



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة الشاذلي بن جديد – الطارف
Université Chadli Bendjedid – El Tarf

كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie

قسم الكيمياء
Département de Chimie

Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Analytique

Thème

**Extraction et identification de la composition d'huile essentielle
d'une plante médicinale et étude de la réactivité de son principe
actif par DFT**

Présenté par :

ABIDI Maroua

Devant le Jury :

Président :	Boughrara Boudjema	MCB	Univ Chadli Bendjedid El Tarf
Rapporteur :	Otmane Rachedi Khadidja	MCB	Univ Chadli Bendjedid El Tarf
Examinatrice :	Belaid Soraya	MCA	Univ Chadli Bendjedid El Tarf

Année Universitaire 2022–2023

SOMMAIRE

Dédicace	I
Remerciement	II
Symboles et Abréviations	III
Liste des tableaux	IV
Liste des figures	V
Liste des photos	VI
Introduction générale	1

CHAPITRE I

Généralités sur les huiles essentielles

I-1. Historique	4
I-2. La phytothérapie	4
I-2.1. Avantages de la phytothérapie	4
I-2.2. Quelques types de phytothérapie	5
I-3. La plante sélectionné	6
I-3.1. Description botanique	6
I-3.2. Habitat	7
I-3.3. Culture et récolte	7
I-4. Les huiles essentielles	8
I-4.1. Hydro-distillation simple	9
I-4.2. Distillation à vapeur saturée	9
I-4.3. Hydro diffusion	10
I-5. Caractérisation de l'HE	10
I-5.1. Caractérisation physique	10
I-5.2. Caractérisation chimique	11
I-6. Localisation des huiles dans les plantes	12

I-7. Utilisation des huiles essentielles	12
I-7.1. En pharmacie.....	12
I-7.2. Dans l'industrie	12
I-7.2.1. Parfumerie et cosmétologie.....	12
I-7.2.2. Alimentation.....	12
I-8. Conservation des huiles essentielle.....	13
I-9. Composants principaux de la plante.....	13
I-10. Propriétés de la plante.....	14
I-11. Quelques molécules bioactives de la plante.....	15
I-12. Quelques méthodes d'extraction des HEs.....	15
I-12.1. Méthode d'extraction des huiles essentielles par distillation.....	15
I-12.1.1. Hydrodistillation.....	15
I-12.1.2. Distillation par vapeur d'eau	16
I-12.1.3. Distillation par vapeur d'eau directe	16
I-12.2. Extraction par solvant organique	16
I-12.2.1. Extraction par solvant volatil.....	16
I-12.2.2. Extraction par solvant fixe	16
I-13. Conclusion.....	16

CHAPITRE II

Généralités sur le citral et le citronellal

II-1. Définition d'un aldéhyde.....	17
II-2. Synthèse des aldéhydes	17
II-3. Citral	18
II-3.1. Source végétale.....	19
II-3.2. Propriétés physicochimiques.....	19
II-3.3. Stabilité	19

II-3.4. Activité biologique.....	19
II-3.5. Présence dans la nature	19
II-3.6. Utilisation.....	20
II-3.7. Synthèse du citral	20
II-3.8. Isomérie	21
II-4. Citronellal	21
II-4.1. Historique du citronellal.....	22
II-4.2. Isomérie.....	22
II-4.3. Sources.....	22
II-4.4. Utilisation.....	23
II-4.5. Toxicité.....	23
II-4.6. Propriétés.....	23
II-4.7. Présence du citronellal.....	24
II-4.8. Synthèse du citronellal.....	24
II-5. Conclusion.....	24

CHAPITRE III

Matériels et méthodes

III-1. Extraction.....	26
III-1.1. Principe	26
III-1.2. Mode opératoire	26
III-2. Décantation.....	27
III-3. Séchage de la phase organique	28
III-4. Evaporation.....	29
III-5. Détermination du rendement.....	29
III-6. Méthodes d'identification structurales.....	30
III-6.1. Chromatographie sur couche mince (CCM)	30
III-6.2. Analyse de la plaque CCM et identification.....	31
III-6.3. Rapport frontal.....	31

III-7. Spectrométrie infrarouge (IR)	31
III-8. Étude de DFT	32
III-8.1. Logiciels utilisés	32
III-8.1.1. ChemDraw Professional 16	32
III-8.1.2. Gaussian	32
III-8.1.3. Utilisation de Gaussian	33
III-8.2. Calcul de descripteurs	34
III-8.2.1. Plus haut orbitale moléculaire occupé et plus bas orbitale moléculaire inoccupé	34
III-8.2.2. La polarisabilité	34
III-9. Conclusion	34

CHAPITRE IV
Résultats et Discussion

IV-1. Le rendement	35
IV-2. Spectrométrie ultraviolet (UV-Visible)	36
IV-3. Analyse chromatographique sur couche mince	37
IV-3.1. Analyse de la plaque CCM	37
IV-3.2. Résultats de R _f	37
IV-4. Analyses spectroscopiques	38
IV-5. Etude DFT	39
IV-5.1. Optimisation de la géométrie	39
IV-5.2. Analyse des orbitales moléculaires frontières	40
IV-5.3. Potentiel électrostatique moléculaire (MESP)	41
IV-6. Conclusion	41
Conclusion générale	42



DEDICACE

Tous les mots ne peuvent pas exprimer la gratitude, l'amour, le respect, gratitude, c'est tout simplement : Je dédie ce mémoire de Master à :

À ceux qui sont chers à mon cœur, mes parents...

À Mon cher Père YUCEF : Ce travail et le fruit des sacrifices que vous avez consentis pour mon éducation et ma formation pendant ces années.

À ma chère mère WASILA la source de ma force et ma confiance en moi sont celles qui m'ont encouragé à franchir chaque étape de ma vie d'études

Un merci spécial à ma chère sœur : TASNIM cela n'a jamais cessé d'être pour moi un modèle de persévérance de courage et de générosité. T'adore tu es l'espoir de ma vie

À mes frères : ISSAM, Med. NIDHAL

À mes chers amis Maryam, Feriel, Amel,

Fadhila, Dikra ...

À tous mes professeurs de puis mes premières années d'école À tous ceux qui me sont chers et que j'ai oublié de mentionner.

Pour vous tous

Merci.



REMERCIEMENTS



Je remercie avant tout « ALLAH » le tout puissant de m'avoir donné la force, la patience et le courage qui m'a permis de mener à terme ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mes vifs remerciements :

À mon encadreur Dr. Otmane Rachedi Khadidja , pour la bienveillance et la sympathie avec laquelle elle m'a accueilli, Je la remercie pour ses qualités professionnelles incontestables ainsi que son soutien. J'ai pu apprécier l'étendue de ces connaissances, sa disponibilité et ses hautes qualités humaines.

Je tiens également à remercier le Professeur Malika BERREDJEM directrice de laboratoire de chimie organique appliquée (LCOA), pour m'avoir accueillie dans son laboratoire.

Mes vifs remerciements À Dr. Aicha Rizzi, Dr. Bouasla Radia et Dr. Acidi Anissa pour leurs précieux soutient et leurs orientations.

Aux membres du jury, la présidente Dr. Belaid Soraya et Dr. Boughrara Boudjema pour avoir accepté de consacrer une partie de leurs précieux temps afin d'examiner et évaluer ce modeste travail.

À ma famille, tout simplement de m'avoir donné jour après jour autant d'amour, de soutien et d'encouragement tout le long de mes années d'études. À toutes les personnes qui m'ont reçu avec une grande disponibilité À toute l'équipe pédagogique qui a participé à ma formation depuis l'école primaire à ce jour.

À tous mes enseignants de département de chimie El -Tarf qu'ont initié aux valeurs authentiques.

Enfin, tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce mémoire sont vivement remerciés. Signe d'un profond respect et amour !



AFNOR : Association française de normalisation

APG: Angiosperm Phylogeny group

C°: degré Celsius

CCM : Chromatographie sur couche mince

CPG : Chromatographie en phase gazeuse

ECHA : Agence européenne des produits chimiques (European Chemicals Agency)

EFSA : Autorité européenne de sécurité des aliments (European Food Safety Authority)

eV : électrons volts

GABA : Acide- γ -aminobutyrique (γ -Aminobutyric acid)

GABA-T : - γ -aminobutyrique transaminase (γ -Aminobutyric acid transaminase)

HE : Huile essentielle

HOMO : Le plus haut orbitale moléculaire occupée (Highest occupied molecular orbital)

IA : Indices d'acide

IE : Indices d'ester

IS : Indices de saponification

LCOA : Laboratoire de chimie organique appliquée

LUMO : Le plus bas orbitale moléculaire inoccupée (Lowest unoccupied molecular orbital)

Mg : Milligramme.

MT : Médecine traditionnelle

MESP : Potentiel électrostatique moléculaire (Mapping molecular electrostatic potential)

RHE : Rendement en huile essentielle

T° : Température

Tot : Totale

Liste des tableaux

N°	Titre	Page
Tableau I.1	Médicaments à base de plantes contenant la plante	8
Tableau I.2	Composition d'huile essentielle de la plante sélectionnée	13
Tableau II.1	Propriétés physicochimiques du citral	19
Tableau II.2	Pourcentage de citral dans l'HE de quelques produits naturels	20
Tableau II.3	Propriétés physicochimiques du citronellal	22
Tableau III.1	Matériels et produits utilisés	26
Tableau IV.1	Propriétés organoleptiques de l'HE obtenue	37
Tableau IV.2	Rapport frontale des composés majeurs.	38
Tableau IV.3	Paramètres calculés des molécules étudiées obtenus par la méthode B3LYP / 6-31G (d, p).	39

Liste des figures

N°	Titre	Page
Figure I.1	Huiles essentielles de la camomille	3
Figure I.2	Plante médicinale	4
Figure I.3	La plante sélectionnée	7
Figure I.4	Illustration d'une hydro-distillation simple	9
Figure I.5	Distillation à vapeur saturée	9
Figure I.6	L'hydro diffusion	10
Figure II.1	Structure de la fonction aldéhyde	17
Figure II.2	Structure chimique de citral	18
Figure II.3	Structure de deux isomères de citral	18
Figure II.4	La plante de gingembre	20
Figure II.5	La plante de basilic	20
Figure II.6	Structure chimique du citronellal	21
Figure II.7	Structure chimique du (R)-Citronellal	22
Figure II.8	Structure chimique du (S)-Citronellal	22
Figure III.1	Localisation de l'université Badji Mokhtar Annaba	25
Figure III.2	Différentes étapes de décantation	27
Figure III.3	Montage de la chromatographie CCM	30
Figure III.4	Plaque CCM	31
Figure IV.1	Teneur en HE de la partie aérienne de la plante étudiée	35
Figure IV.2	Spectre ultraviolet-visible d'huile essentiel de la plante étudiée	36
Figure IV.3	Spectre IR de l'huile essentielle de notre plante.	38
Figure IV.4	Structure des composés étudiés	39
Figure IV.5	Structures optimisées ainsi que les orbitales HOMO, LUMO et leur gap d'énergie (ΔE_{gap}) des molécules étudiées obtenues par la méthode B3LYP /6-31G (d,p).	40
Figure IV.6	Potentiel électrostatique moléculaire des densités totales des molécules étudiées	41

Liste des photos

N°	Titre	Page
Photo III.1	La plante étudiée	25
Photo III.2	Dispositif d'Extraction par hydrodistillation.	27
Photo III.3	Photo réelle de décantation	28
Photo III.4	Séchage de la phase organique	28
Photo III.5	Filtration simple de la phase organique	28
Photo III.6	Montage d'évaporation.	29
Photo III.7	Schéma de Spectrométrie infrarouge (IR)	32
Photo III.8	Représentation de Gaussview05 (a) et la structure 3D de citronellal (b).	33
Photo III.9	Représentation des étapes de calcul du logiciel Gaussian09	34
Photo IV.1	Huile essentielle de la plante étudiée	36
Photo IV.2	Plaque CCM des constituants de l'extrait HE	37

Introduction générale

Depuis l'antiquité, l'être humain a utilisé diverses plantes trouvées dans son environnement, afin de traiter et soigner toutes sortes de maladies, ces plantes représentent un réservoir immense de composés potentiels attribués aux métabolites secondaires, qui ont l'avantage d'être d'une grande diversité de structure chimique et ils possèdent un très large éventail d'activités biologiques. Cependant l'évaluation de ces activités demeure une tâche très intéressante qui peut faire l'intérêt de nombreuses études. Actuellement, les plantes aromatiques possèdent une réussite considérable grâce à la découverte progressive des applications de leurs huiles essentielles dans les soins, la santé ainsi que leurs utilisations dans d'autres domaines d'intérêt économique.

Ces huiles sont caractérisées par leur faible présence sur les marchés mondiaux, ce qui explique leur coût élevé. Il existe un grand nombre d'huiles essentielles connues dans le monde et des milliers d'entre elles ont été caractérisées. Cependant, la minorité parmi ce nombre, seulement présente un intérêt commercial. Cela s'explique par la composition chimique des huiles, les différentes utilisations possibles et leur coût de production quel que soit le domaine d'utilisation (agroalimentaire, parfumerie, cosmétique et/ou industrie pharmaceutique).

Vus les propriétés pharmacologique des huiles essentiels, telles que ses propriétés anti-inflammatoires, antiseptiques, antivirales, antifongiques, bactéricides, antitoxiques, insecticides, tonifiantes, stimulantes, et calmantes. Ces huiles font l'objet de plusieurs études phytochimiques et pharmacologiques. La connaissance de ces propriétés est nécessaire pour contrôler la qualité et déceler une éventuelle spécificité en vue de leur valorisation. Donc une connaissance détaillée de leurs caractéristiques et leurs propriétés pharmacologiques mènera à une utilisation appropriée.

Au cours de ce travail, notre étude est menée sur une plante méconnue en Algérie en partie par négligence scientifique. Le but de notre recherche est de découvrir les caractéristiques qui la distinguent des autres plantes. A la lumière de cela, ce travail consiste à extraire l'huile essentielle de cette plante, puis évaluer ses propriétés. Cette plante est caractérisée par le faible rendement de son huile essentielle, cette dernière contenant plusieurs composés aromatiques dont le plus célèbre deux aldéhydes qui sont le citral et le citronnellal, ces deux composés sont présents en grand pourcentage dans cette huile et jouent un rôle important, dont, ils

sont responsables de l'odeur citronnée et l'activité biologique de cette huile. De ce point de vue, on peut poser plusieurs questions :

- Quelles est la composition de l'huile essentielle extraite ?
- Quelles sont les propriétés de ces deux composés actifs ?
- Quelles sont les méthodes utilisées pour extraire cette huile ?

Pour répondre à tous ces questions, notre manuscrit a été subdivisé en quatre chapitres, commençant d'abord par une introduction générale, le premier chapitre est consacré aux généralités sur les huiles essentielles, tandis que le deuxième représente les caractéristiques des deux aldéhydes citral et citronellal. Avant d'arriver à la partie résultats et discussion, la partie matériels et méthodes a été entamée et en fin, nous terminons notre travail par une conclusion générale qui résume l'essentiel de nos résultats.

Chapitre I

Généralités sur les huiles essentielles



L'huile essentielle (HE) est un liquide obtenu par distillation d'une plante ou extraction chimique par solvants. Il ne s'agit pas toujours d'un liquide gras ou huileux malgré son appellation. Il est très utilisé dans les médecines douces ou alternatives (aromathérapie). Cette huile regorge de vertus et ses bienfaits sur la santé ne sont plus à démontrer. On estime qu'environ 10% des plantes peuvent produire des huiles essentielles. L'aromathérapie est la médecine complémentaire qui utilise des huiles essentielles, elle appartient à la phytothérapie. Ces huiles (HE) peuvent être utilisées en médecine complémentaire pour des fonctions curatives ou préventives [1]. On les utilise depuis des milliers d'années, par exemple les égyptiens les utilisent pour embaumer leurs morts. C'est toutefois seulement à partir du 20^{ème} siècle que les huiles essentielles ont été étudiées, notamment au niveau chimique et biologique. Il faut savoir que chaque HE présente un nombre important de molécules (plus de 200). Des techniques avancées de chimie telles que la chromatographie sont donc nécessaires pour identifier et classer chaque huile essentielle.



Figure I.1 : Huiles essentielle de la camomille [1]

Les plantes médicinales sont utilisées pour leurs propriétés particulières bénéfiques pour la santé humaine. En effet, elles sont utilisées de différentes manières, décoction, macération et infusion. Une ou plusieurs de leurs parties peuvent être utilisées (racine ; feuille, fleur) [2]. Ce sont des plantes utilisées en médecine traditionnelle (MT) dont au moins une partie possède des propriétés médicamenteuses. Leur action provient de leurs composés chimiques (métabolites primaires ou secondaires) ou de la synergie entre les différents composés présents [3].



Figure I.2 : plante médicinale

I-1. Historique

L'histoire de la médecine traditionnelle remonte aux plus anciennes civilisations. En effet, dès son origine, l'homme a cherché à calmer ses maux et à réduire ses souffrances. Pour cela, il a utilisé les produits immédiatement à sa portée. Le règne végétal lui fournissant en grande partie son alimentation fut son premier champ d'expériences. Peu à peu, il a appris à discerner les propriétés des plantes, leurs vertus, leur toxicité. Toutes les civilisations antiques : mésopotamienne, égyptienne, chinoise, indienne, précolombienne avaient une panoplie de remèdes végétaux. Ainsi, se constitua au fil du temps une pharmacopée traditionnelle. L'usage pratique fut la seule voie de connaissances acquises au cours des siècles, sans réelle approche théorique ni compréhension du mode d'action des plantes, constituant les données empiriques de la tradition [4].

I-2. La phytothérapie

La phytothérapie est un mot d'origine grecque « phyto » qui veut dire plante et « therapeuein » qui veut dire soigner. Autrement dit, au sens étymologique, c'est la thérapeutique par les plantes. Elle peut donc être définie comme étant une discipline allopathique destinée à prévenir ou à traiter certains troubles fonctionnels et/ou certains états pathologiques au moyen soit de plantes, soit de parties de plantes ou de préparations à base de plantes, qu'elles soient consommées ou utilisées en voie externe [5].

I-2.1. Avantages de la phytothérapie

Les extraits de plantes et les principes actifs naturels peuvent pallier aux troubles digestifs et aux problèmes de rhumatisme, ils peuvent aussi solutionner les allergies ou tout autre problème de peau. La phytothérapie peut être associée à la médecine traditionnelle ou être utilisée seule.

I-2.2. Quelques types de phytothérapie

✓ La gemmothérapie

Communément appelé médecine des bourgeons. C'est un terme latin gemme, qui signifie à la fois bourgeon et pierre précieuse. Elle utilise exclusivement les tissus embryonnaires frais des plantes, arbres et arbustes, c'est-à-dire les bourgeons, les jeunes pousses et les radicules. Ces embryons, macérés dans un mélange d'eau, d'alcool et de glycérine, servent à fabriquer des solutions dans lesquelles se concentrent les principes actifs des végétaux. On les nomme macérât. Leurs vertus thérapeutiques alléguées varient, évidemment, selon la plante dont ils proviennent tel que le cassis pour l'énergie, le sapin contre la toux et l'aubépine pour le cœur...

Il est noté que, les bourgeons posséderaient certaines propriétés thérapeutiques supérieures à celles des diverses parties de la plante mature. Le bourgeon, étant un embryon, porterait en lui le potentiel de développement de la plante, un peu comme s'il était à la fois les racines, les tiges, les feuilles, les fleurs et les fruits. Il contient également de fortes concentrations d'éléments actifs comme des hormones, des oligo-éléments, de vitamines, des minéraux, etc [6].

✓ L'homéopathie

Le terme homéopathie provient du grec hamois qui signifie semblable et de pathos, qui veut dire maladie. Elle a été mise au point par le médecin allemand Samuel Hahnemann il y a environ deux cents ans [6]. Son principe de base est la règle de similitude « les semblables sont guéris par les semblables » [6]. C'est-à-dire soigner en donnant au patient une quantité infime de substances diluées (d'origine végétale, animale ou minérale) afin de provoquer des symptômes semblables à ceux de la maladie qu'on désire combattre [7]. L'action de l'homéopathie a souvent été considérée comme une stimulation des défenses immunitaires qui conduit à des processus de guérison naturelle [6].

✓ L'aromathérapie

L'aromathérapie est la science d'utiliser des huiles essentielles qui mettent les arômes et les bienfaits des plantes au service de la santé et de la beauté. Ce mot issu du latin « Aroma : odeur » et du grec « thérapie : soin » fut inventé en 1928 par le chimiste français René-Maurice Gatte fossé [8]. Une définition plus complète de l'aromathérapie scientifique médicale comme étant l'utilisation des huiles essentielles hémotypes, c'est à dire de composition biochimique bien connue, par voie cutanée, orale, vaginale, rectale, nasale, auriculaire et olfactive afin d'assurer un complément de soin ou un soin préventif ou curatif d'un large panel d'affections chez l'homme, l'animal et la plante, tant au niveau de la

destruction des foyers infectieux pathogènes que de la gestion des troubles symptomatiques, organiques ou fonctionnels de ladite affection [9].

I-3. La plante sélectionnée

Selon la classification phylogénétique APG (Angiosperm Phylogeny Group), notre plante appartient à la famille des lamiacées, rattachée à l'ordre Lamiales, de règne végétal, d'embranchement spermaphytes et sous-embranchement angiospermes. La classe de notre plante est l'eu dicotylédones, divisée dans la sous classe astéridées [12,13].

Il existe trois sous-espèces : officinalis, inodore et altissime, mais c'est la sous-espèce officinalis qui est utilisée en thérapeutique. Elle possède plusieurs appellations vernaculaires en français telles que citronnelle, thé de France, piment des abeilles et pincirade [12]. En anglais, elle porte le nom de Lemon balme, sweet Lemon ou cure-all, tandis qu'en allemand, c'est Zitronenkraut [11]. Ces dénominations font référence au parfum citronné qui se dégage des feuilles lorsqu'elles sont froissées.

I-3.1. Description botanique

Notre plante (figure I.3.a) est une plante herbacée vivace à la tige carrée (figure I.3.g), dressée et ramifiée, poussant en touffe, mesurant le plus souvent entre 30 et 80 cm de hauteur [11]. Ses feuilles (figure I.3.f), pétiolées, sont réparties de façon opposée et décussée sur la tige [12]. Ses bords sont fortement crénelés. Elles sont de forme ovale et cordiforme, aux nervures réticulées très saillantes sur la face inférieure, donnant cet aspect gaufré à la face supérieure. La surface est recouverte de fins poils courts [11]. Ses fleurs sont regroupées par douzaine ou demi-douzaine, en verticille (figure I.3.c), à la base des feuilles, de couleur blanche à rosée, elles sont formées d'une corolle tubulaire (figure I.3.b) constituée de deux lèvres inégales. La lèvre supérieure est dressée et celle inférieure est divisée en trois lobes [11]. Quatre étamines didynames (figure I.3.d) s'insèrent sur le tube formé par la corolle, elles sont courbées et tendent ainsi les unes vers les autres. Le pistil, quant à lui, est constitué de quatre loges et possède un long style terminé par un stigmate. Le calice (figure I.3.e) est bilabié et pubescent [12]. Le fruit de cette plante est un tétrakène contenant de petites graines brunes, foncées et luisantes. Cette plante officinale peut parfois, notamment si elle est cueillie à l'état sauvage, être confondue avec d'autres plantes [12], qui sont la cataire citronnée (*Nepeta cataria* var. *citriodora*), la plante sélectionnée des bois (*Melittis*), la plante sélectionnée à grandes fleurs (*M. grandiflora* Sm.) et la plante sélectionnée de Moldavie (*Dracocephalum moldavicum*).

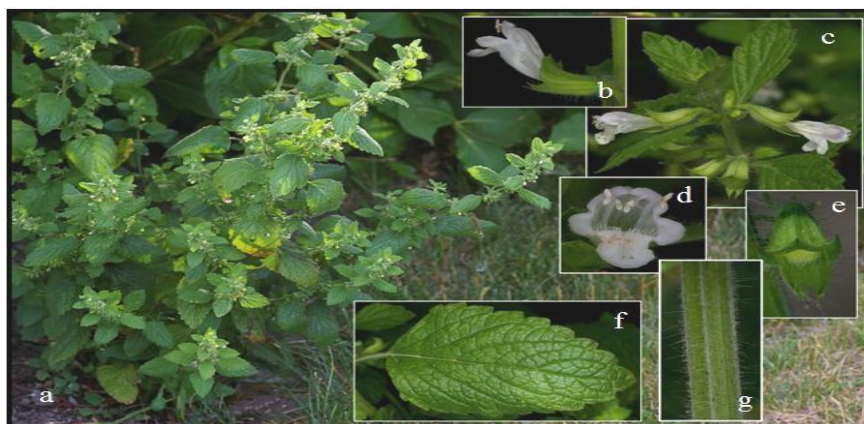


Figure I.3 : La plante sélectionnée [12]

a : plante entière ; b : fleur zygomorphe ; c : fleurs disposées en verticilles à la base des feuilles ; d : quatre étamines ; e : calice bilabié et pubescent ; f : feuille ; g : tige carrée.

I-3.2. Habitat

Notre plante est présente à l'état sauvage dans le sud de l'Europe et de l'Amérique du Nord, et en Asie Mineure dans des endroits légèrement ombragés tels que le bord d'une haie, un bois ou un lieu non cultivé et frais [11, 12]. Elle est cultivée en Europe centrale et occidentale, ainsi qu'aux Etats-Unis [13]. Concernant son habitat en Algérie, on la trouve sur tout le territoire national, notamment dans chacune des provinces d'Oran, où elle est connue sous le nom de marukot, ainsi que Djelfa, M'sila, bordj Bou Arreridj et Constantine.

I-3.3. Culture et récolte

La première récolte normale ne se fait qu'après la deuxième année de culture [12]. En effet, la première année, le producteur ne peut espérer que 25 % d'un rendement normal. Les feuilles et les tiges sont ramassées avant la floraison c'est-à-dire fin juin au début juillet. Une deuxième récolte peut avoir lieu à la fin août jusqu'au début septembre. A l'origine, le ramassage se faisait à la faucille, mais désormais il existe des récolteuses mécaniques, utilisées surtout lorsque la surface du champ est importante. Le séchage de la plante doit être effectué sitôt la cueillette terminée.

Récemment, la culture de cette plante représentait 55,24 ha en France, soit 1,6 % des terres cultivées pour les plantes aromatiques et médicinales [14]. L'exploitation des terres pour cette plante était constante, c'est-à-dire 50 ha dont 40 en agriculture biologique. Près de 50 % de la production de la plante est transformée en huile essentielle.

Tableau I.1 : Médicaments à base de plantes contenant la plante étudiée [15]

Médicaments à base de plantes	Forme de la plante sélectionnée	Nom commercial	Indications
Notre plante seule	Poudre de plante	Arkogélules officinal®	1, 2 et 3
Notre plante seule associée à d'autres plantes	Poudre de plante	Médiflor n°14 calmante® Troubles du sommeil	3
		Santane N9®	3
	Extrait sec	Vagostabyl®	3 et 4
	Extrait fluide	Biocarde®	3 et 4

1: Traitement symptomatique de troubles digestifs tels que : ballonnement épigastrique, lenteur à la digestion, éructations, flatulences.

2: Traitement adjuvant de la composante douloureuse des troubles fonctionnels digestifs.

3: Traitement symptomatique des états neurotoniques des adultes et des enfants, notamment en cas de troubles mineurs du sommeil.

4: Troubles de l'éréthisme cardiaque de l'adulte (cœur sain)

I-4. Les huiles essentielles

Les huiles essentielles extraites des plantes par distillation comptent parmi les plus importants principes actifs des plantes. Ce sont des substances huileuses, volatiles, d'odeur et de saveur généralement fortes, extraites à partir des différentes parties de certaines plantes aromatiques, par les méthodes de distillation, par enfleurage, par expression, par solvant ou par d'autres méthodes [13]. Pour les huiles essentielles (ou essences, ou huiles volatiles) sont des produits de compositions généralement assez complexes renfermant des principes volatils contenus dans les végétaux et plus ou moins modifiés au cours de la préparation [14]. L'association française de la normalisation (AFNOR) définit l'huile essentielle comme un produit obtenu à partir d'une matière première végétale, soit par entraînement à la vapeur, soit par des procédés mécaniques à partir de l'épicarpe des Citrus, et qui sont séparés de la phase aqueuse par procédés physiques [16]. Plusieurs méthodes sont connues pour extraire les essences aromatiques des végétaux. Les principales méthodes d'extraction sont basées sur l'entraînement à la vapeur d'eau, l'expression, la solubilité et la volatilité. Chacune d'elles donne une image différente de la composition de l'huile essentielle du produit. Le choix de la méthode la mieux adaptée se fait en fonction de la nature de la matière végétale à traiter, des caractéristiques physico-chimiques de l'essence à extraire et de l'usage de l'extrait.

I-4.1. Hydro-distillation simple

La méthode par hydro-distillation est traditionnellement la plus couramment utilisée (environ 80% des cas) car elle est la plus économique [17], elle consiste à immerger directement la matière végétale à traiter éventuellement broyée dans un alambic rempli d'eau

qui est ensuite porté à ébullition. Les vapeurs hétérogènes sont condensées sur une surface froide et l'huile essentielle se sépare par différence de densité [18].

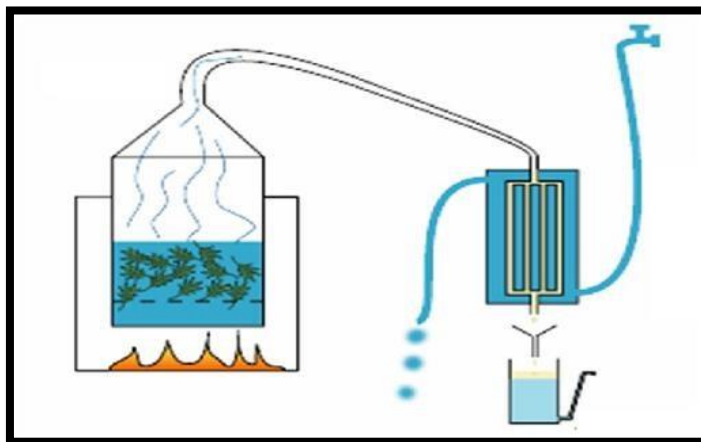


Figure I.4 : Illustration d'une hydro-distillation simple [19].

I-4.2. Distillation à vapeur saturée

L'entraînement de la vapeur d'eau pure est le procédé qui donne les meilleures garanties de qualité [20]. Dans ce procédé, le végétal n'est pas en contact avec l'eau, la vapeur d'eau est injectée au travers de la masse végétale disposée sur des plaques perforées [18]. Elle fait éclater les cellules à essence. Les molécules aromatiques sont captées par la vapeur qui se charge de molécules volatiles. A la sortie de la cuve, la vapeur s'est combinée aux HE. La condensation et le refroidissement s'effectuent dans un serpentin. A la sortie du serpentin, un essencier recueille la vapeur refroidie et revenue à l'état d'eau et l'HE. La différence de densité entre les deux liquides facilite la séparation de cette dernière qui, à quelque exception près, est plus légère que l'eau [20]. L'absence de contact direct entre l'eau et la matière végétale, puis entre l'eau et les molécules aromatiques évite certains phénomènes d'hydrolyse ou de dégradation pouvant nuire la qualité de l'huile [21].

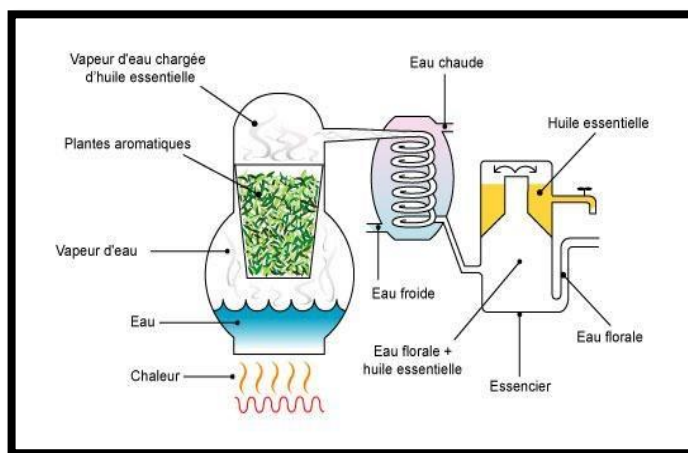


Figure I.5 : Distillation à vapeur saturée [19].

I-4.3. Hydro diffusion

L'hydro diffusion consiste à pulser la vapeur d'eau à très faible pression à travers la masse végétale, du haut vers le bas [18]. La condensation du mélange de vapeur contenant l'huile se produit sous la grille retenant de la matière végétale. L'avantage de cette méthode est d'être plus rapide donc moins dommageable pour les composés volatils. De plus, dans l'hydro diffusion la faible durée de la distillation conduit à la réduction de la consommation de vapeur, ce qui la rendre économique d'énergie [21].

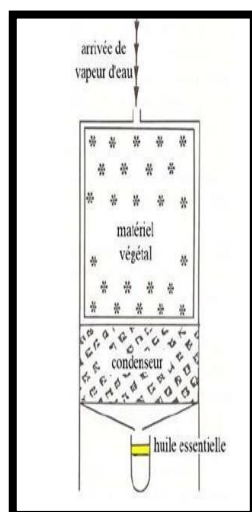


Figure I.6 : l'hydro diffusion [21].

L'extraction de l'huile essentielle de la plante à étudier a été faite par entraînement à la vapeur d'eau. Il s'agit d'une distillation continue en circuit fermé pendant un temps suffisant pour entraîner la totalité de l'huile essentielle contenue dans la plante. Les vapeurs en traversant la plante font éclater les cellules et entraînent avec elles l'huile. L'huile essentielle est recueillie à partir d'un traitement du distillat par l'éther diéthylique puis une simple décantation.

I-5. Caractérisation de l'HE

I-5.1. Caractérisation physique

✓ Pouvoir rotatoire

C'est une propriété des molécules chirales, celles-ci ont la propriété de dévier le vecteur d'un faisceau lumineux les traversant [17], ce pouvoir est mesuré à l'aide d'un polarimètre. Les huiles essentielles sont les plus souvent optiquement actives.

✓ **Densité relative**

Elle représente le rapport de la masse d'un volume de liquide. Elle est sans unité et varie en fonction de la température. La densité relative est mesurée par deux appareils, qui sont le densimètre et le pycnomètre.

✓ **Indice de réfraction**

C'est une grandeur sans dimension, caractéristique d'un milieu, décrivant le comportement de la lumière dans celui-ci. Il est mesuré couramment par le réfractomètre d'Abbe [17]. La détermination de l'indice de réfraction pour une huile essentielle permet seulement de vérifier si elle est conforme aux normes établies [17]. Les HE ont souvent un indice de réfraction élevé (1,45-1,56) [22].

I-5.2. Caractérisation chimique

✓ **Indice d'acide (IA)**

Est le nombre de milligramme (mg) de potasse nécessaire pour neutraliser les acides libres contenus dans 1 gramme (g) d'HE [17].

✓ **Indice de saponification (Is)**

Est le nombre de milligramme (mg) d'hydroxyde de KOH nécessaire pour neutraliser les acides libres et saponifier les acides estérifiés contenus dans un gramme d'HE.

✓ **Indice d'ester (IE)**

Est le nombre de milligramme de potasse nécessaire pour saponifier les esters présents dans 1 gramme d'HE [17].

✓ **Indice de peroxyde**

Les peroxydes sont les premiers produits d'une réaction d'auto oxydation. L'indice de peroxyde sert à caractériser une huile végétale, une graisse animale ou une résine, au même titre que l'indice de saponification, de l'indice d'iode (d'insaturation) et de l'indice d'acide (acides gras libres). Cet indice s'intéresse au nombre d'oxygène actif dans les chaînes organiques d'un corps gras (lipides, acides gras libres, mono-, di- et triglycérides) ou d'une résine. Plus l'indice est élevé, plus la matière grasse est oxydée.

✓ **Indice d'iode**

Il correspond à la masse d'halogène exprimée en grammes

✓ **Solubilité des huiles essentielles**

- Solubilité dans l'eau

Ne sont naturellement pas solubles dans l'eau, ou très peu solubles, certains composants sont néanmoins plus solubles que d'autres tels que l'averbénone du romarin

officinal et le lavandulol de la lavande vraie, quelques-unes ont des constituants particulièrement solubles.

- Solubilité dans les huiles fixes

Elles sont totalement solubles dans les huiles grasses [23].

- Solubilité dans les solvants organiques

Les HE s'y solubilisent très bien dans les solvants organiques [24].

I-6. Localisation des huiles dans les plantes

Ils sont produits par des glandes sécrétoires présentes dans presque toutes les parties de la plante, sécrètes dans le cytoplasme de certaines cellules ou s'agrègent sous forme de petites gouttelettes comme la plupart des substances lipophiles. La synthèse et l'accumulation d'huiles essentielles sont généralement associées à la présence de structures tissulaires spécialisées souvent trouvées sur ou près de la surface de la plante et il est intéressant de noter que les membres d'une même espèce peuvent contenir des huiles essentielles de composition différente selon l'emplacement dans la plante usine. Les huiles essentielles peuvent être stockées dans tous les organes de la plante par exemples dans les sommités fleuries (menthe, lavande) les feuilles (eucalyptus, laurier) les rhizomes (gingembre) les fruits (agrumes, badiane, anis), les graines (muscades), bien que cela soit moins habituel dans écorces.

I-7. Utilisation des huiles essentielles

Ces produits naturels présentent un grand intérêt comme matière première destinée à différents secteurs d'activité tels que :

✓ I-7.1. En pharmacie

Les HEs peuvent être utilisés pour l'aromatisation des médicaments destinés à la voie orale, ainsi que pour leurs actions physiologiques (Menthes, Verveine, Camomille) [25].

✓ I-7.2. Dans l'industrie

- I-7.2.1. Parfumerie et cosmétologie

De nombreux parfums sont toujours d'origine naturelle et certaines HE constituent des bases des parfums, à titre d'exemple la rose, Jasmine, Vétiver, etc.... [26].

- I-7.2.2. Alimentation

Les HEs (de citron, de menthe, de girofle) sont très utilisés dans l'aromatisation des aliments (le jus de fruits et la pâtisserie) [26]. Quel que soit le secteur d'activité, l'analyse des HE reste une étape importante qui, malgré les progrès constants des différentes techniques de séparation et d'identification, demeure toujours une opération délicate nécessitant la mise en œuvre simultanée ou successive de diverses techniques [27].

I-8. Conservation des huiles essentielles

La conservation d'une huile essentielle est très délicate et ne dépasse rarement 1 à 2 années, sans rencontrer d'importantes modifications physico-chimiques. Dans la pratique, la durée écoulée entre son extraction et son utilisation étant rarement connue, il convient de respecter certaines règles élémentaires de stockage, afin de préserver au mieux ses qualités. En cas d'utilisation, dans un contexte thérapeutique, on mesure par conséquent l'importance d'avoir recours à des huiles essentielles non altérées dont le profil chimique reste stable au cours du temps, de manière à s'assurer d'une constance des effets pharmacologiques recherchés.

I-9. Composants principaux de la plante

Les feuilles, les tiges et les fleurs sont les parties utilisées en phytothérapie de cette plante. Elle peut contenir des aldéhydes terpéniques (citral, citronellal), alcools terpéniques (eugénol, géraniol, linalol, citronellol), sesquiterpènes (β -carophyllène). Les aldéhydes terpéniques ont des propriétés antivirales, calmantes et sédatives.

L'huile essentielle de cette plante ne représente en moyenne que 0,05 à 0,3 pour cent des feuilles sèches. Cette faible quantité explique son prix élevé. Il est de couleur jaune pâle, est riche en composés terpéniques volatils qui lui confèrent une légère odeur citronnée. Sa composition est représentée dans le tableau suivant

Tableau I.2: Composition d'huile essentielle de la plante sélectionnée [28]

Famille	Groupe	Composé	Pourcentage de l'HE
Monoterpènes	Hydrocarbures monoterpéniques	Ocimène et α -pinène.	
	Alcools monoterpéniques	Citronellol, géraniol, linalol, nérol	Le nérol présent jusqu'à 5%
	Aldéhydes monoterpéniques	Citral Citronellal	40 à 75 %
	Cétones monoterpéniques	Pinocamphone	
	Esters terpéniques	Acétates de géranyle, de néryle, de citronellyle et de linalyle et le citronellate de méthyle	L'acétate de géranyle atteint parfois 6 %
	Éthers monoterpéniques	1,8-cinéole ou eucalyptol, cis-linalol	

Tableau I.2: Suite

Famille	Groupe	Composé	Pourcentage de l'HE
Sesquiterpènes	Hydrocarbures sesquiterpéniques	β -caryophyllène, germacrène D, α -copaène	- La β-caryophyllène peut atteindre 28 %. - Le germacrène D il peut représenter jusqu'à 15 % - L'α-copaène représente 5%
	Alcools sesquiterpéniques	Caryophyllénol, l' α -Cadinol, le nérolidol, le farnésol et le germacradiénol.	
Composé aromatique		L'eugénol, L'acétate d'eugényle	
Composés aliphatiques	Aldéhyde	Nonanal	
	Alcools	Hept-1-èn-3-ol, Oct-1-èn-3-ol	
	Cétone	6-méthylhept-5-èn-2-one	Sa teneur atteint de parfois 9 %

I-10. Propriétés de la plante

Notre plante est sédative, elle diminue le stress à la dose de 600 mg d'extrait par jour [29]. Elle est également anxiolytique [26], cet effet est accentué en combinaison avec la valériane [30], l'extrait de cette plante inhibe l'activité de l'enzyme acétylcholinestérase [28], ce qui augmente l'influence de l'acétylcholine, avec activité potentielle dans la maladie d'Alzheimer [31]. Notre plante est connue aussi par son activité anticonvulsivante [32] et Antalgique [30]. Ses feuilles exercent une action spasmodique et stimulante [33]. Cette plante peut être considérée comme antiviral (antiherpétique) [31], surtout l'extrait aqueux, en application locale [34], et bactéricide (acide rosmarinique). La littérature confirme qu'il est anti-oxydant [35], les composants les plus efficaces dans cette plante sont les aldéhydes monoterpéniques (néral/géranial, citronellal) et les cétones (isomenthone, menthone), les monoterpènes et les sesquiterpènes (β -caryophyllène). Notre plante favorise le sommeil dans les cas d'insomnies d'endormissement [33]. Elle est vraisemblablement antidépressive,

améliore la mémoire [36], l'humeur et les performances cognitives [33]. Cette plante peut interférer avec le fonctionnement thyroïdien [37]. L'HE de cette plante a un effet spasmolytique [34]. Il est connu par son activité anti-oxydante [38], antivirale vis-à-vis d'herpès virus I et II [39], et de la grippe A H9N2 [40]. Il possède des activités, antibactérienne, antifongique, anticancéreuse sur de nombreux modèles cellulaires humains et de souris [41], Anti-tumorale [42]. Cette huile est considérée comme un calmant [43], réducteur de l'agitation [44] même dans les cas de démence [38].

I-11. Quelques molécules bioactives de la plante

Les propriétés anxiolytiques sont vraisemblablement dues à une potentialisation de l'acide γ -aminobutyrique (GABA), par inhibition de l'enzyme GABA transaminase (GABA-T), cible des thérapeutiques de l'anxiété, de l'épilepsie et d'autres troubles neurologiques (acide rosmarinique, triterpénoïdes, acide ursolique, acide oléanolique) [45]. L'acide rosmarinique est le responsable à l'activité antiviral, le citral et le citronnellal sont responsables aux activités anticancéreux [46], et sédatifs. Les dérivés de l'acide cinnamique inhibent la liaison de la TSH aux membranes thyroïdiennes humaines [47].

I-12. Quelques méthodes d'extraction des HEs

Les techniques d'extraction des huiles essentielles les plus employées sont la distillation et l'extraction par les solvants organiques.

I-12.1. Méthode d'extraction des huiles essentielles par distillation

Le mode précis de l'extraction, dépend de la texture de l'échantillon végétale à extraire, sa contenance en eau et le type de substances à isoler. Cependant, plusieurs techniques de distillation sont utilisées pour extraire les huiles essentielles à partir des plantes aromatiques [47]. Ce procédé risque de provoquer la décomposition de l'essence, due à la chaleur. La distillation se subdivise en trois types.

I-12.1.1. L'hydrodistillation

L'hydrodistillation simple consiste à immerger directement la plante à traiter dans un alambic rempli d'eau qui est ensuite porté à ébullition. Les vapeurs hétérogènes sont condensées sur une surface froide et l'huile essentielle se sépare de la phase aqueuse par différence de densité [48]. Elle est proposée par Grenier en 1891, cette technique est la méthode, la plus utilisée pour l'extraction des huiles essentielles, elle permet non seulement d'isoler les huiles essentielles à l'état pur mais aussi de fournir de meilleurs rendements [49, 50]. Elle est surtout applicable dans le cas où l'échantillon résiste à une température d'ébullition, son taux d'huile essentielle est élevé [47].

I-12.1.2. Distillation par vapeur d'eau

C'est la méthode la plus employée pour récupérer les huiles essentielles, dont 80% d'entre elles sont récupérées. La distillation s'effectue, en faisant passer à travers le matériel végétal un courant de vapeur d'eau qui entraîne l'huile essentielle.

I-12.1.3. Distillation par vapeur d'eau directe

C'est la technique la plus récente, le matériel à distiller est déposé sur une grille de façon que la vapeur puisse la saturer et extraire l'huile essentielle qui sera véhiculée vers le réfrigérant pour être condensée [47].

I-12.2. Extraction par solvant organique

Certaines huiles essentielles ont une densité proche de celle de l'eau et le procédé de distillation ne peut être utilisé. D'où la nécessité de recourir à une extraction par solvant organique malgré leur faible pourcentage d'utilisation.

I-12.2.1. Extraction par solvant volatil

L'extraction par solvant volatil consiste à la mise en contact de la matière végétale, avec un solvant qui dissout et extrait les constituants solubles contenus dans la plante. L'opération peut être renouvelée plusieurs fois sur la même charge de matière végétale. Actuellement les solvants les plus utilisés dans l'industrie sont l'hexane et l'alcool éthylique.

I-12.2.2. Extraction par solvant fixe

Cette méthode est appelée aussi extraction par épuisement au moyen de corps gras. La solubilité des essences végétales dans les corps gras est un phénomène observé depuis longtemps et dans l'antiquité. On connaissait des huiles essentielles parfumées par infusion des fleurs notamment des roses dans une huile végétale [50].

I-13. Conclusion

Les plantes aromatiques et médicinales représentent une source inépuisable de remèdes traditionnels et efficaces grâce à leurs différents principes actifs notamment les huiles essentielles. Il existe plusieurs procédés pour extraire ces huiles essentielles, mais le choix de la méthode et le prétraitement reste pertinent surtout par rapport à la qualité et le rendement de l'huile extraite.

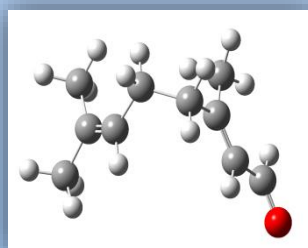
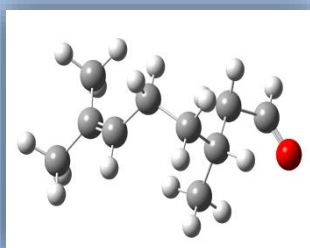
-
- [1] <https://beautecherie.com/huile-essentielle-camomille-romaine-bienfaits> (Consulté le 16/03/2023).
- [2] J. Dutertre, thèse de doctorat, université de Bordeaux 2, **2011**
- [3] R. Sanago, mémoire de master, université de Bamako, **2006**
- [4] M. Baziz, mémoire de master, université de Annaba, **2017**.
- [5] J. Y, Chabrier, Plantes, mémoire de master, université de Nancy, **2010**.
- [6] J. Grunwald, C. Janicke, Guide de la Phytothérapie, 2^{ème} édition, Edition Marabout, Italie, **2006**.
- [7] J.M. Lardry, V. Haberkorn, *Kinésithérapie*, 7, 14. **2007**.
- [8] C. Cusson, L'Aromathérapie et les huiles essentielles, **2007**.
- [9] G. Girard, thèse de doctorat, université de Nancy, **2010**.
- [10] S. Meyer, C. Reeb, R. bosdeveix, Botanique : Biologie et physiologie végétales, 2^{ème} édition, Paris, Editions Maloine, **2008**.
- [11] E. Perrot, R. Paris, thèse de doctorat, université de France, **1971**
- [12] M. Wichtl, R. Anton, Plantes thérapeutiques : Tradition, pratique officinale, science et thérapeutique, 2^{ème} édition, Paris, **2003**.
- [13] P. Belaiche, Traité de phytothérapie et d'aromathérapie, tome 1, l'aromatogramme, vol. 1, Paris, Maloinesa, **1979**.
- [14] J. Bruneton, Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales, 3^{ème} édition. Lavoisier, Paris **1999**.
- [15] J. Garnero, Huiles essentielles, Dossier, K345, Base documentaire: Constantes physico-chimiques, Vol, **1996**.
- [16] <https://www.researchgate.net/figure/Simple-Hydro-Distillation> (Consulté le 20/03/2023).
- [17] J. Kaloustian, F. H, Minaglo, La connaissance des huiles essentielles : qualité et aromathérapie, Paris, **2012**.
- [18] N. Fekih, thèse de doctorat, université de Tlemcen, **2015**.
- [19] M. Boutamani, mémoire de master, université d'Alger **2013**.
- [20] O. Chouiteh, thèse de doctorat, université d'Oran, **2012**.
- [21] A. Elhaib, thèse de doctorat, université de Toulouse, **2011**.
- [22] S. Courtial, thèse de doctorat, université de Nante, **2005**.
- [23] J. F. Cavalli, Caractérisation par CPG/IK, CPG/SM et RMN du carbone-13 d'huiles essentielles de Madagascar, thèse de doctorat, université de France, **2002**.

-
- [24] P. Franchrome, R. Jollois, D. Pénoel, L'aromathérapie exactement : encyclopédie de l'utilisation des extraits aromatiques, Paris, **2001**.
- [25] R. Bassaid Oulhadj, mémoire de master, université. Oum el bouaghi, **2020**.
- [26] A. E. Taiwo, F.B. Leite, G. M. Lucena, M. Barros, D. Silveira, M. V. Silva, V. M. Ferreira, Indian J. Pharmacol., 44, 182-199, **2012**.
- [27] D.O. Kennedy, W. Little, A.B Scholey, Phytother. Res., 20, 96-102, **2004**.
- [28] J. Cases, A. Ibarra, N. Feuillère, M. Roller, S.G. Sukkar, Med. J. nutrition metab., 4, 211-218, **2011**.
- [29] L. L. D. Santos-Neto, M. A. de Vilhena Toledo, P. Medeiros-Souza, G.A. de Souza, Evid. based complement. Alternat. Medic., 3, 441-445, **2006**.
- [30] R. Soulimani, J. Fleurentin, F. Mortier, R. Misslin, G. Derrieu, J. M. Pelt, Planta Med., 57, 105-109, **1991**.
- [31] A. Astani, J. Reichling, P. Schnitzler, Chemotherapy, 58, 70-77, **2012**.
- [32] H. R. Ebrahimi, J. Med. Plant. Res., 5, 3803-3809, **2011**.
- [33] D. O. Kennedy, A. B. Scholey, N. T. Tildesley, E.K. Perry, K.A. Wesnes, Pharmacol. Biochem. Behav., 72, 953-964, **2002**.
- [34] H. Sadraei, A. Ghannadi, K. Malekshahi, phytothérapie., 74, 445-452, **2003**.
- [35] N. M. Dukic, B. Bozin, M. Sokovic, N. Simin, J. Agric. Food Chem., 5, 2485-2489, **2004**.
- [36] N. S. L. Perry, R. Menzies, F. Hodgson, P. Wedgewood, M.R. Howes, H.J. Brooker, K.A. Wesnes, E.K. Perry, virusdisease., 27, 170-176, **2018**.
- [37] Z. Shokri, M. Khoshbin, A. Koohpayeh, N. Abbasi, F. Bahmani, M. Rafieian-Kopaei, F. Beyranvand, Int. J. Green Pharm., 12, s473-s482, **2018**.
- [38] C. G. Ballard, J. T. O'Brien, K. Reichelt, E. K. Perry, J. clin. Psychiatry., 63, ,553-358, **2002**.
- [39] P. Schnitzler, A. Schuhmacher, A. Astani, J. Reichling, J. Phymed., 15, 734-740, **2008**.
- [40] G. Pourghanbari, H. Nili, A. Moattari, virusdisease., 27, 170-178, **2016**.
- [41] S. Osato, H. Mori, M. Morita, Tohoku. J. XP. Med, 71, 484-485, **1961**.
- [42] A. C. de Sousa, C. R. Gattass, D. S. Alviano, C. S. Alviano, A. F. Blank, P. B. Alves, J. Pharm. Pharmacol., 56, 677-681, **2004**.
- [43] S. Abuhamdah, L. Huang, M. S. Elliott, M. J. Howes, C. Ballard, C. Holmes, A. Burns, E. K. Perry, P.T. Francis, G. Lees, P.L. Chazot, J. Pharm. Pharmacol., 60, 377-384, **2008**.

-
- [44] L. Huang, S. Abuhamdah, M. J. Howes, C. L. Dixon, M.S. Elliot, C. Ballard, C. Holmes, A. Burns, E. K. Perry, P.T. Francis, G. Lees, P.L. Chazot, J. Pharm. Pharmacol., 60, 1515-1522, **2008**.
- [45] R. Awad, A. Muhammad, T. Durst, V. L. Trudeau, J. T, J.OHN. Wiluy., 29, 220-222, **2009**.
- [46] N. Dudai, Y. Weinstein, M. Krup, T. Rabinski, R. Ofir, Planta Medica., 71, 484-488, **2005**.
- [47] S. Djeddi, thèse de doctorat, université de Grèce, **2012**.
- [48] J. Garnero, Quelques problèmes rencontrent au cours de l'obtention du contrôle et de l'étude de la composition des huiles essentielles, RIV, ITAL, EPPOS, 1-12, **1976**.
- [49] R. Navesy, Qu'est-ce qu'une huile essentielle ? Paris, 1964.
- [50] N. H. Ben Habiles, mémoire de magister, école nationale polytechnique, Alger, **1995**.

Chapitre II

Généralités sur le citral et le citronellal



L'huile essentielle fraîche est un liquide mobile et limpide, pouvant devenir trouble par abaissement de la température. Sa couleur varie de jaune clair à jaune verdâtre. Son odeur est une caractéristique du péricarpe de citron frais [1]. La nature de la plante sera étudiée à travers ses feuilles et ses rameaux où l'on remarque la présence de nombreuses substances présentes au niveau de ces dernières, parmi les substances que l'on peut trouver, on peut citer les vitamines telles que la vitamine C et les aldéhydes. La littérature confirme que la structure de notre plante contient deux aldéhydes qui sont le citral et le citronellal.

II-1. Définition d'un aldéhyde

En chimie organique, un aldéhyde est une molécule de formule brute ($R\text{-CHO}$ saturé ou $C_nH_{2n}O$), dont sa fonction est caractérisée par un groupement carbonyle ($C=O$) situé obligatoirement au bout de la chaîne carbonée, c'est-à-dire que le carbone porteur de la fonction est lié avec un oxygène par une double liaison et avec un hydrogène par une simple liaison. Le groupement fonctionnel est donc de la forme (CHO). L'aldéhyde le plus simple est le méthanal de formule (H-CHO). Dans tous les autres aldéhydes, le carbone porteur de cette fonction est relié à une chaîne carbonée [2]. La nomenclature des aldéhydes dérive de l'hydrocarbure correspondant auquel on ajoute la terminaison al (jamais de numéro, car le groupement fonctionnel est toujours en bout de la chaîne). Le méthanal, aussi appelé formaldéhyde ou aldéhyde formique, est gazeux, en revanche tous les autres aldéhydes sont dans un état liquide ou solide. Ces composés ont un intérêt dans l'industrie pour la fabrication de parfums, de médicaments, de plastiques, de solvants, de papier ou encore de textiles. La figure II.1 illustre la structure de la fonction aldéhyde

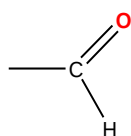


Figure II.1 : Structure de la fonction aldéhyde

Le groupement ($C=O$) peut être trouvé également dans les cétones, ces 2 familles peuvent être englobées dans un ensemble nommé composés carbonylés. Les aldéhydes ont des propriétés similaires aux cétones, avec lesquels ils ne doivent pas être confondus, les cétones possèdent un groupe carbonyle en milieu de la chaîne [2].

II-2. Synthèse des aldéhydes

À l'échelle industrielle, l'oxydation des alcools primaires permet de produire des aldéhydes, en prenant des précautions pour que la réaction s'arrête avant la formation

d'acides carboxyliques. C'est ainsi que le méthanal est fabriqué à partir de méthanol. Les aldéhydes sont aussi produits à partir d'alcènes par hydroformylations, cette méthode est souvent appelée procédé oxo, au cours de ce procédé, le butanal, par exemple, est synthétisé à partir de la réaction de propène avec un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène en présence d'un catalyseur.

II-3. Citral

Est le 3,7-diméthyl-2,6-octadiénal, c'est un liquide jaune pâle à forte odeur de citron, il s'appelle également Citralia ; Hesperitral ; Lemarome N ; Lemsyn. Cette molécule est utilisée dans la formulation des soins de la peau extrait de la nature et également présent dans les parfums en raison de ses propriétés aromatique. Sa structure est présentée dans la figure II.2.

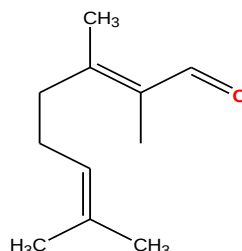
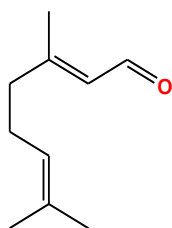
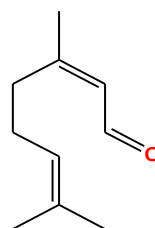


Figure II.2 : Structure chimique de citral

Depuis 1889, le citral ou lémonal figure parmi les 26 allergènes réglementés dans le domaine cosmétique et parfumerie en Europe [3]. Il s'agit d'un agent parfumant présent en quantité importante dans l'huile essentielle de citronnelle, mais également dans les huiles essentielles d'orange, de citron ou de verveine. Le citral est un mélange de deux isomères, qui sont le géraniol, ou citral a et le néral, ou citral b (figure II.3). Sa quantité dans l'huile essentielle varie selon la nature de la plante, dans notre plante le rapport géraniol/néral est assez stable [4, 5]. Le géraniol constitue le composé principal de l'huile essentielle de notre plante [6]. Il est utilisé en agro-alimentaire comme exhausteur de goût ou aromatique [7]



Géraniol (2,6-diméthylhept-5-enal)



Néral ((Z)-7-méthylocta-2,6-dienal)

Figure II.3 : Structure de deux isomères de citral

II-3.1. Source végétale

Les sources végétales de citral sont les huiles essentielles de Rutacée, de Verveine odorante (*Lippia citriodora*), *Lippia alba*, de notre plante et de Poaceae (Citronnelles).

II-3.2. Propriétés physicochimiques

Le citral est une molécule de formule brute $C_{10}H_{16}O$, très soluble dans les solvants organiques. Quelques propriétés physicochimiques de citral sont rapportées dans le tableau II.1

Tableau II.1 : Propriétés physicochimiques du citral [8].

Propriété	Valeur
Masse molaire (g/mol)	152.233
Masse volumique -liquide	0.888
Température d'ébullition °C (K°)	229(502 K°)
Point d'éclair °C	99.5
Point de fusion	20°C
Densité	0.89
Solubilité	1.34g/l (eau 37 °C)

II-3.3. Stabilité

Le citral peut former un composé plus stable qui est le diéthylacétal, par ailleurs les terpènes ont tendance à se polymériser par oxydation, ils sont très instables dans la majorité des produits parfumés.

II-3.4. Activité biologique

Selon la littérature le citral peut avoir plusieurs activités biologiques telles que anti-inflammatoire, antalgique [9], Sédatif, calmant du système nerveux central et légèrement tonifiant et relaxant musculaire [10], cette molécule peut être considérée également comme un agent antiseptique et antimicrobien [11]. Les citrals sont antiviraux vis-à-vis le virus herpès I et II [12], le virus de la grippe A H9N2 [13], ainsi que le virus de la fièvre jaune [14]. Elles sont des antiallergiques [15] et anticancéreux [16]. Les données de la littérature ont indiqué que le citral inhibe la promotion des cancers cutanés [17] et il est antifongique vis-à-vis le *Candida albicans* [18].

II-3.5. Présence dans la nature

Plusieurs huiles essentielles sont nommées huiles essentielles à citral. Le tableau II.2 illustre le pourcentage de citral dans HE de quelques produits naturels.

Tableau II.2 : Pourcentage de citral dans l'HE de quelques produits naturels

Huile essentiel (HE)	% de citral
Citronnelle	85%
Liste cubèbe	75%
Verveine	Environ 40%

Le citral donc peut être obtenu à l'état naturel à partir de ces huiles essentielles. L'élément citral se trouve dans la composition d'autres plantes, dont le basilic (figure II.4) gingembre (figure II.5) et bien d'autres de plantes médicinales [3]. Il a été démontré que le HE de notre plante contient environ 40 à 75 % des aldéhydes citral et citronellal.

**Figure II.4** : La plante de gingembre**Figure II.5** : La plante de basilic

II-3.6 Utilisation

Le citral est utilisé dans les notes hespéridées et surtout celles de citron, il est peut-être mélangé au Limonène-D pour une facette « bonbon ». Il apporte un côté frais au gingembre et nuance la facette camphrée de la cardamome

II-3.7. Synthèse du citral

La production synthétique du citral prend plusieurs formes, une déshydrogénation en phase vapeur, catalysée par le cuivre permet d'obtenir le citral à partir de géraniol ou d'un mélange de géraniol et de nérol. Une autre voie de synthèse est effectuée à partir du déshydrolinalol (linalol contenant une fonction alcyne au lieu d'un alcène), en le mettant en présence d'un catalyseur au vanadium tel que l'orthovanadat de sodium.

Le citral est un aldéhyde insaturé, capable de former de nombreux composés d'intérêt organoleptique ou pour d'autres applications, il peut par exemple faire l'objet de condensation de la fonction aldéhyde avec une autre fonction carbonyle, ou encore être cyclisé ou même polymérisé, par ailleurs une hydrogénation du citral nous donne le

géraniol du citronellol ou le 1,3-diméthyl-octan-1-ol. Il est aussi à l'origine de la synthèse des pseudo-ionones par condensation avec un groupe méthylène actif, ces composés permettent d'obtenir des ionones (ionone -Alpha, ionone-béta) ou des vitamines (par exemple vitamine A). Enfin le citral peut former une base de Schiff par sa réaction avec l'Anitranilate de méthyle ou l'indole par exemple [3].

II-3.8. Isomérisation

Le citral est en réalité un mélange de deux molécules d'odeur similaire qui sont le géraniol et le néral. Vu que le citral contient une double liaison, ces deux composés sont des énantiomères, le géraniol est l'isomère Trans (E) et le néral est l'isomère cis (Z). L'ajout de sels d'hydrogénosulfites dans le milieu, nous a permis de séparer ces deux isomères pour les transmettre ensuite en leur forme initiale [3]. L'isocitral et camphre sont des isomères de constitution du citral, l'isocitral possède une odeur aussi hespéridée, mais il est plus vert et plus terreux.

II-4. Citronellal

L'huile essentielle de notre plante à étudier contient du citronellal constitué d'environ de 98 % de l'énantiomère (+) et 2 % de l'énantiomère (-) [19]. Le citronellal (figure II.3) est un aldéhyde monoterpénique insaturé de formule brute $C_{10}H_{18}O$, c'est le dérivé dihydrogène du citral, sucrée, herbacée, cireuse aux aldéhydes d'agrumes ou de citron vert, moins sucré et fruité que le citral [19] mais plus piquant [20], il s'agit de 3,7-diméthyl-oct-6-ène-1-al, qui s'appelle également dihydrocitral ou Rhodinol, ce composé est un liquide incolore responsable de l'arôme citronné de notre plante [21], il est proche du citronellol de formule brute $C_{10}H_{20}O$, la conversion catalytique du citronellal en citronellol se fait par hydrogénation en présence d'un catalyseur à base de Ni [22], du rhodinol [23], et de l'acétate [24].

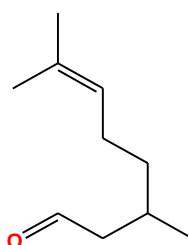


Figure II.3 : Structure chimique du citronellal

Les propriétés physicochimiques de citronellal sont rapportées dans le tableau II.3

Tableau II.3 : Propriétés physicochimiques du citronellal [25].

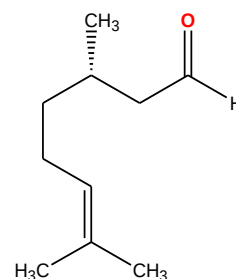
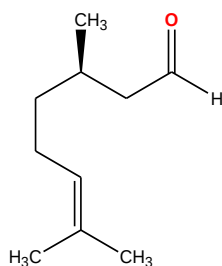
Propriété	Valeur
Masse molaire (g/mol)	154.249
Masse volumique (g·cm ⁻³)	0.857 à 25°C
Température d'ébullition °C (K°)	208°C (481 K°)
Point d'éclair °C	86
Densité	0.857
Solubilité	Légèrement soluble dans l'eau

II-4.1. Historique du citronellal

Le citronellal a été décrit en 1893, bien après le citronellol, son premier nom en français était citronellone [26]. Il servait à fabriquer le menthol industriel [27] (réaction décrite en 1897) [28]. Sa présence dans l'essence de citron a été identifiée dès 1895 [29] et il sert à la synthèse de l'huile essentielle de citron en 1898 [30]. L'essence naturelle de citron renferme de 85 à 90 % de limonène, de citral, et de citronellal «ces deux derniers composés lui communiquent son odeur agréable» écrivait Jules Garçon [31].

II-4.2. Isomérisie

Le citronellal se présente sous la forme de deux énantiomères: le (R) (+) citronellal (figure II.4) appelé (+) citronellal et le (S) (-) citronellal (figure II.5) appelé (-) citronellal. Le mélange des deux énantiomères est appelé (RS) (±) -citronellal.

**Figure II.4 :** Structure chimique du (R) Citronellal**Figure II.5 :** Structure chimique du (S) Citronellal

II-4.3 Sources

Le citronellal est le composant principal (81%) de l'huile essentielle de feuille de combava [32] ou du petit grain de combava (*Citrus hystrix*) [33], il est réduit si les combavas sont cultivés sous ombrage léger [33]. Chez le combava et sur le plan stéréochimique, le citronellal se présente sous la forme (-) (S), en revanche le (+) (R) citronellal ne figure qu'à l'état de trace [34]. De même la myrte citronné (*Backhousia citriodora*) est spécialement riche en chénotype S-citronellal [34]. Il constitue une majeure partie de l'huile essentielle

de citronnelle; par exemple, l'essence de citronnelle de Java en renferme de 32 à 45 % (environ 75 %, et jusqu'à 80 % dans certaines périodes de l'année [35]) de l'huile essentielle d'eucalyptus citronné (*Eucalyptus citriodora*) [36], d'*Eucalyptus maculata* et d'*Eucalyptus dealbata* [37]. Il est présent également de (5.8%) dans l'huile essentielle de rose ligurienne [38]. Les huiles essentielles les plus riches en citral et citronellal (≥ 80 %) sont dites citronnées (Combava, petit grain, feuilles, rameaux et petits fruits verts), citons par exemple les huiles essentielles des eucalyptus citrin, verveine odorante, mélisse, citronnelle de Ceylan, citronnier (zeste), livèche, lemongrass.

II-4.4. Utilisation

Le citronellal est utilisé comme matière première, comme insectifuge, en phytothérapie, aromathérapie, parfumerie, la cosmétique et dans l'alimentation. On lui reconnaît une action sédatrice, antiseptique et antivirale [39].

II-4.5. Toxicité

Une action herbicide de citronellal a été signalée en 2009 à une concentration de 100 µg/g [40]. Concernant l'alimentation animale. En 2016, selon l'Autorité européenne de sécurité des aliments (EFSA) [41], ce composé n'a aucun danger au niveau d'utilisation maximal de 5 mg/kg d'aliment complet pour toutes les espèces cibles. En 2015 une évaluation écrite par Swedish Chemicals Agency [42] a été publiée par l'Agence européenne des produits chimiques (ECHA) à propos des risques d'exposition des travailleurs qui sont en contact fréquent avec les produits de nettoyage contenant du citronellal, cette publication a fixé le plafond d'exposition de la peau à long terme est de 1 à 2% [43]. La littérature indique que l'étude de Louise Morel (2022) confirme que les huiles essentielles contenant du citronellal peuvent être irritantes pour la peau et les muqueuses à long terme et sont les plus à risque de toxicité par allergie de contact [44].

II-4.6. Propriétés

Les données de la littérature ont indiqué que le citronellal est un agent anti-inflammatoire puissant [9], inhibiteur de la lipoxygénase L-1 et la cyclooxygénase [11], il est également antalgique [45], Sédatif et hypnotique, potentialise l'activité du GABA-A et augmente son affinité vis-à-vis de ses récepteurs [14]. Il a été démontré que le citronellal est un antiseptique, antiviral sur Herpès simplex virus type-2 [15], antifongique [46], antimoustiques et anticancéreux [47].

II-4.7. Présence du citronellal

Les huiles essentielles les plus utilisées pour extraire le citronellal à l'état naturel sont la citronnelle HE (jusqu'au 45%) ou celle d'Eucalyptus citriodora (jusqu'au 80%). L'addition de sels de bisulfite, nous a permis d'améliorer la pureté de l'extraction [48].

II-4.8. Synthèse du citronellal

La synthèse du citronellal est faite par plusieurs méthodes, la première à partir du géraniol et du nérol, un réarrangement de ces molécules en présence d'un catalyseur contenant des oxydes de cuivre ou de Chrome et de barium permet d'obtenir le citronellal comme produit final. Le citronellol déshydrogéné à pression réduite en présence d'un catalyseur de cuivre acier bichromate permet également d'obtenir le citronellal ; une troisième méthode pour synthétiser le citronellal est l'hydrogénation du citral catalysée par le palladium. Le citronellal permet de synthétiser de nombreux composés de parfumerie, selon le catalyseur, son hydrogénation permet d'obtenir le citronellol ou le dihydrocitronellal. L'hydrolyse acide de ce composé permet de synthétiser l'hydroxycitronellal, ainsi que sa cyclisation nous amène à Lugol, précurseur de la synthèse du methol-L. Enfin le citronellal peut former une base de Schiff par une réaction avec l'Anitranilate de méthyle ou l'indole par exemple [48].

II-5. Conclusion

Ce chapitre consiste à un aperçu bibliographique sur les deux molécules actives dans l'HE de notre plante qui sont le citral et le citronellal. Nous avons tout d'abord défini ces deux composés, puis recherché leurs sources, présences dans la nature, synthèse et stabilité, nous avons également cité leurs propriétés, utilisations et activités biologiques. A la lumière de cette étude, nous avons constaté que l'huile essentielle de la plante étudiée contient deux très actifs aldéhydes (citral et citronellal). Selon cette étude nous remarquons qu'il existe des différences et des similitudes entre eux, ces deux molécules ne se différencient pas beaucoup pour ces caractéristiques et ces fonctions. Les deux aldéhydes présentent de nombreuses propriétés thérapeutiques importantes telles que les propriétés antimicrobiennes, anti-oxydantes, anticancéreuses, antidiabétiques et anti-inflammatoires.

-
- [1] A. Samate, thèse de docteur, université de Ouagadougou ,**2002**.
- [2] www.futura-sciences.com (consultée le 08/04/2023).
- [3] <http://www.scentree.co/fr/citral> (consultée le 08/04/2023).
- [4] E. Teuscher, R. Anton, A. Lobstein, Plantes aromatiques : épices, aromates, condiments et huiles essentielles, Lavoisier, Paris ,**2005**.
- [5] J. Bruneton, Pharmacognosie : Phytochimie, Plantes médicinales, 4^{ème} édition, Paris, **2009**.
- [6] A. O. Sari, A. Ceylan, Turk. J. Agric. For., 26, 217-224, **2002**.
- [7] S. C. Stotz, J. Vriens, D. Martyn, J. Clardy, D. E. Clapham, Citral sensing by Transient receptor potential channels in dorsal root ganglion neurons PLoS One., 3, e2082, 1-14, **2008**.
- [8] <https://fr.m.wikipedia.org/wiki/citral> (consultée le 11/04/2023).
- [9] J. Lucindo, G. Adriana, T. Marilia, E. S. Bruno, V. Flávia, R. Leonardo, A. S. Adriano, S. Jullyana, R. Angelo, A. Marco, R. G. S. Jackson, R. Márcio, Rev. Bras. Farmacogn., 21, 497-502, **2011**.
- [10] T. Gurgel, J. G. Santos, Phytomedicine., 9, 709-714,**2002**.
- [11] E. M. Porfírio, H. M. Melo, A. M. G. Pereira, T. T. A. Cavalcante, G. A. Gomes, M. G. Carvalho, R. A. Costa, Sci. World J., 2017, 1-7, **2017**.
- [12] P. Schnitzler, A. Schuhmacher, A. Astani, J. Reichling, Phytomedicine, 15, 734-740, **2008**.
- [13] G. Pourghanbari, H. Nili, virusdisease., 27, 170–178, **2016**.
- [14] L. A. Gómez, E. Stashenko, R. E. Ocazonez, Nat. prod. Commun., 8, 249-252, **2013**.
- [15] M. Mitoshi, I. Kuriyama, H. Nakayama, H. Miyazato, K. Sugimoto, Y. Kobayashi, T. Jippo, K. Kuramochi, H. Yoshida, Y. Mizushina, Int. J. Mol. Med., 33, 1643-1651, **2014**.
- [16] S. Osato, H. Mori, M. Morita, Tohoku J. Exp. Med., 25, 223-233, **1961**.
- [17] M. J. Connor, Cancer Lett., 56, 25-28, **1991**.
- [18] M. C. A. Leite, A. P. Bezerra, J. P. Sousa, F. Q. S. Guerra E. Lima, Evid. based Complementary Altern. Med., 2014, 1-10, **2014**.
- [19] www.thegoodscentscompany.com (consultée le 15/04/2023).
- [20] D. Festy, Je ne sais pas utiliser les huiles essentielles (spécial femmes), Leduc S, **2018**.

-
- [21] J. Gruenwald, T. Brendler, C. Jaenicke, Physician's Desk Reference (PDR) for herbal medicines, 4^{ème} édition, Montval: Thompson, **2007**.
- [22] S. Sudiyarmanto, I. B. Adilina, R. R. Aditya, D. Sukandar, S. Tursiloadi, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 1442, 012047, 1-6, **2020**.
- [23] C. Flammarion, Dictionnaire encyclopédique universel contenant tous les mots de la langue française et résumant l'ensemble des connaissances humaines à la fin du XIXe siècle, Tome 8, Ernest Flammarion, Paris, **2012**.
- [24] www.thegoodscentcompany.com (consultée le 11/04/2023).
- [25] <https://fr.m.wikipedia.org/wiki/citronellal> (consultée le 18/04/2023).
- [26] Bulletin de la Société chimique de France Auteur du texte, Mémoires, sur Gallica, **1893**.
- [27] C. Jonathan, N. Greeves, S. Warren, Chimie organique : une approche orbitale, De Boeck, **2013**.
- [28] Revue générale des sciences pures et appliquées, sur Gallica, **1897**.
- [29] H. Beaunis, A. Binet, L'Année psychologique, Laboratoire de psychologie physiologique de la Sorbonne, sur Gallica, **1895**.
- [30] Le Monde illustré, sur Gallica, **1898**.
- [31] G. Jules, Traité général des applications de la chimie. Composés du carbone (chimie dite organique) et métaux, **1901-1907**.
- [32] A. Sato, K. Asano, T. Sato, *J. Essent. Oil Res.*, 2, 179-183, **1990**.
- [33] O. Muhammad Nor, *J. Trop. Agric.*, 27, 225-229, **1999**.
- [34] I. Southwell, *Foods.*, 10, 1596-1608, **2021**.
- [35] M. Faucon, sang de la terre, S.I. Médial, Paris, **2012**.
- [36] J. Hérail, Traité de pharmacologie et de matière médicale, librairie J. B. baillière et fils, bibliothèque nationale de France, **1900-1901**.
- [37] E. Charabot, J. Dupont, L. Pillet, E. Grimaux, librairie polytechnique, ch. Béranger, Paris, **1899**.
- [38] Bibliothèque interuniversitaire de santé, La Parfumerie moderne : revue scientifique et de défense professionnelle, Paris, **1934**.
- [39] Y. Lu, T. J. Khoo, C. Wiart, *Pharm. Pharmacol.*, 5, ,400-395 **2014**.
- [40] H. P. Singh, D. R. Batish, S. Kaur, R. K. Kohli, *Z. Naturforsch. C*, 61, 334-340, **2006**.
- [41] www.efsa.europa.eu (consultée le 18/04/2023).

-
- [42] European chemicals agency, Évaluation des substances, plan d'action continu communautaire.
- [43] <https://echa.europa.eu/documents> (consultée le 20/04/2023).
- [44] <https://dumas.ccsd.cnrs.fr> (consultée le 20/04/2023).
- [45] A. Tetard, A. Zedet, C. Girard, P. Plésiat, C. Llanes, *Antimicrob. Agents Chemother.*, 63, 1-25, **2019**.
- [46] M. J. Howes, P. J. Houghton, D. J. Barlow, V. J. Pocock, S. R. Milligan, *Pharm. Pharmacol.*, 54, 1521-1528, **2002**.
- [47] A. A. Geldof, C. Engel, B. R. Rao, *Urol Res.* 20, 139-144, **1992**.
- [48] <https://www.scentree.co/fr/citronellal.html> (consultée le 22/04/2023).

Chapitre III

Matériels et méthodes



Cette étude préliminaire vise à étudier la composition de l'huile essentielle extrait d'une plante médicinale et prédire la réactivité de son principe actif. Cette étude a été réalisée au sein du laboratoire de recherche de chimie organique appliquée (LCOA) au niveau de la faculté des sciences, université Badji Mokhtar Annaba, dans une durée d'un mois (du 15 février au 15 mars 2023). La figure III.1 illustre la localisation de l'université Badji Mokhtar Annaba.



Figure III.1 : Localisation de l'université Badji Mokhtar Annaba [1]

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la poudre de la partie aérienne de notre plante (25g) (photo III.1) le poudre de la plante qui est d'origine d'Europe centrale et occidentale et Etats-Unis, en Algérie, elle est présente à l'état sauvage en Constantine, Blida, Bordj Bou Arreridj et Msila. Nous l'avons acheté du commerce chez un herboriste à Annaba.

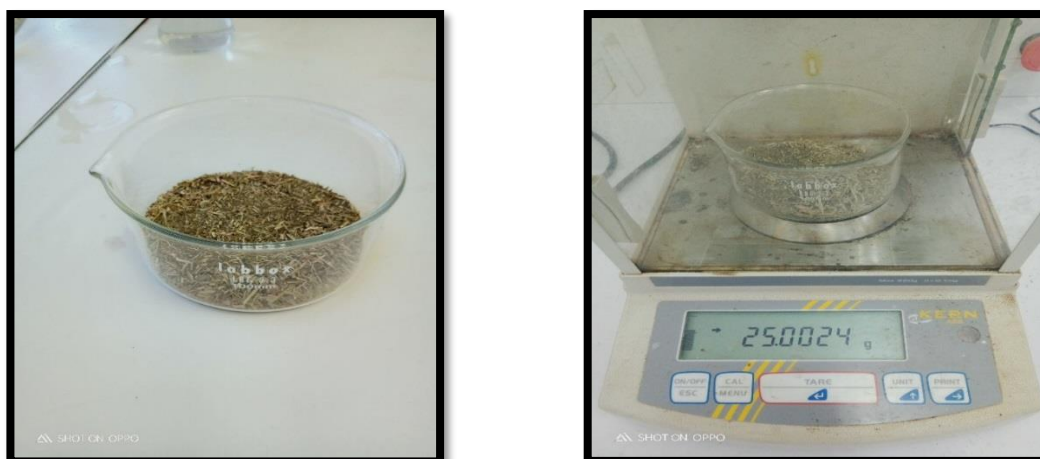


Photo III.1 : La plante étudiée

Les différents Matériels et réactifs utilisés pour cette étude sont listés dans le tableau III.1

Tableau III.1: Matériels et produits utilisés

Matériels	Produits
- Balance analytique - Ballon - Hydro distillateur - Ampoule à décanter - Rotavapor - Entonnoir - Papier filtre - Plaque CCM - Spectrophotomètre (Jenway 6504 UV/VIS) - FT-IR (Spectromètre Perkin Elmer)	- Eau distillée - Dichlorométhane - Éther diéthylique - Acétone - HCl

III-1. Extraction

III-1.1 Principe

L'hydrodistillation est la méthode la plus simple pour l'extraction des huiles essentielles et de ce fait, la plus anciennement utilisée [2-3]. Le principe consiste à porter à ébullition dans un ballon, un mélange d'eau et de plante dont on souhaite extraire l'huile essentielle. Les cellules végétales éclatent et libèrent les molécules odorantes, lesquelles sont alors entraînées par la vapeur d'eau créée. Elles passent par un réfrigérant à eau où elles sont condensées, puis sont récupérées dans un récipient [4].

III-1.2. Mode opératoire

L'extraction des HE de la plante étudiée a été effectuée à l'aide d'un dispositif de type Clevenger (photo III.2). Avant l'emploi, l'appareil a été rincé avec de l'eau distillée (mis à blanc) afin d'éliminer les poussières et les graisses probablement présentes dans l'appareil pour éviter toute contamination de l'huile au cours de l'extraction [5]. Cette méthode consiste à introduire 25g de matériel végétal dans un ballon de 500 ml contenant environ 200 ml d'eau distillée. Le mélange est porté à ébullition dans un chauffe-ballon pendant 3h du temps. Les vapeurs chargées d'huile essentielle, traversent le réfrigérant et vont être condensé pour les recueillir sous forme liquide dans un bécher. La solution obtenue s'appelle le distillat.



Photo III.2 : Dispositif d'Extraction par hydrodistillation (ABIDI Maroua 2023).

III-2. Décantation

Après l'hydrodistillation, le distillat se sépare par la suite de l'eau par différence de densité à l'aide d'une ampoule à décantater [2-3]. Cette étape est basée sur le traitement par l'éther diéthylique à partir d'une simple décantation, mettre, alors, le distillat dans l'ampoule à décantier, ajoutant le même volume d'éther diéthylique, agiter le mélange, puis ouvrir le robinet pour rééquilibrer la pression interne de l'ampoule (qui augmente à cause de l'évaporation des solvants) et la pression atmosphérique, reposer l'ampoule sur son support pendant 15 minutes, enlever le bouchon et laisser décant. Après la formation de deux phases (organique et aqueuse), placer un premier récipient de collecte sous l'ampoule et laisser s'écouler la phase inférieure ; ensuite un deuxième afin de recueillir la phase supérieure. Les étapes de cette méthode sont détaillées dans la figure III.2.

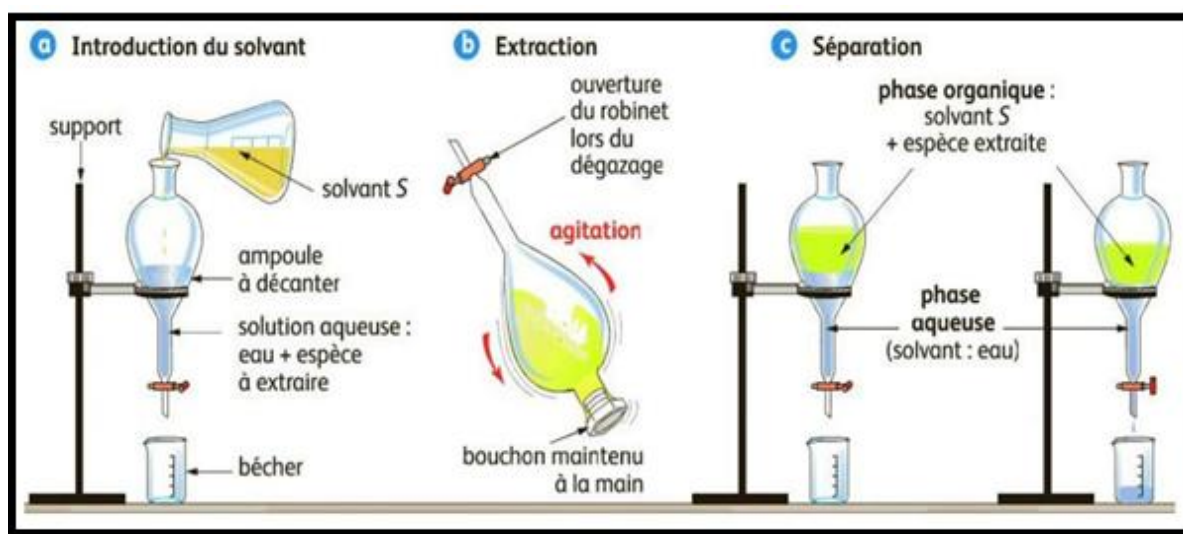


Figure III.2: Différents étapes de décantation [6].

La décantation de notre plante est présentée dans photo III.3



Photo III.3 : photo réelle de décantation (ABIDI Maroua 2023)

III-3. Séchage de la phase organique

Cette étape est nécessaire, après l'étape de décantation afin d'éliminer les gouttes d'eau restantes, elle se repose sur le traitement par le MgSO_4 ou le Na_2SO_4 (photo III.4). Après la procédure de séchage, une étape de filtration de la phase organique doit être effectuée (photo III.5)



Photo III.4 : Séchage de la phase organique (ABIDI Maroua 2023)



Photo III.5 : Filtration simple de la phase organique (ABIDI Maroua 2023)

III-4. Evaporation

Le distillat obtenu a été évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif afin de séparer l'éther diéthylique de notre produit. Nous avons d'abord pesé le ballon d'évaporation vide, puis versé le distillat dans ce ballon. Ensuite l'évaporé jusqu'à le solvant disparut complètement. La température d'évaporation est réglée selon le type de solvant (dans notre

cas on a choisi la température d'ébullition d'éther diéthylique qui est égal à 35 °C). Dans le but de calculer le rendement, la pesé du ballon plus le produit évaporé est effectué après le séchage du contenu de ballon à l'air libre. Le montage d'évaporation est illustré dans la photo III.6.



Photo III.6 : Montage d'évaporation (ABIDI Maroua 2023).

III-5. Détermination du rendement

Le poids de l'HE sec est déterminé par la différence entre le poids du ballon plus produit (après évaporation) et le poids du ballon vide (avant évaporation).

$$m_{HE} = m_{HE + \text{Ballon}} - m_{\text{Ballon Vide}}$$

Le rendement de l'huile essentiel est égal au quotient de la masse de HE sec par la masse de la matière végétale initiale multiplié fois 100.

$$R \% = \left(\frac{\text{la masse de l'HE}}{\text{la masse de matière végétale}} \right) * 100$$

III-6. Méthodes d'identification structurales

III-6.1. Chromatographie sur couche mince (CCM)

La chromatographie sur couche mince (CCM) est une technique de chromatographie planaire dont la phase mobile est liquide [7]. Elle est couramment utilisée pour séparer des composants dans un but d'analyse ou de purification. Cette technique comprend une phase stationnaire (matériel adsorbant) à base de gel de silice, de l'oxyde d'aluminium ou de cellulose, une phase liquide, dite phase mobile ou éluant (solvant ou mélange de solvants) afin d'entraîner les composés à se séparer le long de la phase stationnaire. Pour cette analyse il faut placer l'éluant 5 mm de la cuve à chromatographie, puis la fermer afin d'éviter l'évaporation du solvant et surtout de réaliser la CCM en

atmosphère saturée (pression de vapeur saturante du solvant), de façon à avoir des valeurs reproductibles. Si les composés à analyser sont sous forme solide, il faut les dissoudre dans un minimum de solvant, on doit donc découper une plaque aux dimensions environ (6 cm x 5 cm) par exemple, ensuite tracer au crayon un trait à 1 cm du bas de la plaque, puis marquer sur ce trait 3 petits points à 1 cm de distance. Déposer à l'aide d'une micropipette (ou capillaire) les solutions sur chaque point. Placer cette plaque verticalement après sa préparation dans la cuve, fermer et laisser l'éluant diffuser. Arrêter la CCM lorsque le front d'éluant est arrivé à 1 cm du haut de la plaque, à ce stade retirer la plaque et tracer au crayon le front de l'éluant. Le montage de la chromatographie CCM est illustré dans la Figure III.3 [8]

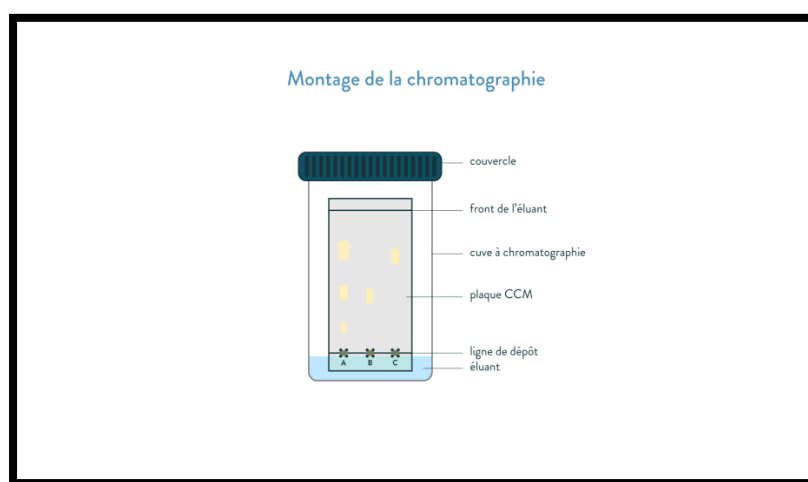


Figure III.3 : Montage de la chromatographie CCM [6]

III.6.2. Analyse de la plaque CCM et identification

La tache constituée du mélange va migrer vers le haut en se divisant en autant de taches qu'il y a de constituant (Si le dépôt ne se divise pas, il ne s'agit pas forcément d'un corps pur). Les taches ne sont pas nécessairement visibles, parfois, il est nécessaire de plonger la plaque dans un révélateur qui va les rendre visibles. Si les vitesses de migration des composés sont différentes, ils seront séparés. On compare la hauteur des taches issues du mélange à celles des témoins. Les taches qui sont arrivées à la même hauteur sont constituées d'un même produit. Cette étape est connue par l'étape d'identification (figure III.4). Dans la figure. III.3 par exemple plusieurs taches obtenues à partir du dépôt A, ce qui confirme que notre produit est un mélange ; La deuxième tâche du dépôt A est située à la même hauteur que la tache témoin donc la substance B contient l'espèce témoin T [8].

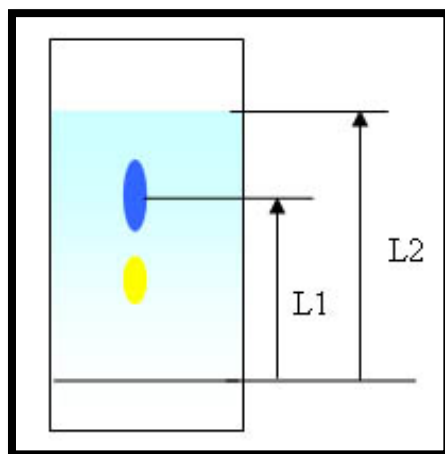


Figure III.4 : Plaque CCM [9]

III.6.3. Rapport frontal

La position finale de la tache (ou spot) est une caractéristique de la molécule. On lui attribue une valeur, le rapport frontal (R_f) est le rapport de la distance parcourue par le composé (L_1) divisé par la distance parcourue par l'éluant (L_2) (Figure III.4) [9]. La relation de calcul du rapport frontal est comme suit :

$$R_f = \frac{L_1}{L_2}$$

III-7. Spectrométrie infrarouge (IR)

Dans cette étude nous avons identifié notre HE par spectroscopie Infra rouge (IR), elle est réalisée expérimentalement par l'appareil FT-IR Spectromètre Perkin Elmer (photo III.7).

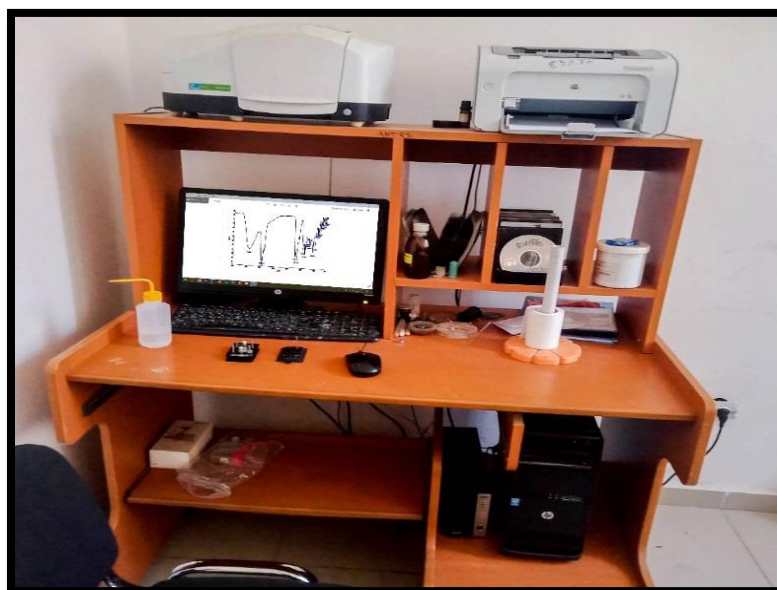


Photo III.7 : Schéma de Spectrométrie infrarouge (IR)

III-8. Étude de DFT

III-8.1. Logiciels utilisés

Les différents logiciels utilisés pour cette étude sont comme suit :

III-8.1.1. ChemDrawProfessional 16

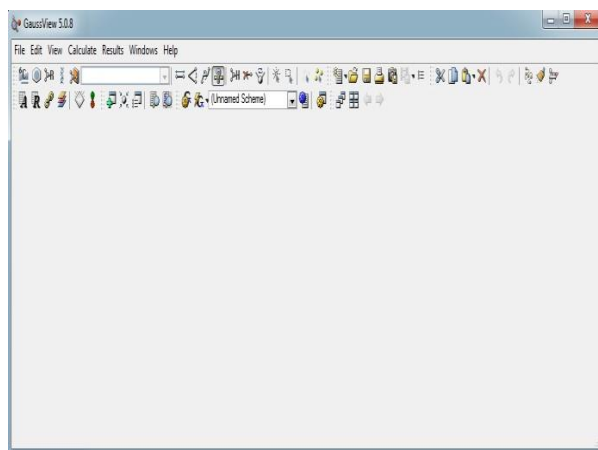
Le logiciel ChemDraw Professional 16 [10] est un outil essentiel et préféré pour dessiner soigneusement les structures chimiques et les éléments biologiques tels que les membranes, l'ADN, les enzymes... etc. Il peut connaître la structure chimique des molécules à partir de leur nomenclature et réciproquement, il peut assimiler les spectres de masse, RMN (^1H / ^{13}C), ainsi que calculer les propriétés physicochimiques. Parmi ces avantages sa présentation claire et simple des options et ses menus complets pour la modification des structures.

III-8.1.2. Gaussian

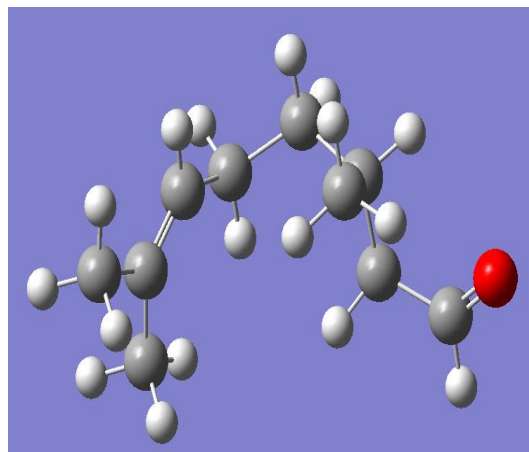
Le Gaussian est un logiciel de chimie computationnelle, créé à l'origine par John Pople en 1970. Il a été depuis sans cesse mis à jour, il est utilisé pour l'optimisation des géométries moléculaires, la prédiction de charges, la visualisation des orbitales moléculaires et la prédiction de spectres IR et RMN. Dans notre travail on a employé deux versions de Gaussian, le programme Gaussview5.0 pour la construction et la visualisation des molécules [11] et le programme Gaussian09 : pour l'optimisation des géométries et le calcul de descripteurs [12]. A partir des lois fondamentales de la mécanique quantique, Gaussian09 prédit les énergies, les structures des molécules, les fréquences de vibration, les propriétés moléculaires et électroniques des molécules, ainsi que les propriétés des réactions. Il peut étudier les molécules et les réactions dans une large gamme de conditions pour des espèces stables, composés complexes ainsi que les composés où impossibles de l'étudier expérimentalement tels que les intermédiaires de courte durée de vie et les états de transition. Ce logiciel présente plusieurs avantages tels que son exécution des calculs simples et directs, les techniques complexes sont entièrement automatisées, ces modèles sont précis et fiables et les résultats de tous les types de calcul sont présentés sous forme graphique naturelle et intuitive par Gaussview05.

Utilisation de Gaussian

La manipulation du Gaussian09 sera plus simplifiée par l'utilisation de l'interface graphique Gaussview05, d'abord il faut représenter la structure spatiale de la molécule étudier, cette structure sera visualisée en trois dimensions (3D) dans un fichier « in-put » (photo III.8).



(a)



(b)

Photo III.8 : Représentation de Gaussview05 (a) et la structure 3D de citronellal (b).

Après la représentation de la molécule, sa structure doit être optimisée par la base et la méthode choisies, ainsi que le mode opératoire désiré tel que la fréquence IR, RMN et solvation (photo III.9). À la fin du calcul un fichier « out-put » qui contient les informations du calcul est obtenu. Ces informations sont directement accessibles à la lecture.

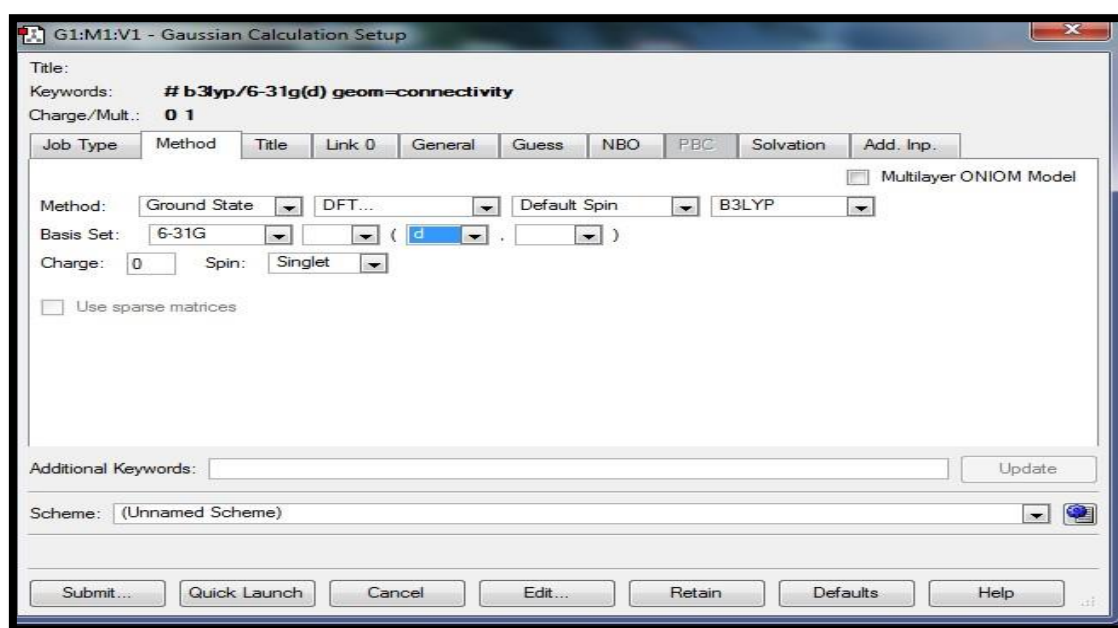


Photo III.9 : Représentation des étapes de calcul du logiciel Gaussian09.

III-8.2. Calcul de descripteurs

III-8.2.1. Plus haut orbitale moléculaire occupé (HOMO) et plus bas orbitale moléculaire inoccupé (LUMO)

L'HOMO et LUMO sont des paramètres très importants pour une réaction

chimique. L'HOMO est l'orbitale qui traduit le caractère électro-donneur de la molécule et LUMO est l'orbitale qui traduit le caractère électro-accepteur. L'écart entre HOMO et LUMO appelé "gap énergétique" est un indice important qui permet de décrire la réactivité chimique et la stabilité de la molécule. Une molécule présentant gap étroit est associée à une réactivité chimique élevée et à une faible stabilité [13].

III-8.2.2. La polarisabilité

Une molécule placée dans un champ électrique E (par exemple à proximité d'une molécule polaire) subit une déformation de son nuage électronique et acquiert un moment électrique dipolaire induit proportionnel au champ E [14].

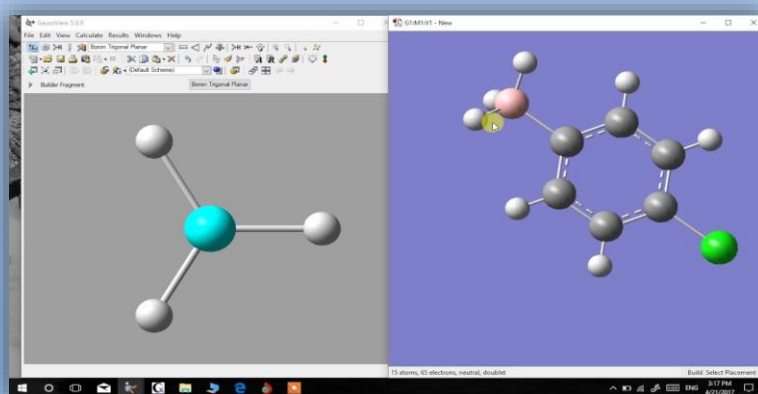
III.9. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la méthode d'extraction, et la méthode de calcul utilisée ainsi que les programmes et les logiciels employés. Pour ce travail nous avons utilisé l'hydrodistillation comme méthode d'extraction de l'huile essentielle de la plante étudiée. Afin de connaître la constitution de notre huile essentielle une analyse Infra rouge a été effectuée. Une étude théorique a été réalisée utilisant le logiciel Gaussian09 qui constitue un outil puissant pour l'étude des molécules. Nous avons utilisé également le logiciel ChemDraw Professional 16.0 pour le dessin de structure des molécules. Pour l'optimisation de la géométrie, la méthode DFT (B3LYP/ (6-31G (d, p))) du logiciel Gaussian09 a été employée. Les différentes méthodes de calculs permettent de prédire la réactivité et la stabilité des composés étudiés. Les détails de résultats obtenus sont démontrés dans le chapitre V.

-
- [1] Google maps
- [2] N. Mebarki, mémoire de magister, université de Boumerdes, **2010**.
- [3] W. Abdelli, thèse de doctorat, université Mostaganem, **2017**.
- [4] S. Djeddi, Les huiles essentielles, presses Académiques Francophones, **2012**.
- [5] D. Touré, thèse de doctorat, université de Boigny, **2015**.
- [6] <https://ellasciences.jimdofree.com>
- [7] A. D. McMaugh, A. Wilkison, Compendium of Chemical Terminology, IUPAC, 2^{ème} édition, Gold Book, Oxford, Blackwell Scientific Publications, **1997**.
- [8] Méthodes chromatographiques, chromatographie sur couche mince, (<https://perso.univ-rennes1.fr/patrick.bauchat/ue10C/tp/CCM%20%20principe.htm>) (Consulté le 25/04/2023).
- [9] La chromatographie sur couche mince (CCM), Physique-Chimie 2de (<https://www.lelivrescolaire.fr/page/6226010>). (Consulter le 10/04/2023).
- [10] http://www.cambridgesoft.com/Ensemble_for_Chemistry/ChemDrawChemDrawProfessional/Default.aspx.
- [11] Æ. Frisch, H P. Hratchian, R.D. Dennington, T.A. Keith, J. Milla with, A. B. Nielsen, A.J. Holder, J. Hiscoks, Gaussian, Inc, 340 Quinpiac Street, Building 40Wallingford.
- [12] M.J. Frisch, Gaussian-09 Revision A, 02 Wallingford CT: Gaussian Inc, **2009**.
- [13] I. Fleming, Frontier orbitals and organic chemical reactions, Wiley, John Wiley & Sons, New York, **1977**.
- [14] Tammo, Theoretical analysis of molecular membrane organization, Editions CRC, Press: Boca Raton, Florida, USA, **1995**.

Chapitre IV

Résultats et discussions



Au cours de ce chapitre nous avons illustré et discuté les résultats trouvés. Notre travail consiste à extraire l'huile essentielle d'une plante médicinale, puis étudié théoriquement la réactivité de ses principes actifs.

IV-1. Le rendement

L'extraction de notre huile a été effectuée par hydrodistillation à partir de la poudre de notre plante. Le rendement de cette extraction est de **0.18 %**

$$m_{HE} = m_{HE + \text{Ballon}} - m_{\text{Ballon Vide}} = 78.3651 - 78.3195 = \mathbf{0.0456 \text{ g}}$$

$$\text{RHE \%} = \left(\frac{m_{HE}}{25} \right) * 100 = \left(\frac{0.0456}{25} \right) * 100 = \mathbf{0.18 \%}$$

avec : RHE est le rendement de l'huile essentielle de notre plante (%).

- m_{HE} , $m_{HE + \text{Ballon}}$ et $m_{\text{Ballon Vide}}$ sont respectivement la masse en gramme (g) de l'huile essentielle obtenue, l'huile essentielle plus le ballon et la masse de ballon vide.

La Teneur en HE de la partie aérienne de la plante étudiée est représentée dans la figure IV.1.

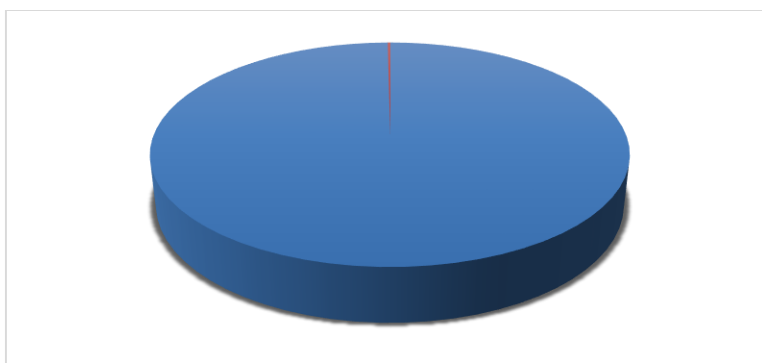


Figure IV.1 : Teneur en HE de la partie aérienne de la plante étudiée.

La couleur orange représente le pourcentage d'huile essentielle présente dans la plante étudiée (**0.18%**), la couleur bleue représente le pourcentage de plante séchée (**99.8%**). En effet, les teneurs des huiles en HE sont influencés par différents facteurs, certains sont relatifs à la plante productrice, d'autres sont en relation avec son environnement et d'autres sont liés aux conditions de l'extraction et de stockage. Parmi ces facteurs, on peut citer la date de récolte de la plante, la durée de distillation, la masse et le mode de distillation de ce matériel végétal, le ramassage et les techniques de ramassage du matériel végétal, l'évolution saisonnière, les techniques de stockage, etc.... Parmi ces facteurs, certains sont maîtrisables et d'autres non [1]. La littérature montre que la teneur moyenne en huile essentielle (HE) des feuilles de mélisse est faible (0.15 à 0.30%). Cette teneur est plus importante dans la plante fraîche que dans la plante sèche [2].

L'huile essentielle obtenue (photo IV.1), présente les caractères organoleptiques suivants :

Tableau IV.1 : Propriétés organoleptiques de l'HE obtenue

Aspect	Liquide
Couleur	Jaune clair
Odeur	Aromatique citronnée
Type	Volatil

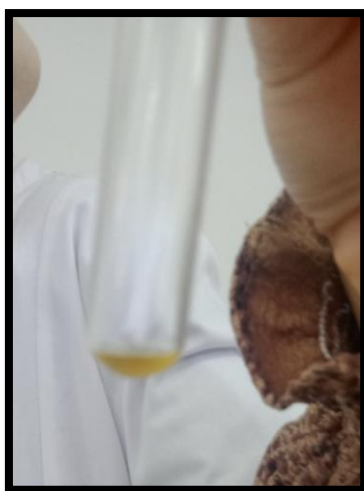


Photo IV.1 : Huile essentielle de la plante étudiée

IV-2. Spectrométrie ultraviolet (UV-Visible)

Le spectre d'absorption enregistré dans le domaine ultraviolet-visible est de 200 à 800 nm. La littérature montre que l'analyse UV de la plante étudiée, diluée dans le DMSO, montre l'apparition d'un pic d'absorption aux alentours de 271 nm, avec un très faible épaulement autour de 320 nm (figure IV.2). On constate également, l'absence complète d'absorption dans la région du visible (400-800 nm), ceci peut être expliqué par la présence des composés incolores (transparents), dans la composition de l'HE [3]. Au cours de notre travail la révélation de la plaque CCM est posée sous une lampe UV entre 254 nm et 365 nm afin de rendre les taches visibles.

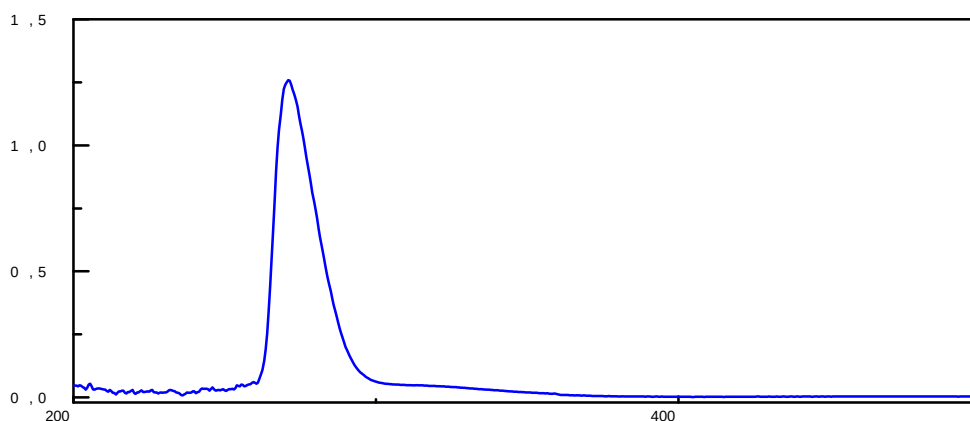


Figure IV.2: Spectre ultraviolet-visible d'huile essentiel de la plante étudiée.

IV-3. Analyse chromatographique sur couche mince

IV-3.1. Analyse de la plaque CCM

Afin d'identifier les constituants de l'huile extraite, on a réalisé une chromatographie sur couche mince (CCM). L'éluant est un mélange de dichlorométhane (DCM) et de méthanol (9 : 1). Après élution, le résultat de la plaque CCM (photo IV.2) montre la présence de deux grands spots, ce qui indique la présence de deux composés majeurs. On a suspecté, selon la littérature que les deux composés trouvés sont les aldéhydes (citral et cironellal) [4].

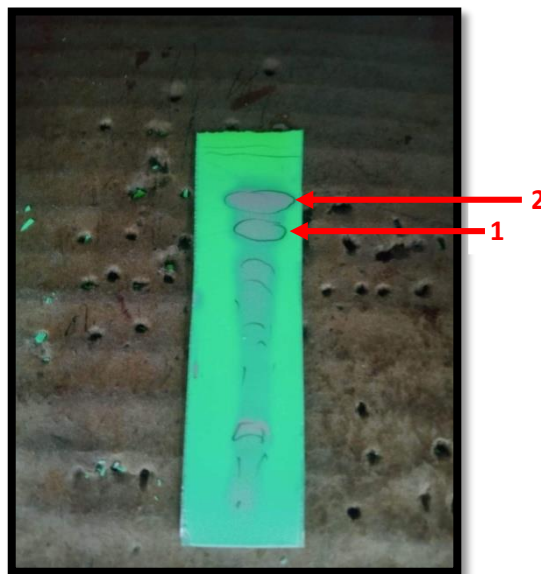


Photo IV.2 : Plaque CCM de l'huile essentielle

IV-3.2. Résultats de Rf

Selon la plaque CCM le rapport frontal (tableau IV.2) des deux composés majeurs sont comme suit :

Tableau IV.2 : Rapport frontal des composés majeurs.

Composé	Spot 1	Spot 2
Rf	0.71	0.82

La littérature montre que le Rf de l'aldéhyde citral est de 0.6 et celui du citronellal est de 0.8 [5], ce qui nous amène à conclure que le spot 1 et le spot 2 correspondent respectivement au citral et citronellal, pour confirmer ces résultats, une analyse spectroscopique a été effectuée.

IV-4. Analyses spectroscopiques

Le spectre d'adsorption infrarouge d'une espèce comporte des pics plus ou moins larges. Identifier le nombre d'onde associé à ces pics permet d'identifier les liaisons chimiques liant les atomes formant la molécule.

La spectrométrie IR, permet par interprétation des spectres obtenus, de déceler les groupements fonctionnels contenus dans une molécule : alcool, aldéhyde, cétone, acide..., ainsi que les liaisons entre les carbones d'une chaîne (chaîne saturée, insaturée, caractère aromatique d'une molécule). Les étapes pour interpréter le spectre IR sont comme suit :

Etape 1 ; Vérifier l'unité utilisée pour graduer l'axe des abscisses

Sur l'axe des abscisses σ représente le nombre d'onde exprime en cm^{-1}

Etape 2 ; Repérer les pics sur le spectre

On repère les zones du spectre pour lesquelles la transmittance (représentée en ordonnée) devient minimale. Ces zones ont des formes de bandes plus ou moins larges qui correspondent aux pics d'absorption.

Etape 3 ; Relever le nombre d'onde correspondant à chaque pic

On relève pour chaque pic la valeur du nombre d'onde correspondant au minimum de transmittance.

La composition de l'huile essentielle de notre plante a été identifié par le spectre de l'infrarouge et représenté dans la figure IV.3

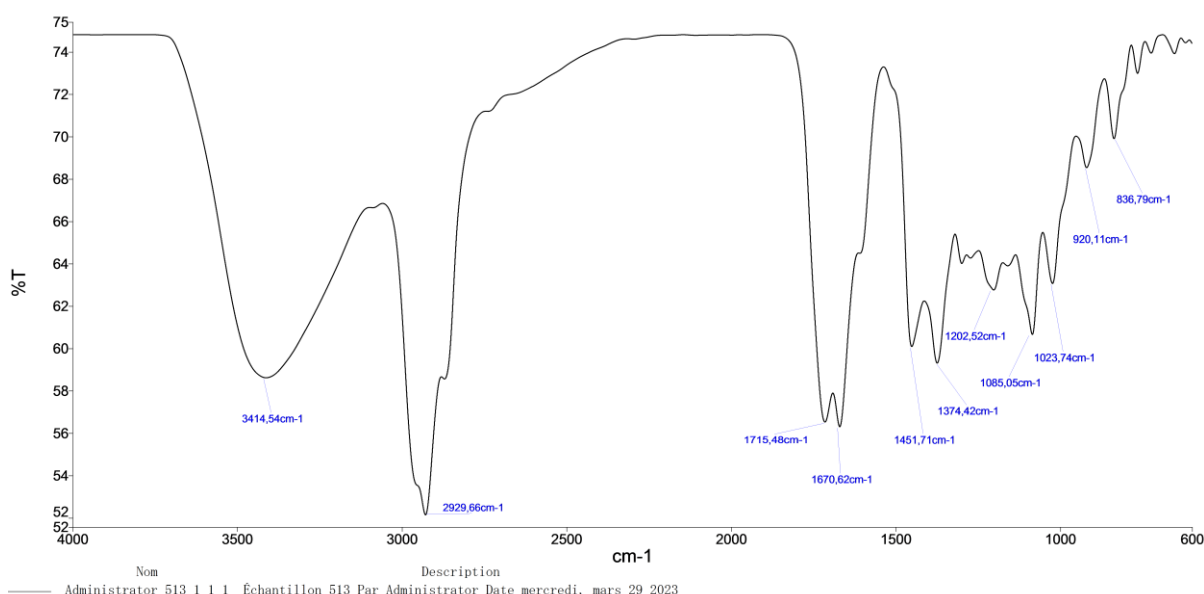


Figure IV.3 : Spectre IR de l'huile essentielle de notre plante.

En IR, la présence des **Terpenoïdes** dans l'huile essentielle de la plante étudiée a été confirmés par l'apparition des bandes d'absorptions suivantes,

- ✓ Une bande d'absorption assez large et arrondi vers **3414.54 cm^{-1}** qui présente le groupement **OH**.

- ✓ Vibration de valence des $C_{sp^3}-H$ vers 2929.66 cm^{-1} (la présence de C-H et des CH_3 dans la majorité des molécules).
- ✓ La présence d'un pic étroit et intense entre $1715.48-1670.62\text{ cm}^{-1}$ qui confirme l'existence du groupement carbonyle de la fonction aldéhyde $H-C=O$.
- ✓ Une bande d'absorption vers 1451.71 cm^{-1} caractérise la vibration d'élongation de la double liaison $C=C$.

Les données de la littérature montrent que la présence du $C=O$ du citronellal est caractérisée par une bande fine à 1727 cm^{-1} , et celle du $C=O$ du citral est confirmée par une bande fine à 1676 cm^{-1} [5].

IV-5. Etude DFT

Dans notre travail nous avons étudié la réactivité chimique des deux aldéhydes actifs de notre huile essentielle (citral et citronellal) en utilisant la méthode de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Les structures des molécules étudiées sont présentées dans la figure IV.4

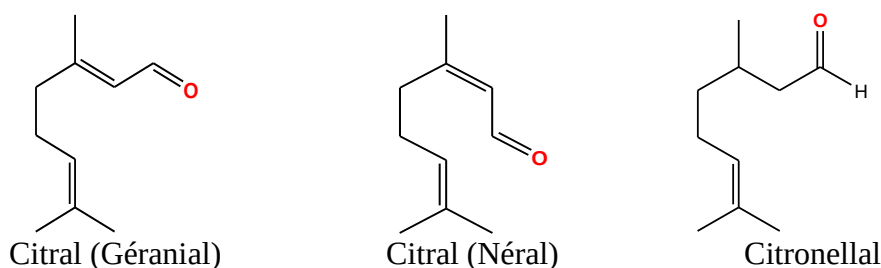


Figure IV.4 : Structure des composés étudiés

IV-5.1. Optimisation de la géométrie

Les structures des aldéhydes étudiés ont été optimisées par DFT en utilisant la méthode (B3LYP) /6-31G (d,p) [6-7]. Tous les calculs ont été effectués en utilisant le programme de visualisation moléculaire Gaussview 5.0 [8] et le Gaussian09 [9]. Les valeurs des descripteurs tels que le niveau d'énergie (HOMO, LUMO), l'énergie gap et polarisabilité linéaire (α_{Tot}) calculées à partir des structures optimisées par la méthode DFT, utilisant la B3LYP / 6-31G (d,p) sont représentées dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Paramètres calculés des molécules étudiées obtenus par la méthode B3LYP / 6-31G (d,p).

Descripteurs Moléculaires	Géranial	Néral	Citronellal
$\alpha_{Tot} (Bohr^3)$	112.30	110.19	109.33
$E_{HOMO} (eV)$	- 6.4124	- 6.3626	- 6.2265
$E_{LUMO} (eV)$	- 1.3607	- 1.3195	- 0.5246
$\Delta E_{gap}(eV)$	5,0517	5,0431	5,7019

La molécule néral possède la plus faible valeur du gap. Donc, elle est la moins stable et la plus réactive par rapport aux deux autres molécules étudiées.

IV-5.2. Analyse des orbitales moléculaires frontières

La figure IV.5 représente les structures optimisées ainsi que les orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO des aldéhydes étudiés.

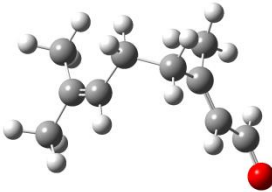
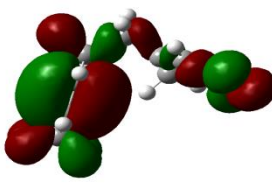
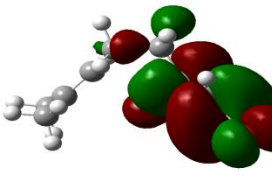
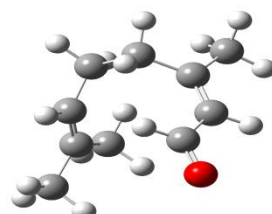
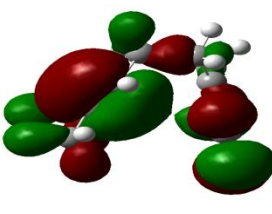
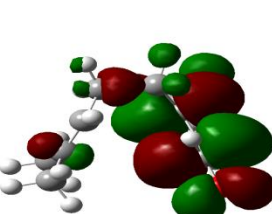
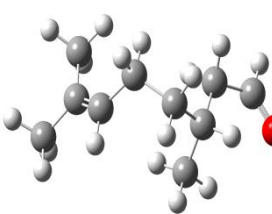
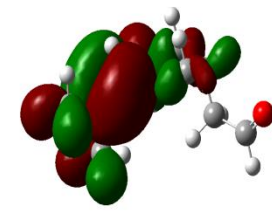
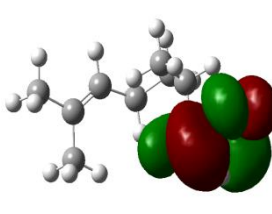
	Composé	HOMO	LUMO
Géranial ● O ● C ○ H			
Néral			
Citronellal			

Figure IV. 5 : Structures optimisées ainsi que les orbitales HOMO, LUMO et leur gap d'énergie (ΔE_{gap}) des molécules étudiées obtenues par la méthode B3LYP /6-31G (d,p).

La représentation des orbitales moléculaires frontières montre que les orbitales HOMO et LUMO des composés néral et géranial sont semblables, on peut constater également que l'orbitale HOMO de ces deux composés sont distribués sur toute la molécule.

IV-5.3. Potentiel électrostatique moléculaire (MESP)

Le potentiel électrostatique moléculaire est important pour dessiner les structures des médicaments par ordinateur. Il donne des informations sur les régions moléculaires qui sont préférées par un électrophile ou un nucléophile. Dans cette représentation les régions de la molécule à charge négative et à charge positive sont respectivement colorées en rouge et en

bleu. La couleur verte correspond à un potentiel intermédiaire situé entre les deux extrêmes (rouge et bleu foncé). Les couleurs jaune et bleu clair partagent la différence entre la couleur moyenne (vert) et les extrêmes (rouge / bleu foncé). Selon le potentiel électrostatique, le sens d'augmentation de la couleur à la surface de la molécule est comme suit : rouge $\rightarrow$ jaune $\rightarrow$ vert $\rightarrow$ bleu clair $\rightarrow$ bleu. Basant sur ces considérations, d'après la figure IV.6, l'oxygène de la fonction aldéhyde sera associé à la région rouge du diagramme pour tous les composés étudiés, ce qui confirme que le groupement aldéhyde est un site nucléophile dans la molécule.

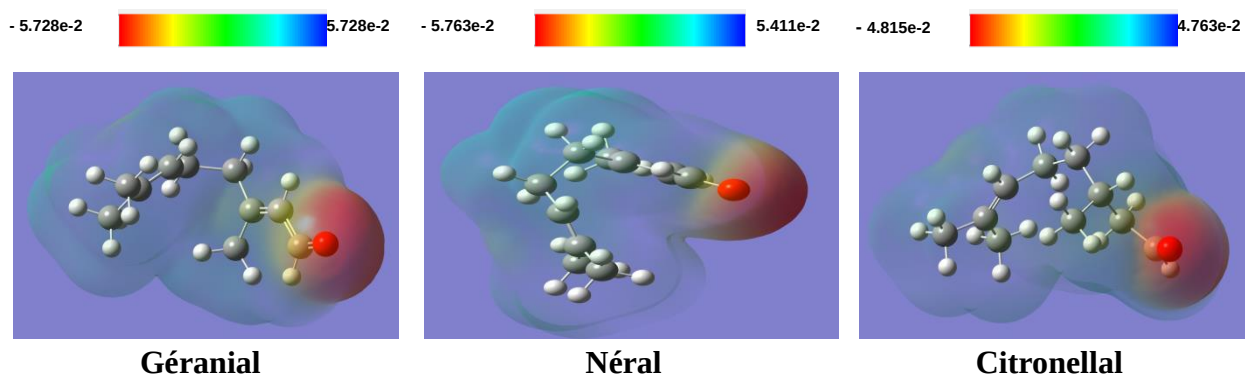


Figure IV.6 : Potentiel électrostatique moléculaire des densités totales des molécules étudiées

IV-6. Conclusion

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à la discussion des résultats d'une extraction de l'huile essentielle d'une plante médicinale. À la lumière de ces résultats, nous constatons que notre huile est composée des terpenoïdes et d'autres composés. Les principes actifs de cette huile sont les aldéhydes citral et citronellal, ces derniers possèdent plusieurs activités biologiques (Anti-inflammatoire, antiseptique, antimicrobienne, anticancéreuse, sédatif, calmant du système nerveux central et relaxant musculaire...), ce qui confirme la qualité pharmacologique de notre huile. Une étude comparative théorique de la réactivité des composés actifs de cette huile par DFT a été effectuée, cette étude confirme que l'aldéhyde néral est le plus réactif que les deux autres composés géraniol et citronellal.

-
- [1] E. L. Wognin, Z. F. Tonzibo, K. A. Toure, Y. T. N'guessan, *Rev. Ivoir. Sci. Technol.*, 15, 23 – 37, **2010**.
- [2] A. Mulkens, I. Kapetanidis, *Pharma. Acta. Helv.*, 63 : 266-270, **1988**.
- [3] Z. Neche, mémoire de master, université de M'sila, **2019**.
- [4] J. Kittler, H. Krüger, D. Ulrich, B. Zeiger, W. Schütze, Ch. Böttcher, A. Krähmer, G. Gudi, U. Kästner, H. Heuberger, F. Marthe, *Genet. Resour. Crop. Evol.*, 65, 1517–1527, **2018**.
- [5] Extraction du limonène, TP n°6, Chimie organique, **2022**. (<http://chimiepclamartin.nos-actus.fr/Enseignement/TP/TP06c.pdf>) (Consulté le 25/05/2023).
- [6] - . D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98, 5648-5652, **1993**.
- [7] - M. M. Franchl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 77, 3654-3665; **1982**.
- [8] - Æ. Frisch, H. P. Hratchian, R. D. Dennington II, T. A. Keith, J. Millam, A. B. Nielsen, A. J. Holder, J. Hiscocks, Gaussian, Inc. 340 Quinpiac Street, Building 40 Wallingford, CT 06492 USA.
- [9] - M. J. Frisch, Gaussian-09 Revision A.02 Wallingford CT: Gaussian Inc, **2009**.

Conclusion générale

Cette étude concerne l'extraction de l'huile essentielle d'une plante médicinale par hydrodistillation qui présente la particularité d'être à la fois simple, peu coûteuse et facile à mettre en œuvre. Cette huile a été obtenue au laboratoire par hydrodistillation avec un appareil de type Clévenger, jusqu'à extraction totale de l'huile essentielle (trois heures en moyenne) à partir d'une masse végétale de l'ordre de 25g, il ressort que la plante étudiée a de faible rendement en huiles essentielles (0,18%). Au terme de cette modeste recherche, nous pouvons formuler un certain nombre de conclusions :

- ✓ Les caractéristiques organoleptiques de notre huile essentielle présentent un aspect liquide volatil, une couleur jaune clair, l'odeur dégagée est aromatique citronnée.
- ✓ Notre huile contient une essence aromatique riche en citral (Géranial, Nérale) et en citronellal qui sont responsables de l'odeur citronnée et l'activité biologique de cette huile.

Dans une deuxième partie nous avons effectué une étude théorique de la réactivité de ces deux aldéhydes par DFT. Les résultats montrent que l'aldéhyde Nérale est le plus réactif.

Les perspectives de cette thématique est d'identifier les composantes de cette huile expérimentalement et isolé ses principes actifs afin de les exploiter dans différents domaines.

Résumé

Au cours de ce travail, la méthode d'hydro-distillation a été employée afin d'extraire l'huile essentielle d'une plante médicinale. Il ressort que la plante étudiée est caractérisée par un faible rendement en huiles essentielles (0,18%), ce qui rend cette huile classée parmi les plus chères huiles au monde.

Notre huile contient plusieurs composés aromatiques, dont le citral et le citronellal représentent le plus grand pourcentage. L'étude DFT des composés actifs de cette huile confirme que le Néral est le plus réactif que le Géraniol et le Citronellal.

Mots clé : L'huile essentielle, Hydro-distillation, Citral, Citronellal, DFT

Abstract

During this work, the hydro-distillation method has been used to extract the medicinal plant's essential oil. It appears that the studied plant is characterized by a low essential oils' yield (0.18%), which makes this oil ranked among the most expensive oils in the world.

Our oil contains several aromatic compounds, where citral and citronellal represent the highest percentage. The DFT study of the active compounds of this oil confirms that Neral is the more reactive than Geraniol and Citronellal

Key word: Essential oil, Hydro-distillation, Citral, Citronellal, DFT

الملخص

خلال هذا العمل، تم استخدام طريقة التقطير المائي لاستخراج الزيت العطري لنبات طبي. يبدو أن النبات المدروس يتميز بمردود منخفض من الزيوت الأساسية (0.18٪)، مما يجعل هذا الزيت مصنفاً من بين أغلى الزيوت في العالم.

يحتوي زيتنا على العديد من المركبات العطرية، حيث أن السترال والسترونيال يمثلان النسبة الأكبر تؤكد دراسة DFT للمركبات النشطة لهذا الزيت أن المركب Neral هو الأكثر تفاعلاً من المركبين Geraniol و Citronellal

الكلمات المفتاحية: زيت عطري، التقطير المائي، السترال ، السترونيال ، DFT