

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة منتوري قسنطينة

قسم الكيمياء

كلية العلوم الدقيقة
رقم الترتيب:
رقم التسلسل:

مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماجستير
في الكيمياء العضوية
شعبة المواد العلاجية

تحت عنوان

فصل وتحديد الفلافونيدات لنبات
Tamarix gallica
(*Tamaricaceae*)

من طرف : لفحل مصطفى

لجنة المناقشة:

رئيسا	أستاذ بجامعة منتوري قسنطينة	د. مجروبي كمال
مقررا	أستاذ بجامعة منتوري قسنطينة	د. عكال صالح
ممتحنا	أستاذ بجامعة منتوري قسنطينة	د. بلعطار عبد الحميد
ممتحنا	أستاذ محاضر بجامعة منتوري قسنطينة	د. بن كينيوار رشيد

2008

الإهداء

الحمد لله الذي أعاننا ووفقنا على انجاز هذه الرسالة

أتقدم بإهداء هذا العمل إلى الوالدين الكريمين الذين كان لهما الفضل الكبير في دعمي لانجاز هذه الرسالة . كما اهدي عملي هذا إلى أخواتي الغاليات : صباح ، وهيبية وحنان اللواتي كن دائما الركيزة التي ارتكز عليها و السند الدائم لي إلى خالي العزيز عبد الوهاب الذي كان بمثابة الأب الذي وقف معي وساندني في كل المراحل الدراسية وفي شتى مسائل الحياة .

إلى وليم، رشيد، مسعود و نبيل الذين كانوا بمثابة الإخوة.

إلى الأصدقاء الأعزاء : عبد الرزاق، صالح، عبد الحميد .

إلى كل الزملاء والزميلات وخصوصا دفعة ليسانس 2003 و دفعة 2005 ماجستير .

تشكرات

أتقدم بجزيل الشكر والامتنان إلى الأستاذ المشرف عكال صالح على نصائحه ومساعدته لي خلال كل مراحل انجاز هذا البحث الذي أنجز بمخبر كيمياء المنتجات الطبيعية والتحليل الفيزيوكيميائية والبيولوجية - قسم الكيمياء - جامعة منتوري قسنطينة .

كما أتوجه بشكري كذلك إلى الأستاذ مجروبي كمال على قبوله رئاسة لجنة المناقشة وعلى نصائحه القيمة . وأوجه خالص شكري إلى الأستاذ عبد الحميد بلعطار أستاذ بجامعة قسنطينة، والأستاذ رشيد بن كنيوار أستاذ محاضر بجامعة قسنطينة على قبولهم المشاركة في عضوية لجنة المناقشة .

كما أتقدم بجزيل الشكر إلى الأساتذة الموجودين في المخبر وعلى رأسهم جري لخضر، سهيلة، نجاة وسليمة و مونية على نصائحهم القيمة . كما أتقدم بالشكر إلى الأستاذ بن احمد رياض الذي قام بقطف النبتة المدروسة .

كما أتقدم بشكري كذلك إلى الباحثين في المخبر راضية ونجاح

الفهرس :

1	المقدمة.....
3	المراجع
الفصل الأول : دراسة الجنس <i>Tamarix</i> .	
4	1-مقدمة.....
4	2 الجنس <i>Tamarix</i>
4	1-2 عموميات.....
4	2-2 الوصف النباتي.....
5	3-2 الاستعمالات الطبية.....
5	4-2 الاستعمالات الأخرى.....
6	3- الدراسة الكيميائية للجنس <i>Tamarix</i>
6	1-3 الفلافونيدات
9	2-3 المركبات الأخرى.....
10	المراجع.....
الفصل الثاني : الفلافونيدات.	
12	1- مقدمة.....
12	2- تعريف الفلافونيدات
12	3-تصنيف الفلافونيدات
14	4- الاصطناع الحيوي للفلافونيدات
18	5- خواص الفلافونيدات
18	6- استخلاص الفلافونيدات
19	7- الكشف عن الفلافونيدات
19	8- فصل وتنقية الفلافونيدات
19	1-8 كروماتوغرافيا الورق
20	2-8 كروماتوغرافيا العمود
20	9- طرق تحضير الفلافونيدات

21.....	10- دور الفلافونيدات عند النبات
22.....	11- الخواص الطبية للفلافونيدات
23.....	المراجع
	الفصل الثالث : الدراسة البنيوية للفلافونيدات .
25.....	1- الخواص الكروماتوغرافية
25.....	1-1 اللون الاستشعاعي.....
26.....	2-1 ثابت الاتحباس
26.....	2- مطيافية الأشعة فوق البنفسجية.....
31.....	3- مطيافية الكتلة
31.....	1-3 تقنية الفذف الالكتروني
31.....	2-3 تقنية الفذف السريع بالذرات
31.....	3-3 تقنية الالكتروسبراي
34.....	4- مطيافية الرنين النووي المغناطيسي
37.....	المراجع.....
	الفصل الرابع : الدراسة الكيميائية لنبات <i>Tamarix gallica</i> .
38.....	1- المادة النباتية
38.....	2- الوصف النباتي
39.....	3- الوضع ضمن التصنيف النباتي
40.....	4- طريقة الاستخلاص
43.....	5- عملية الفصل والتنقية
47.....	1-5 فصل مركبات المستخلصين باستعمال العمود الكروماتوغرافي
	الفصل الخامس : النتائج والمناقشة
50.....	1- التحليل البنيوي للمركب P.25.....
57.....	1- التحليل البنيوي للمركب P.27.....
64.....	1- التحليل البنيوي للمركب P.AC.....
70	الخاتمة

مقدمة عامة

تحتوي الكائنات الحية من نبات و عضويات بحرية ، على العديد من مركبات الايض الثانوي ، ذات تراكيب وصيغ كيميائية مختلفة .حيث أثبتت الأبحاث المجرات انه من بين 400000 نوع نباتي [1] درست نسبة 15 - 25 % من النبات دراسة فيتوكيميائية و فارماكولوجية[2]. و اقل من 10% من العضويات البحرية[3].

لقد عرف حاليا أكثر من 100000 مركب من مركبات الايض الثانوي ، وهي مقسمة إلى أقسام رئيسية [2,4]:

- التربينات .

- المركبات الفينولية .

- الفلويدات .

تتواجد مركبات الايض الثانوي في كل أجزاء النبات من أوراق و سيقان و جذور و أزهار ، لكن توزعها يكون حسب الوظيفة التي تلعبها. إن المادة النباتية المستخلصة من النبات تتواجد بتراكيز ضعيفة يمكنها أن تلعب وظائفها، فهي تلعب أدوارا دفاعية ضد الحشرات، البكتيريا و الفطريات، كما تساعده على النمو وتحسين المبادلات مع الوسط الخارجي [5] .

تتميز الجزائر بغطائها النباتي الكثيف حيث تقدر الأصناف النباتية ب 3000 صنف نباتي موزع على عائلات نباتية مختلفة و تقدر نسبة الأصناف المحلية ب 15% [6].

وبحثنا هذا يندرج ضمن الدراسة الفيتوكيميائية لنبات *Tamarix gallica* أو ما يعرف نبات الطرفاء لدى العامة وهو يعتبر من الأصناف النباتية المنتشرة في الجزائر . وقد قسم هذا العمل المنجز في

مخبر الدراسات الفيتوكميائية و التحاليل الفيزياؤكميائية والبيولوجية بجامعة قسنطينة إلى خمس فصول

موزعة كما يلي :

- الفصل الأول : نتطرق فيه إلى دراسة الجنس *Tamarix* دراسة فيتوكميائية .
- الفصل الثاني : نتطرق فيه الى دراسة المكبات الفلافونيدية .
- الفصل الثالث : نتطرق فيه إلى الدراسة البنيوية للفلافونيدات .
- الفصل الرابع: الدراسة الكيمائية لنبات *Tamarix gallica* .
- الفصل الخامس : النتائج المتحصل عليها .

Bibliographie:

- [1] Patrice Waridel., 2003 .Thèse de Doctorat, Université de Lausanne.
- [2] Pichersky, E., Gang, D.R., 2000.Tips 05 ,439-445.
- [3] Gragg, G.M., Newwman, D.J., 2001.Pharmaceutical Biology, 39,8-17.
- [4] Dave Oomah,B., 2003. Bulletin IBP,numéro 1,Canada.
- [5] Alain-Michel Boudet., Bruno David.,2003. Hgrbiosciences 31, 1-6.
- [6] Ozenda, P., 1977.Flore du Sahara, Ed.CNRS, Paris,France,250-259.

الفصل الأول

دراسة الجنس *Tamarix*

مقدمة [1] :

تتكون العائلة Tamaricaceae من 4 أجناس تضم أكثر من 110 نوع :

- *Tamarix* : يتكون من 80 نوعا ينتشر في منطقة البحر المتوسط إلى غاية الصين .

- *Myricaria* : يتكون من 10 أنواع، يكثر تواجده في اوروبا الغربية، و يمتد إلى غاية وسط

آسيا، إضافة إلى الصين

- *Hololachna* : يتكون من نوعين، ينتشر في وسط آسيا، وشرقها .

- *Reaumaria* : يتكون من 15 نوعا، يتواجد في منطقة البحر المتوسط إضافة إلى وسط

آسيا

2- الجنس *Tamarix*

1-2-1-2 عموميات :

يعتبر الكثيرين إن أصل الكلمة (*Tamarix*) ينسب إلى نهر Tamariz في اسبانيا، كما يعتبر آخرون أن أصل الكلمة مشتق من اسم نهر Tamaro المتواجد في النبال، كما يرجح البعض أن الكلمة مشتقة من الاسم اليهودي Tamaruk [2] . عرف هذا الجنس منذ القدم من طرف اليونانيين، حيث ذكر في بعض مؤلفاتهم نوعين من هذا الجنس (*T.gallica*, *T. orientalis*) كما عرف هذا الجنس كذلك قديما عند العرب حيث ذكر نوع الأثل (*T.artuculata*) في سورة سبا في القرآن الكريم [3] .

2-2 الوصف النباتي للجنس *Tamarix*

إن نباتات هذا الجنس، عبارة عن شجيرات صغيرة متفرعة عند القاعدة ذات أعصان كثيرة، و أوراق كثيفة دائمة الاخضرار حرشفية الشكل، أما الأزهار فتتميز بصغر حجمها وهي ذات ألوان مخلفة إما وردية أو بيضاء، أما الثمار فهي عبارة عن عليبات صغيرة تحوي بداخلها البذور التي بدورها تكون مغطاة بشعيرات دقيقة، ينمو هذا الجنس في المناطق الجافة، وفي المناطق المالحة [4,5,6,7] .

2- 3 الاستعمالات الطبية للجنس *Tamarix*

استعملت نباتات الجنس *Tamarix* منذ القدم في الطب الشعبي نظرا لما يتميز به من خواص، حيث استعملها الأفغان القدامى كمادة لعلاج بعض التقرحات الجلدية، كما استعملت كذلك لتضميد الجراح، و استعملت كذلك كمضادات للإسهال نظرا إلى خواصها القابضة (astringentes) [3].

كما استعمل العرب كذلك نبات الطرفاء للعلاج ، فقد استعملت ثمارها في أدوية العين و الفم حيث تساعد على استرخاء اللثة و الحد من ألآم الأسنان، أما الرماد فاستعمل على القروح الرطبة لتجفيفها خصوصا تلك الناتجة عن الحرق بالنار، كما استعملت الطرفاء كذلك لعلاج البواسير، وانحدار الطمث في غير وقته، والزكام، والجذري، و الإسهال [8]. كما تستعمل كل من (*T.ramasissima*) [9] و (*T.hispida*) [10] كمضادات للتأكسد، ومضادات للبكتيريا .

كما استعملت نباتات هذا الجنس في الطب البيطري، حيث استعمل الايطاليون (*T.gallica*) لعلاج الحيوانات الأليفة من الالتهابات التي تسببها لسعات بعض الحشرات [11]. كما استعملت لعلاج جرب الإبل [12-15].

2-4 الاستعمالات الأخرى.

إضافة إلى الفوائد الطبية لنباتات هذا الجنس، فهي تتمتع بفوائد أخرى كثيرة فتستعمل الأغصان الغضة لصناعة السلال لحماية الأغذية من الحشرات، كما تستعمل هذه النباتات في صباغة الجلود، كما تغرس بعض الأنواع مثل (*T.gallica* , *T.bacteriaca*) أمام أضرحة الشهداء نظرا لقداستها كما تغرس في الأماكن العامة كأشجار للزينة [3].

كما تستعمل كذلك للحماية من التعرية للتربة، وكموصدات للرياح [16]. كما استعملت من طرف السكان الأصليين لأمريكا كمصدر للطاقة باستعمال الحطب للتدفئة [17].

3- الدراسة الكيمائية للجنس *Tamarix*.

يتميز هذا الجنس بغناه بمركبات الايض الثانوي من فلافونيدات، تريينات، كومارينات إضافة إلى مركبات أخرى والدراسة البيبلوغرافية توضح ذلك .

3-1 الفلافونيدات عند الجنس *Tamarix*.

يتميز هذا الجنس بغناه بالمركبات الفلافونيدية ويتضح هذا من خلال الدراسات والأبحاث المجراة والجدول-1- رقم يبين توزع المركبات الفلافونيدية عند الأنواع المختلفة للجنس *Tamarix*:

الجدول-1 : توزع المركبات الفلافونيدية عند الانواع المختلفة لجنس *Tamarix*.

المركب	النوع	المراجع
--------	-------	---------

Tamarixetin-3-O-Sulfate.	<i>Tamarix gallica.</i> <i>Tamarix africana.</i> <i>Tamarix bobeana.</i> <i>Tamarix elongata.</i> <i>Tamarix hispida.</i> <i>Tamarix ramosissima.</i> <i>Tamarix laxa.</i>	[18] [18] [18] [19] [19] [19] [20]
Tamarixetin.	<i>Tamarix elongata.</i> <i>Tamarix hispida.</i> <i>Tamarix ramosissima.</i> <i>Tamarix dioica.</i>	[19] [19] [19] [21]
Tamarixetin-3-bisulfate	<i>Tamarix laxa.</i>	[20]
Tamarixetin-3-O- α -rhamnopyranoside	<i>Tamarix laxa.</i>	[22]
Tamarixetin-3-O- α -L-arabinose.	<i>Tamarix elongata.</i>	[23]
Tamarixetin-3-O- β -D-glucoside.	<i>Tamarix elongata.</i> <i>Tamarix nilotica.</i>	[23,24] [24]
Kaempferol-4'-methylether-sulfate	<i>Tamarix gallica.</i> <i>Tamarix africana.</i> <i>Tamarix bobeana</i>	[25] [25] [25]
Rhamnetin 3'-glucuronide-3,5,4' trisulfate	<i>Tamarix aphylla.</i>	[26]
Rhamnetin 3'-glucuronide-tri-bisulfate.	<i>Tamarix aphylla.</i>	[27]
Rhamnetin 3'-glucuronide-3,5,4' trisulfate	<i>Tamarix aphylla.</i>	[24,27,28,29,25,30,31]
Kaempferol-3,5,7-trihydroxy-4'-methoxy Flavone.	<i>Tamarix ramosissima.</i> <i>Tamarix hokenakeri.</i>	[32] [32]
7,3',4'-trihydroxy-5-methoxy flavone	<i>Tamarix elongata.</i> <i>Tamarix laxa.</i>	[22]
3,5,7-trihydroxy-3',4'-dimethoxy flavone	<i>Tamarix elongata.</i> <i>Tamarix laxa.</i>	[22]
Isorhamnetin-3-O- β - glucopyranoside	<i>Tamarix elongata.</i> <i>Tamarix laxa.</i>	[22]
Isorhamnetin-7-O-sulfate	<i>Tamarix elongata.</i> <i>Tamarix laxa.</i>	[22]

المركب	النوع	المراجع
Quercetin 3-O-sulfate	<i>Tamarix hispida.</i> <i>Tamarix aplexicaulis.</i>	[19] [33]
Quercetin 3-O- β- glucopyranoside	<i>Tamarix hispida.</i> <i>Tamarix aplexicaulis.</i>	[33,19] [33,19]
Quercetin	<i>Tamarix elongata.</i> <i>Tamarix hispida.</i> <i>Tamarix ramasissima.</i> <i>Tamarix dioica.</i> <i>Tamarix hokenakeri.</i>	[19] [19] [19] [21] [32]
Isorhamnetin	<i>Tamarix elongata.</i> <i>Tamarix hispida.</i> <i>Tamarix ramasissima</i>	[19] [19] [19]
Chrysoeriol Rhamnizin	<i>Tamarix elongata.</i> <i>Tamarix elongata.</i>	[23] [23]
Tamaridone. Tamadone. Apegenin. 6,7,8,4' tetramethoxy-5hydroxy flavone. 6,7,8,3',4',5' hexamethoxy-5hydroxy flavone. 4',6,8 trimethoxy-5,7dihydroxy flavone. 6,7,8,4',5' pentamethoxy-3',5dihydroxy flavone. 4',6,7,8 tetramethoxy-5,5',3'tryhydroxy flavone.	<i>Tamarix dioica.</i> <i>Tamarix dioica.</i> <i>Tamarix dioica.</i> <i>Tamarix dioica.</i> <i>Tamarix dioica.</i> <i>Tamarix dioica.</i> <i>Tamarix dioica.</i> <i>Tamarix dioica.</i>	[34]
7,4'-dimethyl kaempferol-3-sulfate. Quercetin-3-isoferulglucuronide. Rhamnocitrin3-glucoside. Isoquercitrin. Tamarixin. Taxifolin.	<i>Tamarix aphylla.</i> <i>Tamarix aphylla.</i> <i>Tamarix aphylla.</i> <i>Tamarix aphylla.</i> <i>Tamarix aphylla.</i> <i>Tamarix aphylla.</i>	[24,27-31] [24,27-31] [24,27-31] [24,27-31] [24,27-31] [24,27-31]
7,4'-dimethyl kaempferol-3- glucoside.	<i>Tamarix nilotica.</i>	[21,24-29]
kaempferol	<i>Tamarix hokenakeri.</i> <i>Tamarix ramasissima</i>	[25] [25]
7-O-sinapoylkaempferide.	<i>Tamarix hokenakeri.</i> <i>Tamarix ramasissima.</i>	[32] [32]

كما تتميز اصناف هذا الجنس بغناها بمركبات اخرى . الجدول -2:

الجدول-2: المركبات الاخرى عند الجنس *Tamarix*.

المركب	النوع	المراجع
Triterpenes : D-fridoolean-14-en-3- α -28diol. D-fridoolean-14-en- β -diol. 28hydroxy- D-fridoolean-14-en- β - hydroxy. β -amyrin. Ursulic acid. Lupeol.	<i>Tamarix aphylla</i> <i>Tamarix aphylla</i> <i>Tamarix aphylla</i> <i>Tamarix troupii.</i> <i>Tamarix troupii.</i> <i>Tamarix troupii.</i>	[35] [35] [35] [36] [36] [36]
28-hydroxy-3-oxo-D-fridours-14ene. 3- β -28 dihydroxy-D-fridours-14ene.	<i>T.chinensis.</i> <i>T.chinensis.</i>	[37] [37]
3- α [3, 4-dihydroxy-trans-cinnamoyl]-oxy-D-fridoolea-14-en-28-oic acid.	<i>T.hispida.</i> <i>T.laxa.</i> <i>T.elongata.</i>	[38,39] [40,41] [40,41]
β -sitosterol.	<i>T.hispida.</i> <i>T.laxa.</i> <i>T.elongata.</i>	[38,39] [40,41] [40,41]
3- α -hydroxytarxeran-14-en-28-oic acid	<i>T.hispida.</i>	[38,39]
Methoxy-3- β -al-D-fridoolean-14en-28oate.	<i>T.laxa.</i> <i>T.elongata.</i>	[42] [42]
Phenolic acid : p-coumaric.,gallic.,ellagic.,ferulic.,sinapic.,3-hydroxy-5-methoxy benzoique.	<i>T. hokenakeri.,</i> <i>T.ramasissima.</i>	[32] [32]
Coumarins: Coumarin,umbelliferone.	<i>T. hokenakeri.,</i> <i>T.ramasissima.</i>	[32] [32]
amino acid : tryptophane.,cysteine.,threonine.,glutamique acide.,methionine.,asparagine.,glutamine.,argenine.	<i>T. hokenakeri.,</i> <i>T.ramasissima.</i>	[32] [32]
Carpohydrate: Glucose.,arabinose.,xylose.,galactose.,saccharose.	<i>T. hokenakeri.,</i> <i>T.ramasissima.</i>	[32]

- [1] Gaussen, H., Leroy, J.F., Ozenda .P.,1982. *Precise de botanique (végétaux superieurs tome2)* p292-293.
- [2] Crins, W.J.,1989. *The Tamaricaceae in the southeastern United States*, *Journal of the Arboretum* 70,403-425.
- [3] Younnos, C., Soulimani, R., Seddiqi, N. , Baburi, O., Dicko, A.,2005. *Etude ethnobotanique et historique des tamaris et leurs usage actuels en Afghanistan*. *Phytotherapie*, 6,248-251.
- [4] Aubréville. A.,1950. *Flore forestière soudano-guinéenne*. Éd Sociéted,éditions géographique maritimes et coloniales, Paris.
- [5] Bouloomoy, L.,1930. *Flore du Liban*, Éd. Vigot Frères, Paris.
- [6] Rechner, KH .,1964-1977 *Flora des Iranischen Hochlandes und derUmrahmenden Gebirge*, Ed. Akademische Druk – u. Verlagsanstalt Graz.
- [7] Wood, J.R.I.,1997. *A handbook of the Yemen Flora*, Ed. Royal Botanic Gardens Kew.
- [8] Ibn al-Baytâr.,1877-1883. *Al-Jâmi 'al-Mufradât al-Adwîyah wal-Aghzîyah* .
- [9] Sultanova, N., Makhmoor, T., Abilov, Z.A., Parween, Z., Omurkamzinova, V.B., Atta-ur-rahman, Iqbal, A.M.,2001. *Antioxidant and antimicrobial activities of Tamarix ramosissima*. *J. Ethnopharmacol.* 78 (2–3), 201–205.
- [10] Sultanova, N., Makhmoor, T., Yasin, A., Abilov, Z.A., Omurkamzinova, V.B., Atta-ur-Rahman, Choudhary, M.I., 2004. *Isotamarixen – a new antioxidant and prolyl endopeptidase-inhibiting triterpenoid from Tamarix hispida*. *Planta Med.* 70 (1), 65–67.
- [11] Raimondo, F.M., Lentini, F.,1990. *Indagini etnobotaniche in Sicilia, I, Le piante della flora locale nella tradizione popolare delle Madonie (Palermo)*., *Il Naturalista Siciliano* 3/4, 77–99.
- [12] Ozenda,P.,1958.*Flore du Sahara septentrional et central*.,p42.CNRS.Paris.
- [13] Boulos,L.,1983.*Medicinal plants of North Africa.*, Reference publication,Inc,Michigan.U.S.A.
- [14] Al-Yahia,M.A.,Al-Meshal,I.A.,Mossa,G.S.,Al-Badr,A.A.and Tariq,M., 1990 *K.A.C.S.T.Riyad* 32.
- [15] Murty,B.S.R., Vasudevan,T.N.,Khorana,M.L.,1970.*Indian.J.pharm*,32(1),10.
- [16] Baum, B.R.,1978. *The genus Tamarix*. The Israel Academy of sciences and humanities, Jerusalem, Israel. 209 p.
- [17] Allred, K.,2002. *Identification and taxonomy of Tamarix (Tamaricaceae) in New Mexico*. *Desert plants* 18(2): 26-31.
- [18]Harborne ,J.B.,1975. *Phytochemistry* 14, 1331.
- [19]Sultanova,N.A.,Abilov,Zh.A.,Omurkamhzinova,V.B.and Chaudri,I.M.,2002.*Khim.Prir.Soedin.*,80.

- [20] Utkin, L.M., 1966. *Khim. Prir. Soedin.*, 2, 162.
- [21] Bahl, C.P., Parthasarathy, M.R., and Seshadri, T.R., 1967. *India J. Chem.* 5, 171.
- [22] Umbetova, A.K., Chaudhary, M.I., Sultanova, N.A., Burasheva, G.CH., Abilov, ZH.A., 2006. *Chemistry of natural compounds*, 41, 6.
- [23] Umbetova, A.K., Esirkegenova, Sh.Zh., Chaudhary, M.I., Omurkamhzinova, V.B., and Abilov, ZH.A., 2004. *Chemistry of natural compounds*, 40, 3.
- [24] Ishak, M.S., El Sissi, H.I., El Sherbieny, A.E.A., Nawwar, M.A.M., 1972. *Planta med.*, 21, 374.
- [25] El Ansari, M.A., Nawwar, M.A.M., El Sherbieny, A.E.A., El Sissi, H.I., 1976. *Phytochemistry* 15, pp.231-232.
- [26] Saleh, N.A.M., El Sissi, H.I., Nawwar, M.A.M., 1975. *Phytochemistry*, 14.
- [27] Saleh, N.A.M., El Sissi, H.I., Nawwar, M.A.M., 1975. *Phytochemistry* 14, 312.
- [28] Ishak, M.S., El Sissi, H.I., Nawwar, M.A.M., El Sherbieny, A.E.A., 1972. *Plantamed*, 21, 246.
- [29] Nawwar, M.A.M., El Sherbieny, A.E.A., El Ansari, M.A., 1975. *Experientia* 31, 1118.
- [30] Nawwar, M.A.M., M.Sc. Thesis, Cairo, University. (1970).
- [31] Nawwar, M.A.M., 1974. Ph.D. Thesis, Cairo, University.
- [32] Bikbulatova, T.N. and Korul Kina., 2001. *Chemistry of natural product.*, 37, 3.
- [33] Barakat, H.H., 1988. *Nat. Prod. Sci.*, 221.
- [34] Virinder S., Parmar, Kipral, S., Bisht., Sunil, K. Sharma., Rajni Jain., Poonam Taneja., Suddham SingG., Ole Simonsen and PerM ,Boll., 1966. *Phytochemistry* 36, 2, pp507-511
- [35] Merfort, J., Buddrus, J., Nawwar, A.M., 1992. *Phytochemistry* 11, 403.
- [36] Barmar, V.S., Rathar, S.S., Singh, S.A., 1985. *Phytochemistry* 4, 871.
- [37] Sharma, S.k., Barmar, V.S., *J.Sc. Ind. Res.*, 57, 873. (1998).
- [38] Sultanova, N., Makhmoor, T., Uasin, A., Abilov, Z.A., Omurkamzinova, V.B., Atta-urrahman., Chaudhary, M.I., 2004. *PlantaMed* 70, 65.
- [39] Sultanova, N.A., Abilov, Zh.A., Shul'ts.E.E., Omurkamhzinova., 2004. *Khim. Prir. Soedin* 16, 3.
- [40] Umbetova, A.K., Sultanova, N.A., Omurkamhzinova, V.B., and Abilov, ZH.A., *Vestn. KAaz. Gos. 2004. Univ., Ser. Khim* 2, 163.
- [41] Umbetova, A.K., Esirkegenova, Sh.Zh., Chaudhary, M.I., Omurkamhzinova, V.B. and Abilov, ZH.A., 2004. *Khim. Prir. Soedin*, 250.
- [42] Umbetova, A.K., Esirkegenova, Sh.Zh., Chaudhary, M.I., Sultanova, N.A., Burasheva, G.Sh. and Abilov, ZH.A., 2006. *Chemistry of natural compounds* 42, 3.

الفلافونويدات

1- مقدمة:

تشكل المركبات التي تتصف بالخاصية الفينولية، و المستخلصة من النبات حيزا كبيرا في حقل المنتجات الطبيعية، نظرا لكثرة عددها، و لتباين الهياكل البنائية لها . بعض هذه المركبات بسيطة البناء اذ يدخل في

تركيبها حلقة بنزينية واحدة ترتبط بمجموعة هيدروكسيل، اوميثوكسيل، او مجموعات هيدروكربونية. وكذلك يوجد من هذه المركبات الطبيعية الفينولية ما يحتوي على اكثر من حلقة بنزينية، حيث تعتبر اكثر تعقيدا في بنائها من المركبات الفينولية البسيطة . وتعتبر المركبات الفينولية المعقدة البناء الاكثر انتشارا في الطبيعة ومن هذه المركبات نذكر على سبيل المثال : الفلافونيدات، الكومارينات والزنثونات.

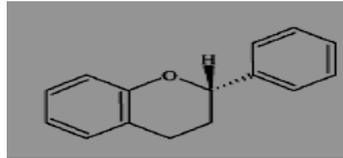
2- تعريف الفلافونيدات:

إن الفلافونيدات تعتبر من أهم مجموعات المركبات الفينولية . كما أنها تحتل قسما بالغا الأهمية من الميتابوليزمات الثانوية في النبات [1]. حيث استخلص أكثر من 6400 مركب فلافونيدي من أنواع مختلفة من النباتات [2]، تتواجد الفلافونيدات على مستوى الخلية النباتية على شكل اثيروزيدات ذوابة في الماء، فتتمركز في حويصلة الخلية، أما الفلافونيدات التي تكون ذوابة في المذيبات الغير قطبية (مثل عديدة الميثوكسيل) فتتواجد في سيلتوبلازم الخلية [3]. في حالة وجود الفلافونيدات على شكل اجليكونات، فإنها تتوضع على سطح الأوراق حيث تكون ملازمة لمواد مفرزة هي الأخرى لبيوفيلبية، ونلاحظ هذه الظاهرة في المناطق الجافة وشبه الجافة [4] .

تتواجد الفلافونيدات كذلك في الخضار، الفواكه، البذور، السيقان، و الأزهار إضافة إلى الشاي... [5] . وتحتل حيزا مهما من مكونات الغذاء اليومي للإنسان حيث أثبتت إحصائية أن نسبة الفلافونيدات في الغذاء اليومي للفرد في الولايات المتحدة تقدر ب 500 إلى 1000 mg [6].

3- تصنيف الفلافونيدات :

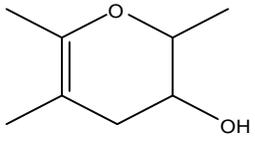
إن الفلافونيدات تحتوي على هيكل كربوني مكون من 15 ذرة كربون موزعة على الشكل C6-C3-C6 . حيث تعتبر نواة الفلافان أو 2phenyl benzo[P] pyrane التركيبية الأساسية الفلافونيدات، وهي تتكون من حلقتين بنزيتين (A) و(B)، مرتبطين من خلال حلقة غير متجانسة (حلقة بيران) أو ما يسمى بالحلقة (C) [7]. اعتمادا على درجة تأكسد الحلقة البيرانية نحصل على مختلف أقسام الفلا فونيدات [9] كما هو مبين في الشكل -1-



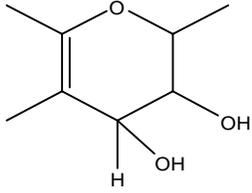
[8] نواة الفلافان flavan.

الشكل 1 : مختلف أقسام الفلافونيدات حسب درجة تأكسد الحلقة البيرانية.

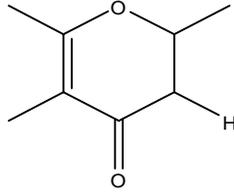
increasing oxydation



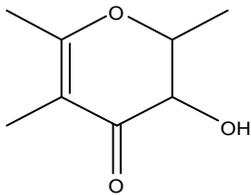
catechins



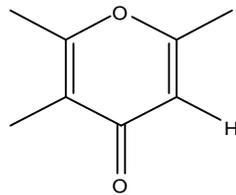
leucoanthocyanidin



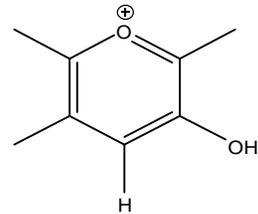
flavanone



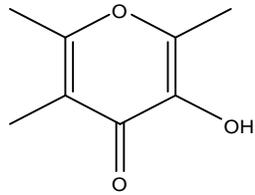
flavanols



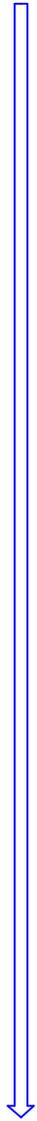
flavones



anthocyanidins



flavonols



4- الاصطناع الحيوي للفلافونيدات

إن استعمال النظير ^{14}C أعطى دلائل مهمة بخصوص الاصطناع الحيوي للفلافونيدات. حيث بينت أبحاث كل من [10]GRISEBACH و [11] DAVIS باستعمال مشتق الخلات من جهة وباستعمال أحماض :

Shikimique, Cinnamique, Phénylalanine الموسومة ب ^{14}C في نبات: التبغ، الحنطة السوداء، الكرنب الأحمر.

أن الهيكل الفلافونيدي ينحدر من طريقتين مختلفتين :

. طريق الخلات

. طريق حمض الشكيميك

حيث بينت دراسة الاصطناع الحيوي لمركب السينيدين في نبات الكرنب الأحمر، دور الخلات في تكوين الحلقة A. أما الحلقة B فقد أظهرت أبحاث [12] Underhil بان أفضل بشائر مركب الكرسيتين في نبات الحنطة السوداء هي حسب أفضليتها : حمضة الشكيميك، فنيل الانين، حمض السيناميك، و حمض

باراكوماريك وبالتحام الحلقتين A و B تتكون الحلقة البيروانية المركزية.

** الاصطناع الحيوي لمختلف الهياكل الفلافونيدية انطلاقا من نواة الشالكون :

تعتبر نواة الشالكون نقطة انطلاق اصطناع باقي الفلافونيدات الأخرى.

إن المرحلة الأساسية لتكوين الفلافونيدات هي عبارة عن عملية تكاتف ثلاث جزيئات malonyl-CoA مع وظيفة استر Co-A وحمض هيدروكسيلي سيناميك أو بصفة عام p-coumaryolCo-A [13].

العملية تتم في وجود إنزيم محفز هو chalcone synthase (SHC) [13] [14] والناتج هو عبارة

عن شالكون. في الحالة السابقة الناتج هو 4',6'-tétrahydroxychalcone، هذا الأخير يعتبر

نقطة انطلاق لاصطناع مختلف الفلافونيدات، كما هو موضح في المخطط وهذا بوجود إنزيمات محفزة

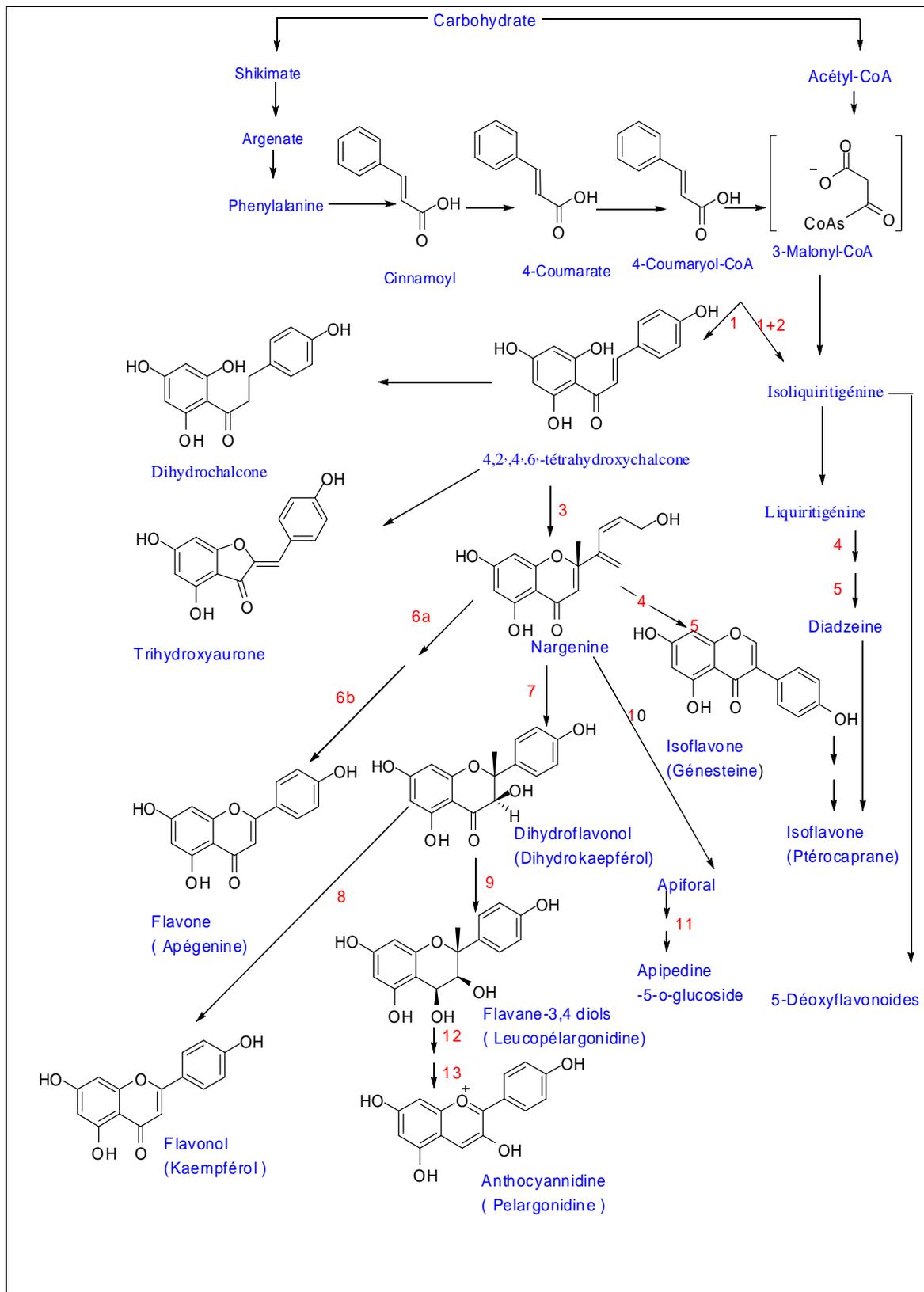
تخص كل مرحلة من المراحل المختلف [15] [16]. للحصول على الاورونات (Aurones) فإنها تشتق

مباشرة من الشالكون كوسيط بدون محفز. يمثل الفلافانون (Narigénine) أهم الفروع الفلافونيدية حيث

ينتج من عملية تحويل فراغية انطلاقاً من نواة الشالكون كوسيط في وجود إنزيم محفز هو Chalcone isomérase [13]، [17]. كما أن أكسدة الفلافانون مع إعادة ترتيب متمثلة في إزاحة الأريل من C-2 إلى C-3 يؤدي إلى ايزوفلافون (génisteine) وهذا بفعل إنزيم isoflavone synthase وهذا التفاعل يعتبر أول تفاعل نوعي لاصطناع الايزوفلافونيدات [18] حيث أن هو 2-hydroxyisoflavone المركب الوسيط في التفاعل [19]. يتكون ثنائي الهيدروفلافونول (dihydroflavonol) مباشرة بعملية hydroxylation للفلافانون في الموضع هذه العملية تحفز بواسطة إنزيم-3-flavanone hydroxylase [20]. يعتبر تحضير كمرحلة وسطية لتشكيل الفلافونولات ومن أمثلها الذي يتم تكوينه بإدخال رابطة ثنائية بين C-2 و C-3 هذا التفاعل يتم تحضيره بواسطة إنزيم Flavonol synthase [13]. تشكيل رابطة ثنائية بين الفلافانون يؤدي إلى فائض في مجموعات الفلافون مثلاً : الابيجينين (apigénine) لتحفيز هذا التفاعل يستوجب إنزيمات مختلفة مثل : Flavone synthase. وكل مراحل الاصطناع مبينة في المخطط -1- اما الجدول 1 فيبين مختلف الإنزيمات اللازمة لعملية الاصطناع الحيوي الفلافونيدات .

الجدول 1- يبين مختلف الإنزيمات المستخدمة في الاصطناع الحيوي للفلافونيدات .

العامل المساعد	الإنزيم	الرقم
non	Acétyl-CoA	I
non	Phénylalanineammonia-lyase(PAL)	II
NADPH	Cinnamate4-hydroxylase (C4H)	III
CO-ShATP	4-Coumarate :CoAligase (4CL)	IV
non	Chalcone synthase (CHS)	1
NADPH	Polyketide réductase (PKR)	2
non	Chalcone isomérase	3
NADPH	2-hydroxyisoflavone synthase (IFS)	4
non	2-hydroxyisoflavonol déhydrathase	5
NADPH	6-a Flavone synthase I (FNSI)	6
NADPH	6-b Flavone synthase II (FSNI)	6
2-Oxoglutarate Fe ² ascoparate	Flavanone-3-hydroxylase (FHT)	7
2-Oxoglutarate Fe ² ascoparate	Flavonol synthase (FLS)	8
NADPH	Dihydroflavonol4-réducthase (DFR)	9
NADPH	Flavanone réducthase (FNR)	10
NADPH	Leucoathocyanidine4-réducthase	11
inconnu	Anthocyanin synthase (ANS)	12
	Flavonoid 3-O-glycosyltransférase (FGT)	13



المخطط -1- مراحل الاصطناع الحيوي لمختلف أقسام الفلافونيدات .

5- خواص الفلافونيدات: [21]

بما أن الفلافونيدات من المركبات الفينولية فهي مركبات ذات صفة حمضية ضعيفة ذوابه في القواعد القوية مثل هيدروكسيد الصوديوم .

وتتصف الفلافونيدات التي تحمل عدد اكبر من مجموعات الهيدروكسيل الحرة أو التي تحتوي بقية سكر بالصفة القطبية وعليه فهي ذوابه في المذيبات القطبية مثل : الميثانول، الايثانول، ثنائي سيلفوكسيد الأستون، والماء ووجود السكر في الجزيء المركب يجعله أكثر ذوبانا في الماء، أما الفلافونيدات الأقل قطبية مثل : الايزوفلافونات وكذلك الفلافونات أو الفلافونات التي تحمل عددا من مجموعات الميثوكسيل فإنها تذوب في الايثر و الكلوروفورم.

6-استخلاص الفلافونيدات

في بادئ الأمر يقوم الفيتوكيميائي باختيار نبتة معينة بغرض دراستها، فيقوم بتحديد أجزائها المختلفة من سيقان وأوراق وأزهار حيث تكون محتوية على كمية لا بأس بها من الفلافونيدات . فيقوم بتجفيف هذه الأجزاء وطحنها أو تقطيعها إلى أجزاء صغيرة ثم يعاملها بمذيب مناسب للاستخلاص، ومن أكثر المذيبات استعمالا للاستخلاص نذكر:

- ميثانول- ماء (نسبة 7 الى 3) .
- ميثانول- ماء (نسبة 8 إلى 2) .
- ميثانول (نسبة 100 %) .

تغمر الأجزاء النباتية المختارة في المحلول المائي الميثانول لمدة لا تقل عن يوم، يتم غسل و ترشيح المتبقي من الأجزاء النباتية بالمذيب الخاص للاستخلاص، ثم تبخر اكبر كمية ممكنة من الميثانول من حجم الرشاحة. تعامل الرشاحة المتحصل عليها بالهكسان قصد التخلص من المركبات الطبيعية ذات القطبية الضعيفة ونذكر منها (الكلوروفيل، الدهون والتربينات) ويجب أن يحتفظ برشاحة لأنها قد تحوي مركبات ذات قطبية ضعيفة.

الرشاحة المائية تعامل بخلات الايثيل في الخطوة الثانية حيث تجمع المستخلصات وتركز تحت ضغط منخفض، أما الطور المائي فتجرى له هو كذلك عملية استخلاص باستعمال البوتانول ثم تجمع

مستخلصاته تركز هي الأخرى تحت ضغط منخفض ومن ثم تفصل وتنقى هذه المركبات الطبيعية (الفلافونيدات) [23,22].

7- الكشف عن الفلافونيدات . [24]

تستخدم العديد من الكواشف للكشف عن الفلافونيدات، حيث تعطي ألوانا مميزة لكل مجموعة فلافونيدية، فاستخدام محلول كلوريد الألمنيوم (5%) يعطي بقعا صفراء مع الفلافونيدات التي تحوي مجموعة هيدروكسيل في الموضع رقم 5. كما تعطي جميع الفلافونيدات ألوانا صفراء أو برتقالية مع هيدروكسيد الصوديوم. كما يمكن استخدام محلول vanillin-HCl (5%) للتعرف عن الفلافونيدات حيث يؤدي إلى ظهور بقع حمراء بعد رشه (ظهور البقع يكون في الحال، أو بعد التدفئة البسيطة).

8- فصل وتنقية الفلافونيدات .

يتم فصل الفلافونيدات وتنقيتها باستخدام مختلف الطرق الكروماتوغرافية فيعمد استعمال طرق الفصل الكروماتوغرافي الورق لفصل الكميات الصغيرة، أما كروماتوغرافيا العمود فتستخدم لفصل الكميات الكبيرة وتعتبر هاتين الطريقتين الأكثر استخداما.

1-8- كروماتوغرافيا الورق (CP) .

تعتبر كروماتوغرافيا من الطرق الأكثر استعمالا وهذا لتكلفتها البسيطة ، وسهولة استعمالها وكفاءتها العالية في عملية الفصل، فهي تستعمل كتنقية للتحليل كما تستخدم للتنقية [25]. كما تعطي دلالة جيدة على نوع المركب الفلافونيدي وهي تستخدم لفصل الكميات الصغيرة ونستخدم خلالها مذيبات كحولية لتحريك البقع على الورق ويتبع تحريك هذه البقع للمرة الثانية باستعمال محلول حمض الخل (15%) ، وتعطي بقع هذه المركبات ألوانا مختلفة إذا عرضت لأشعة VU في وجود أو عدم وجود النشادر. الفلافونات الجليكوزيدات للفلافونولات تعطي ألوانا بنفسجية عند 365nm كما تظهر ألوانا صفراء إلى صفراء مخضرة إلى ضوء UV بعد إضافة النشادر.

تستخدم كروماتوغرافيا العمود لفصل الكميات الكبيرة من الفلافونيدات عن طريق استعمال صنف ثابت يعبا به العمود، ثم يذاب المستخلص في اقل كمبديية من المذيب المناسب وبعدها يوضع في العمود، وتختتم هذه الطريقة باستخدام مذيبات مناسبة لعملية التملص.

ويعتبر متعدد الاميد من أهم الأصناف الثابتة المستعملة في كروماتوغرافيا العمود، وذلك لثبات فعاليته في فصل المركبات الفلافونيدية وبالخصوص المركبات الفلافونيدية الجليكوزيدية. كما يستخدم السليلوز لفصل الفلافونيدات الجليكوزيدية عن تلك المجردة من السكر، فيما يستخدم السليكاكجال لفصل الفلافونيدات الأقل قطبية.

تعبئة العمود يذاب خليط الفلافونيدات في اقل كمية ممكنة من المذيب المناسب ثم يوضع في العمود، وثم تستخدم المذيبات المناسبة لعملية التملص.

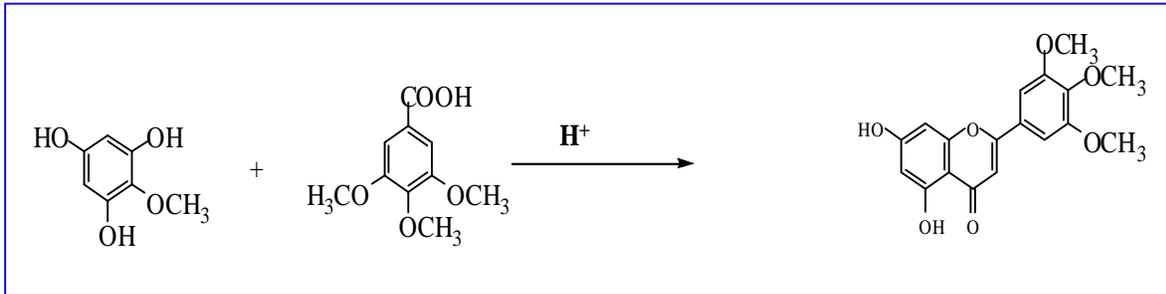
يتم تتبع عمليات الفصل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة التحليلية في جملة من المذيبات المختلفة. وفي الأخير تنقى المركبات المفصولة باستعمال عمود صغير من السيفاداكس [27,26].

9- طرق تحضير الفلافونيدات

توجد العديد من الطرق لتشكيل هيكل فلافون أو فلافونول ونذكر منها :

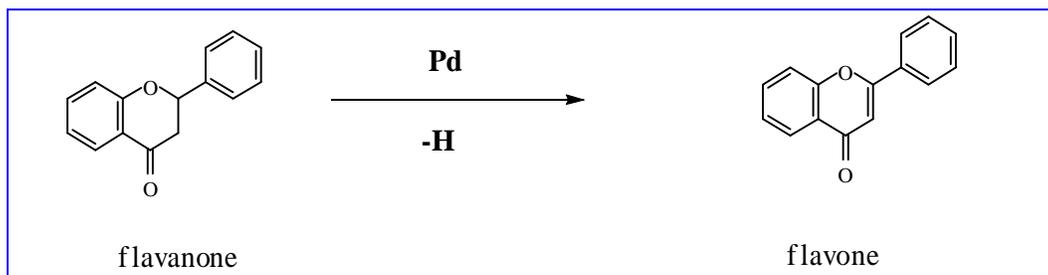
** طريقة روبنسون: التي تعتمد على تسخين مشتق ارتوهيدروكسي أسيتون فينون مصدر الحلقة A مع خليط من الملح الصديومي ، وحمض عطري مستبدل مائي مصدر الحلقة B كما هو مبين في الشكل -2-

[28]:



الشكل -2- طريقة روبنسون (تشكيل هيكل الفلافون)

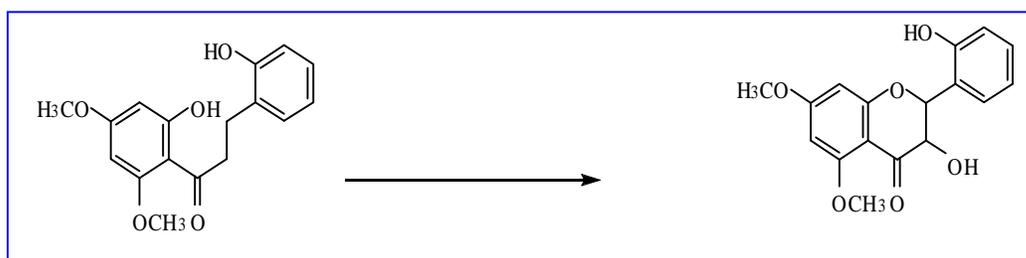
كما يمكن الحصول على مركب الفلافانولون المطابق ، وذلك عن طريق استعمال كواشف متعددة مثل : البلاديوم أو أكسيد السلينيوم الذي يعمل على نزع الهيدروجين من الفلافانولون كما في الشكل -3- [29]



الشكل -3- تحضير الفلافون عن طريق الفلافانول

كذلك من أهم طرق تحضير الفلافونيدات هناك طريقة ترتكز على معاملة مركب الشالكون أو فلافون لا يحتوي على مجموعة هيدروكسيل في الموضع -5- بفوق أكسيد الهيدروجين القاعدي عند درجة حرارة -10⁰م وقد تمت دراسة هذا لتفاعل عند ظروف معينة فوجد انه لا ينتج فقط مركب 3- هيدروكسيل فلافانول، وإنما تنتج مركبات أخرى منها الاورونات ذات الصلة الوثيقة بالفلافونيدات كما لوحظ أن هذا التفاعل يعتمد على طبيعة، وموضع المجموعات البديلة في المركبات الداخلة في التكايف الشكل -4-.

[30].



الشكل -4- تحضير الفلافون عن طريق تحلق الشالكون

10- دور الفلافونيدات عند النبات

تلعب الفلافونيدات دورا مهما عند النبات فتتعدد أدوارها في الأجزاء المختلفة من النبات ففي الأزهار تكون مسئولة عن إعطاء اللون المميز الذي يكون بمثابة العامل المساعد على جلب مختلف ملقحات النبات [5,31]. أما دورها في الأوراق فهو دفاعيا، فهي تحمي النبات من الأمراض الفطرية، والأشعة فوق البنفسجية [8,31]. كما تساهم الفلافونيدات في عمليات التركيب الضوئي الذي يقوم بها النبات، والتبادلات الطاقوية، كما يمكنها التحكم في نشاط الهرمونات المسؤولة عن النمو، وتتحكم كذلك في عملية التنفس، وتحديد الجنس النباتي [5, 8].

11- الخواص الطبية الفلافونيدات

لقد لعبت منذ القدم المستحضرات الطبية التي تحتوي على الفلافونيدات دورا مهما لعلاج الأمراض المختلفة [32]. فقد تم استخدام نبتة *Tagetes minuta* التي تحتوي على -7- quercetin (arabinosyl-galagtoside في الطب الشعبي الأرجنتيني لمداواة الأمراض المعدية [33]. كما استخدم اليونانيون القدامى مادة البروبوليس لمعالجة القرص [34].

إن الفلافونيدات تتميز بخواص علاجية هامة فهي: مضادة للالتهابات، ومضادة للمكروبات، ومثبطة للإنزيمات [8,32]. كما أنها تتميز بفعالية مضادة للحساسية، ومضادة للتأكسد [5]. وهي مضادة للسرطان [31]. مضادة للتسمم الكبدي [35]. مضادة لارتفاع الضغط [36]. كما أن الفلافونيدات دور تثبيطي لأنواع مختلفة من الفيروسات، فيعمل: quercetin ، dihydroquercetin ، rutin , morin ، pelargonodin chloride , catchin , dihydrofestin leucocyanidin . على مقاومة الفيروسات فيروس (HSV)، وفيروس (viruspolio) و فيروس (shndbis virus) [37].

Bibliographie:

- [1] De Rijke, E., Out, P. Niessen, W. M. A., Ariese, F. Gooijer, C. Brinkman, U. A. T., 2006. Analytical separation and detection methods for flavonoids. *Journal of Chromatography A*, 1112, 31 – 63.
- [2] Rauha J.P., Vuorela, H., Kostianen, R., 2001. *J. Mass Spectrom.* 36, 1269.
- [3] Harborne, J.B. (1973) *Flavonoids – in = phytochemistry vol II = eds :* Lawrence, P. Miller, pp. 344, Litton Educational publishing Inc.
- [4] Wollenweber, E ; Dietz, V. H., 1980. *Biochem, syst, Eco* 8, 21.
- [5] Middleton, Jr. E., Chithan K. 1993. The impact of plant flavonoids on mammalian biology: implication for immunity, inflammation and cancer. In: Harborne, J.B., editor. *The flavonoids: advanced in research since 1986.* London, UK: Chapman and Hall.
- [6] Skiboda, C.F., Smith, M.T., 2000. Potential health impacts of excessive flavonoid intake. *Free Radic Biol Med*; 29: 375-83.
- [7] Brown, J.B., 1980. A review of genetic effect of naturally occurring flavonoids, anthraquinones and related compounds. *Mutat Res* 75: 243-77
- [8] Harborne, J.B., Baxter, H., 1999. *The handbook of natural flavonoids, Vols 1 and 2.* Chichester, UK: John Wiley and Sons.
- [9] Trevor Robinson., 1957. *The organic constituents of higher plants ; Sixth Edition* p: 188
- [10] Gisebach, H. *Z. Natural*, 12b-277 (p* 211) .
- [11] Davis, B.D., *Advances in enzymology* (199) , (16) , 247 (p* 206)
- [12] Underhill, E. W ; Watkin, J.B; Neish, A.C., 1957. *J. Biochem, Physio.* (35) , 19 (p* 211).
- [13] Ribereau-gayon, J.B., 1968. *les composés phénoliques des végétaux.* Dunod. Paris.
- [14] Heller, W; Forkmann, G., 1988. *In flavonoids. Advances in research since 1980,* Edition. J.B. Harborne. Chapman and Hall. London, 400.
- [15] Heller, W; Forkmann, G; Brtch, L; Griesbach, H. *Planta Med.* (1985a), 163-191.
- [16] Forkmann, G. 1992. Structure and biosynthesis of flavonoids, 16^{ème} Assemblée du groupe polyphénol. Lisbonne (16), 19-27.
- [17] Boland, M.J; Wong, E; 1992. *Eur. J Biochem*, (50), 383., 1979. *Bioorg. Chem*, 8, 1.
- [18] Kochs, G et Grisebach, H; 1986. *Eur. J. biochem*, 155, 311.
- [19] Hashim, M.F ; Hakamatsuka, T ; Ebaiuka, Y ; Sankawa, U (1990), 271, 219
- [20] Stotz, G ; Spribille, R ; Forkmann, G ; 1984. *J. Plant Physiol*, 116, 173.
- [21] El Hazemi, H, 1995. *Natural Product*, 149-150.
- [22] Gonnet, J.F, 1973. A propos de photographie encouleur de chromatographie sur couche minces en lumière de Wood. *J. of Chromato.*, 68, 192.

- [23] P.Lebreton ,M.Jay ,B.Voirin ,et M.B Bouchez,. 1967.Sur l'analyse qualitative et quantitative des flavonoides .Chim .Analyt.Fr., 49(7) ,376.
- [24] Elhazemi.H ,1995.Natural Products , 151-190 .
- [25]Anne Fawe ,1997.thèse de philosophiae doctorat(Phd) ,universite de Laval Québec .
- [26]Anderson.R.A , and Sowers.1968.J, Phytochemistry, 7,293.
- [27] Jurd, L. and R.Horwitz, Spectral properties of flavonoid compounds in Geissman,T.A,The Chemistry of flavonoid compounds.1962,107-155.Pergamon press New-york.
- [28] Boland, M.J. et Wong, E.,1975.Eur, J. Biochem., 50,383.,1979.Bioog.Chem., ,8,1.
- [29] Kochs, G. et Grisebach, H.,1986. Eur.J.Biochem., ,155,311.
- [30] Silva,M.S.A and Cavaleiro ,A.S.1992.A new method for synthesis of flavonoids, 16^{eme}. Assembler du groupe polyphénols ,Lisbon,16.
- [31] Harborne, J.B., Williams ,C.A., 2000.Advances in flavonoid research since 1992. Phytochemistry;55:481–504.
- [32] Havsteen, B.1983. Flavonoids, a class of natural products of high pharmacological potency. Biochem Pharmacol;32:1141–8.
- [33] Tereschuk, M.L., Riera, M.V., Castro, G.R., Abdala, L.R., 1997.Antimicrobial activity of flavonoids from leaves of Tagetes minuta. J Ethnopharmacol ;56:227–32
- [34] Fearnley, J.,2001. Bee propolis. London, UK: Souvenir Press Ltd.
- [35] Sankawa, U. et Y.T.Chem .,1985. Advances in Chinese .
- [36] Manthey, A. John., Guthrie, N .,2001. Current Medicinal Chemistry .,8 ,2 ,135-153.
- [37] Selway ,J.W.T.,1986.Antiviral activity of flavones and flavans. In: Cody V, Middleton ,E., Harborne ,J.B., editors. Plant flavonoids in biology and medicine: biochemical, pharmacological, and structure–activity relationships. New York, NY: Alan R. Liss, Inc.

الفصل الثالث

الدراسة البنيوية الفلافونيدية

نعمند في الدراسة البنيوية الفلافونيدات، على دراسة الخواص الكروماتوغرافية، ونتائج التحليل الطيفي لأطياف الأشعة فوق البنفسجية (UV) وكذلك أطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون والكربون 13 وأطياف الكتلة.

1- الخواص الكروماتوغرافية :

1-1 اللون الاستشعاعي :

يعتبر لون المركبات الفلافونيدية تحت الأشعة فوق البنفسجية عند 254-356 نم بمثابة المؤشر الدال على المعطيات التي تساعد على تحديد صيغة بنيوية تقريبية للمركب الفلافونيدي، والجدول-1- العلاقة بين المركب الفلافونيدي تحت UV والصيغة المحتملة.

لون المركب تحت الأشعة فوق البنفسجية	نوع المركب الفلافونيدي
اسود	فلافونول 7,6,5 ثلاثي الهيدروكسيل حر . 8,7,5 ثلاثي هيدروكسيل حر فلافونول .
بني مسود	غياب الهيدروكسيل في الموضع 3 أو يكون مستبدل.
بنفسجي	فلافون (5-OH) و(4'-OH)، (يملك OH- في الموضع 5 و 4'). فلافونول (3-OR) و(5-OH)، (4'-OR). فلافون (3-OR) و(5-OH)، (4'-OH). فلافون يملك OH في الموضع 6 أو 8. شالكونات، ايزوفلافونات، ديهيدروفلافونول، فلافانول.
ازرق باهت اللون مشع	فلافون بدون OH- حر في الموضع 5 (5-RO). فلافونول بدون OH- حر في الموضع 5 مع وجود مستبدل حر في الموضع 3.
اصفر باهت، اصفر برتقالي مشع	فلافونول يملك OH- حر في الموضع 3 مع أو بدون OH- حرفي الموضع 5.
اصفر مخضر لامع	OH- حر في الموضع 5 أو OH- مستبدل في الموضع 5.
اصفر مشع	فلافون مع OH- حر في الموضع 3. اورون ، شالكون ، فلافانول .
ازرق مخضر	فلافانول بدون OH- حر في الموضع 5.

الجدول -1- : العلاقة بين لون المركب الفلافونيدي تحت UV والصيغة المحتملة [3,2,1].

1- 2 ثابت الانحباس R_f :

إن ثابت الانحباس يعبر عن النسبة بين المسافة المقطوعة، من طرف المركب انطلاقاً من نقطة البداية، و المسافة المقطوعة من طرف المملص أو المذيب من نفس النقطة و هو يعطى بالعلاقة :

$$R_f = \frac{\text{المسافة المقطوعة من طرف المركب}}{\text{المسافة المقطوعة من طرف المملص}}$$

و هو قيمة مميزة للمركب في شروط كروماتوغرافية معينة (درجة الحرارة، المملص، طبيعة المادة الدامصة) [4]. كما تتأثر قيمة ثابت الانحباس كذلك بطبيعة المستبدلات، و مواقعها على الجزيء، فانطلاقاً من قيمته يمكن أن نميز بين الجليكوزيدات و الاجليكونات، ومن جهة أخرى بين الجليكوزيدات أحادية السكر، و ثنائية السكر، و متعددة السكر [5] وهذا يعتمد على نوع جمل المذيبات عضوية أو مائية .

والجدول -2: يبين العلاقة بين البنية الفلافونيدية و ثابت الانحباس R_f

R_f	البنية الفلافونيدية
نقصان قيمة R_f في الأنظمة العضوية .	الزيادة في عدد OH
R_f يزداد في الأنظمة المائية . R_f ينقص في الأنظمة العضوية .	الجليكوزيدات
زيادة في قيمة R_f في الأنظمة العضوية و الأنظمة المائية .	استبدال مجموعة OH- بمجموعة CH_3O -
R_f ينقص في الأنظمة العضوية.	مثيلة هيدروكسيل الموضع 5

2- مطيافية الأشعة فوق البنفسجية للمركبات الفلافونيدية

تعطي هذه التقنية معلومات قيمة عن بنية المركب، و مواقع المستبدلات على الهيكل الفلافونيدي، وهي تقنية سهلة الاستعمال و غير مكلفة، ولا تحتاج الى كميات كبيرة من المركب المراد تحليله.

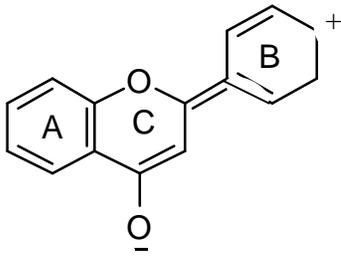
بالنسبة للمركبات الفلافونيدية طيف الاشعة فوق البنفسجية يؤخذ في محلول الميثانول او الايثانول وهو يتميز بحزمتين او عصابتين الا انه يختلف مكان امتصاص هاتين العصابتين باختلاف نوع المركب الفلافونيدي كما هو موضح في الجدول 3-3. ويرمز لهما بالحزمة I التي تمتص عند طول موجي اعلى و الحزمة II وهما ناتجتين عن :

***الحزمة I:** ناتجة عن فرع السينامويل المتشكل من الحلقة B مع المجموعة اينون، تكون

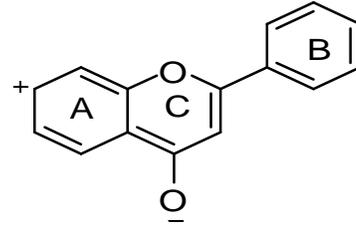
هذه الحزمة متواجدة ضمن المجال 320-380نم.

***الحزمة II:** ناتجة عن فرع البنزويل الناتج عن ترافق الحلقة العطرية A و الوظيفة

الكيتونية، و تظهر هذه الحزمة في المجال 240-280نم [7].



فرع سينامويل



فرع بنزويل

الحزمة II	الحزمة I	نوع المركب الفلافونيدي
280-250	350- 320	فلافون
280-250	385-350	فلافونول (3-OH)
280-250	360-330	فلافونول (3-OR)
275-245	330-310	ايزوفلافون
295-275	330-300	فلافانول وثنائي هيدروفلافانول
270-230 شدة ضعيفة	390-340	شالكون
270-230 شدة ضعيفة	440-380	اورون
280-270	560-465	انتوسيانيتين و انتوسيانين

الجدول -3- : مكان امتصاص الحزمتين I و II لبعض انواع الفلافونيدات

- ان مكان الحزمتين ضمن المجال المذكور في الجدول يعتمد على عدد، ومواقع مجموعات الهيدروكسيل البديلة، فكلما ازداد عدد مجموعات الهيدروكسيل فان حزمة الامتصاص تنزاح الى طول موجي اعلى. اما في حالة استبدال مجموعات الهيدروكسيل بمجموعات الميثوكسيل او وحدات السكر ان حزمتي الامتصاص تنزاح الى طول موجي اقل.

طيف الاشعة فوق البنفسجية للمركبات الفلافونيدية في وجود كواشف :

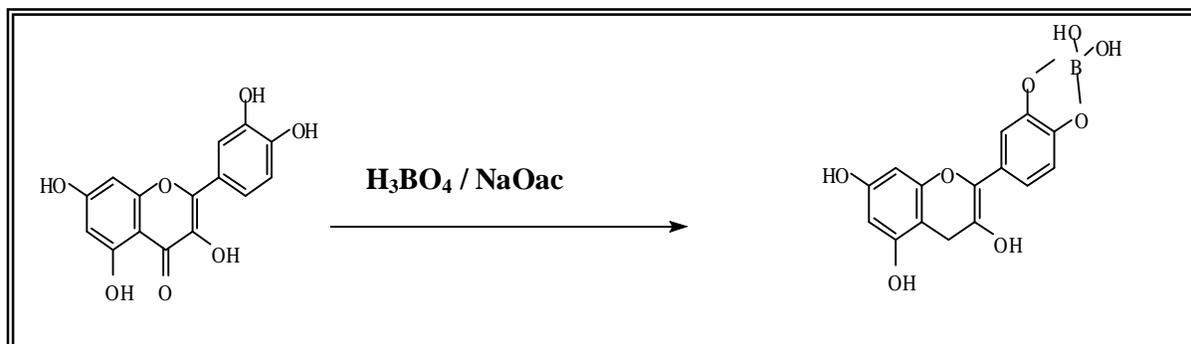
اضافة الكواشف المختلفة يساعدنا على تحديد انواع المجموعات البديلة، وكذا مكان ارتباطها في الهيكل الفلافونيدي.

اضافة NaOH: اضافة NaOH يعطينا معلومات عن عدد، وموضع المجموعات الهيدروكسيل الحرة في المركب الفلافونيدي، خاصة تلك الموجودة في الموضع 7، 4، 3، وذلك عن طريق الازاحة الباتوكرومية للحزمة I .

اضافة NaOAc: هذا الكاشف يستعمل للكشف عن وجود مجموعة عيدروكسيل الموضع 7 من خلال حدوث ازاحة باتوكرومية ب5 الى 20 نم للحزمة II .

NaOAc: يابن مجموعات الهيدروكسيل الاكثر حمضية مثل OH- الموضع 3، 7، و4.

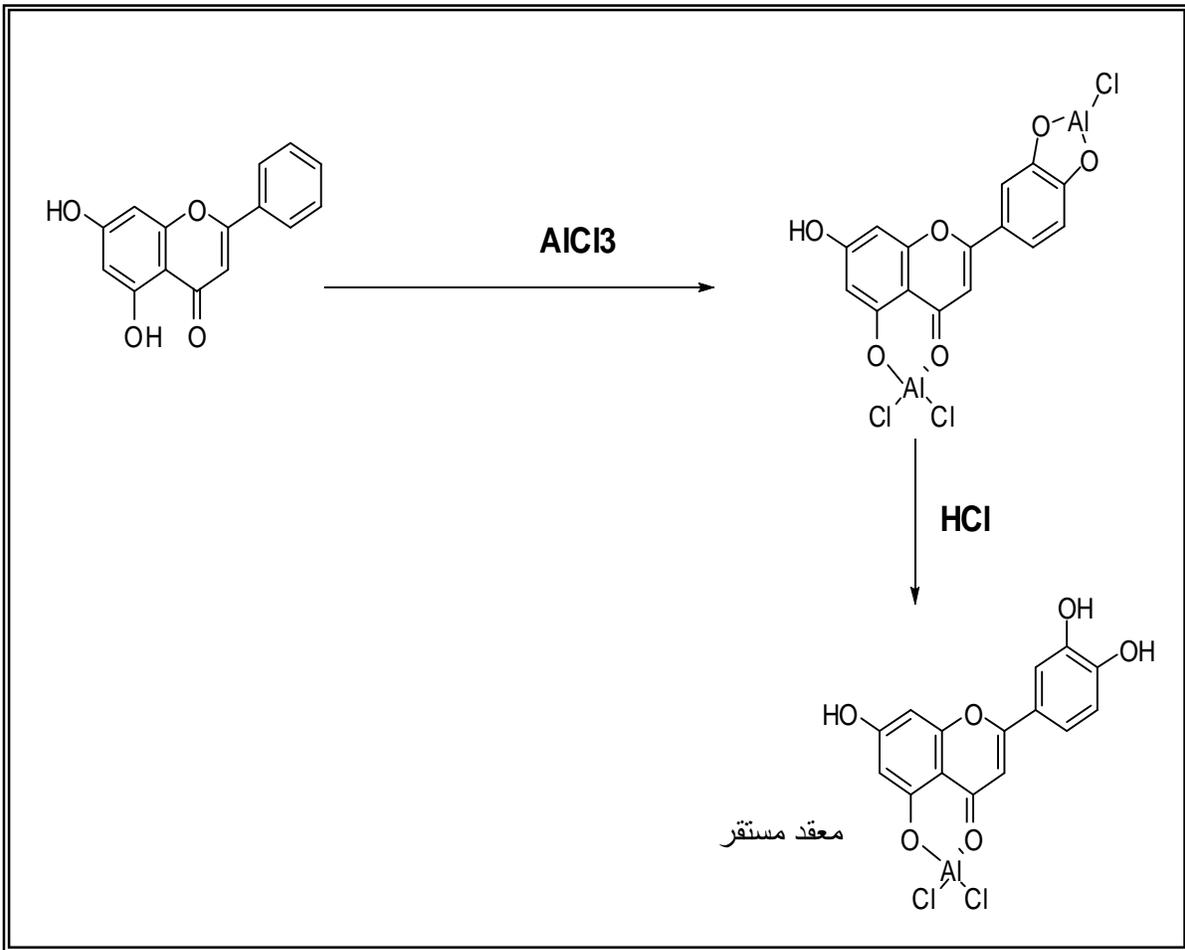
اضافة NaOAc+H₃BO₄: للحصول على هذا الطيف يضاف H₃BO₄ الى العينة في وجود NaOAc، وهو يعطي معلومات عن وجود او غياب هيدروكسيل Ortho على الحلقة B او الحلقة A (7,6 او 7,8) وذلك من خلال تشكيل معقدات تؤدي الى حدوث ازاحة باتوكرومية للحزمة I ب 12 الى 36 نم مقارنة بطيف الماخود في الميثانول الشكل -1-



الشكل -1:- تشكيل معقد بعد اضافة H₃BO₄

اضافة $AlCl_3$ و HCl الى $AlCl_3$: اضافة $AlCl_3$ الى محلول الميثانول يؤدي الى تشكيل معقد ناتج عن OH Ortho وOH الموضع 3 مع الكربونيل و OH الموضع 5 مع وظيفه الكربونيل وينتج عن هذا ظهور ازاحة باتوكرومية للحزمة I.

عند اضافة HCl فان المعقدات الغير مستقرة الناتجة عن هيدروكسيلين تنحل وتبقى فقط المعقدات المستقرة الناتجة عن مجموعة هيدروكسيل ووظيفة كربونيل [6]، وهذا يؤدي الى ازاحة هيبسوكرومية للحزمة I مقارنة بطيف $AlCl_3$ ، وازاحة باتوكرومية مقارنة بالطيف المأخوذ في الميثانول. وهذا مبين في الشكل 2.



الشكل 2: تشكيل معقدات في وجود $AlCl_3$ و HCl الى $AlCl_3$

التحليل	الازاحة		المفاعل
	الحزمة II	الحزمة I	
فلافون فلافونول (3-OR) فلافونول (3-OH)	280-250 280-250 280-250	350-310 360-330 385-350	MeOH
4'-OH 3-OH ، 4'-OR 3-OH ، 4'-OH اورتوتثنائي الهيدروكسيل على الحلقة A او ثلاث هيدروكسيلات متجاورة على الحلقة B . 7-OH	45+ الى +65 للحزمة I دون نقصان او زيادة في شدة الامتصاص. 45+ الى +60 للحزمة I مع نقصان في شدة الامتصاص. طيف يتحلل مع مرور الوقت . عصابة جديدة بين 320-335 .		NaOH
7-OH 7-OH مع مستبدل في الوضع 6 و (او) 8. 5، 6، 7، او 8، 5، 7، 3 و 3، 4، 3 ثلاثي الهيدروكسيل . 7-OR في حالة فلافون -OH 4'، فلافونول فقط	5+ الى +20 للحزمة II ازاحة صغيرة للحزمة II طيف يتحلل مع مرور الوقت .		NaOAc
اورتوتثنائي الهيدروكسيل على الحلقة A اورتو ثنائي هيدروكسيل على الحلقة B	5+ الى +10 للحزمة I 12+ الى +36 للحزمة I		NaOAc+H ₃ BO ₄
اورتو ثنائي هيدروكسيل على الحلقة B اورتوتثنائي الهيدروكسيل على الحلقة A اضافة الى اورتو ثنائي الهيدروكسيل على الحلقة B .	30+ الى +36 للحزمة I مقارنة بطيف .AlCl ₃ +HCl 20+ الى +40 للحزمة I مقارنة بطيف .AlCl ₃ +HCl		AlCl ₃
5-OH 5-OH مع وجود مجموعة اكسيجينية في الموضع 6 . 3-OH او 3، 5 ثنائي هيدروكسيل .	35+ الى +55 للحزمة I. 17+ الى +20 للحزمة I. 50+ الى +60 للحزمة I .		AlCl ₃ +HCl

الجدول 4: مختلف التأثيرات على طيف UV وتفسيراتها قبل وبعد اضافة الكواشف المختلفة

3- مطيافية الكتلة لدراسة المركبات الفلافونيدية

تعتبر مطيافية الكتلة من التقنيات التي تستعمل للتعرف على البنية الكيميائية للفلافونيدات، وذلك من خلال التعرف على الوزن الجزيئي و مختلف الروابط في المركب الفلافونيدي وذلك بدراسة مختلف الايونات الناتجة عن انشطاره، وهي لا تتطلب كميات كبيرة من المركب الفلافونيدي . وهي تعتمد على عدة طرق للتأين:

3-1 تقنية القذف الالكتروني (EI) [7] :

تستعمل هذه التقنية لدراسة الفلافونيدات الاجليكونية ، وتستثنى الفلافونيدات الجليكوزيدية هذا لاحتوائها على مستبدلات سكرية التي لا تحمل الطاقة القوية التي تتطلبها هذه التقنية. ويرتكز مبدا هذه التقنية على تطبير المركب في غرفة التاين في درجة حرارة عالية 100-300 ثم يقذف نحزمة من الالكترونات لتاينه وبالتالي نحصل على ايونات موجبة M^+ .

**** حالة الاجليكونات :**

1- الفلافونيات : حسب Audier [8] انكسار من نوع ديلز الدر عكسي ADR على مستوى الحلقة الغير متجانسة يؤدي الى ثلاث شضايا مميزة كما هو مبين في الشكل -3.

2- الفلافونولات : يتم على نفس النمط ، والشضايا المميزة مبينة في الشكل -4.

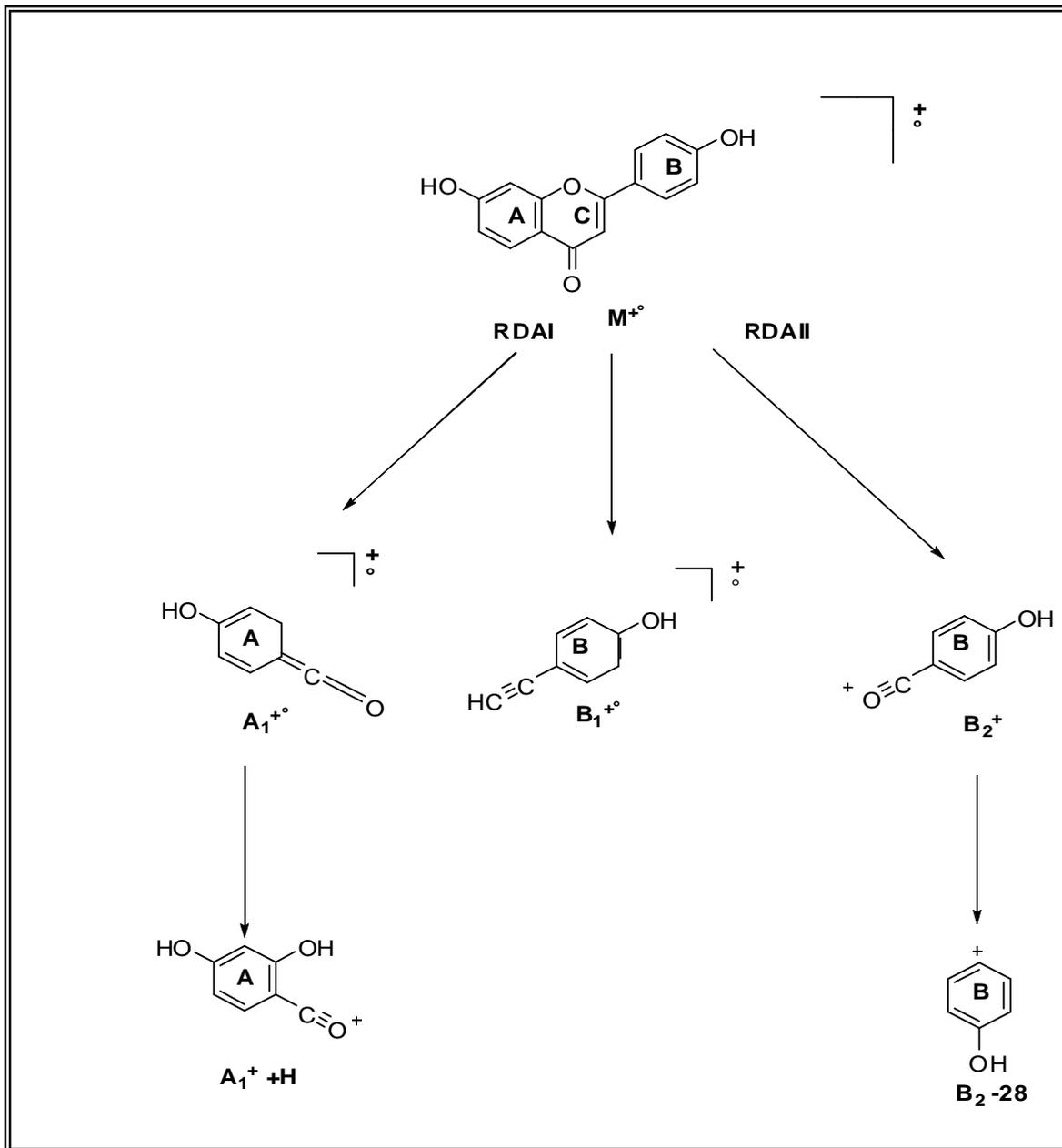
3-2 تقنية القذف السريع بالذرات (FAB) :

تسمح هذه التقنية الحديثة بتاين المركبات السهلة الانكسار بالحرارة دون التسخين مما يسمح بثباتها و دراستها. وتطبيق هذه التقنية على الجليكوزيدات يساعدنا على الحصول على معلومات مهمة فيما يخص الجزء السكري منها. اضافة الى ايونات التشضية العادية للفلافونيدات نحصل على قمم موافقة للايونات شبه الجزيئية من الشكل : $[M+Na]^+$ ، $[M+K]^+$ ، $[M-H]^+$ ، $[M+H]^+$ ، $[M-H+Na]^+$ ويمكن استعمال هذه التقنية FAB^+ او FAB^- ومن مميزاتها :

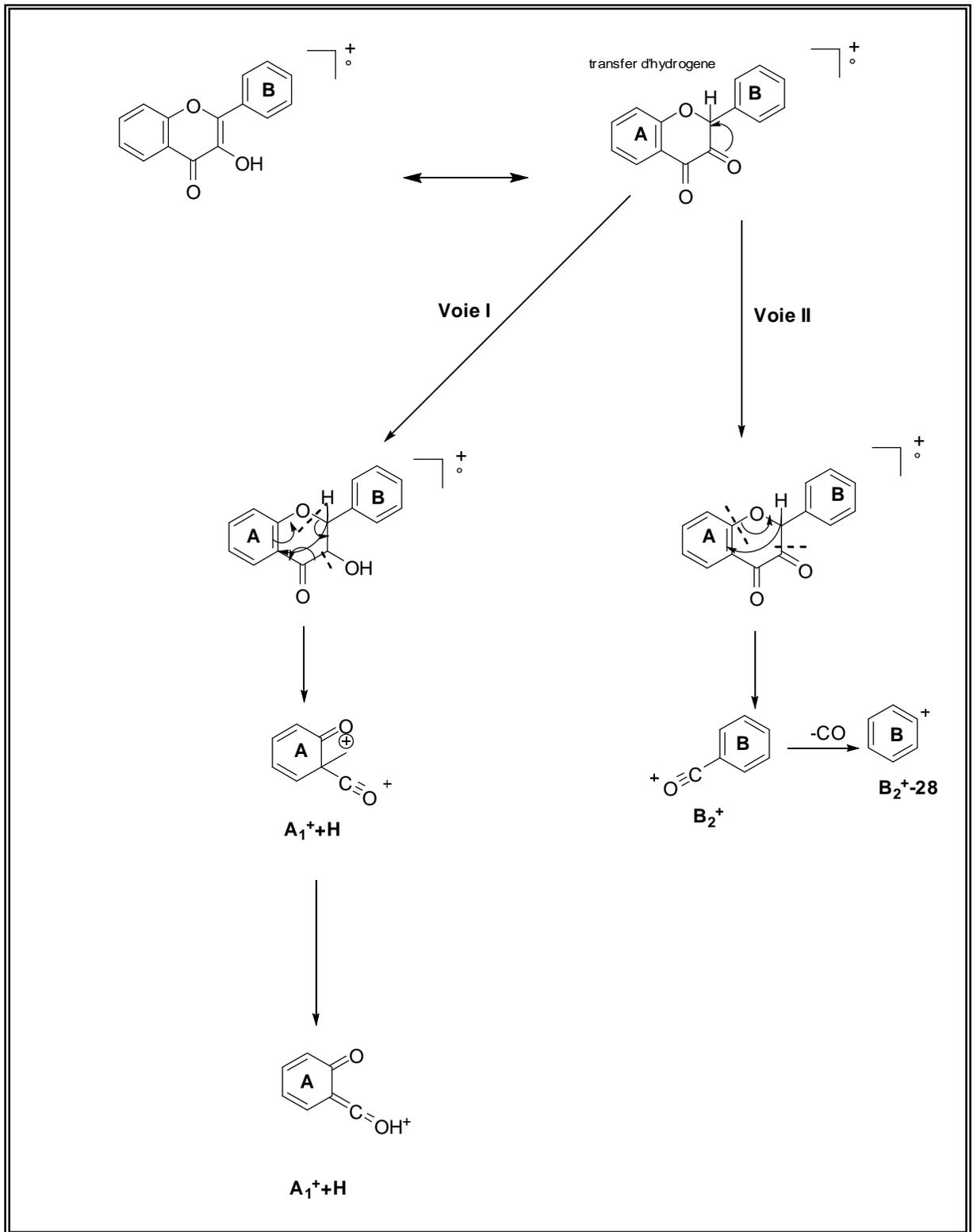
- تكوين ايونات المركب دون تسخين العينة .
- تكوين ايونات شبه جزيئية.
- تكوين ايونات موجبة وسالبة
- مدة حياة طويلة للعينة.

3-3 تقنية القذف الالكتروني سبراي :

وهي شبيهة بتقنية FAB لكن وجه الاختلاف يكمن فقط في الطريقة العملية ، وتستعمل لدراسة المركبات الطيارة اضافة الى الجزيئات التي تنكسر مثل الجليكوزات O-glucoside .



الشكل - 3 : اهم الانشطرات التي تحدث على الفلافون.



الشكل -4: اهم الانشطارات التي تحدث على الفلافونول.

4-مطيافية الرنين النووي المغناطيسي:

وتعد من التقنيات الهامة لتحديد البنى الفلافونيدية لذا استعملت على نطاق واسع، و نذكر منها :

1-4- مطيافية الرنين المغناطيسي للبروتون ^1H .R.M.N.

هذه الاطياف لا تختلف عن الاطياف الخاصة ببروتونات المركبات العطرية التي تكون مستبدلة بمجموعات اكسيجينية، حيث تظهر البروتونات المجاورة لمجموعة هيدروكسيل او ميتوكسيل بازاحة كيميائية تتراوح بين 6.6 الى 7.6 ppm بينما تظهر البروتونات المحاطة بمجموعتي هيدروكسيل او ميتوكسيل عند حوالي 6.1 ppm.

وتجدر الاشارة الى انه اذا ماوجدت مجموعة اكسيجينية على الموضع 6، وكان الموضع رقم 5 غير مستبدل فان بروتون هذا الموضع يظهر عند قيمة 7.4 تقريبا ، وليس ضمن الـ 6.6-7.1 ppm. والجدول 5.6.7: يبين الانزياح الكيميائي لمختلف بروتونات الحلقتين A و B [3,9]

الجدول 5 : الانزياح الكيميائي لبروتونات الحلقة A

نوع الفلافونويد	H-5 (δ .ppm) (J.Hz)	H-6 (δ .ppm) (J.Hz)	H-7 (δ .ppm) (J.Hz)	H-8 (δ .ppm) (J.Hz)
5.7-OH	-	6.2-6.0 d 2.5		6.3-6.5 d 2.5
7-OR و 5-OH R=Glu	-	6.1-5.9 d2.5		6.4-6.1 d2.5
5.6.7-OR ou 5,7,8-OR Glu و R=H		6.3		6.3
7-OR Glu و R=H	8.0 d ;9	7.1-6.7 dd2.5 ;9		7.0-6.7 d2.5

الجدول 6 : الازاحة الكيميائية لبروتونات الحلقة B

نوع الفلافونويد	(H-5' و H-3') (δ .ppm) (J.Hz)	(H-2' و H-6') (δ .ppm) (J.Hz)
Flavone(4'-OR)	6.5-7.1 d ;8.5	7.7-7.9 d ;8.5
Flavonol(4'OR)	6.5-7.1 d ;8.5	7.9-8.1 d ;8.5

الجدول 7 : الازاحة الكيميائية للبروتونات '2 و'6

نوع الفلافونويد	H-2' (δ .ppm) (J.Hz)	H-6' (δ .ppm) (J.Hz)
(3',4'-OH ;3'-OMe,4'-OH ; 3'-OH,4'OMe)Flavone	7.3-7.2 d2.5	7.5-7.3 dd2.5 ;8.5
(3',4'-OH ; 3'-OH, 4'OMe) Flavonol.	7.7-7.5 d2.5	7.9-7.6 dd2.5 ;8.5
(3',4'-OH ; 3'-OMe, 4'OH) Flavonol.	7.8-7.6 d2.5	7.6-7.4 dd2.5 ;8.5

بروتونات الحلقة C :

يعطي بروتون H-3 في الفلافون اشارة احادية حادة في المنطقة (6.2 الى 6.4 ppm) وتتداخل مع اشارة بروتونات الحلقة A (H-6 او H-8). بروتونات الميثوكسيل تظهر مجموعة من الاشارات الاحادية محصورة بين (3.8 الى 4.5 ppm).

2-4- مطيافية الرنين المغناطيسي للكربون ^{13}C R.M.N.C

اما فيما يخص اطياف الكربون لذرات الكربون الاروماتية، فانه لا يمكن من خلالها تمييز الهياكل الفلافونيدية المختلفة، الا انه يمكن التمييز بين هياكل هذه المركبات اعتمادا على اطياف الكربون للذرات 2 و 3 و 4 ويتضح مكان الانزياح الكيميائي للذرات 2، 3، 4، للفلافونات والفلافونولات في الجدول 8-10 [الجدول- 8 : الازاحة الكيميائية لذرات الكربون للفلافونات و الفلافونولات .

المركب الفلافونيدي	C-2	C-3	C-4
فلافونات	165-160.5	130.0-111.8	184.0-176.3
فلافونولات	150.0-145.0	139-136.0	177.0-172.0

ان اطياف الكربون استخدمت كذلك للتعرف على جليكوزيدات الفلافونات والفلافونولات حيث تؤدي الى معلومات مهمة عن طبيعة و مكان ارتباط الوحدة السكرية. ان الهدف الاساسي من تطبيق دراسة اطياف الكربون 13 هو :

- معرفة العدد الاجمالي لذرات الكربون للمركب .
- عدد كربونات السكر .
- عدد الكربونات المؤكسجنة داخل انوية الفلافونيدات .
- طبيعة و مكان ارتباط الوحدة السكرية .

الجدول 9 : يبين اهم الانزياحات بالنسبة لذرات الكربون في الفلافونيدات

طبيعة الكربون	الازاحة الكميانية بـ ppm بالنسبة TMS
Aromatique C-CH ₃	7-22
Aromatique O-CH ₃ Orthosubstitué	59-63
3-Méthoxy flavone(3-O-CH ₃)	58-59
Sucre CH ₂ OH, CHO C-glycoside(C-1)	56-78
5,7 Dihydroxyflavonoides (C-6 ,C-8)	90-110
Flavone(C-3)	90-135
Flavonol(C-3)	135-144
3-Méthoxyflavone(C-3)	
Flavonol(C-2)	136-158
3-Méthoxyflavone(C-2)	
Flavone(C-2)	155-168
Flavone(C-4) Flavonol(C-4) 3-Méthoxyflavone(C-4)	172-186

Bibliographie:

- [1] Voirin, B., 1970. thèse de doctorat, université de Lyon.
- [2] Markham, K.R., 1982. techniques of flavonoid identification. Academic press. London.
- [3] Mabry, T.J.; Markham, K.R.; Thomas, M.B. 1970. The systematic identification of flavonoids. Springer-Verlag, New York, 45-126.
- [4] Randerath, K., (1971) Chromatographie sur couche mince, Gauthier.
- [5] Bate-Smith, E.C.; Westall, R.G. (1950) Biochem. biophys. Acta, (4), 427.
- [6] Jurd, L. and Geissman, T.A., (1956) J. Org. Chem., 21, 395.
- [7] Audier, H., 1966. étude des composés flavonoïques par spectrométrie de masse.
- [8] Audier, H., 1966. étude des composés flavonoïques par spectrométrie de masse. Bull. Soc. Chim. Fr. 9, 2892-2899.
- [9] Markham, K.R., Geiger, H. (1994) ¹H NMR spectroscopy of flavonoids and their glycosides in hexadeuterodimethylsulfoxide. In the flavonoids. Ed. Harborne, J.B. (1993), Chapman and Hall, London.
- [10] Markham, K.R., Tenai, B., Geiger, H., Mabry, T.J. Carbon-13 NMR. Studies of flavonoids III. (1978) Tetrahedron, 34, 1389-1397.

الفصل الرابع

الدراسة الكيميائية لنبات

T.gallica

الدراسة الكيميائية النباتية للنبتة *Tamarix gallica* (L):

1- المادة النباتية:

تم جمع النبتة *Tamarix gallica* من منطقة تليجان بولاية تبسة في شهر ماي، وخلال فترة الازهار، حيث تم اقتلاع الاغصان الرقيقة، والاوراق اضافة الى الازهار. ثم اجريت لها عملية التجفيف بمخبر كيمياء المنتجات الطبيعية والتحليل الفيزيوكيميائية و البيولوجية - جامعة قسنطينة، في مكان خاص بعيدا عن الضوء والرطوبة. بعد تجفيفها قمنا بتفتيتها الى اجزاء صغيرة، ومن ثم قمنا بجمعها، واخذنا منها كمية 1كغ بغية دراستها.

2- الوصف النباتي لنبات *Tamarix gallica* :

شجرة معمرة صغيرة يصل ارتفاعها إلى المترين وتتكون من أغصان خشبية متفرعة وأوراق أبرية لونها أخضر فاتح ولها أزهار قرنفلية وثمار قرنفلية مخروطية الشكل. وتنبت في المناطق العالية الملوحة والسبخات وتزهر مرتين في السنة الأولى من أكتوبر إلى نوفمبر والثانية من فبراير إلى أبريل.



شجرة *T. gallica* خلال مرحلة الازهار



شجرة *T. gallica*

3- الوضع ضمن التصنيف النباتي (*Place dans la systematique*)

Plantae.	المملكة :
Magnoliophyta.	القسم :
Magnoliopsida.	الصف :
Violales.	الرتبة :
Tamaricaceae.	العائلة :
<i>Tamarix</i>	الجنس :
<i>Tamarix gallica.</i>	النوع :

4- طريقة الاستخلاص :

بعد تنقية النبتة قمنا بجمع الاوراق، السيقان، والازهار قمنا بطحنها فتحصلنا على كمية 1 كغ . نقعت بعد ذلك فيخليط من الميثانول و الماءبنسبة (7 : 3) لمدة 36 ساعة، رشح المحلول و استقبل في دورق، ثم وضعت الرشاحة من جديد في الميثانول والماء مع مراعاة نفس النسبة، وهذا 4 مرات متتالية مع تجديد الخليط في كل مرة، وبعد ذلك جمعت المركزات الهيدروكحولية و ركزت في درجة حرارة 70⁰ م . فتحصلنا على مستخلص بني اللون يذاب في 800 ملل من الماء القطر المغلى ويترك لمدة ليلة ثم ثم يرشح باستعمال ورق الترشيح ، ويحتفظ بالراشح هذه العملية تمكننا من التخلص من الاتربة و بعض المركبات الليبوفيلية (كلوروفيل ، دهون نباتية ...).

يوضع المحلول في قمع الفصل ثم يضاف له 700ملل من خلات الايثيل (Acetate déthyle) ويرج جيدا، ويترك لمدة ليلة كاملة بعدها تفصل الطبقة العضوية وتركز و تعاد العملية ثلاث مرات (300 مل 3x) . وتتحصلنا على مستخلص الاستات وزن فكان وزنه 9.23 غ. الطبقة المائية الموجودة في قمع الفصل يضاف لها مذيب (n-Butanol) يرج الخليط ويترك لمدة 12 ساعة تفصل لطبقة العضوية عن الطبقة المائية ويركز، وتكرر العملية 3مرات (300 مل x 3). تحصلنا على مستخلصالبوتانول وزن فكان وزنه 25.69 غ .

المخطط -1- بين مختلف مراحل الاستخلاص .



عملية التركيز



عملية الترشيح

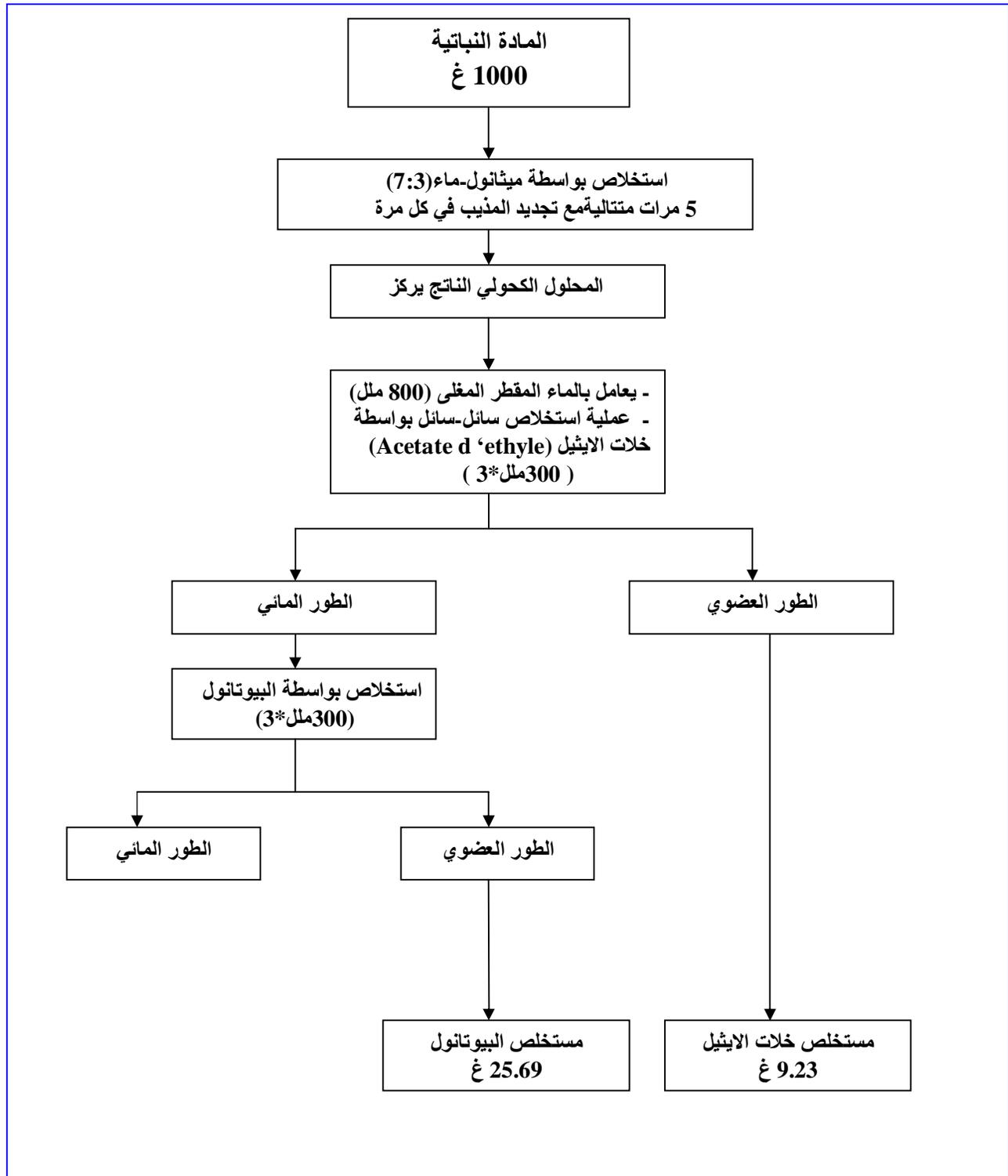


المستخلصات المتحصل عليها بعد الفصل



عملية الترشيح للمستخلص بعد الماء المغلي

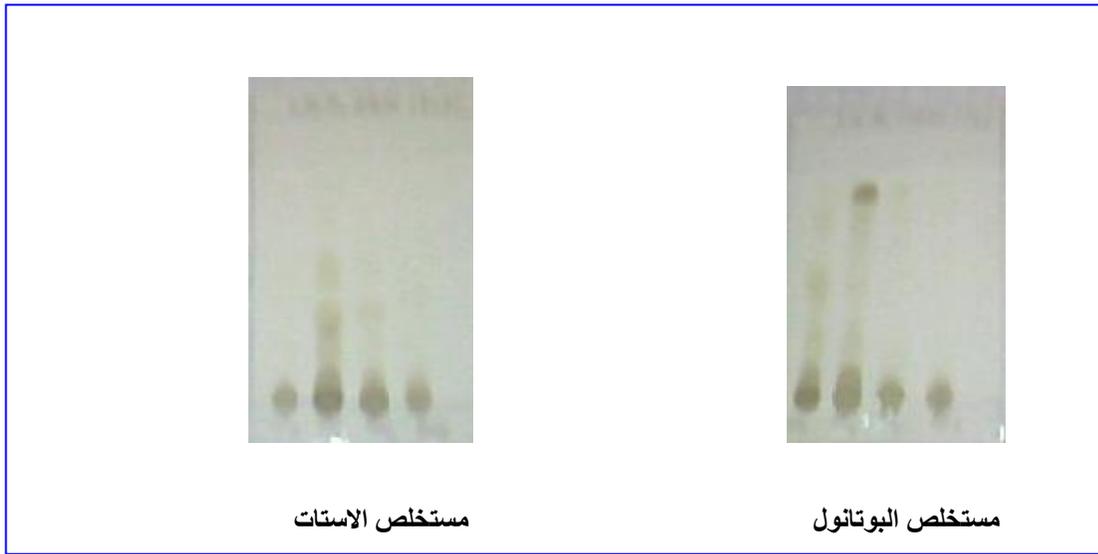
بعض الصور الفوتوغرافية لعملية الاستخلاص



المخطط -1- مختلف مراحل الاستخلاص لنبات *Tamarix gallica* .

5- عملية الفصل والتنقية

للمشروع في عملية الفصل قمنا بإجراء بعض الاختبارات التحليلية على مستخلصي الاستات، و البيوتانول. قمنا بأخذ ورقة كروماتوغرافية تحليلية، وقمنا باختبار مستخلصي الاستات، و البيوتانول باستعمال النظام $(CH_2Cl_2 / MeOH)$. بعد ملاحظة الورقة تحت الأشعة فوق البنفسجية عند 365 نم، لاحظنا أن المستخلصين غنيين بالمركبات الفلافونيدية.



- كما قمنا كذلك بإجراء فحص تحليلي بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة من متعدد الاميد DC.6

التثنائية البعد

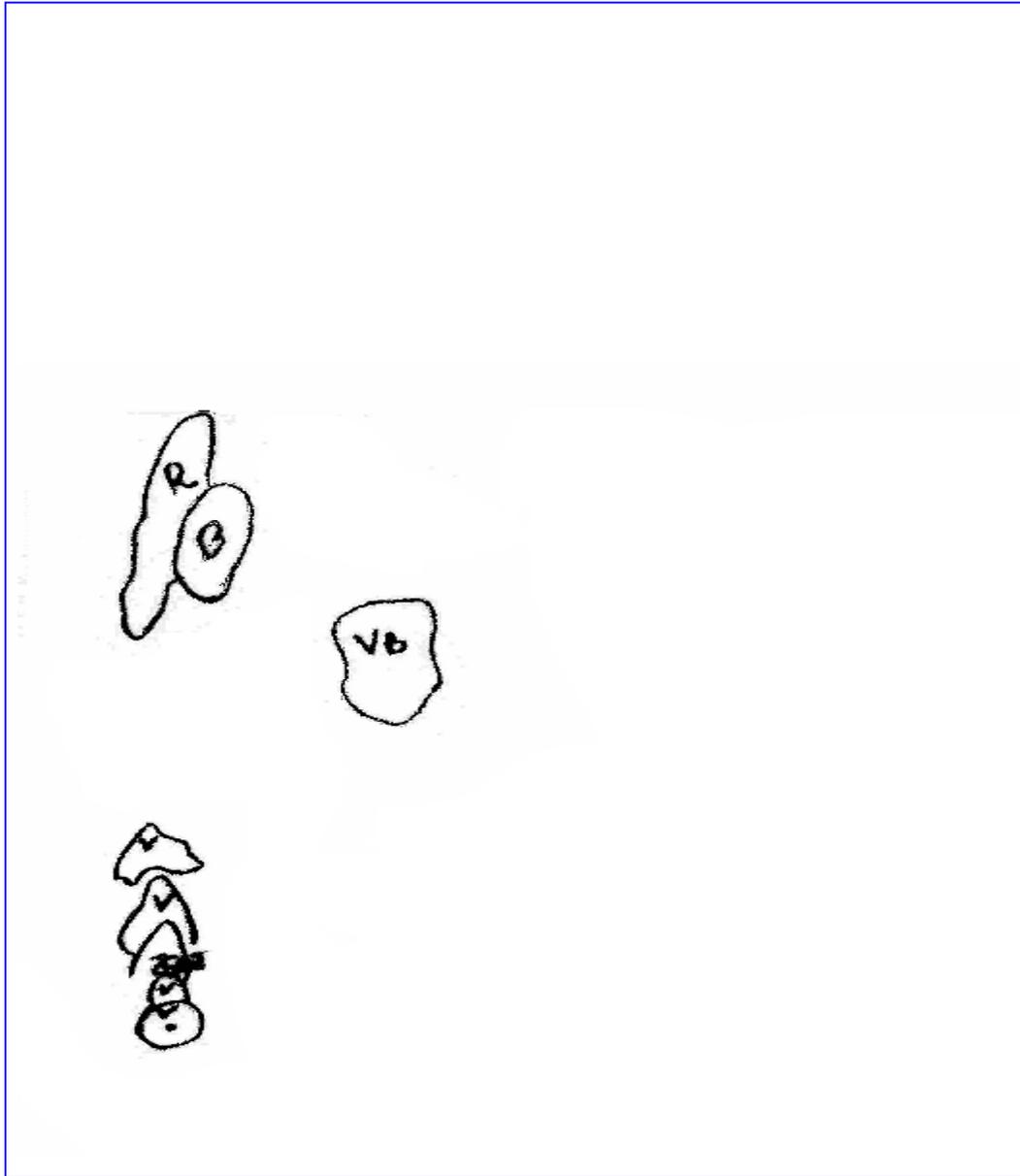
البعد الأول (I) : 4:3:3 Toluène/ MeCOEt/MeOH

البعد الثاني (II) : 13:3:3:1 H₂O/ MeCOEt /MeOH /(AC)₂CH₂

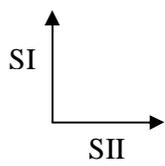
ثم قمنا برسم الخريطة الكروماتوغرافية لكلي المستخلصين باستعمال الأشعة فوق البنفسجية الموضحة في

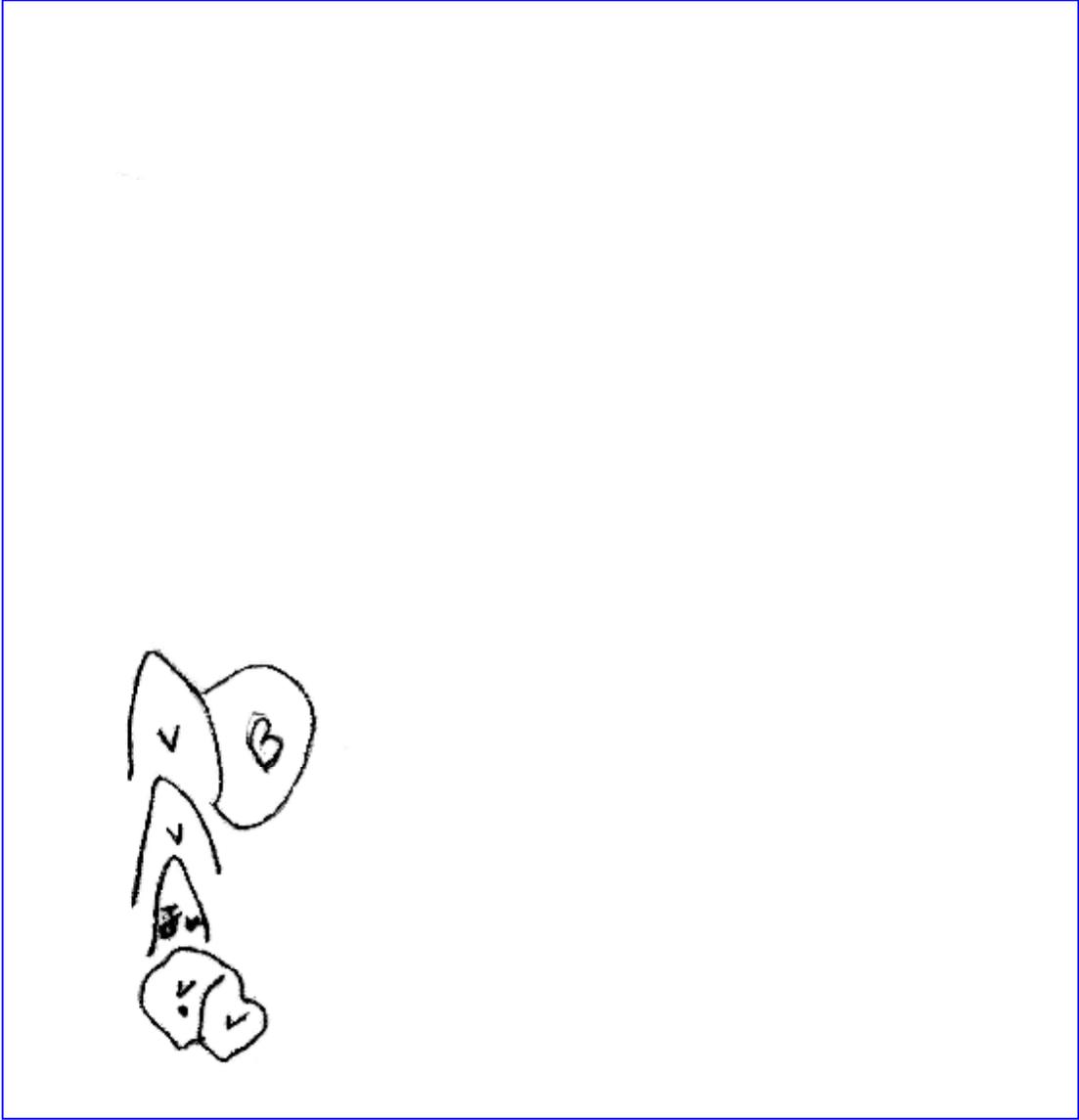
الشكلين 1 و 2.

ومن خلال دراسة مقارنة تبين أن المستخلصين يحتويان على نسبة لا بأس بها من المركبات الفلافونيدية، إضافة إلى هذا تبين انه لا توجد فوارق بين المستخلصين تستدعي دراسة مقارنة لكل مستخلص على حدا. كما تبين أن المركبات الفلافونيدية الملاحظة متداخلة فيما بينها، مما يقودنا إلى استخدام العمود الكروماتوغرافي لعملية الفصل.

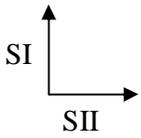


الشكل 1- الخريطة الكروماتوغرافية لمستخلص خلايا الايثيل





الشكل -2 : الخريطة الكروماتوغرافية لمستخلص البيوتانول



5-1 فصل مركبات المستخلصين باستخدام العمود الكروماتوغرافي

أخذنا كمية 15 غ من المستخلص، حيث أذيب في الميثانول ثم أضيفت له كمية صغيرة من متعدد الاميد ثم ركز لنتمكن في الأخير من الحصول على مسحوق وضع في أعلى العمود الكروماتوغرافي .
وتجدر الإشارة أن المملص المستخدم في عملية الفصل هو التولوين، حيث يكون في البداية 100 % ثم يضاف الميثانول تدريجيا حتى الوصول إلى نسبة 100 % من الميثانول .
تتم تتبع عملية الفصل باستعمال الأشعة فوق البنفسجية حيث يتم استقبال الكسور أسفل عمود الفصل فيتم تركيزها تحت ضغط منخفض . والجدول يبين الكسور المتحصل عليها :

رقم الكسر	Toluene%	MeOH%	الملاحظة قبل التركيز	الملاحظة بعد التركيز
8-1	100	0	لون شفاف يميل إلى الأصفر	تكون راسب اصفر
18-9	98	2	لون شفاف	اصفر شفاف مع تشكل حبيبات .
20-19	95	5	شفاف الأصفر	اصفر يميل إلى الأخضر
25-21	90	10	لون اصفر	لون اصفر+راسب
36-26	85	15	لون اصفر على شكل زيت	اصفر +راسب
38-37	80	20	اصفر شفاف	اصفر مخضر
42-39	75	25	اصفر مخضر	اصفر
53-43	70	30	اصفر	برتقالي
68-54	65	35	اصفر شفاف	اصفر +راسب
75-69	60	40	اصفر شفاف	برتقالي+راسب
78-76	50	50	اصفر شفاف	برتقالي+راسب
81-79	40	60	اصفر شفاف	برتقالي+راسب
83-82	30	70	اصفر	اصفر +راسب
85-84	20	80	اصفر	برتقالي+راسب
88-86	0	100	اصفر	برتقالي+راسب

وللقيام بتجميع الكسور المتشابهة اعتمدنا على كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة التحليلية باستعمال النظام

$H_2Cl_2/Ac\acute{e}tone$ بنسب (7:3) و(8:2) وكان الناتج كالآتي:

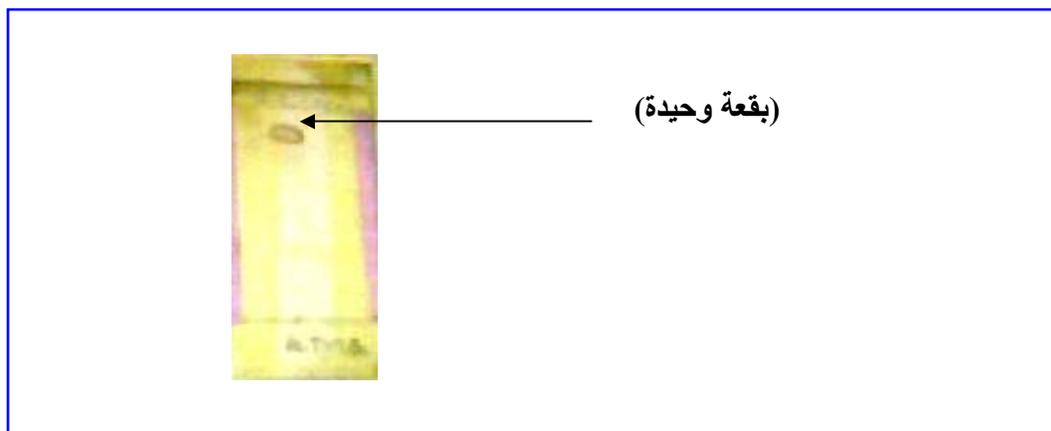
	F1= 1-4	
	F2= 5-10	
	F3= 11-18	
	F4= 19-24	
P 25	F5= 25.	
P 27	F6= 26+27.	
	F7= 28-35	
	F8= 36-43	
	F9= 44-45	المستخلص
	F10= 46-49	15 غ
	F11= 51-52	
	F12= 53-58	
	F13= 60-64	
	F14= 65-69	
	F15=70-73	
	F16=74-77	
	F17=78-79	
	F18= 80-88	

مخطط للكسور المتحصل عليها من العمود الكروماتوغرافي

من خلال دراسة تحليلية تم اختيارنا على الكسرين F5 و F6 حيث لوحظ تشكل راسبين أصفرين تم غسلهما جيدا بمحاليل مختلفة : الهكسان، الأستون و الميثانول . ثم اختبرت نقاوتهما باستعمال النظام $CH_2Cl_2/Ac\acute{e}tone$

الكسرين F5 و F6 تحصل عليهما بصورة نقية من العمود الكروماتوغرافي مباشرة. أما بقية الكسور (F7، F18) فهي عبارة خلائط معقدة ذات مركبات متداخلة وبالتالي صعبت عملية الفصل لذلك تركت لدراسة مستقبلية .

كما تحصلنا على مركب نقي (PAC) بعد عملية الاستخلاص مباشرة من طورخلات الايثيل، حيث لاحظنا تشكل راسب اصفر اللون اختبرت نقاوته باستعمال النظام (2:8) Acetate d'ethyl/MOHe ، لوحظ تشكل بقعة وحيدة.



الفصل الخامس

النتائج والمناقشة

1 التحليل البنوي للمركب P 25.

1-1 السلوك الكروماتوغرافي .

الملاحظة	SII	SI	الجملة
	0.046	0.8	قيمة R_f
اجليكون		اصفر	اللون الاستشعاعي

الجمال ك.ط. ر في متعدد الاميد . و المذيبات.

SI : (4 :3 :3)Toluene/MeCOEt/MeOH .

SII: (13 :3 :3 :1)H₂O/ MeCOEt/MeOH/(AC)₂CH₂.

2-1 مطيافية الأشعة فوق البنفسجي .

-الطيف المسجل في الميثانول :

الحزمة	I	II
طول الحزمة (nm)	363	261

الطيف المسجل في NaOH :

الحزمة	I	II
طول الحزمة (nm)	390	275

- الطيف المسجل في AlCl₃ :

الحزمة	I	II
طول الحزمة (nm)	425	269

- الطيف المسجل في AlCl₃+HCl :

الحزمة	I	II
طول الحزمة (nm)	426 - 421	270

- الطيف المسجل في NaOAc:

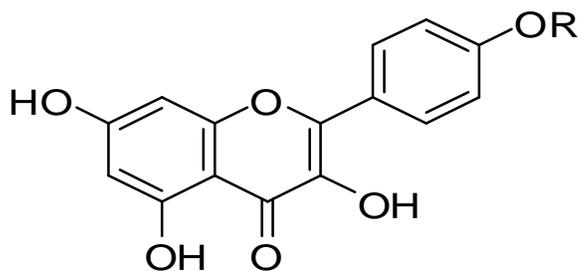
الحزمة	I	II
طول الحزمة (nm)	370	269

3-1 مطيافية الرنين النووي المغناطيسي للبروتون

الإزاحة (δ .ppm)	التعددية (J.Hz)	التكامل	رقم الهيدروجين
7.13	d 7.1	2H	H3' - H5'
8.16	d7.1	2H	H2' - H6'
6.20	d2.1	1H	H6
6.42	d2.1	1H	H8
3.91	s	3H	-OCH ₃

التعليق :

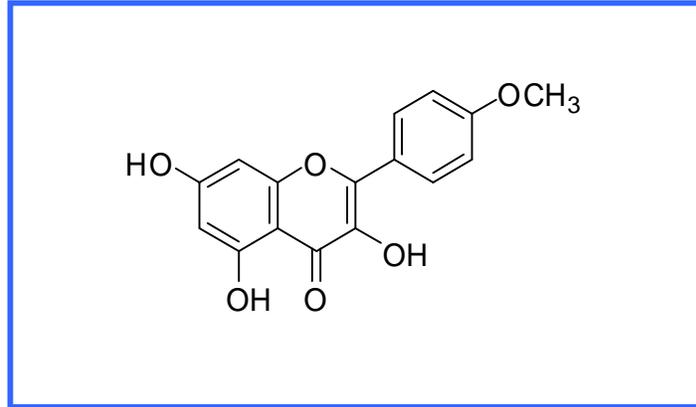
الطيف المأخوذ قي الميثانول يدل على وجود عصبيتين : العصابة I عند 363 نم، والعصابة II عند 261 نم، حيث أن قيمة العصابة I مميزة للفلافونول (350-385 نم) حيث يكون C_3 مستبدل ب OH- حر ومما يؤكد هذه الفرضية هو اللون الأصفر المميز للمركب تحت UV. قيمة ثابت الانحباس تدل على أن المركب اجليكون الإزاحة الباتوكرومية الناتجة من مقارنة طيف NaOH بطيف الميثانول (ب + 37 نم) يدل على عدم وجود OH- حر في الموضع 4' أي أن الموضع مستبدل ب 4'-OR. من مقارنة نسبة الانزياح للعصابة II في طيف NaOAc بطيف الميثانول فان الإزاحة ب +8 نم يدل على وجود OH- حر في الموضع 7. الإزاحة الضعيفة الملاحظة عند مقارنة طيف $AlCl_3+HCl$ مع $AlCl_3$ ب1 نم تدل على عدم وجود النظام ارتو ثنائي الهيدروكسيل على الحلقة B غياب (3',4'Ortho di OH) . عند مقارنة طيف $AlCl_3+HCl$ بطيف الميثانول إزاحة باتوكرومية للعصابة I ب63 نم تدل على وجود OH- حر في الموضع 5. وبناءا على هاته المعطيات يمكننا أن نقترح الصيغة التالية:



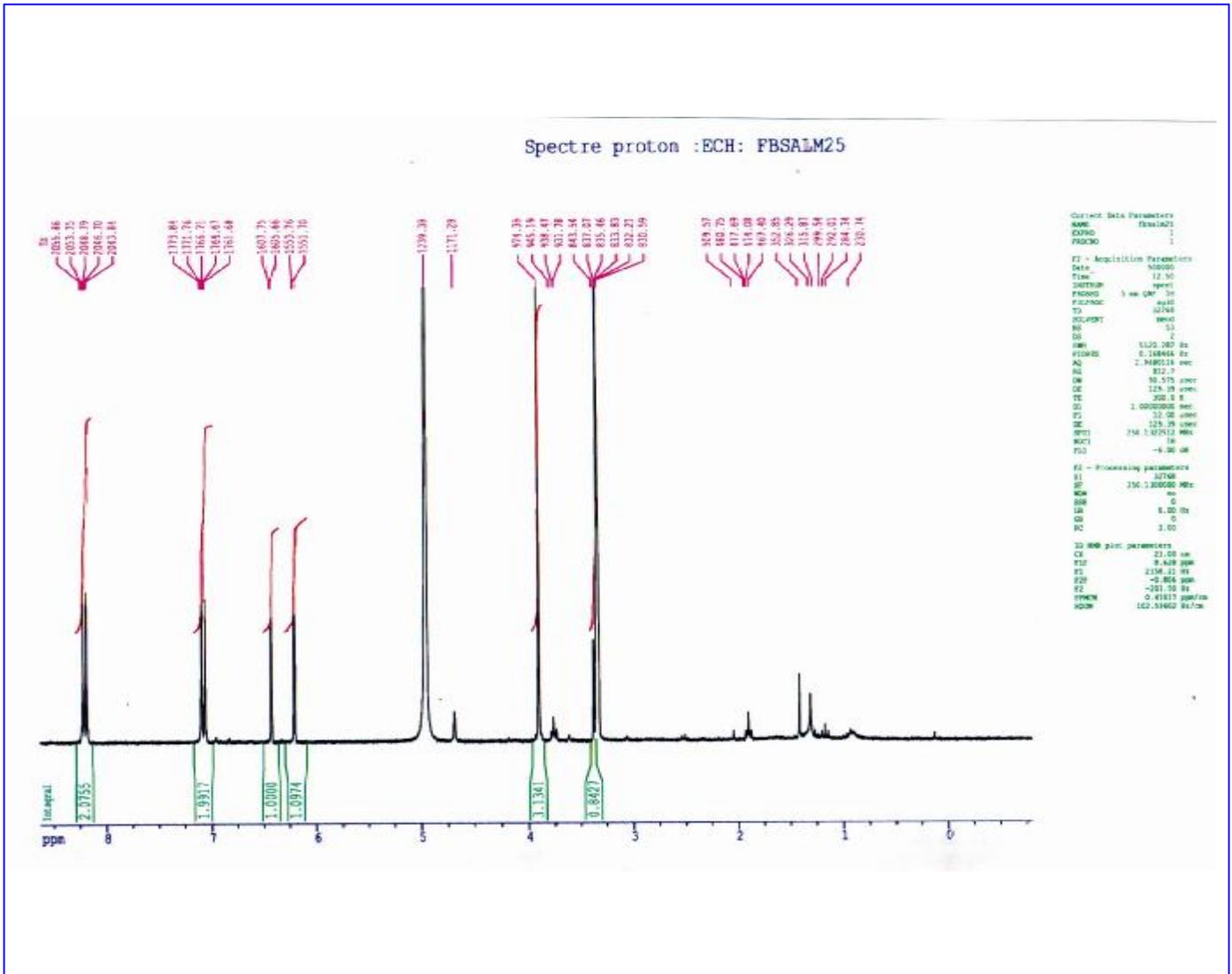
النتائج في طيف البروتون تكون كالآتي :

- . إشارة ثنائية (J=7.1 Hz) عند 8.16 ppm وهي مميزة للبروتونين H²' - H⁶' .
- . إشارة ثنائية (J=7.1 Hz) عند 7.13 ppm وهي مميزة للبروتونين H³' - H⁵' .
- . إشارة ثنائية (J=2.1 Hz) عند 6.42 ppm وهي مميزة للبروتون H⁸ .
- . إشارة ثنائية (J=2.1 Hz) عند 6.20 ppm وهي مميزة للبروتون H⁶ .
- . إشارة أحادية 3.91ppm وهي مميزة للبروتونات مجموعة الميثوكسيل .

و عليه فان صيغة المركب تكون :

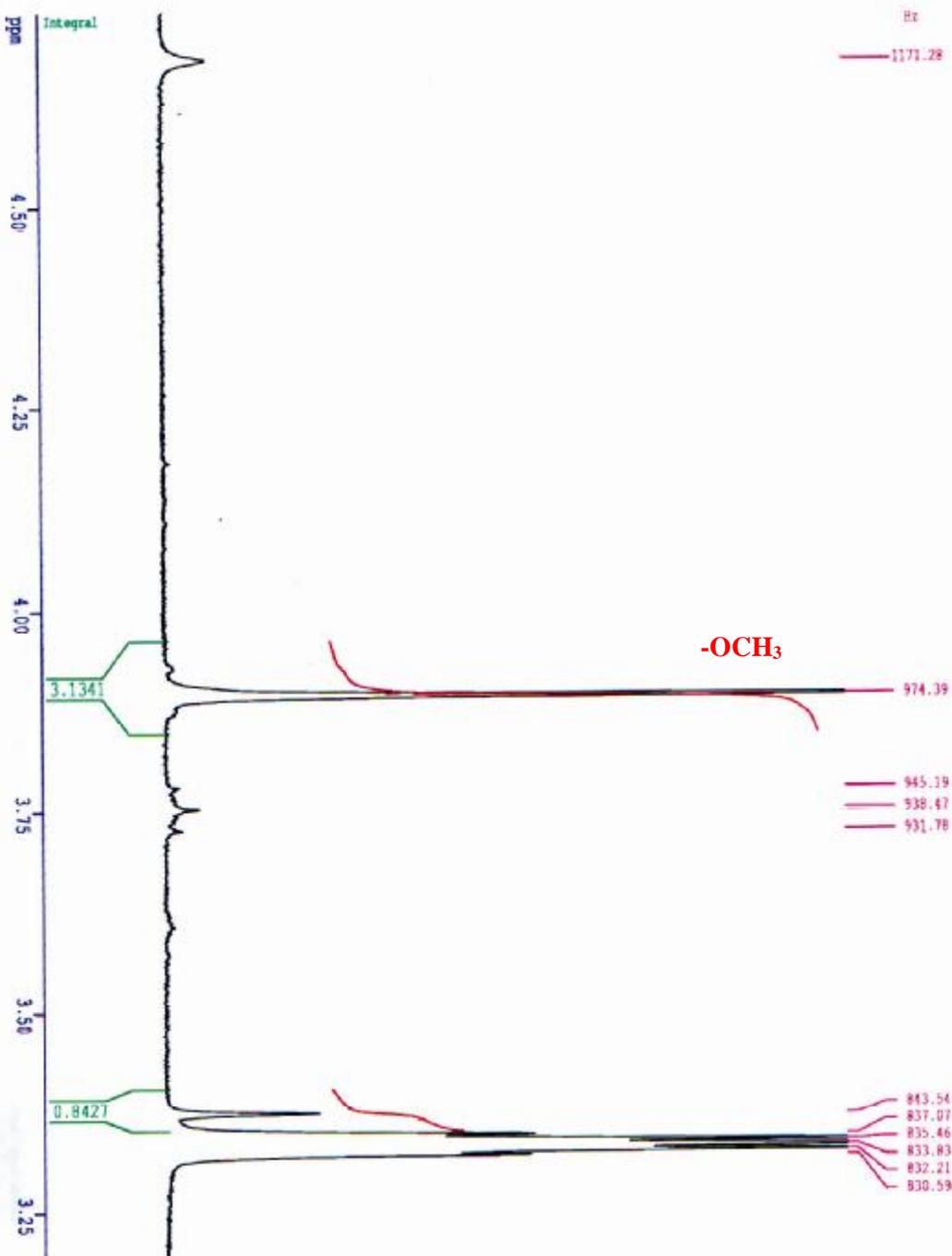


5,3,7 tri hydroxy-4' methoxy flavonol



الطيف (1) : طيف البروتون للمركب P 25 المسجل في الميثانول

Spectre proton : ECH : FBSALM25

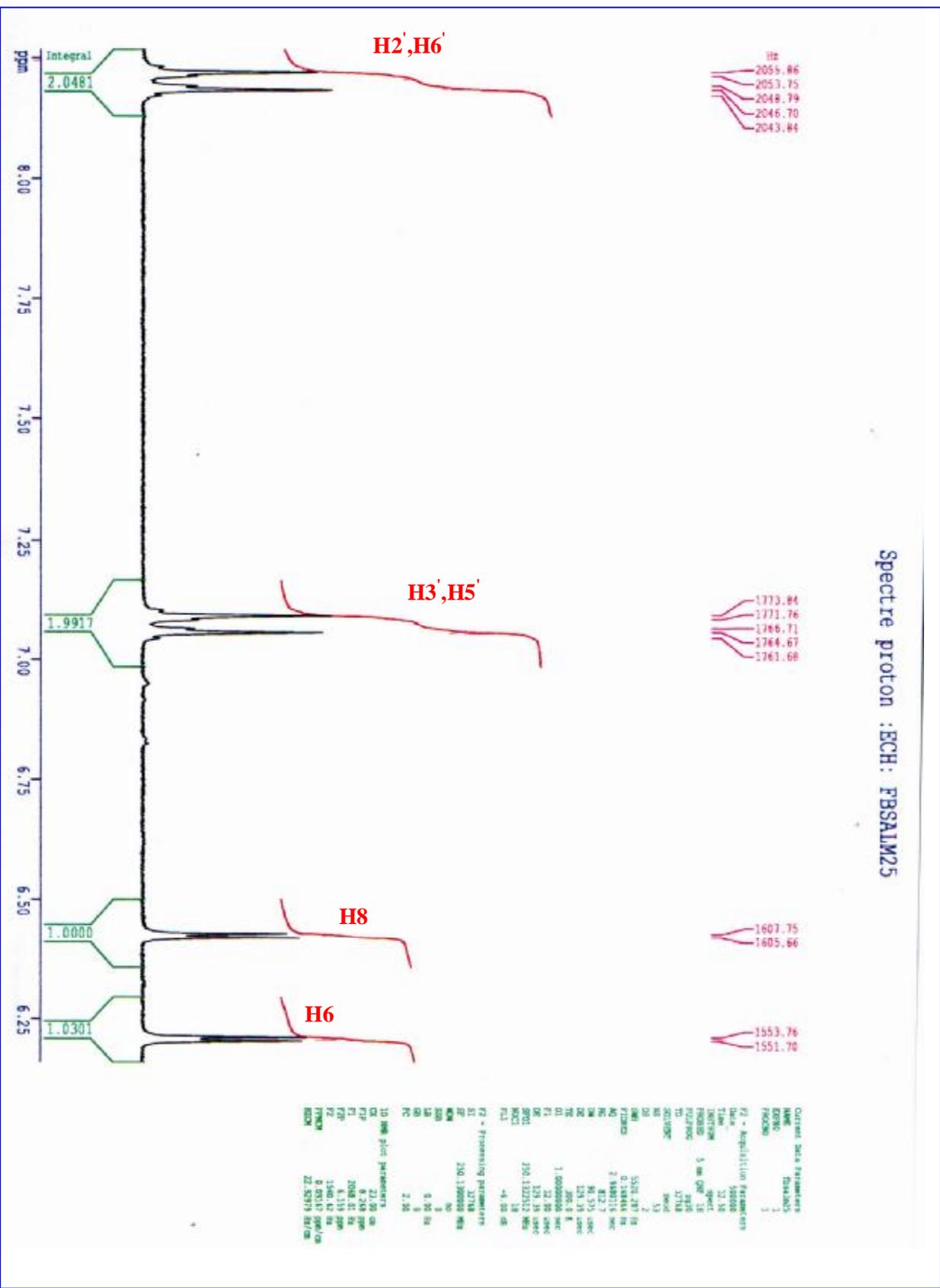


```

Current Data Parameters
NAME: F2 - Application Parameters
EXPNO: 1
PROCNO: 1
Date_ Time: 200202
Time: 12:50
INSTRUM: spect
PROBHD: 5 mm QNP 1H
PULPROG: zgpg
F2 - Acquisition Parameters
TD: 65536
SOLVENT:
NS: 128
DS: 4
SWH: 13327.287 Hz
FIDRES: 0.148848 Hz
AQ: 2.5480314 sec
RG: 832.7
OR: 62.515 deg
DE: 120.0 deg
TE: 300.2 K
NUC1: 13C
NUC2: 1H
DEQ: 129.25 deg
SFO1: 250.132512 MHz
SFO2: 500.132512 MHz
F2 - Processing parameters
SI: 32768
SF: 250.132512 MHz
WDW: EM
SSB: 0
LB: 4.00 Hz
GB: 0
PC: 2.00
F2 - 1D NMR parameters
AQ: 2.5480314 sec
F1P: 4.142 ppm
F1: 128.421 Hz
F2P: 1.194 ppm
F2: 794.10 Hz
FINDIM: 0.04725 gms/cm
PCON: 16.82016 g/cm
    
```

تكبير للطيف في المجال (3-4ppm)

Spectre proton : ECH : FBSALM25



تكبير للطيف في المجال (6-9ppm)

1- التحليل البنيوي للمركب P 27.

1-1 السلوك الكروماتوغرافي .

الملاحظة	SII	SI	الجملة
	0.033	0.76	قيمة R_f
اجليكون		بنفسجي	اللون الاستشعاعي

الجمال كبط . ر في متعدد الاميد والمذيبات .

SI : (4 :3 :3)Toluene/MeCOEt/MeOH .

SII: (13 :3 :3 :1)H₂O/ MeCOEt/MeOH/(AC)₂CH₂.

2-1 مطيافية الأشعة فوق البنفسجي .

- الطيف المسجل في الميثانول :

الحزمة	I	II
طول الحزمة (nm)	370	252

- الطيف المسجل في NaOH:

الحزمة	I	II
طول الحزمة (nm)	398	275

- الطيف المسجل في AlCl₃ :

الحزمة	I	II
طول الحزمة (nm)	428-419	246-254

- الطيف المسجل في HCl+AlCl₃ :

الحزمة	I	II
طول الحزمة (nm)	428-418	247-254

- الطيف المسجل في NaOAc:

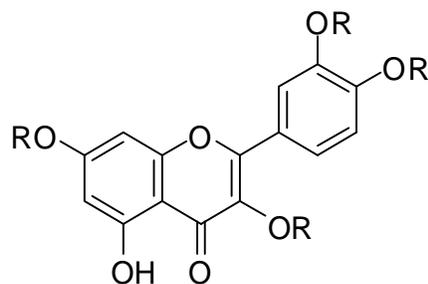
الحزمة	I	II
طول الحزمة (nm)	371	251

3-1 مطيافية الرنين النووي المغناطيسي للبروتون

الإزاحة (δ.ppm)	التعددية (J.Hz)	التكامل	رقم الهيدروجين
7.15	d8.5	1H	H5'
7.75	d2	1H	H2'
7.81	dd8.5, 2	1H	H6'
6.25	d.2	1H	H6
6.48	d.2	1H	H8
3.81-3.15	s	12H	-OCH ₃

التعليق :

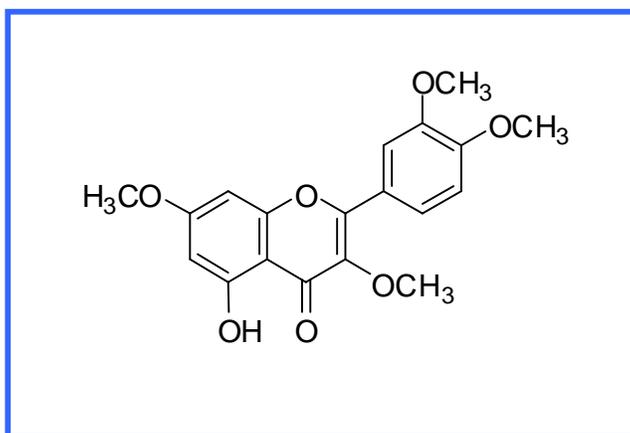
الطيف المأخوذ في الميثانول يدل على وجود عصابتين : العصابة I عند 370 نم، والعصابة II عند 252 نم، حيث أن قيمة العصابة I مميزة للفلافونول (350-385 نم) حيث يكون C_3 يكون مستبدل ب-OR- وهذه ما يؤكد اللون البنفسجي المميز للمركب تحت UV. قيمة ثابت الانحياس تدل على أن المركب اجليكون الإزاحة الباتوكرومية الناتجة من مقارنة طيف NaOH بطيف الميثانول (ب + 28نم) يدل على عدم وجود OH- حر في الموضع 4 أي أن الموضع مستبدل ب 4'-OR. من مقارنة نسبة الانزياح للعصابة II في طيف NaOAc بطيف الميثانول فان الإزاحة الضعيفة ب +1 نم يدل على وجود OR- في الموضع 7 هذا ما يثبتته غياب العصابة الجديدة في المجال 320-335 في الطيف المأخوذ في NaOH. غياب الإزاحة عند مقارنة طيف $AlCl_3+HCl$ مع $AlCl_3+0$ نم تدل على عدم وجود النظام ارتو ثنائي الهيدروكسيل على الحلقة B غياب (3',4' di OH). عند مقارنة طيف $AlCl_3+HCl$ بطيف الميثانول إزاحة باتوكرومية للعصابة I ب+58 نم تدل على وجود OH- حرفي الموضع 5. وبناءا على هاته المعطيات يمكننا أن نقترح الصيغة التالية :



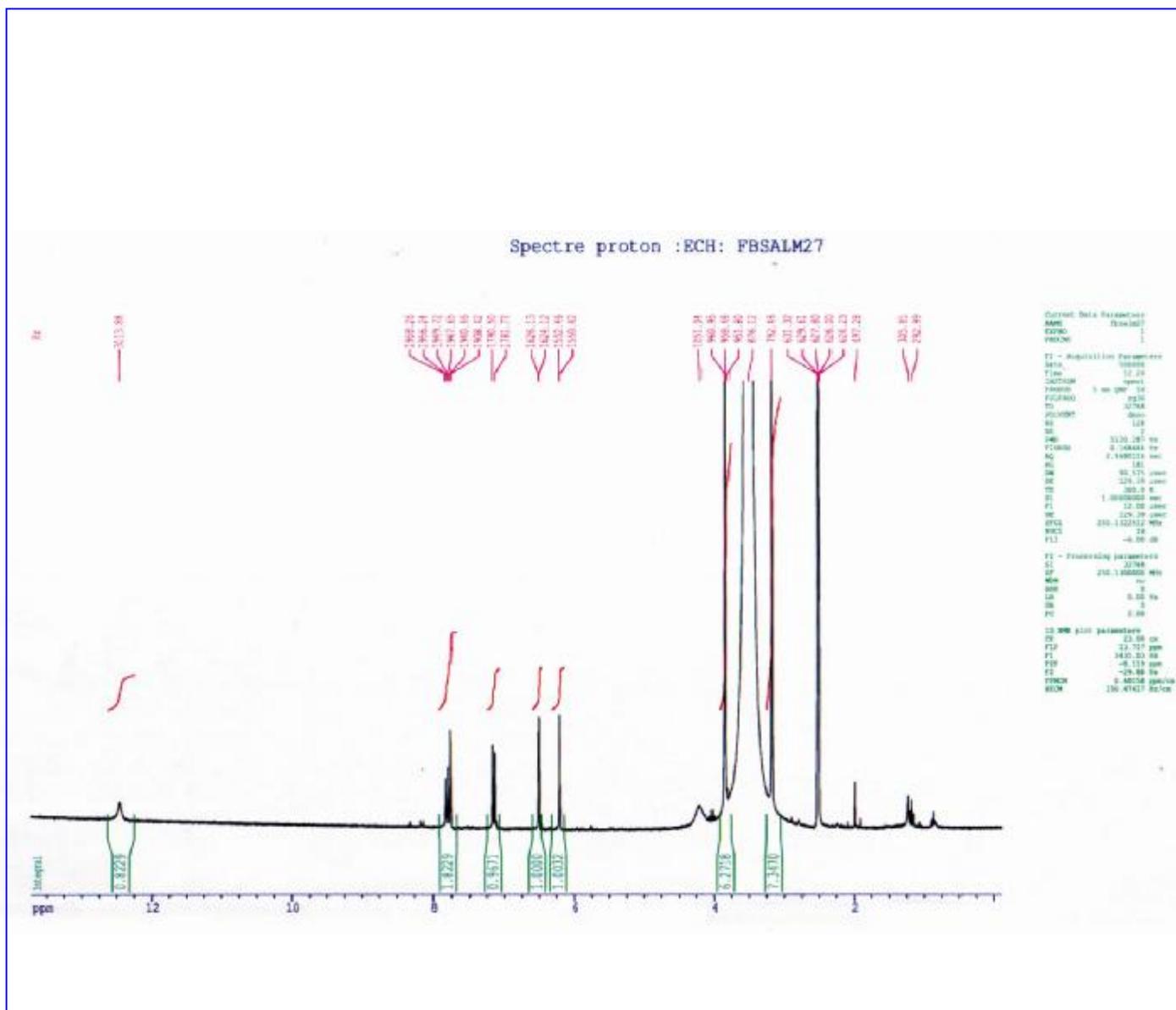
النتائج في طيف البروتون تكون كالآتي :

- . إشارة ثنائية (J= 8.5Hz) عند 7.15 ppm وهي مميزة للبروتون H5
- . إشارة ثنائية (J=2 Hz) عند 7.75 ppm وهي مميزة للبروتون H2
- . إشارة ثنائي- ثنائي (J=2 ، 8.5 Hz) عند 7.81 ppm وهي مميزة للبروتون H6
- . إشارة ثنائية (J=2 Hz) عند 6.25 ppm وهي مميزة للبروتون H6
- . إشارة ثنائية (J=2 Hz) عند 6.48 ppm وهي مميزة للبروتون H8
- . إشارة أحادية 3.81 ppm وهي مميزة للبروتونات مجموعتي ميثوكسيل .
- . إشارة أحادية 3.15 ppm وهي مميزة للبروتونات مجموعتي ميثوكسيل .
- . إشارة أحادية 12.40 ppm وهي مميزة لبروتون مجموعة هيدروكسيل .

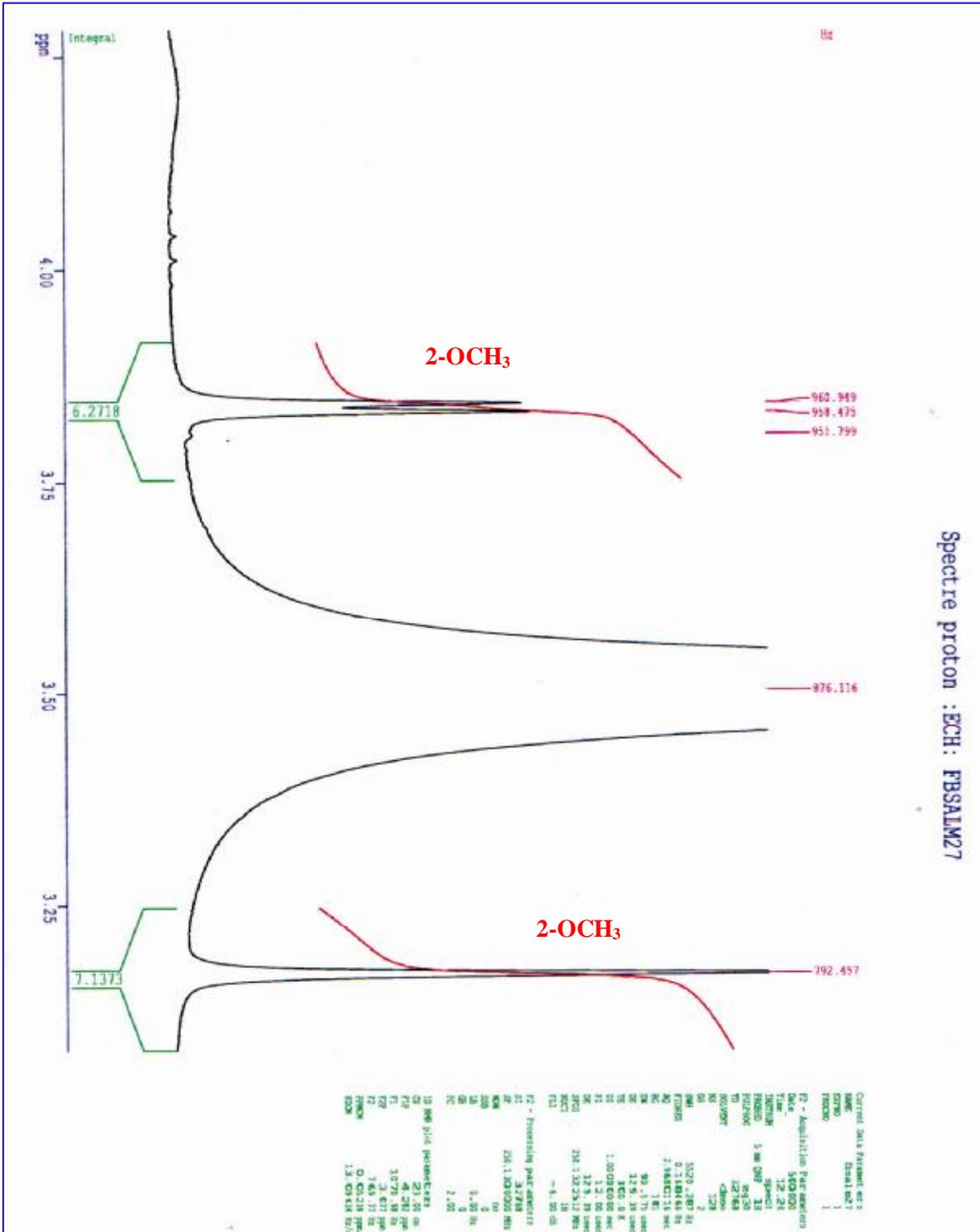
وعليه فإن صيغة المركب تكون :



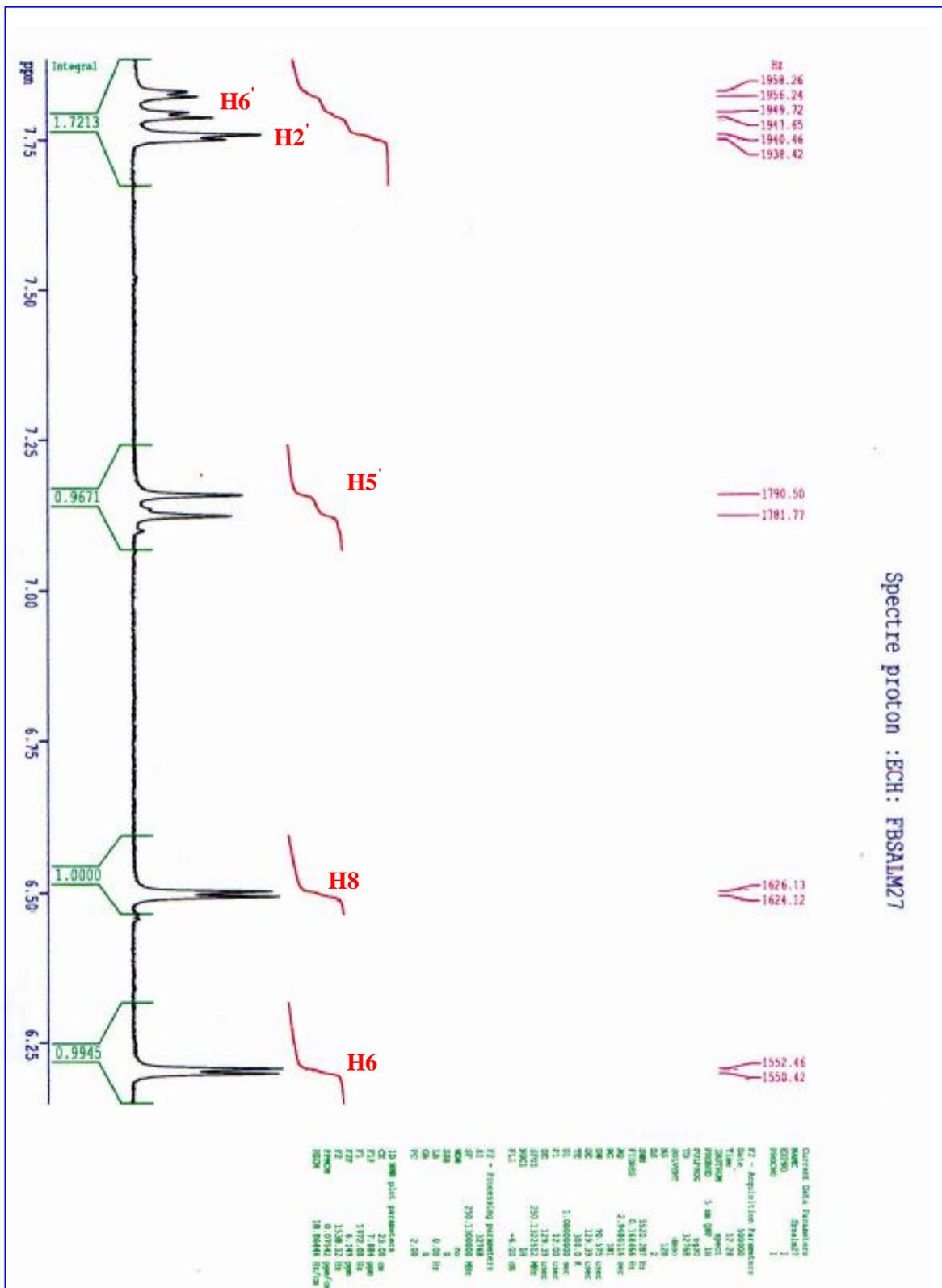
3',4',3,7 tétra methoxy-5 hydroxy flavone



طيف (2) : طيف البروتون للمركب P 27 المسجل DMSO-D6



تكبير للطيف (2) في المجال (2-4ppm)



تكبير للطيف (2) في المجال (6-8ppm)

الدراسة البنوية للمركب PAC

1-1 السلوك الكروماتوغرافي

الملاحظة	SII	SI	الجملة
	0.034	0.70	قيمة R_f
اجليكون		بنفسجي	اللون الاستشعاعي

الجمال ك.ط. ر في متعدد الاميد والمذيبات .

SI :(4 :3 :3)Toluene/MeCOEt/MeOH .

SII: (13 :3 :3 :1)H₂O/ MeCOEt/MeOH/(AC)₂CH₂.

2-1 مطيافية الأشعة فوق البنفسجي .

- الطيف المسجل في الميثانول :

الحزمة	I	II
طول الحزمة (nm)	344	268

- الطيف المسجل في NaOH :

الحزمة	I	II
طول الحزمة (nm)	360	275

- الطيف المسجل في AlCl₃ :

الحزمة	I	II
طول الحزمة (nm)	396-346	276

- الطيف المسجل في AlCl₃+HCl :

الحزمة	I	II
طول الحزمة (nm)	396-350	276

- الطيف المسجل في NaOAc:

الحزمة	I	II
طول الحزمة (nm)	346	269

3-1 مطيافية الرنين النووي المغناطيسي للبروتون

الإزاحة (δ.ppm)	التعددية (J.Hz)	التكامل	رقم الهيدروجين
7	d9	2H	H3' - H5'
8.25	d9	2H	H2' - H6'
6.25	d2	1H	H6
6.42	d2	1H	H8
3.88-3.15	s	9H	-OCH ₃

التعليق:

قيمة العصابة I مميزة للفلافون (344 نم) حيث يكون C_3 يكون مستبدل ب-OR- وهذه ما يؤكد اللون البنفسجي المميز للمركب تحت UV.

قيمة ثابت الانحياس تدل على أن المركب اجليكون.

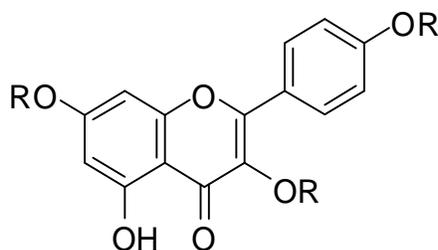
الإزاحة الباتوكرومية الناتجة من مقارنة طيف NaOH بطيف الميثانول (ب + 24 نم) يدل على عدم وجود -OH- حر في الموضع 4 أي أن الموضع مستبدل ب -OR-4.

من مقارنة نسبة الانزياح للعصابة II في طيف NaOAc بطيف الميثانول فان الإزاحة الضعيفة ب +1 نم يدل على وجود -OR- في الموضع 7 هذا ما يثبتته غياب العصابة الجديدة في المجال 320-335 في الطيف المأخوذ في NaOH.

غياب الإزاحة عند مقارنة طيف $AlCl_3+HCl$ مع $AlCl_3$ + 0 نم تدل على عدم وجود النظام ارتو ثنائي الهيدروكسيل على الحلقة B غياب (3',4' di OH).

عند مقارنة طيف $AlCl_3+HCl$ بطيف الميثانول إزاحة باتوكرومية للعصابة I ب+53 نم تدل على وجود -OH- حر في الموضع 5.

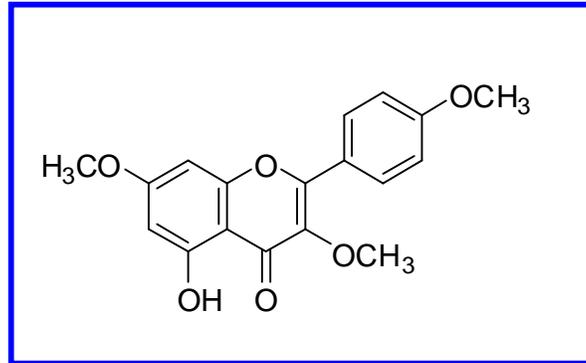
وبناء على هاته المعطيات يمكننا أن نقترح الصيغة التالية :



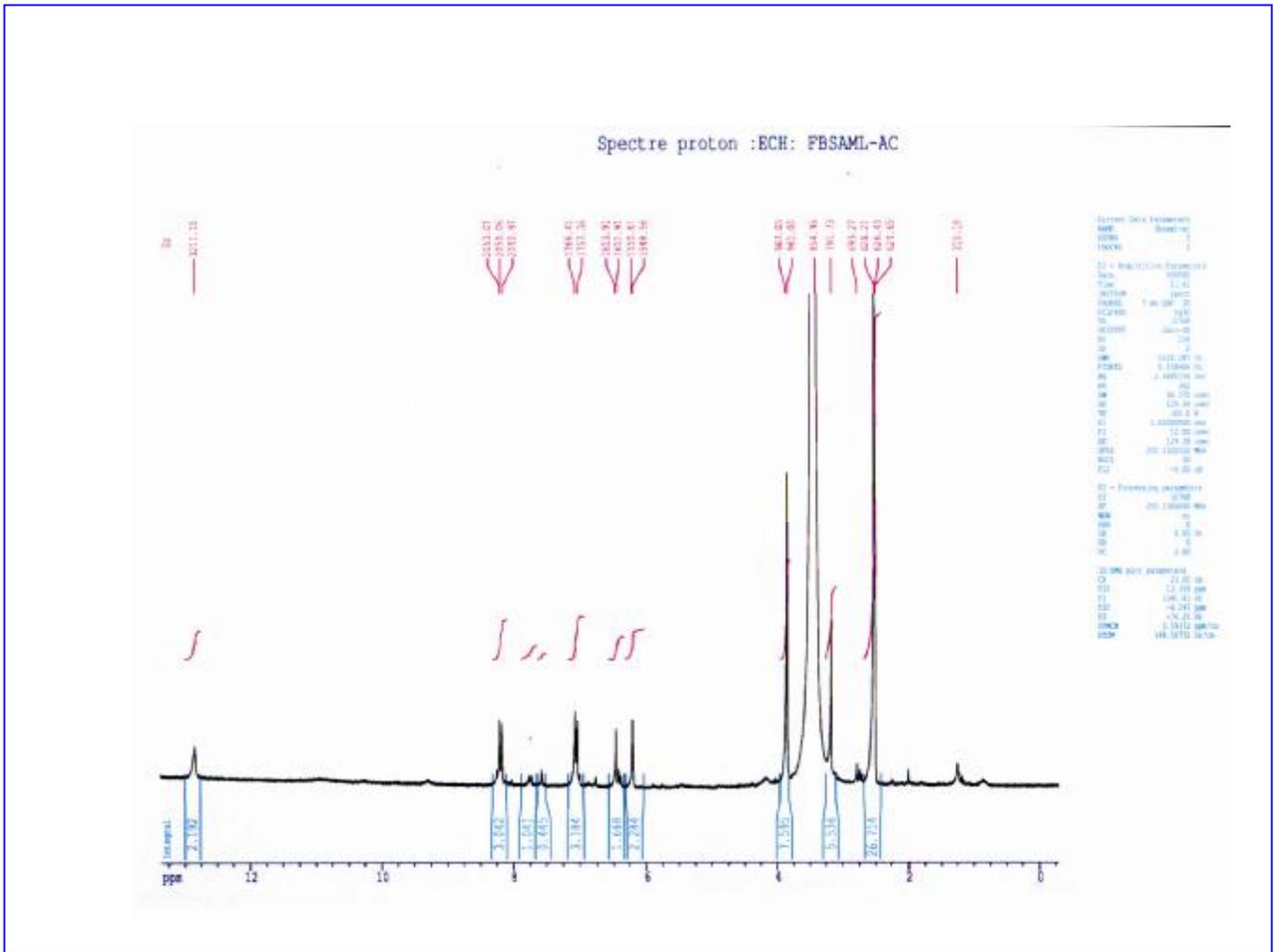
النتائج في طيف البروتون تكون كالآتي:

- . إشارة ثنائية (J=9 Hz) عند 8.25 ppm وهي مميزة للبروتونين H²' - H⁶' .
- . إشارة ثنائية (J=9 Hz) عند 7 ppm وهي مميزة للبروتونين H³' - H⁵' .
- . إشارة ثنائية (J=2 Hz) عند 6.42 ppm وهي مميزة للبروتون H⁸ .
- . إشارة ثنائية (J=2 Hz) عند 6.25 ppm وهي مميزة للبروتون H⁶ .
- . إشارة أحادية 12.40 ppm وهي مميزة لبروتون مجموعة هيدروكسيل .
- . إشارة أحادية 3.88 ppm وهي مميزة للبروتونات مجموعة الميثوكسيل .
- . إشارة أحادية 3.15 ppm وهي مميزة للبروتونات مجموعة الميثوكسيل.

وعليه فإن صيغة المركب تكون :

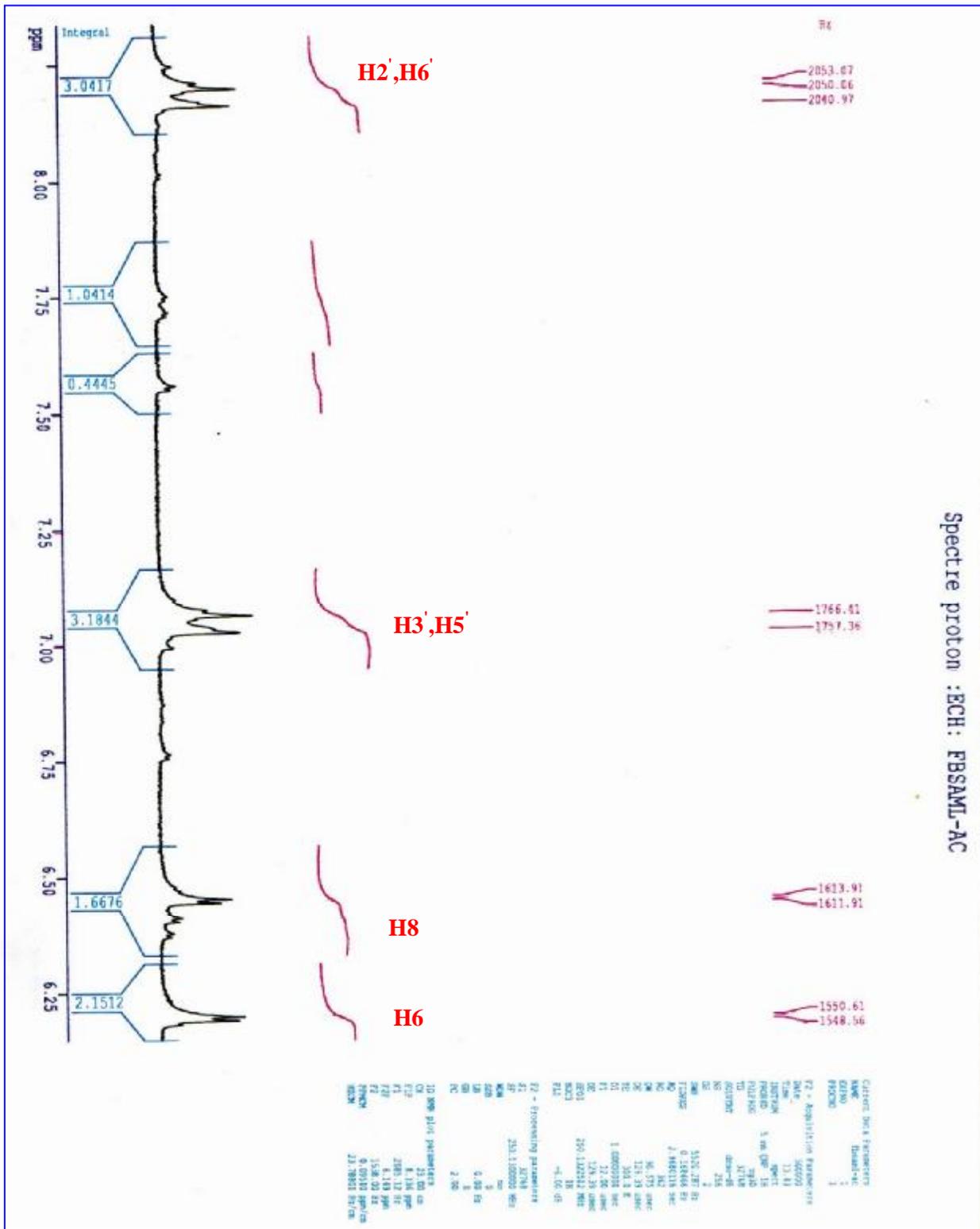


4',3,7 tri methoxy-5 hydroxy flavone



طيف (3) : طيف البروتون للمركب P AC المسجل DMSO-D6

Spectre proton : ECH : FBSAML-AC



تكبير للطيف (3) في المجال (6-9ppm)

الخاتمة :

إن بحثنا هذا تطرق إلى دراسة مركبات الايض الثانوي الفلافونيدي لنبته تنتشر في الشمال الافريقي وبالخصوص في الجزائر، وتنتمي إلى العائلة الاثلية (Tamaricaceae) وهي نبتة (*Tamarix gallica*). حيث كان الهدف من بحثنا هو تحديد البنى الكيميائية للمركبات الفلافونيدية ، من خلال استخدام طرق الاستخلاص و لطرق الكروماتوغرافية. وتم التعرف على مختلف البنى باستخدام الطرق التحليلية الفيزيائية (مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و مطيافية الرنين النووي المغناطيسي) أما الطرق الكيميائية فتتمثل في دراسة الخواص الكروماتوغرافية. وقد تمكنا من عزل ثلاث مركبات فلافونيدية اجليكونية :

3',4',3,7 tetra methoxy-5 hydroxy flavone

3,5,7 tri hydroxy- 4'methoxy flavonol

4',3,7 trimethoxy-5 hydroxy flavone

هذه المركبات الثلاثة تم فصلها لأول مرة عند النوع *Tamarix gallica* وبالنسبة للمركب 1 فقد تم عزله لأول مرة عند الجنس *Tamarix*

ملخص :

فصل وتحديد فلافونيدات نبتة *Tamarix gallica*

إن البحث الذي قمنا به يهتم بفصل ودراسة بنى المركبات الفلافونيدية المتواجدة في المستخلص الميثانولي لنبات (*Tamarix gallica*) الذي ينتمي إلى العائلة (*Tamaricaceae*). فبعد الاستخلاص مباشرة للطور استات تحصلنا على مركب فلافونيدي. وبعد عملية الفصل باستعمال العمود الكروماتوغرافي لمتعدد الاميد تمكنا من تحديد فلافونيين باستعمال التقنيات الفيزيوكيميائية للتحليل ، كتقنية الرنين النووي المغناطيسي و تقنية الأشعة فوق البنفسجية.

الفلافونيدات المتحصل عليها هي :

3',4',3,7 tetra methoxy-5 hydroxy flavone

3,5,7 tri hydroxy- 4' methoxy flavonol

4',3,7 trimethoxy-5 hydroxy flavone

الكلمات المفتاحية : *Tamarix gallica* , flavonoids ,*Tamaricaceae*

Résumé :

Séparation et détermination des flavonoïdes de *Tamarix gallica*

Notre travail, s'intéresse à la séparation et l'étude structurale des flavonoïdes contenus dans l'extrait méthanolique de la plante *Tamarix gallica* (Tamaricaceae). Après l'extraction de la phase acétate nous avons obtenu un flavonoïde, et après la séparation sur colonne chromatographique de polyamide nous avons déterminé la structure de deux autres flavonoïdes en utilisant les techniques physiques et chimiques d'analyse notamment la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire et la spectroscopie ultraviolette.

Les flavonoïdes obtenues sont :

3',4',3,7 tétra méthoxy-5 hydroxy flavone

3,5,7 tri hydroxy- 4' méthoxy flavonol

4',3,7 triméthoxy-5 hydroxy flavone

Mots clés: *Tamarix gallica* , flavonoïdes ,*Tamaricaceae*

Abstract :

Separation and determination of flavonoids from *Tamarix gallica*

Our work interested to the separation and structural identification of the flavonoids contained in the Methanolic extract of *Tamarix gallica*(*Tamaricaceae* After the separation of acetate phase we obtained a pure flavonoid , and after separation on poly amide column , we determined the structure of two flavonoids by physical and chemical technics in practical nuclear magnetic resonance spectroscopy and ultraviolet spectroscopy.

The flavonoids obtained are :

3',4',3,7 tetra methoxy-5 hydroxy flavone

3,5,7 tri hydroxy- 4'methoxy flavonol

4',3,7 trimethoxy-5 hydroxy flavone

Key words : Tamarix gallica , flavonoids ,Tamaricaceae

فصل وتحديد فلافونيدات نبتة *Tamarix gallica*

إن البحث الذي قمنا به يهتم بفصل ودراسة بنى المركبات الفلافونيدية المتواجدة في المستخلص الميثانولي لنبات (*Tamarix gallica*) الذي ينتمي إلى العائلة (*Tamaricaceae*). فبعد الاستخلاص مباشرة للطور استات تحصلنا على مركب فلافونيدي. وبعد عملية الفصل باستعمال العمود الكروماتوغرافي لمتعدد الاميد تمكنا من تحديد فلافونيين باستعمال التقنيات الفيزيوكيميائية للتحليل ، كتقنية الرنين النووي المغناطيسي و تقنية الأشعة فوق البنفسجية.

الفلافونيدات المتحصل عليها هي :

3',4',3,7 tetra methoxy-5 hydroxy flavone

3,5,7 tri hydroxy- 4'methoxy flavonol

4',3,7 trimethoxy-5 hydroxy flavone

الكلمات المفتاحية : *Tamarix gallica* , flavonoids ,*Tamaricaceae*