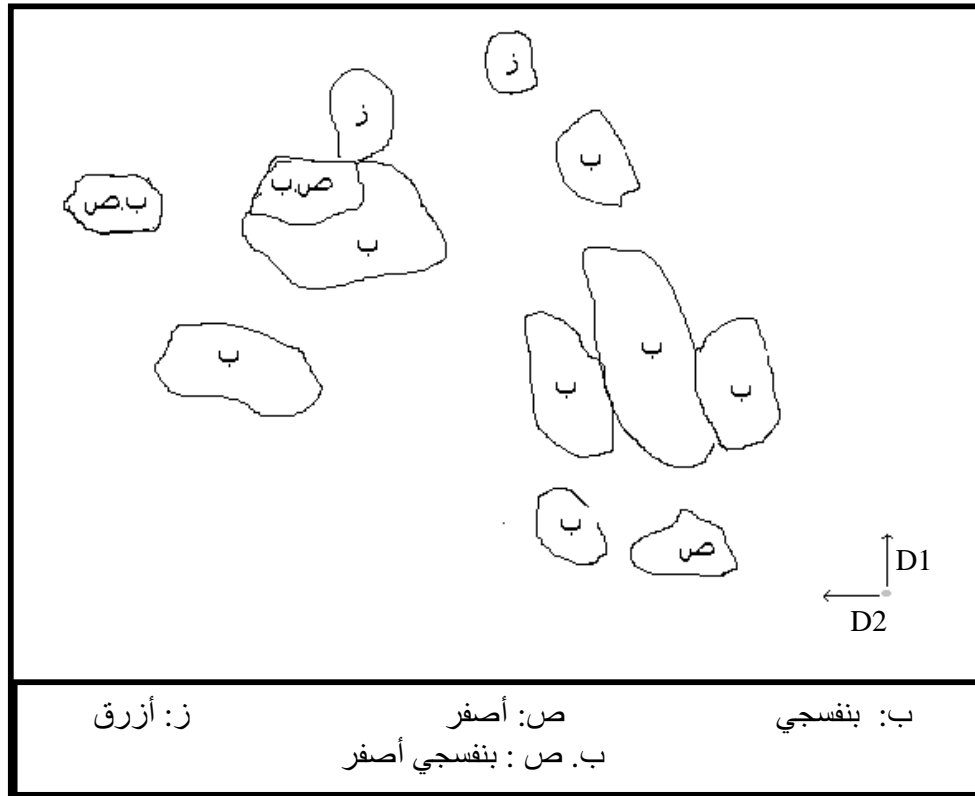
بما أن الهدف الأساسي من بحثنا هو فصل المركبات الفلافونيدية ولأنها تتميز بقطبية عالية قمنا باختيار المستخلص البوتانولي الممثل بأكبر نسبة.

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

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

البعد الثاني D II : 15 % AcOH

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



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

ونظرا لما بينه الكروماتوغرام من غنى النبتة بالمركبات الفلافونيدية ومدى تداخلها لجأنا إلى فصل أولي بكروماتوغرافيا العمود لـ 18 غ من مستخلص البوتاتول 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 الأميد SC6 التطبيق الأمثل لكروماتوغرافيا العمود في فصل الفلافونيدات نظرا لقدرة ادمصاصها العالية و فصلها الجيد للمركبات الغليكوزيدية والأجلكونية [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 التمليص باستخدام التولوين مشبع تدريجيا بالميثانول

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

\*\*\* 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 الأמיד ليتم تجميعها أول الأمر إلى 40 كسرا ثم إلى

15 كسرا من أجل هذا استخدمنا الأنظمة التالية :

<b>SI</b>	Toluène/MEC/MeOH	4/3/3
<b>SII</b>	H <sub>2</sub> O/EtOH/BuOH/AcOH	60/20/25/2
<b>SIII</b>	H <sub>2</sub> O/EtOH/MEC/AcCH <sub>2</sub>	13/3/3/1
<b>SIV</b>	MeOH/H <sub>2</sub> O/ AcOH	18/1/1

أيضا كروماتوغرافيا الورق:

<b>SV</b>	BuOH/AcOH/H <sub>2</sub> O	4/1/5
<b>SVI</b>	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 <sub>1</sub>	8-7
F <sub>2</sub>	12-9
F <sub>3</sub>	25-13
F <sub>4</sub>	26
F <sub>5</sub>	30-27
F <sub>6</sub>	36-31
F <sub>7</sub>	39-37
F <sub>8</sub>	48-40
F <sub>9</sub>	51-49
F <sub>10</sub>	59-52
F <sub>11</sub>	61-60
F <sub>12</sub>	66-62
F <sub>13</sub>	70-67
F <sub>14</sub>	73-71
F <sub>15</sub>	77-74

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

(CCM) في الأنظمة SI، SII، 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 <sub>2</sub> O/AcOH	8/1/1
SVIII	AcOEt /MeOH/H <sub>2</sub> O	100/17/3
SIX	CHCl <sub>3</sub> /MeOH/H <sub>2</sub> O	36/9/1
SX	AcOEt /H <sub>2</sub> O/ MeOH/AcOH	13/2/2/3
SXI	AcOEt /H <sub>2</sub> 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 (3 sous fractions) :  $M_1$ ،  $M_2$ ،  $M_3$ .

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

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

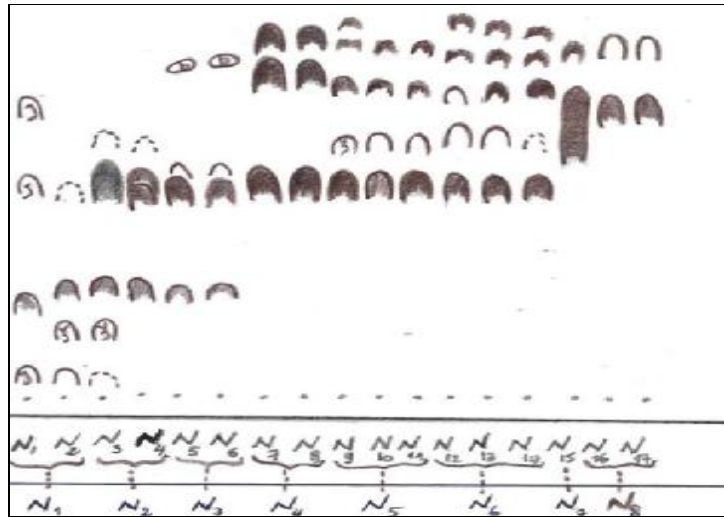
أما  $M_2$  فقد أعطى اختباره في النظام SIV 3 حزم  $M_{2a}$ ،  $M_{2b}$ ،  $M_{2c}$  كانت كلها متبلورة على شكل إبر.

## (2) معالجة النمر $F_8 \equiv N$ :

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 20-50 مل من المملص

حصلنا على 8 تحت كسور بعد تجميع لـ 17 تحت كسر، كما يوضح الشكل 2-2.



وقع اختيارنا على الكسور التي بدت لنا أبسط وتحمل أغلب المركبات الموجودة في الكسور الأخرى،

فاختارنا الكسور  $N_4$ ،  $N_2$  .

فتحت الكسر  $N_4$  أعطى اختباره ، في النظام 20/2/2/2 AcOEt /H<sub>2</sub>O/ MeOH/AcOH

باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (CCM) باستخدام كدعامة gel de silice : ثلاث حزم  $N_{4a}$ ،

N<sub>4c</sub>، N<sub>4b</sub> اختبار المركب N<sub>4a</sub> باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة CCM باستخدام كدعامة

cellulose وكمملص 15 % AcOH مركبين N<sub>4a1</sub> ، N<sub>4a2</sub>.

أما المركب N<sub>4b</sub> فتم غسل بلوراته بالميثانول ليكون أكثر نقاوة.

N<sub>4c</sub> أعطى اختباره في النظام SII مركبين N<sub>4c1</sub> ، N<sub>4c2</sub>.

### (3) معالجة النسر $F_{15} \equiv Q$ :

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

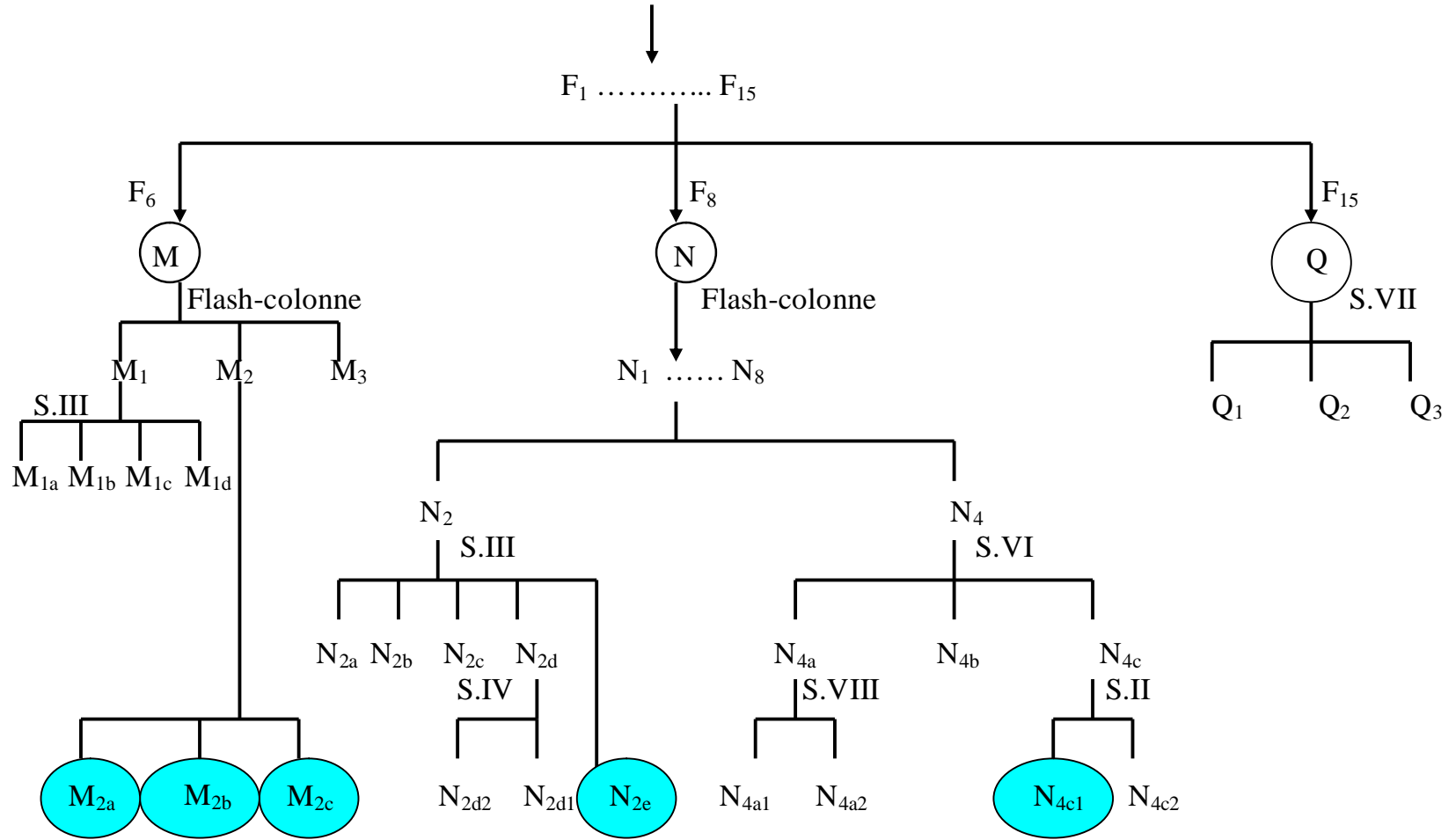
CCM من متعدد الأميد مع جمل الأنظمة التالية SI، SIII ، SIV ومن cellulose النظام 15%

.AcOH

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

مختلف مراحل عمليات الفصل.

عمود فصل ل: 17, 18 غ من المستخلص البوتانولي  
 ( متعدد الأמיד : تولوين ← ميثانول )



المخطط -7- : المركبات المفصولة من الطور البوتانولي

## المراجع

---

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

# الفصل الرابع: نتائج و مناقشات

## التعيين البنوي 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 ال- $R_f$ .

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

II) H<sub>2</sub>O/MeCOEt/MeOH/AcAc 13/ 3 / 3 / 1

III) AcOH 15%

الجدول-14- : قيم ال- $R_f$  للمركبات المفصولة

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

من خلال أطياف الرنين النووي المغناطيسي و سلاسل أطياف إمتصاص الأشعة فوق البنفسجية إتضح لنا

متماثلة لذا ستم دراسة واحد من هذه المركبات فقط ألا وهو المركب

المركبات

M<sub>2a</sub>

I - التحليل البنيوي للمركب  $M_{2a}$  :

1- الإستشعاع تحت الأشعة UV : **بنفسجي**

2- السلوك الكروماتوغرافي:

1-2 معامل الاحتباس ( $R_f$ ):

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

3- المعطيات الطيفية :

3- 1 مطيافية امتصاص 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)	العصابة II (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



2-3 مطيافية الرنين النووي المغناطيسي للبروتون  $^1\text{H}$  RMN :  
يمكن تلخيص معطيات الطيف في الجدول -16-

البروتون الموافق	التعددية، ثابت التزاوج بالـ Hz	التكامل	$\delta$ (ppm)
H-2'	$d (J = 2)$	1H	8,04
H-6'	$dd (J = 8,5 ; 2)$	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 <sub>3</sub>	$s$	3 H	3,98
CH <sub>3</sub> الرامنوز	$d (J = 6,2)$	3 H	1,2
بروتونات الرامنوزو الجلوكوز	_____	—	3,85-3,3

4. الحمهة الحمضية :

ü الشق الأجليكوني :

- السلوك الكروماتوغرافي :

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

ü الشق السكري : جلوكوز + رامنوز .

**1.4. التعليل:**

**v** يشير السلوك الكروماتوغرافي لمختلف الجمل إلى كون المركب جليكوزيديا .

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

$\lambda_1 = 357 \text{ nm}$  يدلان على عدم وجود OH حر في الموضع 3 .

- الإزاحة الباثوكرومية بـ:  $\Delta\lambda_1 (\text{NaOH} / \text{MeOH}) = +61 \text{ nm}$  تدل على وجود OH حر

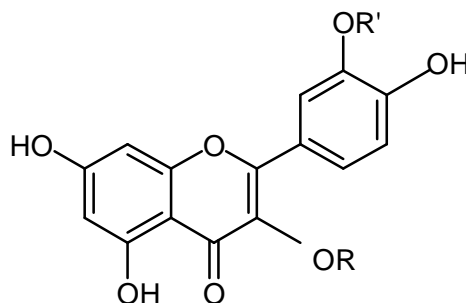
في الموضع 4' ، و استقرار طيف NaOH يؤكد غياب OH حر في الموضع 3 .

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

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

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

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



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

$\nu$  إنّ وجود إشارات بروتونات عطرية في المجال المنخفض ذات التعددية:  $d$  فـ  $dd$  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  $d(J = 2 \text{ Hz})$  و هذا يعني خلو الموقعين 6، 8 من أي مستبدل.

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

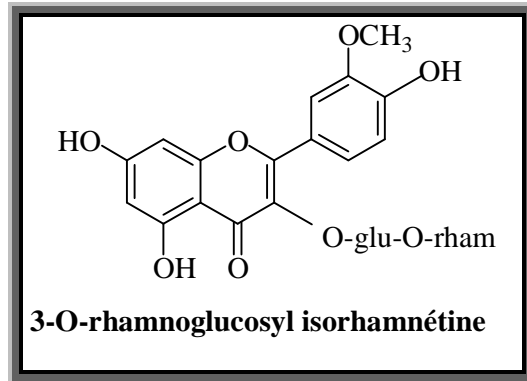
$$\delta = 1,2 \text{ ppm} \quad (d, J = 6,2 \text{ Hz})$$

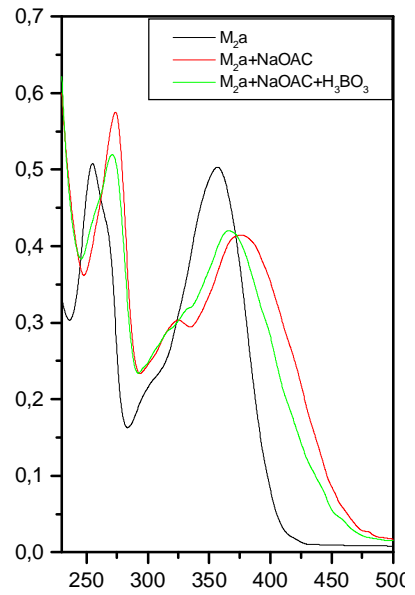
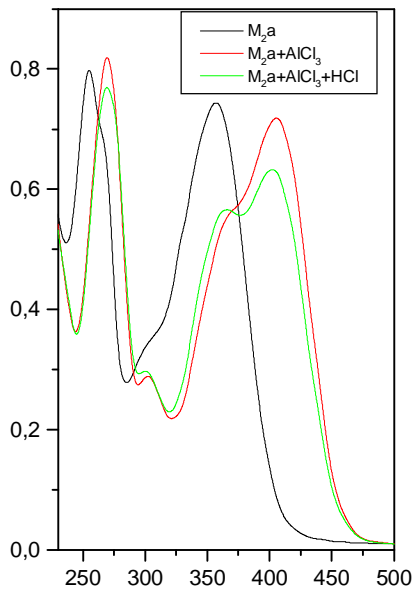
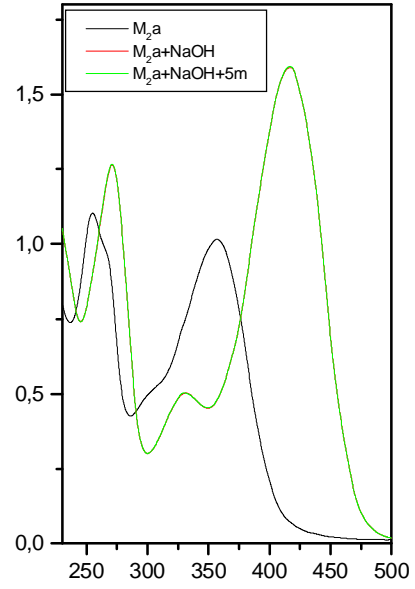
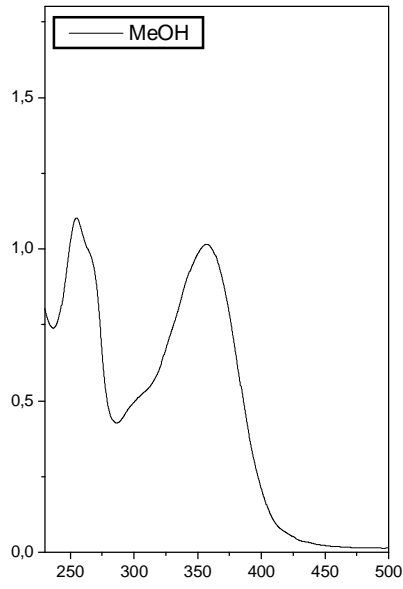
- وجود إشارة أحادية بتكامل عند:  $\delta = 3,98\text{ppm}$  ( $s, 3\text{H}$ ) تلحق ببروتونات مجموعة الميثوكسيل  $\text{OCH}_3$

و من مجموع هذه المعطيات الطيفية نستدل على كون الهيكل الفلافونيدي به مستبدلين عند كل من 3 ، 3' أحدهما  $\text{OCH}_3$  و الآخر سكري glucose و rhamnose .

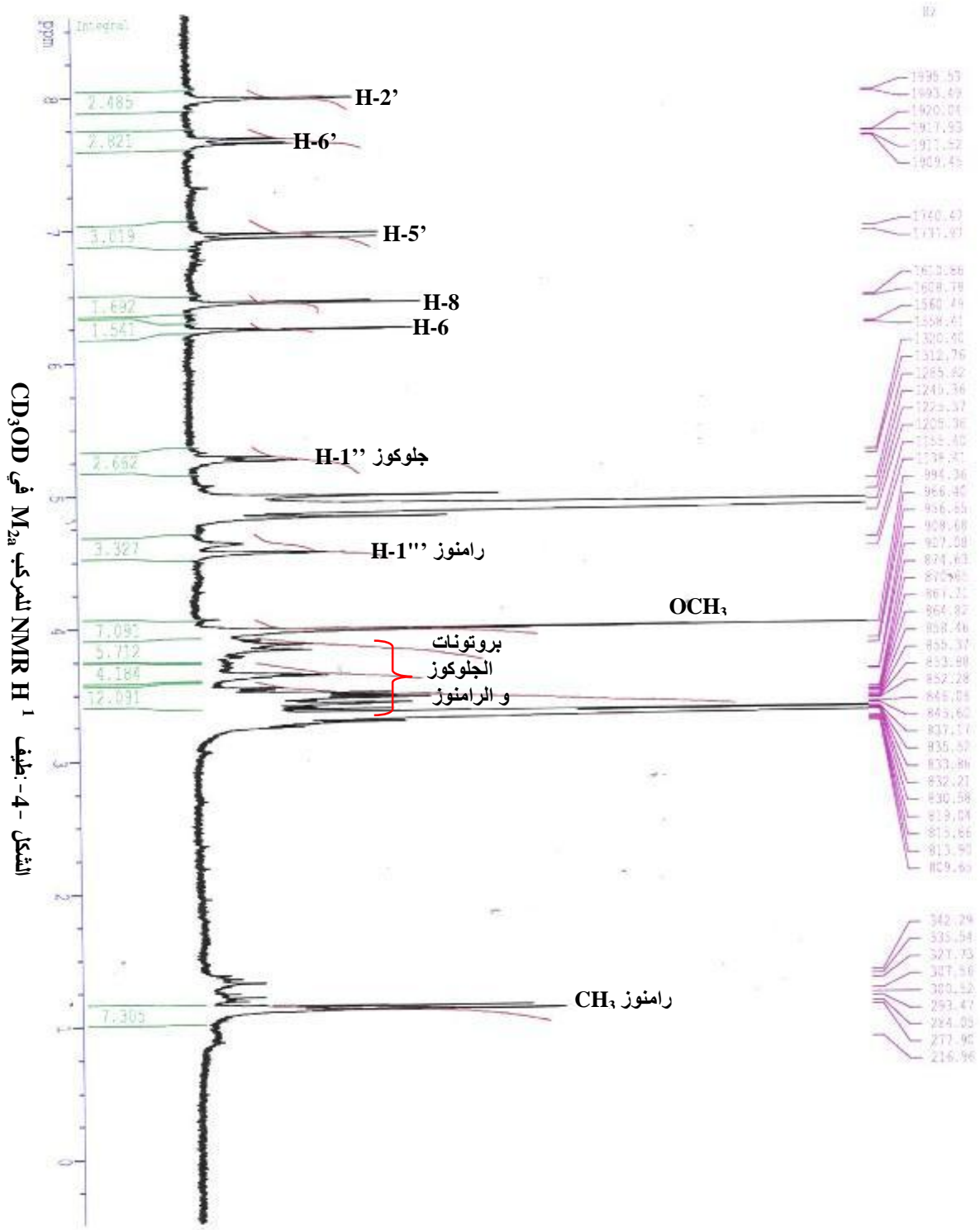
وقد جاءت الحلمة الحمضية لتؤكد كل المعطيات السابقة فالاستخلاص باسيتات الإيثيل أعطى أجليكون أصفر اللون تحت الأشعة فوق البنفسجي ( $\lambda=365\text{nm}$ ) مما يدل على أن السكر كان يحتل الموقع 3، أما الطور المائي فقد تأكد بأنه يحتوي على سكري الجلوكوز والرامنوز وذلك بمطابقتها مع هذين السكرين و شواهد سكرية أخرى معروفة، وعليه فإن الصيغة الموافقة للمركب  $\text{M}_{2a}$  هي :

3-O- rhamnoglucosyl Isorhamnétine.

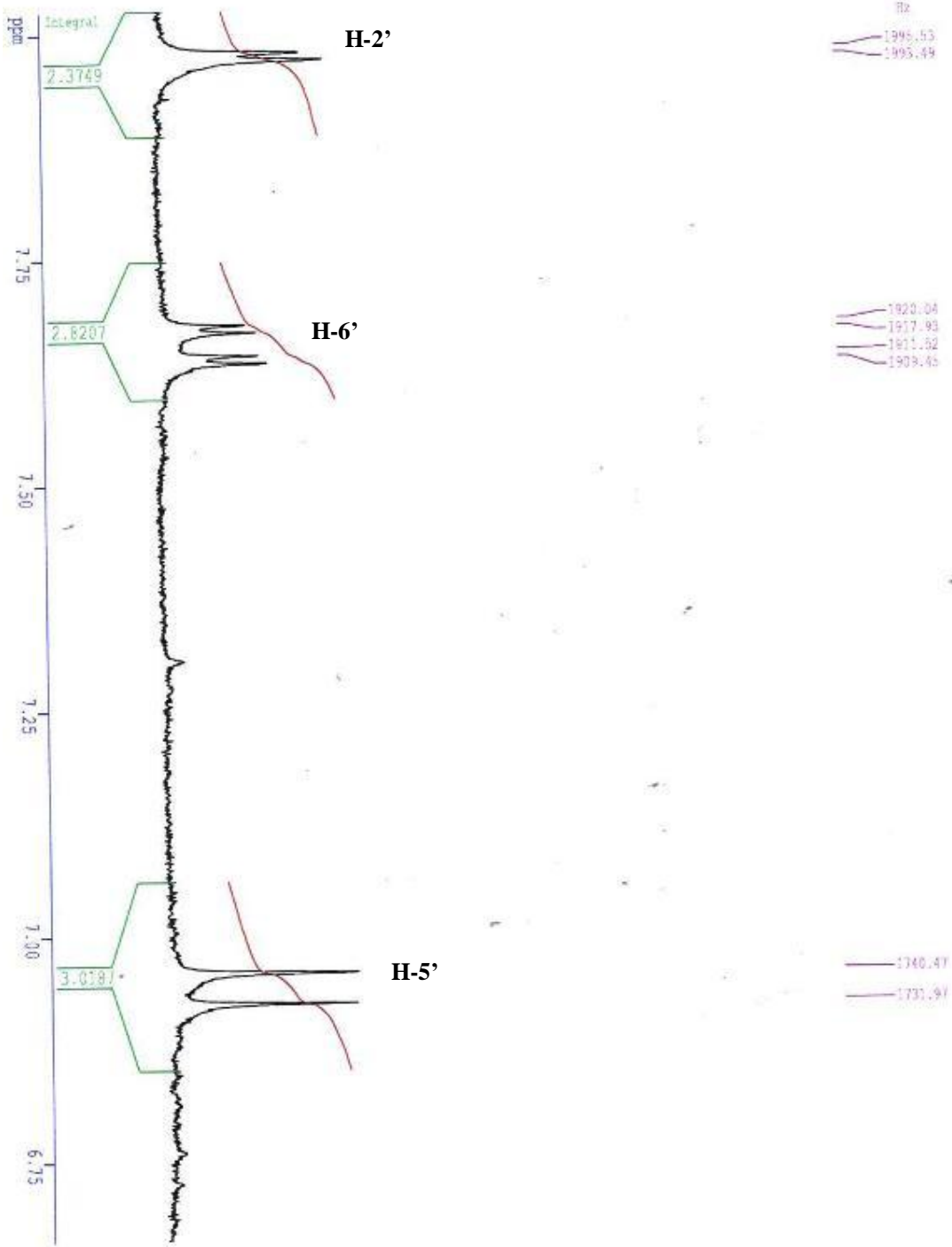




شكل- 3- : أطياف سلاسل UV للمركب  $M_{2a}$



الشكل - 5 - تكبير طيف  $^1\text{H}$  NMR لتسلك  $\text{M}_{2n}$  عند المجال ppm (6.75 - 8)



## II – التحليل البنيوي للمركب $N_{2e}$ :

1- الإستشعاع تحت الأشعة UV : **بنفسجي**

2- السلوك الكروماتوغرافي:

1-2 معامل الاحتباس ( $R_f$ ):

النظام	$(\times 100)R_f$
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 (تنوءات)
MeOH	355	255	/
NaOH	415	271	328
$AlCl_3$	402	269	302 ، 368
$AlCl_3 + HCl$	400	269	363 ، 302
NaOAc	378	275	318
$NaOAc + H_3BO_3$	366	271	329

في NaOH و بعد 5 دقائق الطيف يبقى مستقرا

2-3 مطيافية الرنين النووي المغناطيسي للبروتون  $^1\text{H}$  RMN :

يمكن تلخيص معطيات الطيف في الجدول -18:-

البروتون الموافق	التعددية، ثابت التزاوج بالـ Hz	التكامل	$\delta$ (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
H-1" جلوكوز	$d (J = 7,4)$	1H	5,42
3'-O-CH <sub>3</sub>	$s$	3H	3,96
بروتونات الجلوكوز	—————	—	3,73-3,26

4. الحلمة الحمضية :

**U** الشق الأجليكوني :

- السلوك الكروماتوغرافي :

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

**U** الشق السكري: جلوكوز .

**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)  $\lambda_f=355$  nm

يدلان على عدم وجود OH حر في الموضع 3 .



- الإزاحة الباثوكرومية بـ:  $\Delta\lambda_1$  (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 .

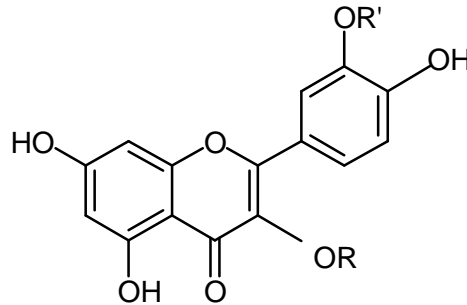
- الإزاحة الباثوكرومية بـ:  $\Delta\lambda_1$  (AlCl<sub>3</sub>+HCl / MeOH) = +45 nm دليل على وجود OH حر في الموضع 5.

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

- عدم تغير طيف AlCl<sub>3</sub> 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'



∇ إن وجود إشارات بروتونات عطرية في المجال المنخفض ذات التعددية:  $d$  فـ  $dd$  ثم  $d$  تدل على كون الحلقة B ثنائية الاستبدال.

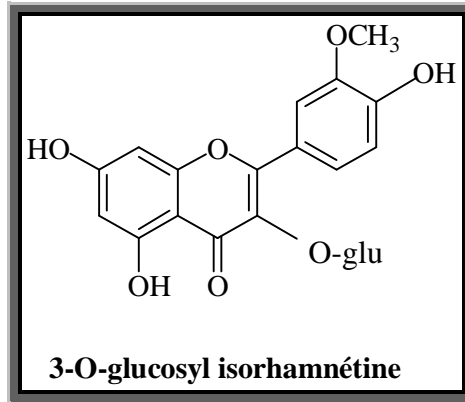
- أما بروتونات الحلقة A فتظهر في مجال البروتونات العطرية أيضا لكن في مجال أعلى من بروتونات الحلقة B على شكل إشارتين كل منهما عبارة عن ثنائية ( $d(J = 2 \text{ Hz})$  و هذا يعني خلو الموقعين 6 ، 8 من أي مستبدل.

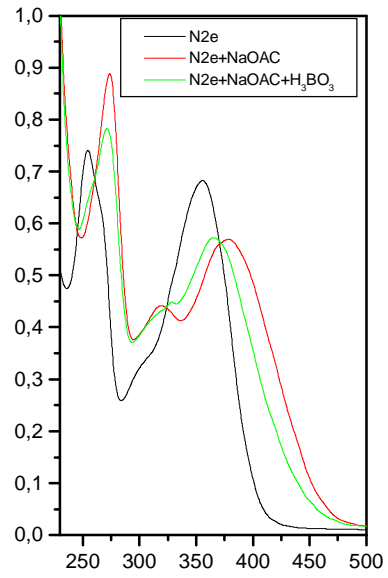
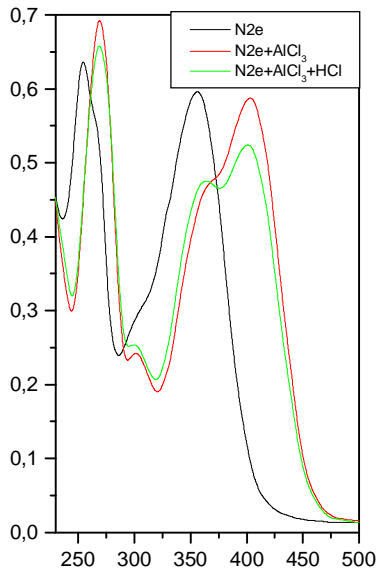
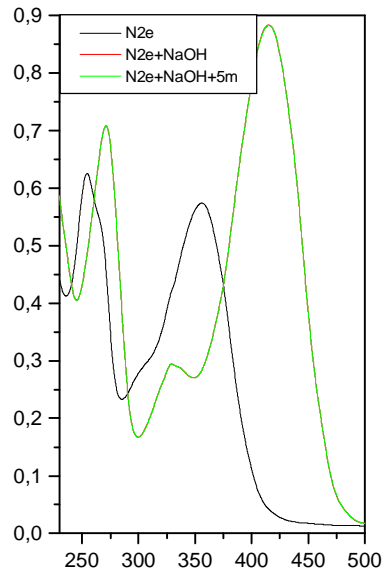
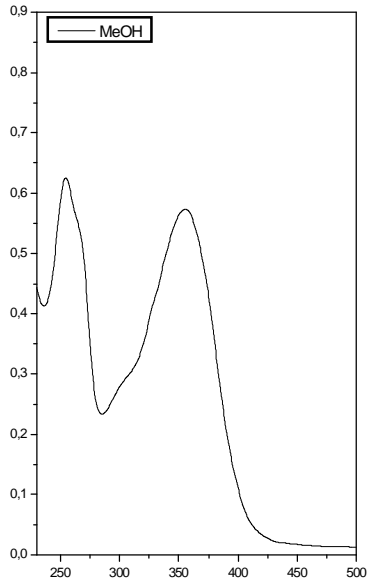
- وجود إشارة لثنائية ( $J = 7,4$ ) عند:  $\delta = 5,42 \text{ ppm}$  تلحق بالبروتون الأنوميري لسكر الجلوكوز (glucose).

- وجود إشارة أحادية s بتكامل 3H عند:  $\delta = 3,96 \text{ ppm}$  تلحق ببروتونات المجموعة  $\text{OCH}_3$  و من مجموع هذه المعطيات الطيفية نستدل على كون الهيكل الفلافونيدي به مستبدلين عند كل من 3 ، 3' أحدهما  $\text{OCH}_3$  والآخر سكر glucose .

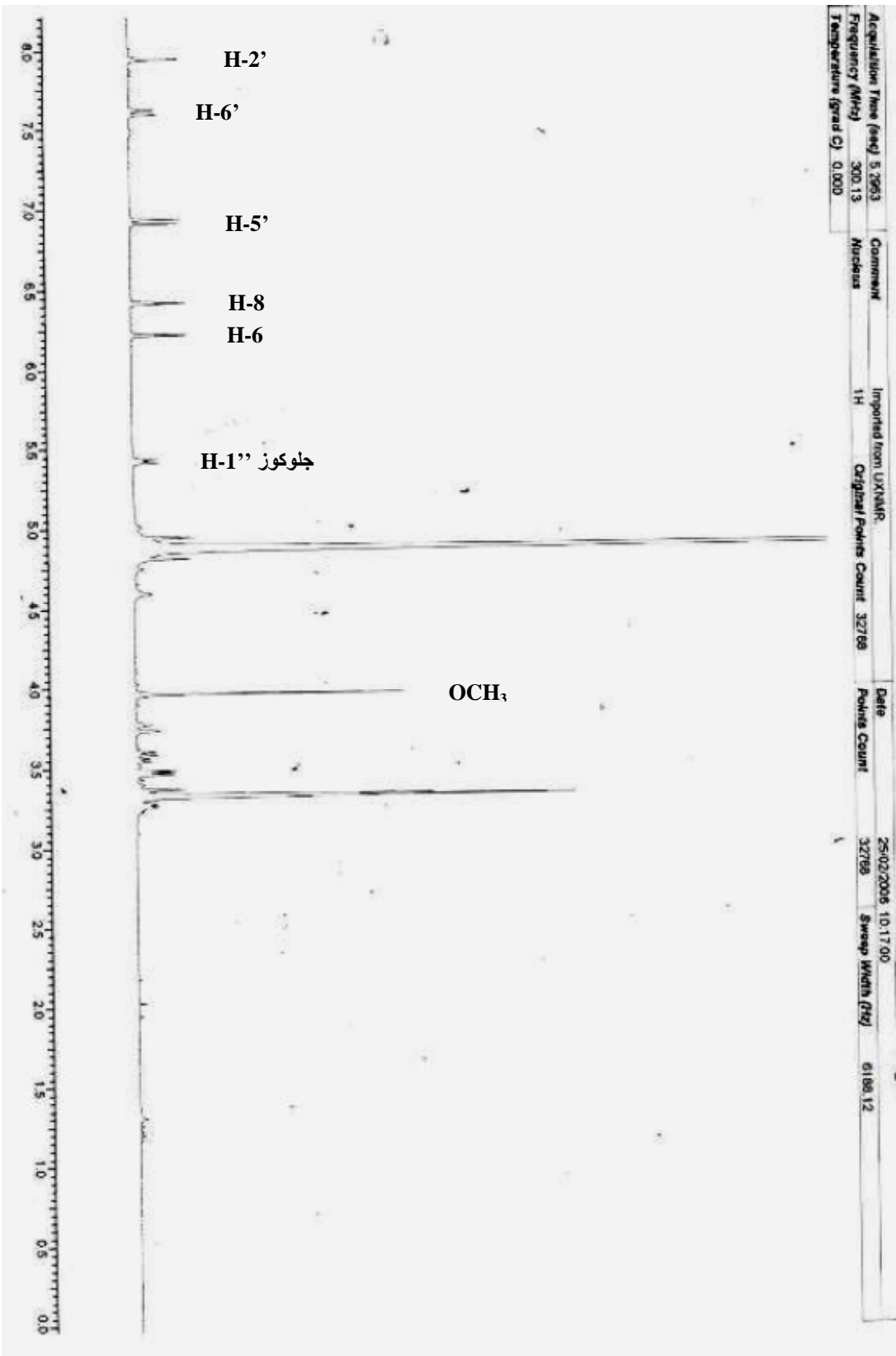
وقد جاءت الحلمة الحمضية لتؤكد كل المعطيات السابقة فالاستخلاص بالأسيتون أعطى أجليكونا أصفر اللون تحت الأشعة فوق البنفسجية مما يدل على أن السكر كان يحتل الموقع 3، أما الطور المائي فقد تأكد بأنه يحتوي على سكر الجلوكوز وذلك بمطابقته مع شواهد سكرية معروفة،

وعليه فإن الصيغة الموافقة للمركب  $\text{N}_{2e}$  هي : 3-O-glucosyl Isorhamnétine.



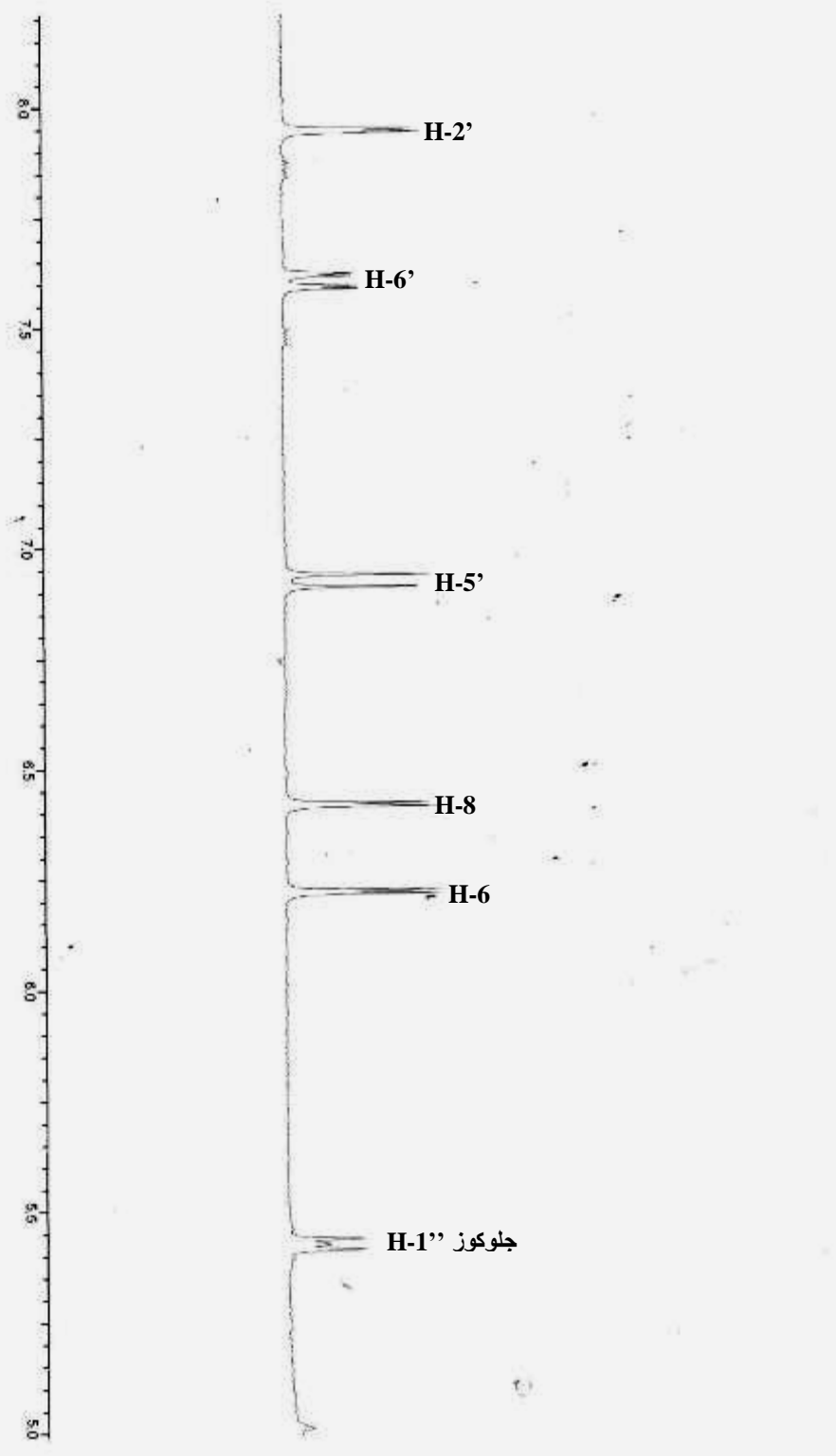


شكل-6 - : أطياف سلاسل UV للمركب  $N_{2e}$



الشكل 7- : طيف  $^1\text{H}$  NMR للمركب  $\text{N}_2\text{e}$  في  $\text{CD}_3\text{OD}$

Acquisition Time (sec)	5.2853	Comment	Imported from UJXNMR	Date	25/02/2006 10:17:30	
Frequency (MHz)	300.13	Nucleus	<sup>1</sup> H	Points Count	32768	
Temperature (grad C)	0.000		Original Points Count	32768	Sweep Width (Hz)	6188.12



5 Sep 2006

شكل 8-: تكبير المجال mpp ( 8.5-5 )

### III - التحليل البنوي للمركب N<sub>4c1</sub> :

1- الإستشعاع تحت الأشعة UV : **بنفسجي**

2- السلوك الكروماتوغرافي:

1-2 معامل الإنحناص (R<sub>f</sub>):

النظام	(×100)R <sub>f</sub>
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 <sub>3</sub>	437	274	335
AlCl <sub>3</sub> + HCl	401	269	363 ، 299
NaOAc	385	272	324
NaOAc+H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	383	264	/

في NaOH و بعد 5 دقائق الطيف يبقى مستقرا

2-3 مطيافية الرنين النووي المغناطيسي للبروتون  $^1\text{H}$  RMN :

يمكن تلخيص معطيات الطيف في الجدول -20:-

البروتون الموافق	التعددية، ثابت التزاوج بالـ zH	التكامل	$\delta$ (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. الحمهة الحمضية :

**ü الشق الأجليكوني :**

- السلوك الكروماتوغرافي :

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

**ü الشق السكري: جلوكوز .**

**1.4. التعليل:**

**v** يشير السلوك الكروماتوغرافي لمختلف الجمل إلى كون المركب جليكوزيديا.

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

يدلان على عدم وجود OH حر في الموضع 3 .

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

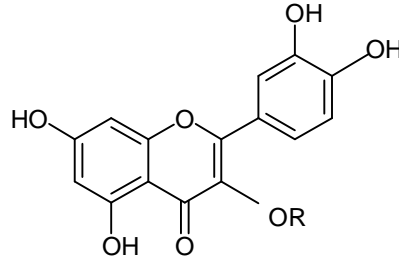
في الموضع 4' ، و استقرار طيف NaOH يؤكد غياب OH حر في الموضع 3 .

- الإزاحة الباثوكرومية بـ:  $\Delta\lambda_I (\text{AlCl}_3+\text{HCl} / \text{MeOH}) = +36 \text{ nm}$  دليل على وجود OH حر في الموضع 5.

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

- الإزاحة الإيبسوكرومية بـ:  $\Delta\lambda_I (\text{AlCl}_3+\text{HCl} / \text{AlCl}_3) = -36 \text{ nm}$  دليل على وجود أورثو ثنائي الهيدروكسيل على الحلقة B أي الموقع 3' به OH حر .

و عليه يمكن وضع الصيغة الأولية التالية :



✓ إن وجود إشارات بروتونات عطرية في المجال المنخفض ذات التعددية:  $d$  فـ  $dd$  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 ( $J = 2 \text{ Hz}$ ) و هذا يعني خلو الموقعين 6 ، 8 من أي مستبدل .

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

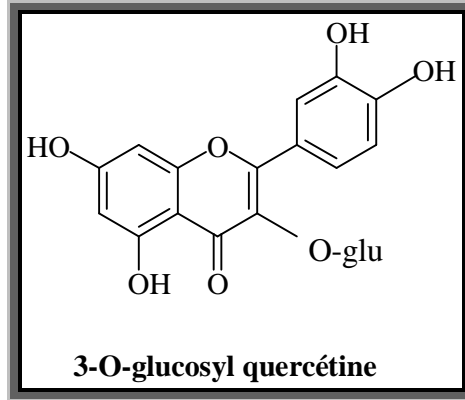
و للتأكد من أن السكر هو الجلوكوز قمنا بعملية الحلمة الحمضية و قارنا الشق السكري لـ:

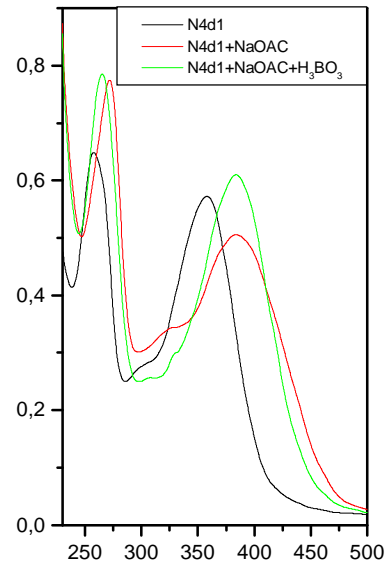
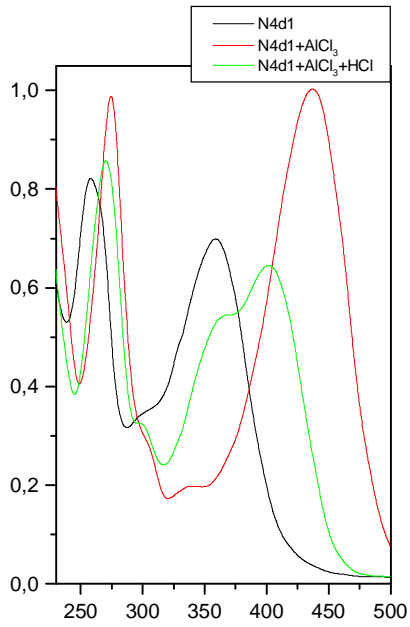
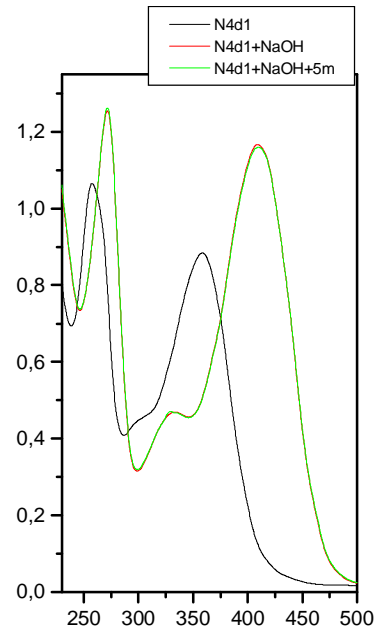
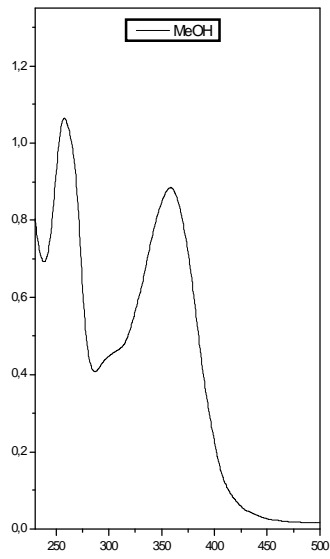


N<sub>4c1</sub> بعدة شواهد سكرية فوجدنا أنه يماثل شاهد الجلوكوز أما موقع إرتباطه فمن خلال

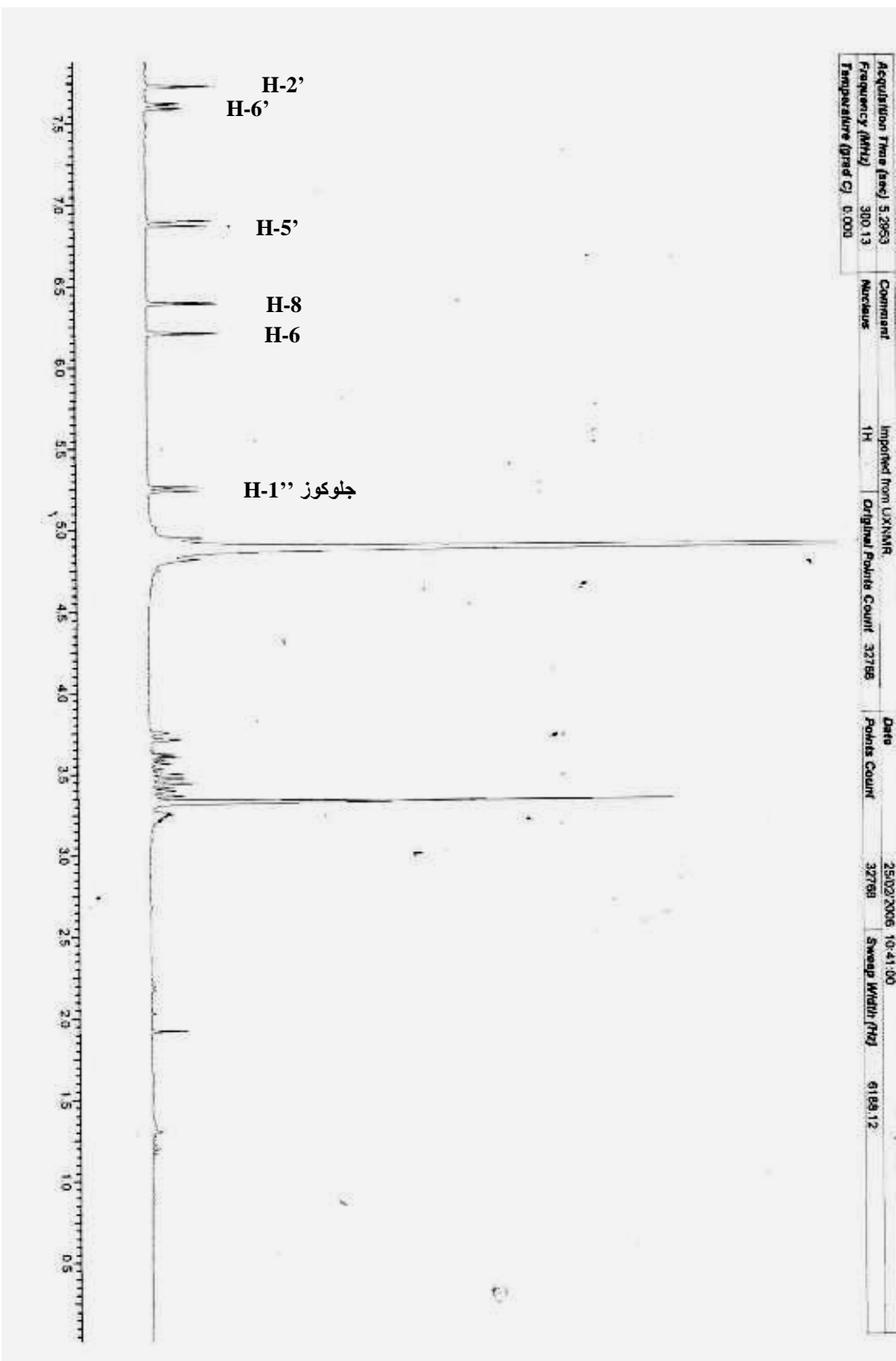
المعلومات الطيفية لدينا فقط الموقع 3 و تأكدنا من ذلك باجراء كروماتوغرام في الجملة I . إذا

صيغة هذا المزكب هي : 3-O-glucosyl quercetine

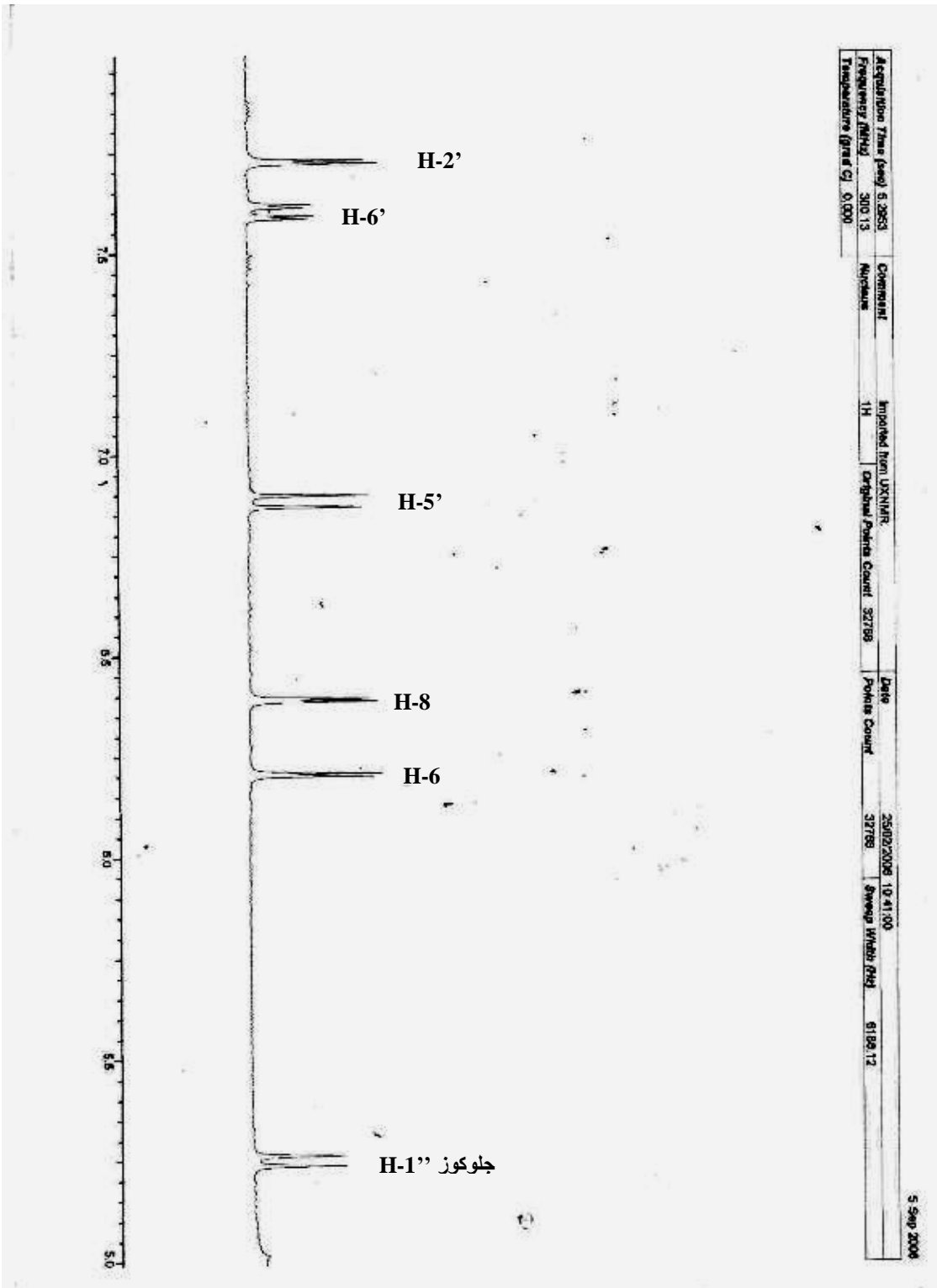




شكل-9 : أطياف سلاسل UV للمركب  $N_{4c1}$



الشكل -10 :- طيف <sup>1</sup>H RM N للمركب M<sub>4</sub>C<sub>1</sub> في CD<sub>3</sub>OD



شكل - 11 - تكبير المجال (5 - 8)



شكل -12- : كروماتوغرام يبين السكريات المتحررة بواسطة الحلمهة 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 للنبتة *Phoenix dactylifea* (Ghars) ، و خلال قيامنا بهذا البحث أجرينا دراسة مكتبية عن كل من النباتة المدروسة و المركبات الفلافونيدية، و إتبعنا 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 الأמיד - .

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

UV ، و مطيافية الرنين النووي المغناطيسي  $^1\text{H}$  RMN.

و بذلك تم فصل ثلاث أنواع من المركبات الفلافونيدية في أول دراسة لهذه النباتة 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 quercetine substituer dans la position 3' et/ou 3.





# المخلص

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 وتحديد 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 لاحقاً 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.

# 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 bidimensional 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.