

MA-540-77-1

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université BLIDA 1  
Faculté des Sciences  
Département de Chimie



Mémoire présenté par

**Kabri Abderaouf**

**En vue d'obtenir le diplôme de Master**

Domaine : Science de la matière  
Filière : Chimie  
Option : **Chimie des Substances Naturelles**

Titre

**Extraction par hydrodistillation d'huile essentielle de l'artémisia absinthium (Absinthe) et de l'artémisia herba alba (Armoise blanche) et la séparation des cétones cycliques**

Soutenu publiquement en octobre 2013 devant le jury composé de :

M. El Hattab	Pr	Président	Université de Blida
S. Kasmi	MCA	Examineur	Université de Blida
K. Boutemak	MCB	Examineur	Université de Blida
A. Badis	Pr	Examineur	Université de Blida
Y. Daghbouche	Pr	Examineur	Université de Blida
O. Touafak	MCB	Examineur	Université de Blida
N. Bouzidi	MCB	Examineur	Université de Blida
Z. Chemat	MCB	Examineur	Université de Blida
N. Ayachi	MAA	Examineur	Université de Blida
H. Boutoumi	MCA	Promoteur	Université de Blida

**Promotion 2012-2013**

MA-540-77-1

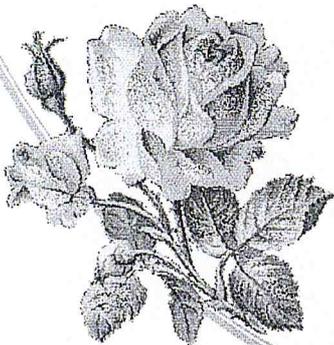
## *Remerciements*

*Nos remerciements s'adressent tout d'abord au Bon Dieu de nous avoir donné le courage, la patience et la santé pour accomplir ce travail.*

*Jetiens à remercier mon promoteur, Monsieur BOUTOUMI pour sa patience, sa disponibilité, son efficace encadrement et surtout ses judicieux conseils, qui m'ont permis d'apprendre et de mener à bien mon mémoire.*

*Leur soutien et leur encouragement m'ont aidé à améliorer mon travail et à avoir confiance en moi.*

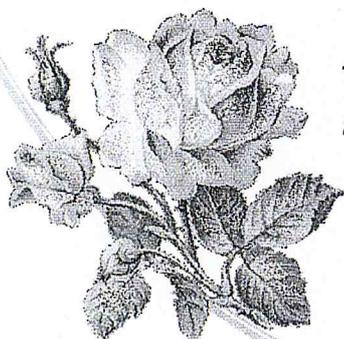
*Sans oublier mes enseignants qui m'ont accompagné durant cinq ans, et les personnes qui ont aidé de près ou de loin, à la réalisation de ce mémoire.*



## *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail à :*

- *Mes chers parents « Ali » et « Yamina » pour leurs amours et leurs sacrifices ainsi que leur soutien plus qu'essentielle que dieu me les gardent.*
- *A ma Grand-Mère « khadoudja » que dieu la garde.*
- *A mon frère Sid-Ahmed et son épouse Soumia, et à ma sœur Soumia et son mari Mohamed*
- *A mes tantes et mes oncles, et toute la famille.*
- *A mon promoteur :H. Boutoumi.*
- *A tout les professeurs de cycle de l'étude.*
- *A mesamis: Nassim, Samir, Kamal, Toufik, Ahmed, Fouad, Mohamed, Lyes, Malek, fathi, Nabil.*
- *A ma classe 2<sup>ème</sup> année master chimie des substances naturelles.*



*-A toute la promotion 2013 de l'université.*

## Sommaire

Introduction .....	1
<b>Chapitre I: Rappels Bibliographiques.....</b>	<b>3</b>
Les plantes .....	3
I.1 Les caractéristiques des plantes .....	3
I.2 Utilisation des produits naturels en médecine .....	3
I.3 Les terpènes .....	4
I.4 Classification des terpènes .....	6
I.4.1. Monoterpènes.....	7
I.4.2. Terpènes acycliques .....	7
I.4.3. Terpènes monocycliques.....	8
I.4.4. Terpènes bicycliques.....	9
I.4.5. Sesquiterpènes.....	10
I.4.6. Diterpènes .....	11
I.4.7. Triterpènes .....	11
I.4.8. Tetraterpènes.....	12
I.4.9. Polyterpènes .....	13
I.5 Caractérisation et dosage .....	13
<b>Chapitre II. <i>Artémisia Absinthium</i> « absinthe ».....</b>	<b>14</b>
II.1-Introduction .....	14
II.2-Classification botanique .....	14
II.3- Nom commun.....	15
II.4-Description botanique .....	15
II.5-Habitat et fréquence .....	15
II.6-Caractéristiques générales de la plante, des feuilles et des fleurs .....	16
II.7. Composition chimique de l'absinthe .....	17
II.8. Utilisation de l'absinthe.....	17
<b>Chapitre III: L'espèce <i>Artemisia Herba-Alba</i>.....</b>	<b>18</b>
Introduction .....	18
III.1 L'espèce <i>Artemisia Herba-Alba</i> .....	18
III.1.1. Nomenclature et taxonomie.....	19
III.1.2. Description botanique .....	20
III.1.3. Habitat .....	20

III.1.4. Biologie .....	21
III.1.5. Ecologie.....	21
III.2 Pharmacopée traditionnelle .....	22
III.3 Composition chimique .....	22
III.3.1. Terpènes de l'Artemisia herba-alba .....	23
III.3.2. Flavonoïdes de l'Artemisia herba-alba .....	23
<b>Chapitre IV. Les huiles essentielles .....</b>	<b>25</b>
IV. 1- Caractéristique générales des huiles essentielles .....	25
IV. 1.1- définition.....	25
IV. 1.2- Répartition, location et fonction dans la plante .....	25
IV. 1.3- Composition Chimique des huiles essentielles.....	26
IV. 1.4- Caractéristique physique et organoleptique des huiles essentielles.....	28
IV. 2- Les techniques d'extraction des huiles essentielles .....	29
IV. 2.1- méthodes physiques .....	29
IV. 2.1.1. Expression à froid .....	29
IV. 2.1.2- procédés d'hydrodistillation .....	29
IV. 2.1.3- Entraînement à la vapeur d'eau .....	29
IV. 2.1.4- extraction par micro-ondes .....	30
IV. 2.2- méthodes chimiques.....	30
IV. 2.2.1- La macération .....	30
IV. 2.2.2- L'enfleurage.....	30
IV. 2.2.3- Extraction par dioxyde de carbone « CO <sub>2</sub> » ou supercritique.....	30
IV. 2.2.3- Extraction par solvant organique volatile .....	31
<b>Chapitre V. La chimie des cétones.....</b>	<b>32</b>
V.1. Définition.....	32
V.2. Propriétés physico-chimique des cétones.....	32
V.3. Réactivité de l'hydrogène en $\alpha$ de la forme cétone .....	33
V.3.1- Tautomérie céto-énolique .....	33
V.4. Principales réactions d'addition des cétones .....	34
V.4.1. Condensation de l'ammoniac et ses dérivés.....	34
V.4.2. Hydratation.....	36
V.4.3. Alcools – formation d'acétals .....	36
V.4.4. Addition nucléophile des hydrures.....	36
V.5. Utilisation des cétones.....	37
V.6. Toxicités des cétones.....	37

V.7. Les méthodes de séparation des cétones .....	38
V.7.1. La réaction avec le bisulfite de sodium (NaHSO <sub>3</sub> ) .....	38
V.7.2. L'hydrolyse des imines et ces dérivés .....	38
<b>Chapitre VI : Matériels et méthodes</b> .....	38
VI.1- Introduction.....	38
VI.2- Matériel végétal .....	39
VI.3 Lieu et date <i>de récolte de l'espèce étudiée</i> .....	40
VI.4-Extraction de l'huile essentielle.....	41
VI.4.1-Appareillage.....	41
VI.4.2-Protocole expérimental .....	42
VI.5- Rendement en huile essentielle.....	42
VI.6- Propriétés physico-chimiques et organoleptiques de l'huile essentielle.....	43
VI.6.1- Mesure des indices physiques.....	43
VI.6.1.1 Détermination de l'indice de réfraction .....	43
VI.6.2- Mesure des indices chimiques .....	43
VI.6.2.1- Indice d'acide.....	43
VI.6.2.2. Indice d'ester.....	44
VI.6.3. Propriétés organoleptiques.....	45
VI.7-Analyse des huiles essentielles par les méthodes chromatographiques.....	45
VI.7.1. Chromatographie en phase gazeuse .....	45
VI.7.2. Analyse par spectrométrie infrarouge (IR) .....	46
VI.8. Méthodes de séparation des cétones .....	47
VI.8.1. Réaction avec le bisulfite de sodium (HNaSO <sub>3</sub> ).....	47
VI.8.2. Hydrolyse de 2,4-dinitrophénylhydrazone.....	48
<b>Chapitre VII - Résultats et discussions</b> .....	51
VII-1-Extraction des huiles essentielles.....	51
VII-1-1-Résultats d'extraction par Hydrodistillation.....	51
VII-1-2-Choix de l'eau utilisée .....	51
VII-2-Etude cinétique des huiles essentielles de l'absinthe et l'armoise blanche.....	52
VII-2-1/-Absinthe.....	52
VII-2-2/-l'armoise blanche.....	53
VII-3-Etude analytique d'huile essentielle.....	53
VII-3-1-Caractéristiques organoleptiques .....	54
VII-3-2-Détermination les indices physico-chimiques .....	54

VII-3-3-Analyse des huiles essentielles de l'absinthe et l'armoise blanche par spectrométrie infrarouge (IR).....	55
VII-3-3-1-Absinthe.....	55
VII-3-3-2-Armoise blanche.....	56
VII-3-4-Etude chromatographique (chromatographie en phase gazeuse) des huiles essentielles de l'absinthe et l'armoise blanche.....	57
VII-3-4-1-Absinthe.....	57
VII-3-4-2-Armoise blanche.....	60
VII-3-Etude des méthodes d'isolation de cétone cyclique « thuyone » à partir d'huile essentielle de l'absinthe et l'armoise blanche .....	62
VII-3-1-absinthe .....	62
VII-3-1-1-Etude des réactions d'addition sur le thuyone .....	62
VII-3-1-1-1-Réaction d'addition de thuyone avec le bisulfite de sodium .....	62
VII-3-1-1-1-1-Analyse de produit par spectrométrie infrarouge (IR).....	63
VII-3-1-1-2-Réaction d'addition de thuyone avec le 2,4-dinitrophénylhydrazonium sulfate .....	64
VII-3-1-1-2-1-Analyse de produit par spectrométrie infrarouge (IR).....	64
VII-3-2-Armoise blanche .....	65
VII-3-2-1-Etude des réactions d'addition sur le thuyone et camphre .....	65
VII-3-2-1-1-Réaction d'addition de thuyone et camphre avec le bisulfite de sodium....	65
VII-3-2-1-1-1-Analyse de produit par spectrométrie infrarouge (IR).....	66
VII-3-2-1-2-Réaction d'addition de thuyone et camphre avec le 2,4-dinitrophénylhydrazonium sulfate.....	67
VII-3-2-1-2-1-Analyse de produit par spectrométrie infrarouge (IR).....	68
VII-4-Etude des réactions de régénération d'alpha-thuyone.....	69
VII-4-1-absinthe .....	<b>6Erreur ! Signet non défini.</b>
VII-4-1-1- Réaction de régénération de thuyone par l'addition de soude sur le 2-hydroxyle thuyone-2-sulfonâtes de sodium hydrate .....	<b>6Erreur ! Signet non défini.</b>
VII-4-1-1-1- Analyse de produit par spectrométrie infrarouge (IR)	<b>6Erreur ! Signet non défini.</b>
VII-4-1-2-Réaction de régénération de thuyone par l'hydrolyse de 2,4-dinitrophénylhydrazono de la thuyone .....	70
VII-4-1-2-1- Analyse de produit par spectrométrie infrarouge (IR) .....	70
VII-4-2-Armoise blanche .....	71
VII-4-2-1- Réaction de régénération de thuyone et camphre par l'addition de soude sur le 2-hydroxyle thuyone-2-sulfonâtes de sodium hydrate .....	71
VII-4-2-1-1- Analyse de produit par spectrométrie infrarouge (IR) .....	72

VII-4-2-2- Réaction de régénération de thuyone et camphre par l'hydrolyse de 2,4-dinitrophénylhydrazono de la thuyone et de 2,4-dinitrophénylhydrazono du camphre..	73
VII-4-2-2-1- Analyse de produit par spectrométrie infrarouge (IR) .....	73
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>75</b>
<b>Référence</b> .....	<b>77</b>

## Symboles et Abréviations

AFNOR: Association Française de normalisation.

HE : Huile Essentielle.

DNID : Diabète non insulino-dépendant ou « le diabète de type 2 ».

C° : degré Celsius.

CG-MS: Chromatographie en phase gazeuse couplée à spectrométrie de masse.

CPG : Chromatographie en phase gazeuse.

IRTF : Infrarouge à transformée de fourrier

R<sub>He</sub> : rendement en huile essentielle (%).

m : masse de l'huile essentielle en gramme.

m<sub>0</sub> : masse de la matière végétale en gramme.

I<sub>20</sub> : Indice à 20°C.

I<sub>t</sub> : Indice à la température de mesure.

T : Température de mesure.

C : Concentration.

V : Volume

t (min) : temps en minute.

C<sub>m</sub>: centimètre.

g: gramme.

h: heures.

I<sub>A</sub> : Indice d'acide.

I<sub>E</sub> : Indice d'ester.

n<sup>20</sup><sub>D</sub> : Indice de réfraction.

g : Gramme.

L: Litre.

t<sub>R</sub>: Temps de retentions.

## Liste des figures

Figure 1 : Feuilles d'absinthe.....	14
Figure 2: Artémisia absinthium.....	16
Figure 3: Artémisia herba alba dans son milieu naturel au début de la saison de floraison...	19
Figure 4: Artémisia herba alba dans son milieu naturel à la fin de la saison de floraison....	21
Figure N°5 : Spectre IR d'une cétone.....	33
Figure 6: les deux espèces utilisées dans notre travail.....	39
Figure 7: Schéma directeur de l'expérimentation.....	40
Figure 8: Montage de hydrodistillation en utilisant un appareil de type Clevenger.....	41
Figure 9: Réfractomètre.....	43
Figure N°10: Chromatographe en phase gazeuse.....	45
Figure N°11: Spectrophotomètre transformée de fourrier (FTIR).....	47
Figure 12: Variation du rendement de l'extraction de l'HE de l'absinthe.....	52
Figure 13: Variation du rendement de l'extraction de l'HE de l'armoise blanche.....	53
Figure 14: Spectre IR d'HE de l'absinthe.....	55
Figure 15: Spectre IR d'HE de l'armoise blanche.....	56
Figure 16: Chromatogramme de l'HE de l'absinthe.....	57
Figure 17: Chromatogramme de l'HE de l'armoise blanche.....	60
Figure 18: Spectre IR de notre produit obtenu.....	63
Figure 19: Spectre IR de 2,4-dinitrophénylhydrazono-2-thuyle.....	64
Figure 20: Spectre IR de notre produit obtenu.....	66
Figure 21: Spectre IR de notre produit obtenu.....	68
Figure 22: spectre IR de thuyone isolé par la réaction de régénération de 2-hydroxy1-isopropyl-4-méthylbicyclo[3,1,0]hexan-2-sulfonates de sodium ...	69
Figure 23: spectre IR de thuyone isolé par la réaction de régénération de 2,4-dinitrophénylhydrazono-2-thuyle.....	70

Figure 24: spectre IR de thuyone et camphre isolé par la réaction de régénération de 2-hydroxy-1-isopropyl-4-méthylbicyclo[3,1,0]hexan-2-sulfonates de sodium et 2-hydroxy-1,7,7-triméthylbicyclo[2,2,1]heptan-2-sulfonates de sodium.....	72
Figure 25: spectre IR de $\alpha$ -thuyone et camphre isolé par la réaction de régénération de 2,4-dinitrophénylhydrazono-2-thuyle et de 2,4-dinitrophénylhydrazono-2-bornyle.....	73

### Liste des tableaux

Tableau 01 : Les composés majoritaires d'Artemisia herba alba d'Algérie .....	24
Tableau N° 2 : Rendement en huiles essentielles .....	51
Tableau N°3: Les indices physico-chimiques d'huile essentielle.....	53
<i>Tableau N°4</i> : Les pics représentent les compositions chimiques des HE de l'absinthe par CPG .....	57
Tableau N°5 : Composition chimique de l'huile essentielle de l'Absinthe .....	58
<i>Tableau N°6</i> : Les pics représentent les compositions chimiques des HE de l'armoise blanche par CPG.....	60
Tableau 7: composition en pourcentage des HE par hydrodistillation d'artémisia herba alba sur différents sites en Algérie.....	62

## Résumé :

Notre étude a porté sur deux parties expérimentales distinctes :

- L'extraction et caractérisation des huiles essentielles de l'Artémisia *Absinthium* (Absinthe) et de l'Artémisia *Herba Alba* (Armoise blanche).
- La séparation des cétones cycliques par l'utilisation de deux méthodes chimiques (addition par bisulfite de sodium et hydrolyse par 2,4-dinitrophénylhydrazine).

-L'extraction de l'huile essentielle de l'Artémisia *Absinthium* et l'Artémisia *Herba Alba* a été effectuée par hydrodistillation en utilisant l'appareil de type <Clevenger>, et a conduit respectivement à un rendement égale 0,6% et 0.8%.

-L'action de la solution aqueuse de bisulfite de sodium ( $\text{NaHSO}_3$ ) sur l'huile essentielle de l'Absinthe et l'Armoise blanche a permis d'obtenir :

- le 2-hydroxy-1-isopropyl-4-méthylbicyclo[3,1,0]hexan-2-sulfonâtes de sodium
- 2-hydroxy-1,7,7-triméthylbicyclo[2,2,1]heptan-2-sulfonâtes de sodium.

Ainsi l'action de 2,4-dinitrophénylhydrazine sur les deux huiles essentielles a permis d'obtenir hydrazones correspondantes :

- -2,4-dinitrophénylhydrazono-2-thuyole
- -2,4-dinitrophénylhydrazono-2-bornyle.

Les cétones extraites des huiles essentielles de l'absinthe et l'armoise blanche telles que l' $\alpha$ -thuyone et le camphre ont été obtenues par l'hydrolyse des combinaisons bisulfitiques et des hydrazones correspondantes.

La régénération des cétones à l'aide d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH) a permis d'obtenir (l' $\alpha$ -thuyone et camphre). Cependant l'hydrolyse des hydrazones correspondantes en présence d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique HCl a été réalisée avec succès et les cétones obtenues ont été caractérisé par IRTF.

Mots clés : Artémisia *Absinthium*, Artémisia *Herba Alba*, Huile essentielle, hydrodistillation, séparation.

## Abstract:

-Our study focused on two distinct experimental parts:

- The extraction and characterization of essential oils of *Artemisia absinthium* (Wormwood) and *Artemisia Herba Alba* (white wormwood).
- Separation cyclic ketones by using two chemical methods (addition of sodium bisulfite and hydrolysis by 2,4- dinitrophenylhydrazine) .

- The extraction of the essential oil of *Artemisia absinthium* and *Artemisia Herba Alba* was performed by steam distillation using the apparatus <Clevenger> type and leads to a yield equal respectively 0.6% and 0.8 %.

- The action of the aqueous solution of sodium bisulfite ( $\text{NaHSO}_3$ ) on the essential oil of *Artemisia Absinthe* and white yielded:

- 2- hydroxy -1 -isopropyl -4- methylbicyclo [ 3,1,0 ] hexan- 2-sulfonate sodium
- 2 -hydroxy- 1 ,7,7 - trimethylbicyclo [ 2.2.1] heptan -2- sodium sulfonate.

Thus the action of 2,4- dinitrophenylhydrazine in the two essential oils was obtained corresponding hydrazones :

- -2,4- dinitrophénylhydrazono -2- thuyle
- -2,4- dinitrophénylhydrazono -2- bornyl.

-Ketones extracted essential oils of wormwood and sagebrush such as  $\alpha$  - thujone and camphor were obtained by hydrolysis of bisulfite combinations and corresponding hydrazones.

-Regeneration of ketones with an aqueous sodium hydroxide solution ( $\text{NaOH}$ ) was obtained (the  $\alpha$  - thujone and camphor). However the hydrolysis of the corresponding hydrazones in the presence of an acid chlorohydrique aqueous  $\text{HCl}$  solution was performed successfully and the ketones obtained were characterized by FTIR.

Keywords: *Artemisia absinthium*, *Artemisia Herba Alba*, essential oil, steam distillation, separation.

## ملخص

- ركزت دراستنا على قسمين تجريبيين متميزتين :

- استخراج وتوصيف الزيوت العطرية من شايح أفسنط (شجرة مريم ) و شايح هربا ألبا ( الشايح )
- فصل الكيتونات الحلقية باستخدام الطرقتين الكيمياءئيتين ( إضافة بيسلفيت الصوديوم و التحلل بواسطة 2،4- الدينتروفنيل -2-هيدرازين)

- استخراج الزيت العطري من شايح أفسنط و شايح هربا ألبا أجريت عن طريق التقطير بالبخر باستخدام جهاز نوع <كليفنجر> ويؤدي إلى تحقيق عائد على قدم المساواة على التوالي 0.6 % و 0.8 %.

- عمل محلول مائي من بيسلفيت الصوديوم (  $\text{NaHSO}_3$  ) على الزيوت الأساسية من شراب مسكر الشايح و شايح أفسنط أسفرت عن:

- 2-هيدروكسي -1- الأيزوبروبيل -4-مثيل بيسكلو [0،1،3] هكزان-2-سلفونات الصوديوم.
- 2-هيدروكسي-1،7،7-ترمثيل بيسكلو [1،2،2] هبتان-2-سلفونات الصوديوم.

و كذلك عمل 2،4- دينتروفنيل هيدرازن على الزيتين الأساسيين سمح بالحصول على الهيدرازون التاليين:

- 2،4- دينتروفنيل هيدرازونو-2-تيل
- 2،4- دينتروفنيل هيدرازونو-2-بورنيل

- الكيتونات المستخرجة من الزيتين الأساسيين للنبتين -الشايح و شجرة مريم-مثل  $\alpha$ -توجون و كافور تم الحصول عليهما عن طريق التحلل المائي للتركيبات البيسلفيتية و الهيدرازونو المقابل

تجديد الكيتونات مع محلول هيدروكسيد الصوديوم المائي (هيدروكسيد الصوديوم) أسفرت على الحصول على  $\alpha$ -توجون و كافور، كذلك التحلل المائي للهيدروزن المقابل في وجود محلول الهيدروكلوريك قد تم بنجاح و الكيتونات المتحصل عليها ميزت بواسطة جهاز الأشعة تحت الحمراء

الكلمات الرئيسية : شايح أفسنط ، شايح هربا ألبا ، زيت أساسي ، التقطير بالبخر و الفصل.

INTRODUCTION  
GÉNÉRALE

## Introduction générale:

- De tout les temps, les plantes ont occupé une place prépondérante dans la vie de l'homme. Toutes les civilisations connues ont utilisé les plantes soit sauvages soit cultivées pour se nourrir, se défendre, se vêtir ou se soigner. Ces utilisations se sont diversifiées au fil des temps pour s'adapter aux besoins. Les plantes médicinales ont connu les mêmes modifications. Elles sont employées parfois de façon sélective grâce à la tradition. Au fil des siècles, une première distinction a pu être faite entre plantes comestibles et toxiques. Les connaissances empiriques accumulées ont permis aux différentes civilisations de prendre les plantes comme source essentielle de médicaments. Jusqu'au début du 20<sup>ème</sup> siècle, presque tous les médicaments étaient à base de plantes.
- De nos jours, et surtout dans les pays du tiers monde, la phytothérapie occupe encore une place importante. La flore de ces pays reste assurément riche et prometteuse, tant dans la perspective de découvrir de nouvelles espèces botaniques que de trouver de nouvelles molécules ayant une activité thérapeutique, pour la mise au point de nouveaux médicaments [1].
- Quelles que soient les parties et les formes sous lesquelles elles sont utilisées, les plantes sont extrêmement riches, elles contiennent de structures chimiques complexes. Le métabolisme des plantes contient de milliers de différents constituants dont l'effet thérapeutique n'est évidemment pas lié à tous les composés, de même pour ce qui est d'effet nocif ou toxique [2].
- L'Algérie est considérée parmi les pays connus pour leur diversité taxonomique vu sa position biogéographique privilégiée et son étendu entre la Méditerranée et l'Afrique subsaharienne. La flore algérienne est potentiellement riche, beaucoup d'espèces endémiques peuvent y être. Nous partageons avec les méditerranéens et les pays du Sahel un large éventail de composés et d'éléments phytochimiques d'un intérêt grandissant d'où la nécessité et l'importance de ce travail de recherche. Ce brassage d'espèces constitue pour notre pays une véritable richesse qui doit être préservée et gérée rationnellement et durablement dans le but de maintenir les équilibres écologiques déjà fragiles et de conserver notre diversité biologique [3].

- Le présent travail est une contribution dans la valorisation des principes actifs contenus dans la flore algérienne peu connue jusqu'à présent, et qui sera présenté comme suit:
- Un premier chapitre comprend un rappel sur les grandes caractéristiques des plantes, la classification des plantes, et les différentes classes des produits (naturels) issus des plantes.
- Un deuxième chapitre est consacré à l'espèce *Artemisia absinthium*, le nom scientifique et la taxonomie, la description botanique, les caractéristiques générale de la plante. La composition chimique de la plante et leur utilisation dans différentes domaines.
- Un troisième chapitre est consacré à l'espèce *Artemisia herba-alba*, le nom scientifique et la taxonomie, la description botanique, les différents substances chimiques isolés du genre *Artemisia*, les activités biologiques et microbiologiques réalisées sur le genre *Artemisia*.
- Un quatrième chapitre est consacré aux huiles essentielles, leur caractéristique générale comme définition des huiles essentielles, répartition et localisation dans la plante, sa composition chimique et les caractéristiques physiques et organoleptiques, et a la fin les différentes techniques d'extraction.
- Un cinquième chapitre est consacré à la chimie des cétones, leur caractéristique générale comme définition de cétones, propriétés physico-chimiques, la réactivité de l'hydrogène en  $\alpha$  de la forme cétone, les principales réactions d'addition des cétones, utilisation des cétones et sa toxicité, et a la fin les méthodes de séparation des cétones.
- Un sixième chapitre présente les matériels et les méthodes utilisées pour la réalisation de ce travail à savoir :
  - L'étude chimique de deux l'huiles essentielles de artémisia absinthium et artémisia herba alba (extraction, analyse de sa composition par IR et CPG et la détermination des indices physico-chimiques).
  - Méthodes de séparation des cétones (la réaction avec le bisulfite de sodium et l'hydrolyse avec 2,4-dinitrophénylhydrazine).
- Un septième chapitre abordera les différents résultats et leurs discussions.
- Enfin, une conclusion générale qui résume l'ensemble des résultats obtenues.

# CHAPITRE I :

## RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

## **Chapitre I. Rappel Bibliographique**

### **I- Les plantes :**

-Les plantes sont des êtres pluricellulaires à la base de la chaîne alimentaire, Elles forment l'une des subdivisions (ou règne) des eucaryotes. Elles sont l'objet d'étude de la botanique.

#### **I.1-Les caractéristiques des plantes :**

-Les plantes sont des organismes autotrophes, c'est-à-dire ils produisent leur propre matière organique à partir des sels minéraux puisés dans le sol avec le dioxyde de carbone, assimilé par les feuilles grâce à l'énergie solaire : c'est le mécanisme de photosynthèse. La couleur verte des plantes est obtenue par le biais de la chlorophylle contenue dans les chloroplastes.

-Les plantes possèdent des métabolites dits secondaires ont le rôle intervient dans les relations qu'entretient la plante avec les micro-organismes vivants qui l'entourent tels que: les parasites, les pathogènes ainsi que les pollinisateurs et les disséminateurs. Ces différentes relations ont donné lieu à une extrême diversification des composés du métabolisme secondaire [2,3].

-Le terme « produits naturels » se rapporte aux composés organiques qui se trouvent dans les corps des animaux, des plantes, des champignons, ou dans les micro-organismes. Certains produits naturels se trouvent principalement dans les plantes telles que les terpènes: le limonène (le composé actif trouvé dans l'orange ou dans le citron), les alcaloïdes: la caféine, la cocaïne, ou la morphine, etc. Les produits naturels ont des activités biologiques importantes et jouent diverses fonctions dans la nature. L'étude de ces composés constitue un volet important dans la chimie organique. L'utilisation de la phytochimie dans la médecine populaire a précédé en fait la chimie organique moderne.

#### **I.2- Utilisation des produits naturels en médecine :**

-La fascination par les produits naturels, souvent utilisés comme extraits à partir d'une plante dont les propriétés médicinales sont connues, revient aux temps anciens. La découverte du

composé pur en tant que principes actifs dans les plantes a été décrite pour la première fois au début du 19ème siècle, et l'art d'exploiter le produit naturel est devenu alors une partie de la science des molécules.

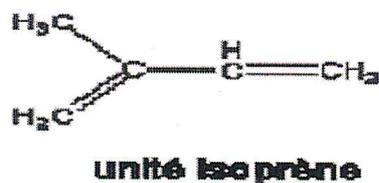
-Le produit naturel joue un rôle très important dans la médecine. Environ 20% de la population mondiale en utilise. Entre 1983 et 1994, 41% de nouvelles drogues approuvées sont des produits dont la source est naturelle. Ce pourcentage devient encore plus haut quand on examine seulement les composés anti-infectants et anticancéreux. Pour ces deux classes de maladie le pourcentage des drogues dont la source est naturelle peut atteindre jusqu'à 60% [4].

-Les produits naturels représentent un potentiel pour la médecine en offrant une source de nouvelles structures non accessibles par la synthèse combinatoire. La "nature" a offert et capable de produire des molécules complexes avec des centres chiraux multiples qui peuvent agir sélectivement sur l'un ou l'autre des systèmes biologiques [5,6, 7].

### **I.3- Les terpènes:**

#### **I.3.1- Définition :**

-Ce sont des produits naturels, formés de l'assemblage d'un nombre entier d'unités pentacarbonées ramifiées dérivées du 2-méthyl butadiène, appelées unités isopréniques [23].



### **I.3.2- Répartition:**

-La très grande majorité des terpènes est spécifique du règne végétal, mais cette spécificité n'est pas absolue. On rencontre des sesquiterpènes et des diterpènes de structures variées chez les animaux marins (Coelanthérés, Spongiaires) et il n'est pas certain que les phéromones monoterpéniques connus chez les insectes soient toutes élaborées à partir de monoterpènes végétaux apportés à ces insectes par leur alimentation [9].

-Les terpènes les plus volatils c'est à dire ceux dont le poids moléculaire n'est pas trop élevé, sont presque exclusives de l'embranchement des Spermaphytes [9].

### **I.3.3- Localisation:**

-Dans les plantes où se trouvent les terpènes, ils se répartissent dans tous les organes : fleurs [11,12], feuilles [13, 14], rhizomes [15], écorces [8, 10] et fruits [15] ou graines [8].

-La synthèse des terpènes est généralement associée à la présence de structures histologiques spécialisées, localisées en certains points des autres tissus, le plus souvent situées sur ou à proximité de la surface de la plante. Ces formations sont les suivantes :

\*Cellules à essence: Lauracées, Zingibéracées...etc.

\*Poils sécréteurs stipités (Pélargonium) ou sessiles et à tête pluricellulaire (Labiées)

\*Poches sécrétrices schizogénèse (Myrtacées) ou schizolysigènes (Rutacées, Burséracées)

\*Canaux sécréteurs : Térébinthacées, Ombellifères, Composées.

### **I.3.4- Utilisation:**

-Les terpènes sont les constituants majeurs de l'huile essentielle. Cependant si l'on peut connaître les effets de monoterpènes ou de sesquiterpènes isolés, il est difficile de savoir les effets synergiques des huiles des terpènes qui sont composés par des essences et de mélanges complexes et variées.

-Beaucoup de drogues doivent leurs propriétés aromatiques aux composés terpéniques des essences.

-Les terpènes non cycliques sont en grande partie responsable de l'odeur suave des plantes et des fleurs et dont quelques-unes sont employées en parfumerie.

-Ces substances possèdent aussi des propriétés pharmacodynamiques très variées, en relation avec les différentes fonctions liées au squelette terpénique.

-En voici quelques exemples [8]:

<b>Terpènes</b>	<b>Propriétés pharmacodynamiques</b>
<b>Pinènes</b>	Rubéfiant
<b>Azulène</b>	Anti-inflammatoire
<b>Géraniol</b> <b>Linalol</b> <b>Cinéol</b>	Antiseptique
<b>Ascaridol</b>	Vermifuge
<b>Thuyone</b>	Stupéfiant

#### I.4- Classification des terpènes:

-La synthèse d'une grande variété de terpènes, cycliques et non cycliques, dans les plantes, fait intervenir un nombre variable d'éléments isopréniques. Suivant le nombre entier d'unités penta-carbonés (C5)\*n ramifiées, dérivées du 2-méthylbutadiène, on peut faire la classification suivante :

- pour n = 2 : les monoterpènes (C10)
- pour n = 3 : les sesquiterpènes (C15)

- pour  $n = 4$  : les diterpènes (C20)
- pour  $n = 5$  : les sesterpènes (C25)
- pour  $n = 6$  : les triterpènes (C30)
- pour  $n = 8$  et le caoutchouc naturel : les polyterpènes

-Dans les terpénoïdes, la tête d'un élément isoprène est ordinairement liée à la queue de l'élément suivant ; toutefois, on rencontre des exemples de terpénoïdes où se trouvent des liaisons " tête-tête " et " queue-queue "

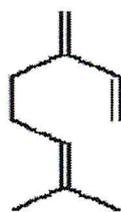
#### **I.4. 1- Monoterpènes (C<sub>10</sub>):**

-Ces terpènes proprement dits sont des hydrocarbures en C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>. Ils peuvent être acycliques, monocycliques, bicycliques.

#### **I.4. 2- Terpènes acycliques:**

##### **a. Hydrocarbures:**

-Ils ont tendance à se cycliser, d'où leur mode habituel de représentation.

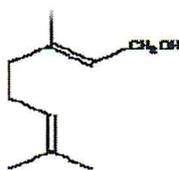


Myrcène

-A ces terpènes se rattachent un certain nombre de produits naturels à fonctions chimiques spéciales, surtout alcool et aldéhyde.

##### **b. Alcools:**

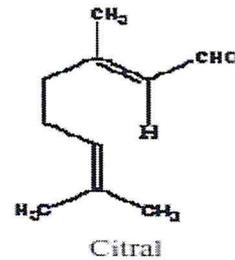
-Le géraniol se rencontre dans les essences de rose, de Citronnelle, de Géranium rosat.



Géraniol

**c. Aldéhydes:**

-Le citral, correspondant au géraniol, se trouve dans les essences de Citron, Lemon-grasse, Mélisse, Verveine odorante.



**I.4. 3- Terpènes monocycliques:**

On distingue :

**a.** Les dérivés des hydrocarbures en  $C_{10}H_{16}$  contenant deux doubles liaisons.

- Ils sont tous liquides. Dans ce groupe, on rencontre :

- ✓ Le d-limonène de l'essence de Citron et d'autres Rutacées
- ✓ Le limonène inactif ou dipentène des aiguilles de Pin
- ✓ Les phellandrènes de l'Angélique, du Fenouil amer, de certains Eucalyptus
- ✓ Les terpinènes
- ✓ La carvone, dérivé cétonique, un constituant des essences de Carvi, de Menthe douce.

**b.** Les dérivés des hydrocarbures en  $C_{10}H_{18}$  contenant une double liaison

- Les terpinéols, très répandus à l'état libre et estérifié dans les huiles essentielles (Néroli, Petit grain, Camphrier).

- La pulégone (cétone de la Menthe Pouillot).

- La pipéritone (de divers Eucalyptus).

**c.** Les dérivés des hydrocarbures en  $C_{10}H_{20}$

Les menthanes, hydrocarbures saturés, n'existent pas à l'état naturel, mais on trouve les dérivés correspondants :

- Le menthol (le menthol naturel est le l-menthol).

- La menthone (cétone) dans les essences de Menthe.

d. A ce groupe des terpènes monocycliques, on peut rattacher un oxyde :

Le cinéol ou eucalyptol, très abondant dans les essences d'Eucalyptus, de Cajepu, de Niaouli, et très répandu dans le règne végétal. C'est un étheroxyde interne résultant de la déshydrogénation d'un diol, la cis 1,8-terpinéol.

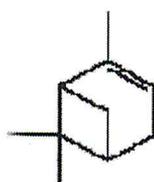
-L'ascaridol est le seul peroxyde terpénoïde naturel connu. C'est le principe actif de l'essence de Chénopode vermifuge.

#### **I.4.4- Terpènes bicycliques :**

-Ils sont présents dans un grand nombre d'essences surtout chez les Conifères.

Les hydrocarbures ont une double liaison et un pont, le deuxième cycle ayant 2,3 ou 4 atomes de carbones communs avec le premier [8] :

- ✓ Les pinènes  $\alpha$  et  $\beta$  (celui-ci est encore appelé nopinène) sont les constituants principaux des essences de térébenthines
- ✓ Les fenchènes
- ✓ Le camphène
- ✓ Le bornéol, alcool secondaire, se trouve dans les essences d'Aspi, de Romarin, de Muscade, etc.
- ✓ La cétone correspondante est le camphre (le dérivé naturel retiré du bois de Camphrier est le camphre droit)
- ✓ La fenchone (Fenouil)
- ✓ La thuyone (des essences d'Absinthe, de Tanaisie, de Thuya)



$\alpha$ -pinène

#### **I.4.5- Sesquiterpènes :**

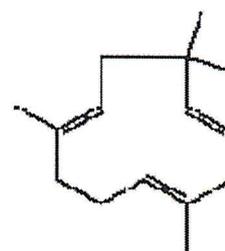
-Ce sont des hydrocarbures de formule  $C_{15}H_{24}$  ( $n=3$ ), soit une fois et demie (sesqui) la molécule des terpènes vrais (en  $C_{10}H_{16}$ ) [8].

##### **Composés acycliques**

-On peut citer le farnésène et le farnésol (alcool correspondant du farnésène, essence de Tilleul, baumes du Pérou et de Tolu). Le nérolidol, isomère du farnésol (essence de Néroli, baume du Pérou).

##### **Composés monocycliques :**

- Le zingibérène (du Gingembre)
- L'humulène (du Houblon)



$\alpha$ -Humulène

##### **Composés bicyclique :**

Le cadinène (du goudron de Cade)

##### **Composés tricycliques :**

- Les santalènes (du Santa)
  - Les santalols, alcools correspondants des santalènes
- On peut rattacher aux sesquiterpènes, en raison de leur structure, des lactones comme la santonine, l'hélénine, substances non volatiles mais sublimables.

- Un groupe particulier de sesquiterpènes est représenté par les azulènes, composés instables dont le nom vient de leur coloration bleue et qui sont importants en pharmacognosie en raison de leurs propriétés anti-inflammatoires. Ces composés, non saturés, sont constitués par deux cycles penta- et heptacarbonés ; on trouve dans ce groupe le guaïazulène (du Gaïac), les vétivazulènes, le chamazulène (des essences de Camomille et de Matricaire)

#### **I.4.6- Diterpènes :**

- Ce sont des dérivés des hydrocarbures en  $C_{20}H_{32}$  ( $n=4$ ). Ces composés, à point d'ébullition élevé, se rencontrent surtout dans les résines [8].

#### **Composés acycliques :**

- Le phytol est un alcool non saturé, estérifié dans les chlorophylles, la vitamine K1. La vitamine A, peut être rattachée aux diterpènes.

#### **Composés tricycliques :**

- Les acides résiniques des Conifères : acide dextro- et lévopimariques, ce dernier est isomérisé par la chaleur en acide abiétique
- Les gibbérellines sont aussi des acides diterpéniques
- Les alcaloïdes des Aconits sont rattachés aux diterpènes.

#### **I.4.7- Triterpènes :**

- Ces composés en  $C_{30}$  ( $n=6$ ) sont très répandus, notamment dans les résines, à l'état libre, estérifié, ou sous forme hétérosidique.

#### **Composés aliphatiques :**

-Le squalène, surtout rencontré dans le règne animal, se trouve également dans l'insaponifiable d'huiles végétales (Olive, Lin, Arachide). C'est un intermédiaire dans la biogenèse des triterpènes cycliques et des stéroïdes.

• Composés tétracycliques :

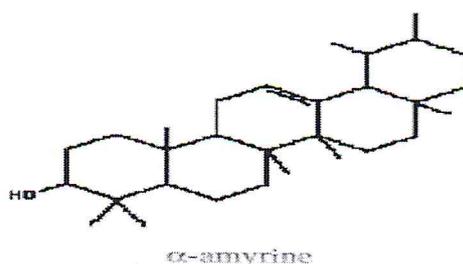
- L'euphol, l'euphorbol dans les résines d'*Euphorbia resinifera*
- Le butyrospermol de beurre de Karité, dans l'insaponifiable de graisses
- Les acides éburicoïque, polyporénique chez des champignons (Polypores)
- Le lanostérol du suint de mouton, retrouvé sous le nom de cryptostérol dans la Levure de bière.

• Composés pentacycliques :

-Ils sont très fréquents chez les plantes. On les classe en trois groupes suivant les alcools en  $C_{30}H_{50}O$  dont ils dérivent.

✚  **$\alpha$ -Amyrine** : On trouve dans ce groupe :

- ✓ l'acide ursolique, très répandu surtout chez les Ericacées (Busserole), les Labiées,
- ✓ l'acide quinovique des écorces de *Quinquina*.



✚  **$\beta$ -Amyrine** : C'est le constituant principal de la résine d'Elémi de Manille

- ✓ L'acide oléanolique (Olivier, Aubépine).

#### **I.4.8- Tétraterpènes :**

-Ce groupe de composés en C<sub>40</sub> (8 unités d'isoprène) est constitué par :

- ✓ Les caroténoïdes, pigments jaunes très répandus chez les animaux et les végétaux, possédant des propriétés particulières.

#### **I.4.9- Polyterpènes :**

-Ce sont des macromolécules, composées d'un grand nombre d'unités d'isoprène ; dans le règne végétal, on trouve :

- Le caoutchouc, de poids moléculaire 150 000 environ.
- La gutta, de poids moléculaire 100 000 environ.

#### **I.5- Caractérisation et dosage:**

- Tous les composés volatils et entraînés par la vapeur d'eau se retrouvent dans les huiles essentielles, La distillation fractionnée permet ensuite de séparer les différents constituants.

- La chromatographie gaz liquide rend actuellement de grands services pour le fractionnement et l'identification. Les différents composés sont caractérisés et dosés suivant leurs fonctions (alcool, aldéhyde, cétone).

- Les triterpènes ne sont ni volatils, ni entraînés par la vapeur d'eau. Ils ne deviennent solubles dans l'eau que lorsqu'ils sont combinés à des sucres (saponosides). Insolubles dans l'eau, ils sont extractibles par des solvants organiques (éther, benzène) certains se retrouvent dans l'insaponifiable des corps gras.

- Ils présentent des réactions colorées dont beaucoup sont communes aux stérols :

- ✓ Réaction de Salkowski (addition d'acide sulfurique à la solution chloroformique : coloration jaune, puis rouge)
- ✓ Réaction de Liebermann (anhydride acétique, puis acide sulfurique : coloration verte, rouge ou bleu violacé)

- ✓ Réaction de Rosenthaler (vanilline chlorhydrique : coloration rose)
- ✓ Réaction de Hirschsohn (acide trichloracétique : coloration jaune puis rouge)
- ✓ Réaction de Brieskorn et Briner (acide chlorosulfurique : coloration rouge violacée), spécifique des triterpènes.

# CHAPITRE II :

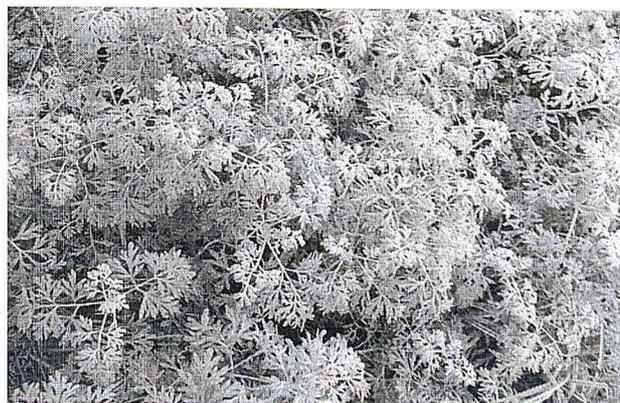
ARTÉMISIA ABSINTHIUM

## Chapitre II. *Artémisia Absinthium* « Absinthe »

### II.1- Introduction :

La famille des Astéracées ou Composites (Astéracées ou Composées) est une importante famille de plantes dicotylédones qui comprend près de 13 000 espèces réparties en 1500 genres. Ce sont essentiellement des plantes herbacées même qu'il peut exister des arbres, des arbustes ou des lianes dans cette famille.

Et sur ces 13 000 espèces on trouve l'absinthe (*Artemisia Absinthium* L.) aussi nommée grande absinthe en opposition avec la petite absinthe (*Artemisia Pontica*) a qui on va consacrer une partie de notre étude [16].



**Figure 1 : Feuilles d'Absinthe**

II.2. Classification botanique [17,18 et 19] : La classification de l'Absinthe est la suivante:

Règne : Plantae

Sous-règne : Tracheobionta

Division : Magnoliophyta

Classe : Magnoliopsida

Sous-classe : Aseridae

Ordre: Asterales

Famille : Astéracée

Genre : Artemisia

Espèce : Artemisia *Absinthium*

### **II.3. Nom commun :**

Grande absinthe, absin, aluïne, aluine, alvine, aloïne, armoise, herbe sainte, herbe aux vers, menu alvine, armoise amère, absinthe suisse.

### **II.4. Description botanique :**

-L'Absinthe est une plante ligneuse vivace à base de ce qui est cultivé pour son argent attrayant feuillage gris qui ajoute de la texture intéressante et contrairement aux jardins. Il se forme généralement une touffe d'ériger en général, non ligneuses, velues, gris-vert des tiges à 2-3 pieds de haut. Les tiges sont revêtues profondément incisés, pennées, divisées vert argenté des feuilles (à 2-5 "de long) couvertes de poils soyeux blancs. Le feuillage est très aromatique quand on l'écrase. Les petits, un peu discrètes, gris jaunâtre, capitules discoïdes (rayons absent), qui apparaissent dans denses, feuilles, panicules retombantes à la tige se termine en été, ont peu de valeur ornementale. Cette espèce est originaire des régions méditerranéennes d'Europe et d'Asie, mais s'est naturalisée dans certaines régions des États-Unis, surtout en Nouvelle-Angleterre. Feuillage est semblable à celle d'A. Vulgaris, sauf aromatique conjugaison. Absinthium signifie sans douceur en référence au goût extrêmement amer de la sève. Un extrait de cette plante était autrefois utilisée pour aromatiser la boisson alcoolisée appelée absinthe, qui est un composé aromatique, au goût amer, vert émeraude liqueur. Cette liqueur est devenue très populaire dans certaines parties de l'Europe et les États-Unis dans les 19e et début du 20e siècle en raison de ses effets secondaires psychédéliques. Nonobstant utilisations antérieures, toutes les parties de cette plante sont maintenant considérées comme toxiques et la FDA a interdit l'utilisation de l'extrait dans tous les produits alimentaires, y compris les liqueurs. Liqueur d'absinthe vendue aux États-Unis aujourd'hui est artificiellement aromatisée.

### **II.5-Habitat et fréquence :**

L'Absinthe est une plante herbacée rustique, vivace, qui pousse sur presque tous les sols et sous tous les climats. Seule sa sensibilité au froid durant les premières années limite sa répartition.

-Elle est déjà décrite par les Egyptiens 1600 av J.C et a été activement cultivée jusqu'au début du XXème siècle, ce qui explique sa dissémination.

On la trouve actuellement surtout sur les terrains incultes, riches en nitrates, plutôt secs, en Asie et Europe jusqu'à 2000m.



**Figure 2: Artémisia Absinthium**

#### **II.6- Caractéristiques générales de la plante, des feuilles et des fleurs :**

-L'Absinthe est un arbrisseau très odorant, amer, pouvant atteindre 1m, vivant de 3 à 10 ans.

-La tige est dure, cannelée, rameuse, grisâtre, remplie d'une moelle blanche.

-Les feuilles sont très découpées, d'aspect soyeux, bi à tripennatiséquées (du milieu aux feuilles inférieures), alternes, pétiolées. Elles se subdivisent en lobes lancéolés, obtus. Elles sont blanchâtres sur leurs 2 faces.

-Les petites fleurs sont globuleuses, jaunes, en grappes de 3mm. Elles fleurissent de juillet à septembre.

#### **II.7. Composition chimique de l'Absinthe :**

La composition chimique du l'Absinthe est très complexe, elle est constituée de: 1.4% de camphre, 1.5% de 1,8-cineole, 17.8% de chamazulene, 8.2% de nuciferol propionate, 5.1% de nuciferol butanoate, 4.3% de caryophyllene oxyde, 1.8% de terminen-4-ol, 0.6% de borneol, 2.4% d' $\alpha$ -terpinéol et 0.3% de bornyl acétate [20].

## **II.6. Utilisation de l'Absinthe :**

### **II.6.1. Esthétique et biologique :**

Son odeur caractéristique peut la faire utiliser pour réaliser des purins de plantes. Dans le principe des cultures associées, l'Absinthe, de par ses sécrétions racinaires d'absinthine, exerce un effet inhibiteur sur la croissance des plantes environnantes, ainsi que des adventices. Elle éloignerait les pucerons, mais il ne faut la planter que sur les bords des planches de culture [21].

### **II.6.2. Effet thérapeutique :**

Utilisée comme vermifuge, dans les maladies de l'estomac, pour provoquer les règles, dans le combat contre la paresse, contre le mal de mer et ses nausées, cette plante peut être utilisée en poudre en infusion avec du vin, de la bière ainsi qu'en décoction. En usage externe, on recourt à un cataplasme chaud, mais également à la décoction.

L'Absinthe était la plante d'Artémis, déesse grecque responsable des morts violentes. Dans l'Antiquité gréco-romaine, on l'utilisa en infusion comme antidote du poison (ciguë) ou pour ses propriétés abortives [22].

### **II.6.3. Culinaire :**

L'Absinthe est surtout connue pour avoir été l'ingrédient de base d'une boisson populaire spiritueuse à base de plantes d'absinthe, également appelé « fée verte » ou encore « bleue » au XIXe siècle. Arthur Rimbaud et Paul Verlaine (deux grands poètes français) étaient des buveurs d'absinthe. Interdite dans de nombreux pays depuis le début du XXe siècle, elle est de nouveau autorisée dans certains pays depuis quelques années [23].

# CHAPITRE III :

ARTEMISIA HERBA-ALBA

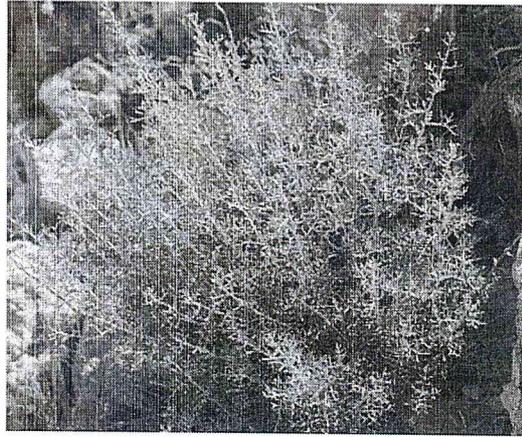
## Chapitre III. Artemisia Herba Alba

### Introduction:

-Des plantes du genre *Artemisia* (Astéracées) ont été employées dans la médecine traditionnelle par beaucoup de cultures depuis les périodes antiques. Des thés de fines herbes de ces espèces ont été employées comme agents analgésiques, antibactériens, anti-plasmodique, et hémostatiques, anthelminthique, anti-diarrhéique et diurétique [46, 47] alors que plusieurs extraits et huiles essentiels montraient un certain nombre d'activités biologiques telles que antihyperglycémique [48], antimicrobien [49], antioxydant [50-52] et anti-inflammatoire [53,54]. En outre, quelques espèces du genre sont fréquemment utilisées pour le traitement de certaines maladies telles que la malaria, l'hépatite, le cancer et les infections par des champignons, des bactéries, et des virus [55-63]. Historiquement, l'armoise a été un genre productif dans la recherche de nouveaux composés biologiquement actifs. Les investigations phytochimiques ont montré que ce genre est riche en sesquiterpènes, monoterpènes, flavonoïdes et coumarines [64-66].

### III.1- L'espèce Artemisia Herba Alba:

-Connue depuis des millénaires, l'*Artemisia Herba Alba* (Armoise herbe blanche) a été décrite par l'historien grec Xénophon, dès le début du IV<sup>e</sup> siècle av. J.-C., dans les steppes de la Mésopotamie [24]. Elle a été répertoriée en 1779 par le botaniste espagnol Ignacio Jordán Claudio de Assoy del Rio [25]. C'est une plante essentiellement fourragère, très appréciée par le bétail comme pâturage d'hiver. Elle présente une odeur caractéristique d'huile de thymol et un goût amer d'où son caractère astringent [26]. Plusieurs noms sont attribuées à l'*Artemisia Herba Alba*; thym des steppes, absinthe du désert. En Afrique du Nord et au Moyen-Orient, on l'appelle, en communément, (الشبيح) ou (الشبيح الخرساني) selon les régions. Au Maroc occidental elle porte aussi le nom de (القيسوم). L'*Artemisia Herba Alba* est bien connue depuis l'Antiquité. Elle est citée dans la Bible à plusieurs reprises avec le nom hébreu la'anah. Le nom anglais Wormwood (attribué à toutes les armoises) fait allusion à son pouvoir vermifuge bénéfique pour l'homme et le bétail.



**Figure 3: Artémisa Herba *Alba* dans son milieu naturel au début de la saison de fleuraison**

### **III.1-1- Nomenclature et taxonomie:**

-Artemisia est le nom de genre des armoises, il provient de celui de la déesse grecque de la chasse Artémis; Herba *Alba* signifie herbe blanche [27].

- ✓ Embranchement : spermaphytes
- ✓ Sous embranchement : angiospermes
- ✓ Ordre: astérales
- ✓ Famille: Astéracées ou composée
- ✓ Sous-famille: radiées.
- ✓ Tribu: Anthemidées.
- ✓ Classe : dicotylédones
- ✓ Genre: Artemisia.
- ✓ Espèce: Artemisia Herba *Alba*

-Et que son nom scientifique est Artemisia Herba *Alba* asso ou *Artemisia inculta del.*

### **III.1-2- Description botanique:**

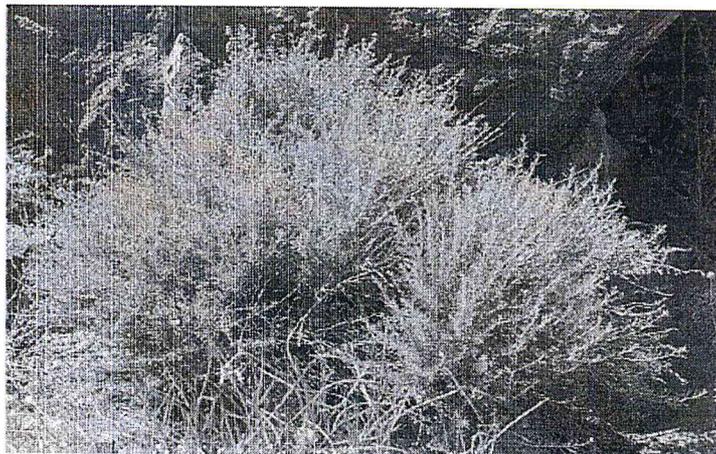
L' *Artemisia Herba Alba* est une plante herbacée à tiges ligneuses et ramifiées, de 30 à 50 cm, très feuillées avec une souche épaisse. Les feuilles sont petites, sessiles, pubescentes et à aspect argenté. Les fleurs sont groupées en grappes, à capitules très petites (3/1,5mm) et ovoïdes.

L'involucre est à bractées imbriquées, les externes orbiculaires et pubescentes. Le réceptacle floral est nu avec 2 à 5 fleurs jaunâtres par capitule toutes hermaphrodites [28].

### **III.1-3- Habitat:**

-L' *Artemisia Herba Alba* est largement répandue depuis les îles Canaries et le sud-Est de l'Espagne jusqu'aux steppes d'Asie centrale (Iran, Turkménistan, Ouzbékistan) et à travers l'Afrique du Nord, l'Arabie et le Proche-Orient. En Afrique du nord, cette espèce couvre d'immenses territoires évalués à plus de dix millions d'hectares, l' *Artemisia Herba Alba* est absente des zones littorales nord. Cependant, l'espèce se raréfie dans l'extrême sud [26].

-L' *Artemisia Herba Alba* est une plante ligneuse basse et toujours verte. Ses caractéristiques morphologiques et physiologiques font d'elle une espèce bien adaptée aux conditions climatiques arides. Le dimorphisme saisonnier de son feuillage lui permet de réduire la surface transpirante et d'éviter ainsi les pertes d'eau [29]. Grâce à son système racinaire très dense à la surface, l' *Artemisia Herba Alba* est capable de valoriser toute humidité superficielle occasionnée par des petites pluies [30]. Cette espèce est également capable d'exploiter l'humidité du sol jusqu'à 50 cm de profondeur [31] et peut profiter des fractures de la croûte, pour atteindre les poches d'humidité, notamment dans les sols à encroûtement calcaire [29]. Evenari et coll. (1980), ont rapporté que chez les plantes âgées d' *Artemisia Herba Alba*, la tige principale se divise en « branches » physiologiquement indépendantes les unes des autres et susceptibles de mourir sans entraîner la mort de la plante entière [32]. La floraison de cette espèce débute le plus souvent en juin mais les fleurs se développent essentiellement à la fin de l'été. Lors des années pluvieuses et dans les sols qui lui conviennent, l' *Artemisia Herba Alba* présente une forte production de graines et un pouvoir de régénération élevé [26].



**Figure 4: Artemisia Herba *Alba* dans son milieu naturel à la fin de la saison de floraison**

#### **III.1-4- Biologie:**

-L' Artemisia Herba *Alba* est une plante ligneuse basse et toujours verte. Ses caractéristiques morphologiques et physiologiques font d'elle une espèce bien adaptée aux conditions climatiques arides. Le dimorphisme saisonnier de son feuillage lui permet de réduire la surface transpirante et d'éviter ainsi les pertes d'eau [29]. Grâce à son système racinaire très dense à la surface, l'Artemisia Herba *Alba* est capable de valoriser toute humidité superficielle occasionnée par des petites pluies [30]. Cette espèce est également capable d'exploiter l'humidité du sol jusqu'à 50 cm de profondeur [31] et peut profiter des fractures de la croûte, pour atteindre les poches d'humidité, notamment dans les sols à encroûtement calcaire [29]. Evenari et coll. (1980), ont rapporté que chez les plantes âgées d'Artemisia Herba *Alba*, la tige principale se divise en « branches » physiologiquement indépendantes les unes des autres et susceptibles de mourir sans entraîner la mort de la plante entière [32]. La floraison de cette espèce débute le plus souvent en juin mais les fleurs se développent essentiellement à la fin de l'été. Lors des années pluvieuses et dans les sols qui lui conviennent, l'Artemisia Herba *Alba* présente une forte production de graines et un pouvoir de régénération élevé [26].

#### **III.1-5- Ecologie:**

-L'Artemisia Herba *Alba* existe dans des bioclimats allant du semi-aride jusqu'au saharien (entre les isohyètes de 150 à 500 mm). Elle semble indifférente aux altitudes et peut vivre

dans des régions d'hiver chaud à frais. Par ailleurs, cette espèce est abondante dans le centre sur des sols, à texture fine, assez bien drainées (marnes, marno-calcaires en pente). Dans le sud, elle pousse sur des sols bruns steppiques de texture moyenne et en extrême sud sur des sols sableux. L'armoise résiste à la sécheresse, supporte le gypse et des niveaux de salinité modérément élevés. Dans un biome steppique type, les groupements d'*Artemisia Herba Alba* sont marqués par deux strates : une strate de ligneux bas (environ 40cm du sol) et une autre constituée d'herbacées annuelles (hauteur moyenne de 20cm) [26].

### **III.2- Pharmacopée traditionnelle:**

Depuis longtemps, l'*Artemisia Herba Alba* a été reconnue par les populations pastorales et nomades pour ses vertus purgatives. On l'utilise notamment comme vermifuge chez les ovins [26]. Friedman et coll. (1986), ont rapporté que l'infusion de l'armoise est assez employée par les bédouins du Néguev (Palestine) pour soulager les maux gastro-intestinaux [43]. En Irak également, l'armoise préparée avec le thé constitue l'une des formes d'automédication contre le DNID [44].

En Tunisie, une enquête menée dans le milieu urbain a montré que l'armoise est, entre autres, essentiellement utilisée pour les maladies du tractus digestif et comme un traitement antidiabétique. D'après les cas interrogés elle donne un pourcentage d'amélioration élevé [45].

### **III.3- Composition chimique:**

Au Maghreb, l'*Artemisia Herba Alba* constitue un fourrage particulièrement intéressant. En effet, la plante présente un taux de cellulose beaucoup moins élevé malgré que son aspect extérieur indique l'inverse (17 à 33%). La matière sèche (MS) apporte entre 6 et 11% de matière protéique brute dont 72% est constituée d'acides aminés. Le taux de  $\beta$ -carotène varie entre 1,3 et 7mg/kg selon les saisons [33]. La valeur énergétique de l'armoise herbe blanche, très faible en hiver (0,2 à 0,4 UF/kg MS), augmente rapidement au printemps (0,92 UF/kg MS) pour diminuer de nouveau en été (0,6 UF/kg MS). En automne, les pluies de septembre provoquent une nouvelle période de croissance et la valeur énergétique augmente de nouveau (0,8 UF/kg MS) [34]. Les plantes de la famille des Astéracées, auquel appartient l'*Artemisia Herba Alba*, ont fait l'objet de plusieurs études phytochimiques par intérêt économique surtout

pour leurs huiles essentielles. Les molécules identifiées sont les sesquiterpènes lactones, les coumarines et les hydrocarbures acétyléniques [35].

### **III.3-1- Terpènes de l'*Artemisia Herba Alba*:**

Les terpènes sont des polymères constitués d'unités en C<sub>5</sub>. Les monoterpènes (en C<sub>10</sub>) sont des substances légèrement volatiles qui forment les huiles essentielles. Ils protègent les végétaux contre les parasites, inhibent la croissance bactérienne et attirent les animaux pollinisateurs [36].

Les principaux monoterpènes identifiés dans l'*Artemisia herba-alba* sont la thuyone (monoterpène lactone), le 1,8-cinéol et le thymol [37]. Des monoterpènes alcooliques (yomogi alcool, santoline alcool) ont été mis en évidence [38]. On a aussi identifié des sesquiterpènes (3 unités en C<sub>5</sub>) et des sesquiterpènes lactones dans plusieurs chémotypes du Moyen-Orient [39]. La thuyone est probablement l'un des constituants terpéniques les plus bioactifs de l'Armoise. Son nom provient de Thuya (*Thuja Occidentalis*) plante de laquelle il a été extrait pour la première fois. On l'a identifié également dans d'autres espèces, comme l'Absinthe (*Artemisia Absinthium*) et l'Armoise.

Romaine (*Artemisia Pontica*). Structurellement lié au menthol, il est constitué d'un cycle en C<sub>6</sub> (cyclohexane) avec en plus un groupement exocyclique isopropyle et un groupement lactone. La thuyone est un composé chiral présent à l'état naturel sous forme de deux stéréoisomères : l' $\alpha$ -thuyone et le  $\beta$ -thuyone [40].

### **III.3-2- Flavonoïdes de l'*Artemisia Herba Alba*:**

Ce sont des composés phénoliques qui contribuent à la pigmentation de la plante. Très ubiquitaires, certains d'entre eux jouent le rôle de phytoalexines, métabolites synthétisés par la plante pour lutter contre diverses parasitoses. Les flavonoïdes sont rencontrés à l'état libre (soluble) ou liés à un sucre (glycosides) dans le liquide vacuolaire. La coloration des dérivés dépend des différentes substitutions de l'atome d'hydrogène sur divers cycles, de la formation de complexes avec les ions métalliques (Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>) et du pH [36]. Les principaux flavonoïdes isolés à partir de l'*Artemisia herba-alba* sont l'hispiduline, la cirsimarine [41]. Des flavones

glycosides comme la 3-rutinoside-quercétine et l'isovitexine ont été mis en évidence chez des chémotypes du Sinaï [42].

**Tableau 01** : Les composés majoritaires d'Artemisia Herba *Alba* d'Algérie [67].

<b>Composés chimiques</b>	<b>Les proportions en %</b>
<b>Cis-chrysanthénol</b>	32-72
<b>Camphre</b>	19-48
<b>1,8-Cinéol</b>	5-20
<b>Borneol</b>	2.4-11
<b>Camphène</b>	1.7-7.9
<b>B- Thuyone</b>	1.65-9.3
<b><math>\alpha</math>- Thuyone</b>	1-26.7

# CHAPITRE IV :

## LES HUILES ESSENTIELLES

## **Chapitre IV. Les huiles essentielles :**

### **IV. 1- Caractéristique générales des huiles essentielles :**

#### **IV. 1.1- définition :**

-Selon les auteurs, il existe plusieurs définitions sont les suivants :

-1- Les huiles essentielles sont des substances odorantes volatiles contenues dans les végétaux, appelés communément « essences » sont des mélanges de constituants plus au moins nombreux [68].

-2- Les huiles essentielles sont des produits de composition assez complexe renfermant les principes volatiles contenues dans les végétaux et plus au moins modifiés au cours de la préparation [69].

- Il s'agit de la sécrétion naturelle élaborée par le végétal et contenu dans les cellules de la plantes [70].

-3- Les huiles essentielles sont des liquides volatiles, réfringents, optiquement actifs, voisines des huiles, d'odeur tout à fait caractéristique, telles se forment dans grand nombre de plantes comme sous produits de métabolisme secondaire [71].

#### **IV. 1.2- Répartition, location et fonction dans la plante :**

##### **a-Répartition :**

-Les huiles essentielles peuvent être stockées dans tous les organes végétaux : les feuilles, les fleurs, le fruit, les graines, l'écorce, les racines et les rhizomes.

-Si tous les organes d'une même espèce peuvent renfermer une huile essentielle, la composition de cette dernière peut varier selon sa localisation [72].

##### **b-Localisation :**

-La synthèse et l'accumulation des huiles essentielles sont généralement associées à la présence de structure histologique spécialisée, souvent localisés à proximité de la surface de la plante :

- ✓ Cellules à huiles essentielles (Lauracées)
- ✓ Poils sécrétrices (Lamiacées)

- ✓ Poches sécrétrices (Myrtacées)
- ✓ Les canaux sécréteurs (pinacées)

-Leur présence et leur localisation sont un élément très important de diagnose permettant de rapporter un échantillon à une famille déterminée tel que : cycadacées, les térébinthacées, ombellifères [69, 73,74].

### **c-Fonction :**

-La fonction biologique des terpénoïdes des huiles essentielles demeure le plus souvent obscure, il est vraisemblable qu'ils ont un rôle écologique.

- Protéger la plante contre les prédateurs-insectes, champignons.
- Favoriser la pollinisation en attirant les insectes pollinisateurs.
- Ils pourraient constituer des supports à une « communication » et ce d'autant mieux que leur variété structurale autorisée le transfert de « message biologique » sélectif.
- Elles semblent aider la plante à s'adapter à son environnement.
- Elles jouent un rôle hormonal, régulateur et catalyseur dans le métabolisme des végétaux [74.75].

## **IV. 1.3- Composition Chimique des huiles essentielles :**

-Les huiles essentielles sont des mélanges complexes et éminemment variables de constituants qui appartiennent à deux groupes : les terpènes, les composées aromatiques [72].

### **✦ Les terpènes :**

-Les terpènes sont les principaux constituants des inclusions huileuses que l'on trouve dans certains tissus sécréteurs.

-Ils ont une formule générale  $(C_5H_8)_n$  .ils peuvent être acyclique, monocyclique polycyclique [68].

-Ils peuvent être considérés comme des dérivés de l'isoprène : ce sont des isoprénoides.

-Selon le nombre d'unité isoprénique, on distingue [74]:

- Les monoterpènes en  $C_{10}$
- Les sesquiterpènes en  $C_{15}$

- Les diterpènes en C<sub>20</sub>
- Les triterpènes en C<sub>30</sub>
- Les tetraterpènes en C<sub>40</sub>

-Les monoterpènes sont des composés plus volatiles, ils sont les principaux composés rencontrés dans les huiles essentielles. Ils sont composés essentiellement de  $\alpha$ -pinène,  $\beta$ -pinènes,  $\delta$ -terpinènes, camphène,  $\alpha$ -phéllandrène,  $\beta$ -phéllandrène, limonène et myrcène.

-Les sesquiterpènes sont des composés caractéristiques des aromes produits par les plantes et donnent à celles-ci leur goût amer. Ce sont des composés généralement d'hydrocarbures : l'aromadentrène, allo-armadentrène,  $\beta$ -caryophyllène et  $\alpha$ -gurjunène [9].

-Signalent qu'à côté des hydrocarbures terpéniques se trouvent des dérivés oxygénés :

- Les alcools : ce sont des produits de la série terpéniques. Ils peuvent être acyclique (géraniol et linalol), monocyclique ou bicycliques.
- Les aldéhydes : ils contenus dans les huiles essentielles dégagent en général un arôme puissant. Les aldéhydes sont le plus souvent acycliques, tels que le géranial, le nétral et le citronellal.
- Les cétones : les quantités des cétones dans les huiles essentielles sont négligeable, tels que : le carvone, le tagénone, le camphre et le fenchone.
- Les acides et les esters : ce sont des composés existants chez le végétal, ils sont très répandus dans les huiles essentielles et jouent un rôle important dans les essences. Ce sont des dérivés oxygénés des terpènes qui ont la particularité de présenter un arôme fruitier.

-Il existe d'autres dérivés : les phénols et les dérivés phénoliques, avec les composés azotés et les composés soufrés [10.11].

#### ‡ Les composés aromatiques :

-Les dérivés du phényle propane (C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>) sont beaucoup moins fréquents que les précédents, se sont très souvent des allyles et propényl-phénols, parfois des aldéhydes caractéristiques de certaines huiles essentielles d'apécées telle que : « anéthol, anisaldéhydes, apiol, cinnamaldéhydes) mais aussi celle de girofle, de la muscade et l'estragon [1].

-Les huiles essentielles renferment aussi des composés odorants de type « phénylpropanoïde » qui emprunte une voie biosynthétique dite de l'acide schikimique conduisant essentiellement

à la synthèse de la « lignine ». Ils ont des propriétés bactéricides, virulicide, antifongique, immunostimulants, tonique a faible dose [79].

#### **IV.1.4-Caractéristique physique et organoleptique des huiles essentielles :**

-Certaines huiles essentielles sont relatives à des propriétés qui font impression sur les organes de sens et particulièrement sur le goût et l'odorat [74].

##### **✦ Caractéristiques organoleptiques :**

Aspect : Les huiles essentielles sont très liquides la température ordinaire (20°C).

Couleur : rarement colorés quand elles sont fraîches (essence a azulènes : camomille et surtout de matricaire, sont bleues)

Odeur : aromatique

Densité : le plus souvent inférieur à celle de l'eau : exception fait pour les huiles essentielles de cannelles girofle et sassafras sont plus dense que l'eau [68].

-Si la densité est inférieur à « 0.90 » et l'indice de réfraction faible indiquent une forte proportion en terpènes. Si le contraire cela indique la présence des composées appartenant à la série aromatique [80].

##### **✦ Caractéristiques physiques :**

-Indice de réfraction : elles ont un indice élève.

-Pouvoir rotatoire : Les huiles essentielles possèdent un pouvoir rotatoire élève qui nous permet de dire qu'elles sont composées principalement du composé asymétrique [80].

-Solubilité : Les huiles essentielles sont composées de molécule peu polaire donc très peu soluble dans l'eau, elles sont solubles dans l'alcool, l'éther, la plus part des solvants sont volatiles et entrainable a la vapeur d'eau

-Oxydation : Les huiles essentielles sont sensibles à l'oxydation, elles ont également tendance à se polymériser pour former des produits résineux [81].

## **IV. 2- Les techniques d'extraction des huiles essentielles :**

### **IV. 2.1- méthodes physiques :**

#### **IV. 2.1.1. Expression à froid :**

-Cette technique concerne uniquement les huiles essentielles d'agrumes tels que citrons, orange douce et amère, mandarine bergamote et limette.

-**Principe** : Le principe de la méthode est très simple :

-Les zestes sont dilacérés et le contenu de poches sécrétrices rompues est récupéré par un procédé physique. Il consiste à exercer sous un courant d'eau une action abrasive ou une action de scarification mécanique sur la surface du fruit.

-Après élimination des déchets solide l'huile essentielle est séparée par centrifugation pour la première cité et par décantation pour la seconde [69].

#### **IV. 2.1.2- procédés d'hydrodistillation :**

-Elles consistent à immerger directement le matériel végétal à traiter (intact ou éventuellement broyé) dans un alambic rempli d'eau qui est ensuite portée à l'ébullition. Les vapeurs hétérogènes sont condensées sur une surface froide et l'huile essentielle se sépare par différence de densité

-Le distillat recueilli est transvasé dans une ampoule à décanter [69.79].

#### **IV. 2.1.3- Entraînement à la vapeur d'eau :**

- L'entraînement à la vapeur d'eau est une méthode de séparation des constituants de mélanges organiques, dit parfois « distillation à la vapeur »

- L'entraînement à la vapeur d'eau est une méthode de séparation et/ou de purification, fondée sur les équilibres de changement d'état liquide/vapeur, sans rectification, et le plus souvent, en présence de vapeur d'eau.

- Elle est employée principalement pour faire des « huiles essentielles » de plantes en parfumerie ou en pharmacie. L'eau ou la vapeur détruit la structure des cellules végétales, libère les molécules contenues et entraîne les plus volatiles en les séparant du substrat.

- Cellulosique de cellule. Les parties insolubles dans l'eau de condensation sont décantées pour donner l'huile surnageant [81].

#### **IV. 2.1.4- extraction par micro-ondes :**

- Utilisation des micro-ondes implique une interaction directe entre un rayonnement électromagnétique et la matière, ces derniers se propagent dans le vide à la vitesse de la lumière.
- Cette technique d'extraction consiste à la conversion en chaleur de l'énergie d'une onde électromagnétique ce qui induit un transfert de matière [82].

### **IV. 2.2- méthodes chimiques :**

#### **IV. 2.2.1- La macération :**

- Cette technique consiste à tremper la matière végétale dans une matière grasse chaude (50 à 70°C) pendant une durée de 12 à 48 heures. L'extraction de l'huile essentielle se fait par l'alcool absolu dans le quel les corps sont peu soluble. Les composées volatiles extraites sont isolées par simple distillation de l'éthanol [80].

#### **IV. 2.2.2- L'enfleurage :**

- L'enfleurage est une méthode d'extraction des essences réservée aux organes de plantes les plus fragiles, elle consiste à les déposer sur des plaques de verre recouvertes d'une mince couche de graisse. Après un certain temps les composées volatiles exhalées par ces fleurs se dissolvent dans le corps gras et deviennent faciles à récupérer en lui ajoutant de l'alcool (éthanol) qui ne se dissout que dans les huiles essentielles par simple évaporation de l'alcool, on le récupère [70, 71].

#### **IV. 2.2.3- Extraction par dioxyde de carbone « CO<sub>2</sub> » ou supercritique :**

- L'extraction par gaz liquéfié ou par fluide à l'état supercritique met en œuvre généralement le dioxyde de carbone dans ce système le solvant est utilisé en boucle par interposition d'échangeurs de chaleur, d'un compresseur et d'un détendeur afin de porter le solvant à l'état désiré à chaque stade du processus [81].

- Au-delà du point critique, le dioxyde de carbone ne peut être liquéfié ; il est en état supercritique, sa densité est alors voisine de celle des liquides et ses qualités dissolvantes sont plus ou moins sélectives, selon la température et la pression et la nature du soluté [70].

- Après l'absorption des différents constituants, la solution de CO<sub>2</sub> saturé en extrait subit alors une détente ou la pression et la température sont réduites avant d'être envoyée dans le séparateur, afin de condenser les produits et éliminer le CO<sub>2</sub> qui parés purification et recomposition recycle [80,81].

#### **IV. 2.2.3- Extraction par solvant organique volatil :**

- Les huiles essentielles ont la propriété d'être soluble dans la plupart des solvants organiques, particulièrement les carbures aliphatiques (pentane, hexane) ou aromatique (benzène) l'extraction de la matière organique s'effectue généralement à froid dans des appareilles clos [70,75].
- Le produit obtenue après évaporation du solvant est appeler « concrète ». ce terme résulte de la tendance du produit à se solidifier en raison de la présence de matière grasse entraînée par solvant organique. Le traitement à froid de la concrète par de l'alcool absolu permet ensuite de séparer les graisses et obtenir après évaporation de l'éthanol, la phase dite « absolue » qui contient la majeure partie des composées odorantes [69.75.80].

# CHAPITRE V :

## LA CHIMIE DES CÉTONES

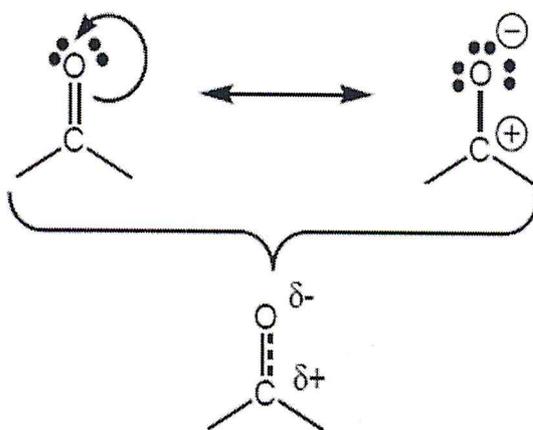
## V. La chimie des cétones:

### V.1. Définition :

- Les cétones comportent le groupe caractéristique  $\text{-CO-R}$ . Le groupe carbonyle est lié à des groupes alkyles ou phényles [83]. Les cétones sont synthétisées industriellement, le plus souvent par déshydrogénation des alcools [84].

### V.2. Propriétés physico-chimique des cétones :

-La polarité : Les cétones sont fortement polaires, du fait de la présence du groupe carbonyle. La forte polarisation de cette liaison s'explique par l'existence de deux formes limite [88].



Du fait de la polarité importante de la liaison  $\text{C=O}$ , il existe des interactions de Van der Waals importantes au sein d'une cétone liquide pure. En conséquence, la température d'ébullition est plus importante que pour l'alcane, l'alcène ou l'alcyne de même chaîne carbonée. En revanche, aucune liaison hydrogène n'est possible, car les cétones n'ont pas d'atome d'hydrogène lié à un atome très électronégatif. La température d'ébullition est donc moins élevée que pour l'alcool de même chaîne carbonée. Toujours en raison de leur polarité importante, les composés carbonyles sont solubles dans l'eau, du moins tant que la chaîne carbonée n'est pas trop longue [88].

## Spectroscopie d'infrarouge des cétones [89]:

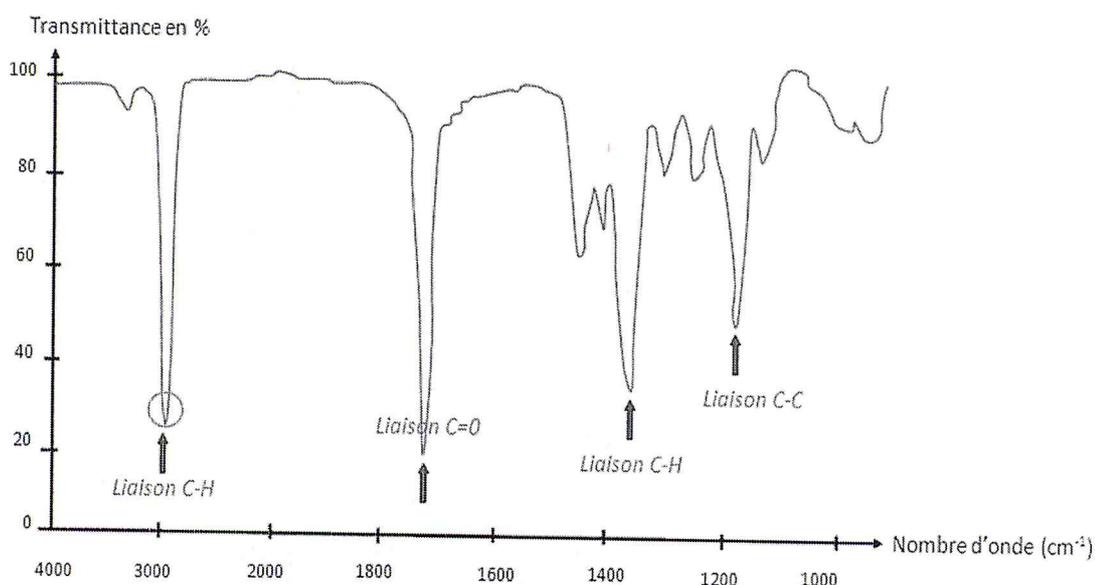
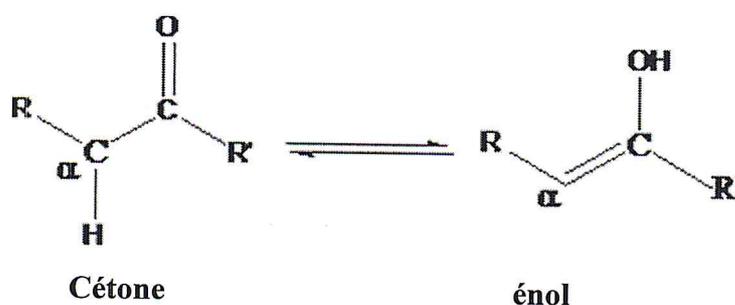


Figure N°5 : Spectre IR d'une cétone

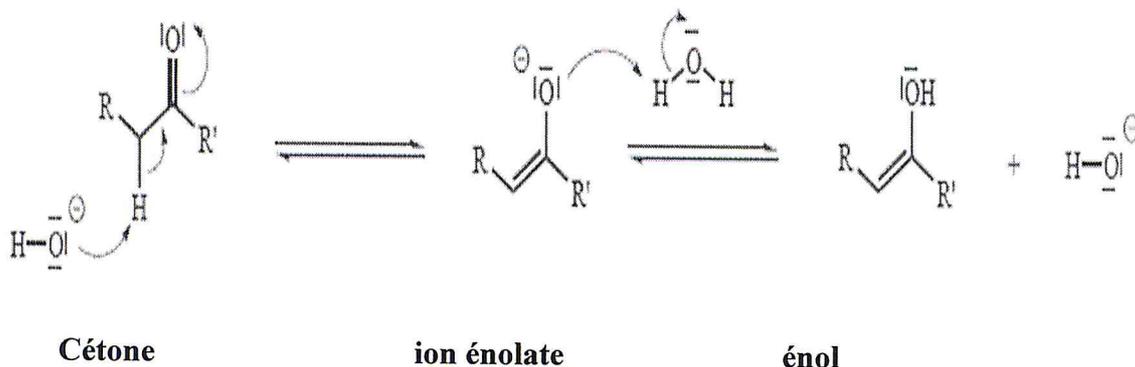
### V.3. Réactivité de l'hydrogène en $\alpha$ de la forme cétone:

#### V.3.1- Tautomérie céto-énolique :

-Lorsqu'il existe un atome d'hydrogène en position  $\alpha$  d'un groupe carbonyle, c'est-à-dire sur le carbone voisin du carbone fonctionnel, le composé peut en fait exister sous deux formes qui sont en équilibre : la forme cétone et la forme énol (une fonction alcène et une fonction alcool sur la même carbone) [88].



-Dans l'eau, l'équilibre est catalysé en milieu basique par les ions hydroxyde HO<sup>-</sup> et en milieu acide par les ions H<sup>+</sup>. Elle est plus rapide en catalyse basique, car l'étape cinétiquement déterminante, qui est l'arrachement de l'hydrogène, est plus facile en présence d'une base forte [88].



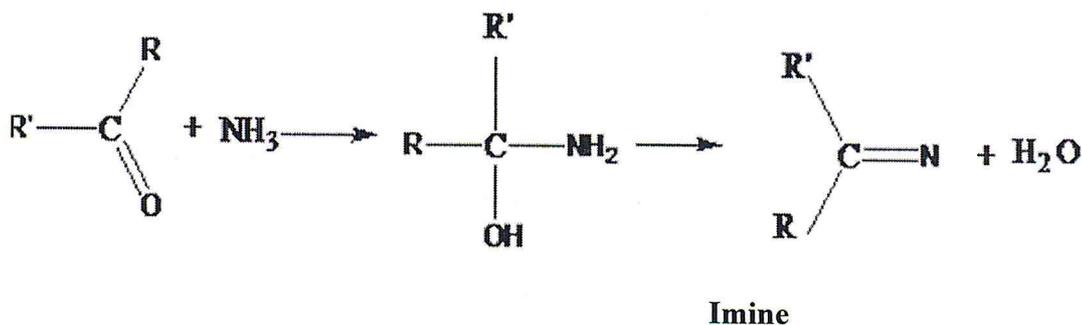
#### V.4. Principales réactions d'addition des cétones [87] :

-Les principales réactions des cétones ont les caractéristiques suivantes:

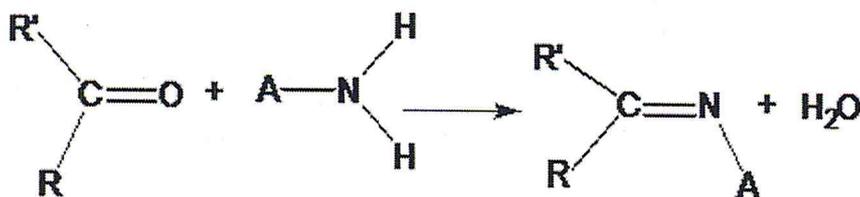
-L'instauration de la double liaison C = O: elle entraîne des réactions d'addition qui débutent le plus souvent par l'attaque du fragment nucléophile sur le carbone insaturé, suivie de la fixation du fragment électrophile sur l'oxygène.

##### V.4.1. Condensation de l'ammoniac et ses dérivés [87]:

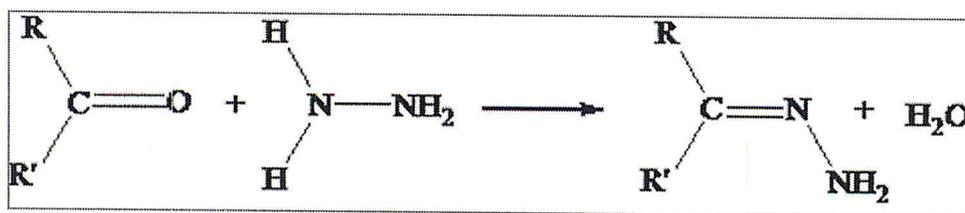
-Sous l'action d'un catalyseur acide, l'ammoniac et un certain nombre de ses dérivés se condensent sur les composés carbonylés avec élimination d'eau.



-La même réaction est possible avec divers composés azotes de la forme A — NH<sub>2</sub> selon le bilan :

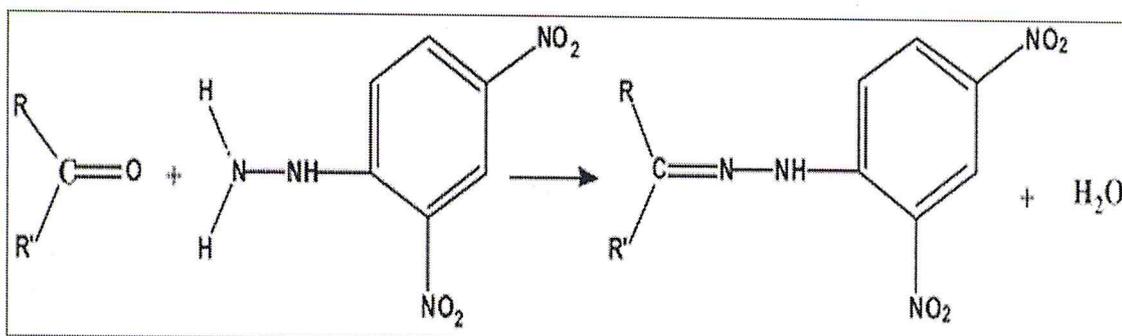


-Exemples avec les hydrazines [85] :



Hydrazine

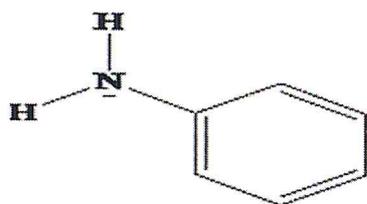
hydrazone



dinitrophénylhydrazine

dinitrophénylhydrazone

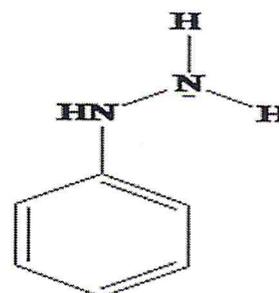
Autre dérivés:



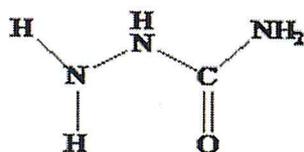
Phénylamine



hydroxylamine



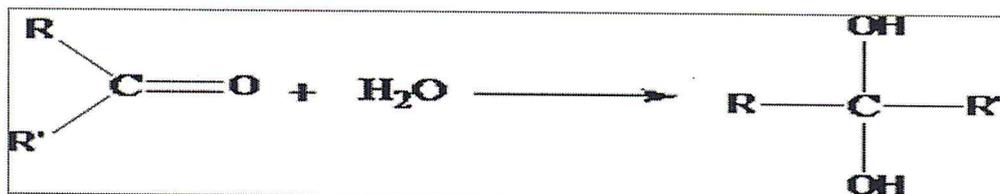
phénylhydrazine



semicarbazide

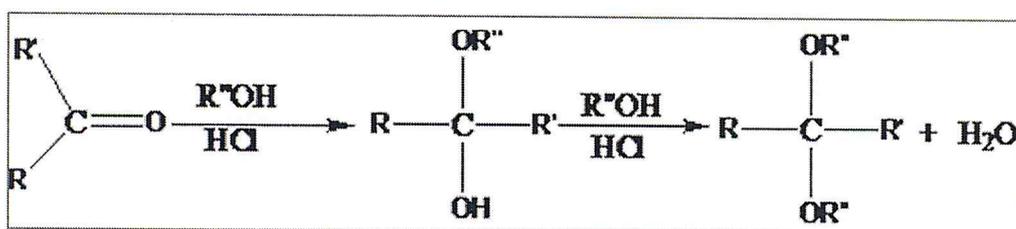
#### V.4.2. Hydratation [87]:

-L'eau peut s'additionner sur le groupe carbonyle, pour donner un hydrate de cétone, mais la réaction est inversible et, à l'équilibre, la quantité formée de cet hydrate est également très faible.



#### V.4.3. Alcools – formation d'acétals [87]:

-Par chauffage avec un alcool, en présence de HCl anhydre, les cétones se transforment en hémiacétals puis en acétals.



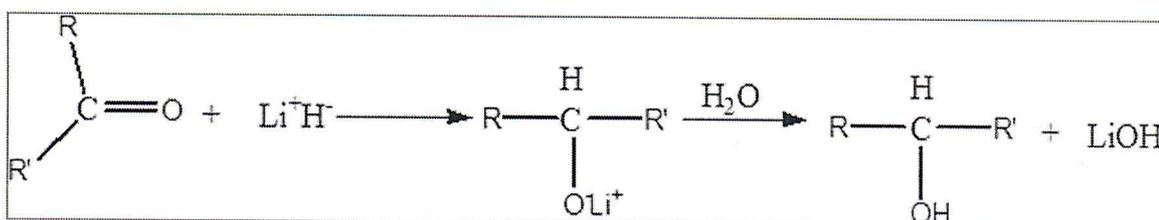
Hémiacétal

étal acétal

-La réaction est inversible et les acétals s'hydrolysent facilement en cétone.

#### V.4.4. Addition nucléophile des hydrures [87]:

-Les hydrures métalliques tels que le LiH (hydruire de lithium), NaBH<sub>4</sub> (borohydruire de sodium) ou LiAlH<sub>4</sub> (aluminohydruire de lithium) sont des donneurs potentiels d'ions hydrures. Ils réagissent très facilement avec les cétones, qu'ils transforment (réduisent), après hydrolyse de l'alcoolate d'abord formé, en alcools respectivement primaire et secondaire.



### **V.5. Utilisation des cétones [84]:**

-Les cétones sont largement utilisées car peu toxiques en général mais il existe des exceptions. Elles sont principalement utilisées comme solvant des peintures, laques, vernis, colles et adhésifs et comme intermédiaires de synthèse des matières plastiques. Elles sont parfois imprégnées sur les lingettes pour des petits nettoyages ou utilisées à froid en machines pour éliminer les graisses, les huiles, cires ou encres. Elles sont des bons agents séchant des pièces humides et conviennent au nettoyage des métaux, des pièces de précision et à celui des composants électroniques.

### **V.6. Toxicités des cétones [84]:**

-La plupart des cétones simples ont effets sur l'homme communs aux autres solvants:

-Elles sont irritantes pour les voies respiratoires, la peau et les yeux et agissent sur le système nerveux central. Les premiers symptômes d'une exposition seront la toux, un larmoiement, des irritations cutanées mais aussi une diminution de la vigilance, des maux de tête. À plus fortes concentrations ou lors d'expositions répétées peuvent apparaître des dermatoses ou des problèmes digestifs.

-Les risques pour l'environnement :

-Toutes les cétones à courte chaîne font partie des COV (composés organiques volatils). Leur émission dans la troposphère par réaction photochimique, augmentant ainsi les risques pour les personnes asthmatiques ou souffrantes d'insuffisance respiratoire.

-Les cétones sont solubles dans l'eau et sont rapidement biodégradables. Leur rejet massif à l'égout peut cependant contribuer sensiblement à la détérioration de la faune et la flore peuplant les fleuves et rivières.

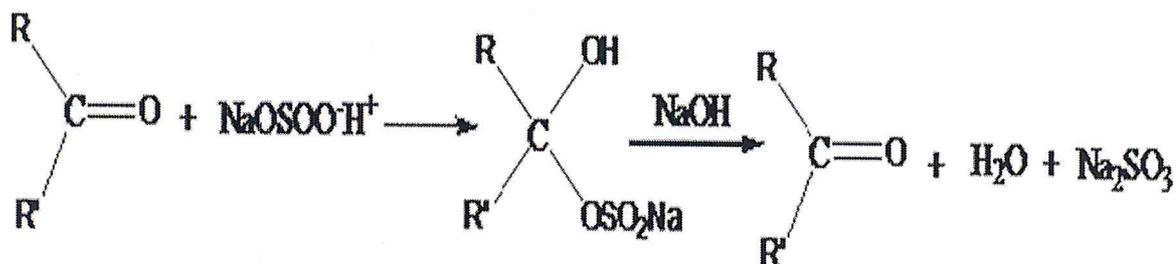
-Les risques incendie et explosion :

-Les cétones couramment utilisées sont toutes facilement inflammable. En présence d'une flamme nue, d'une source de chaleur, les cétones s'enflammeront instantanément. De même, la présence de vapeurs cétoniques dans l'air créera une atmosphère explosive extrêmement dangereuse.

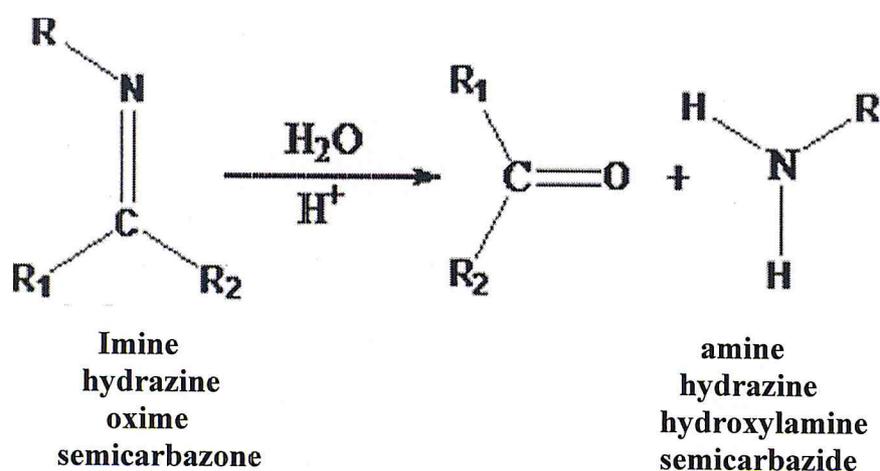
## V.7. Les méthodes de séparation des cétones :

### V.7.1. La réaction avec le bisulfite de sodium (NaHSO<sub>3</sub>):

-Le bisulfite de sodium en solution aqueuse s'ajoute rapidement aux cétones peu encombrées, donnant un solide blanc cristallisé appelé combinaison bisulfite, insoluble dans les solvants organiques, se décompose en libérant la cétone par action de la soude diluée. C'est un moyen de purification des cétones [86].



### V.7.2. L'hydrolyse des imines et ces dérivés [85] :



# CHAPITRE VI :

## MATÉRIELS ET MÉTHODES

## Chapitre VI : Matériels et méthodes

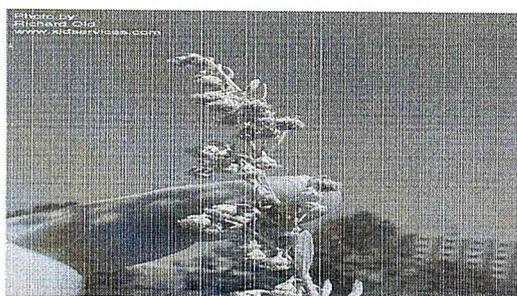
### VI.1- Introduction:

Ce chapitre est consacré à l'étude chimique de deux l'huiles essentielles d'Artémisia *Absinthium* et l'Artémisia *Herba Alba*. Il est reparti en trois parties :

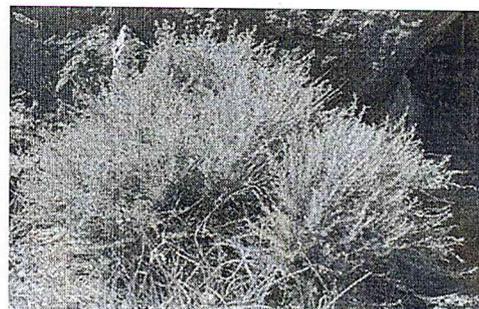
- 1) L'extraction de l'huile essentielle de l'Artémisia *Absinthium* et l'Artémisia *Herba Alba* par hydrodistillation, l'analyse de sa composition chimique par IR et CPG, et enfin la détermination des indices physico-chimiques.
  - ✓ L'extraction de l'huile essentielle et la détermination des indices physico-chimiques ont été réalisés au laboratoire de chimie des substances naturelles (département de Chimie de l'Université Saad Dahlab de Blida), alors que l'analyse de l'huile essentielle par chromatographie en phase gazeuse a été effectuée au niveau du laboratoire de chimie organique du département de chimie industrielle de l'université de Blida.
- 2) la séparation des cétones cycliques par l'utilisation de deux méthodes chimiques « Addition par bisulfite de sodium et l'hydrolyse par 2,4-dinitrophénylhydrazine ».
- 3) la régénération des cétones cycliques à l'aide d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium et une solution d'acide chlorohydrique

### VI.2- Matériel végétal:

Nous avons sélectionné pour cette étude deux espèces: Artémisia *Absinthium* et Artémisia *Herba Alba*. Ces espèces sont représentées par la figure 6.



1-Artémisia *Absinthium*



2-Artémisia *Herba Alba*

**Figure 6:** les deux espèces utilisées dans notre travail

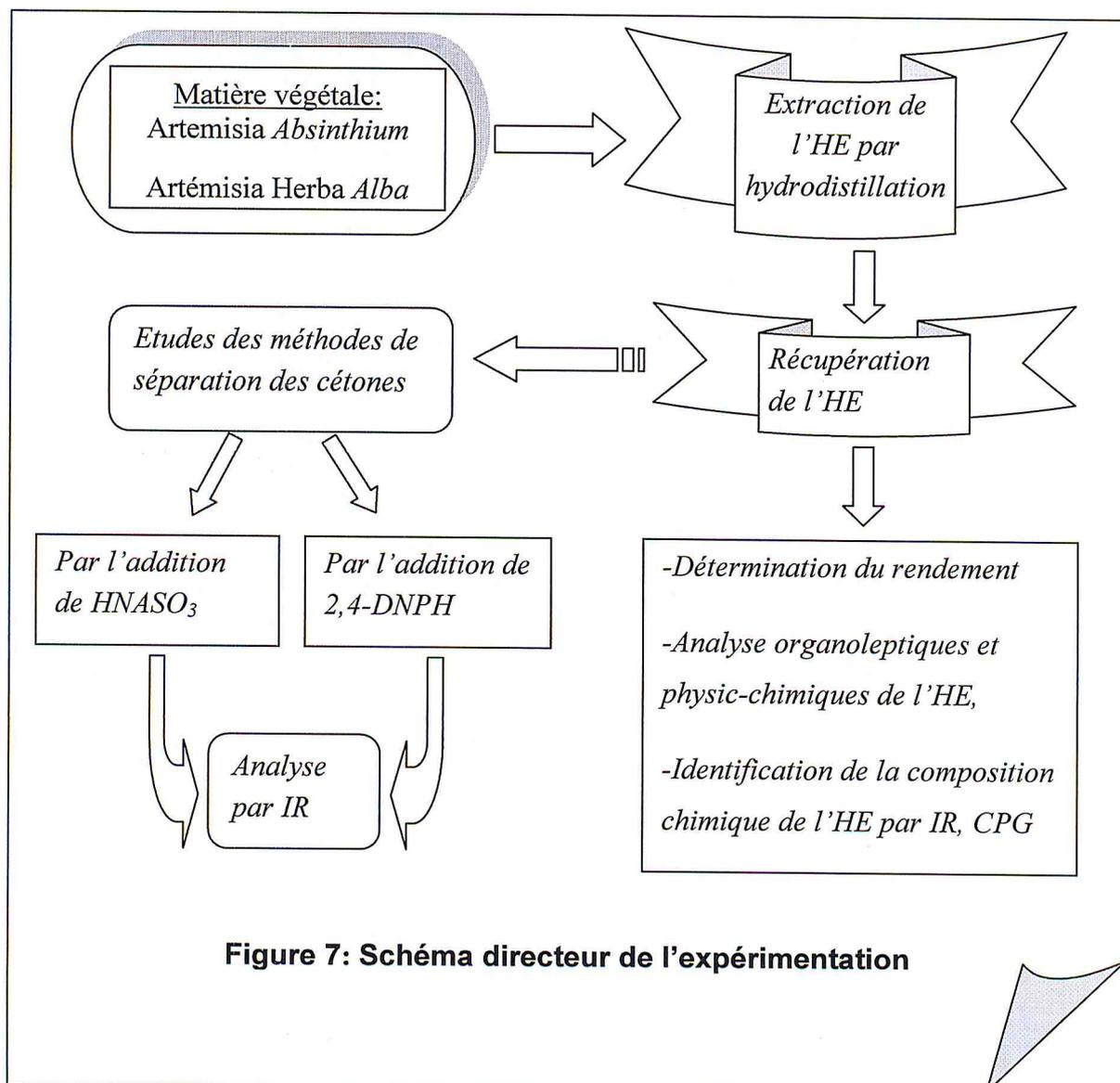
### VI.3 Lieu et date de récolte de l'espèce étudiée:

-Les deux espèces utilisées proviennent de la région de Djelfa située à 290 km au sud d'Alger, limitée au nord par Médéa, au sud par Laghouat, Ghardaïa et Ouargla, à l'Est par M'Sila, Biskra et El-oued et à l'Ouest par Tiaret.

-L'espèce *Artemisia Absinthium* < Absinthe > a été récoltée en juillet 2012, l'espèce *Artemisia Herba Alba* < Armoise blanche > a été récoltée en septembre 2012.

-Les parties de la plante utilisées pour l'extraction sont les parties aériennes, constituées de feuilles et de tiges, les deux plantes sont sèches.

-Le schéma directeur des différentes étapes de cette étude est illustré par l'organigramme suivant:



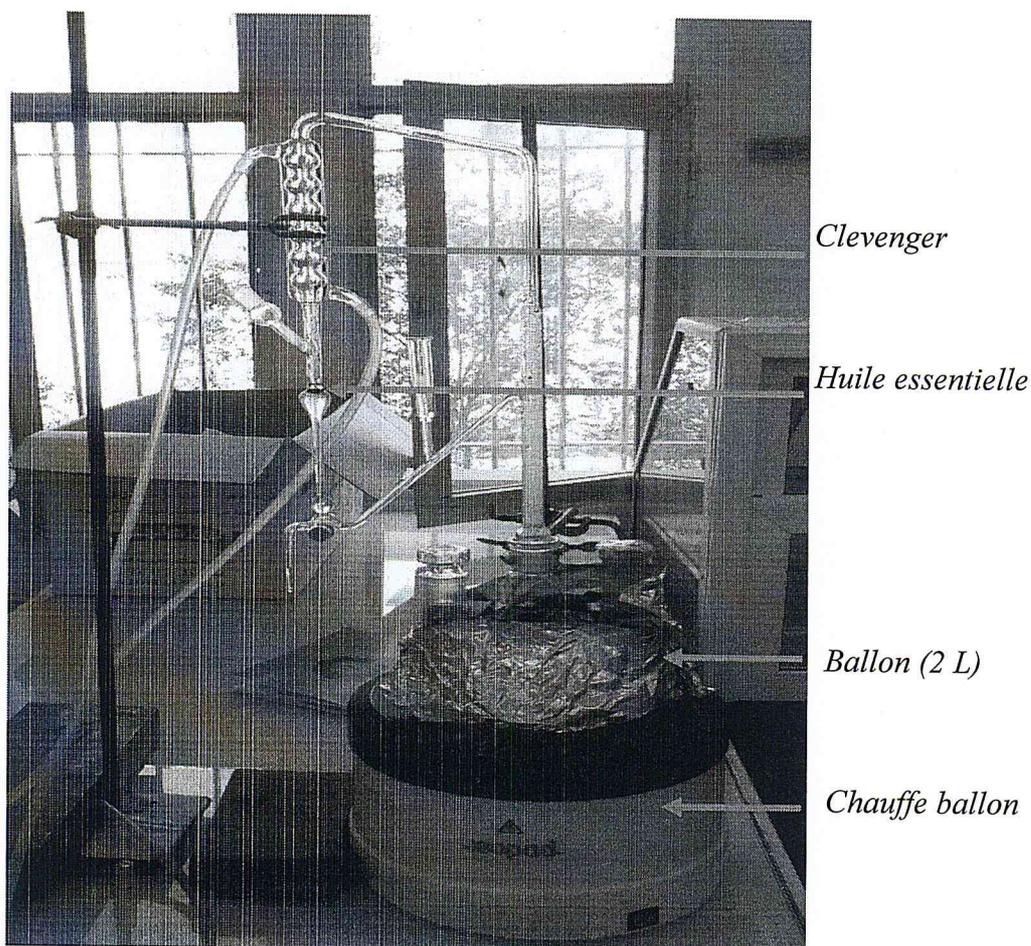
**Figure 7: Schéma directeur de l'expérimentation**

#### VI.4-Extraction de l'huile essentielle:

Nous avons réalisé l'extraction de l'huile essentielle de l'*Artemisia Absinthium* et l'*Artémisia Herba Alba* par hydrodistillation en utilisant l'appareil de type <Clevenger>, L'extraction a duré 2 heures pour un mélange de 200g de la matière végétale avec 1300ml de l'eau salé, le rendement de l'huile essentielle a été exprimé par la quantité d'huile (en ml) obtenue pour 100mg de matière végétale sèche.

##### VI.4.1-Appareillage:

L'extraction de l'huile essentielle d'*Artémisia Absinthium* et *Artémisia Herba Alba* par hydrodistillation en utilisant l'appareil de type Clevenger, le dispositif expérimental schématisé dans la figure



**Figure 8:** Montage de hydrodistillation en utilisant un appareil de type Clevenger

IL est compose de:

- ✓ Une source de chaleur (chauffe ballon).
- ✓ Un ballon de capacité de 2000 ml rempli au 2/3 d'eau sallé.
- ✓ Un appareil de type Clevenger.

#### **VI.4.2-Protocole experimental:**

-On introduit 200 g de notre espèce « *Artémisia Absinthium* ou bien *Artémisia Herba Alba*» dans un ballon de alimenté par un courant de vapeur d'eau, après avoir vérifié la bonne installation de l'appareillage et le bon fonctionnement du dispositif.

-L'huile essentielle a été récupérée est séché par sulfate de sodium, et conservée dans des tubes opaques en verre. On met dans un réfrigérateur à l'abri de la lumière et à une température de 4°C.

#### **VI.5- Rendement en huile essentielle**

Le rendement en huile essentielle est estimé par le rapport des masses d'huile essentielle et de la matière végétale utilisée. Il est exprimé en pour cent (%) et calculé par la formule suivante :

$$R\% = (M_{HE}/M_{MV}) \times 100$$

**R (%)**: Rendement en huile essentielle (%)

**M<sub>HE</sub>**: Masse de l'huile essentielle (g)

**M<sub>MV</sub>**: Masse de la matière végétale utilisée (g)

## **VI.6- Propriétés physico-chimiques et organoleptiques de l'huile essentielle:**

La qualité d'une huile essentielle et sa valeur commerciale sont établies par des normes spécialisées et portant sur les indices physico-chimiques.

Dans cette partie, nous avons déterminé les différentes propriétés physico-chimiques de l'huile essentielle obtenue par hydrodistillation en utilisant un appareil de type "Clevenger", suivant la norme A.F.N.O.R.

### **VI.6.1- Mesure des indices physiques :**

#### **VI.6.1.1 Détermination de l'indice de réfraction (AFNOR NF T75-112:1999)[90]**

C'est le rapport entre le sinus des angles d'incidence et de réfraction d'un rayon lumineux de longueur d'onde déterminée, passant de l'air dans l'huile essentielle maintenue à une température constante. La mesure a été effectuée en utilisant un réfractomètre (figure 2).



**Figure 9: Réfractomètre**

### **VI.6.2- Mesure des indices chimiques**

#### **VI.6.2.1- Indice d'acide:**

L'indice d'acide  $I_A$  est le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaire à la neutralisation des acides libres dans un gramme de l'huile essentielle.

- **Principe :**

Neutralisations des acides libres par une solution éthanolique d'hydroxyde de potassium titré.

- **Mode opératoire :**

On introduit 0.5g d'huile essentielle dans un ballon, on ajoute 25ml d'éthanol et 5gouttes de solution de phénophtaléine, comme indicateur et on neutralise la solution avec l'hydroxyde de potassium C (KOH) =0.1 mol/l contenue dans la burette.

$$I_A = V.C. \frac{56,11}{m}$$

Où

V : est le volume en millilitre de la solution d'hydroxyde de potassium utilisée.

C: la concentration exacte en moles par litres de la solution KOH.

m : est la masse en grammes de la prise d'essai.

### **VI.6.2.2.Indice d'ester :**

L'indice d'ester  $I_E$  est le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaire à la neutralisation des esters contenue dans 1 gramme d'huile essentielle.

- **Principe :**

Hydrolyse des esters par chauffage dans des conditions définies, en présence d'une solution éthanolique titrée d'hydroxyde de potassium et dosage de l'excès d'alcali par une solution titrée d'acide chlorhydrique.

- **Mode opératoire :**

Dans un ballon on introduit 0.5g d'huile essentielle, on ajoute à l'aide d'une burette 25 ml de la solution d'hydroxyde de potassium C (KOH) =0.5 mol/l, on adapte un tube en verre ou un réfrigérant et on place le ballon sur le bain d'eau bouillante et on laisse pendant une durée précisée dans la monographie de l'huile essentielle à analyser.

On laisse refroidir, on démonte le tube et on ajoute 20ml d'eau puis 5gouttes de solution de phénophtaléine, comme indicateur. On titre l'excès d'hydroxyde de potassium avec une solution d'acide chlorhydrique C (HCl) =0.5mol/l.

$$I_E = \frac{28.05}{m(v_0 - v) - I_A}$$

Où :

$V_0$  : le volume en millilitre de la solution d'acide chlorhydrique dans le test blanc.

m : est la masse en grammes de prise d'essai (0.5g).

$I_A$  : la valeur d'indice d'acide.

### **VI.6.3. Propriétés organoleptiques:**

Les propriétés organoleptiques de l'huile essentielle concernent la détermination de l'aspect, la couleur et l'odeur.

## **VI.7-Analyse des huiles essentielles par les méthodes chromatographiques:**

### **VI.7.1. Chromatographie en phase gazeuse :**

L'analyse des huiles essentielles de l'Absinthe et l'Armoise blanche par chromatographie en phase gazeuse, avant et après la séparation des cétones ont été réalisées au laboratoire des méthodes physiques d'analyse au département de chimie industrielle à l'Université de Blida.



**Figure N°10: Chromatographe en phase gazeuse**

• **Conditions d'analyse :**

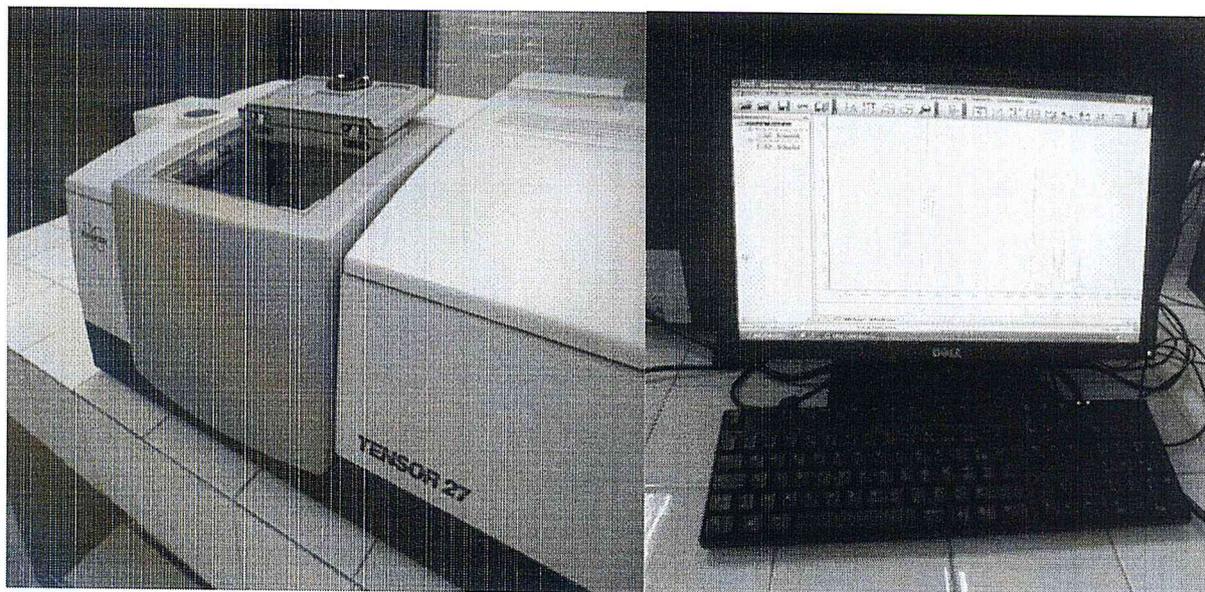
Colonne	
• Type	Moyennement polaire (F9-OV-1701-CD)
• Phase stationnaire	Polyméthyl, phényle siloxane
• Longueur (m)	30
• Diamètre intérieure (mm)	0.25
• Epaisseur du film ( $\mu\text{m}$ )	0.25
Gaz vecteur	
• Nature	Azote (N <sub>2</sub> )
• Débit (ml/min)	20
Pression (mPa)	80
Température	
• Injecteur °C	250
• Détecteur °C	260
• Four °C	isotherme à 40°C pendant 2min
Vitesse de chauffage (°C/min)	5
Temps de programmation (min)	32
Volume injection ( $\mu\text{l}$ )	0.4

**Tableau N°1: Conditions opératoires d'analyse par CPG pour colonne moyennement polaire**

**VI.7.2. Analyse par spectrométrie infrarouge (IR) :**

C'est une méthode de choix pour l'étude des composés carbonylés. L'analyse des huiles essentielles de notre deux espèces par spectromètre d'IR, avant et après la séparation des cétones a été réalisée au niveau de laboratoire, faculté des science, département de chimie

On a utilisé un spectrophotomètre FTIR à transformée de fourrier de marque TENSOR 27. Les spectres sont enregistrés à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre piloté par un ordinateur grâce au logiciel spécial.



**Figure N°11: Spectrophotomètre transformée de fourrier (FTIR)**

- **Préparations des échantillons :**

Pour la mesure par transmission, on a préparé notre substance à analyser sous forme d'une pastille en utilisant la méthode suivante :

L'échantillon à analyser sous forme de poudre est broyé dans un mortier avec le bromure de potassium (KBr) (1mg d'échantillon avec 100 mg de KBr). Pour les échantillons sous forme liquide, on verse une goutte d'huile essentielle avant et après la séparation sur la pastille.

## **VI.8. Méthodes de séparation des cétones :**

### **VI.7.1. Réaction avec le bisulfite de sodium ( $\text{HNaSO}_3$ ) :**

- **Mode opératoire :**

- ✓ **Préparation du réactif de bisulfite de sodium :**

Dans une bécher de 100 ml, on introduit :

- 9 ml de  $\text{NaHSO}_3$
- 7 ml d'éthanol
- 6 ml d'eau distillée,
  - On agitant bien la solution pendant quelque minute.
  - On appelé cette solution : la solution-1-

✓ **La Réaction avec les cétones :**

On pèse 3g d'huile essentielle de notre espèce, et on verse dans le bécher qui contient la solution -1- préparé. et à l'aide d'un agitateur magnétique, on agite le mélange pendant 30 minutes, puis filtré sur un entonnoir Buchner sous vide.

Remarque :

Après filtration, on a aucun trace de précipite sur le papier filtre, donc j'ai met la solution obtenue dans un tube a essai en verre, et j'ai laissé dans le réfrigérant pendant un jour. Et comme par hasard, j'ai obtenue le résultat, il ya formation des cristaux.

Lavé les cristaux avec 2ml d'éthanol, puis filtré les cristaux autre fois.

✓ **La récupération des cétones :**

On introduit 4 g de produit d'addition de bisulfite dans une bécher de 100 ml.

Versé lentement 10,5 ml de solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 10%.

Laissé le mélange sous agitation magnétique jusqu'à la dissolution complète de produit d'adition de bisulfite, et à l'aide d'une ampoule à décanter, séparé la phase organique de la phase aqueuse.

Séché la phase organique par sulfate de sodium.

**VI.8.2. Hydrolyse de 2,4-dinitrophénylhydrazone:**

• **Mode opératoire :**

✓ **Préparation de solution de 2,4-dinitrophénylhydrazonim sulfate:**

1g du 2,4-dinitrophénylhydrazine est dissout dans 6 ml d'acide sulfurique concentré, le mélange obtenu est agité jusqu'à la dissolution complète, avec l'addition de 6 ml d'éthanol. Le mélange obtenu est jaugé jusqu'à 250 ml avec l'eau distillée.

La solution du 2,4-dinitrophénylhydrazine est laissé au repus pendant 24 heure avant filtration.

# CHAPITRE VII :

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

## VII- Résultats et discussions

### VII-1-Extraction des huiles essentielles :

#### VII-1-1-Résultats d'extraction par Hydrodistillation :

Le rendement en huile essentielle est exprimé par la quantité d'huile (en ml) obtenue pour 100g de matière végétale sèche.

#### VII-1-2-Choix de l'eau utilisée :

- Pour nos expériences, nous utilisons l'eau pour l'extraction par hydrodistillation, sauf qu'on fait une fois avec l'eau de robinet et une fois avec l'eau salé.
- Les résultats quand a obtenue sont consignés dans le tableau suivant :

**Tableau N° 2 :** Rendement en huiles essentielles.

	Rendement R du 100g de la MV (eau) (%)	Rendement R du 100g de la MV (eau salé) (%)
Absinthe	0.3	0.5
Armoise blanche	0.6	0.8

- Concernant les deux plantes étudiées, le rendement en l'huile essentielle obtenu avec l'eau salé est plus élevé (2%) que le rendement en l'huile essentielle obtenu avec l'eau de robinet.

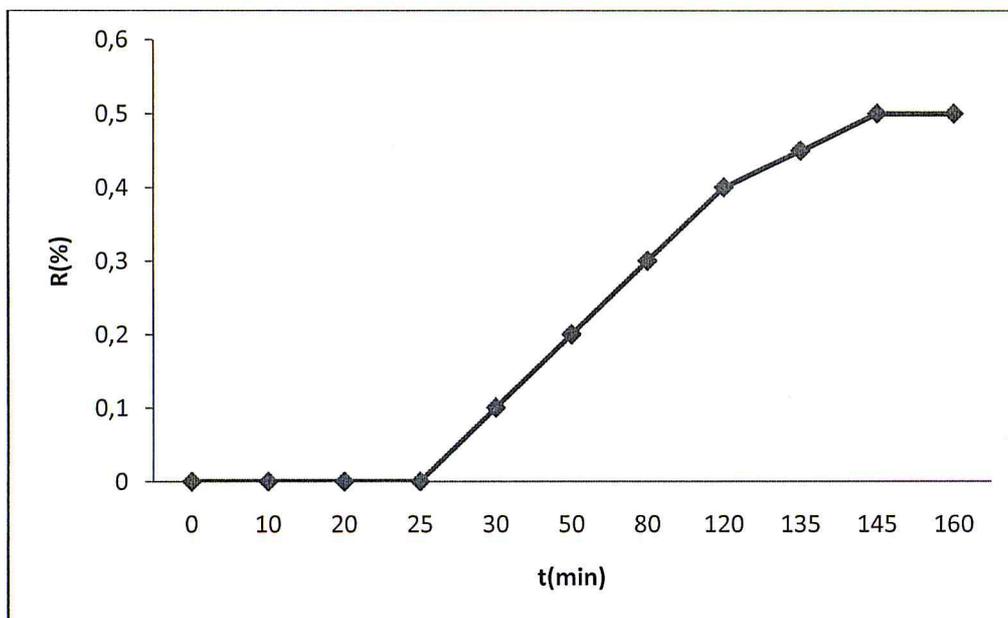
## VII-2-Etude cinétique des huiles essentielles de l’Absinthe et l’Armoise blanche :

### VII-2-1/-Absinthe :

-Le suivi cinétique accompli et l’évolution du rendement de l’huile essentielle de l’Absinthe en fonction du temps est représenté dans la figure :

t (min)	0	10	20	25	30	50	80	120	135	145	160
R (%)	0	0	0	0.05	0.1	0.25	0.3	0.4	0.45	0.5	0.5

L’examen de ces résultats montre que le rendement en huile essentielle de l’Absinthe obtenue, est de l’ordre de 0.5% récupérée au terme de 2 heures.



*Figure 12: Variation du rendement de l'extraction de l'HE de l'Absinthe*

La cinétique se divise en trois étapes :

-Dans la première, nous observons un palier pour un rendement nul, correspondant à la phase de chauffage de la matrice.

-La seconde correspond à un saut marqué de la quantité d'HE récupérée (25-145 min).

-enfin, au cours de la troisième étape, la courbe tend vers un second palier qui correspond au rendement maximum possible à atteindre.

### VII-2-2/-l'Armoise blanche :

-Le suivi cinétique accompli et l'évolution du rendement de l'huile essentielle de l'Armoise blanche en fonction du temps est représenté dans la figure :

t (min)	0	10	20	30	40	50	80	120	135	150	170
R (%)	0	0	0	0.05	0.15	0.3	0.45	0.6	0.7	0.8	0.8

L'examen de ces résultats montre que le rendement en huile essentielle de l'Armoise blanche obtenue, est de l'ordre de 0.8% récupérée au terme de 2 heures.

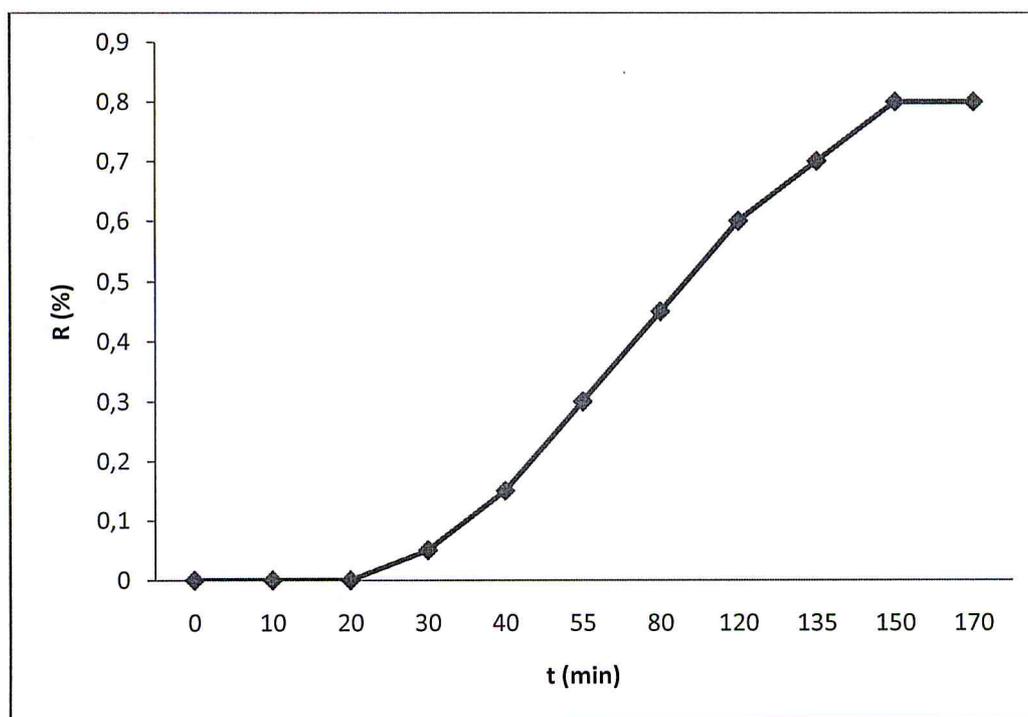


Figure 13: Variation du rendement de l'extraction de l'HE de l'Armoise blanche

La cinétique se divise en trois étapes :

-Dans la première, nous observons un palier pour un rendement nul, correspondant à la phase de chauffage de la matrice.

-La seconde correspond à un saut marqué de la quantité d'HE récupérée (30-150 min).

-enfin, au cours de la troisième étape, la courbe tend vers un second palier qui correspond au rendement maximum possible à atteindre.

### VII-3-Etude analytique d'huile essentielle :

Les propriétés organoleptiques et physico-chimiques constituent un moyen de vérification et de contrôle de la qualité de l'HE. Nos essais ont été effectués selon un protocole précis et obéissent aux normes édictées par l'A.F.N.O.R.

#### VII-3-1-Caractéristiques organoleptiques :

	Absinthe	Armoise blanche
Aspect	liquide visqueux	liquide visqueux
Couleur	Bleu vert	jaune
Odeur	Caractéristique à l'absinthe	Caractéristique à l'armoise blanche

#### VII-3-2-Détermination des indices physico-chimiques :

**Tableau N°3:** Les indices physico-chimiques d'huile essentielle :

Indice de réfraction	$\eta_{20}^D$	Non-identifié	L'Absinthe
		1.475	L'Armoise blanche
Indice d'acide (I <sub>A</sub> )		2.9	L'Absinthe
		3.5	L'Armoise blanche
Indice d'ester (I <sub>E</sub> )		26.6	L'Absinthe
		30.5	L'Armoise blanche

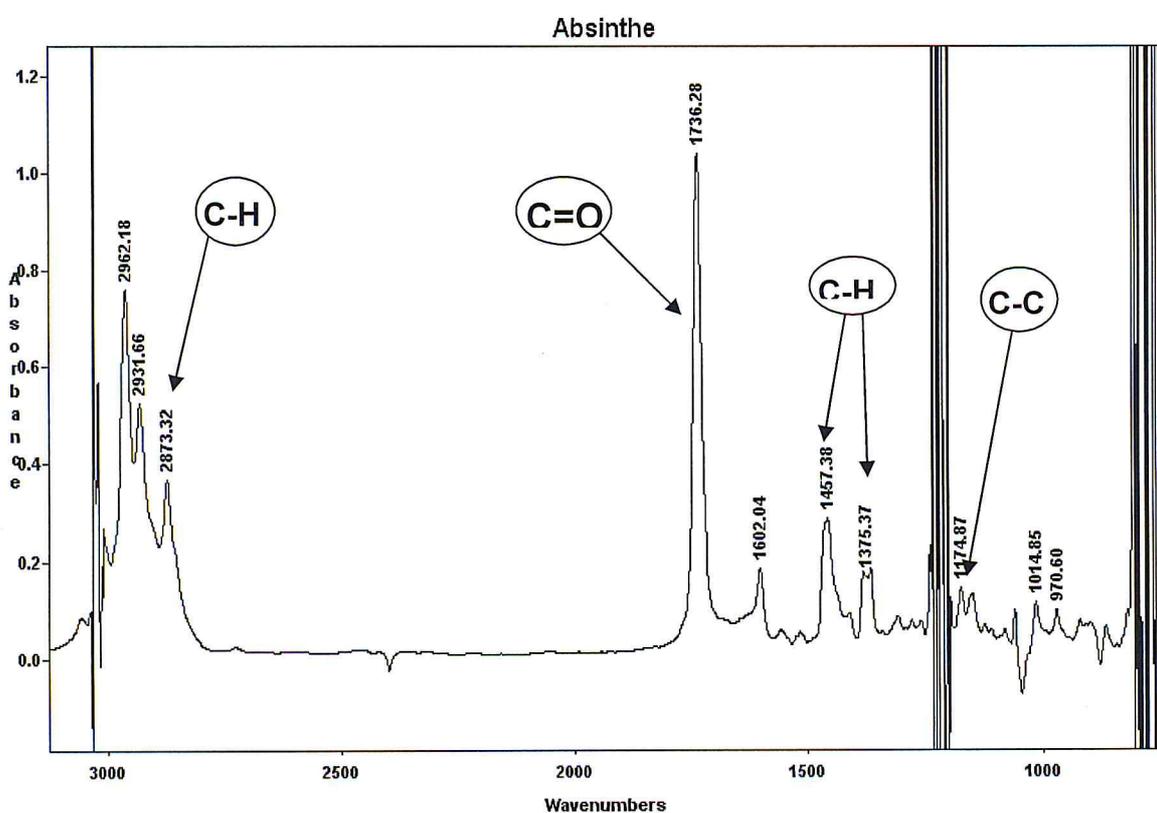
-Pour les constantes chimiques, l'indice d'acide des huiles essentielles est moyen qui signifie la présence des acides libres.

-L'huile essentielle de deux espèces l'Absinthe et l'Armoise blanche possèdent un caractère acide très faible qui de l'ordre de (2.9 ; 3.5), cependant un indice d'ester qui de l'ordre de (26.6 ; 30.5). Cette observation permet de dire que les compositions chimiques d'HE de l'Absinthe est pauvre en composés acides et d'esters, et permet de prédire que notre huile essentielle est riche en autre composé tel que les cétoniques ou les aldéhydes.

-L'indice de réfraction d'huile essentielle de l'Armoise blanche( $\eta_D^{T=20^\circ\text{C}}=1.475$ ) est très élevée en comparaison avec celui de l'eau distillée qui de l'ordre de ( $\eta_D^{T=20^\circ\text{C}}=1.333$ ), cette différence montre que l'huile essentielle de l'Armoise blanche est riche en composés chimiques.

### VII-3-3-Analyse des huiles essentielles de l'Absinthe et l'Armoise blanche par spectrométrie infrarouge (IR) :

#### VII-3-3-1-Absinthe :



**Figure 14: Spectre IR d'HE de l'Absinthe**

On enregistre les bandes suivantes :

- Trois (3) pics intenses relatif aux vibrations de la liaison C-H, un pic du groupement méthyle (CH<sub>3</sub>) situé à 2962.18 cm<sup>-1</sup>, et deux pics du groupement méthylène (CH<sub>2</sub>) situé à 2931.66 cm<sup>-1</sup> et 2873,32 cm<sup>-1</sup>
- une bande  $\nu_{\text{C=O}}$  1736.28 cm<sup>-1</sup> correspondant à la fonction cétone.

-deux bandes situées à  $1457.38\text{ cm}^{-1}$  et  $1375.37\text{ cm}^{-1}$  due à la déformation de la liaison C-H de groupement méthyle ( $\text{CH}_3$ ).

- une bande située à  $1174.87\text{ cm}^{-1}$  indique la liaison C-C des hydrocarbures.

### VII-3-3-2-Armoise blanche :

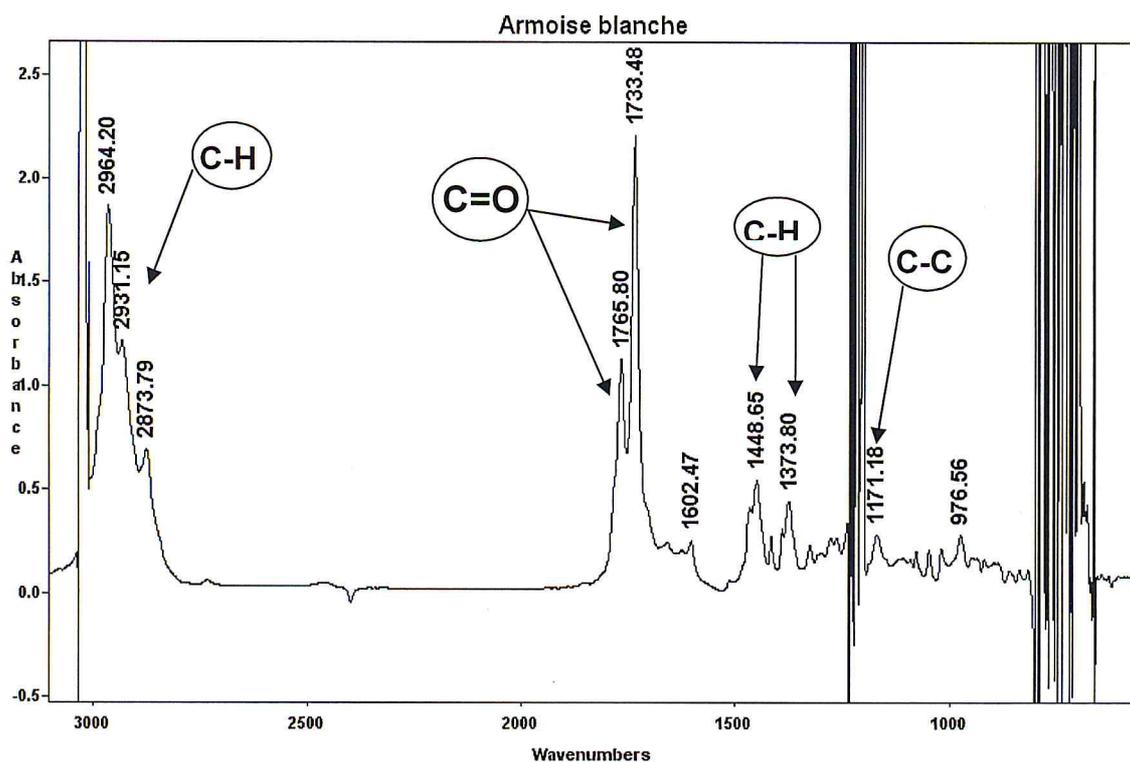


Figure 15: Spectre IR d'HE de l'Armoise blanche

On enregistre les bandes suivantes :

-Trois (3) pics intenses relatif aux vibrations de la liaison C-H, un pic du groupement méthyle ( $\text{CH}_3$ ) situé à  $2964.20\text{ cm}^{-1}$ , et deux pics du groupement méthylène ( $\text{CH}_2$ ) situé à  $2931.15\text{ cm}^{-1}$  et  $2873,79\text{ cm}^{-1}$

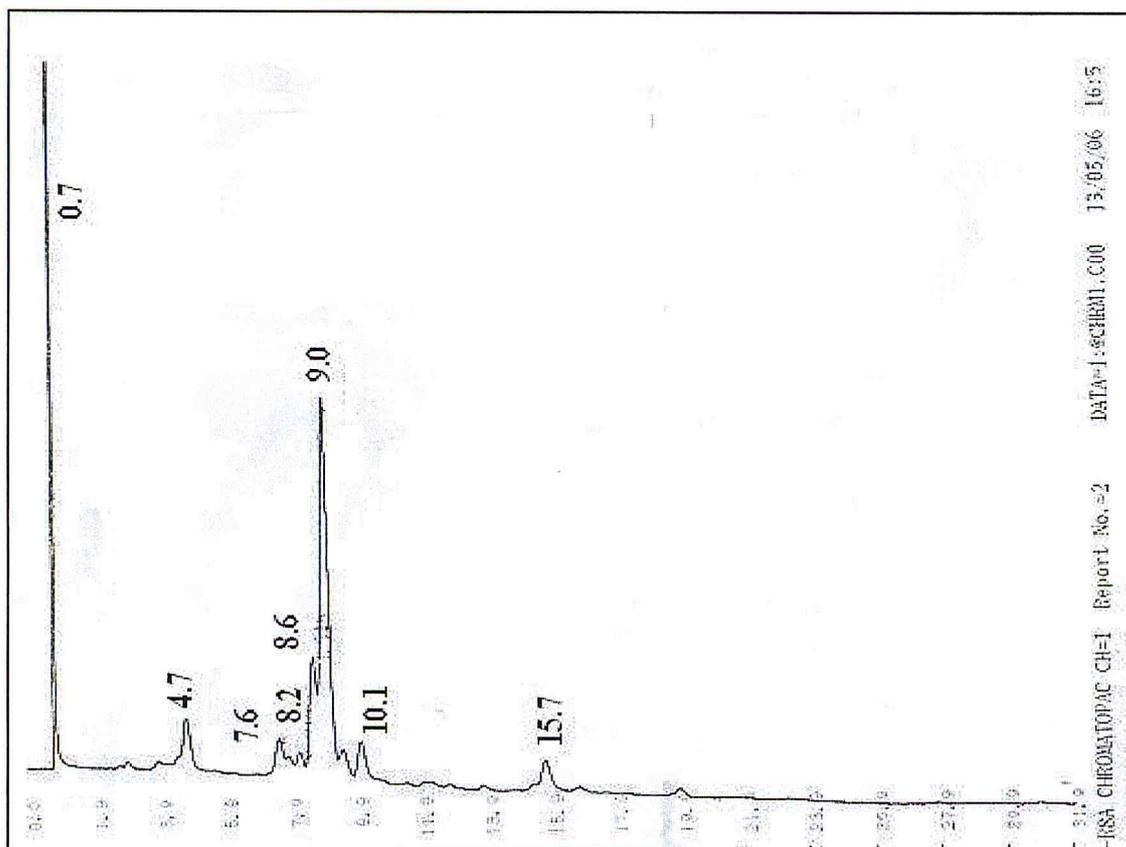
-deux bande  $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$   $1733.48\text{ cm}^{-1}$  et  $1765.80\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux deux fonctions cétones.

-deux bandes situées à  $1448.65\text{ cm}^{-1}$  et  $1373.80\text{ cm}^{-1}$  due à la déformation de la liaison C-H de groupement méthyle ( $\text{CH}_3$ ).

- une bande située à  $1171.18\text{ cm}^{-1}$  indique la liaison C-C des hydrocarbures.

## VII-3-4-Etude chromatographique (chromatographie en phase gazeuse) des huiles essentielles de l’Absinthe et l’Armoise blanche :

### VII-3-4-1-Absinthe :



**Figure 16: Chromatogramme de l'HE de l'Absinthe**

**Tableau N°4:** Les pics représentent les compositions chimiques des HE de l’Absinthe par CPG.

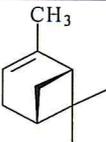
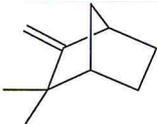
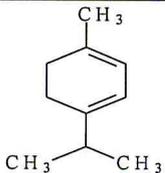
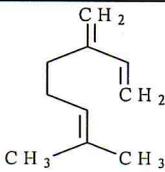
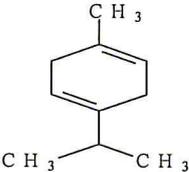
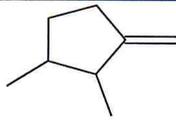
Nombre des pics	1	2	3	4	5	6	7
$t_R$ (min)	4.7	7.6	8.2	8.6	9.0	10.1	15.7

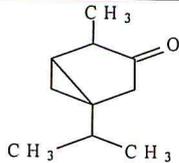
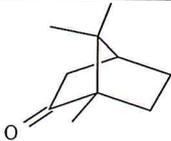
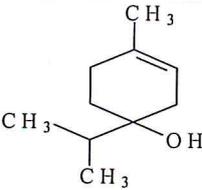
-D’après le chromatogramme, on voit que l’huile essentielle de l’Absinthe est riche en constituants. Et le cinquième (5) pic présent le composant majoritaire de cette huile essentielle. Mais par manque des étalons et la non disponibilité de l’analyse CG/MS, l’identification des compositions de l’HE de l’Absinthe n’a pas été réalisée. Par ailleurs, et

sur la base des plusieurs études précédentes déjà réalisées sur l'extraction des HE de l'Absinthe parmi elles :

-L'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectrométrie de masse de l'huile essentielle de l'Absinthe nous a permis d'identifier les composés rassemblés dans le tableau 5.

**Tableau N°5 :** Composition chimique de l'huile essentielle de l'Absinthe.

Composé (Formule brute)	Formule chimique	$t_R$ (min)	Teneur (%)
$\alpha$ -pinène (C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> ) Monoterpène bicyclique		5.368	0.29
Comphène (C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> ) Monoterpène bicyclique		5.867	0.22
$\alpha$ -terpinène (C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> ) Monoterpène monocyclique		6.913	1.93
$\beta$ -myrcène (C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> ) Monoterpène acyclique		7.833	1.38
$\gamma$ -terpinène (C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> ) Monoterpène monocyclique		11.641	0.25
(Trans)-1,2-diméthyl-3-méthylène-cyclopentane (C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> )		15.228	0.29

Thuyone (C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O) Monoterpènebicyclique: cétone		15.959	90.12
camphre (C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O) Monoterpènebicyclique: cétone		17.271	5.01
Terpinen-4-ol (C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O) Monoterpènemonocyclique: alcool		19.481	0.50

-Les résultats obtenus (Tableau 3) révèlent que l'huile essentielle de l'Absinthe se compose essentiellement de 95% des cétones de monoterpène à squelette bicyclique et de faible teneur en monoterpènes hydrocarbonés:

-Monoterpènes acycliques tel que le  $\beta$ -myrcène (1.38%).

-Monoterpènes cycliques :  $\alpha$ -terpinène (1.93%),  $\gamma$ -terpinène (0.25%) et (trans)-3-méthylène,1,2-diméthyl cyclopentane (0.29%)

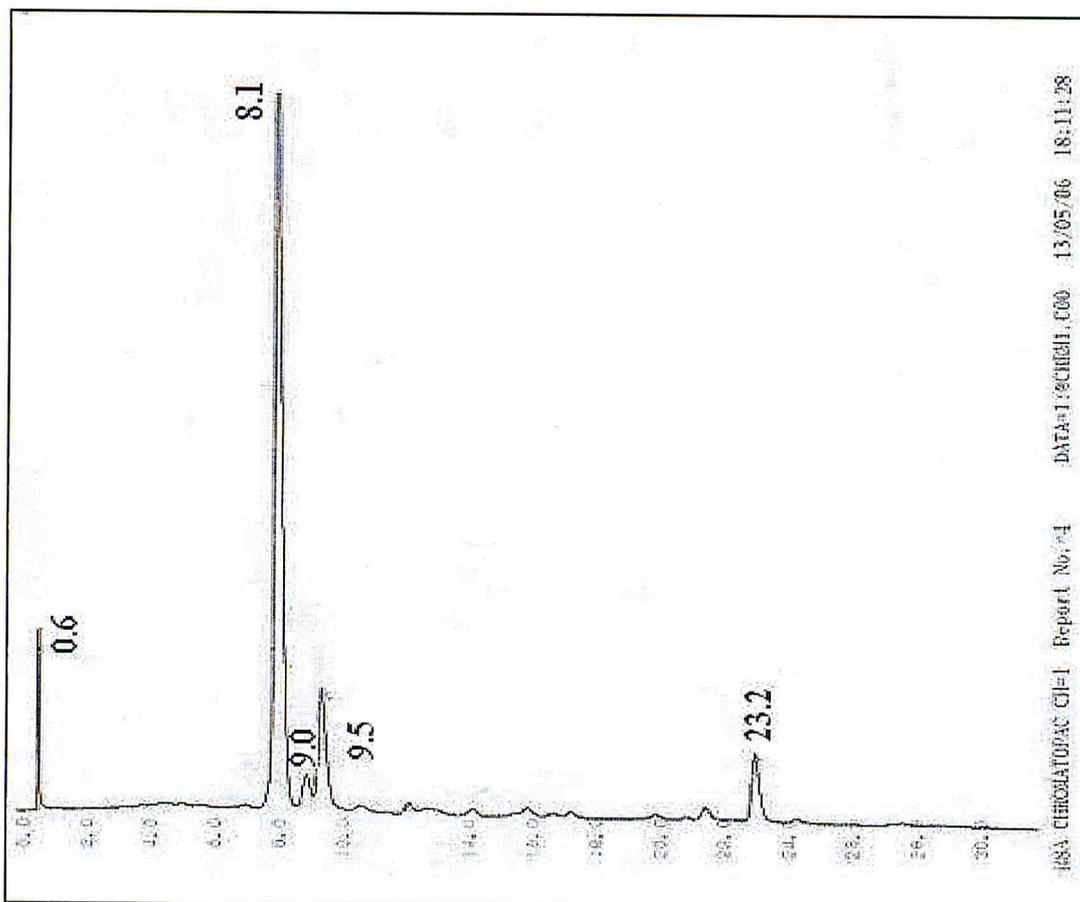
-Monoterpènes bicycliques :  $\alpha$ -pinène (0.29%) et camphène (0.22%).

-Le composé majoritaire de cette huile essentielle de nature cétonique est la thuyone avec un pourcentage de 90% suivi du camphre avec 5.012%

-Sans oublier de mettre en évidence la trace de terpinen-4-ol.

-D'après les résultats des analyses par GC/MS de l'huile essentielle de l'Absinthe mentionnée dans le Tableau N°5, et les analyses d'IR de notre huile essentielle de l'Absinthe qui montrent la présence de la fonction cétone cyclique, le composé majoritaire présente dans le chromatogramme (CPG) avec un indice de rétention à 9.0 (min) est préalablement la thuyone.

**VII-3-4-2-Armoise blanche :**



**Figure 17: Chromatogramme de l'HE de l'Armoise blanche**

**Tableau N°6:** Les pics représentent les compositions chimiques des HE de l'armoise blanche par CPG.

Nombre des pics	1	2	3	4
t <sub>R</sub> (min)	8.1	9.0	9.5	23.2

-D'après le chromatogramme, on voit que l'huile essentielle de l'Armoise blanche est riche en constituants. Et la première (1) pic présente le composant majoritaire de cette huile essentielle. Mais par manque des étalons et la non disponibilité de l'analyse CG/MS, l'identification des compositions de l'HE de l'armoise blanche n'a pas été réalisée. Par ailleurs, et sur la base des plusieurs études précédentes déjà réalisées sur l'extraction des HE de l'Armoise blanche parmi elles :

-En 1997, des travaux ont été effectués par (Lamiri et al., 1997) sur l'Armoise blanche en Maroc dont le but de faire une étude sur les Plantes aromatiques et médicinales et leurs huiles essentielles. Polymorphisme chimique de l'Armoise blanche (*Artemisia Herba Alba*) du Maroc, Ces analyses a permis de caractériser de l'HE de l'*Artemisia Herba Alba* (Armoise blanche) comme étant une huile composé essentiellement des deux cétones cycliques, et les deux constituants majoritaires est l' $\alpha$ -thuyone (30.1%) et camphre (23.6%) [91].

-En 2012, des travaux ont été effectués par (Rachid Belhattab et al., 2012) sur L'huile essentielle d'*Artemisia herba-alba* Asso cultivé sauvage en Algérie: évaluation de la variabilité et de la comparaison avec une étude de la littérature mise à jour.

-Les parties aériennes d'*A. herba-alba* ont été recueillies au cours de la floraison (Juillet 2008) à différents endroits en Algérie (Bougaa, Boussaâda et Boutaleb), caractérisé par des conditions géographiques et climatiques différentes [92].

-L'huile essentielle est extraite de la plante par le procédé d'hydrodistillation par appareil de type « cleverger » pendant 3heures, puis analysées par CG/MS. Ces analyses a permis de caractériser de l'He de l'*artémisia herba alba* comme étant une huile composé essentiellement des deux cétones cycliques, et les deux constituants majoritaires est l' $\alpha$ -thuyone et camphre.

-Bougaa : [ $\alpha$ -thuyone : 28.1%, camphre : 22.8%].

-Boussaâda : [ $\alpha$ -thuyone : 27.7%, camphre : 17.3%].

-Boutaleb : [ $\alpha$ -thuyone : 23.5%, camphre : 18.7%]

-D'après les résultats des analyses par GC/MS de l'huile essentielle de l'armoise blanche mentionnée dans **le Tableau N°7 [92]**, et les analyses d'IR de notre huile essentielle de l'armoise blanche qui montrent la présence de la fonction cétone cyclique, le composé majoritaire présente dans le chromatogramme (CPG) avec un indice de rétention à 8.2 (min) est préalablement l' $\alpha$ -thuyone et l'autre composé majoritaire présente dans chromatogramme avec un indice de rétention égale :9.5 (min) est le camphre.

Composants	Artémisia herba alba		
	R (%)		
	Bougaa	Boussaâda	Boutaleb
Camphène	4.2	4.1	0.7
1,8-Cineole	8.2	9.8	3.0
$\alpha$ -thuyone	28.1	27.7	23.5
B-thuyone	7.8	3.4	3.0
Camphre	22.8	17.3	18.7

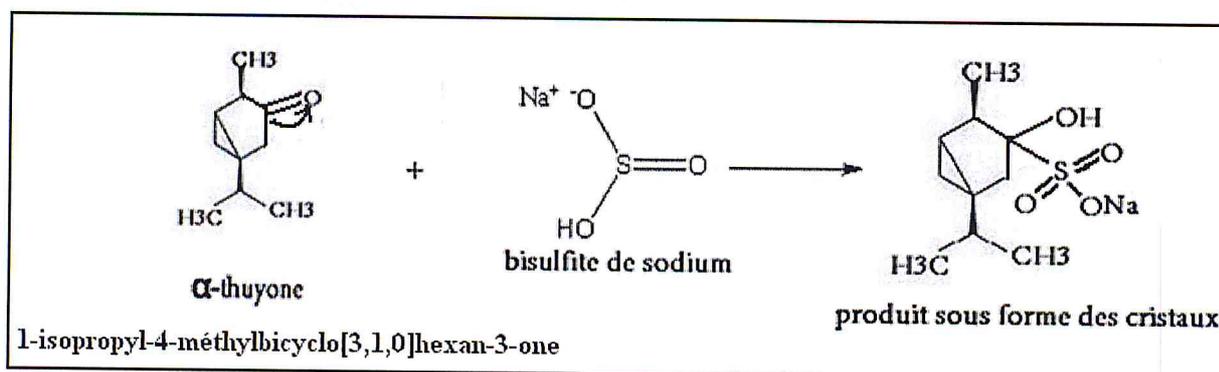
**Tableau 7: composition en pourcentage des HE par hydrodistillation d'artémisia herba alba sur différents sites en Algérie**

**VII-3-Etude des méthodes d'isolation de cétone cyclique « thuyone » à partir d'huile essentielle de l'absinthe et l'armoise blanche :**

**VII-3-1-absinthe :**

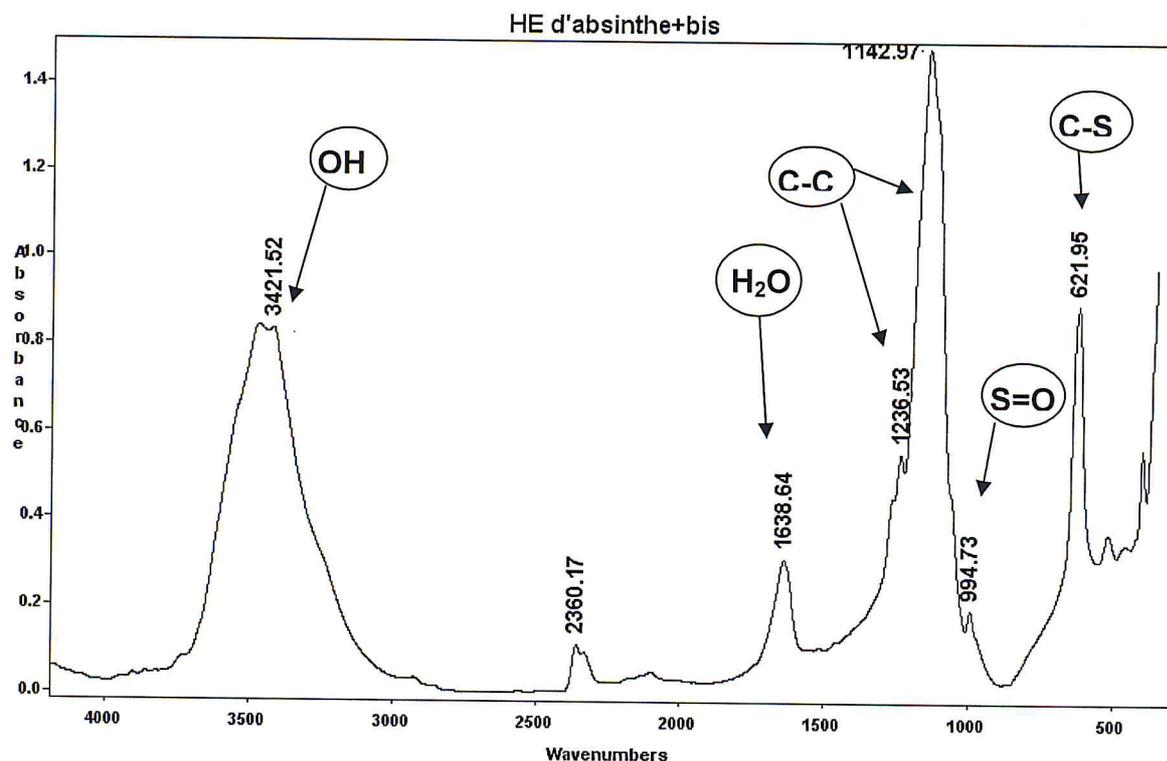
**VII-3-1-1-Etude des réactions d'addition sur la thuyone:**

**VII-3-1-1-1-Réaction d'addition de  $\alpha$ -thuyone avec le bisulfite de sodium:**



Nom de produit : 2-hydroxy-1-isopropyl-4-méthylbicyclo[3,1,0]hexan-2-sulfonâtes de sodium

### VII-3-1-1-1-Analyse de produit par spectrométrie infrarouge (IR) :

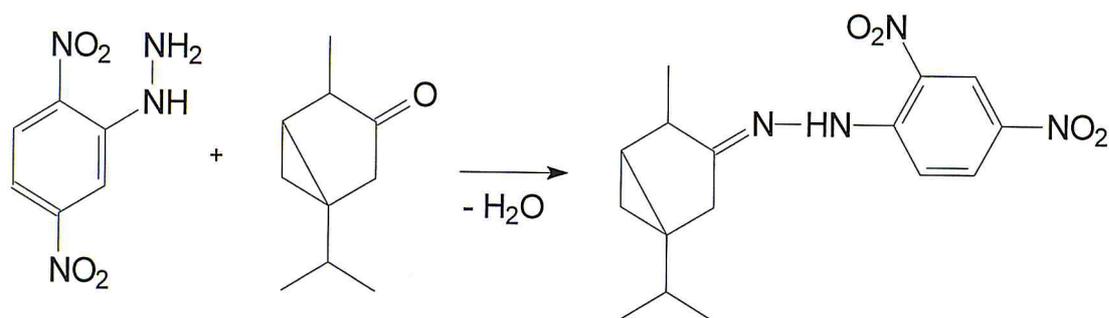


**Figure 18: Spectre IR de notre produit obtenu**

On enregistre les bandes suivantes :

- L'analyse de produit d'addition de bisulfite avec la thuyone montre la disparition de pic de la fonction cétone, et l'apparition d'une nouvelle bande large correspondante à la présence d'une fonction hydroxyle (-OH) situé à 3421.52 cm<sup>-1</sup>.
- Un pic situé à 1638.64 cm<sup>-1</sup> qui indique la fonction hydraté de se produit (H<sub>2</sub>O).
- Deux pics situés à 1236.53 cm<sup>-1</sup> et à 1142.97 cm<sup>-1</sup> indique la liaison C-C des hydrocarbures.
- L'apparition d'un nouveau pic situé à 994.73 cm<sup>-1</sup> correspondant à la liaison S=O de la fonction sulfoxyde.
- Le pic intense situé à 621.95 cm<sup>-1</sup> indique l'apparition de la liaison C-S de la fonction thioether.

**VII-3-1-1-2-Réaction d'addition de  $\alpha$ -thuyone avec le 2,4-dinitrophénylhydrazonium sulfate:**



-Le produit obtenu se forme d'un liquide huileux de couleur jaune orangé.

**VII-3-1-1-2-1-Analyse de produit par spectrométrie infrarouge (IR) :**

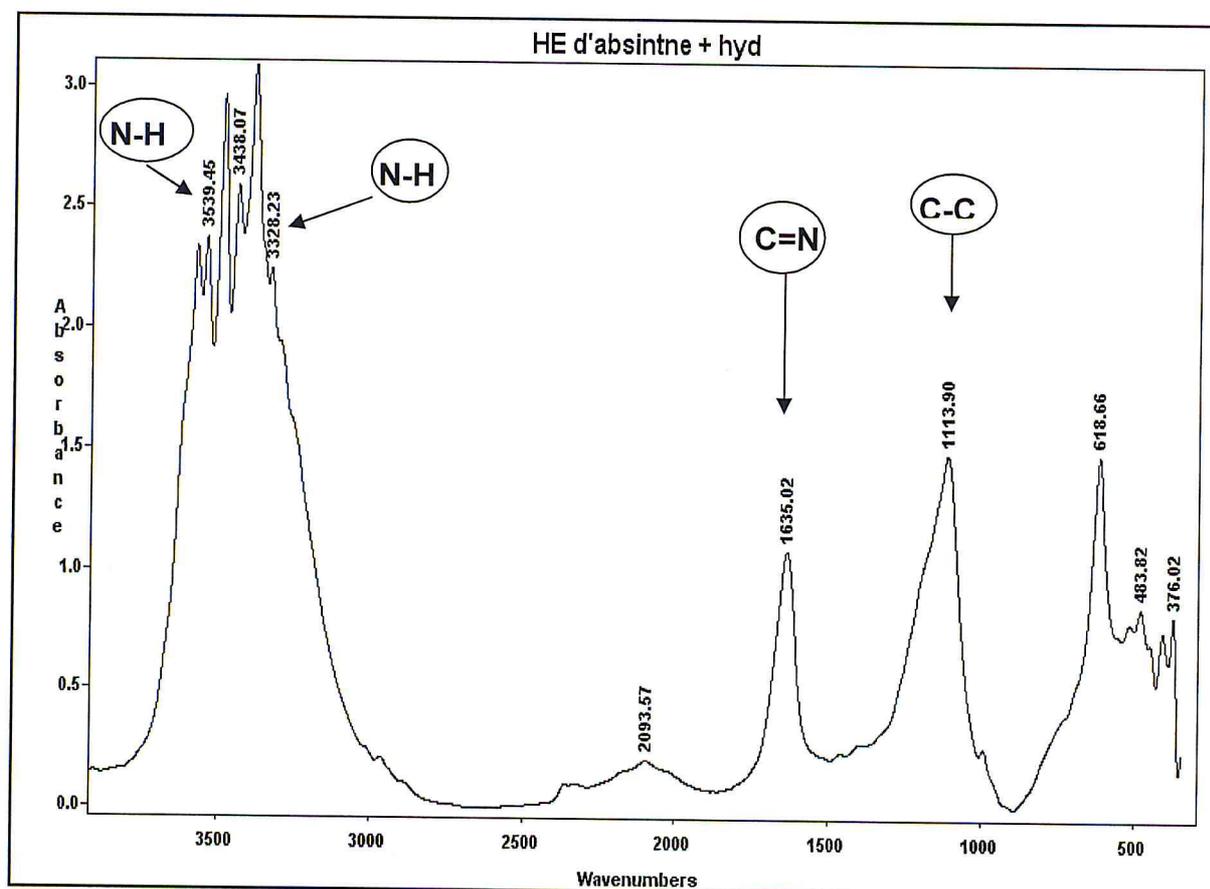


Figure 19: Spectre IR de 2,4-dinitrophénylhydrazono-2-thuyle

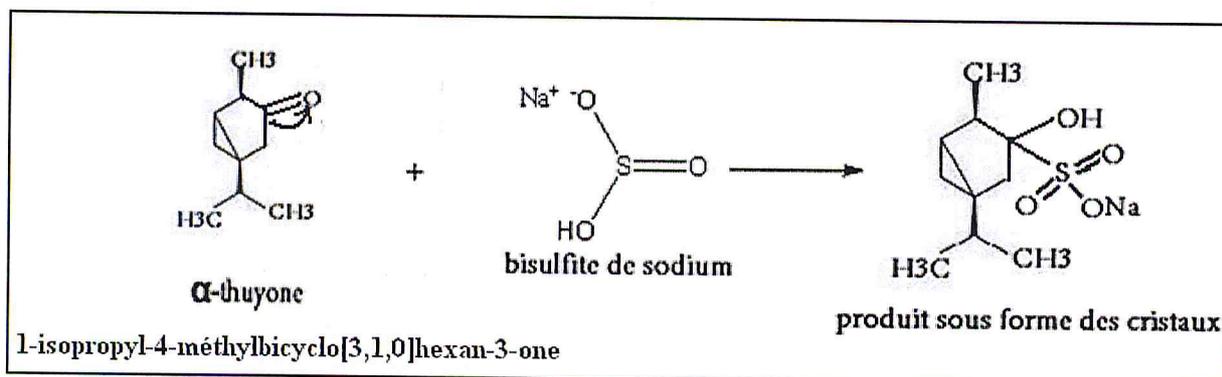
On enregistre les bandes suivantes :

- deux pics situés à  $3539.45\text{ cm}^{-1}$  et  $3438.07\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la fonction N-H de groupement amine primaire.
- Un pic situé à  $3328.23\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la liaison N-H de groupement amine secondaire.
- Un pic situé à  $1635.02\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la liaison C=N de groupement imine.
- Un pic situé à  $1113.90\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la liaison C-C des hydrocarbures

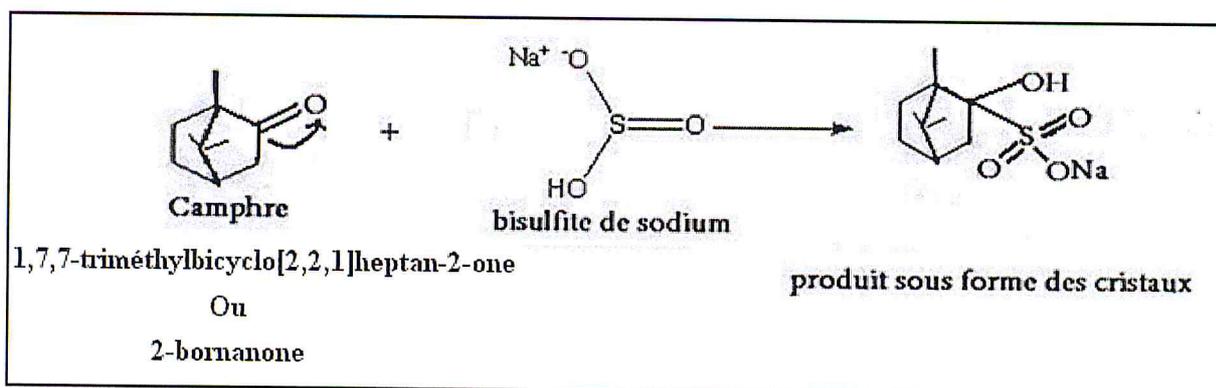
### VII-3-2-Armoise blanche:

#### VII-3-2-1-Etude des réactions d'addition sur la thuyone et camphre :

##### VII-3-2-1-1-Réaction d'addition de $\alpha$ -thuyone et camphre avec le bisulfite de sodium:



Nom de produit : 2-hydroxy-1-isopropyl-4-méthylbicyclo[3,1,0]hexan-2-sulfonates de sodium



-Nom de produit : 2-hydroxy-1,7,7-triméthylbicyclo[2,2,1]heptan-2-sulfonate de sodium

### VII-3-2-1-1-1-Analyse de produit par spectrométrie infrarouge (IR) :

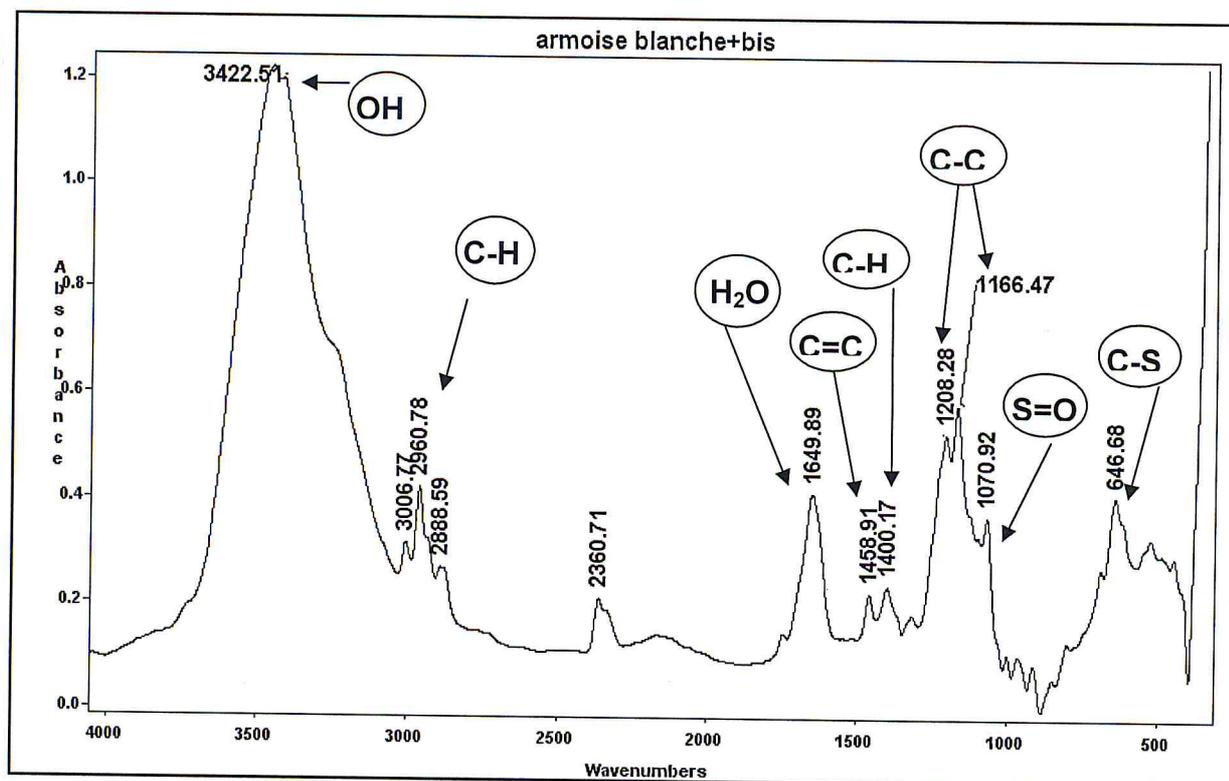


Figure 20: Spectre IR de notre produit obtenu

On enregistre les bandes suivantes :

-L'analyse de produit d'addition de bisulfite avec la thuyone et le camphre montre la disparition des deux pics de la fonction cétone, et l'apparition d'une nouvelle bande large correspondante à la présence d'une fonction hydroxyle (-OH) situé à  $3422.51 \text{ cm}^{-1}$ .

-Trois (3) pics relatifs aux vibrations de la liaison C-H, un pic du groupement méthyle (CH<sub>3</sub>) situé à  $3006.77 \text{ cm}^{-1}$ , et deux pics du groupement méthylène (CH<sub>2</sub>) situés à  $2960.78 \text{ cm}^{-1}$  et  $2888.59 \text{ cm}^{-1}$ .

-Un pic situé à  $1649.89 \text{ cm}^{-1}$  qui indique la fonction hydratée de ce produit (H<sub>2</sub>O).

-un pic situé à  $1458.91 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique de l'élongation du groupement C=C aromatique.

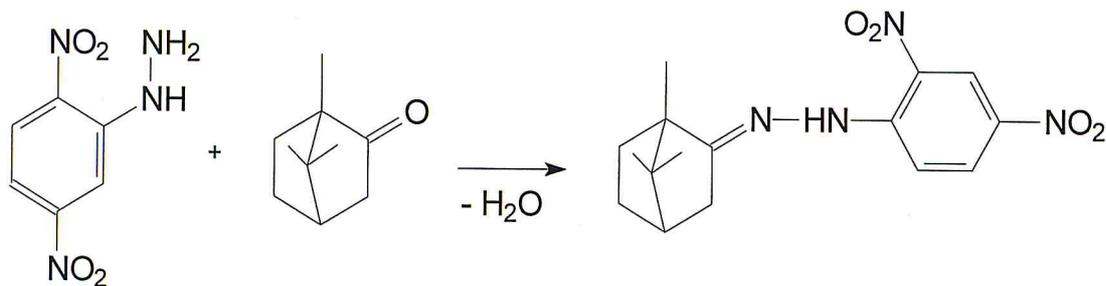
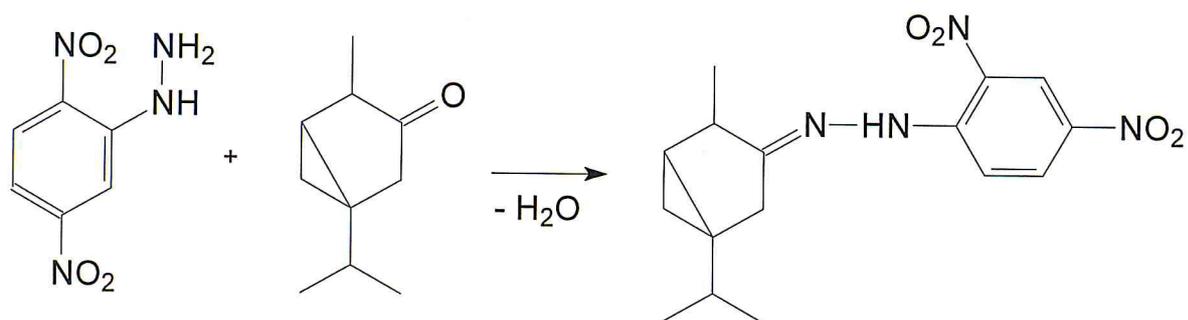
-un pic situé à  $1400.17 \text{ cm}^{-1}$  dû à la déformation de la liaison C-H de groupement méthyle (CH<sub>3</sub>).

-deux pics situés à  $1208.28 \text{ cm}^{-1}$  et à  $1166.47 \text{ cm}^{-1}$  indiquent la liaison C-C des hydrocarbures.

-L'apparition d'un nouveau pic situé à  $1070.92\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la liaison S=O de la fonction sulfoxyde.

-Le pic intense situé à  $646.68\text{ cm}^{-1}$  indique l'apparition de la liaison C-S de la fonction thioether.

**VII-3-2-1-2-Réaction d'addition de thuyone et camphre avec le 2,4-dinitrophénylhydrazonium sulfate:**



-Le produit obtenu se forme d'un liquide huileux de couleur jaune orangé.

### VII-3-2-1-2-1-Analyse de produit par spectrométrie infrarouge (IR) :

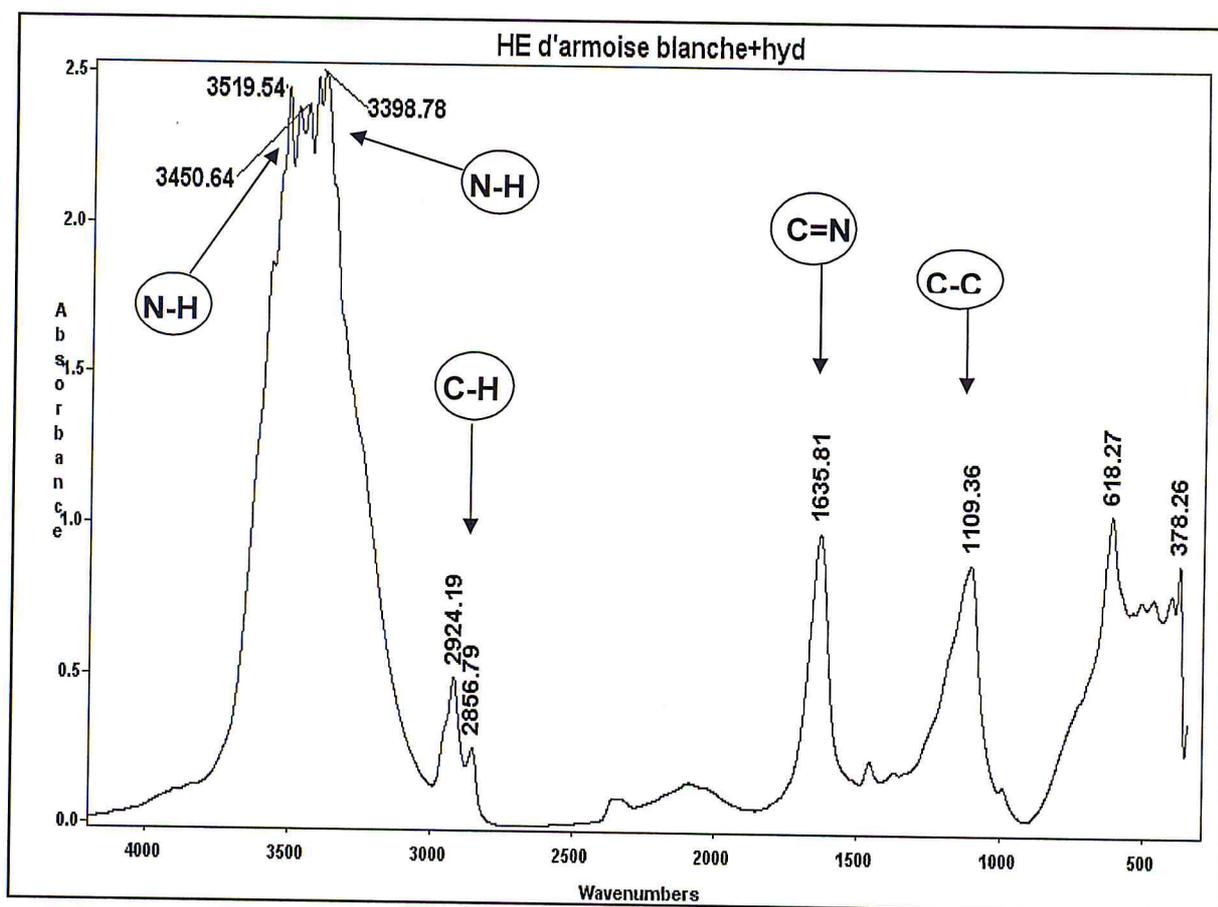


Figure 21: Spectre IR de notre produit obtenu

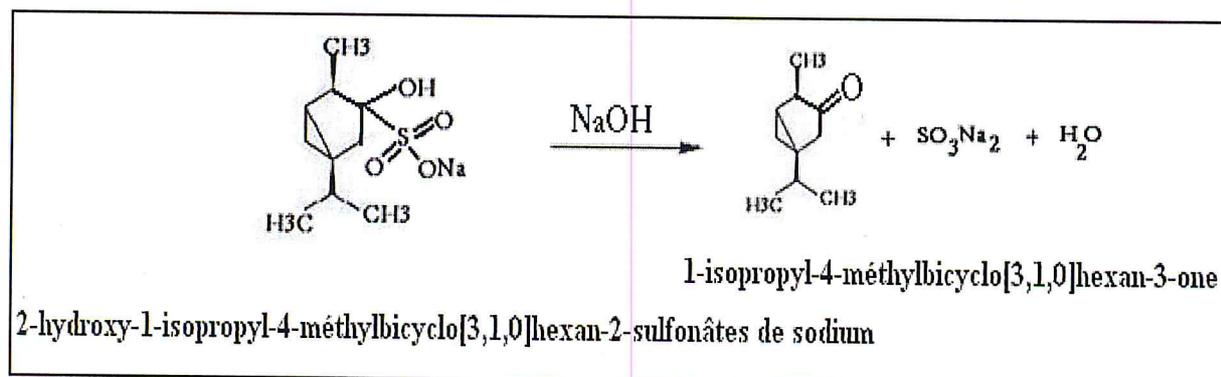
On enregistre les bandes suivantes :

- deux pics (large) situés à  $3519.54\text{ cm}^{-1}$  et  $3450.64\text{ cm}^{-1}$  correspondants à la fonction N-H de groupement amine primaire.
- Un pic situé à  $3398.78\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la liaison N-H de groupement amine secondaire.
- deux pics du groupement méthylène ( $\text{CH}_2$ ) situés à  $2924.19\text{ cm}^{-1}$  et  $2856.79\text{ cm}^{-1}$
- Un pic situé à  $1635.81\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la liaison C=N de groupement imine.
- Un pic situé à  $1109.36\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la liaison C-C des hydrocarbures.

## VII-4-Etude des réactions de régénération d' $\alpha$ -thuyone :

### VII-4-1-absinthe :

#### VII-4-1-1- Réaction de régénération de thuyone par l'addition de soude sur le 2-hydroxy-1-isopropyl-4-méthylbicyclo[3,1,0]hexan-2-sulfonâtes de sodium :



-Le produit obtenu se forme d'un liquide huileux de couleur blanc.

#### VII-4-1-1-1- Analyse de produit par spectrométrie infrarouge (IR) :

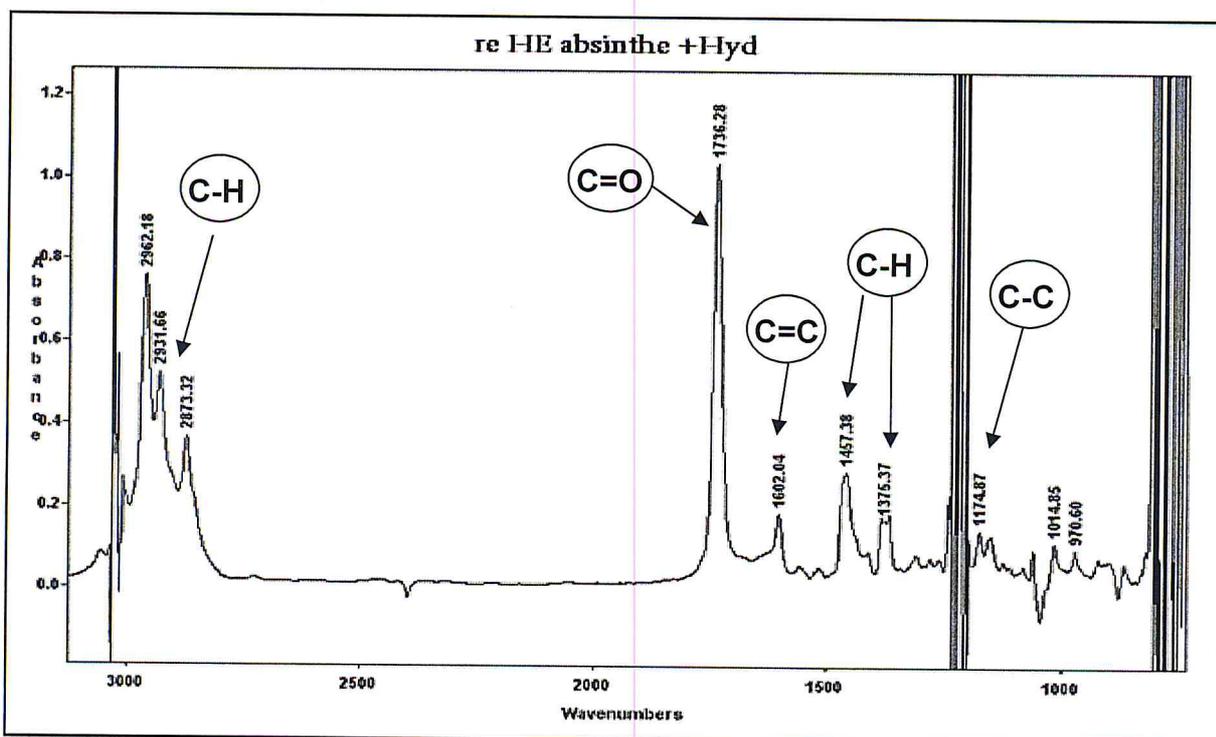
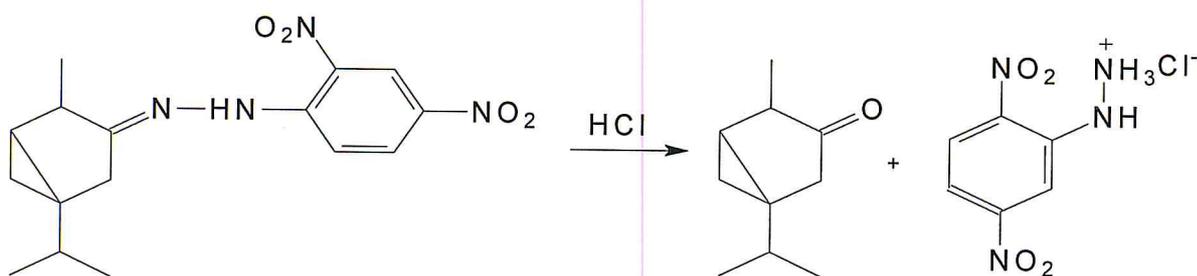


Figure 1: spectre IR de thuyone isolé par la réaction de régénération de 2-hydroxy-1-isopropyl-4-méthylbicyclo[3,1,0]hexan-2-sulfonâtes de sodium

On enregistre les bandes suivantes :

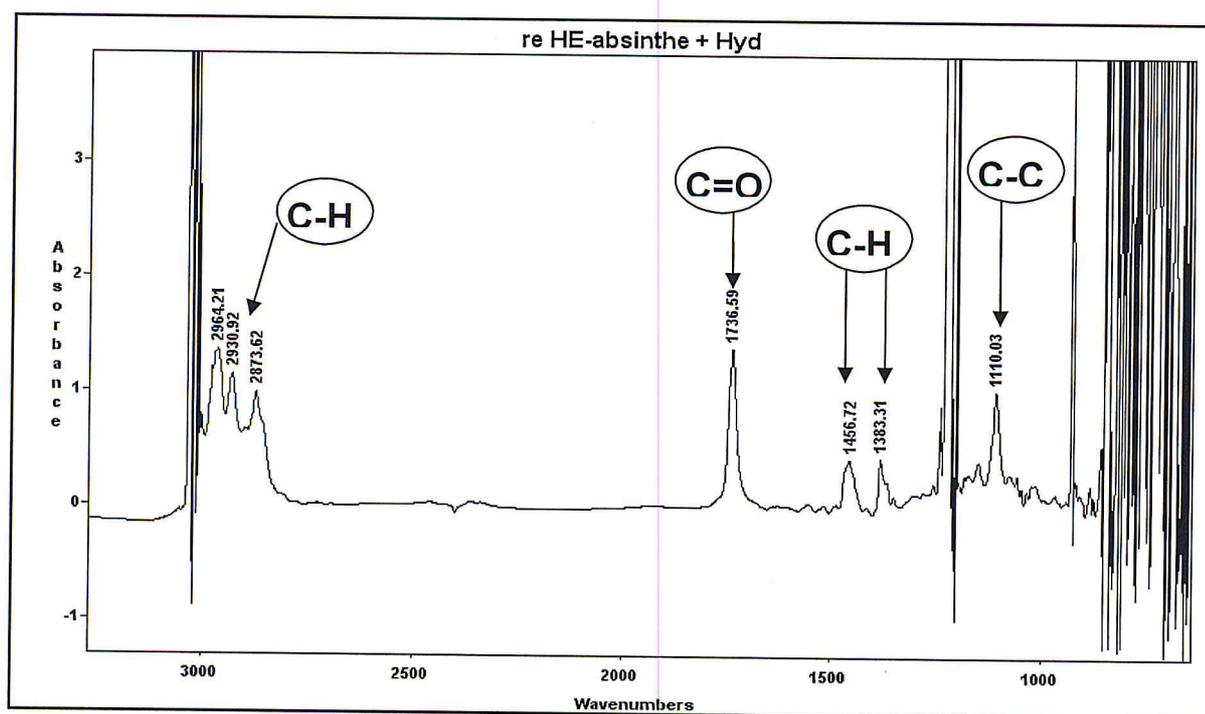
- Trois (3) pics intenses relatif aux vibrations de la liaison C-H, un pic du groupement méthyle (CH<sub>3</sub>) situé à 2962.18 cm<sup>-1</sup>, et deux pics du groupement méthylène (CH<sub>2</sub>) situé à 2931.66 cm<sup>-1</sup> et 2873,32 cm<sup>-1</sup>
- une bande  $\nu_{(C=O)}$  1736.28 cm<sup>-1</sup> correspondante à la fonction cétone.
- une bande à 1602.04 cm<sup>-1</sup> caractéristique de l'élongation du groupement C=C aromatique.
- deux bandes situées à 1457.38 cm<sup>-1</sup> et 1375.37 cm<sup>-1</sup> due à la déformation de la liaison C-H de groupement méthyle (CH<sub>3</sub>).
- une bande située à 1174.87 cm<sup>-1</sup> indique la liaison C-C des hydrocarbures.

**VII-4-1-2-Réaction de régénération de thuyone par l'hydrolyse de 2,4-dinitrophénylhydrazono-2-thuyle:**



-Le produit obtenu se forme d'un liquide huileux

**VII-4-1-2-1- Analyse de produit par spectrométrie infrarouge (IR) :**



**Figure 2:spectre IR de thuyone isolé par la réaction de régénération de 2,4-dinitrophénylhydrazono-2-thuyle**

On enregistre les bandes suivantes :

-Trois (3) pics intenses relatif aux vibrations de la liaison C-H, un pic du groupement méthyle (CH<sub>3</sub>) situé à 2964.21 cm<sup>-1</sup>, et deux pics du groupement méthylène (CH<sub>2</sub>) situé à 2930.92 cm<sup>-1</sup> et 2873,62 cm<sup>-1</sup>

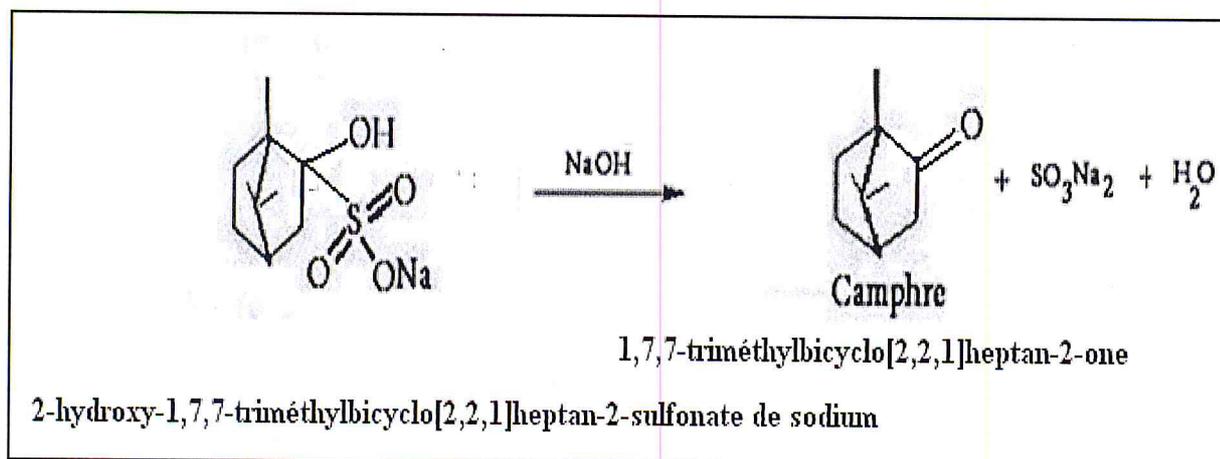
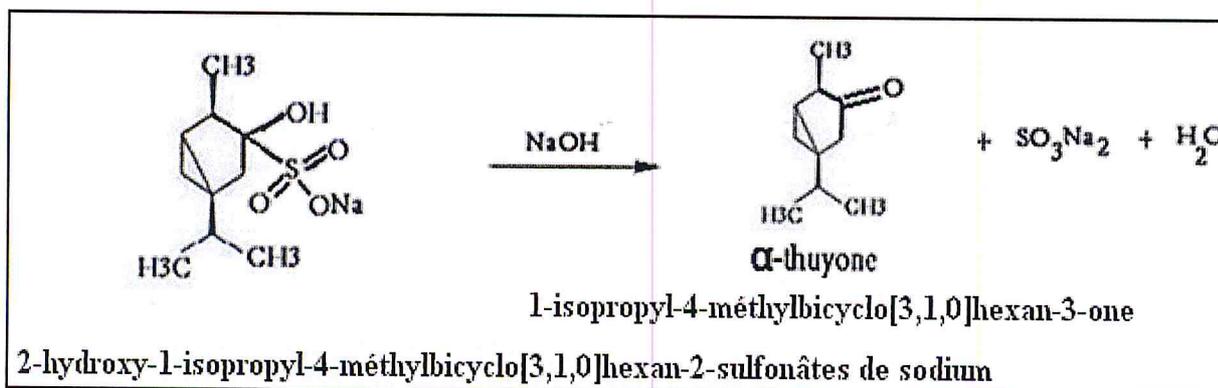
-Une bande  $\nu_{(C=O)}$  1736.59 cm<sup>-1</sup> correspondante à la fonction cétone.

- une bande située à 1456.72cm<sup>-1</sup> et 1383.31 cm<sup>-1</sup> due à la déformation de la liaison C-H de groupement méthyle (CH<sub>3</sub>).

- une bande située à 1110.03 cm<sup>-1</sup> indique la liaison C-C des hydrocarbures.

## VII-4-2-Armoise blanche :

### VII-4-2-1- Réaction de régénération de thuyone et camphre par l'addition de soude sur le 2-hydroxy-1-isopropyl-4-méthylbicyclo[3,1,0]hexan-2-sulfonâtes de sodium et 2-hydroxy-1,7,7-triméthylbicyclo[2,2,1]heptan-2-sulfonâtes de sodium :



-Le produit obtenu se forme d'un liquide huileux de couleur blanc.

#### VII-4-2-1-1- Analyse de produit par spectrométrie infrarouge (IR) :

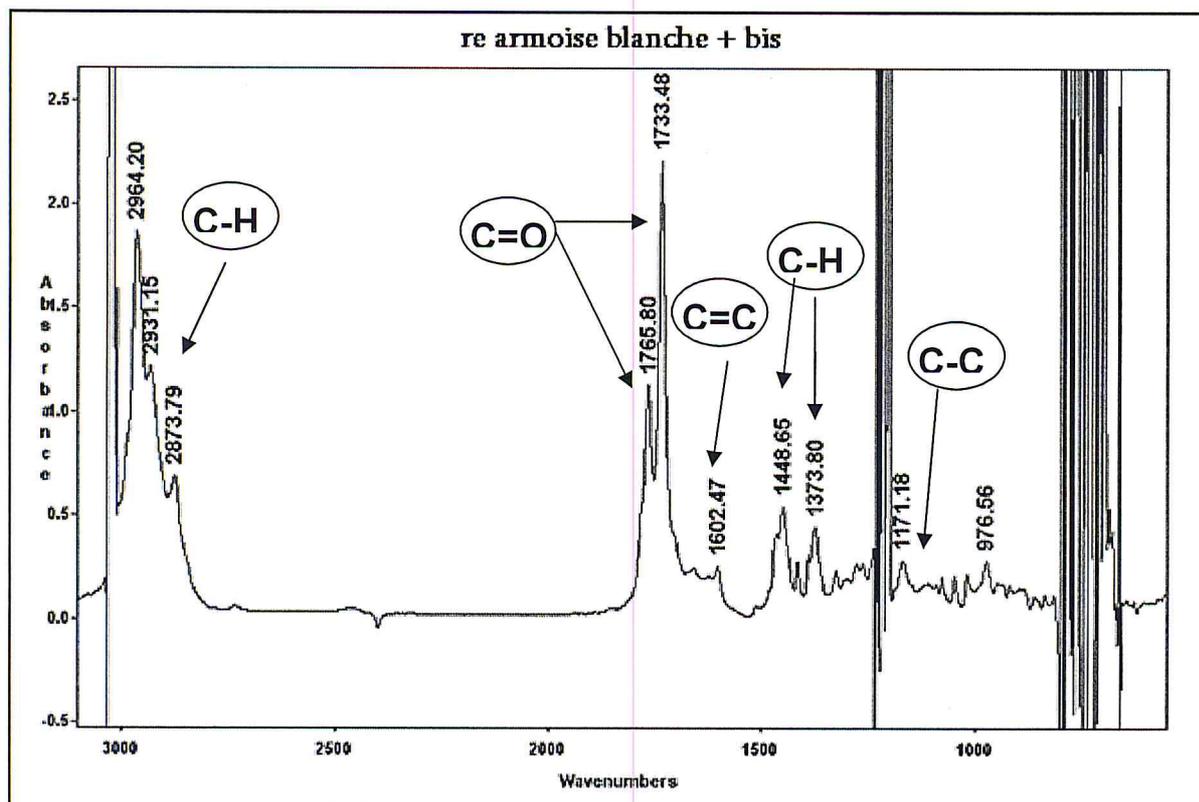
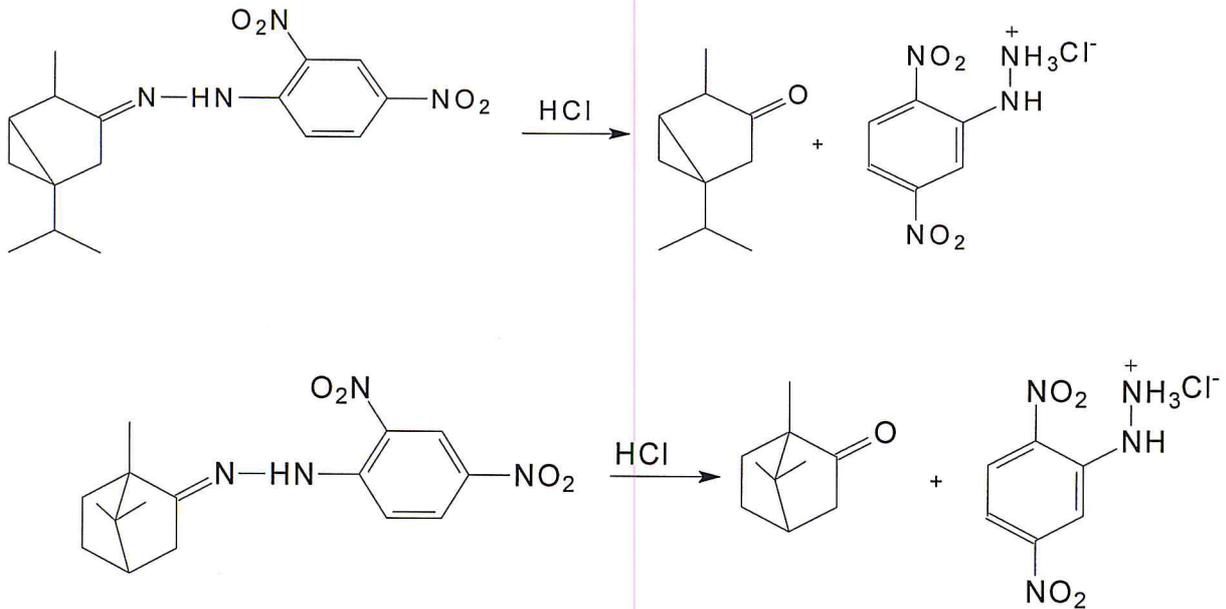


Figure 24: spectre IR de thuyone et camphre isolé par la réaction de régénération de 2-hydroxy-1-isopropyl-4-méthylbicyclo[3,1,0]hexan-2-sulfonâtes de sodium et 2-hydroxy-1,7,7-triméthylbicyclo[2,2,1]heptan-2-sulfonâtes de sodium

On enregistre les bandes suivantes :

- Trois (3) pics intenses relatif aux vibrations de la liaison C-H, un pic du groupement méthyle (CH<sub>3</sub>) situé à 2964.20 cm<sup>-1</sup>, et deux pics du groupement méthylène (CH<sub>2</sub>) situé à 2931.15 cm<sup>-1</sup> et 2873,79 cm<sup>-1</sup>
- deux bande  $\nu_{(C=O)}$  1733.48 cm<sup>-1</sup> et 1765.80 cm<sup>-1</sup> correspondants aux deux fonctions cétones.
- une bande à 1602.47 cm<sup>-1</sup> caractéristique de l'élongation du groupement C=C aromatique.
- deux bandes situées à 1448.65 cm<sup>-1</sup> et 1373.80 cm<sup>-1</sup> due à la déformation de la liaison C-H de groupement méthyle (CH<sub>3</sub>).
- une bande située à 1171.18 cm<sup>-1</sup> indique la liaison C-C des hydrocarbures.

**VII-4-2-2- Réaction de régénération de thuyone et camphre par l'hydrolyse de 2,4-dinitrophénylhydrazono-2-thuyle et de 2,4-dinitrophénylhydrazono-2-bornyle:**



-Le produit obtenu se forme d'un liquide huileux.

**VII-4-2-2-1- Analyse de produit par spectrométrie infrarouge (IR) :**

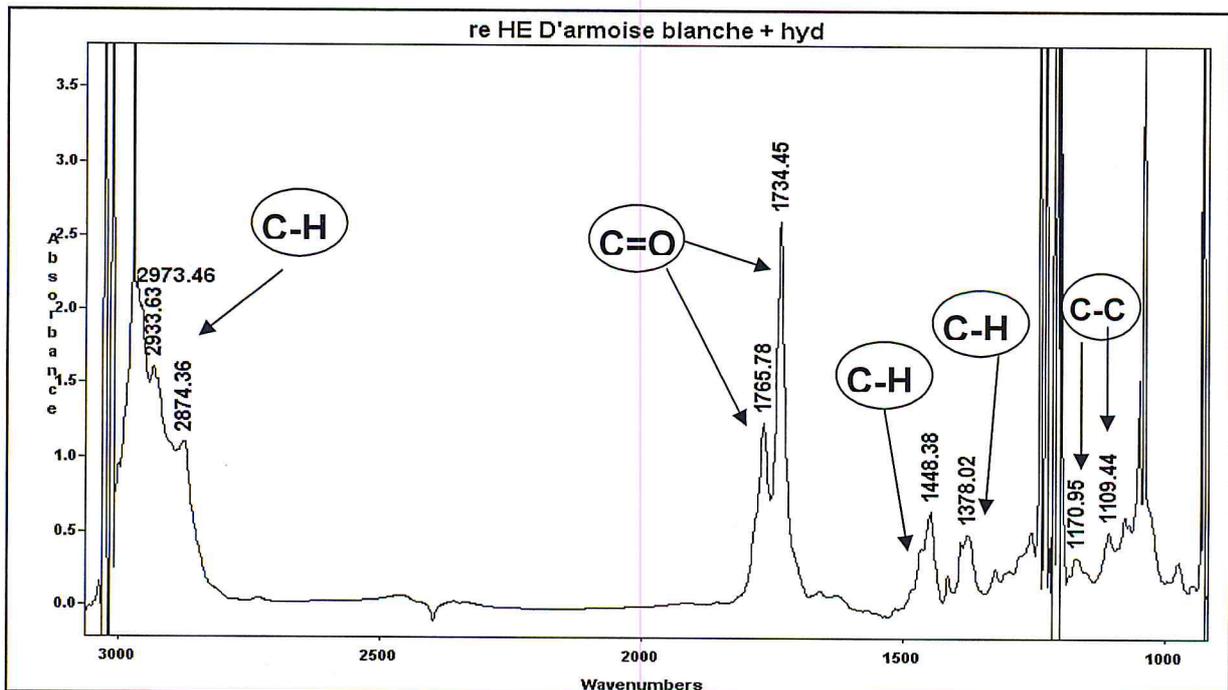


Figure 3: spectre IR de  $\alpha$ -thuyone et camphre isolé par la réaction de régénération de 2,4-dinitrophénylhydrazono-2-thuyle et de 2,4-dinitrophénylhydrazono-2-bornyle

On enregistre les bandes suivantes :

- Trois (3) pics intenses relatif aux vibrations de la liaison C-H, un pic du groupement méthyle (CH<sub>3</sub>) situé à 2973.46 cm<sup>-1</sup>, et deux pics du groupement méthylène (CH<sub>2</sub>) situé à 2933.63 cm<sup>-1</sup> et 2874,36 cm<sup>-1</sup>
- deux bande  $\nu_{(C=O)}$  1734.45 cm<sup>-1</sup> et 1765.78 cm<sup>-1</sup> correspondants aux deux fonctions cétones.
- deux bandes situées à 1448.38 cm<sup>-1</sup> et 1378.02cm<sup>-1</sup> due à la déformation de la liaison C-H de groupement méthyle (CH<sub>3</sub>).
- deux bandes situées à 1170.95 cm<sup>-1</sup> et 1109.44 cm<sup>-1</sup> indiquent la liaison C-C des hydrocarbures.

CONCLUSION  
GÉNÉRALE

## Conclusion :

Notre étude a porté sur deux parties expérimentales distinctes :

- L'extraction et caractérisation des huiles essentielles de l'*artémisia absinthium* (absinthe) et de l'*artémisia herba alba* (armoïse blanche).
- La séparation des cétones cycliques, on utilise deux méthodes chimiques (addition par bisulfite de sodium et hydrolyse par 2,4-dinitrophénylhydrazine).

-L'extraction de l'huile essentielle de *l'artémisia absinthium* et *l'artémisia herba alba* a été effectué par hydrodistillation en utilisant l'appareil de type <Clevenger>, et a mené à un rendement égale 0,6% et 0.8% respectivement.

-La cinétique d'extraction de l'*artémisia absinthium* et l'*artémisia herba alba* nous a permis de déduire qu'après 2H d'extraction, la totalité de l'HE est récupérée.

-L'utilisation de l'eau salé dans notre travail a permis de donner des rendements plus élevées que l'eau.

-L'action de la solution aqueuse de bisulfite de sodium ( $\text{NaHSO}_3$ ) sur l'huile essentielle de l'absinthe et l'armoïse blanche a permis d'obtenir :

- le 2-hydroxy-1-isopropyl-4-méthylbicyclo[3,1,0]hexan-2-sulfonâtes de sodium
- 2-hydroxy-1,7,7-triméthylbicyclo[2,2,1]heptan-2-sulfonâtes de sodium.

Ainsi l'action de 2,4-dinitrophénylhydrazine sur les deux huiles essentielles a permis d'obtenir hydrazones correspondant :

- -2,4-dinitrophénylhydrazono-2-thuyole
- -2,4-dinitrophénylhydrazono-2-bornyle.

Les cétones constitutifs des huiles essentielles de l'absinthe et l'armoïse blanche tels que l' $\alpha$ -thuyone et le camphre ont été obtenu par l'hydrolyse des combinaisons bisulfitiques et les hydrazones correspondant.

La régénération à l'aide d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) a permis d'obtenir (l' $\alpha$ -thuyone et camphre). Cependant l'hydrolyse des hydrazones correspondant en

présence d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique HCl a été réalisée en succès et les cétones obtenues ont été caractérisé par IRTF.

L'ensemble des résultats obtenus ne constitue qu'une première étape dans la recherche, des essais complémentaires seront nécessaires pour pouvoir confirmer les performances mis en évidence.

## Référence :

- [1] Benkinoir Rachid. Thèse de Doctorat. Constantine 2007 **Erreur ! Signet non défini.**
- [2] König G. M., Wright A. D., Franeblau S. G., *Planta Medica* (2000), 66, 337-342.
- [3] Pereira R. C., P. Da Gama B. A., Teixeira V. L., Yoneshigue-valentin Y. Y., *Braz. J. Bio.*(2003), 63, (4), 667-672.
- [4] Cragg G. M., Newman D. J., Snader K. M., *J. Nat. Prod.* (1997), 60, 52-60.
- [5] Cordell G. A., *Phytochemistry* (2000), 55, 463-480.
- [6] Young R. N., *Pure Appl. Chem* (1999), 71, 1655-1661.
- [7] Ray S., Maunder H. K., Chakravarty A. K., Mukhopa-Dhyay S., *J. Nat. Prod.* (1996), 59,27
- [8] Paris R.R, Moyse H., 1965, Précis de matière médicale, Tome 1, Masson et Cie, Editeurs.
- [9] Bruneton J., 1987, Eléments de phytochimie et de pharmacognosie, Technique & Documentation Lavoisier, Paris.
- [10] Bruneton J, 1993, Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales, Technique & documentation, Lavoisier, Paris.
- [11] Gars S.N., Charles R., Kumar S., A new cyclic monoterpene glucoside from the capitula of *Tagetes patula*, *Fitoterpia* (1999, 70, 5, 472- 474
- [12] Randriamiharisoa P.R., 1983, Contribution à l'étude analytique et structurale des différents grades d'huile essentielle d'Ylang-Ylang (*Canangium odoratum Genuina* )
- [13] Lamarty R., Menot C., Molangui T., Valade I., Rasoanaivo P., Petit Jean A., Huiles essentielles de quelques plantes aromatiques malgaches. Fifth NAPREKA. Symposium on Natural Products. Septembre 19-23 (1993), Antananarivo Madagascar
- [14] Ramanandrize V., 1995, Contribution à l'étude des huiles essentielles de feuilles et de fruits de *Pittosporum viridiflorum Pittosporaceae*. Mémoire de DEA de Chimie Organique, Option "Produits Naturels", Faculté des Sciences, Université d'Antananarivo Madagascar.

- [15] Randriamanantoanina H. C., 1984, Extraction d'arômes alimentaires : cas du gingembre. Mémoire d'Ingénieur de l'E.E.S.S.A - IAA, Université d'Antananarivo Madagascar.
- [16] - Cazin (F.J.) - Absinthe. *Artemisia absinthium*. L. - In *Traité pratique et raisonné des plantes indigènes et acclimatées*, Paris : P. Asselin, 1876, 4e ed., 1-8.
- [17] - Fournier (P.) - Absinthe. - *Artemisia Absinthium* L. - In *Le livre des plantes médicinales et vénéneuses de France*. Tome I, Paris : Paul Lechevalier ed., 1947, 115-120.
- [18] - Kaul (V.K.), Nigam (S.S.), Dhar (K.L.) - Antimicrobial activities of the essential oils of *Artemisia absinthium* Linn., *Artemisia vestita* Wall., and *Artemisia vulgaris* Linn. - *Indian J. Pharm.*, 1976, 38(1), 21-22.
- [19] - Delahaye (M.C.) - *L'absinthe Histoire de la fée verte*. -, Paris : Berger-Levrault, 1983, 243p.
- [20] - Arnold (W.N.) - L'absinthe. - *Pour la Science*, 1989, (142), 42-47.
- [21] - Del Castillo (J.), Anderson (M.) Rubottom (G.M.) - Marijuana, absinthe and the central nervous system. - *Nature*, 1975, (5490), 365-366.
- [22] - Bonkovsky (H.L.), Cable (E.E.), Cable (J.W.), Donohue (S.E.), White (E.C.), Greene (Y.J.), Lambrecht (R.W.), Srivastava (K.K.), Arnold (W.N.) - Porphyrigenic properties of the terpenes camphor, pinene, and thujone (with a note on historic implications for absinthe and the illness of Vincent van Gogh). - *Biochem. Pharmacol.*, 1992, 43(11), 2359-2368.
- [23] - Rabier (J.C.) - *Contribution à l'étude d'Artemisia Absinthium L. et de son huile essentielle*. - Thèse Doct. Pharm., Univ. Clermont-Ferrand I, 1988, (37), 50 f.
- [24] - Francis Joannès, Dictionnaire de la civilisation mésopotamienne. Ed Robert Laffont 2001, ISBN 2221092074.
- [25] - IPNI. The International Plant Name Index.
- [26] - Nabli M. A., Essai de synthèse sur la végétation et la phyto-écologie tunisiennes, tome I. Ed. MAB 1989 (Faculté des sciences de Tunis) ; 186-188 p.
- [27] - EuroPlusMed.
- [28] - Pottier G., *Artemisia herba-alba*. Flore de la Tunisie: angiospermes–dicotylédones–gamopétales, (1981) p 1012.
- [29] - Ourcival J. M., Réponse de deux chamaephytes de la Tunisie présaharienne à différentes contraintes et perturbations. Thèse Doc. USTL, Montpellier, (1992) :167.

- [30]- Lefloc'he. Biologie et écologie des principaux taxons dans " Essai de synthèse sur la végétation et la phyto-écologie tunisienne: I. Eléments de botanique et de phyto-écologie".1989 p.193
- [31]- Floret CH., Pontannier R. R., L'aridité en Tunisie présaharienne, climat, sol, végétation et aménagement. Trav. Docum. ORSTOM (1982) 155: 544.
- [32]- Evenari M., Schulze ED., Lange OL., Kappen L., Buschbom U., Long-term effects of drought on wild land cultivated plants in the Negev desert I Maximal rates of net photosynthesis. *Oecologia (Berl.)* (1980) 45 (1): 11-18.
- [33]- Fenardji F., Klur M., Foulon C., Ferrando R., White Artemisia (*Artemisia herba-alba* L.). *Rev. Elev. Med. Vet. Pays Trop.*, (1974) 27(2):203-6.
- [34]- Aidoud A., Les écosystèmes Armoise blanche (*Artemisia herba-alba* Asso). II: Phytomasse et productivité primaire. *Biocénoses*, (1989), 1-2 : 70-90.
- [35]- Da Silva J. A., Mining the essential oils of the Anthemideae. *African Journal of Biotechnology* December (2004) Vol. 3 (12), 706-720 p.
- [36]- Lüttge U., Kluge M., Bauer G., *Botanique: traité fondamental (traduction française)*. Ed.Tec. & doc. Lavoisier, Paris (1992) 205-218 p.
- [37]- Duke J., *Handbook of phytochemical constituents of gras herbs and other economic plants*. Boca. Raton, FL. CRC Press (1992).
- [38]- Segal R., Breuer A., Feuerstein I., *Phytochemistry* (1980) 19(12): 2761 2762.
- [39]- Segal R., Eden L., Danin A., Kaiser M., Duddeck H., *Phytochemistry* (1985) 24,1381-1382.
- [40]- Patocka J., Plucar B., *Journal of Applied Biomedicine*1 (2003): 199–205, ISSN 1214-0287.
- [41]- Shen XL., Nielsen M., Witt MR., Sterner O., Bergendorff O., Khayyal M., *Zhongguo Yao Li Xue Bao*. 1994 Sep, 15(5):385-8.
- [42]- Saleh N., El-Nougoumy S., Abd-Allah M., Abou-Zaid M., Dellmonica G. ,Chopin J.,*Phytochemistry* (1985) 24(01): 201 203.
- [43]- Friedman J., Yaniv Z., Dafni A., Palewitch D., *Israel. J Ethnopharmacol.* Jun, (1986) 16(2-3):275-87.
- [44]- Al-Wailins, *Clin Exp Pharmacol Physiol.* Jul. (1986) 13(7):569-73.

- [45]- Bouraoui N., Lafi B. , Mémoire de fin d'études supérieures section nutrition humaine,(2003) Tunis.
- [46]- Ahmed, A.A., Abou El-Ela, M., Jakupovic, J., Seif El-Din, A.A., Sabri, N. *Phytochemistry* (1990), 29, 3661–3663.
- [47]- Benjumea, D., Abdala, S., Hernandez-Luis, F., Pe´rez-Paz, P., Martin-Herrera, D. *J.Ethnopharmacol.* (2005), 100, 205–209.
- [48]- Darias, V., Bravo, L., Barqui´n, E., Martí´n-Herrera, D., Fraile, C. J. *Ethnopharmacol.* (1986), 15, 169–193.
- [49]- Dhingra, V., Rao, K.V., Narasu, L. *Life Sci.* (2000), 66, 279–300.
- [50]- El-Massry, K.F., El-Ghorab, A.H., Farouk, A. *Food Chem.* (2002), 79, 331–336
- [51]- Guardia, T., Juarez, A.O., Guerreiro, E., Guzmá´n, J.A., Pelzer, L., J. *Ethnopharmacol.* (2003), 88, 195–198.
- [52]- Heywood, V.H., Humphries, C.J., 1977. Anthemideae – systematic review. In: Heywood,V.H., Harborne, J.B., Turner, B.L. (Eds.), *The Biology and Chemistry of the Compositae*, vol.2. Academic Press, London/ New York/San Francisco, pp. 851–898.
- [53]- Kim, J.H., Kim, H.-K., Jeon, S.B., Son, K.-H., Kim, E.H., Kang, S.K., Sung, N.D., Kwon,B.-M. *Tetrahedron Lett.* (2002), 43, 6205–6208.
- [54]- Kim, K.S., Lee, S., Lee, Y.S., Jung, S.H., Park, Y., Shin, K.H., Kim, B.-K. J. *Ethnopharmacol.* (2003), 85, 69–72.
- [55]- Kordali, S., Kotan, R., Mavi, A., Cakir, A., Ala, A., Yildirim, A. J. *Agric. Food. Chem.* (2005), 53, 9452–9458.
- [56]- Lee, H., Lin, J.-Y. *Mutat. Res.* (1988), 204, 229–234.
- [57]- Lee, S.H., Kim, H.K., Kang, H.M., Seo, J.-M., Son, K.H., Lee, H.-S., Kwon, B.-H. J. *Org.Chem.* (2002), 67, 7670–7675.
- [58]- Lee, S.H., Lee, M.-Y., Kang, H.-M., Han, D.C., Son, K.-H., Yang, D.C., Sung, N.-D., Lee,C.W., Kim, H.M., Kwon, B.-M. *Biorg. Med. Chem.* (2003), 11, 4545–4549.
- [59]- Marco, J.A., Barber´a, O., 1990. Natural products from the genus *Artemisia*. In: Atta-ur-Rahman, X. (Ed.), *Studies in Natural Products Chemistry*, vol. 7A. Elsevier Science,Amsterdam, pp. 201–264.
- [60]- Miñno, J., Moscatelli, V., Hnatyszyn, O., Gorzalczany, S., Acevedo, C., Ferraro, G.

Pharmacol. Res. (2004), 50, 59–63.

[61]- Mueller, M.S., Karhagomba, I.B., Hirt, H.M., Wemakor, E. J. Ethnopharmacol. (2000), 73,487–493.

[62]- Pathak, V. P. and Khanna, R. N. phytochemistry, (1987), 26, 2103.

[63]- Ribnicky, D.M., Poulev, A., Watford, M., Cefalu, W.T., Raskin, I. phymed. (2005).

[64]- Setzer, W.N., Vogler, B., Schmidt, J.M., Leahy, J.G., Rives, R. Fitoterapia (2004), 75, 192–200.

[65]- Seo, J.-M., Kang, H.-M., Son, K.-H., Kim, J.H., Lee, C.W., Kim, H.M., Chang, S.-I., Kwon, B.-M. Planta Med. (2003), 69, 218–222.

[66]- Tan, R.X., Zheng, W.F., Tang, H.Q. Planta Med. (1998), 64, 295–302.

[67]- VERNIN G., MERAD O., VERNIN G.M.F., ZAMKOTSIAN R.M. ET PARKANYI C., 1995 : CG/MS analysis of artemisia herba alba Asso essentiel oils from Algeria. Journal developpement food scientific. France. Pp75-79

[68] MOYSE RR ,1976 : « Matière médical » Tom1,édition Masson ,2 eme édition 259p.

[69] BRUNETON J, 1993 : Pharmacognosie ; phytochimie, plantes médicinales, 2 eme édition ,Tec- Doc. , France,750p.

[70] ANONYME , File,1994 : « les Aromagics » .htm, Guide ressourcées, vol 9 n°6, pp.69-73.Paulette vannier.

[71] GRUND . A ,DJBALLAH.F. ,1983 : « plantes médicinales »édition Paris .319p.

[72] BRUNETON J, 1999 : « Pharmacognosie ; phytochimie, plantes médicinales, édition ,Tec- Doc. , France,810p.

[73] DEYSOON,1978 : « organisation et classification des plantes vasculaires »-cours de botanique générale Tome II édition sedes ;pp 1 - 168.

[74] GUINARD JEAN LOUIS, 2000 : Biochimie végétale 2 eme et Dunod Paris ,274p.

[75] AMIMER ,2005 : « Extraction des huiles essentielles du faux poivrier ( juniperus phoenicea ) et de l'armoise blanche (Artemisia herba alba).Evaluation de l'activité insecticide de ces trois huiles sur Rhizopertha dominica (f) ( Coleoptera : bostrychidae) « thèse magistère en sciences agronomiques .INA.109P.

[76] BRUNETON J .,1999 : « Pharmacognosie Phytochimie. Plante médicinales »2 éme Ed Dunod Paris,274p.

- [77] AZOUDJ S., 1999, Valorisation des huiles essentielles de quelques espèces de *Origanum* et *thymus* spontanées en Algérie. Thèse Ing Agronomie. Blida, 61p.
- [78] GUIGNARD J.L.; COSSON L. et HENRY H., 1985 : Abrégé de phytochimie, Ed MASSON, Paris, 224p.
- [79] BELLAKHDAR J., 1997 : La pharmacopée marocaine traditionnelle : médecine arabe et savoir populaire, Ed. Al Biruniya, Rabat 337-340p.
- [80] MARITINI MARIE CLAUDE et al., 1999 : « actifs et additifs ». 2<sup>ème</sup> édition Tee & Doc, 129.
- [81] NAZLI NACER-BEY 2003 : « étude des huiles essentielles de quelques plantes Algériennes caractéristiques chimiques et valorisation agronomique, thèse magistère en sciences agronomiques, INA, 128p.
- [82] ANIZOU JEAN YVES, LEMAIREBENOIT, SURBLED MICHEL, 2002 : Extraction assistée par micro ondes technique de l'ingénieur traité agro alimentaire 10p.
- [83] G. Dupuis., 2012-Cours de chimie Organique, Aldéhydes et cétones. Lycée Faidherbe de LILLE.
- [84] Christine Boust., 2009-Fiche solvants, Les cétones. Institut national de recherche et de sécurité-Paris.
- [85] Thierry Ollevia., 2006-Chimie organique II, Département de chimie, université de Laval, CHM-19078.
- [86] Barka. N., 2009-Support de cours de chimie organique : La réactivité en chimie organique : Faculté de polydisciplinaire Safi, université de Cadi Ayyad.
- [87] <http://coursplbichat-lariboisiere.weebly.com>.
- [88] Nicolas Clatin., 2007 – Chimie organique chapitre 6 : composés carbonylés (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.0/fr/>).
- [89] Florence Trouillet., 2010-La spectroscopie infrarouge (I.R.), L'institut Français de l'éducation
- [90] -AFNOR, Recueil de normes: les huiles essentielles. Tome 2. Monographies relatives aux huiles essentielles, AFNOR, 661-663, (2000).
- [91] - Lamiri A., Bélanger A., Berrada M., Zrira S., Benjilali B. 1997. Plantes aromatiques et médicinales et leurs huiles essentielles. Polymorphisme chimique de l'Armoise blanche (*Artemisia herba-alba*) du Maroc. Actes du congrès international organisé par IAV Hassan II, Rabat, Maroc, Actes (ed), :69- 80.
- [92] -Belhattab, R. et al., Essential oil from *Artemisia herba-alba* Asso grown wild in Algeria: Variability assessment and comparison with an updated literature survey. *Arabian Journal of Chemistry* (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.04.042>.