



**UNIVERSITE DE CORSE-PASCAL PAOLI**  
**ECOLE DOCTORALE ENVIRONNEMENT ET SOCIETE**  
**UMR CNRS 6134 (SPE)**



**Thèse présentée pour l'obtention du grade de**  
**DOCTEUR EN CHIMIE**  
**Mention : chimie organique et analytique**

**Soutenue publiquement par**

**TAO XU**

le 19 MAI 2016

---

**Caractérisation chimique d'une huile essentielle de racines de**  
***Pulicaria mauritanica* et d'un extrait de racines de *Rhus tripartitum***  
**par combinaison de techniques séparatives (CPG, CLHP) et**  
**d'analyses spectrales (RMN, SM)**

---

**Directeurs :**

M. Ange Bighelli, Professeur, Université de Corse

M. Hervé Casabianca, Ingénieur-HDR, Institut des Sciences Analytiques

**Rapporteurs :**

Mme Claire Elfakir, Professeur, Université d'Orléans

M. Jean-Jacques Filippi, Maître de conférences-HDR, Université de Nice  
Sophia Antipolis

**Jury**

Mme Claire Elfakir, Professeur, Université d'Orléans

M. Félix Tomi, Professeur, Université de Corse

M. Ange Bighelli, Professeur, Université de Corse

M. Hervé Casabianca, Ingénieur-HDR, Institut des Sciences Analytiques

M. Jean-Jacques Filippi, Maître de conférences-HDR, Université de Nice  
Sophia Antipolis

## Résumé

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre d'une thèse en codirection entre l'Université de Corse et l'Institut des Sciences Analytiques de Villeurbanne, en partenariat avec l'Université de Tlemcen. Ils concernent la caractérisation chimique de l'huile essentielle de racines de *Pulicaria mauritanica* et de l'extrait au méthanol de racines de *Rhus tripartitum*, deux plantes médicinales d'Algérie.

L'objectif de notre travail était double :

- contribuer au développement de la méthode basée sur l'analyse informatisée du spectre de RMN  $^{13}\text{C}$ , qui permet l'identification des principaux constituants des mélanges complexes sans séparation préalable et définir une stratégie d'analyse efficace d'un extrait ciblé en associant l'utilisation de la RMN  $^{13}\text{C}$  et des techniques de couplage en ligne chromatographie-spectrométrie (CPG/CLHP-SM);
- caractériser à travers la connaissance la plus complète possible de leur composition chimique, l'huile essentielle de racines de *P. mauritanica* par RMN  $^{13}\text{C}$ , CPG(Ir) et CPG-SM et l'extrait au méthanol de racines de *R. tripartitum* par une stratégie analytique associant la RMN aux couplages en ligne : CPG-TOF (dérivatisation), CLHP-SM et CLUP-qTOF.

La composition chimique de l'huile essentielle de racines de *P. mauritanica* est dominée par des dérivés du *p*-cymène : 2,5-diméthoxy-*p*-cymène (37,2%), isobutyrate de 6-méthoxythymyle (14,2%), isobutyrate de 10-isobutyryloxy-8,9-déhydrothymyle (4,8%) et isobutyrate de néryle (11,1%). De plus, nous avons identifié dans cette huile essentielle une nouvelle molécule naturelle : la 1S,2S,5S,8S-modhéphan-3-one par RMN 1D et 2D.

L'étude de la composition chimique de la fraction pentane de l'extrait au méthanol de racines de *R. tripartitum* par combinaison des méthodes séparatives (CC, CPG) et d'analyses spectrales (RMN, TOF, SM) a conduit à l'identification de 16 cardanols (3-alk(èn)ylphenols), 6 sumacénones (5-hydroxy-5-alk(èn)ylcyclohex-2-énonés) et 9 époxysumacènes (1-alk(èn)yl-1,5-époxy-cyclohex-2-ènes). Parmi ces composés, dix-sept sont nouveaux : 2 cardanols, 6 sumacénones et 9 époxysumacènes. Par ailleurs, en utilisant la CLUP-qTOF en phase inverse, nous avons également identifié huit proanthocyanidines dans la fraction acétate d'éthyle de cet extrait. Enfin, les activités antioxydantes des trois fractions (pentane, acétate d'éthyle et butanol) de l'extrait au méthanol ont été évaluées.

Discipline : Chimie ; mention : Chimie Organique et Analytique.

**Mots clés :** *Pulicaria mauritanica*, *Rhus tripartitum*, RMN  $^{13}\text{C}$ , CPG-TOF (dérivatisation), CLUP-qTOF.

## Abstract

This study was conducted under an agreement of co-direction between the University of Corsica and the Institute of Analytical Sciences (Villeurbanne) and in partnership with the University of Tlemcen. It concerns the chemical characterization of two Algerian medicinal plant extracts: *Pulicaria mauritanica* root essential oil and *Rhus tripartitum* root methanol extract.

The aim of this thesis was twofold:

- to contribute to the development of the method, based on the computer-assisted analysis of the  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of the natural mixtures which allowed the identification of the main components without purification and to define an efficient analysis strategy of the targeted extract by combining spectroscopy technique ( $^{13}\text{C}$  NMR) with online chromatography-spectrometry techniques (GC/HPLC-MS);
- to provide a thorough chemical characterization of the composition of *P. mauritanica* root essential oil by combining  $^{13}\text{C}$  NMR with GC (Ir) and GC-MS, as well as, the composition of *R. tripartitum* root methanol extract by combining NMR with GC-TOF (derivatization), HPLC-MS and UPLC-qTOF.

The chemical composition of *P. mauritanica* root essential oil is dominated by *p*-cymene derivatives: 2,5-dimethoxy-*p*-cymene (37.2%), 6-methoxythymyle isobutyrate (14.2%), 10-isobutyryloxy-8,9-dehydrothymyle (4.8%) and neryl isobutyrate (11.1%). In addition, we realised the structural elucidation by 1D and 2D NMR of a new natural compound: 1*S*,2*S*,5*S*,8*S*-modhephan-3-one.

The chemical composition of the pentane fraction of *R. tripartitum* root methanol extract by combination of chromatographic (CC, GC) and spectroscopic techniques (NMR, TOF, MS), led us to the identification of 16 cardanols (3-alk(en)ylphenols), 6 sumacenones (5-hydroxy-5-alk(en)ylcyclohex-2-enones) and 9 epoxysumacenes (1-alk(en)yl-1,5-epoxycyclohex-2-enes). Among them, seventeen compounds were reported for the first time: two cardanols, six sumacenones and nine epoxysumacenes. Furthermore, by using the reverse phase UPLC-qTOF, we have identified eight proanthocyanidins. Finally, the antioxidant activities of the three fractions (pentane, ethyl acetate and butanol) of the methanol extract were evaluated.

Discipline: Organic and Analytical Chemistry.

**Key words:** *Pulicaria mauritanica*, *Rhus tripartitum*,  $^{13}\text{C}$  NMR, GC-TOF (derivatization), UPLC-qTOF.