

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

UNIVERSITE DE CONSTANTINE 1

N° d'ordre :

Série :

THESE

Présentée à la faculté des Sciences exactes

Département de Chimie

Pour l'Obtention du Diplôme de

DOCTORAT en SCIENCES

En Chimie Organique

Option : Phytochimie

Par

Lefahal Mostefa

**Etude phytochimique, biologique et activité anticorrosion de trois
plantes médicinales Algériennes appartenant aux familles
Plumbaginaceae, Tamaricaceae et Apiaceae.**

Devant le jury :

Kamel Medjroubi

Prof. U. de Constantine 1

Président

Salah AKKAL

Prof. U. de Constantine 1

Rapporteur

Noureddine Gherraf

Prof. U. d'Oum EL Bouaghi

Examineur

Seddik Khenouf

Prof. U. de Setif 1

Examineur

2014

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

UNIVERSITE DE CONSTANTINE 1

N° d'ordre :

Série :

THESE

Présentée à la faculté des Sciences exactes

Département de Chimie

Pour l'Obtention du Diplôme de

DOCTORAT en SCIENCES

En Chimie Organique

Option : Phytochimie

Par

Lefahal Mostefa

**Etude phytochimique, biologique et activité anticorrosion de trois
plantes médicinales Algériennes appartenant aux familles
Plumbaginaceae, Tamaricaceae et Apiaceae.**

Devant le jury :

Kamel Medjroubi

Prof. U. de Constantine 1

Président

Salah AKKAL

Prof. U. de Constantine 1

Rapporteur

Noureddine Gherraf

Prof. U. d'Oum EL Bouaghi

Examineur

Seddik Khenouf

Prof. U. de Setif 1

Examineur

2014

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de phytochimie et analyses physicochimiques et biologiques université de Constantine 1 avec la collaboration du laboratoire de pharmacognosie université de Claude Bernard Lyon 1.

Je tiens cordialement à remercier mon directeur de thèse Monsieur le professeur **Akkal Salah** de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, et d'avoir accepté encadrer ce travail, ainsi que pour sa gentillesse, son disponibilité, et pour ses conseils constructives.

Je tiens chaleureusement à remercier Monsieur le professeur **Medjroubi Kamel** de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury et évaluer mon travail.

A monsieur le professeur **Ghuerraf Noureddine** de l'université d'Oum El Bouaghi je lui suis très reconnaissant d'avoir accepté juger mon travail.

J'exprime aussi mes profonds remerciements à monsieur le professeur **khennouf Seddik** de l'université de Sétif 1 d'avoir accepté l'évaluation de mon travail.

Mes sincères remerciements s'adressent à Madame le Professeur **M-G.Dijoux-Fanca** d'avoir accepté de m'accueillir dans son laboratoire en favorisant tous les moyens et les conditions pour faire mon stage.

Je tiens à remercier Monsieur **Benahmad Merzougue** maître de conférences à l'université de Tebessa pour son aide et ses conseils ainsi que la réalisation de l'activité anticorrosion.

Je tiens à remercier Madame **Zaabat Nabila** maître de conférences à l'université de Constantine 1 pour la réalisation de l'activité antiradicalaire.

Mes remerciements vont également à Madame **Anne Emmanuelle Hay** maître de conférences à l'université de Claude Bernard Lyon 1, qui m'a beaucoup aidé durant mon séjour de stage.

Mes remerciements vont également à tous mes collègues du laboratoire de phytochimie et analyses physicochimiques et biologiques : **Dr Djarri Lakhdar, Makhloufi El Hani, Ababsa Zine alaabidine, Madame Azzouzi Salima, Dr Louar Souheila, Dr Ayad Radia Achouri Amel, Belfadelle Fatim zohra, Boulassal Ibtissem.**

Je remercie aussi Monsieur le professeur **Laouer Hocine** pour l'identification botanique de trois plantes

Je dédié ce travail

A' mes chers parents

A' ma chère femme

A' mes sœurs

A' toute ma famille

A' tous mes amis

Abréviation et symboles

Flav-1.....Flav-7 : désignation des flavonoïdes isolés dans le présent travail.

AcOEt: acétate d'éthyle.

Ang:angéloyle

APG: AngiospermPhylogeny Group.

Ara : arabinose.

ATCC : American Type Culture Collection.

CC : Chromatographie sur Colonne ouverte.

CCM: Chromatographie sur Couche Mince.

CI50 : Concentration inhibitrice de 50%

δC : déplacement chimique du carbone (en ppm).

δH : déplacement chimique du proton (en ppm).

d : doublet.

dd : doublet dédoublé.

DMSO-d6 : diméthylsulfoxydédéutérié.

EI : ionisation par impact électronique (Electron Impact ionization).

ESI : ionisation par électrospray (ElectroSprayIonization).

EIS : spectroscopie d'impédance électrochimique

Gal : galactose.

Glc : glucose.

Gluc: glucuronide.

H₂O : eau distillée.

Hz : Hertz.

J: constante de couplage.

m: multiplet.

m/z : masse / charge atomique.

MeOH : Méthanol.

MeOH-d4 : méthanol tétradeutérié (RMN).

MHA : Muller Hinton Medium

MS : spectrométrie de masse (Mass Spectroscopy).

ppm : partie par million.

Rha : rhamnose.

H¹-RMN : résonance magnétique nucléaire du proton

C¹³-RMN : résonance magnétique nucléaire du carbone

SiO₂ : silice

t : triplet

uma : unité de masse atomique

UV : ultraviolet

λ max: longueur d'onde maximal d'absorbance.

Liste de figures

Chapitre I

- Fig. I-1:** Répartition géographique des Plumbaginaceae dans le monde.
- Fig. I-2:** Structures des coumarines isolées à partir des Plumbaginaceae.
- Fig. I-3:** Structures des naphthoquinones isolées à partir des Plumbaginaceae.
- Fig1. 4:** Structures des acides phénoliques isolées à partir des Plumbaginaceae.
- Fig. I-5:** La répartition géographique du genre *Limonium* dans le monde.
- Fig. I-6:** Structures des flavonoïdes isolés à partir des *Tamarix* L.
- Fig. I-7:** Structures des coumarines isolées à partir des *Tamarix* L.
- Fig. I-8:** Structures des acides galliques et ses dérivés isolés à partir du *Tamarix* L.
- Fig. I-9:** Structures des acides ellagiques et ses dérivés isolés à partir du *Tamarix* L.
- Fig. I-10:** Structures des acides cinnamiques et ses dérivés isolés à partir du *Tamarix* L.
- Fig. I-11:** Structures des lignanes isolés à partir du *Tamarix* L.
- Fig. I-12:** Structures de lactones phénoliques isolées à partir du *Tamarix* L.
- Fig. I-13:** Structures des alkyls phénoliques isolés à partir du *Tamarix* L.
- Fig. I-14:** Structures des composés aliphatiques isolés à partir du *Tamarix* L.
- Fig. I-15:** Structures des tritèrènes isolés à partir du *Tamarix* L.
- Fig. I-16 :** Aire d'origine de la répartition du genre *Tamarix* L.
- Fig. I-17:** La forme des fleurs chez les *Tamarix* L.
- Fig. I-18:** La forme des grains de certaines espèces du genre *Tamarix* L.
- Fig. I-19:** Répartition géographique des Apiaceae dans le monde.
- Fig. I-20:** Structures des coumarines et sesquiterpènes isolés à partir *Bunium* L.
- Fig. I-21:** Structures des composants d'huiles essentielles de *Bunium* L.

Chapitre II

- Fig. II-1:** Protocole d'extraction des parties aériennes de *L. thouinii* (Viv) O. Kuntze.
- Fig. II-2:** Schéma de purification de la fraction F6.
- Fig. II-3:** Schéma de purification de la fraction F5.

Liste de figures

Fig. II-4: Protocole d'extraction des parties aériennes de *T. gallica* L.

Fig. II-5: Schéma de fractionnement de l'extrait n-BuOH de *T. gallica* L.

Fig. II-6: Protocole d'extraction des parties aériennes de *B. alpinum* Waldst et Kit.

Chapitre III

Fig. III-1: Spectre ESI en mode négatif du *FLAV-1*.

Fig. III-2: Spectre RMN-¹H du produit *FLAV-1* (400MHz, MeOH-d₄).

Fig. III-3: Spectre RMN-¹H de Protons de la région aromatique (400MHz, MeOH-d₄).

Fig. III-4: Spectre RMN-¹H du Protons de la région du sucre (400MHz, MeOH-d₄).

Fig. III-5: Spectre RMN-¹³C du *FLAV-1* (400MHz, MeOH-d₄).

Fig. III-6: Spectre RMN-¹³C Dept 135 du *FLAV-1* (400MHz, MeOH-d₄).

Fig. III-A : Myricétine-3'-O-glucoside.

Fig. III-7: Spectre ESI en mode négatif du *FLAV-2*.

Fig. III-8: Spectre RMN-¹H du produit *FLAV-2* (400MHz, MeOH-d₄).

Fig. III-9: Etalement du spectre RMN-¹H du produit *FLAV-2* (400MHz, MeOH-d₄).

Fig. III-10: Spectre RMN-¹³C du *FLAV-2* (400MHz, MeOH-d₄).

Fig. III-11: Spectre RMN-¹³C Dept 135 du *FLAV-1* (400MHz, MeOH-d₄).

Fig.-III-B: Isoorientine.

Fig. III-12: Spectre MS-IE du *FLAV-3*.

Fig. III-C: Quercétine.

Fig. III-13: Spectre RMN-¹H du produit *FLAV-4* (400MHz, DMSO-d₆).

Fig. III-14: Etalement du spectre RMN-¹H du produit *FLAV-4* (400MHz, DMSO-d₆).

Fig. III-15: Spectre RMN-¹³C du produit *FLAV-4* (400MHz, DMSO-d₆).

Fig. III-D: Vitéxine.

Fig. III-16: Spectre RMN-¹H du *FLAV-5* (250 MHz, DMSO-d₆).

Fig. III-E: 3', 3, 5-tri hydroxy 4', 7- diméthoxy flavone.

Fig. III-17: Spectre ESI en mode négatif du *FLAV-6*

Liste de figures

Fig. III-18: Spectre RMN-¹H du *FLAV-6* (250 MHz, MeOH-d₄).

Fig. III-19: Etalement du spectre RMN-¹H du *FLAV-6* (250 MHz, MeOH-d₄).

Fig. III-F: Isorhamnetine.

Fig. III-20: Spectre ESI en mode positif du *FLAV-7*.

Fig. III-21: Spectre RMN-¹H du *FLAV-7* (250 MHz, DMSO-d₆).

Fig. III-22: Etalement du spectre RMN-¹H du *FLAV-7* (250 MHz, DMSO-d₆).

Fig. III-23: Etalement du spectre RMN-¹H du *FLAV-7* (250 MHz, DMSO-d₆).

Fig. III-24: Spectre RMN-¹³C (250 MHz, DMSO-d₆) du *FLAV-7*

Fig. III-F: Quercétine-3-*O*-β-glucoside.

Chapitre IV

Fig. IV-1 : Eléments nécessaires pour activité antioxydante des flavonoïdes.

Fig. IV-2: L'efficacité inhibitrice à différentes concentration de l'inhibiteur (Extrait Acétate d'éthyle de *Limonium thouinii* (Viv) O. Kuntze).

Fig. IV-3: Electrode pour les mesures électrochimiques.

Fig. IV-4: Les courbes de la polarisation potentiodynamique de l'acier de carbone API5L Gr B à différentes concentration de l'inhibiteur.

Fig. IV-5: Les courbes de Nyquist de l'acier de carbone API5L Gr B à différentes concentration de l'inhibiteur.

Liste de tableaux

Chapitre I

Tableau 1-1: Les genres et les espèces de la famille Plumbaginaceae en Algérie.

Tableau 1-2: Classification classique des Plumbaginaceae selon Cronquist 1988.

Tableau 1-3: Classification des Plumbaginaceae selon APG 2003.

Tableau 1-4: Les différents flavonoïdes isolés à partir des Plumbaginaceae.

Tableau 1-5: Structures des flavonols isolés à partir des Plumbaginaceae.

Tableau 1-6: Structures des flavones isolés à partir des Plumbaginaceae.

Tableau 1-7: Structures des flavanones isolés à partir des Plumbaginaceae.

Tableau 1-8 : Structures des flavanes isolés à partir des Plumbaginaceae.

Tableau 1-9: Structures des aures isolés à partir des Plumbaginaceae.

Tableau 1-10: Structures des chalcones isolés à partir des Plumbaginaceae.

Tableau 1-11: Structures des iso flavones isolés à partir des Plumbaginaceae.

Tableau 1-12: Structures des anthocyanidines isolés à partir des Plumbaginaceae

Tableau 1-13: Les composants majoritaires d'huile essentielle de différentes organes

Tableau 1-14: Acides phénoliques isolés à partir de certains genres de Plumbaginaceae.

Tableau 1-15: Les différentes espèces du genre *Limonium* en Algérie.

Tableau 1-16: Les synonymes de l'espèce *Limonium thouinii* (viv) O.kuntze.

Tableau 1-17: La classification de *Limonium thouinii* (viv) O.kuntze.

Tableau I-18 : Classification des Tamaricaceae selon Cronquist (1988).

Tableau I-19: Classification des Tamaricacées selon APG 2003.

Tableau I-20: Les différents flavonoïdes isolés à partir du genre *Tamarix*.

Tableau I-21 : Les composants majoritaires d'huile essentielle du *Tamarix boveana*.

Tableau I-22: Les diverses métabolites secondaires isolées à partir du genre *Tamarix*.

Tableau I-23: Les différentes espèces du genre *Tamarix* L en Algérie.

Tableau I-24 La classification de *Tamarix gallica* L.

Liste de tableaux

Tableau I-25: les composants de la famille Apiaceae en Algérie.

Tableau I-26: Usages médicinales de certaines espèces du genre *Bunium* L.

Tableau I-27: Investiguassions phytochimiques menées sur le genre *Bunium* L.

Tableau I-28: La classification de *Bunium alpinum* Waldst et Kit.

Chapitre II

Tableau 1-1 : Le rendement d'extraction parties aériennes de *Limonium thouinii* (Viv) O. Kuntze.

Tableau II-2: Les différentes fractions obtenues d'extrait butanolique de *L. thouinii*. (Viv) O. Kuntze.

Tableau II-3 : Le rendement d'extraction parties aériennes de *Tamarix gallica* L.

Tableau II-4 : Le rendement d'extraction parties aériennes de *Bunium alpinum* Waldst et Kit

Tableau II-5: Liste de flavonoïdes obtenues à partir les trois plantes

Chapitre III

Tableau III-1: Analyses par spectrophotométrie UV-visible du *FLAV-I*.

Tableau III-2: Les données spectrales du *FLAV-I*.

Tableau III-3: Analyses par spectrophotométrie UV-visible du *FLAV-2*.

Tableau III-4: Les données spectrales du *FLAV-2*.

Le tableau III-5: Analyses par spectrophotométrie UV-visible du *FLAV-3*.

Tableau III-6: Le déplacement chimique du carbone C-6 et C-8 de la vitéxine et celui d'isovitéxine.

Tableau III-7: Les données spectrales du *FLAV-4*.

Tableau III-8: Analyses par spectrophotométrie UV-visible du *FLAV-5*.

Tableau III-10: Analyses par spectrophotométrie UV-visible du *FLAV-6*.

Tableau III-11: Les données spectrales du *FLAV-6*.

Tableau III-12: Analyses par spectrophotométrie UV-visible du *FLAV-7*.

Tableau III-13: Les données spectrales du *FLAV-7*.

Liste de tableaux

Chapitre IV

Tableau IV-1: Les données spectrales des produits testés.

Tableau IV-2 : Activité antibactérienne de l'extrait butanolique à différentes concentrations.

Tableau IV-3: Activité antibactérienne du produit(1) [5-hydroxy 3, 7, 4'-tri-méthoxy flavone].

Tableau IV -4:Activité antibactérienne du produit(2) [3, 5, 7-tri hydroxy 4'-méthoxy flavone].

Tableau IV -5: Activité antioxydante des extraits de trois plantes par le test DPPH

Tableau IV -6: Activité antioxydante de certains produits par le test DPPH

Tableau IV -7: La composition chimique de l'acier de carbone API5L Gr B.

Tableau IV-8: L'efficacité inhibitrice avec l'absence et la présence de l'inhibiteur.

Tableau IV-9 : Les paramètres de la polarisation potentiodynamique avec l'absence et la présence de l'inhibiteur.

Tableau IV-10 : Les paramètres d'impédance électrochimique avec l'absence et la présence de l'inhibiteur.

Introduction générale	1-3
Chapitre I- Synthèse bibliographique	4
1-La famille Plumbaginaceae	4
1-1- Généralités	4
1-2- Caractères généraux de la famille Plumbaginaceae	5
1-3- Position systématique	5
1- 3-1- Classification classique des Plumbaginaceae selon Cronquist 1988	5
1-3-2- Classification des Plumbaginaceae selon APG 2003	6
1-4- Utilisation traditionnels médicinales des Plumbaginaceae	6
1-5- Etude pharmacologique des Plumbaginaceae	7
1-6- Etude phytochimique antérieur et principaux métabolites secondaires isolées de la famille des Plumbaginaceae	8
1-6-1-Les flavonoïdes	8
1-6-2-Les coumarines	18
1-6-3- Les naphthoquinones	19
1-6-4- Les huiles essentielles	20
1-6-5 Divers	21
1-7- Le genre <i>Limonium</i> Tourn	23
1-7-1-Caractères généraux du genre <i>Limonium</i> Tourn	24
1-7-2- L'espèce <i>Limonium thouinii</i> . (Viv.) O. Kuntze	24
1-7-3-dénomination et synonyme	24
1-7-4 Nom vernaculaire	25
1-7-5 Classification	25

Sommaire

2-La famille Tamaricaceae	25
2-1- Généralités	25
2-2- Caractères généraux de la famille Tamaricaceae	25
2-3- Position systématique	26
2- 3-1- Classification classique des Tamaricacées selon Cronquist 1988	26
2-3-2- Classification des Tamaricacées selon APG 2003	26
2-4-Utilisation traditionnelles des Tamaricaceae	27
2-5-Etude pharmacologique des Tamaricaceae	27
2-6-Etude phytochimique antérieur et principaux métabolites secondaires isolés de la famille des Tamaricaceae	28
2-6-1-Les flavonoïdes	28
2-6-2-Les coumarines	35
2-6-3 -Les huiles essentielles	35
2-6-4-Divers	36
2-7-Etude du genre <i>Tamarix</i> L	44
2-7-1-Caractères généraux du genre <i>Tamarix</i> L	45
2-7-2 -L'espèce <i>Tamarix gallica</i> L	46
1-7-3 Nom vernaculaire	46
2 7-4- Classification	47
3-La famille Apiaceae	47
3-1-Généralités	47
3-2- Caractères généraux de la famille Apiaceae	49
3-3- Le genre <i>Bunium</i> L	49
3-4- Etude phytochimique du genre <i>Bunium</i> L	51

Sommaire

3-5- L'espèce <i>Bunium alpinum</i> Waldst et Kit	54
3-5-1-Dénomination et synonyme	54
3-5-2. Nom vernaculaire	54
3-5-3 Classification	54
4-Références	55
Chapitre II- Travaux personnels	
1- Etude phytochimique de la plante <i>Limonium Thouinii</i> (Viv.) O. Kuntze	66
1-1-Récolte de la matière végétale	66
1-2-Extraction	66
1-3-Fractionnement de l'extrait butanolique de <i>L. thouinii</i> (Viv.) O. Kuntze	68
1-3-1- Séparation et Purification de flavonoïdes de <i>L. thouinii</i> (Viv.) O. Kuntze	68
1-3-1-1- Purification de la fraction F6	68
1-3-1-2 -Purification de la fraction F5	69
2- Etude phytochimique de la plante <i>Tamarix gallica</i> L	69
2-1- Récolte de la matière végétale	69
2-2- Extraction	69
2-3- Fractionnement de l'extrait butanolique de <i>T.gallica</i> L	71
2-3-1- Séparation et Purification de flavonoïdes de <i>T.gallica</i> L	71
2-3-1-1- Purification de la fraction A	71
2-3-1-2- Purification de la fraction C	71
3- Etude phytochimique de la plante <i>Bunium alpinum</i> Waldst et Kit	72
3-1 Récolte de la matière végétale	72
3-2 Extraction	72

Chapitre III- Résultats et discussions

1- Détermination de structure des composés isolés	75
1-1- Les composés de l'extrait butanolique de <i>L thouinii</i> (Viv.) O. Kuntze	75
1-1-1- Détermination du structure de composé <i>FLAV-1</i>	75
1-1-2- Détermination du structure de composé <i>FLAV-2</i>	82
1-1-3- Détermination du structure de composé <i>FLAV-3</i>	88
1-1-4- Détermination du structure de composé <i>FLAV-4</i>	89
2-1- Les composés de l'extrait butanolique de <i>T.gallica</i> L	93
2-1-1- Détermination du structure de composé <i>FLAV-5</i>	93
2-1-2- Détermination du structure de composé <i>FLAV-6</i>	96
3-1 Les composés de l'extrait Acétate d'éthyle de <i>Bunium alpinum</i> Waldst et Kit	100
3-2-2 Détermination du structure de composé majoritaire <i>FLAV-7</i>	100
4- Références	106

Chapitre IV- Essais biologiques et activité anticorrosion

4- Effets biologiques des flavonoïdes	108
4-1- Test antimicrobien	109
4-1-1- Méthode et matériels	109
4-1-2- Résultats et discussion	111
4-2 Activité anti radicalaire	112
4-2-1 Introduction	112
4-2-2 Relation structure – activité	112
4-2-3 Test anti radicalaire	113
4-2-3-1 Méthode et matériels	113
4-2-3-2 Résultats et discussion	114

Sommaire

4-3- Activité anticorrosion	116
4-3-1 Introduction	116
4-3-2 Méthode et matériels	117
4-3-2-1- Inhibiteur utilisé	117
4-3-2-2- Matériel utilisé	117
4-3-2-3- Milieu corrosif	117
4-4-1 Les mesure de perte de masse	117
4-4-2- Les mesures électrochimiques	119
4-4-2-1 La polarisation potentiodynamique	119
4-4-2-2 La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	120
4-5- Discussion	122
4-5-1 La perte de masse	122
4-5-2 La polarisation potentiodynamique	122
4-5-3 La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	122
5 Références	123
Conclusion générale	127

Introduction générale

Pendant des millénaires l'homme utilise les plantes afin de subvenir à ses besoins de base, et notamment la nourriture, les vêtements, et les besoins médicaux.

Plus 80% de la population mondiale utilisent les plantes médicinales pour se soigner en conséquence d'une part à l'efficacité de ces dernières, et d'autre part par le manque d'accès aux médicaments prescrit par la médecine moderne [1] en outre ces médicaments moderne bien que efficace ils ne sont pas dépourvus des effets indésirables [2].

Le XX^{ème} était la scène de nombreuses recherches de nouvelles molécules bioactives via le criblage de ressources naturelles, ceci a résulté dans la découverte d'un grand nombre de médicaments bénéfiques pour le traitement de nombreuses maladies humaines [3].

Notre travail est consacré à l'étude phytochimique et biologique et électrochimique de trois plantes Algériennes : *Limonium thouinii* (Viv.) O. Kuntze (plante alimentaire), *Tamarix gallica* L (plante médicinale) et *Bunium alpinum* Waldst et Kit en essayant de rechercher de nouvelles molécules qui peuvent trouver une application médicinale ou industrielle.

Notre travail se base sur deux axes de recherche :

Le premier axe consiste aux études phytochimiques de trois espèces *Limonium Thouinii* (Viv.) O. Kuntze (Plumbaginacée), *Tamarix gallica* (Tamaricaceae), *Bunium alpinum* Waldst et Kit (Apiaceae).

Le deuxième axe est destiné aux études biologiques et activité anticorrosion :

- L'activité anti microbienne de l'espèce *Tamarix gallica* L.
- L'activité antiradicalaire de trois plantes.
- L'activité anticorrosion de l'extrait acétate d'éthyle de *Limonium Thouinii* (Viv.) O. Kuntze.

Ce travail est axé sur quatre chapitres :

Chapitre I -Synthèse bibliographique : Dans ce chapitre nous aborderons tous les travaux préliminaires que ce soit phytochimiques ou pharmacologiques menées sur les différents genres appartenant aux trois familles (Plumbaginacée, Tamaricaceae, Apiaceae).

Chapitre II : Travaux personnels :

Ce chapitre renferme l'étude chimique de trois espèces, en citant les protocoles de séparations et de purification concernant les flavonoïdes.

Chapitre III : Résultats et discussion :

Dans ce chapitre nous allons déterminer les structures des flavonoïdes isolés en utilisant les différentes techniques spectrales [spectroscopie UV-Visible, spectroscopie RMN-¹H, RMN-¹³C, spectroscopie de masse].

Chapitre IV : Essais biologiques et activité anticorrosion :

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'activité antimicrobienne de l'espèce *Tamarix gallica* L et celle de deux flavonoïdes isolés à partir de l'extrait butanolique de ce taxon, ainsi que l'étude de l'activité antiradicalaire de différents extraits de trois plantes. Par ailleurs nous allons aussi évaluer l'activité anticorrosion de l'espèce *Limonium Thouinii* (Viv.) O. Kuntze.

Références

[1]Lhuillier A., (2007).contribution à l'étude de quatre plantes Malgaches : Agauria salicifoli HOOK.F EX OLIVER, Agauria polyphylla. BAKER (Ericaceae), Tambourissa trichophylla BAKER (Monomiaceae) et Embelliaconccina BAKER (Myrsinaceae).Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse.

[2]Gurib-Fakim A., (2006). Medicinal plants: Traditions of yester day and drugs of tomorrow. Molecular Aspects of Medicine 27, 91-93.

[3]La phytothérapie de A à Z. la santé par les plantes., (2005).Edition Alpen,pp1-4.

Chapitre I

1-La famille Plumbaginaceae

1-1 Généralités

La famille des Plumbaginaceae (ou Plombaginaceae) comprend environ 650 espèces regroupées en 27 genres, c'est une famille cosmopolite [1], mais surtout centré sur la méditerranée et l'Asie. Cette famille est retrouvée dans tous les milieux salins des régions tropicales et régions froides, c'est une famille qui est subdivisé en deux sous-familles : la Plumbaginoideae la Staticoideae [2]



Fig. I-1: Répartition géographique des Plumbaginaceae dans le monde [3]

Les Plumbaginaceae sont représentées en Algérie par 4 genres sont respectivement, répertoriés dans le tableau ci-dessous [4].

Tableau I-1: Les genres et les espèces de la famille Plumbaginaceae en Algérie

Le genre	Nombre des espèces
<i>Arméria</i> Willd	6
<i>Plumbago</i> Tourn	1
<i>Limoniastrum</i> Moench	3
<i>Limonium</i> Tourn	23

1-2 Caractères généraux de la famille Plumbaginaceae

Les composants de cette famille sont des herbacées ou des arbustes, plus rarement des lianes.

- Feuilles : alternes ou en rosette basale sans stipules en général.
- Inflorescence en cyme ou en capitule (Staicoideae), rarement spiciforme (Plumbagoideae).
- Les fleurs : sont actinomorphes, pentamères en général en épillets munis des bractées.
- Calice tubulaire, persistant.
- Corolle : gamopétales à tube généralement court ou très court.
- Androcée : obisostémones à étamines épipétales.
- Ovaire : supère uniloculaire
- Les fruits : un akène ou une capsule à une graine à déhiscence irrégulière, entouré par calice persistant [5].

1-3 Position systématique

1- 3-1 Classification classique des Plumbaginaceae selon Cronquist 1988

Selon la classification botanique classique, les Plumbaginaceae sont des dicotylédones appartenant à l'ordre des plumbaginales. (Tableau 1-1)

Tableau I-2: Classification classique des Plumbaginaceae selon Cronquist 1988.

Règne :	Plantae
Sous règne :	Tracheobionta
Division :	Magnoliophyta
Classe :	Magnolipsida
Sous-classe :	Caryophyllidae
Ordre :	<u>Plumbaginales</u>
Famille :	Plumbaginaceae

1-3-2 Classification des Plumbaginaceae selon APG 2003

La classification phylogénétique (APG 2003), est une classification scientifique moderne des angiospermes établie selon les travaux d'une équipe de chercheurs (The Angiosperms Phylogeny Group). Reflet d'un consensus sur les connaissances acquises lors de sa publication en 1998, cette classification a été révisée en 2003, elle traduit les efforts faits en systématique pour que les systèmes de classification reflètent au mieux la phylogénie des familles mise en lumière par les avancées constantes de la génétique [6].

Du point de vue de la classification phylogénétique (APG 2003) les Plumbaginaceae appartenant à l'ordre Caryophyllales [2] (Tableau 1-2).

Tableau I-3: Classification des Plumbaginaceae selon APG 2003.

Clade :	<i>Angiospermes</i>
Clade :	<i>Dicotylédones vraies</i>
Clade :	<i>Noyau des Dicotylédones vraies</i>
Ordre :	<u><i>Caryophyllales</i></u>
Famille :	Plumbaginaceae

1-4 Utilisation traditionnels médicinales des Plumbaginaceae

De nombreuses espèces et genres des Plumbaginaceae ont fait partie de l'arsenal de la médecine traditionnelle de plusieurs populations mondiales, il est noté que l'espèce *Limoniastrum feei* (plante native de sud est Algérien) a généralement été utilisée afin de traiter la bronchite et les infections intestinale [7].

Dans le sud tunisien les feuilles, les branches et les galles de l'espèce *Limoniastrum guyonianum* sont indiquées en tant que remède dysenterie [8].

Dans La médecine traditionnelle indienne les racines de l'espèce *Plumbago zeylanica* sont largement usées pour leurs vertus : laxatives, astringents, dysenteries, expectorantes et abortives [9].

En Chine les feuilles sont prescrites afin de traiter le rhumatisme, les parasites intestinaux, l'anémie [10] et la malaria [11], on note aussi que cet espèce possède des propriétés anti hyper dermique [12], anti ostrogénique [13], anti fertilité [14], et anti cancer de prostate [15].

En Chine toujours l'espèce *Limonium sinense* est largement employée à des fins curatifs y compris: l'hémorroïde, la fièvre, l'hépatite, la diarrhée et la bronchite [16,17].

L'infusion des racines de *Limonium brasiliense* (espèce répartie en Argentine, Uruguay et dans le sud du Brésil) a été traditionnellement utilisée pour le traitement de l'hémorragie et de rhumatisme, ainsi que pour ses propriétés cardioprotectives [18]

1-5 Etude pharmacologique des Plumbaginaceae

Plusieurs études à visées pharmacologiques ont été menées sur les Plumbaginaceae dans le but de préciser les différentes activités biologiques des extraits et celles des métabolites isolées à partir de différents taxons.

L'étude de l'activité antivirale menée sur l'extrait éthanolique de l'espèce *Limonium sinense* a montré une activité contre le virus de l'herpès simplexe type-1 (HSV-1) [19]. Une autre étude réalisée sur la même espèce confirme leurs propriétés hépatoprotectives [20,21].

Le myricétine-3- α -D-sorbose fut isolé à partir de l'extrait alcoolique des feuilles de l'espèce *Limonium axillare* a montré une activité anticancéreuse contre le cancer CNS et le cancer de seins [22].

L'évaluation de l'activité anti radicalaire vis-à-vis au radical DPPH de l'extrait méthanolique de l'espèce *Limonium axillare* a révélé une remarquable activité de $95 \pm 0.5\%$ avec la concentration de 1 mg/ml seulement par rapport à l'antioxydant de synthèse le BHT ($95 \pm 0.1\%$ avec la concentration de 5mg/ml) [23].

L'acide gallique est l'un des composés actifs isolés à partir de l'extrait aqueux de l'espèce *Limonium wrightii* a mis en évidence l'activité anti radicalaire avec une CI_{50} de 2.63 μ g/ml vis-à-vis le radical DPPH [24].

L'extrait méthanolique des racines de l'espèce *Limonium brasiliense* possède une activité antioxydante [25].

L'activité antibactérienne et anti fongique des Plumbaginaceae a été confirmée par des études *in vitro*, dans ce contexte on cite les tests biologiques réalisés sur l'extrait méthanolique de l'espèce *Limoniastrum feei* qui ont montré une importante activité vis-à-vis aux toutes les souches bactériennes étudiées, comme étant (*S. aureus*, *P. aeruginosa*, *E. coli*, *K. pneumoniae*, *E. fecalis*, *S. cervisinae*), à l'instar de l'activité antibactérienne, l'extrait méthanolique de même espèce a aussi marqué une activité antifongique vis-à-vis au souche *C. albicans* [26].

1-6 Etude phytochimique antérieure et principaux métabolites secondaires isolés de la famille des Plumbaginaceae

Les espèces et les genres des Plumbaginaceae ont fait l'objet de plusieurs études phytochimiques afin de déterminer leur composition en métabolites secondaires et notamment les flavonoïdes, les coumarines, les acides phénoliques, et les quinones.

1-6-1 Les flavonoïdes :

Les Plumbaginaceae sont caractérisés par la diversité de leurs métabolismes flavonoidiques. On y rencontre en effet des flavones, des flavonols, des flavanones, des aurones, des chalcones, des iso flavonoïdes ainsi les anthocyanidines. Le tableau suivant mentionne l'étude bibliographique menée sur les espèces les plus étudiées :

Tableau I-4: Les différents flavonoïdes isolés à partir des Plumbaginaceae.

L'espèce	Le composé	Réf
<i>Limonium tetragonum</i>	Myricétine-3-O-β-D-galactopyranoside <u>1</u> Myricétine-3-O-α-L-rhamnopyranoside <u>2</u> Quercétine-3-O-β-D-glucopyranoside <u>3</u> Quercétine-3-O-β-D-galactopyranoside <u>4</u>	[27]
<i>Limonium aureum</i>	Myricétine-3-O-β-galactopyranoside <u>1</u> Myricétine-3-O-α-L-rhamnopyranoside <u>2</u> Quercétine-3-O-β-D-galactopyranoside <u>4</u> Quercétine-3-O-α-L-rhamnopyranoside <u>5</u> Myricétine-3-O-β-glucopyranoside <u>6</u> Myricétine-3-O-α-L-arabinopyranoside <u>7</u> Myricétine-3-O-(6''-Galloyl)-β-galactopyranoside <u>8</u> Myricétine-3-O-(6''-Galloyl)-β-glucopyranoside <u>9</u> Myricétine <u>10</u> , Quercitine <u>11</u> , Kaempferole <u>12</u> Naringénine <u>13</u> , Homoeriodityol <u>14</u> , Eriodictyol <u>15</u> , Homoeriodictyol-7-O-β-D-glucopyranoside <u>16</u> Myricétine-7-O-α-L-rhamnopyranoside <u>17</u>	[28]
<i>Limonium popovii</i>	Myricétine-3-O-β-galactopyranoside <u>1</u> Myricétine-3-O-α-L-rhamnopyranoside <u>2</u> Myricétine-3-O-β-glucopyranoside <u>6</u> Myricétine-3-O-α-L-arabinopyranoside <u>7</u> Myricétine-3-O-(6''-Galloyl)-β-galactopyranoside <u>8</u> Myricétine-3-O-(6''-Galloyl)-β-glucopyranoside <u>9</u> Myricétine <u>10</u> , Quercitine <u>11</u> , Kaempferole <u>12</u> Myricétine-7-O-α-L-rhamnopyranoside <u>17</u> Myricétine-3-O-β-L-xylopyranoside <u>18</u> , Rutine <u>19</u> Myricétine-3-O-α-L-rhamnopyranosyl-(1-6)-β-D-glu <u>20</u> Myricétine-3-O-β-D-(2''-galloyl) arabinopyranoside <u>21</u> (-)-Epigallocatechine-3-O-gallate <u>22</u>	[29]

Suite :

L'espèce	Le composé	Réf
<i>Limonium Sinuatum</i>	Myricetin-3'-methylether-7-O- β -D-glucopyranoside <u>41</u> Isorhamnetin-7-O- β -D-glucopyranoside <u>42</u>	[36]
<i>Limonium sinense</i>	Myricetin 3-O-(2''-O-p-hydroxybenzoyl)- α -rhamnopyranoside <u>43</u> Samargenine B <u>44</u>	[37] [38]
<i>Limonium caspium</i>	Myricétine-3-O- α -L-rhamnopyranoside <u>2</u> Myricétine <u>10</u>	[39]
<i>Limoniastrum feei</i>	Myricétine-3-O- β -galactopyranoside <u>1</u> Myricétine-3-O- α -L-rhamnopyranoside <u>2</u> Myricétine <u>10</u> , Quercitine <u>11</u> , Kaempferole <u>12</u> (-)-Epigallocatechine-3-O-gallate <u>22</u> 6,3',4' tri-methoxy 3, 5,5' tri-hydroxy flavonol <u>45</u> , 3-(6''-malonyl 2''-ramnosyl glu) – 6,3',4' tri-methoxy- 5,5'-dihydroxy flavonols <u>46</u> Tetraacetate 7-dihydroxy-4'-methoxy -8-O- β - glucopyranoside isoflavone <u>47</u> Hexaacetate 8-hydroxy-4',7-dihydroxy isoflavone 8-O-[α -rhamnopyranosyl-(1-6)]- β -glucopyranoside <u>48</u>	[40] [41] [42]
<i>Limonium brasiliense</i>	Myricétine-3-O- α -L-rhamnopyranoside <u>2</u> (-)-Epigallocatechine-3-O-gallate <u>22</u> (-)-Epigallocatechine <u>23</u> , (+)-Gallocatechine <u>24</u> Delphinidine-3- rhamnoside <u>51</u> Delphinidine-3- glucoside <u>52</u> Delphinidine-3,5- di-glucoside <u>53</u>	[22]
<i>Plumbago scandence</i>	Apegenine-7-O-glucoside <u>49</u> , Quercitrine <u>39</u> Orientine <u>50</u>	[41]
<i>Plumbago auriculata</i>	Apegenine-7-O-glucoside <u>49</u> , Quercitrine <u>39</u> Orientine <u>50</u>	[41]

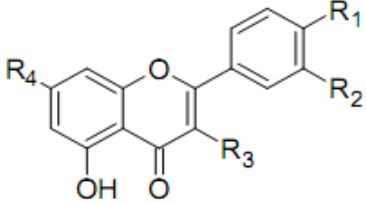
Tableau I-5: Structures des flavonols isolés à partir des Plumbaginaceae.

Squelette					
structure	substituant				
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
<u>1</u>	-OH	-OH	-OH	-O-β-Gal	-OH
<u>2</u>	-OH	-OH	-OH	-O-α-L-rha	-OH
<u>6</u>	-OH	-OH	-OH	-O-β-Glu	-OH
<u>7</u>	-OH	-OH	-OH	-O-α-L-Ara	-OH
<u>8</u>	-OH	-OH	-OH	-O-(6''-Galloyl)-β-Gal	-OH
<u>9</u>	-OH	-OH	-OH	-O-(6''-Galloyl)-β-Glu	-OH
<u>10</u>	-OH	-OH	-OH	-OH	-OH
<u>17</u>	-OH	-OH	-OH	-OH	-O-α-L-Rha
<u>18</u>	-OH	-OH	-OH	-O-β-L-Xyl	-OH
<u>20</u>	-OH	-OH	-OH	-O-α-L-rha-(1-6)-β-D-Glu	-OH
<u>21</u>	-OH	-OH	-OH	-O-β-D-(2''-Galloyl)-Ara	-OH
<u>33</u>	-OH	-OH	-OH	-O-β-D-sorboside	-OH
<u>41</u>	-OCH ₃	-OH	-OH	-OH	-O-β-D-Glu
<u>43</u>	-OH	-OH	-OH	-O-(2''-O-p-hydroxybenzoyl)-α-rha	-OH
<u>45</u>	-OCH ₃	-OCH ₃	-OH	-OH	-OCH ₃
<u>46</u>	-OCH ₃	-OCH ₃	-OH	-O-(6''-malonyl 2''-ramnosyl glu)	-OCH ₃

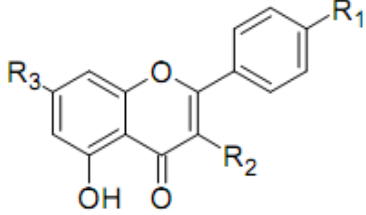
Suite :

Squelette			
structure	substituant		
	R ₁	R ₂	R ₃
<u>12</u>	-OH	-OH	-OH

Suite :

Squelette				
				
structure	substituant			
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
<u>3</u>	-OH	-OH	-O-β-D-Glu	-OH
<u>4</u>	-OH	-OH	-O-β-D-Gal	-OH
<u>5</u>	-OH	-OH	-O-α-L-Rha	-OH
<u>11</u>	-OH	-OH	-OH	-OH
<u>42</u>	-OCH ₃	-OH	-OH	-O-B-D-Glu

Suite :

Squelette			
			
structure	substituant		
	R ₁	R ₂	R ₃
<u>12</u>	-OH	-OH	-OH

Suite :

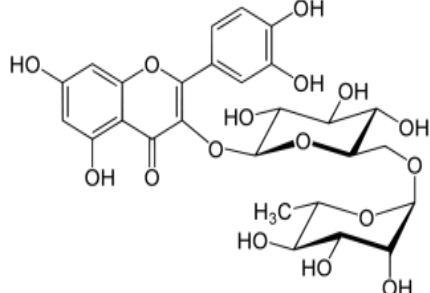
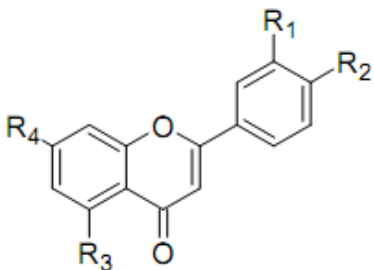
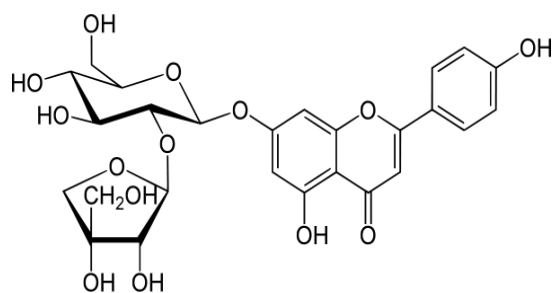
Squelette	
	<p><u>19</u> : Rutine</p>

Tableau I-6: Structures des flavones isolés à partir des Plumbaginaceae.

Squelette				
				
structure	substituant			
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
28	-OH	-OH	-OH	-O-Glu
29	-OH	-OH	-OH	-OH
31	-H	-OH	-OH	-OH
49	-H	-OH	-OH	-O-Glu

Suite :

Squelette	
	
30:	Apiine

Suite :

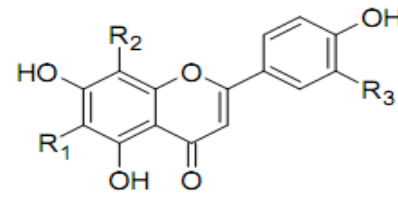
Squelette			
			
structure	substituant		
	R ₁	R ₂	R ₃
40	Glu	H	-OH
50	H	Glu	-OH

Tableau I-7: Structures des flavanones isolés à partir des Plumbaginaceae.

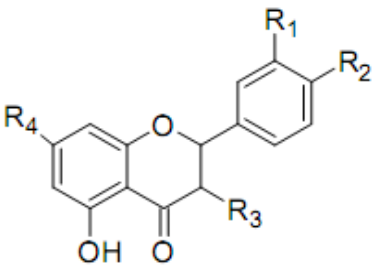
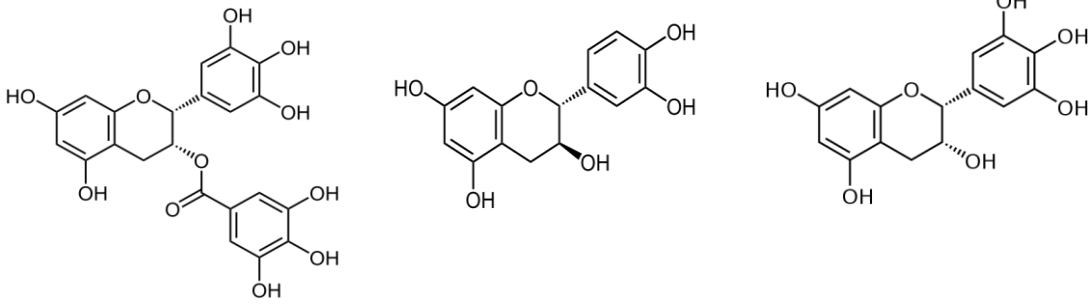
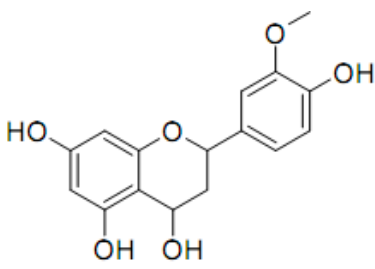
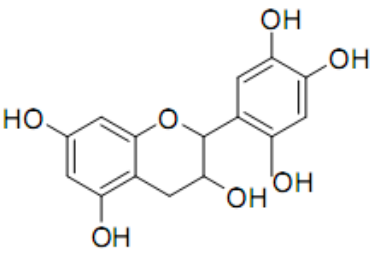
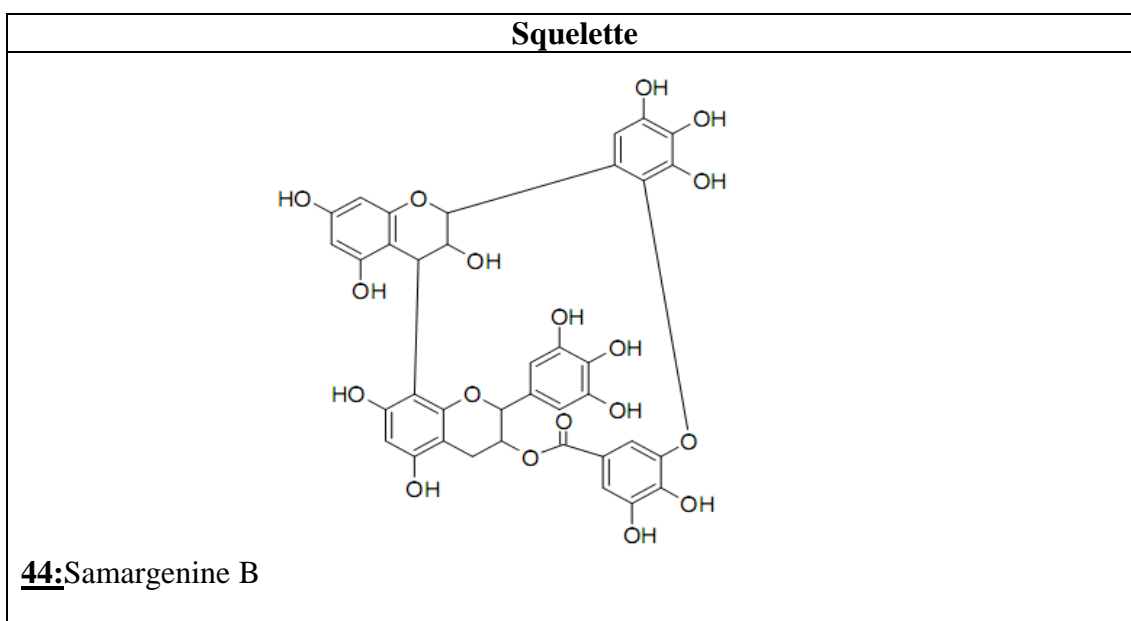
Squelette				
				
structure	substituant			
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
13	-H	-OH	-H	-OH
14	-OCH ₃	-OH	-H	-OH
15	-OH	-OH	-H	-OH
16	-OCH ₃	-OH	-H	-O-Glu

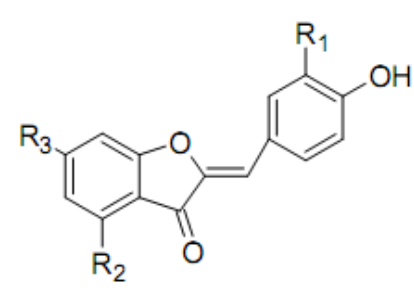
Tableau I-8: Structures des flavanes isolés à partir des Plumbaginaceae.

Squelette	
	
22 :(-)-Epigallocatechine-3-O-gallate 23 :(-)-Epigallocatechine 24 :(+)-Gallocatechine	
	
25 :5,7,4'-trihydroxy-3'-methoxyflavan-4-ol	26 : 3, 5, 7,3',4',6'-hexahydroxyflavane

Suite :

**Tableau I-9:** Structures des aurones isolés à partir des Plumbaginaceae.

Squelette



structure	substituant		
	R ₁	R ₂	R ₃
34	-H	-OH	-OH
35	-OH	-O-Glu	-OH
36	-OH	-OH	- O-Glu
38	-OH	-OH	-OH

Tableau I-10: Structures des chalcones isolés à partir des Plumbaginaceae.

Squelette
38 :3, 4,2',4',6'-penta-hydroxy-chalcone

Tableau I-11: Structures des isoflavones isolés à partir des Plumbaginaceae.

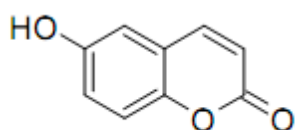
Squelette			
structure	substituant		
	R ₁	R ₂	R ₃
47	-OCH ₃	-H	- O-Glu
48	-OCH ₃	-OCH ₃	O-[α-rhamnopyranosyl-(1-6)]-β-glucopyranoside

Tableau I-12: Structures des anthocyanidines isolés à partir des Plumbaginaceae.

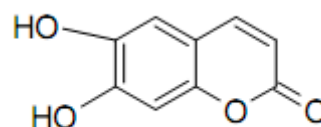
Squelette		
structure	substituant	
	R ₁	R ₂
51	-Rha	-OH
52	-Glu	-OH
53	-Glu	-Glu

1-6-2 Les coumarines

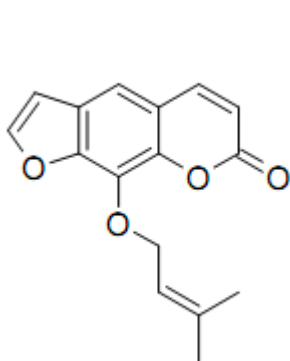
Les coumarines sont une autre classe des métabolites secondaires qui ont aussi marqué leur présence dans les Plumbaginaceae et notamment dans les espèces *Limonium axillare* et *Plumbago zeylanica*, à partir du premier taxon ils furent isolés: Ombelliferone **54**, Aesculétine **55**, Impérorine **56**, Isoimpérorine **57**, Xanthotoxol **58**, Bergaptène **59** [43]. Séseline **60**, 5-méthoxyséseline **61**, Xanthylétine **62**, Xanthoxylétine **63**, Subérosin **64** sont présent dans l'espèce *Plumbago zeylanica* [44].



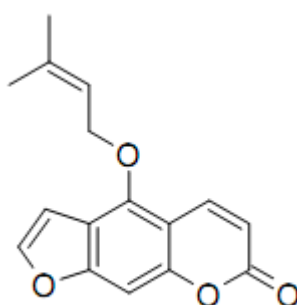
54 : Ombelliferone



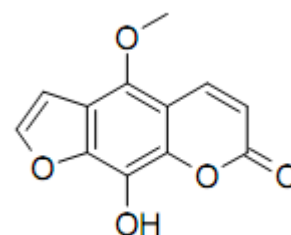
55 : Aesculétine



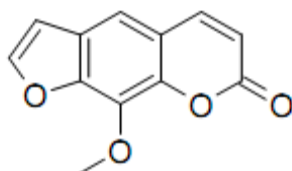
56 : Impérorine



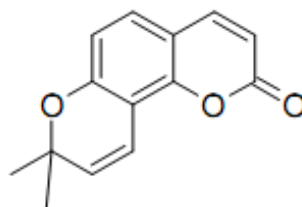
57 : Isoimpérorine



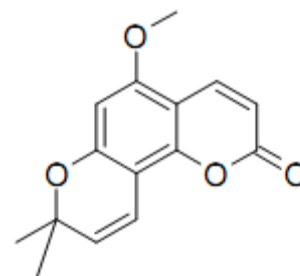
58 : Xanthotoxol



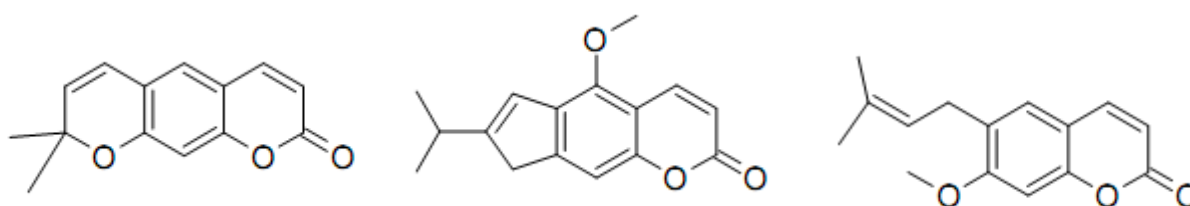
59 : Bergaptène



60 : Séseline



61 : 5-méthoxy séseline



62 : Xanthylétine

63 : Xanthoxylétine

64 : Subérosin

Fig. I-2: Structures des coumarines isolées à partir des Plumbaginaceae.

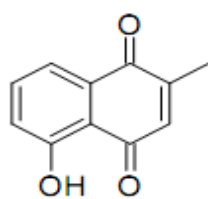
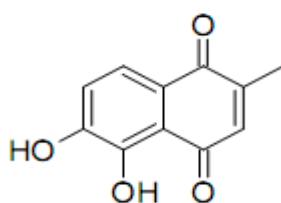
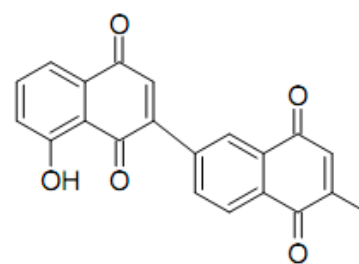
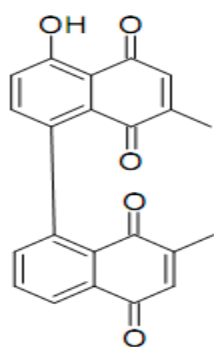
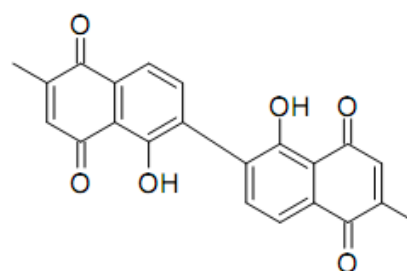
1-6-3 Les naphtoquinones :

Les naphtoquinones ce sont des composés d'origine naturelle, dont la majorité sont des pigments qui se retrouvent dans les cellules vacuoles de la plante, dissout sous forme glucosides.

Les naphtoquinones sont des métabolites secondaires répandues dans la règne végétale, notamment dans les familles (Plumbaginaceae, Juglandaceae, Ebenaceae, Boraginaceae, Dioncophyllaceae, Ancistrocladaceae, Iridaceae, Verbenaceae, Scrophulariaceae, Avicenniaceae, Balsaminaceae, Bignoniaceae, Gentianaceae, Droseraceae, Nepenthaceae, Lythraceae, Euphorbiaceae) [45, 46, 47, 48], ainsi dans la règne animale comme étant les champignons et les microorganismes (Streptomyces, Fusarium) [49].

Les études phytochimiques menées sur le genre *Plumbago* (Plumbaginaceae) ont permet d'isoler la plumbagin **65** à partir des racines de l'espèce *Plumbago zeylanica* [50], et celles de *Plumbago scandens* [51]

À partir des parties aériennes de *Plumbago indica* a été isolé le 6-hydroxy plumbagin (5.6-dihydroxy-2-méthyl-1,4-naphtoquinone) **66** [52]. Babula et ces collaborateurs on met en évidence la présence des binaphtoquinones dans l'espèce *Plumbago zeylanica* comme étant le chitranone **67**, le maritinone **68**, et l'elliptinone **69** [53]

**65:** Plumbagin**66:** 6-hydroxy plumbagin**67:** Chitranone**68 :** Maritinone**69:**Elliptinone**Fig. I-3:** Structures des naphthoquinones isolées à partir des Plumbaginaceae.**1-6-4 Les huiles essentielles :**

La composition d'huile essentielle isolée à partir des parties aériennes de *Limonium echioides* met en évidence la présence de 65 composants dont 5 sont majoritaires sont respectivement : hexacosane (10.7%), acide palmitique (9.76%), nonacosane (8.44%), (E, E)-farnesyl acétate (7%), et la vanilline (6.51%) [54].

Les analyses chimiques menées sur l'huile essentielle isolée à partir des différents organes (racines, feuilles, fleurs, graines) de la plante *Limoniastrum guyonianum* (pousse en Tunisie) montrent que l'huile des racines et celle des feuilles est constituée de monoterpènes avec les pourcentages 22.56%, 26,21% [8].

Le tableau suivant indique les composants majoritaires d'huile de chaque organe :

Tableau I-13: Les composants majoritaires d'huile essentielle de différentes organes.

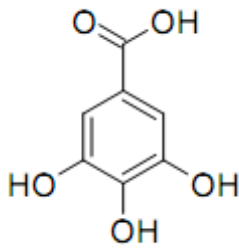
Organe	Composant	Pourcentage %
Les racines	- (3Z) hex-3-enylmethanoate	9,18
Les feuilles, les fleurs et les graines	- furfural	14.6314.70
	- méthyl-2,4-dimethylbenzoate	15.05
	- 3-phenylprop-2-enylpentanoate	

1-6-5 Divers :

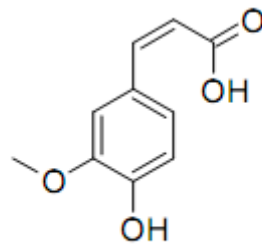
Les études phytochimiques menées sur différentes genres de Plumbaginaceae révèlent la présence des acides phénoliques comme le montre le tableau ci-dessous

Tableau 1-14 : Acides phénoliques isolés à partir des Plumbaginaceae.

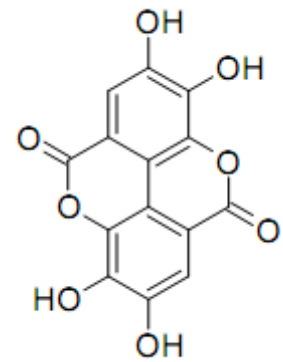
Espèce	Composé	Référence
<i>Limoniastrum feei</i>	acide gallique ^{<u>70</u>}	[40]
<i>Limonium brasiliense</i>		[25]
<i>Limonium gmelinii</i>		[29]
<i>Limonium popovii</i>		
<i>Limonium axillare</i>	acide férulique ^{<u>71</u>} acide ellagique ^{<u>72</u>} géraniine ^{<u>73</u>} acide isoférulique ^{<u>74</u>}	[43] [55]
<i>Limonium gmelinii</i>	acide ellagique ^{<u>72</u>} acide syringique ^{<u>75</u>}	[29]
<i>Plumbago scandens</i>	acide chlorogénique ^{<u>76</u>}	[41]
<i>Plumbago auriculata</i>		



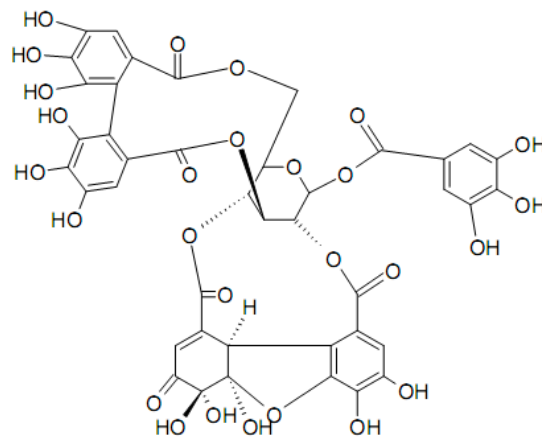
70:acide gallique



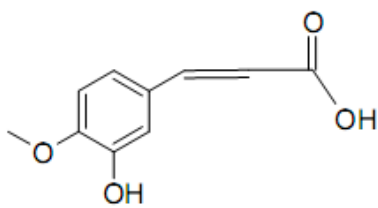
71: acide férulique



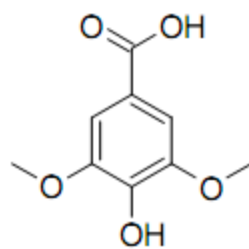
72: acide éllagique



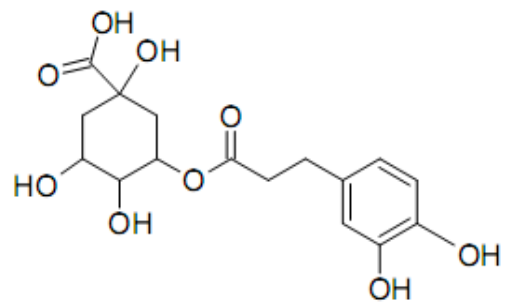
73 : Géraniine



74 : acide isoférulique



75: acide syringique



76 : acide chlorogénique

Fig1. 4: Structures des acides phénoliques isolées à partir des Plumbaginaceae.

1-7 Le genre *Limonium* Tourn

Le genre *Limonium* Tourn appartient à la famille Plumbaginaceae a été souvent connu sous le synonyme *statice* [53].

Le nom *statice* correspond au Grec Statikos (astringent), évoquant les propriétés astringentes de certaines espèces.

Le genre *Limonium* Tourn regroupe environ 400 espèces [54] qui sont réparties généralement dans différentes zones du monde notamment les zones tropicales ainsi que les zones tempérées tels que l'Europe, l'Afrique, l'Amérique latine, le Proche-Orient, le Japon et la Chine [53].

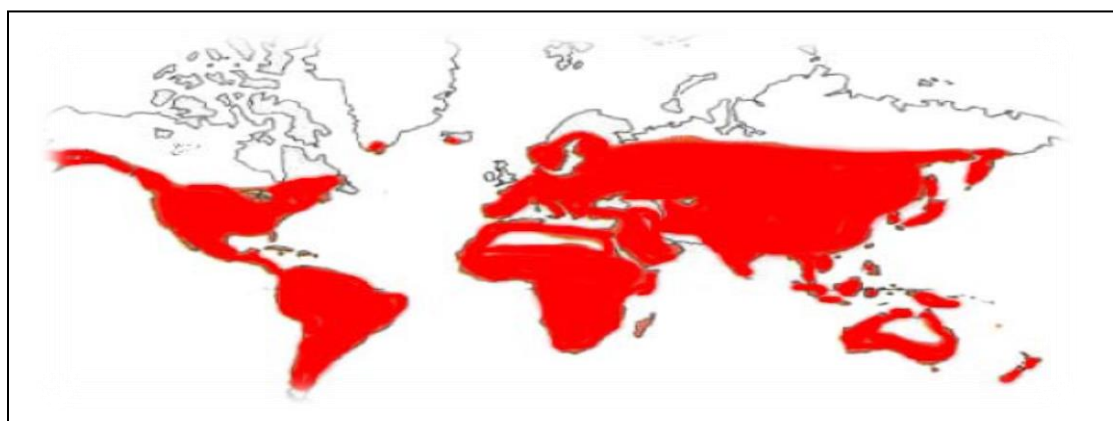


Fig. I-5: La répartition géographique du genre *Limonium* Tourn dans le monde.

Dans la flore Algérienne on recense environ 23 espèces [4] dont 8 sont endémiques

Tableau I-15: Les différentes espèces du genre *Limonium* L en Algérie.

Les différentes espèces du genre <i>Limonium</i> Tourn en Algérie		
<i>Limonium thouinii</i> (Viv) O. Kuntze	<i>Limonium Ferulaceum</i> (L.) O. Kuntze	<i>Limonium Siruratum</i> (L.) mill
<i>Limonium asparagoides</i> (Coss. et Dur.) Maire	<i>Limonium echioides</i> L	<i>Limonium letourueuxii</i> (Coss) Pous et Quézel
<i>Limonium pruinosum</i> (L.) Kuntze	<i>Limonium virgatum</i> (Willd.) Kuntze	<i>Limonium minutum</i> (L.) Kuntze
<i>Limonium vulgare</i> Miller	<i>Limonium duriaei</i> (de Girard) Kuntze	<i>Limonium tunetanum</i> (Baratte et Bounet)
<i>Limonium lingua</i> (Parnet) Pons et Quézel	<i>Limonium cyriliferum</i> (Boiss.) Sauv. et Vindt	<i>Limonium gougetianum</i> (de Girard) Kuntze
<i>Limonium densiflorum</i> (Guss.) Kuntze	<i>Limonium spathulatum</i> (Desf.) Kuntze	<i>Limonium duriusculum</i> (de Girard) Kuntze
<i>Limonium gummiferum</i> (Dur.) Kuntze	<i>Limonium delicatulum</i> (de Girard) Kuntze	<i>Limonium ramorissimum</i> (Poiret) Maire
<i>Limonium psilocladon</i> (Boiss.) Kuntze	<i>Limonium minutiflorum</i> (Gruss.) Kuntze	

1-7-1 Caractères généraux du genre *Limonium* Tourn

Les plantes du genre *Limonium* Tourn sont des plantes herbacées annuelles ou plus souvent vivaces, d'arbustes ou de plantes grimpantes, souvent rhizomateux.

- Les tiges sont striées, et parfois réduites à un caudex. Des glandes capitées sont souvent présentes et secrètent de l'eau ou des sels de calcium.
- Les feuilles sont souvent disposées en rosette basale, ou sont alternes sur les tiges aériennes ramifiées, elles sont simples, entières ou pinnatilobées, glanduleuses et dépourvues de stipules.
- Le fruit est généralement entouré par le calice et est normalement indéhiscent. Il s'agit de capsules, d'achènes ou d'utricules.
- La graine unique contient un embryon droit entouré d'un albumen farineux.

1-7-2 L'espèce *Limonium thouinii* (Viv.) O. Kuntze

Plante annuelle de 10-20 cm [5], feuilles confinées à une rosette, étroitement oblongues oblancéolées, fleurs grandes, cyme hélicoïdales peu de fleurs latérales et terminales, calice blanche ou bleuté, corolle jaune.

Les feuilles de *Limonium thouinii* (Viv.) O. Kuntze sont fréquemment utilisées en tant que légumes dans l'alimentation humaine.

1-7-3 Dénomination et synonyme

L'orthographe retenue dans la Flora Europaea est *L. thouinii* (Viv.) O. Kuntze [5] mais on peut retrouver plusieurs synonymes de ce taxon comme le montre le tableau sous mentionné :

Tableau I-16: Les synonymes de l'espèce *Limonium thouinii* (viv) O.kuntze.

Synonyme de l'espèce <i>Limonium thouinii</i> (Viv.) O. Kuntze	
<i>Limonium lobatum</i> (L.f.) Kuntze	<i>Statice thouinii</i> Viv
<i>Statice aegyptiaca</i> Pers	<i>Taxanthea aegyptiaca</i> (Pers.) Sweet
<i>Statice cuneata</i> Sm. ex Link	<i>Taxanthea alata</i> Sweet
<i>Statice lobata</i> L. f	<i>Taxanthea thouinii</i> (Viv.) Sweet

1-7-4 Nom vernaculaire

En Algérie l'espèce *Limonium thouinii* (Viv) O. Kuntze est souvent connu sous les noms Khedda et Zahim [4].

1-7-5 Classification

Tableau I-17: La classification de *Limonium thouinii* (Viv) O. Kuntze.

Règne	Plantae	
Sous-règne	Tracheobionta	
Division	Magnoliophyta	
Classe	Magnoliopsida	
Sous-classe	Caryophyllidae	
Ordre	Plumbaginales	
Famille	Plumbaginaceae	
Genre	<i>Limonium</i>	
Espèce	<i>Limonium thouinii</i> (Viv) O.kuntze	

2 La famille Tamaricaceae

2-1 Généralités

La famille des Tamaricaceae est une famille des plantes dicotylédones, comprend 125 espèces qui sont généralement réparties dans les différentes régions du monde et notamment L'Europe, USA, l'Asie et l'Afrique [56]. Ces espèces sont regroupées en 3 genres qui sont respectivement : *Tamarix* L, *Reaumuria* L, *Myricaria* Desv [57]. Les Tamaricaceae sont des petites arbres ou arbustes, ou le plus souvent herbacées, la plus d'eux des halophytes et rarement sont des xérophytes, qu'on puisse les rencontrer dans les zones arides, ou sablonneuses des régions tempérés à subtropicales.

En Algérie cette famille renferme deux genres seulement : *Tamarix* L (10 espèces) et *Reaumuria* L (une seule espèce, *Reaumuria vermiculata* L) [4].

2-2 Caractères généraux de la famille Tamaricaceae

Les Tamaricaceae sont généralement caractérisées par des petites feuilles écailleuses, les fleurs sont souvent petites bisexuelles et rarement unisexuelles, actinomorphes bractéoles penta ou tétra mères, sépales et pétales imbriqués, étamines 5 ou plusieurs.

Ovules anatropes ou ascendants, les fruits sont des capsules loculicides contenant des graines barbues entièrement, ou souvent au sommet [58].

2-3 Position systématique

2- 3-1 Classification classique des Tamaricaceae selon Cronquist 1988

Les Tamaricaceae sont des dicotylédones appartenant à l'ordre Violales.

Tableau I-18: Classification des Tamaricaceae selon Cronquist (1988).

Règne :	Plantae
Sous règne :	Tracheobionta
Division :	Magnoliophyta ou Angiospermes
Classe :	Magnoliopsida ou Dicotylédones
Sous-classe :	Dilleniidae
Ordre :	Violales
Famille :	Tamaricaceae

2-3-2 Classification des Tamaricaceae selon APG 2003

Selon la classification phylogénétique APG 2003 (Angiosperm Phylogeny Group) les Tamaricaceae appartenant à l'ordre Caryophyllales.

Tableau 1-19: Classification des Tamaricaceae selon APG 2003.

Clade :	<i>Angiospermes</i>
Clade :	<i>Dicotylédones vraies</i>
Clade :	<i>Noyau des Dicotylédones vraies</i>
Ordre :	Caryophyllales
Famille :	Tamaricaceae

2-4 Utilisations traditionnelles des Tamaricaceae

Les populations anciennes ont adopté de nombreuses espèces des Tamaricaceae en médecine traditionnelle.

- Les tradipratiticiens chinois ont généralement utilisé les branches, et les feuilles des plantes *Myricaria wardii* et *Myricaria bracteta* pour le traitement de la grippe, et limiter l'effet de poisons des scorpions [59].
- En Afghanistan les fleurs de quelques tamaris sont appliquées en cataplasme sur les abcès cutanés, les plaies, et les furoncles fermés pour les faire murir [57].
- Les feuilles de *Tamarix ramosissima* sont considérées en tant que remède très efficace pour le traitement du rhumatisme et d'hépatite, alors que les branches sont brevetées comme astringent [60].
- Au Maroc les différents espèces du genre *Tamarix* L sont souvent utilisés pour ses propriétés curatives, les galls sont prescrite sous forme de tisane afin de traiter : la diarrhée, les douleurs dentaires et l'ulcère buccal, les poudres et les décoctions des racines sont employés pour soigner : Lèpre, Variole et la tuberculose [61].

2-5 Etude pharmacologique des Tamaricaceae

Les huiles essentielles isolées du parties aériennes du *Tamarix boveana* d'origine tunisienne ont montré une activité anti bactérienne contre les *Staphylocoques aureus* et les *Microcoques luteus* à des faibles concentrations de 0.3g/ml, et 0.5g/ml, cependant les huiles isolés à partir des fleurs sont actives contre le *Staphylocoques epidermidis* et l'*Escherichia coli* (0.5g/l) [62].

Les testes biologiques menés sur l'espèce *Tamarix nilotica* ont mis en évidence une activité antiviral contre le Verus HSV [63].

2-6 Etude phytochimique antérieur et principaux métabolites secondaires isolés à partir de la famille des Tamaricaceae

Le genre *Tamarix* L est celui le plus étudié des Tamaricaceae, ce dernier est caractérisé par sa richesse en composés polyphénoliques en citant les flavonoïdes, les acides phénoliques et les coumarines [64, 65,66].

2-6-1- les flavonoïdes

Les flavonoïdes constituent une classe importante du genre *Tamarix* L, d'après la bibliographie on constate la présence de différentes classes de ces métabolites y compris les flavonoïdes sulfatés.

Le tableau sous mentionné recense les différents flavonoïdes isolés à partir de ce genre.

Tableau 1-20: Les différents flavonoïdes isolés à partir du genre *Tamarix* L.

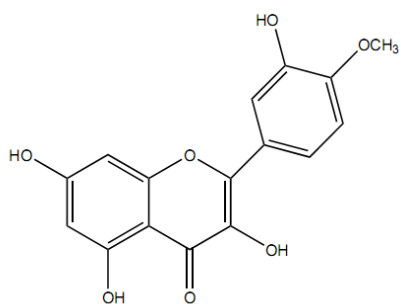
L'espèce	Le composé	Réf
<i>Tamarix elongata</i>	Quercétine <u>3</u> Tamarixetine <u>77</u> Chrysoerirole <u>78</u> Isorhamnetine <u>79</u> Rhamnazine <u>80</u> Tamarixetine 3-O- α -L-arabinose <u>81</u> Tamarixetine 3-O- β - D-glucopyranoside <u>82</u> Tamarixetine 3-O- α - rhamnopyranoside <u>83</u> Tamarixetine 3-O-Sulfate <u>84</u> 7,3',4'-trihydroxy-5-methoxy flavone <u>85</u> 3,5,7-trihydroxy-3',4'-dimethoxy flavone <u>86</u> Isorhamnetine 3-O- β - glucopyranoside <u>87</u> Isorhamnetine 7-O-sulfate <u>88</u>	[67,68]
<i>Tamarix laxa</i>	Quercétine <u>3</u> Tamarixetine <u>77</u> Chrysoerirole <u>78</u> Isorhamnetine <u>79</u> Tamarixetine 3-O-Sulfate <u>84</u> Tamarixetine 3-O- α -rhamnopyranoside <u>83</u> 7,3',4'-trihydroxy-5-methoxy flavone <u>85</u> 3,5,7-trihydroxy-3',4'-dimethoxy flavone <u>86</u> Isorhamnetine 3-O- β - glucopyranoside <u>87</u> Isorhamnetine 7-O-sulfate <u>88</u>	[67,68]
<i>Tamarix africana</i>	Tamarixetine 3-O-Sulfate <u>84</u> Kaempferol 4'-methylether-sulfate <u>89</u>	[69]
<i>Tamarix aphylla</i>	Rhamnetine 3'-glucuronide-3,5,4 trisulfate <u>90</u> 7,4'-dimethyl ether kaempferol-3-sulfate <u>91</u> Quercetine 3-O-isoferulyl- β -glucuronide <u>92</u>	[70,71]

Suite :

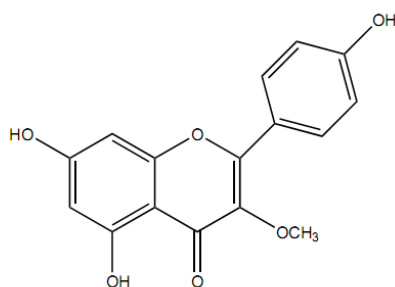
L'espèce	Le composé	Réf
<i>Tamarix dioica</i>	Tamaridone <u>93</u> Tamadone <u>94</u> Apegenine <u>95</u> Nevadensine A <u>96</u> Gardenine A <u>97</u> Gardenine B <u>98</u> Gardenine C <u>99</u> Gardenine E <u>100</u>	[72]
<i>Tamarix ramosissima</i>	7-O-sinapoylkaempferide <u>101</u> Kaempferole(34)	[73]
<i>Tamarix hispida</i>	Tamarixetine 3-O-Sulfate <u>84</u> Tamarixetine <u>77</u> Quercetine <u>3</u> Quercetine 3-O-sulfate <u>102</u> Isorhamnetine <u>79</u> Quercetine 3-O- β - glucopyranoside <u>103</u>	[68]
<i>Tamarix hokenakeri</i>	7-O-sinapoylkaempferide <u>101</u> Kaempferole <u>34</u>	[73]

Suite :

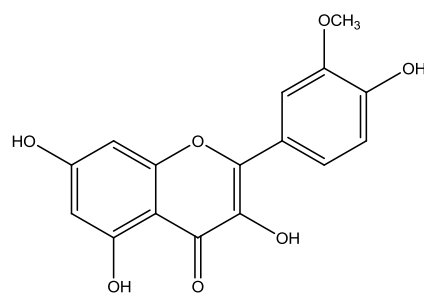
L'espèce	Le composé	Réf
<i>Tamarix aplexicaulis</i>	Tamarixetine 3-O-Sulfate <u>84</u> Quercetine 3-O- β - glucopyranoside <u>103</u> Quercetine 3-O- Sulfate <u>102</u>	[68]
<i>Tamarix nilotica</i>	kaempferole-3-O- β -D-glucuronide 6''-ethyl ester <u>104</u> Quercetine 3-O- β -D-glucuronide 6''-methyl ester <u>105</u> Quercetine 3-O- β -D-glucuronide 6''-ethyl ester <u>106</u> Kaempferole 7,4'-dimethyl ether 3-sulfate <u>91</u>	[74]
<i>Tamarix boabeana</i>	Tamarixetine 3-O-Sulfate <u>84</u> Kaempferole 4'-methylether-sulfate <u>89</u>	[69]
<i>Tamarix gallica</i>	Tamarixetine 3-O-Sulfate <u>84</u> Kaempferole 4'-methylether-sulfate <u>89</u> Kaempferole 7-methylether <u>107</u>	[69, 75]



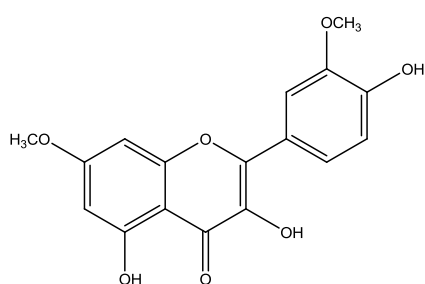
77



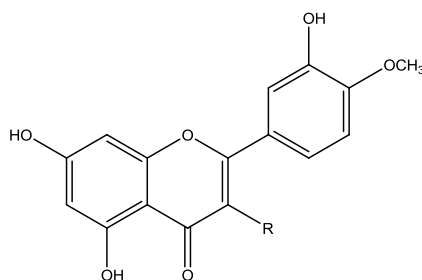
78



79



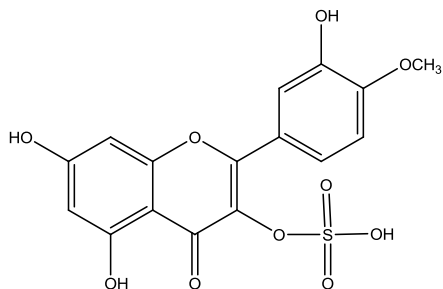
80



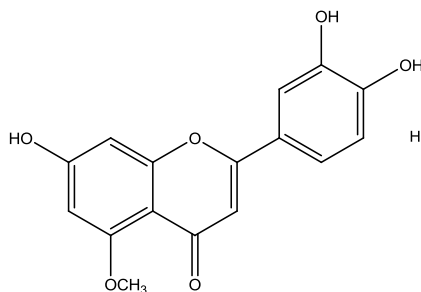
81: R=O- α -L-Ara

82: R=O- β -D-Glu

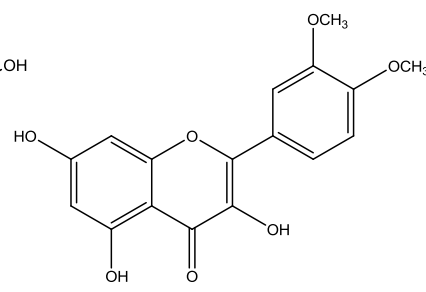
83: R=O- α -Rha



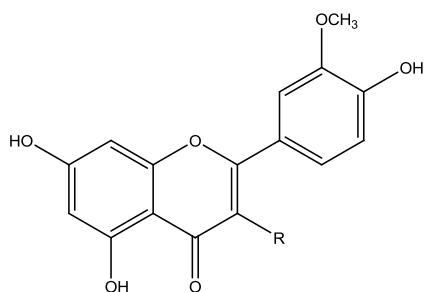
84



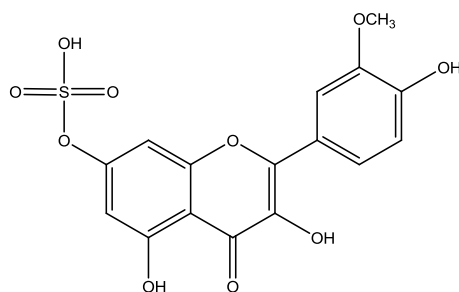
85



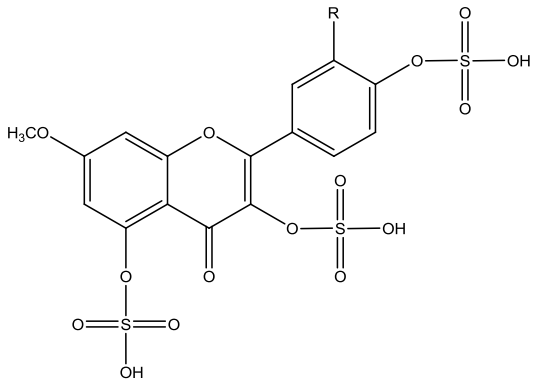
86



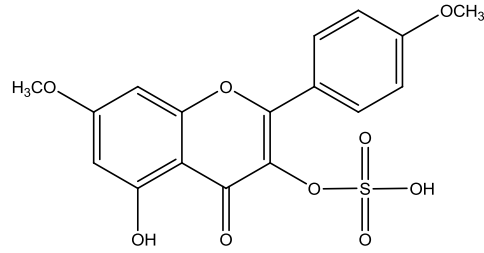
87: R=O- β -Glu



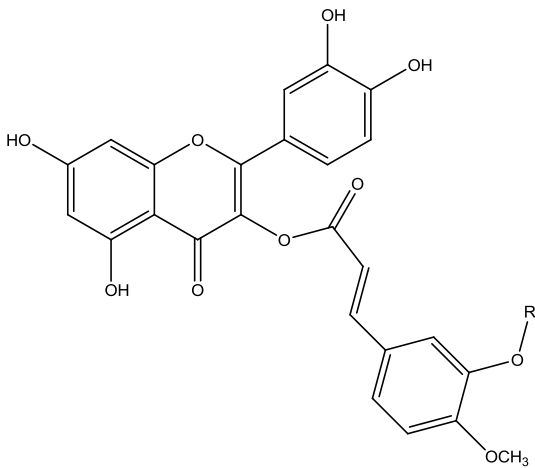
88



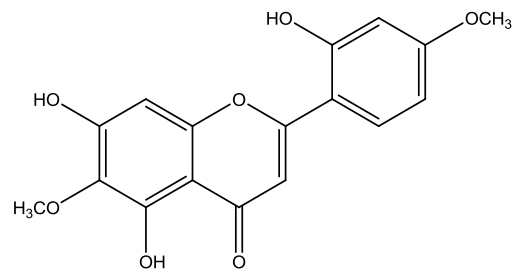
90: R=Gluc



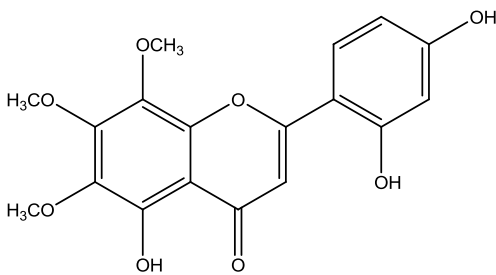
91



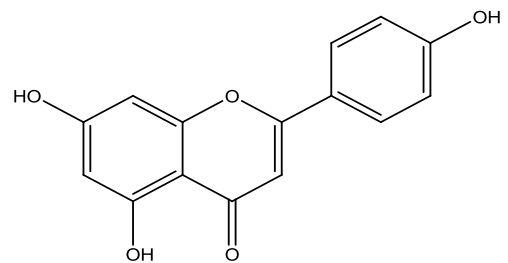
92: R= Gluc



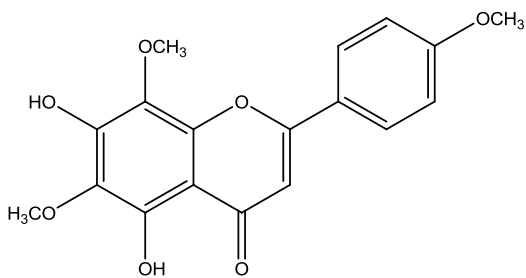
93



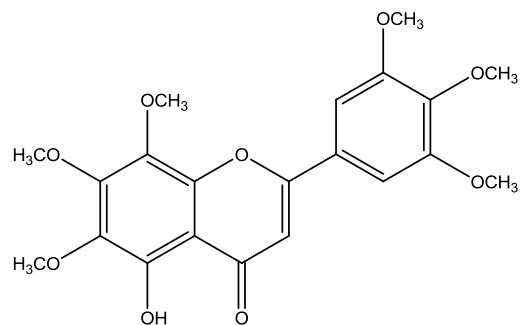
94



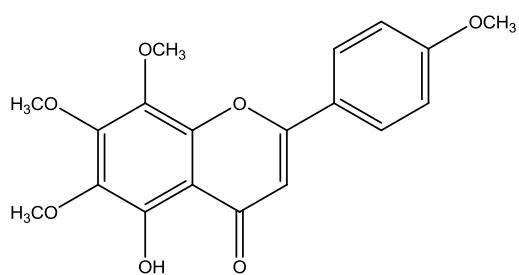
95



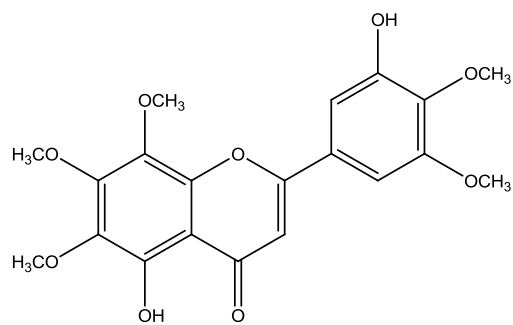
96



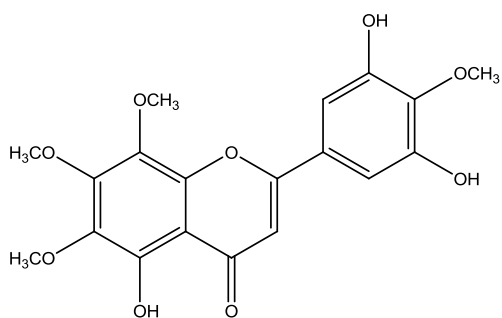
97



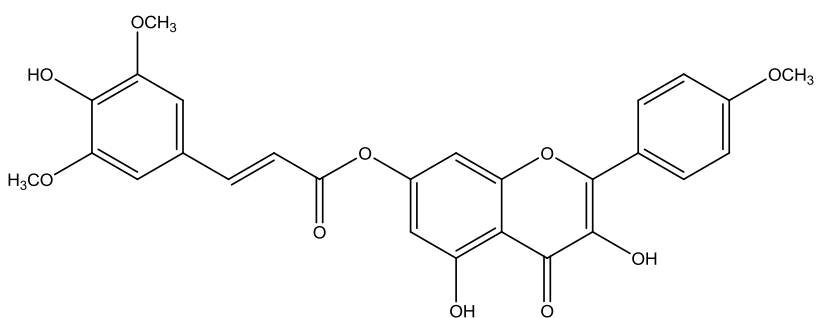
98



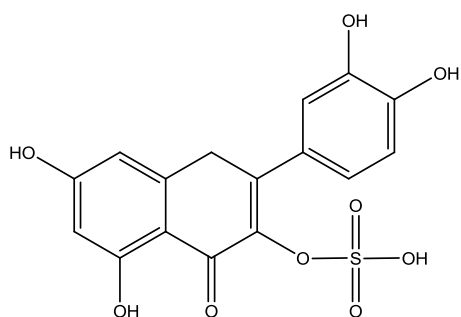
99



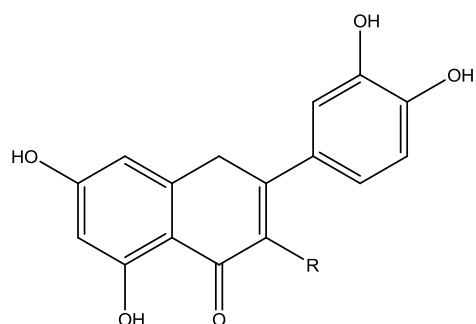
100



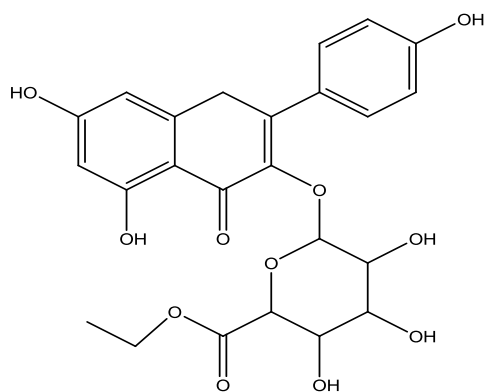
101



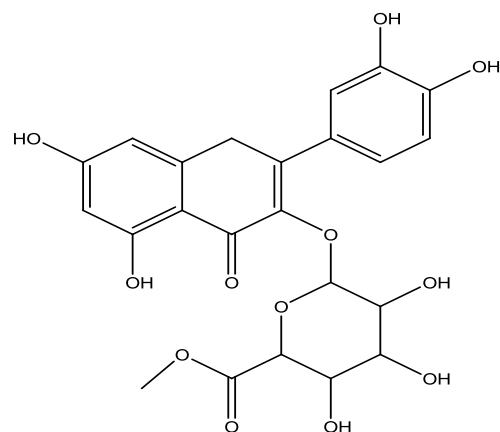
102



103



104



105

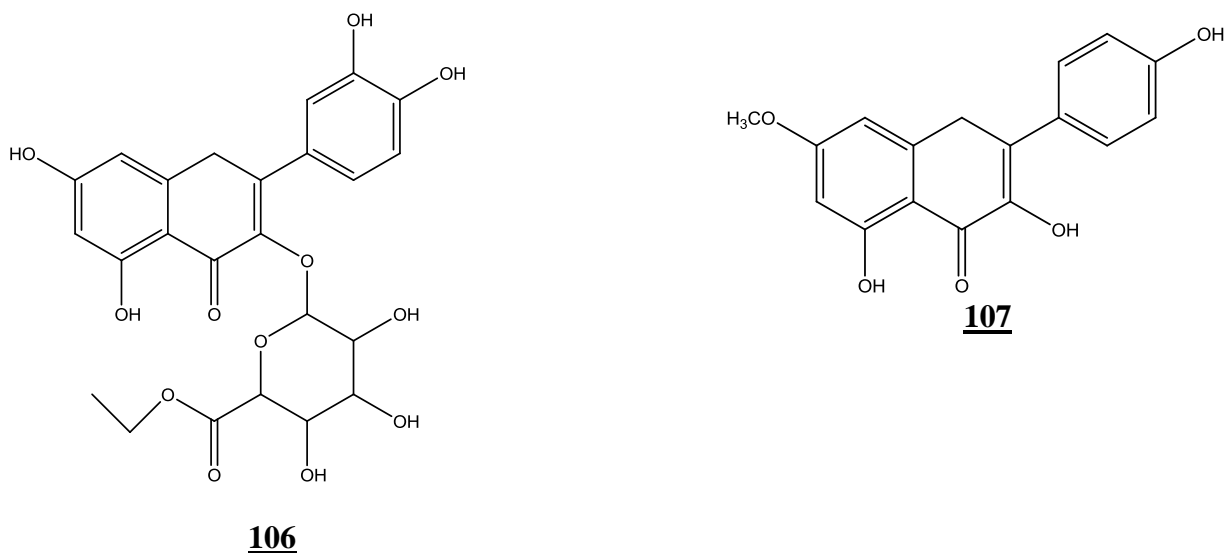


Fig. I-6: Structures des flavonoïdes isolés à partir des *Tamarix L*

2-6-2 Les coumarines

Les travaux de Bikbulatova et Korul kina (2001) [73] menées sur les deux taxons *Tamarix hokenekari* et *Tamarix ramosissima* ont mis en jeu la présence des coumarines simples tels que le : coumarine **108** et l'ombelliferone **109**.

La Troupine **110** fut isolé à partir des feuilles de *Tamarix troupii* [76], révèle une activité analgésique et anti spermatogénique [77]

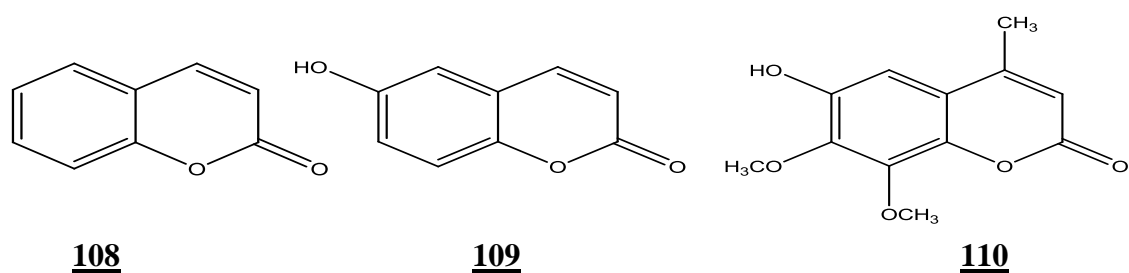


Fig. I-7: Structures des coumarines isolées à partir des *Tamarix L*

2-6-3 Les huiles essentielles

Saidana et ses collaborateurs ont investigué les composants de huile essentielle du parties aériennes de *Tamarix boveana* d'origine tunisienne, cela a leurs permis de dénombrer 62 composants dont 5 sont majoritaires et compris : Hexadecanoïque acide, Docosane, germacrene D, Fenchyl acétate, Benzyle benzoate [62].

Tableau I-21: Les composants majoritaires d'huile essentielle du *Tamarix boveana*.

organe	composant	Pourcentage %
Les parties aériennes	- Benzyle benzoate	4.11
	- Fenchyl acétate	7.34
	- germacrene D	7.68
	- Docosane	13.43
	- acide Hexadecanoïque	18.14

L'huile essentielle des feuilles et des branches de *Tamarix chinensis* est constituée de 63 composants dont un majoritaire c'est l'acide Hexadecanoïque 22 % [78]

2-6-4 Divers

D'autres métabolites secondaires furent aussi isolés à partir du genre *Tamarix* L on peut les citer dans le tableau suivant :

Tableau I-22: Divers métabolites secondaires isolés à partir du genre *Tamarix* L

Le type de composé	Le composé	L'espèce	Réf
Les acides galliques et ses dérivés	acide gallique 70 acide gallique 5-potassium sulfate 108	<i>T. amplexicaulis</i>	[79]
	2, 6-di- <i>O</i> -galloyl-(α/β)- ⁴ C ₁ -glucopyranoside 109 3, 6-di- <i>O</i> -galloyl-(α/β)- ⁴ C ₁ -glucopyranoside 110 dehydrodigallique 111 dehydrotrigallique acide 112	<i>T. aphylla</i>	[65]
	<i>p</i> -methoxy acidegallique 113 2,3-digalloyl-D-glucopyranoside 114	<i>T. nilotica</i>	[74,80]
	1,3-Di- <i>O</i> -galloyl-4,6-(<i>S</i>) hexahydroxydiphenoyl-D-glucopyranoside 115	<i>T. pakistanica</i>	[81]

Le type de composé	Le composé	L'espèce	Réf
Les acides ellagiques	2, 7-di-méthyl éther, 3- <i>O</i> -sulfate ellagique acide <u>117</u> 3,8-di-méthyl éther, 2- <i>O</i> -sulfate ellagique acide <u>118</u>	<i>T. tetragyna</i> , <i>T. amplexicaulis</i>	[79,82,83]
	acide ellagique <u>72</u>	<i>T. africana</i> , <i>T. canariensis</i> , <i>T. hispida</i> , <i>T. pentandra</i> ,	[84]
Les acides cinnamiques et ses dérivés	<i>Trans</i> 2-hydroxy-4-méthoxy cinnamique acide <u>119</u> hexasosyl- <i>p</i> -coumarate <u>120</u>	<i>T. dioica</i>	[72]
	acide férulique <u>71</u> acide isoférulique <u>74</u>	<i>T. tetragyna</i>	[83]
	3-hydroxy-4-méthoxy cinnamaldehyde(isoferulaldehyde) <u>121</u> 4-hydroxy-3-méthoxy cinnamaldehyde(ferulaldehyde) <u>122</u>	<i>T. nilotica</i>	[85]
	<i>Trans</i> coniferyl alcool -4- <i>O</i> -sulphate <u>123</u>	<i>T. gallica</i> <i>T. africana</i> <i>T. bobearna</i>	[69]
Les lignanes	[(±)-2, 6-bis-(1-oxy-2, 3-di-méthoxy phényl)-3, 7-di-oxy bicyclo-[3, 3, 0]-octane] <u>124</u>	<i>T. aphylla</i>	[86]
	Syringaresinol <u>125</u>	<i>T. nilotica</i>	[69]
Les lactones phénoliques	3, 4, 8, 9, 10-penta hydroxy-dibenzo [b,d] pyran-6-one <u>126</u> 3, 7, 8-Trihydroxy-2H,5H pyrano [3,2-c][1]benzopyran-2,5- dione <u>127</u>	<i>T. aphylla</i>	[87]

Suite:

Le type de composé	Le composé	L'espèce	Réf
Les alkyls phénoliques	3-Methoxy-5-tri cosylphenol (Tamarixinol) 128	<i>T.chinensis</i>	[88]
Les composés aliphatiques	7-Hentriacontanol 129 (Z) 7-Hentriacontene 130	<i>T. dioica</i>	[89]
	(+) 12-Hentriacontanol 131	<i>T. troupii</i>	[87]
	(±) 12-Hentriacontanol 131	<i>T.gallica</i>	
Les triterpènes	D-friedoolean-14-en-3 α , 28-diol (isomyricadiol) 132 Myricadiol 133 28-hydroxy-D-friedoolean-14- en-3-one 134	<i>T. aphylla</i>	[90]
	3 α -[3'', 4''-dihydroxy-trans- cinnamoyl]-oxy-D-friedoolean-14- en-28-oic acid (Isotamarixen) 135	<i>T. hispida</i>	[91]
	Tamarixol 136 , Tamarixone 137	<i>T.chinensis</i>	[88]
	3- β -al-D-friedoolean-14-en-28- oate 138 3-[3',4'-dihydroxytrans- cinnamoyl]-oxy-D-friedoolean- 14-en-28-oic acide 139	<i>T. laxa</i> <i>T. elongate</i>	[92]

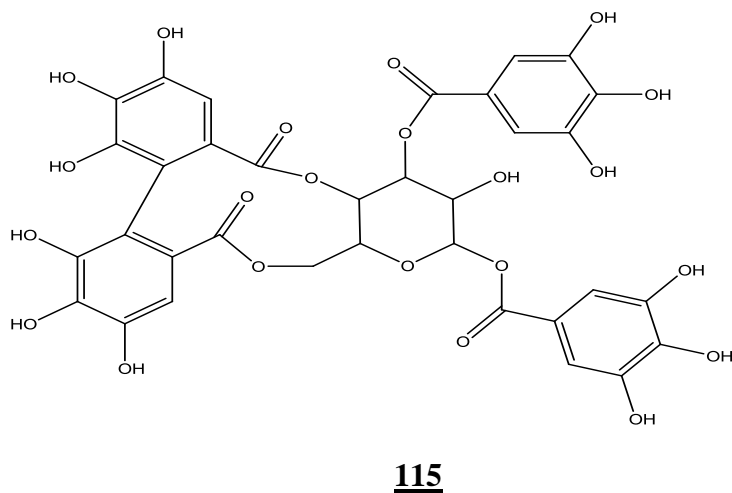
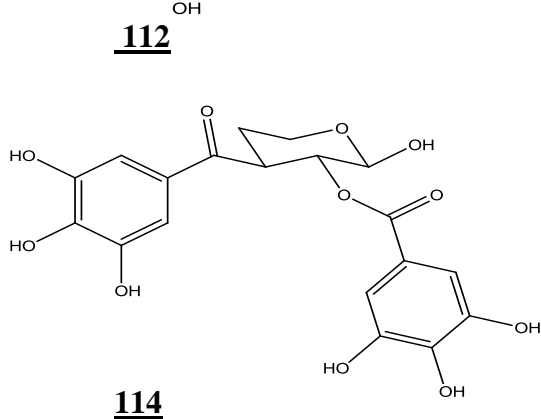
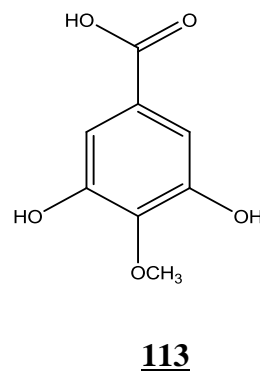
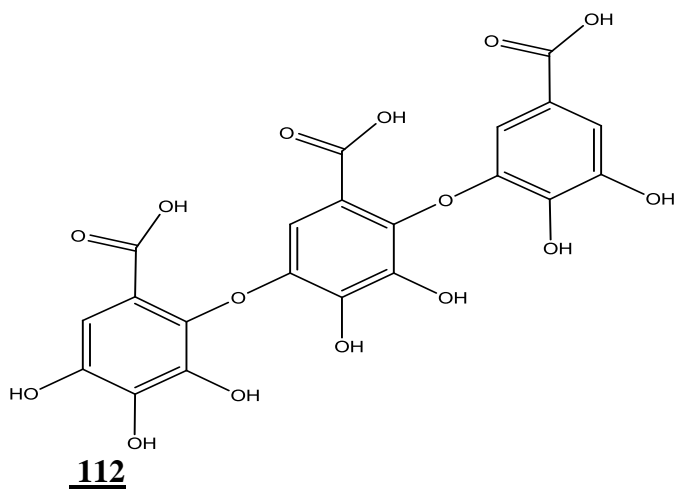
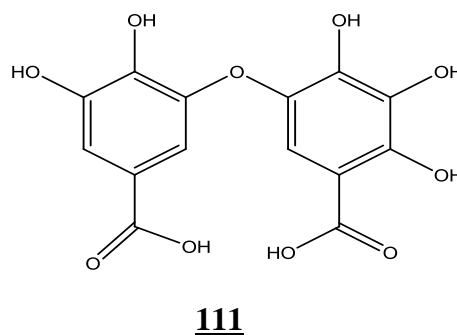
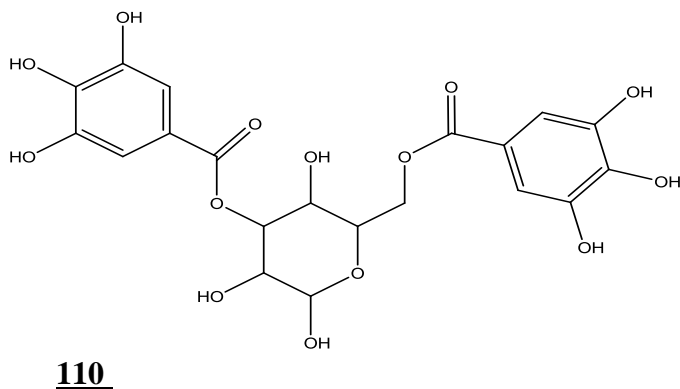
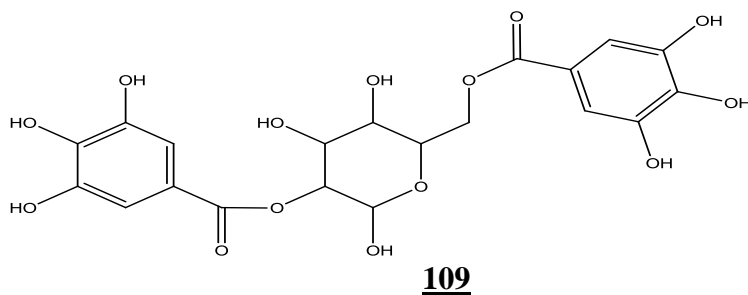
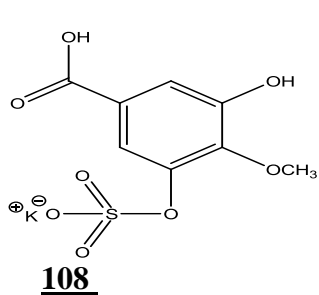


Fig. I-8: Structures des acides galliques et ses dérivés isolés à partir du *Tamarix L*

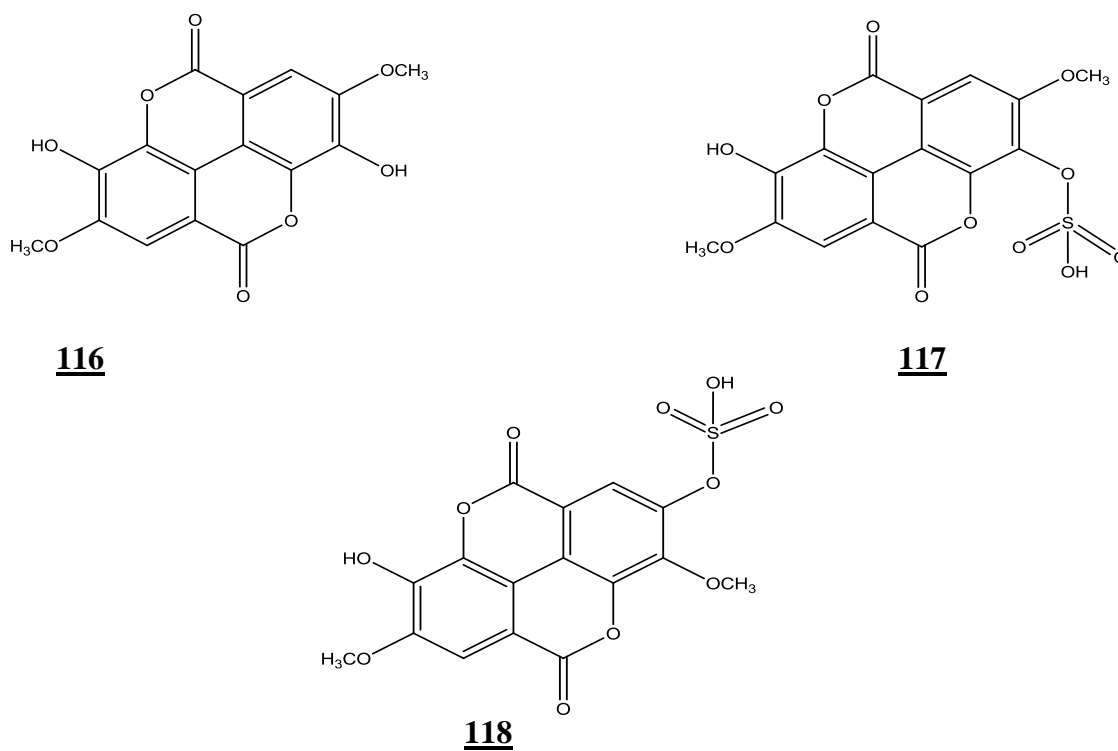


Fig. I-9: Structures des acides ellagiques et ses dérivés isolés à partir du *Tamarix L*

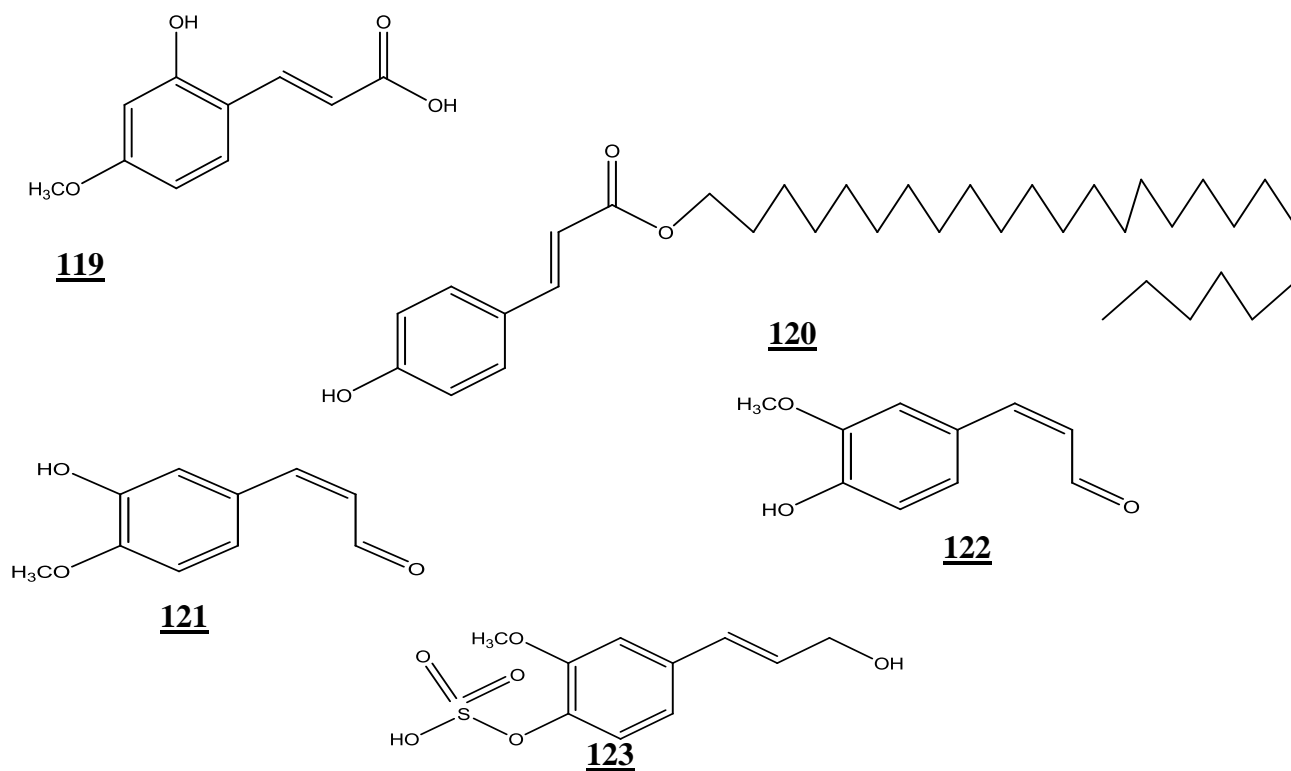
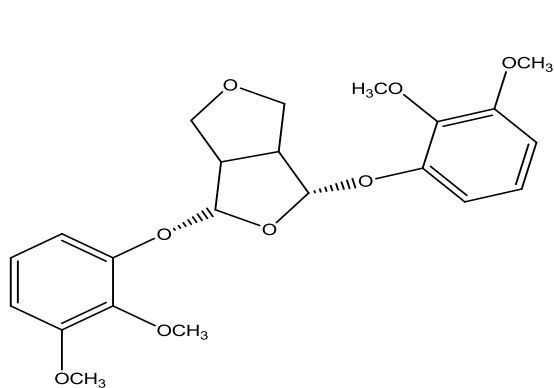
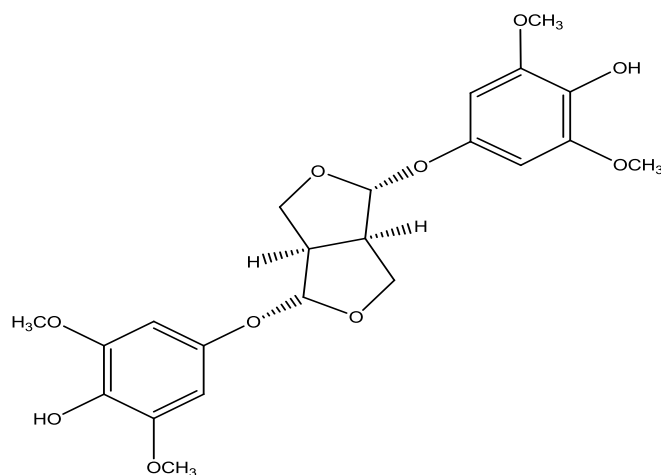


Fig. I-10: Structures des acides cinnamiques et ses dérivés isolés à partir du *Tamarix L*

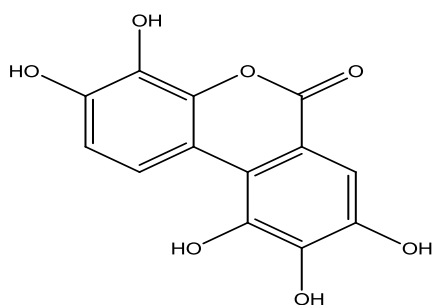


124

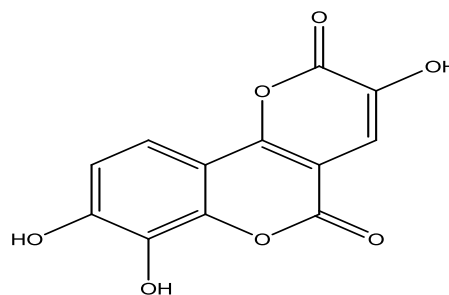


125

Fig. I-11: Structures des lignanes isolés à partir du *Tamarix* L.

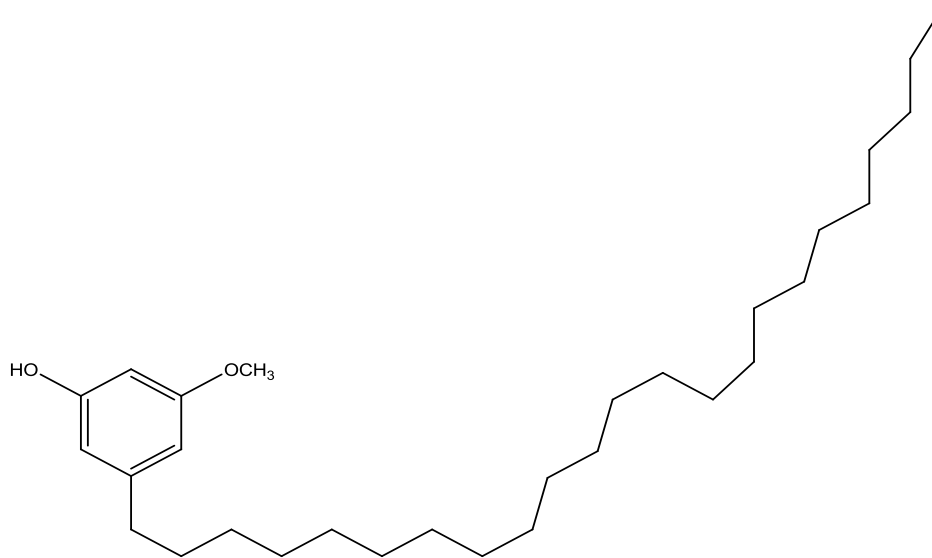


126



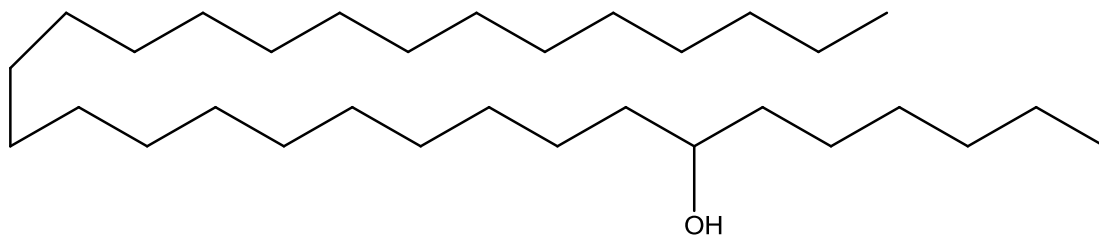
127

Fig. I-12: Structures de lactones phénoliques isolées à partir du *Tamarix* L.

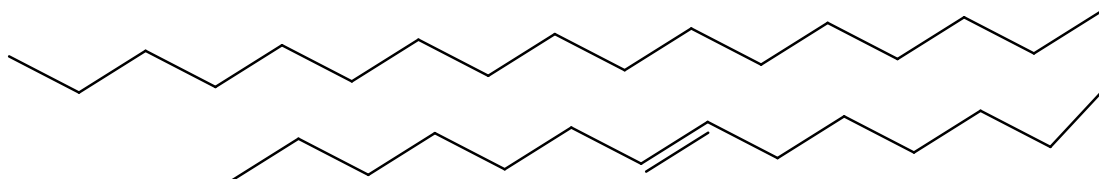


128

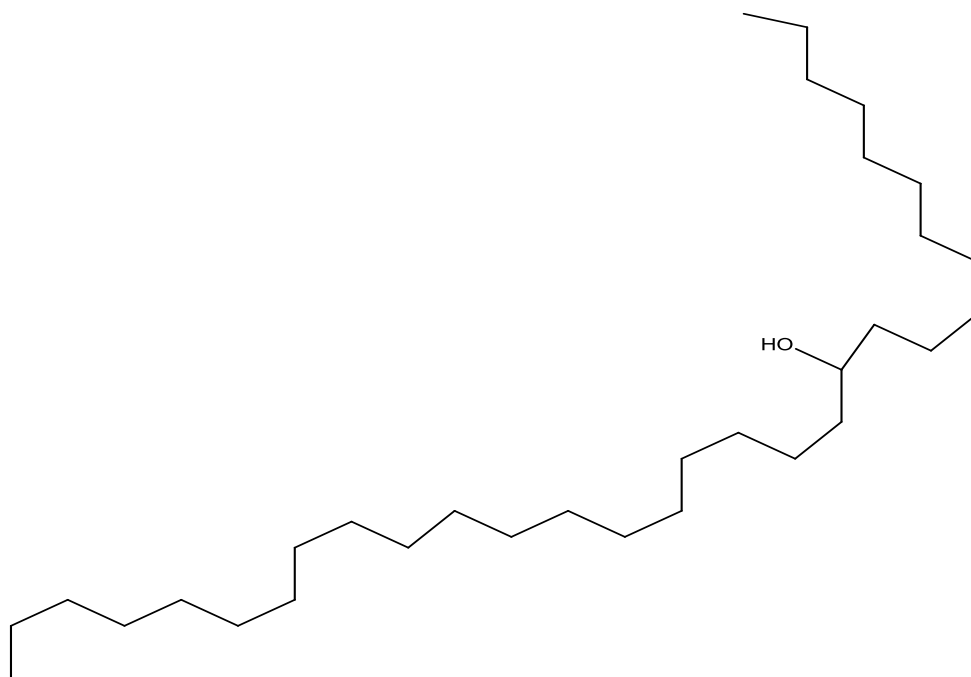
Fig. I-13: Structures des alkyls phénoliques isolés à partir du *Tamarix* L.



129

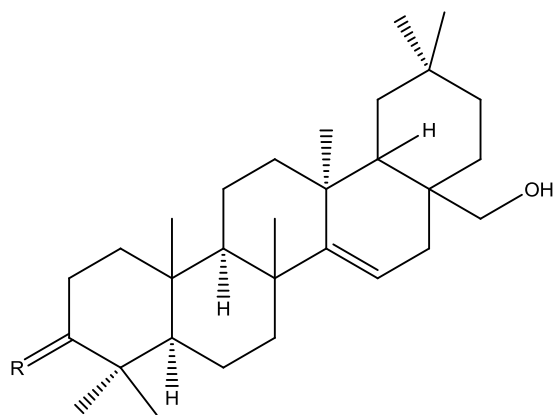


130



131

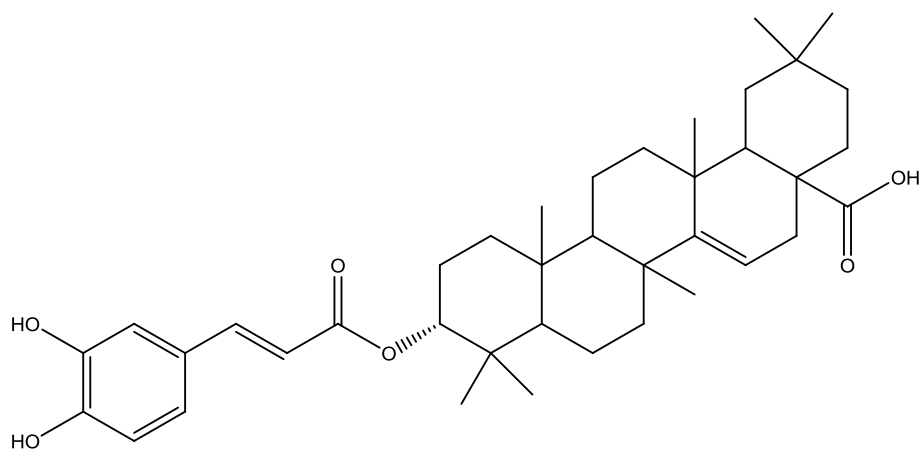
Fig. I-14: Structures des composés aliphatiques isolés à partir du *Tamarix* L.



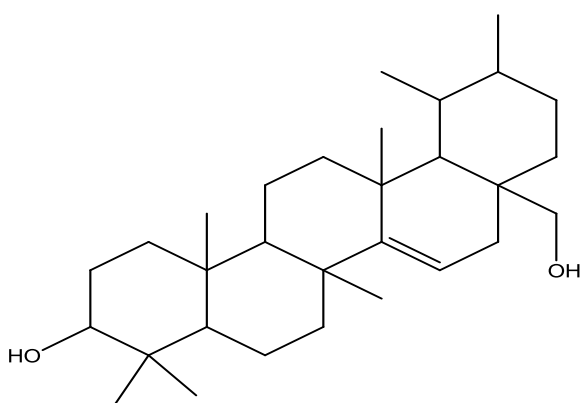
132: R=β-H, α-OH

133: R= α-H, β-OH

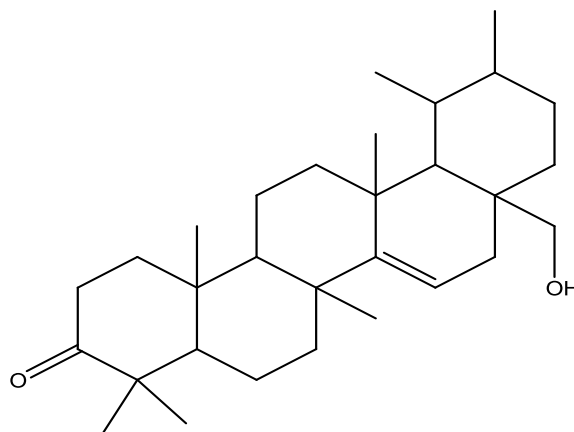
134: R= O



135



136



137

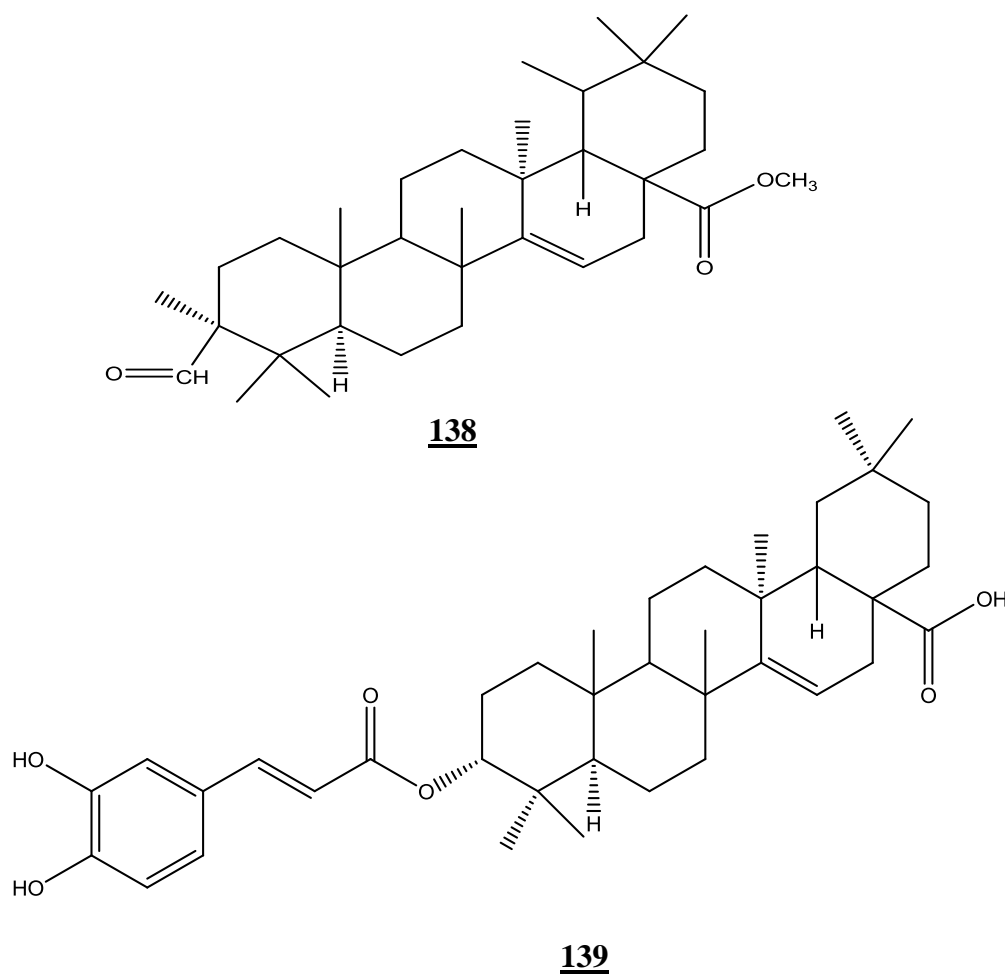


Fig. I-15: Structures des tritèrènes isolés à partir du *Tamarix* L.

2-7 Etude du genre *Tamarix* L

Le genre *Tamarix* L est représenté par des espèces phreatophytes facultatives et généralement halophytes, sont originaires d'Europe, de la méditerranée, de l'Afrique du nord, du Sahara et de l'Asie [93].



Fig. I-16: Aire d'origine de la répartition du genre *Tamarix* L.

- En Algérie le genre *Tamarix* L est représenté par 10 espèces [4] sont mentionnés dans le tableau suivant :

Tableau I-23: Les différentes espèces du genre *Tamarix* L en Algérie.

Les différentes espèces du genre <i>Tamarix</i> L en Algérie	
<i>Tamarix aphylla</i> (L.) Karst.	<i>Tamarix brachystylis</i> J. Gay.
<i>Tamarix pauciovulata</i> J. Gay.	<i>Tamarix anglica</i> Webb.
<i>Tamarix balansae</i> J. Gay.	<i>Tamarix speciosa</i> Ball. appI. Maire
<i>Tamarix gallica</i> L.	<i>Tamarix africana</i> Poiret
<i>Tamarix parviflora</i> Ehrenh.	<i>Tamarix boveana</i> Bunge

2-7-1 Caractères généraux du genre *Tamarix* L

Les *Tamarix* sont en générales des arbrisseaux ou arbres, très rameux à rameux dressés, grêlés, effilés, ceux de l'année sont feuillés.

- Les feuilles sont petites, en forme d'écailles, sont alternes, plus en moins embarrassantes à la base et imbriqués ou linéaires.
- Les fleurs sont aussi petites moins de 2mm de diamètre, ont de couleur rose, rosées ou blanche, nombreuses en long épis plus ou moins cylindriques.

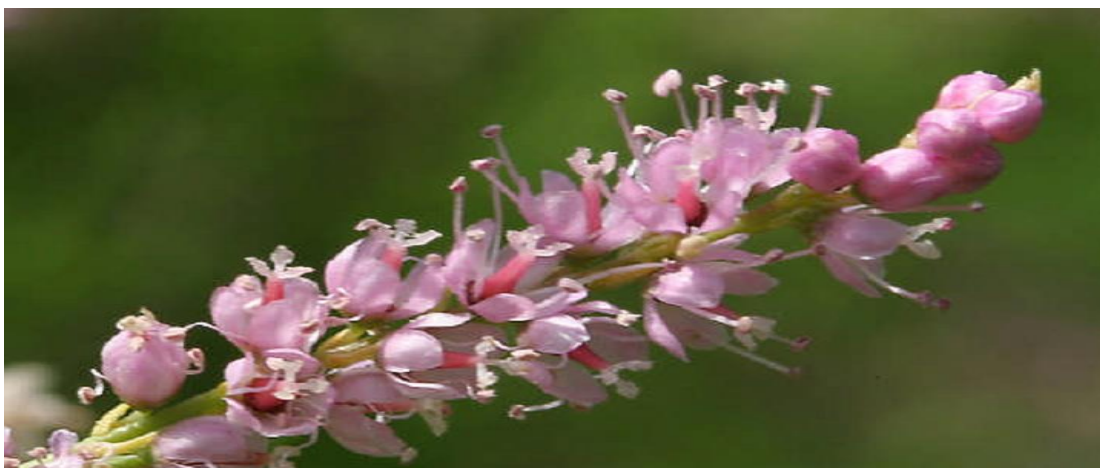


Fig. I-17: La forme des fleurs chez les *Tamarix* L.

- Les fruits sont en forme de capsules trigones contient des petites graines.
- Les graines sont petites avec une touffe des cheveux sur l'extrémité pour faciliter leurs dispersion par le vent, ou de flotter l'eau [94], d'une autre part sont cylindriques et très petites [95].

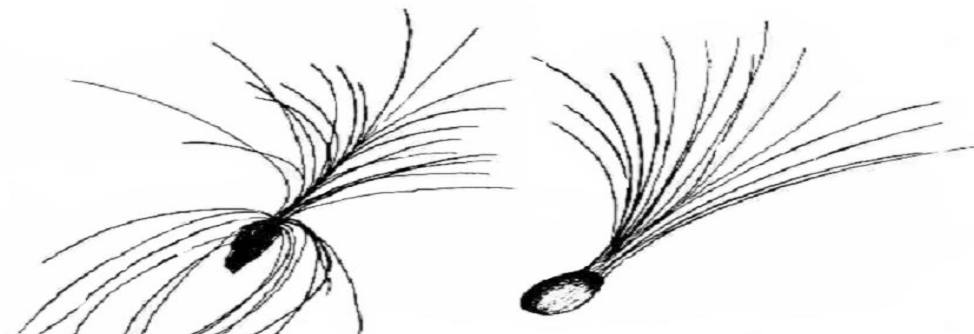


Fig. I-18: La forme des grains de certaines espèces du genre *Tamarix* L.

2-7-2 L'espèce *Tamarix gallica* L

L'espèce *Tamarix gallica* L ayant de remarquables propriétés thérapeutiques c'est pour cela plusieurs tradipraticiens l'utilise comme un agent : astringent, expectorant, et laxatif [96].

En Algérie cette plante souvent connu sous le nom Tarfa et Tarfaïa [4], est largement employée afin de se soigner contre le rhumatisme, et la diarrhée [97].

1-7-3 Nom vernaculaire

En Algérie : Tarfa, Tarfaïa [4]

En Inde : Jhau [97]

En anglais : Tamarisk [97]

2 7-4 Classification

Tableau I-24: La classification de *Tamarix gallica* L.

Règne :	Plantae
Sous règne :	Tracheobionta
Division :	Magnoliophyta
Classe :	Magnoliopsida
Sous-classe :	Dilleniidae
Ordre :	Violales
Famille :	Tamaricaceae
Genre :	<i>Tamarix</i>
Espèce :	<i>Tamarix gallica</i> L

3-La famille Apiaceae

3-1 Généralités

La famille des Apiaceae est une famille de plantes appartenant à la classe des Magnoliopsida (Dicotylédones), cette famille renferme 3000-3700 espèces regroupées en 300-450 genres [98, 99, 100], s'étendent sur différentes parties du globe mais surtout dans les régions tempérées, et relativement rare en zone tropicale [101].

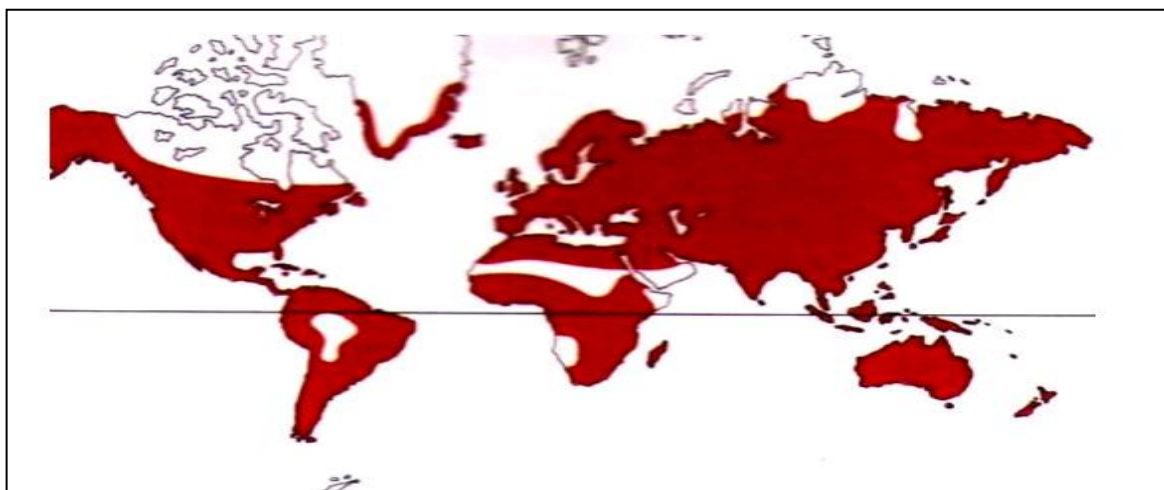


Fig. I-19: Répartition géographique des Apiaceae dans le monde [102]

Dans la flore Algérienne on peut inventorier 55 genres incluent de nombreuses espèces [4] (Tableau I-24).

Tableau I-25: Les composants de la famille Apiaceae en Algérie.

Le genre	Nombre d'espèces	Le genre	Nombre d'espèces
<i>Ammi</i>	2	<i>Heracleum</i>	1
<i>Ammiopsis</i>	1	<i>Hippomarathrum</i>	1
<i>Ammodaucus</i>	1	<i>Hohenackeria</i>	2
<i>Ammoides</i>	2	<i>Hydrocotyle</i>	1
<i>Anethum</i>	1	<i>Kundmannia</i>	1
<i>Anthriscus</i>	2	<i>Magydaris</i>	2
<i>Apium</i>	1	<i>Malabaila</i>	1
<i>Balansaea</i>	1	<i>Margotia</i>	1
<i>Bifora</i>	1	<i>Oenanthe</i>	6
<i>Brachyapium</i>	2	<i>Orlaya</i>	3
<i>Bunium</i>	7	<i>Peucedanum</i>	3
<i>Bupleurum</i>	14	<i>Petroselinum</i>	1
<i>Capnophyllum</i>	1	<i>Physocaulos</i>	1
<i>Carum</i>	2	<i>Pimpinella</i>	2
<i>Caucalis</i>	4	<i>Pituranthos</i>	4
<i>Chaerophyllum</i>	1	<i>Reutera</i>	1
<i>Conium</i>	1	<i>Ridolfia</i>	1
<i>Conopodium</i>	1	<i>Sanicula</i>	1
<i>Coriandrum</i>	1	<i>Scandix</i>	3
<i>Crithmum</i>	1	<i>Seseli</i>	4
<i>Cuminum</i>	1	<i>Smyrnum</i>	2
<i>Daucus</i>	11	<i>Sison</i>	1
<i>Echinophora</i>	1	<i>Thapsia</i>	3
<i>Elaeoselinum</i>	2	<i>Tinguarra</i>	1
<i>Eryngium</i>	7	<i>Tordylium</i>	1
<i>Ferula</i>	5	<i>Torilis</i>	2
<i>Foeniculum</i>	1	<i>Turgenia</i>	1
<i>Helosciadium</i>	3		

-Les Apiaceae sont souvent des plantes alimentaires (Daucus carota), des condiments (Cuminum cyminum), des plantes médicinales (Ammi visnaga et Foeniculum vulgare) ainsi que des plantes toxiques on cite par exemple l'espèce Conium maculatum [103] qui sécrète la coniine (la toxine responsable de la mort de Socrate) .

3-2 Caractères généraux de la famille Apiaceae

Les Apiaceae sont des plantes herbacées, annuelles, bisannuelles ou vivaces, parfois arbustives.

- Les feuilles : sont alternes, composées, rarement simples. Souvent, les pétioles sont élargis à leur base, engainant la tige. La tige est souvent creuse.
- Les fleurs : sont réunies en ombelles simples ou composées, munies de bractées appelées involuclles à la base. Elles comptent 5 pétales et 5 étamines et un ovaire à deux loges.
- Les fruits : sont formés de 2 méricarpes accolés à un axe central (chaque méricarpe présente deux faces : commissurale (plane) et dorsale (convexe). La face dorsale porte au moins 5 côtes séparées par 4 vallécules contenant des canaux sécréteurs courts (bandelettes) [104].

3-3 Le genre *Bunium* L.

Le genre *Bunium* L est représenté en Algérie par 7 espèces sont respectivement [4]:

- *Bunium incrassatum* (Boiss.) Batt. et Trab.
- *Bunium fontanesii* (Pers.) Maire.
- *Bunium chaberti* Batt.
- *Bunium elatum* Batt.
- *Bunium crassifolium* Batt.
- *Bunium macuca* Boiss.
- *Bunium alpinum* Waldst et Kit.

Les espèces de ce genre sont des plantes aromatiques ayant des propriétés médicinales, leurs grains ainsi que leur huile essentielle sont souvent utilisés dans l'alimentation et la médecine [105].

Les racines de *Bunium paucifolium* DC var (pousse dans l'est d'Anatolie) ainsi que celles de *Bunium incrassatum* (Boiss.) Batt. et Trab (pousse en Algérie) sont généralement utilisées comme des Patates [106,107].

Par ailleurs certaines espèces est connus pour leurs propriétés thérapeutiques comme il est sous indiqué :

Tableau I-26: Usages médicinales de certaines espèces du genre *Bunium* L.

Espèce	Usage médicinale
<i>Bunium persicum</i> (Boiss). B. Fedtsch.	- Carminative, Antispasmodique, [108]. Antiépileptique, Stimulant - Diarrhée, Dyspepsie [109] - Anti-convulsion, Anthelminthique, [110] Antiasthmatique, Anti-dyspnée
<i>Bunium paucifolium</i> DC. Var.	Inflammations urinaires [111]
<i>Bunium incrassatum</i> (Boiss.) Batt. et Trab	Astringent, Diarrhée, [106] Inflammations hémorroïdales, Bronchite

3-4 Etude phytochimique du genre *Bunium* L

Les investigations phytochimiques préalablement entreprises sur différentes espèces du genre *Bunium* L ont révélé la présence, des coumarines [112], sesquiterpènes [113] et les huiles essentielles (monoterpènes) [114].

Tableau I-27: Investigations phytochimiques menées sur le genre *Bunium* L.

Type de composés	Espèce	Réf
<i>Les coumarines</i>		
Scopoletine ¹⁴⁰ , Scoparone ¹⁴¹	<i>Bunium incrassatum</i>	[106]
5-Methoxy-6-geranyloxymellein ¹⁴² Cis-2-Acetoxy-5-methoxy-6geranyloxymelleine ¹⁴³	<i>Bunium paucifolium</i>	[112]
<i>Les sesquiterpènes</i>		
Desacetylmethylhallerine ¹⁴⁴ , Methylhallerine ¹⁴⁵	<i>Bunium paucifolium</i>	[113]
<i>Les huiles essentielles</i>		
Caryophyllene ¹⁴⁶ , γ -terpinene ¹⁴⁷ , p-cymene ¹⁴⁸ β -pinene ¹⁴⁹ , cuminylacetate ¹⁵⁰ , cuminaldehyde ¹⁵¹ , pinocarvyl acetate ¹⁵² , α -elemene ¹⁵³ , β -elemene ¹⁵⁴ , γ -elemene ¹⁵⁵ , β - selinene ¹⁵⁶ , Elemol ¹⁵⁷	<i>Bunium persicum</i>	[109]
	<i>Bunium cylindricum</i>	[114]

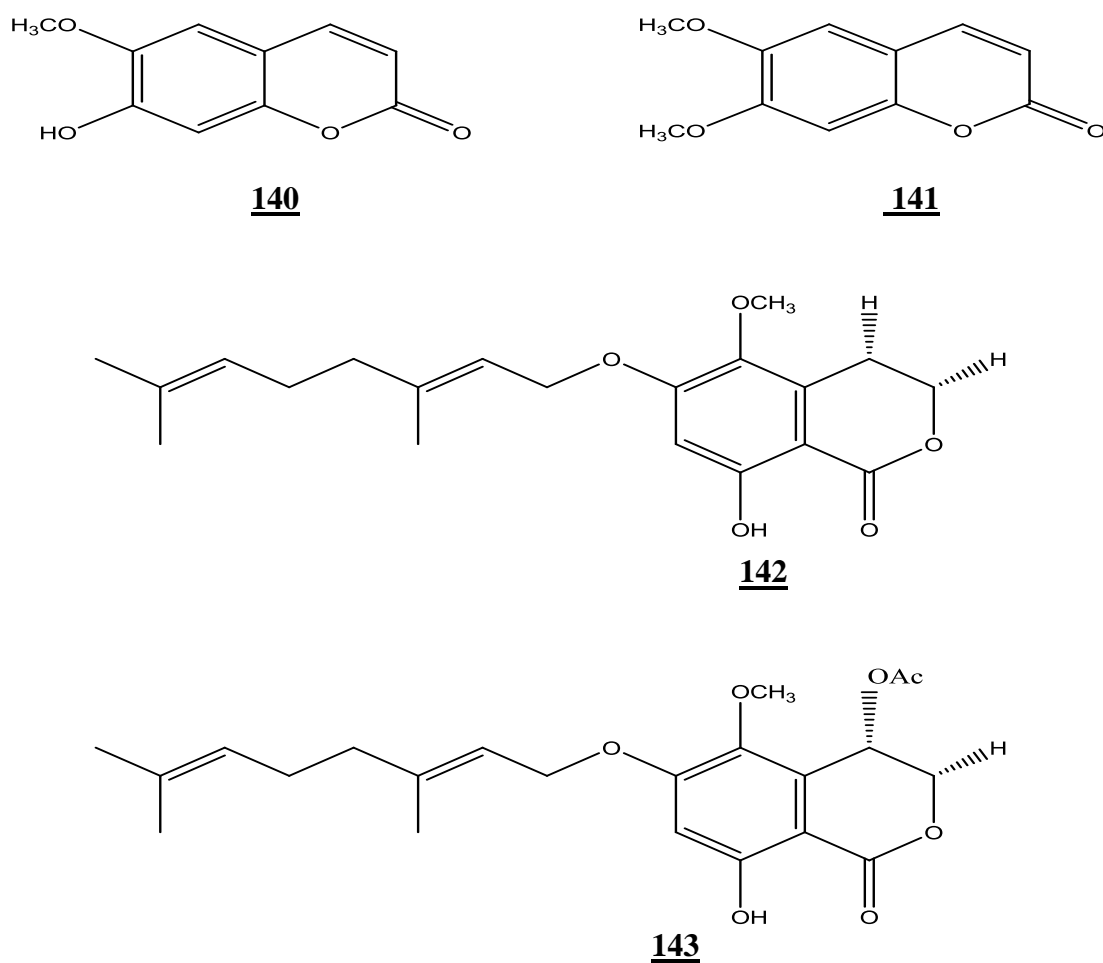


Fig. I-20: Structures de coumarines isolées à partir *Bunium* L.

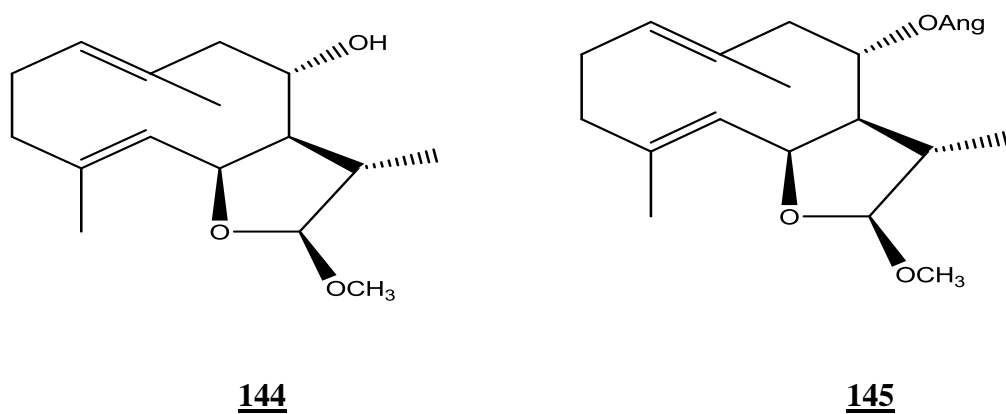
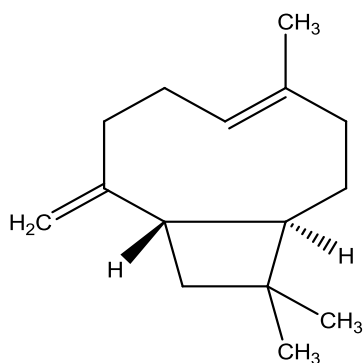
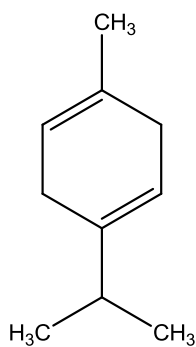


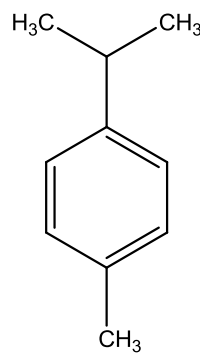
Fig. I-21: Structures des sesquiterpènes isolés à partir *Bunium* L.



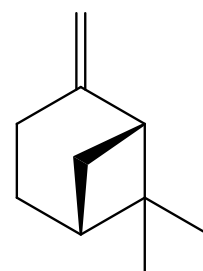
146



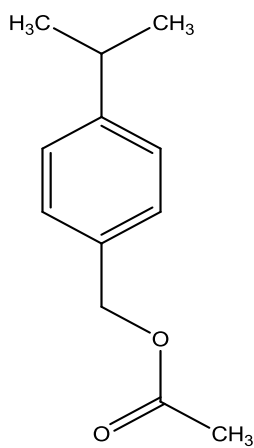
147



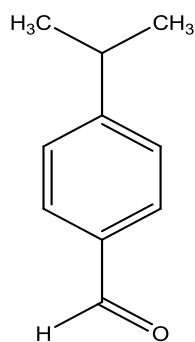
148



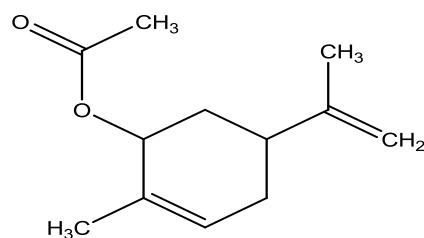
149



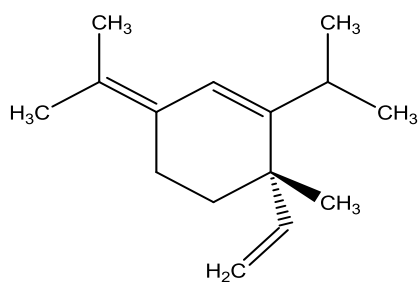
150



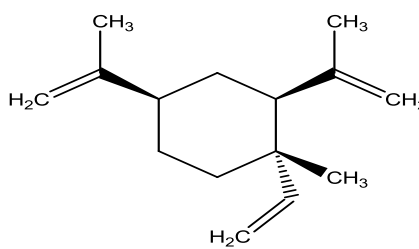
151



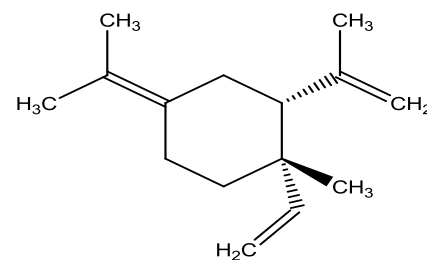
152



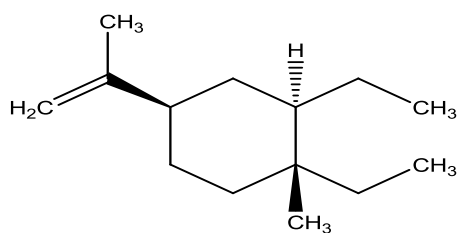
153



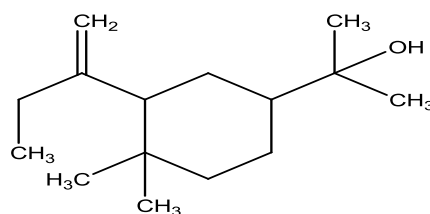
154



155



156



157

Fig. I-20: Structures des composants d'huiles essentielles de *Bunium* L.

3-5 L'espèce *Bunium alpinum* Waldst et Kit.

Plante vivace de 20-30 cm, glabre et verte, à racine subglobuleuse, du volume d'une noisette ; tige décombante, grêle et sinueuse à la base, striée, peu feuillée ; feuilles radicales 1-4, bi-tripennatiséquées, à lanières linéaires-lancéolées, épaisses, les caulinaires sessile sur une gaine courte et étroite ; ombelles à 5-10 rayons Presque égaux ; involucre à 5 folioles lancéolées ; style réfléchi, plus long que le stylopode ; fruit ovoïde, à méricarpes contigus, à côtes filiforme

3-5-1 Dénomination et synonyme

Bunium alpinum Sensu auct. plur.

Bunium corydalinum DC.

Bunium petraeum Loisel.

3-5-2 Nom vernaculaire

Noix de terre des Alpes (Français).

Bunium des Alpes (Français).

AlpenKnollenkümmel (Allemand)

3-5-3 Classification

Tableau I-28: La classification de *Bunium alpinum* Waldst et Kit.

Règne :	Plantae
Sous règne :	Tracheobionta
Division :	Magnoliophyta
Classe :	Magnoliopsida
Sous-classe :	Dilleniidae
Ordre :	Apiales
Famille :	Apiaceae
Genre :	<i>Bunium</i>
Espèce :	<i>Bunium alpinum</i> Waldst et Kit

4- Références:

- [1] Kubitzki K., (1993). Plumbaginaceae In K. Kubitzki, J.G. Rohwer and V. Bittrich, eds., The Families and Genera of Vascular Plants, vol II. Springer-Verlag, Berlin, 523-530
- [2] Dolores Liedo M., Manuel B. Crespo., Michael F. Fay., Marek W. Chase., (2005). Molecular Phylogenetics of Limonium and Related Genera (Plumbaginaceae): Biogeographical and Systematic Implications. American Journal of Botany, 92(7), 1189-1198.
- [3] http://www.plantes-botanique.org/famille_plumbaginaceae: consulté le 15 avril 2013.
- [4] Quezel P., Santa S., (1963). Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales. CNRS, Paris.
- [5] Tutin T. G., Heywood V. H., Burges N. A., Moore D. M., Valentine D.H., Walter S.M., Webb D.A., (1972). Flora Europaea, 3, 29.
- [6] Zaabat N., (2011). Détermination structurale et identification et évaluation biologique de substances naturelles de deux espèces de la famille des Lamiacées : Marrbium deserti de Noé et Phlomis bovei de Noé. Thèses de doctorat.
- [7] Cheriti A., (2000). Rapport CRSTRA, Plantes médicinales de la région de Bechar sud ouest Algérie (Ethnopharmacological studies) Bechar Alegria p3-11.
- [8] Hammami S., Ngair A., Saidana D., Cheriaa J., Mguri Z., (2011). Chemical analysis and antimicrobial effects of essential oil from *Limoniastrum guyonianum* growing in Tunisia. Journal of Medicinal Plants Research, 5(12): 2540-2545.
- [9] Kumar R., Kumar S., Patra A., Jayalshmi S., (2009). Hepatoprotective activity of aerial parts of *Plumbago Zeylanica* Linn against Carbon TetraChloride-Induced Hepatotoxicity in Rats. International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences 1: suppl 1, 171-175.
- [10] Jingsu., (1979). New Medical College, « Zhongyao Dictionary (Encyclopedia of Chinese Materia Medica), Scientific and Technological Press, Shanghai » p711-712.

- [11] Dhale D. A., Markandeya S.K., (2011). Antimicrobial and phytochemical screening of *Plumbago Zeylanica* Linn (Plumbaginaceae) Leaf. *Journal of Experimental Sciences*, 2(3): 04-06.
- [12] Pendurkar., Sudha R., Mengi., Sushma A., (2009). Antihyperlipidemic effect of aqueous extract of *plumbago zeylanica* roots in diet induced hyperlipidemic rat. *Pharmaceutical Biology*, 47(10): 1004-1010.
- [13] Sheeja E., Siddheswar B., Joshi., Dharma C., (2009). Antifertility activity of leaves of *Plumbago Zeylanica* Linn in femal albino rat. *The European Journal of contraception and reproduction health care*, 14(13):273-277.
- [14] Dutta S., Vankatesh D., Souza R., Shenoy B .D., Udupi R .H., Udupa N., (2002). Niosomal Delivery of Plumbagin ester for better antifertility activity. *Indian Drugs*, 39(3) :163-165.
- [15] Moammir H .A., Nancy E., Dreckshmidt., Ajit K., (2008). Plumbagin a medicinal plant derived naphthaquinone, is a novel inhibitor of the growth and invasion of hormone refractory prostate cancer. *Cancer Res*, 68(21):9024-32.
- [16] Li H.L., (1978). *Plumbaginaceae, Flora of Taiwan*, Epoch Publishing Co. Ltd., Taipei.
- [17] Jiangu., (1977). *New Medicine College, Chinese Meteria Medica Dictionary*, Shanghai Science and Technology Press, Shanghai,.
- [18] Gupta M. P., (1995). *270 Plantas Medicinales Iberoamericanas. CYTED-SECAB*, Bogota Colombia, p 441-442.
- [19] De Paiva S. R., Da Silva Marques S., Figueiredo M. R., Coelho Kaplan M. A., (2003). *Plumbaginales A pharmacological Approach. Florestae Ambiente*, 10(1) :98-105.
- [20] Chaung S.S., Lin C.C., Lin J., Yu K.H., Hsu Y.F., Yen M.H., (2003). *phytotherapy Research*, 17: 784–791.
- [21] Kuo Y. C., Lin L. C., Tsai W. J., Chou C. J., Kung S. H., Ho Y. H., (2002). *Samarangenin. Antimi-crobal Agents and Chemotherapy*, 46: 2854–2864.

- [22]Kandil F. E., Ahmed K. M., Hussieny H. A., Souliman A. M.,(2000), A new flavonoid from *Limonium axillare*.Archiv der Pharmazie: Pharmaceutical and Medicinal Chemistry, 333: 275-277
- [23]Boutrifa I., Al Hajari S., Abdelly C., Sfar S., (2010).Antioxidative and Free Radical of *Limonium Axillare* from Qatari Coasts.WbmedCentral Pharmaceutical Sciences 1(9):WMC00570.
- [24]Aniya Y., Miyagi C ., Nakandakary A., Kamiya S., Imaizumi N., IchibaT., (2002).Free radical scavenging action of the medicinal herb *Limonium wrightii* from the Okinawa islands. Phytomedecine, 9: 239-244.
- [25]Murray A. P.,Rodriguez S., A Frontera M., A Tomas M., Mulet M. C., (2004). Antioxidant Metabolites from *Limonium brasiliense* (Boiss.) Kuntze.Z Naturforsch, 59c: 477-480,
- [26]Belboukhari N., Cheriti A., (2005). Antimicrobial Activity of Aerial Part Crude Extracts from *Limonium strumarium*. Asian Journal of Plant Sciences, 4(5): 496-498.
- [27]Jung Im Lee.,Chang-Suk Kong., Myoung Eun Jung., Joo Wan Hong., Sun Young Lim., Youngwan Seo.,(2011). Antioxidant Activity of the Hlaphyte *Limonium tetragonum* and its Major Active Components. Biotechnology and Bioprocess Engineering, 16: 992-999.
- [28]Guan Ye ., Chenggang Huang., (2006) ,Flavonoids of *Limonium aureum*.Chemistry of Natural Compounds, 42(2).
- [29]Korul Kina L .M., Shul'ts E .E., Zhusupova G .E., Abilov Zh .A., Erzhanov K .B., Chaudri M .I.,(2004). Biologically Actives Compounds From *Limonium Gmelinii* And *L.Popovii*.Chemistry of Natural Compounds ,40(5).
- [30]Zhusupova G. E., Abil'kaeva S. A., (2006). Flavanes FROM *Limonium gmelinii*.Chemistry of Natural Compounds, 42(6).
- [31]Lian-ru Zhang., Guo-lin Zou.,(2004). Flavonolof *Limonium bicolor*.Chemistry of Natural Compounds, 40(6).

- [32]Kozhamkulova Z .A., Radwan M .M., Zhusupova G .E., Abilov Z.Zh., Rahadilova S.N., Ross S.A.,(2010).Gmelinoside I, a new flavonol glycoside from *Limonium gmelinii*.Nat Prod Commun,5(7): 1061-1062.
- [33]AhmedK.M.,KandilF. E., MabryT.J., (1999). Anticancer tannin and other phenolics from *Limonium axillare* (Plumbaginaceae).Asian J.Chem,11:261-263.
- [34]Bachir A.K., Abdalla A. A.,Wasfi I.A., Hassen E.S., Amir M.H., Crabb T.A.,(1994). Flavonoids from *Limonium axillare*. Int.J.Pharmacognos, 32: 366-372.
- [35]Asen S., Plimmer J.R.S., (1972). 4,6,4'-Trihydroxy aurone And Other Flavonoids From *Limonium*.Phytochemistry, 11:2601-2603.
- [36]Ross S.A., (1984). Myricetin-3'-Methyl Ether-7-Glucoside from *Limonium Sinuatum*.Journal of Natural Products, 47(5): 862-364.
- [37]Lie-Chwen Lin., Cheng-Jen Chou., (2000).Flavonoids and Phenolics from *Limonium sinense*. Planta Med, 66(4): 382-383.
- [38]Yuh-Chi Kuo.,Lie-Chwen Lin.,Wei-Jern Tsai.,Cheng-Jen Chou.,Szu-Hao Kung., .Yen-Hui Ho.,(2002).Samarangenin B from *Limonium sinense* Suppresses Herpes SimplexVirus Type 1 Replication in Vero Cells by Regulation of Viral Macromolecular Synthesis. Antimicrobial Agents and Chemotherapy46(9):2854–2864.
- [39]Movsumov I. S., (1996). Flavonoids of the roots of *Limonium caspium*. Chemistry of Natural Compounds, 32(6).
- [40]Chaabi M., Beghidja N., Benayache S., Lobstein A., (2008). Activity-guided isolation of antioxidant principles from *Limonium feei* (Girard) Batt. Z Naturforsch, C63(11-12) :801-807
- [41]De Paiva R. S., De Almeida Fontoura L., Feigueiro M.R., Mazzei J.L.,Kaplan MAC., (2002).Chromatographic profile of two Plumbaginaceae species: *Plumbago scandens* L.and *Plumbago auriculata* LAM.Quimica Nova, 25(5): 717-21.
- [42]Belboukhari N., Cheriti A., (2007). Flavonoids of *Limonium feei*. Research Journal of Photochemistry, 1(2): 74-78.

- [43]Ahmed K. M., Kandil F. L., Mabry T.J., (1999). An anticancer tannin and other phenolics from *Limonium axillare* (Plumbaginaceae).Asian J Chem, 11(1): 261-63.
- [44]Lie-Chwen L., Ling-Ling Y., Chen-Jen C., (2003). Cytotoxic naphthoquinones and Plumbagin acid glucosides from *Plumbago Zeylanica*.Phytochemistry, 62(4): 619-22
- [45]Zakaria M. B., Jeffreys J. A. D., Waterman P. G., Zhong S. M.,(1984).Naphthoquinones and triterpenes from some asian Diospyros species. Phytochem,23:1481–1484.
- [46]Zhong S. M., Waterman P. G., Jeffreys J. A. D.,(1984). Naphthoquinones and triterpenes from african Diospyros species. Phytochem, 23: 1067–1072
- [47]Binder RG.,E. BM., Flath RA., (1989). Eight 1,4-naphthoquinones from juglans. Phytochem, 28: 2791–2801.
- [48]Dinda B., Das SK., Hajra AK., (1998). Chemical constituents of *Plumbago indica* roots. Indian J Chem Sect B, 37:672–675.
- [49]Moore SB., Hopke NJ., (2001). Discovery of New Bacterial Polyketide Biosynthetic Pathway. Chem Biochem, 2: 35–38.
- [50]Jeyachandran R., Mahesh A., Cindrella L., Sudhakar S., Pazhanichamy K., (2009).Antibacterial Activity Of Plumbagin And Root Extracts Of *Plumbago Zeylanica L*.Acta Biologica Cracoviensia Series Botanica, 51(1): 17–22.
- [51]De Paiva S. R., Lucilene A. L., Raquel Figueiredo M., Auxiliadora C., Kaplan M., (2004).Plumbagin Quantification In Roots Of *Plumbago Scandens L*Obtained By Different Extraction Techniques. Anais Da Academia Brasileira De Ciências,76(3) : 499-504.
- [52]Dinda B., Chel G.,(1992).6-Hydroxyplumbagin, a naphthoquinone from *Plumbago indica*. *Phytochemistry*, 31 (10): 3652-3653.
- [53]Babula P., Vojtech A., Ladislav Haveland Rene Kizek., (2009). Noteworthy Secondary Metabolites Naphthoquinones their Occurrence, Pharmacological Properties and Analysis. Current Pharmaceutical Analysis, 5:47-68.

- [54] Saidana D., Mahjoub S., Boussaada O., Chriaa J., Ali Mahjoub ., Chéraif I., Daami M., Mighri Z., Helal A. N., (2008). Antibacterial and Antifungal Activities of the Essential Oils of Two Saltcedar Species from Tunisia. *J Am Oil Chem Soc*, 85: 817–826.
- [55] Bachir A .K., Abdella A .A., Wasfi I .A., Hassen E .S., Amiri M .H., Crabb T .A., (1994), Flavonoids of *Limonium axillare*. *Int J Pharmacognos*, 32(4): 366-372.
- [56] Sultanova, N., Makhmoor. T., Abilov Z. A., Parween Z., Omurkamzinova V. B., Atta-ur-Rahman., Iqbal Choudhary M., (2001). Antioxidant and antimicrobial activities of *Tamarix ramosissima*. *Journal of Ethnopharmacology*, 78: 201-205.
- [57] Younous C., Soulimani R., Seddiqui N., Baduri O., Dicko A., (2005). Etude ethnobotanique et historique des tamaris (*Tamarix* sp ., tamaricaceae) et leur usages actuels en Afganistan. *Phytothérapie*, 6 : 248-251.
- [58] Crins W. J., (1989). The Tamaricaceae in the Southern United States. *J. Arboretum*, 70: 403-425.
- [59] Zhao D. B., Liu X. H., Cui S. Y., Wang H, Q., (2005). Separation and Dedermination of Six Active Components in Two Myricaria Plants by Capillary Chromatography. *Chromatographia*, 61: 643-646.
- [60] Pavlov N. V., (1963). *Flora Kazakhstan. Academ. Nauk. Kaz, USSR*. 6 : 178-188.
- [61] EL Rahffari L., Zaid A., (2004). *Pratique de la Phytotherapie dans le Sud-Est du Maroc (Tafililet), Labo, de Valorisation des plantes médicinales des zones aride et semi aride, faculté de Sci. Et Tec. Errachidia, Maroc*.
- [62] Saidana D., Mahjoub M., Boussaada Chriaa O. J., Che'raif I., Daami. M., Mighri Z., Helal A. N., (2008). Chemical composition and antimicrobial activity of volatile compounds of *Tamarix boveana* (Tamaricaceae). *Microbiological Research* 163 : 445-455.
- [63] Soltan M. M., Zaki A. Kamel., (2009). Antiviral screening of forty-two Egyptian medicinal plants. *Journal of Ethnopharmacology*, 126: 102-107.

- [64]Sultanova N., Makhmoo T., Abilov ZA., Parween Z., Om-urkamzinova VB., Rahman A et al., (2001). Antioxidant and antimicrobial activities of *Tamarix ramosissima*. J Ethnopharmacol, 78: 201–205.
- [65]Nawwar M. A. M., Hussein S. A. M., (1994). Gall polyphenolics of *Tamarix aphylla*. *Phytochemistry*,36(4): 1035-1037.
- [66]Djurdjevic L., MitrovicM., Avlovic P., Gajic G., Ostic O., (2006).Phenolic acids as bioindicators of flyash deposit revegetation.Arch Environ Contam Toxicol, 50(4):488–495.
- [67]Umbetova A. K.,Esirkegenaova Sh. Zh., Chaudri I. M., Omurkamzinova V. B ., Abilov Zh. A., (2004). Flavonoids Of Plants From The Genus Tamarix.Chemistry of Natural Compounds, 40 (3):297-298.
- [68]Umbetova A. K., Choudhary M.I., Sultanova N.A.,BurashevaG. Sh.,Abilov Zh. A., (2005). Flavonoids of Plants From The Genus Tamarix.Chemistry of Natural Compounds, 41 (6): 728-729.
- [69]Tomas-BarberanF.A., Iniesta-Sanmartin E., Ferreres F., Tomas-Lorente F., Trowitzsch-KienastW., Wray V., (1994).Trans-Coniferyl Alcohol 4-O-sulfate And Flavonoids Sulfates from Tamarix species.Phytochemistry,29 (9): 3050-3051.
- [70]Nabiel A. M. S.,El-Sissi I. H., Nawwar A. M. M ., (1975). A Rhamnetin Glucuronide Trisulfate From The Leaves Of Tamarix Aphylla. *Phytochemistry*,14: 312-313.
- [71]El Ansari M. A., Nawwar A. M. M., El Sherbeny A. A., El-Sissi I. H ., (1976). A Sulfate Kaempferol 7,4'-Dimethyl Ether And A Quercetin Isoferulyl glucuronide From The Flowers Of *Tamarix Aphylla*. *Phytochemistry*, 15:231-232.
- [72]ParmarV.S.,BisthK.S.,SharmaS. K.,Taneja P.,SinghS.,Simonsen O.,Boll P. M., (1994).Highly Oxygenated Bioactive Flavones From Tamarix. *Phytochemistry*, 15(2): 231-232.
- [73]Bikbulatova T. N., Korul'Kina L.M., (2001).Composition of Tamarix hokenakeri And *Tamarix ramosissima*.Chemistry of Natural Compounds, 37(3): 216-218.

- [74] Nawwar A. M. M., Souleman A. M. A., Buddrus J., Linscheid M., (1984). Flavonoids of The Flowers of *Tamarix Nilotica*. *Phytochemistry*, 23(10): 2347-2349.
- [75] Pandey D. P., Karnatak K. B., Singh R. P., Rather M. A., Bachheti R. K., Chand S., (2010). Phytochemical Analysis Of *Tamarix Gallica*. *International Journal of Pharm Tech Research* 2(4): 2340-2342.
- [76] Parmalr V. S., Rathore J. S., Singh S., Jain A. K., Gupta S. R., (1985). Troupin, A 4-methyl coumarin from *Tamarix troupii*. *Phytochemistry*, 24: 871-872.
- [77] Tyagi A., Dixit V. P., Joshi B. C., (1980). New novel non-steroidal antifertility agents. *Naturwissenschaften*, 67: 104.
- [78] Ji L. Xu. Z., Pan J., Yang J., (1997). GC- MS analysis of constituents of essential oil from twigs and leaves of *Tamarix Chinensis* Lour. *Zhongguo Zhong Yao Za Zhi*, 22: 360-362.
- [79] Souleman A. A. M., Barakat H. H., Hussein S. A. M., El-Mousallamy A. M. D., Nawwar M. A. M., (1998). Unique phenolic sulphate conjugates from the flowers of *Tamarix amplexicaulis*. *Natural Product Sciences*, 4: 245-252.
- [80] Nawwar M. A. M., Souleman A. M. A., Buddrus J., Bauer H., Linscheid M., (1984). Polyphenolic constituents of the flowers of *Tamarix nilotica*, the structure of nilocitin, a new digalloylglucose. *Tetrahedron Letters*, 25: 49-52.
- [81] Khanbabaee K., Grober M., (2002). First total synthesis of the natural product 1,3-di-O-galloyl-4,6-O-(S)-hexahydroxydiphenoyl-β-D-glucopyranoside. *Tetrahedron*, 58: 1159-1163.
- [82] Souleman A. M. A., (1998). Sulphated flavonols of the flowers of *Tamarix amplexicaulis*. *Nat Prod Sci*, 4: 215-220.
- [83] Hussein S. A. M., (1997). New dimeric phenolic conjugates from the wood of *Tamarix tetragyna*. *Natural Product Sciences*, 3: 127-134.
- [84] Harborne J. B., (1975). Flavonoid bisulphates and their co-occurrences with ellagic acid in the bixaceae, frankeniaceae and related families. *Phytochemistry*, 14: 1331-1337.

- [85] Barakat H. H., Nawwar M. A. M., Buddrus J., Linscheid M., (1987). Niloticol, a phenolic glyceride and two phenolic aldehydes from the roots of *Tamarix nilotica*. *Phytochemistry*, 26: 1837-1838.
- [86] Souliman A. M. A., Barakat H. H., El-Mousallamy A. M. D., Marzouk M. S. A., Nawwar M. A. M., (1991). Phenolics from the bark of *Tamarix aphylla*. *Phytochemistry*, 30: 3763-3766.
- [87] Buckingham J., (2008). *Dictionary of Natural Products*, Chapman and Hall, London.
- [88] Jiang Y. Q., Zuo C. X., (1988). Studies of chemical constituents from *Tamarix chinensis* Lour. *Yao xue Xue bao*, 23 : 749-755.
- [89] Agrawal P. K., (1991). Hentriacontan-7-ol and hentriacont-7Z-ene from *Tamarix dioica* L. *Planta Med*, 57: 397.
- [90] Merfort I., Buddrus J., Nawwar M. A. M., Lambert J., (1992). A triterpene from the bark of *Tamarix aphylla*. *Phytochemistry*, 31: 4031-4032.
- [91] Sultanova N., Makhmurov T., Yasin A., Abilov Z. A., Omurkamzinova V. B., Attaur-Rahman., Choudhary M. I., (2004). Isotamarixen – a new antioxidant and prolylendopeptidase-inhibiting triterpenoid from *Tamarix hispida*. *Planta Med*, 70: 65-67.
- [92] Umbetova A. K., Choudhary M. I., Sultanova N. A., Burasheva G. Sh., Abilov Zh. A., (2006). Triterpenoids from plants of the genus *Tamarix*. *Chemistry of Natural Compounds*, 42: 332-335.
- [93] Nelroy E. Jackson., (1996). Chemical Control of Saltcedar (*Tamarix ramosissima*), Saltcedar Management Workshop, The Agricultural Group, Monsanto Company
- [94] Brotherson J. D., Field D., (1987). *Tamarix*: impacts of a successful weed. *Rangelands, New Mexico*, 3: 110-112.
- [95] Baker H. G., (1972). Seed weight in relation to environment conditions in California. *Ecol*, 53 (6): 997- 1010.
- [96] Ksouri R., Megdiche W., Falleh H., Trabelsi N., Boulaaba M., Smaoui A., Abdelly C., (2008). Influence of biological, environmental and technical factors on

phenolics content and antioxidant activities of Tunisian halophytes. C.R. Biologies 331: 865-873.

[97] Drabu S., Chaturvedi S., Sharma M., (2012). *Tamarix Gallica*-An Overview. Asian J Pharm Clin Res, 5(3): 17-19.

[98] Stephen R. D., Deborah S. K., Krzysztof S., (2000). A Phylogeny of Apiaceae tribe Scandiceae evidence from nuclear ribosomal internal transcribed spacer sequences. American Journal of Botany 87(1): 76–95.

[99] Constance L., (1971). History of the classification of Umbelliferae (Apiaceae). In V. H. Heywood [ed.], The biology and chemistry of the Umbelliferae, 1–8. Academic Press, London, UK.

[100] Pimenov M. G., Kljuykov E. V., (1987). *Neoconopodium*—a new genus of the Umbelliferae from the Himalaya. Feddes Repertorium 98: 373–378.

[101] Heywood V. H., Moore D. M., Richardson I. B. K. et Stearn W. T., (1996). Les plantes à fleurs 306 Familles de la flore mondiale P. 218- 219.

[102] Heywood V. H., (1996), Les plantes à fleurs 306 Familles de la flore mondiale. Nathan. Paris. 335p.

[103] Bruneton J., (2009). Pharmacognosie : Phytochimie, Plantes médicinales. (Tec & Doc, Lavoisier).

[104] Coste H., Flahault CH., (1998). Flore Description et illustrée de la France de la Corse et des contrées limitrophes. Tome II (Librairie scientifique et technique, Paris)

[105] Jassbi A. R., Mehrdad M., Soleimani M., Mirzaeian M., Sonboli A., (2005). Chemical Composition of the essential oils of *Bunium elegans* and *Bunium caroides*. Chemistry of Natural Compounds 41:415–417.

[106] Boussetla A., Zellagui A., Derouiche K., Rhouati S., (2011). Chemical constituents of the roots of Algerian *Bunium incrassatum* and evaluation of its antimicrobial activity. Arabian Journal of Chemistry in press.

[107] Hedge I. C., Lamond J. M., (1972) in Flora of Turkey and the East Aegean Islands Vol. 4, p. 343. University Press, Edinburgh.

- [108] Mandegarya A., Arab-Nozaria M., Ramiara H., Sharififarb F., (2012). Anticonvulsant activity of the essential oil and methanolic extract of *Bunium persicum* (Boiss). *B. Fedtsch.*, Journal of Ethnopharmacology 140: 447–451.
- [109] Shahsavari N., Barzegar M., Sahari M. A., Naghdibadi H., (2008). Antioxidant Activity and Chemical Characterization of Essential Oil of *Bunium persicum*. *Plant Foods Hum Nutr*, 63:183–188.
- [110] Salehi P., Mohammadi F., Asghari B., (2008). Seed essential oil analysis of *Bunium persicum* by hydrodistillation-headspace solvent microextraction. *Chemistry of Natural Compounds*, 44(1): 111-113.
- [111] Cakilcioglu U., Khatunb S., Turkoglu I., Haytad S., (2011). Ethnopharmacological survey of medicinal plants in Maden (Elazig-Turkey). *Journal of Ethnopharmacology*, 137: 469–486.
- [112] Appendino G., Ozent H. C., Jakupovic J., (1994). Prenylated iso-coumarins from *Bunium paucifolium*. *Phytochemistry*. 36: 531–532.
- [113] Appendino G., Ozent H. C., Lusso P., Cisero M., (1991). Sesquiterpeneketal from *Bunium paucifolium*. *Phytochemistry* 30: 3467–3468.
- [114] Agarwal S. G., Vashist V. N., Atal C. K., (1974). Terpenes and other components from *Bunium cylindricum* seeds. *Phytochemistry*, 13: 2024-2025.

Chapitre II

1- Etude phytochimique de la plante *Limonium thouinii* (viv) O. Kuntze

1-1-Récolte de la matière végétale :

Les parties aériennes de la plante *L. thouinii* (Viv) O. Kuntze ont été récoltés en mai 2008 durant la période de florisation à Sétif (dans l'EST de l'Algérie), et identifiés par Mr Hocine Laouer botaniste de l'université de Sétif, un échantillon a été déposé dans l'herbier du laboratoire des analyses physico-chimiques et biologique à l'université de Constantine-1.

1-2-extraction :

Les parties aériennes (300 gr) de la plante ont été coupées en morceaux et extraites par macération dans une solution hydro alcoolique (Méthanol-Eau) à chaud avec la portion (7 :3) pendant 72 heures. Après filtration, les fractions obtenues sont combinées et évaporées à sec sous pression réduite à une température inférieure à 45°C (extrait méthanolique).

L'extrait méthanolique est repris par l'eau bouillante, une décantation pendant une nuit pour éliminer la chlorophylle. Le filtrat obtenue a été extraite trois fois successives par l'acétate d'éthyle, cela nous a permis d'obtenir (2.6g) de l'extrait acétate d'éthyle.

La phase aqueuse est reprise par le n-butanol, pour donner l'extrait butanolique (6g). (Fig. II-1)

Tableau II-1 : Le rendement d'extraction des parties aériennes de *L. thouinii* (Viv) O. Kuntze

Extrait	Masse (gramme)	Rendement %
Acétate d'éthyle	2.6	0.86
Butanolique	6	2

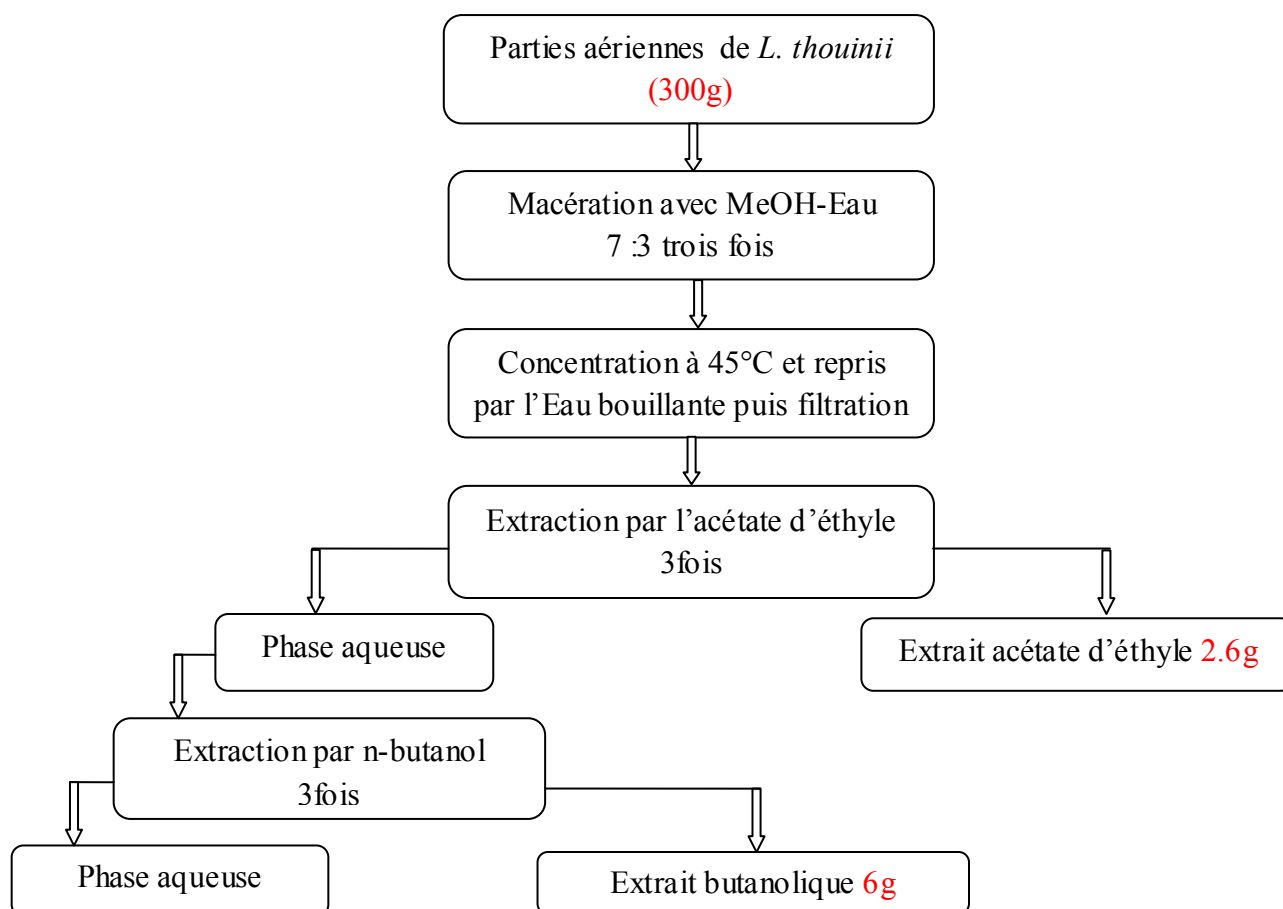


Fig. II-1: Protocole d'extraction des parties aériennes de *L. thouinii* (Viv) O. Kuntze.

1-3- Fractionnement de l'extrait butanolique de *L. thouinii* (Viv.) O. Kuntze

Une prise de 5 gramme de l'extrait butanolique des parties aériennes de *L. thouinii* a été premièrement séparée sur colonne ouverte de polyamide SC-6 avec élution en gradient. Les mélanges Toluène-MeOH suivants sont utilisés successivement : (100%Toluène), (95 :5), (90 :10), (85 :15), (80 :20), (75 :25), (70 :30), (65 :35), (60 :40), (50 :50). L'évolution de la séparation sur colonne a été suivie par TLC, cela a permis de regrouper les fractions identiques vu la similarité de leur profil chromatographique.

Tableau II-2: Résultats de la séparation sur colonne d'extrait n-BuOH de *L. thouinii* (Viv) O. Kuntze.

Les fractions	N° de la fraction	Système d'élution	
		Toluène	MeOH
1-6	F1	100%	0%
7-12	F2	95%	5%
13-22	F3	90%	10%
23-25	F4	85%	15%
26-33	F5	80%	20%
34-37	F6	75%	25%
38-43	F7	70%	30%
44-52	F8	65%	35%
53-58	F9	60%	40%
59-67	F10	50%	50%

1-3-1 Séparation et Purification de flavonoïdes de *L. thouinii* (Viv.) O. Kuntze

1-3-1-1 Purification de la fraction F6

La purification de cette fraction a été réalisée par chromatographie sur papier Wattman N°3, en utilisant de l'acide acétique 15% comme l'éluant, qui a menée a deux produits purs (Fig. II-4)

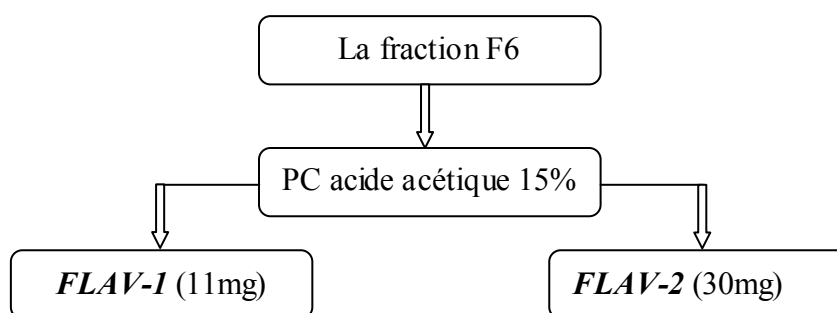


Fig. II-2: Schéma de purification de la fraction F6.

1-3-1-2 Purification de la fraction F5

La fraction **F5** a été rechromatographiée sur papier Wattman N°3 avec de l'acide acétique 15%, pour donner deux produits purs.

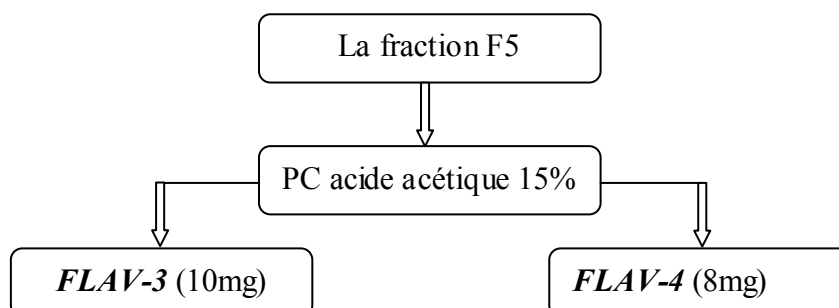


Fig. II-3: Schéma de purification de la fraction **F5**.

2- Etude phytochimique de la plante *Tamarix gallica* L.

2-1 Récolte de la matière végétale :

Les parties aériennes de *T. gallica* L ont été cueillis durant la période de la florisation, dans le mois de Mars à Tébessa. L'identification a été réalisée par Mr Hocine Laouer, botaniste de l'université de Sétif ; un échantillon a été déposé dans l'herbier du laboratoire des analyses physico-chimiques et biologique université de Constantine-1.

2-2 Extraction :

L'extraction des parties aériennes de *T. gallica* L a été réalisée en suivant toujours le même protocole d'extraction de l'espèce *L. thouinii* (Viv) O. Kuntze.

Les étapes d'extraction sont mentionnés ci-dessous (Fig. II-5).

Tableau II-3 : Le rendement d'extraction des parties aériennes de *T. gallica* L

Extrait	Masse (gramme)	Rendement %
Acétate d'éthyle	9.23	1.85
Butanolique	25.69	5.14

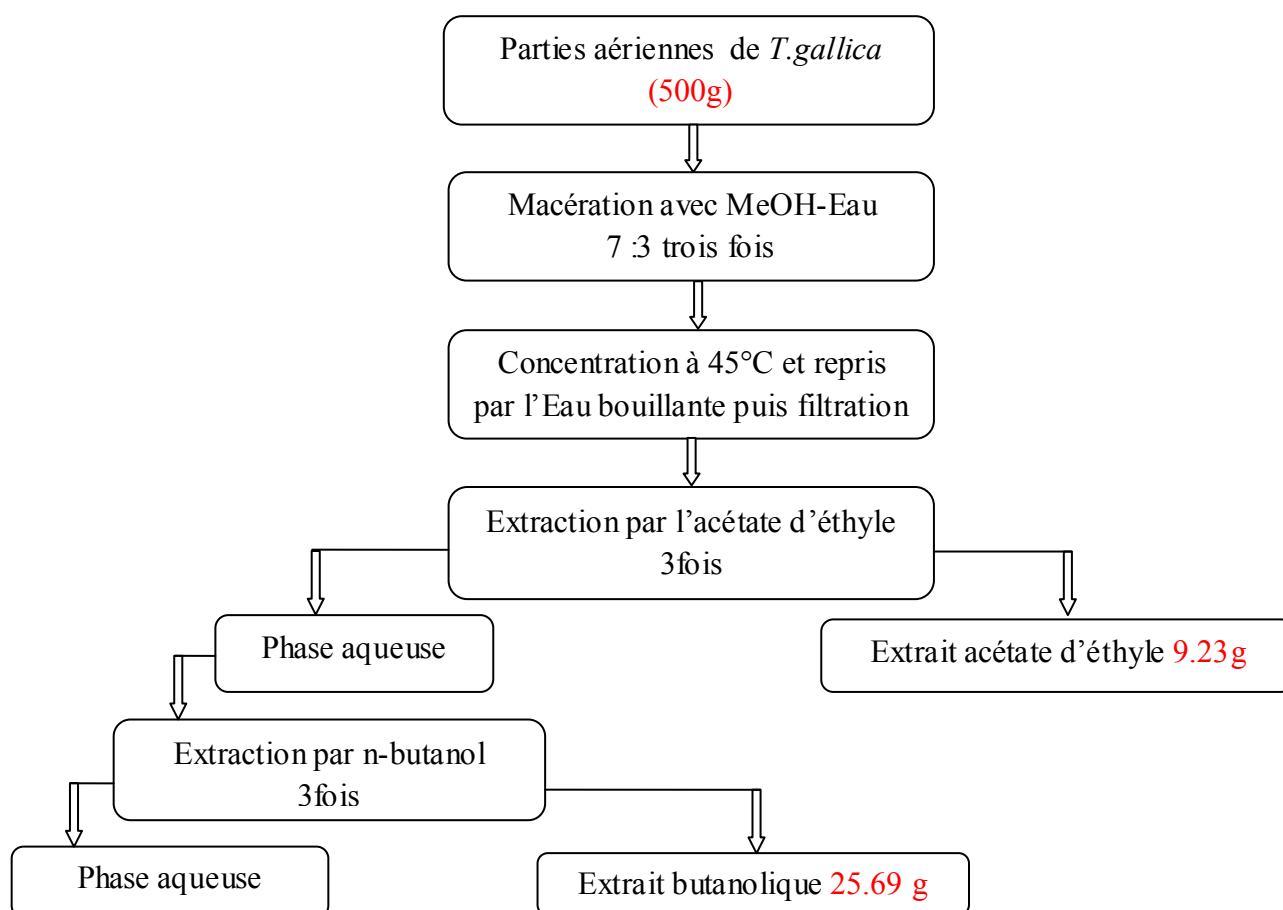


Fig. II-4: Protocole d'extraction des parties aériennes de *T. gallica* L.

2-3 Fractionnement de l'extrait butanolique *Tamarix gallica* L

L'extrait butanolique a subi une séparation chromatographique sur colonne de polyamide DC₆, via l'utilisation d'un système d'éluion en gradient (Toluène-MeOH). Le schéma suivant résume les différentes étapes de fractionnement de l'extrait n-BuOH (Fig. II-6).

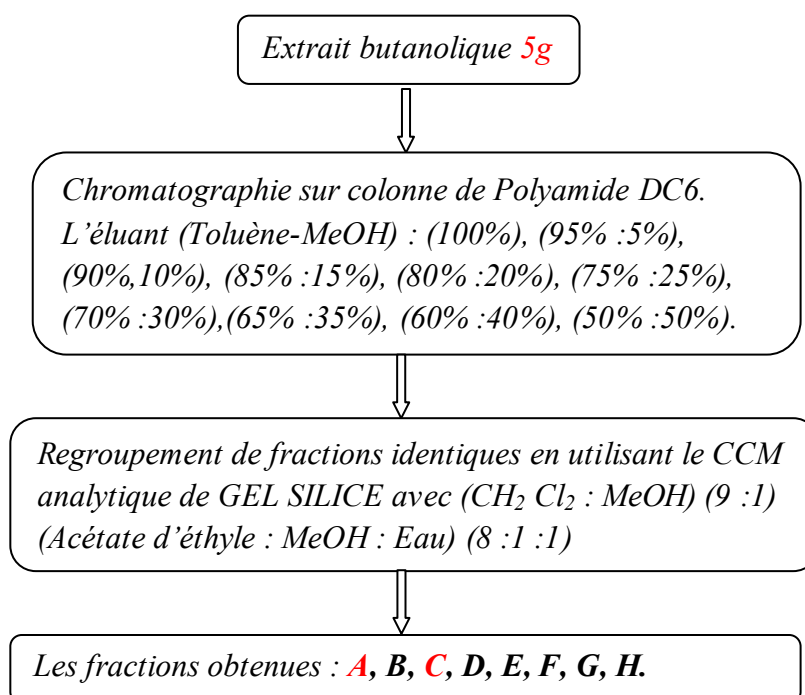


Fig. II-5: Schéma de fractionnement de l'extrait n-BuOH de *T. gallica* L.

2-3-1 Séparation et Purification de flavonoïdes de *Tamarix gallica* L

2-3-1-1 Purification de la fraction A.

Cette fraction a directement offert un produit pur *FLAV-5* (15 mg).

2-3-1-2 Purification de la fraction C.

Cette fraction a été purifiée par la chromatographie sur couche mince de gel de silice. L'éluion avec le système (CH₂CL₂ : Acétone) (9 :1) a permis d'obtenir un produit pur *FLAV-6* (12,4 mg).

3- Etude phytochimique de la plante *Bunium alpinum* Waldst et Kit.

3-1 Récolte de la matière végétale

Les parties aériennes de *B. alpinum* Waldst et Kit ont été récoltés durant la période de la florisation, dans le mois de Mai à Sétif, l'identification botanique a été réalisée par Mr Hocine Laouer botaniste de l'université de Sétif.

3-2 Extraction

Les parties aériennes (300g) de cette plante ont été extraites par macération dans une solution (CH_2Cl_2 -Méthanol) avec la portion (1 :1) pendant 72 heures, ensuite les fractions obtenues sont dissous dans de l'eau et extraites successivement avec l'hexane, dichlorométhane, l'acétate d'éthyle et le n-butanol pour conduire après évaporation à sec du solvant à 0.8g, 1g, 2g et 6 g d'extrait à l'hexane, dichlorométhane, acétate d'éthyle et n-butanol.

Tableau II-4 : Le rendement d'extraction des parties aériennes de *B. alpinum* Waldst et Kit

Extrait	Masse (gramme)	Rendement %
Hexane	0.8	0.26
dichlorométhane	1	0.33
Acétate d'éthyle	2	0.66
Butanolique	6	2

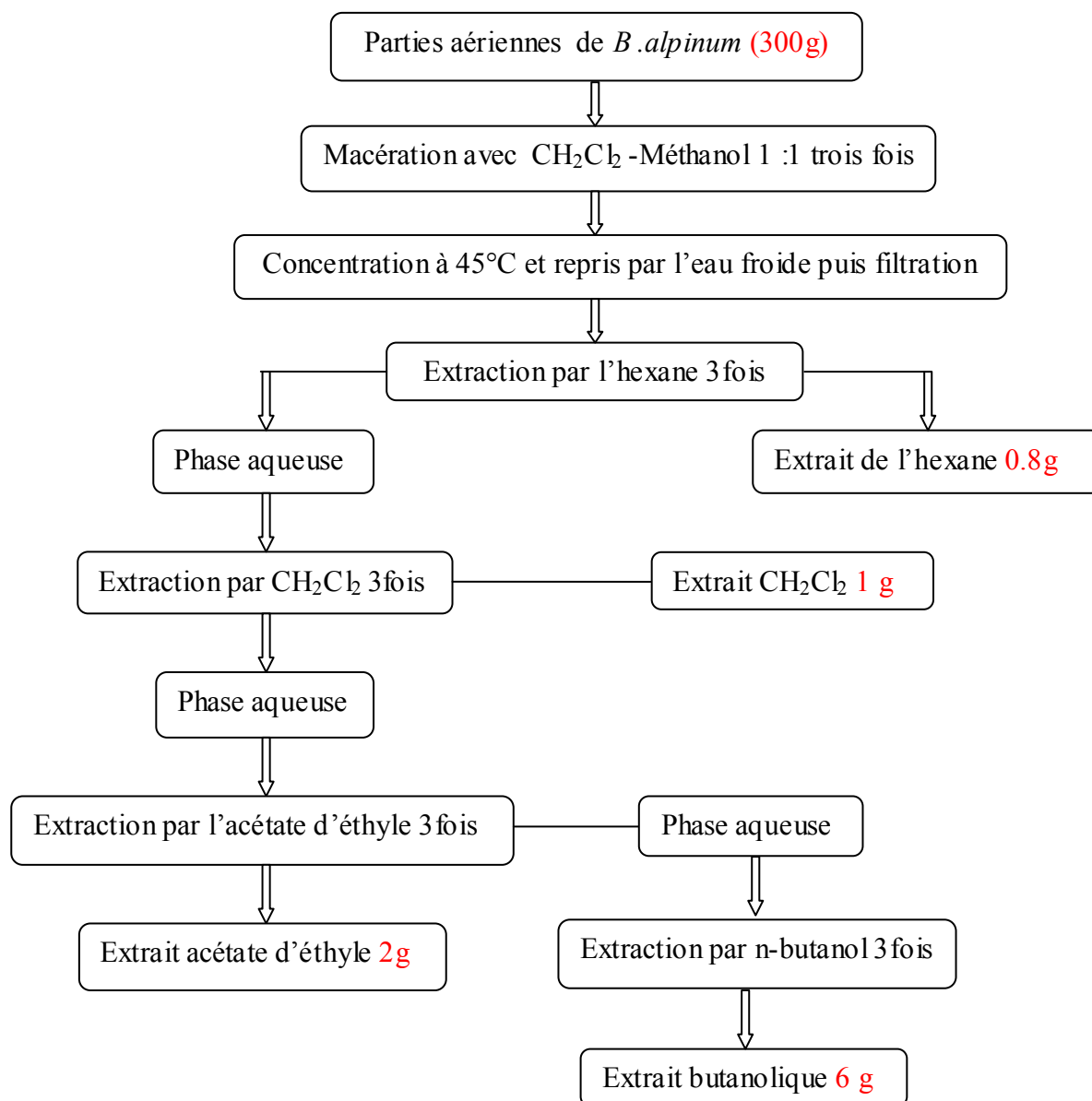


Fig. II-6: Protocole d'extraction des parties aériennes de *B. alpinum* Waldst et Kit.

L'extrait acétate d'éthyle a directement offert un précipité jaune, qui a été purifié sur une petite colonne de Sefadex LH₂₀ avec le MeOH.

Tableau II-5: Liste de produits isolés à partir les trois espèces.

Plante	Flavonoïdes obtenues
<i>Limonium thouinii</i> (Viv) O.kuntze.	<i>FLAV-1, FLAV-2, FLAV-3, FLAV-4</i>
<i>Tamarix gallica</i> L.	<i>FLAV-5, FLAV-6</i>
<i>Bunium alpinum</i> Waldst et Kit.	<i>FLAV-7</i>

Chapitre III

1- Détermination de structure des composés isolés

1-1 Les composés de l'extrait butanolique de *Limonium thouinii* (Viv.) O. Kuntze

1-1-1 Détermination du structure de composé *FLAV-I*

Ce produit se présente sous forme d'une poudre jaune intense, soluble dans le MeOH. Son spectre UV-Visible enregistré dans le MeOH est caractéristique d'une flavone 3-OH, avec deux maxima (371nm, 254nm) [1].

Spectrométrie UV-visible :

Comme le produit *FLAV-I* est de type flavonoïde on a procédé à des analyses par spectrophotométrie UV-visible à l'aide des réactifs de déplacement selon Markham 1982 [1]. Le tableau ci-dessous représente les résultats obtenus du *FLAV-I*.

Tableau III-1:Analyses par spectrophotométrie UV-visible du *FLAV-I*.

<i>Réactif de déplacement</i>	<i>Bande I</i>	<i>Bande II</i>
MeOH	371 nm	254nm
NaOH	419nm Apparition d'une nouvelle bande à 328nm	265nm
NaOH+5min	414nm	250nm
AlCl ₃	445nm	269nm
AlCl ₃ +HCl	428nm	264nm
NaOac	412nm	270nm
NaOac+H ₃ BO ₃	393nm	260nm

- L'addition du réactif NaOH provoque un déplacement bathochrome ($\Delta\lambda=+48$ nm) de la bande I par rapport au spectre enregistré dans le MeOH, suggère la présence d'un groupement OH libre en position 4'.

- Par ailleurs L'apparition d'une nouvelle bande à 328 nm indique la présence d'un groupement OH libre en position 7, la position de ce groupe est aussi justifiée par le déplacement bathochrome de la bande II ($\Delta\lambda=+17$ nm) en présence du NaOac, par rapport au spectre du MeOH.

-Le spectre de AlCl₃ +HCl révèle un déplacement bathochrome de la bande I ($\Delta\lambda=+57$ nm) en comparaison à celui du MeOH, cela signifié la présence d'un OH libre en position 5.

- La présence d'un système ortho di-OH sur le cycle B a été confirmé d'une part par le déplacement bathochrome de la bande I ($\Delta\lambda=+17$ nm) du spectre AlCl₃ par rapport au spectre

AlCl₃ +HCl, et d'une autre part par le déplacement bathochrome ($\Delta\lambda=+20$ nm) du spectre NaOac+H₃BO₃ en comparaisant avec celui enregistré dans le MeOH.

Spectrométrie de masse :

Le spectre de masse ESI en mode négatif (Fig. III-1) montre un ion quasi-moléculaire [M-H]⁻ à m/z479, suggérant une masse atomique de 480 uma relative à une formule moléculaire C₂₁H₂₀O₁₃. De plus, le fragment à m/z 317 [M-H-162]⁻ démontre la perte d'une unité hexose et peut correspond à une génine de type myricétine.



Fig. III-1: Spectre ESI en mode négatif du *FLAV-1*.

Spectrométrie RMN :

Le spectre RMN-¹H enregistré dans le MeOH-d₄, est caractéristique d'un flavonoïde hétérosidique (Fig. III-2).

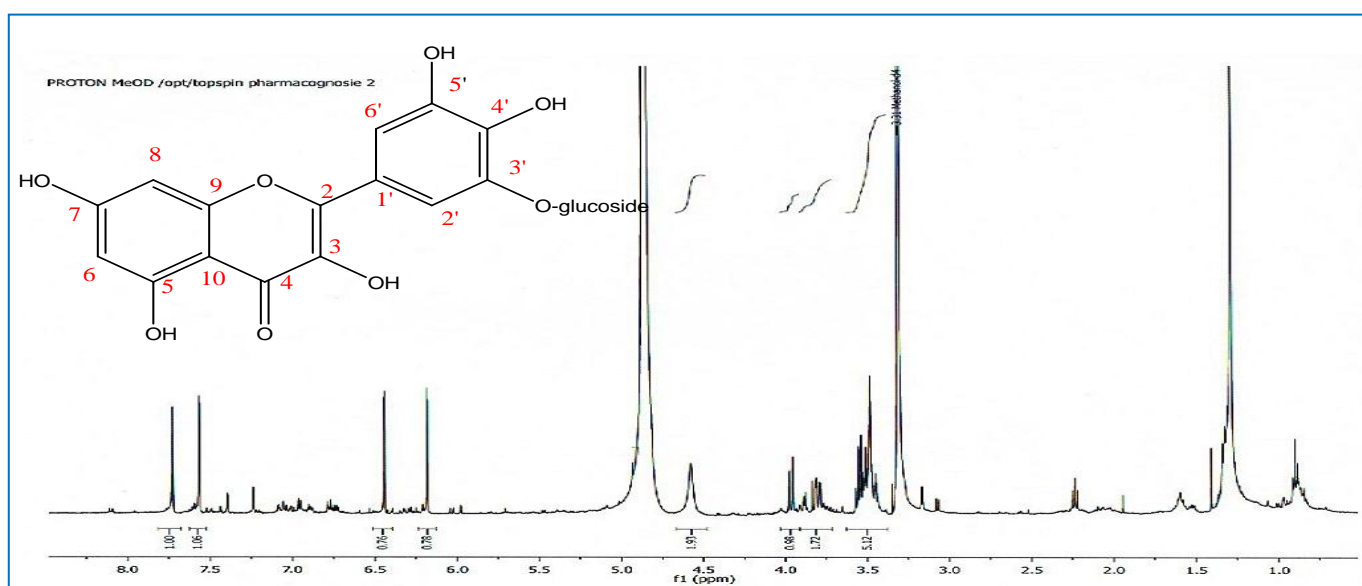


Fig. III-2: Spectre RMN-¹H du produit *FLAV-1* (400MHz, MeOH-d₄).

Les signaux présents sur les spectre RMN- ^1H du produit *FLAV-1*(Fig. III-3), et particulièrement dans la région de protons aromatiques renforcent l'hypothèse de la présence d'une génine de type myricétine, cela est expliqué par le déplacement chimique et les constantes de couplage de protons du cycle A et ceux du cycle B, [6.18ppm, $J=2\text{Hz}$, d, H-6], [6.44ppm, $J=2\text{Hz}$, d, H-8], [7,57ppm, $J=2\text{Hz}$, d, H-2'], [7,73ppm, $J=2\text{Hz}$, d, H-6'].

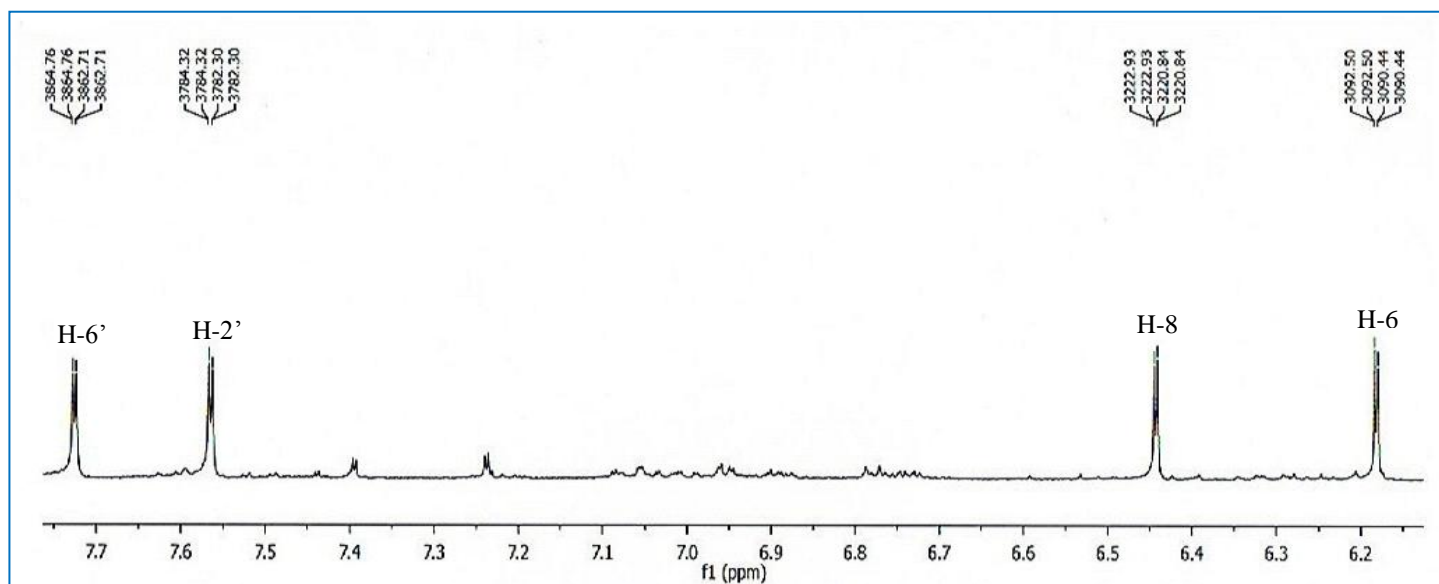


Fig. III-3: Spectre RMN- ^1H de Protons de la région aromatique (400MHz, MeOH- d_4).

En revanche, on peut observer sur le même spectre et notamment dans la région du sucre (Fig. III-4) : un signale résonant à 4,93 ppm attribuable au proton anomérique du glucose., cinq autres signaux apparaissent dans la région située entre 3.48- 3.98 ppm sont relatifs aux protons [3.96 ppm, dd, $J=12\text{Hz}$, 4Hz, H-6a''], [3.80 ppm, dd, $J=12\text{Hz}$, 4Hz, H-6 b''], [3.48ppm-3.56ppm, H-2'', H-3'', H-4'', H-5''].

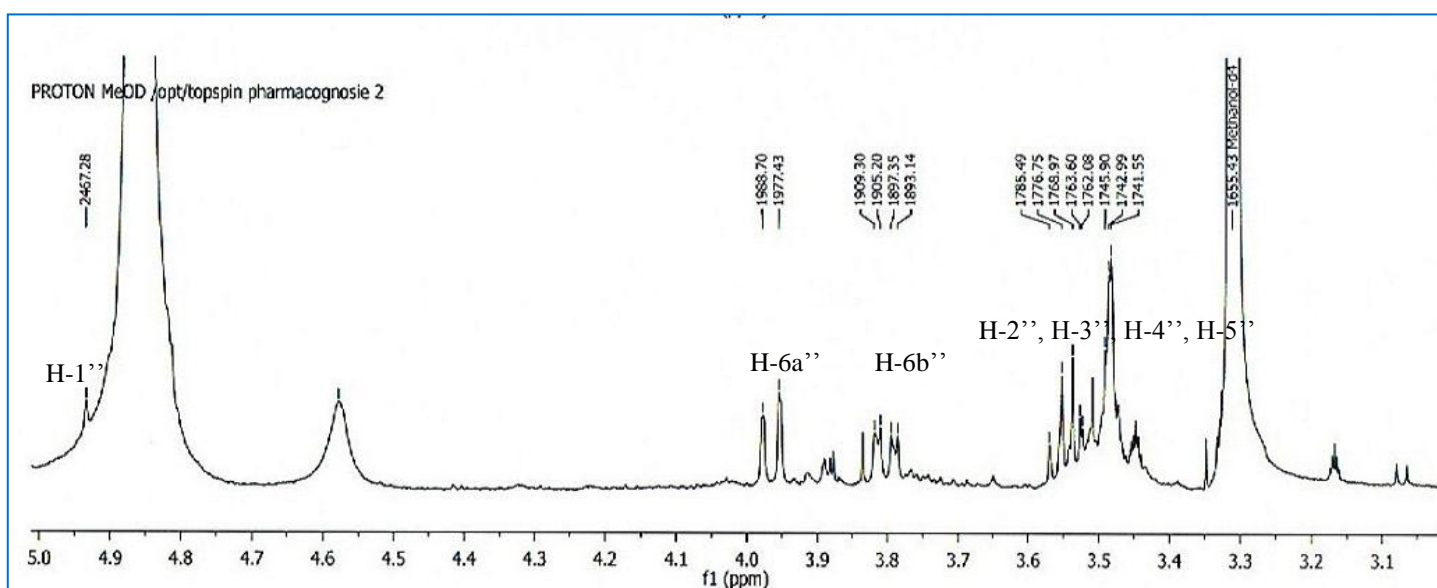


Fig. III-4: Spectre RMN- ^1H du Protons de la région du sucre (400MHz, MeOH- d_4).

Le spectre RMN- ^{13}C (Fig. III-5) enregistré dans le MeOH- d_4 révèle la présence de 21 atomes de carbones, dont cinq sont situés dans la région du sucre, cela confirme l'hypothèse d'un flavonoïde glucosylé avec une liaison de type O-glucoside.

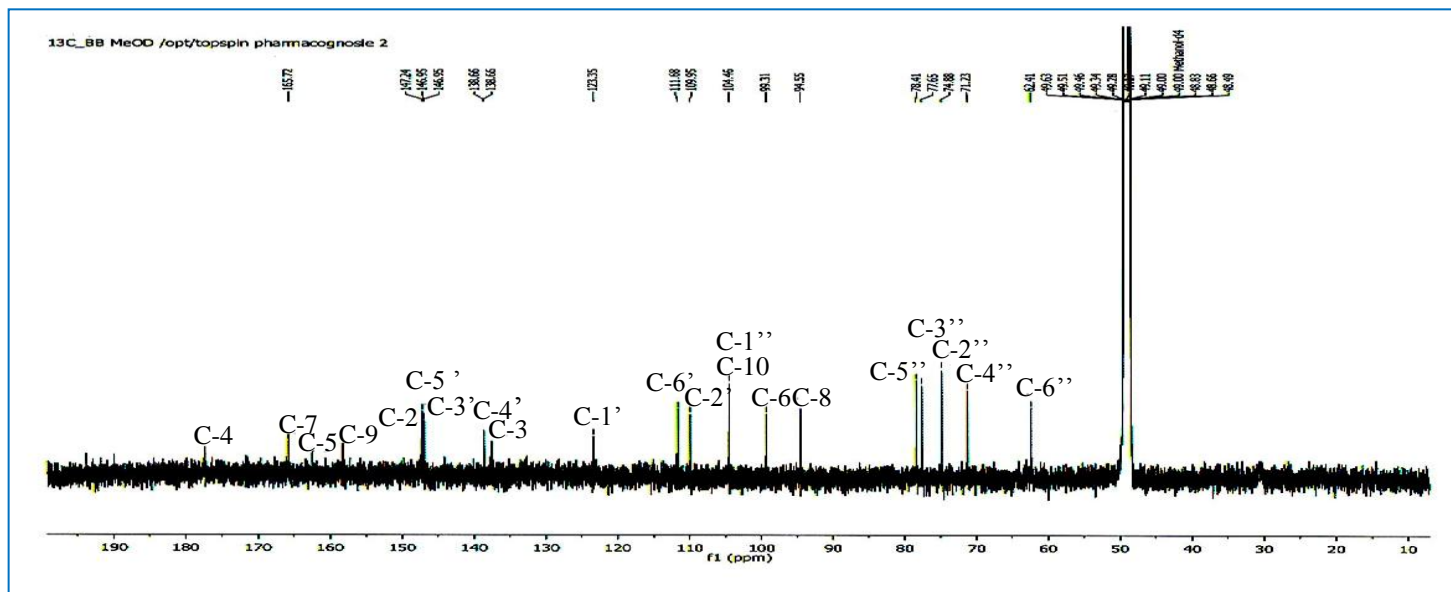


Fig. III-5: Spectre RMN- ^{13}C du *FLAV-1* (400MHz, MeOH- d_4)

Sur le spectre RMN- ^{13}C Dept135 (Fig. III-6), nous observons des signaux situés dans la zone [62,43- 104,47ppm] correspondent à ceux du glucose [C-1'', C-2'', C-3'', C-4'', C-5'', C-6''] cette hypothèse est en accord avec la littérature [27], les autres signaux sont attribués d'une part aux groupements CH du cycle A [94.55ppm, 99,31ppm], et d'autre part à ceux du cycle B [109.95ppm, 111,68ppm].

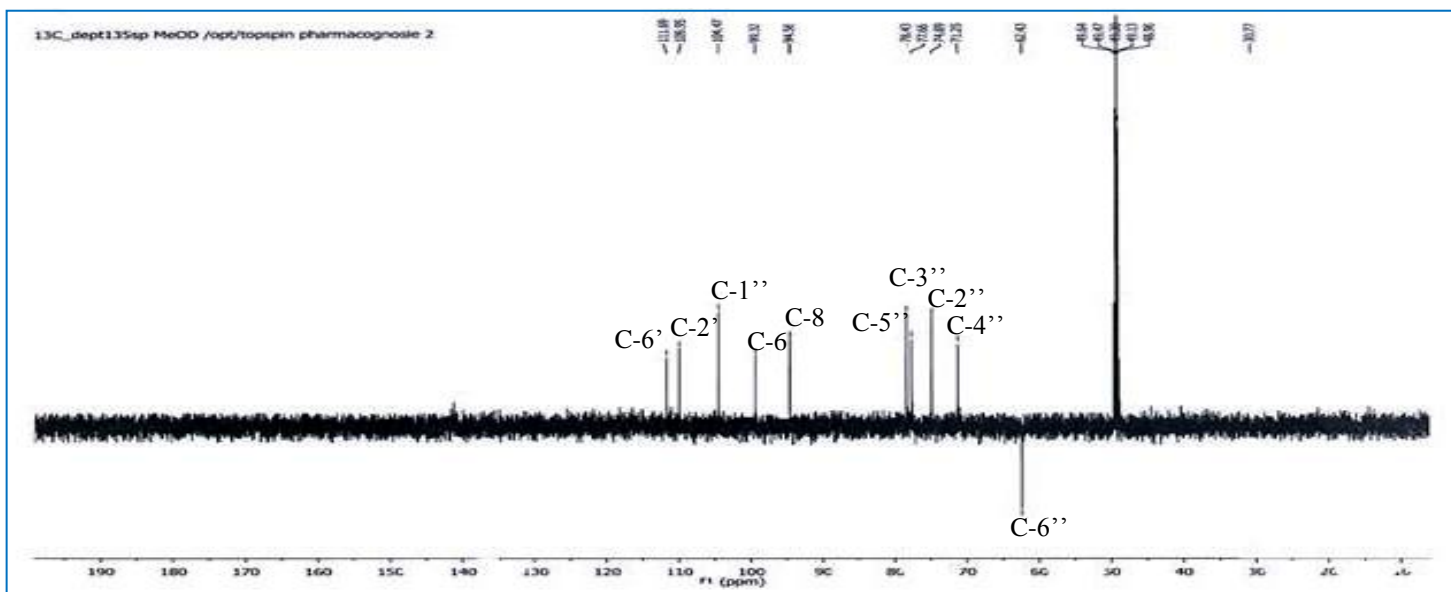


Fig. III-6: Spectre RMN- ^{13}C Dept 135 du *FLAV-1* (400MHz, MeOH- d_4).

Toutes les données spectrales concernant le composé *FLAV-I* sont regroupées dans le tableau sous mentionné.

Tableau III-2: Les données spectrales du *FLAV-I*.

RMN- ^1H [δ : ppm, J : Hz, m]				RMN- ^{13}C [C, δ : ppm]		RMN- ^{13}C Dept 135	
H-6	6.18	2	d	C-2	147.4		
H-8	6.44	2	d	C-3	138.6		
H-2'	7.57	2	d	C-4	177.3		
H-6'	7.73	2.	d	C-5	162.0		
H-1''	4.92	-----	s	C-6	99.3	C-6	99.3
H-2''-H-5''	3.5	-----	m	C-7	165.7		
H-6''a	3.96	12- 2	dd	C-8	94.5	C-8	94.5
H-6''b	3.80	12- 2	dd	C-9	158.0		
				C-10	104.4		
				C-1'	123.3		
				C-2'	109.9	C-2'	109.9
				C-3'	146.9		
				C-4'	138.6		
				C-5'	146.9		
				C-6'	111.6	C-6'	111.6
				C-1''	104.4	C-1''	104.4
				C-2''	74.8	C-2''	74.8
				C-3''	77.6	C-3''	77.6
				C-4''	71.2	C-4''	71.2
				C-5''	78.4	C-5''	78.4
				C-6''	62.4	C-6''	62.4

- Toutes ces analyses permettent d'attribuer au *FLAV-1* la structure suivante :

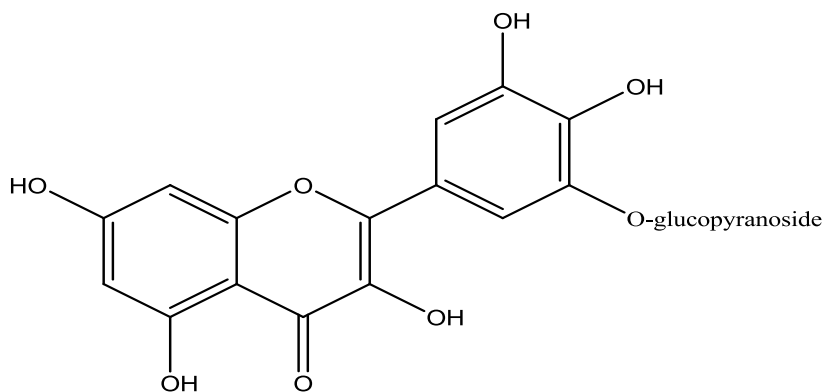


Fig. III-A : Myricétine-3'-O-glucoside.

La myricétine-3'-O-glucopyranoside ou la Cannabiscitrin, est un flavonoïde très rare qui avait été isolé pour la première fois à partir de l'espèce : *Abelmoschus manihot* (L.) Medic [2].

1-1-2 Détermination du structure de composé FLAV-2

Le produit *FLAV-2* se présente sous forme d'une poudre jaune soluble dans le MeOH et le DMSO. Son spectre UV enregistré dans le MeOH, conduit à une flavone (349nm, 268nm) [1].

Spectrométrie UV-visible :

Le produit *FLAV-2* a subi aussi des analyses par spectrophotométrie UV-visible à l'aide des réactifs de déplacement.

Le tableau III-3 présente les résultats obtenus du *FLAV-2*.

Tableau III-3: Analyses par spectrophotométrie UV-visible du *FLAV-2*.

Réactif de déplacement	Bande I	Bande II
MeOH	349 nm	268nm
NaOH	410 nm	271nm
NaOH+5min	410nm	272nm
AlCl ₃	396nm	274.5nm
AlCl ₃ +HCl	366nm	276nm
NaOac	349nm	271.5nm
NaOac+H ₃ BO ₃	374nm	263nm

- L'ajout du réactif NaOH induit un déplacement bathochrome ($\Delta\lambda=+61$ nm), de la bande I par rapport au spectre enregistré dans le MeOH, révèle la présence d'un groupement OH libre en position 4'.

- Le faible déplacement bathochrome de la bande II ($\Delta\lambda=+3.5$ nm) en présence du NaOac, par rapport au spectre MeOH se traduit par la présence d'un groupement 7-OH.

- Le déplacement bathochrome ($\Delta\lambda=+17$ nm) observé lors de l'addition du réactif AlCl₃+HCl, confirme la présence d'un -OH libre en position 5 (avec 6-Oxygénation).

- Le système ortho di-OH sur le cycle B est confirmé par le déplacement bathochrome de la bande I ($\Delta\lambda=+30$ nm) du spectre AlCl₃ par rapport à celui d'AlCl₃+HCl, ainsi que par le déplacement bathochrome de la bande I ($\Delta\lambda=+25$ nm) du spectre NaOac+H₃BO₃ par rapport à celui du MeOH.

Spectrométrie de masse :

Sur Le spectre de masse ESI en mode négatif (Fig. III-7) montre un ion quasi-moléculaire $[M-H]^-$ à m/z 447, conduisant à une formule moléculaire $C_{21}H_{20}O_{11}$ (448uma).

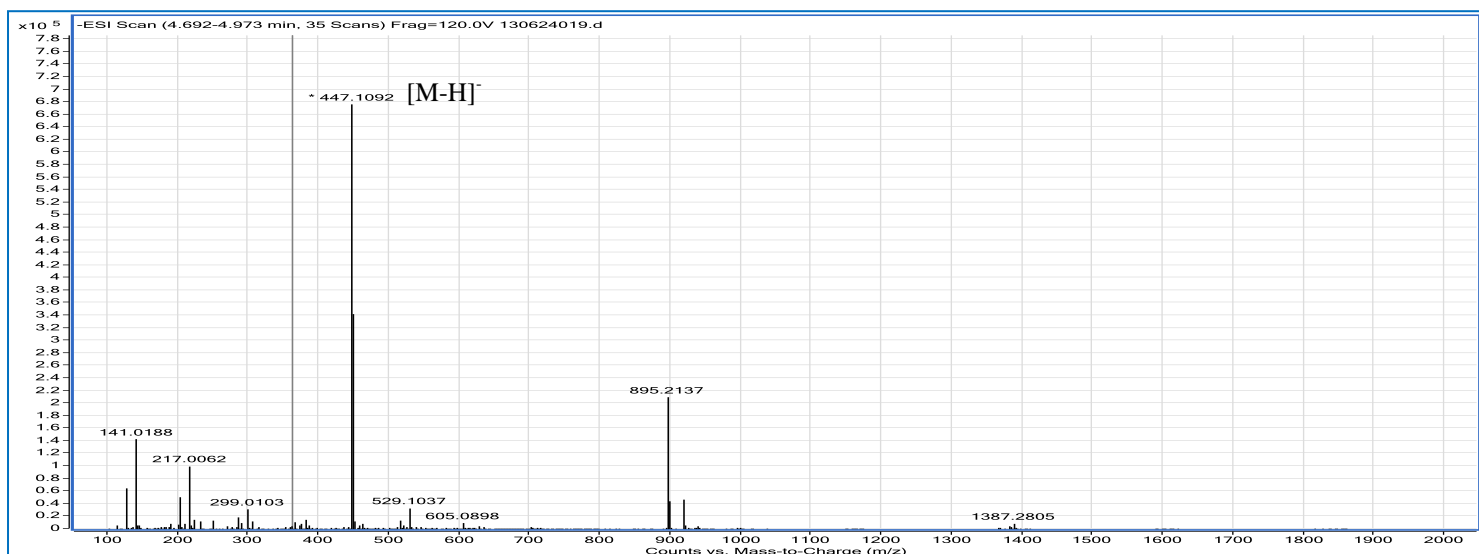


Fig. III-7:Spectre ESI en mode négatif du *FLAV-2*.

Spectrométrie RMN :

Le spectre RMN-H enregistré dans le MeOH-d₄ (Fig. III-8) correspond à trois cycles aromatiques (A, B et C), outre de ces trois cycles il apparait aussi les signaux relatifs aux protons d'un sucre, cela donc conduit vers un flavonoïde osidique.

- Le cycle A avec un seul proton aromatique à 6.52 ppm (H-8, s).
- Le cycle B avec trois protons :

Un signal doublet résonant à 6.93 ppm (H-5', d, J=8.6Hz due à un couplage Ortho).

Un signal doublet résonant à 7.39 ppm (H-2', d, J=2.2Hz due à un couplage méta).

Un signal doublet dédoublé résonant à 7.41 (H-6', dd, J=8.6Hz, 2.2Hz).

- Le cycle C avec un seul proton aromatique à 6.57 ppm (H-3, s).

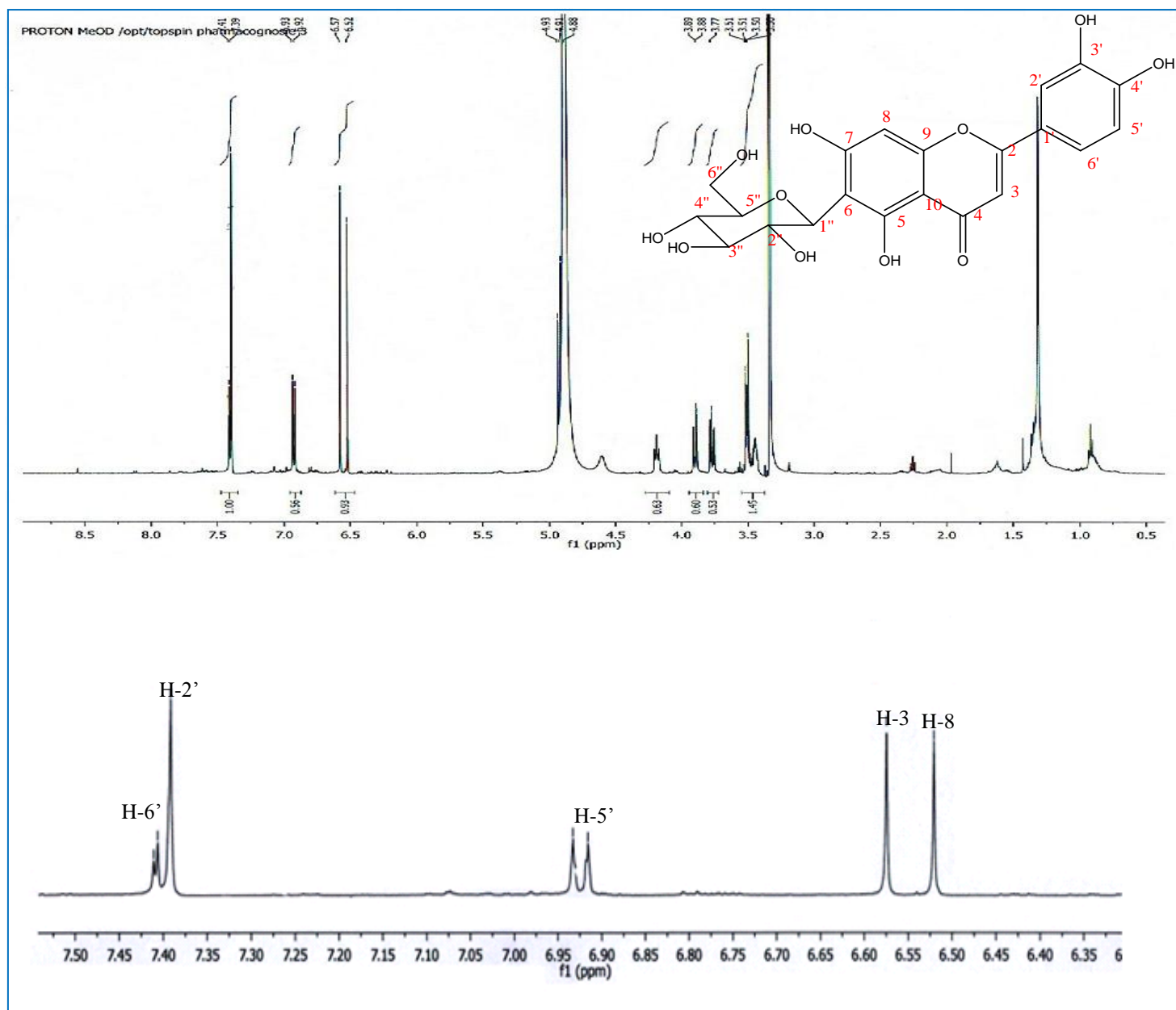


Fig. III-8: Spectre RMN- ^1H du produit *FLAV-2* (400MHz, MeOH-d_4).

- Sur le même spectre (Fig. III-9) il apparaît un signal résonant à 4.92 ppm (H-1'' , d, $J=9.9\text{Hz}$.) attribuable au proton anomérique, la valeur du constante de couplage suggère un couplage di-axial avec H-2'' , cela conduit à une forme β osidique. On observe aussi des signaux résonant entre 3.5- 4.2 ppm qui sont relatifs aux autres protons osidiques: [H-2'' , 4.18ppm, 9.11Hz, t], [H-6a'' , 3.9ppm, 12.1Hz, 2.2Hz, dd], [H-6b'' , 3.75ppm, 12.1Hz, 2.2Hz, dd], [H-3'' , H-4'' , H-5'' , 3.5ppm, m].

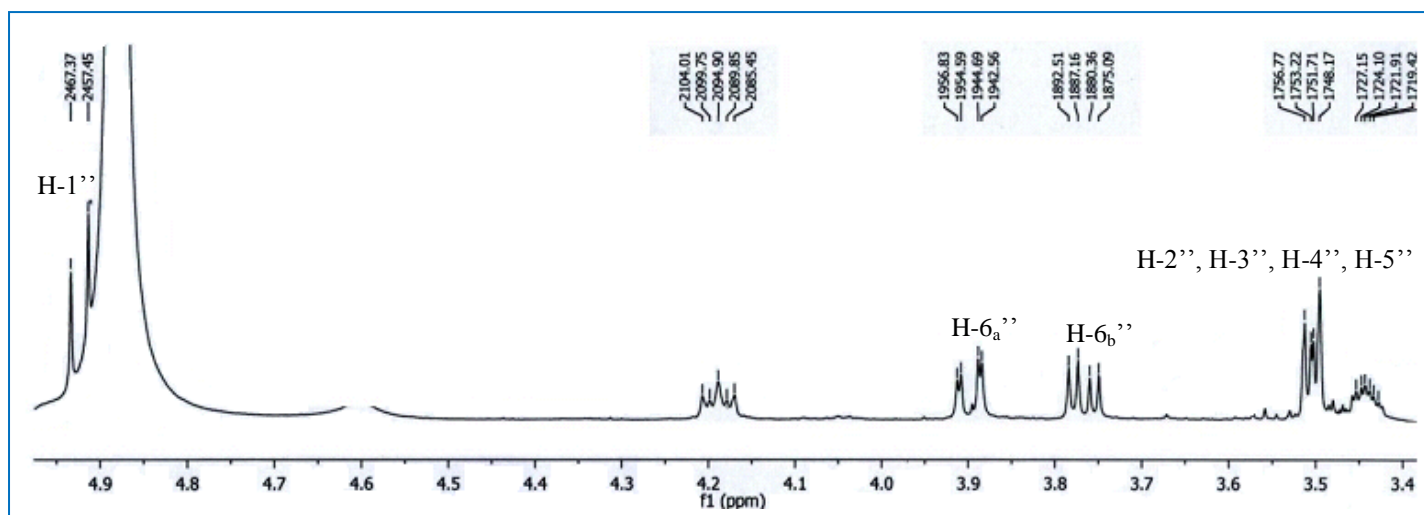


Fig. III-9: Etalement du spectre RMN-¹H du produit *FLAV-2* (400MHz, MeOH-d₄).

Sur le spectre RMN-¹³C (Fig. III-10) on dénombre 21 atomes de carbones dont six résonant à : [62.84ppm, 71.78ppm, 72.59ppm, 75.32ppm, 80.15ppm, 82.64ppm], d'après la littérature ces valeurs sont relatifs aux carbones C-6'', C-4'', C-1'', C-2'', C-3'', C-5'' d'un 6-C-glucoside [3].

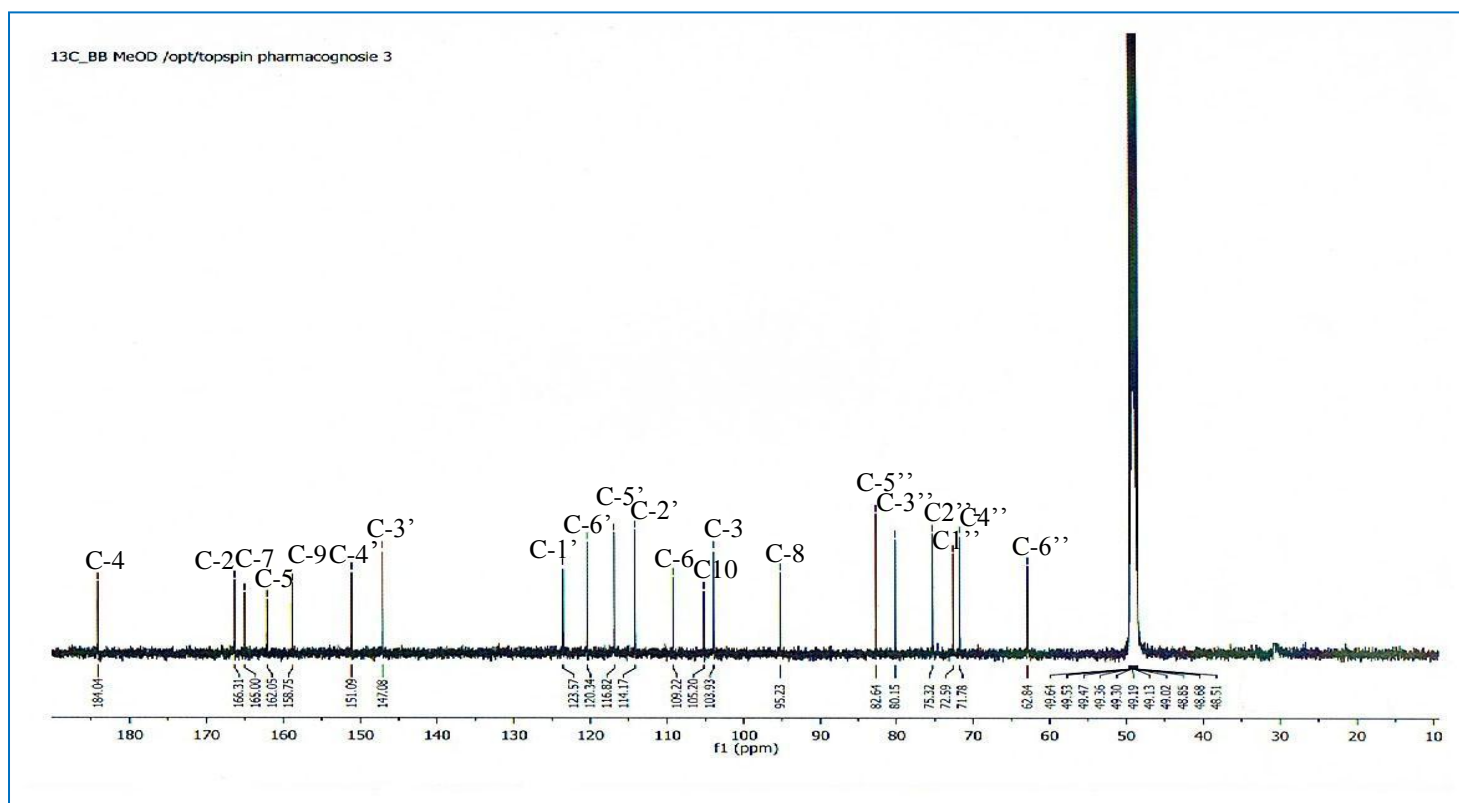


Fig. III-10: Spectre RMN-¹³C du *FLAV-2* (400MHz, MeOH-d₄).

Le spectre Dept 135 (Fig. III-11) montre 11 signaux dans la zone situés entre 62.84 - 120.34 ppm représentent les carbones du glucose et ceux de trois cycles (A, B, C) :

- Un signal à 62.82 ppm correspond au groupement $-CH_2$ du glucose [C-6''].
- Cinq signaux à 71.78 ppm, 72.59 ppm, 75.32 ppm, 80.15 ppm, 82.64 ppm relatifs au groupement $-CH$ du glucose [C-4'', C-1'', C-2'', C-3'', C-5''].
- Cinq signaux à: 95.22 ppm, 103.93 ppm, 114.17 ppm, 116.82 ppm, 120.34 ppm sont dus au groupement $-CH$ des cycles A, B et C [C-8, C-3, C-2', C-5', C-6'].

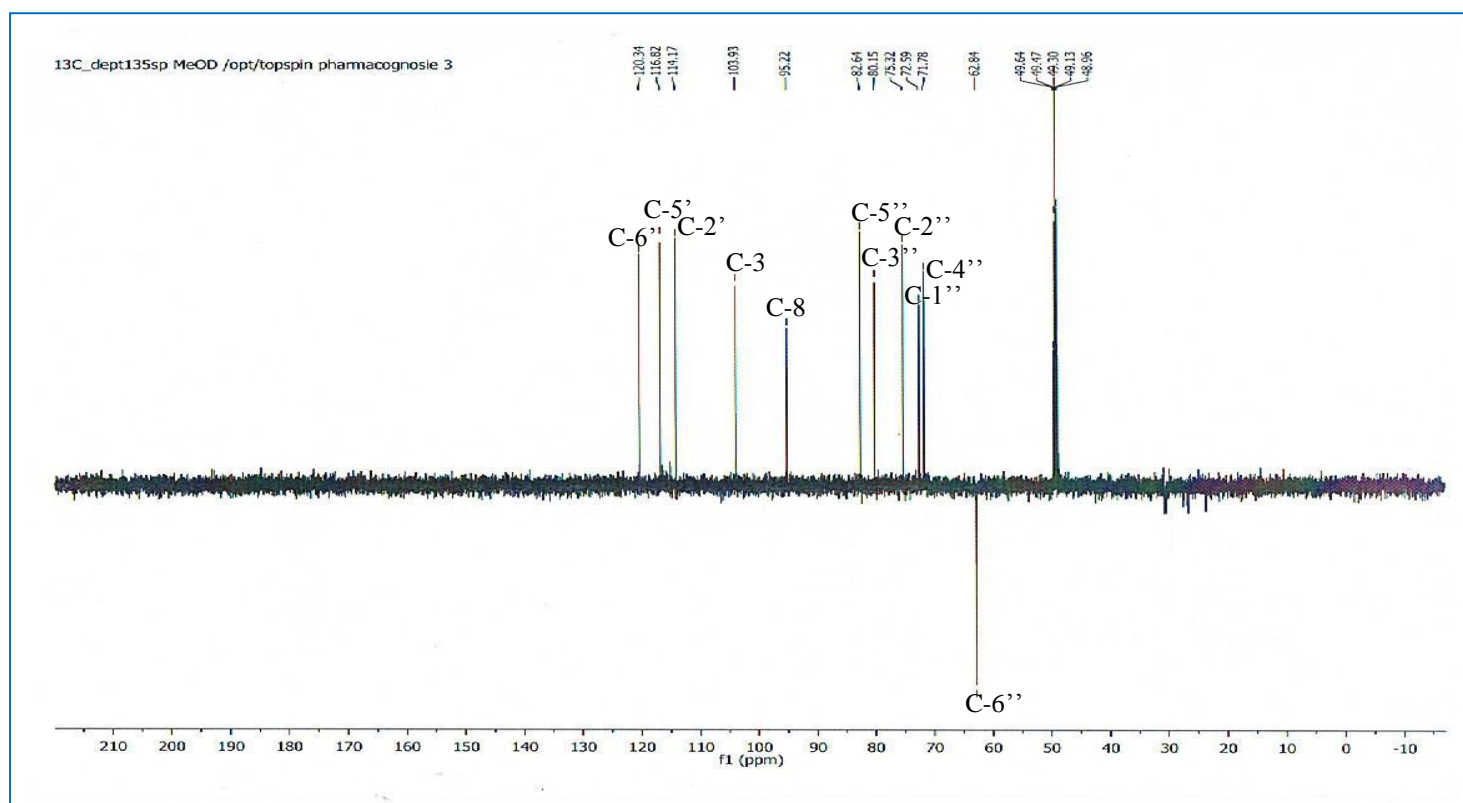


Fig. III-11: Spectre RMN- ^{13}C Dept 135 du *FLAV-2* (400MHz, MeOH- d_4).

Toutes les données spectrales concernant le composé *FLAV-2* sont mentionnées dans le tableau ci-dessous

Tableau III-4: Les données spectrales du *FLAV-2*.

RMN-H ¹ [δ : ppm, J : Hz, m]				RMN-C ¹³ [C, δ : ppm]		RMN-C ¹³ Dept 135	
H-3	6.57	-----	s	C-2	166.3		
H-8	6.52	-----	s	C-3	103.9		
H-2'	7.39	2.2	d	C-4	184.0		
H-6'	7.41	8.6- 2.2	dd	C-5	162.0		
H-5'	6.93	8.6	d	C-6	109.2		
H-1''	4.92	9.9	d	C-7	165.0		
H-2''-H-5''	3.5	-----	m	C-8	95.2	C-8	95.2
H-6''a	3.9	12.1- 2.2	dd	C-9	158.7		
H-6''b	3.75	12.1- 2.2	dd	C-10	105.2		
				C-1'	123.5		
				C-2'	114.1	C-2'	114.1
				C-3'	147.0		
				C-4'	151.0		
				C-5'	116.8	C-5'	116.8
				C-6'	120.3	C-6'	120.3
				C-1''	72.5	C-1''	72.5
				C-2''	75.3	C-2''	75.3
				C-3''	80.1	C-3''	80.1
				C-4''	71.7	C-4''	71.7
				C-5''	82.6	C-5''	82.6
				C-6''	62.8	C-6''	62.8

L'ensemble des analyses réalisées ainsi que la comparaison avec la littérature [3,4] ont permis d'attribuer au **FLAV-2** la structure d'isoorientine (Lutéoline-6- β -C-glucoside), ce produit fut isolé à partir de différentes familles et notamment les Apiaceae [5] et les Iridaceae [6].

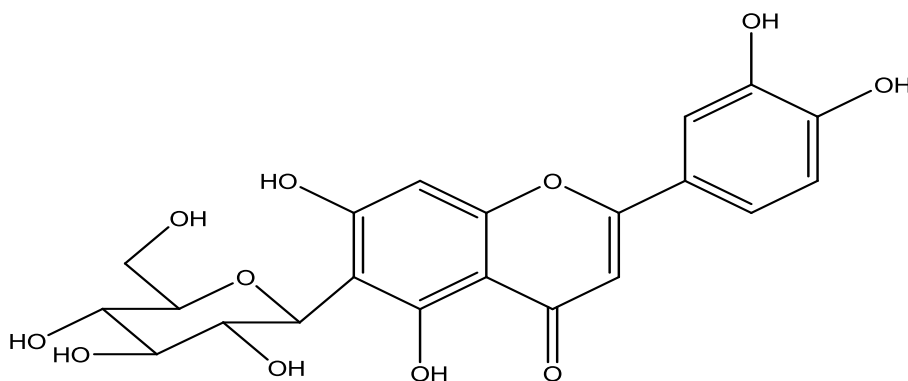


Fig. III-B: Isoorientine.

1-1-3 Détermination du structure de composé *FLAV-3*

Le produit *FLAV-3* se présente sous forme d'une poudre jaune soluble dans le MeOH.

Spectrométrie UV-visible :

Les spectres UV-visible enregistrés à l'aide des réactifs de déplacement, nous a conduits vers la quercétine.

Tableau III-5: Analyses par spectrophotométrie UV-visible du *FLAV-3*.

<i>Réactif de déplacement</i>	<i>Bande I</i>	<i>Bande II</i>
MeOH	368 nm	255nm
NaOH	408 nm apparition d'une nouvelle bande à 324nm	271nm
NaOH+5min	410nm	272nm
AlCl ₃	429nm	275nm
AlCl ₃ +HCl	402nm	269nm
NaOac	396nm	257nm
NaOac+H ₃ BO ₃	358nm	257nm

Spectrométrie de masse :

Le spectre de masse MS-IE (Fig. III-12) montre un pic moléculaire [M⁺] à m/z=302 uma avec une intensité de 100% correspond à une formule moléculaire C₁₅H₁₀O₇.

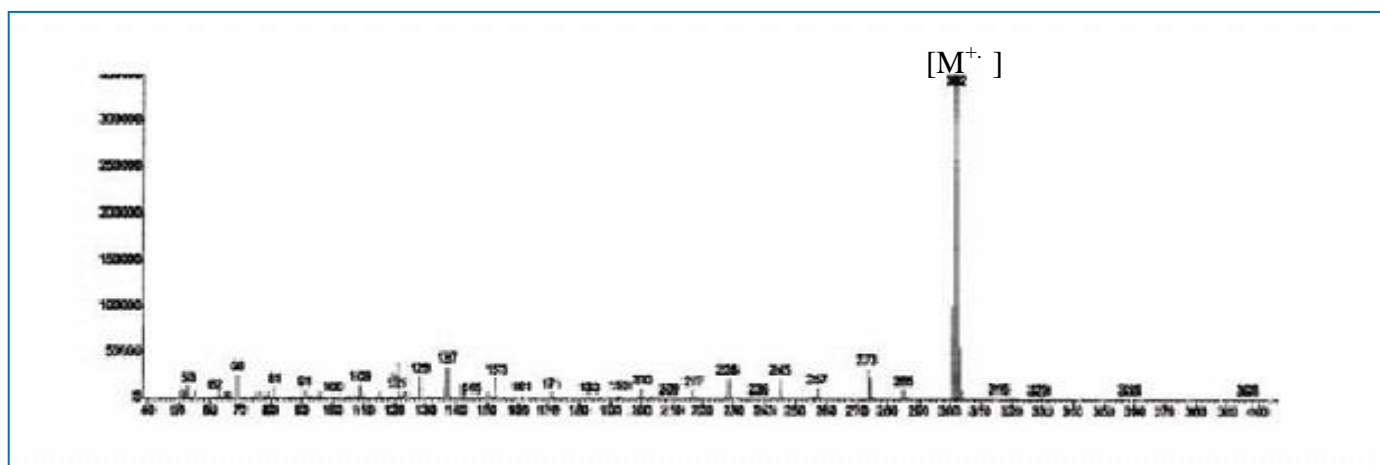


Fig. III-12: Spectre MS-IE du *FLAV-3*

Ces analyses est en accord direct avec la littérature [7], cela donc permet d'attribuer au *FLAV-3* la structure de la quercétine.

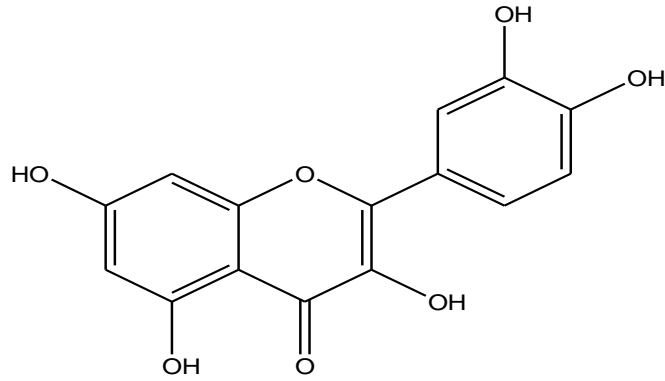


Fig.-III-C: Quercétine.

1-1-4 Détermination du structure de composé *FLAV-4*

Ce produit se présente sous forme d'une poudre jaune, son spectre UV-Visible avec deux maxima 266 nm, 336 nm [1] est caractéristique d'un flavone.

Spectrométrie de masse :

La spectrométrie de masse ESI en mode positif montre un pic moléculaire $[M-H]^+$ à m/z 433, correspond à une formule moléculaire $C_{21}H_{20}O_{10}$ (432uma).

Spectrométrie RMN :

Le spectre 1H -RMN enregistré dans le DMSO- d_6 (Fig. III-13) donne les indications suivantes :

- Un signal singulier à 6.21 ppm intégrant d'un proton relatif à H-6.
- Un signal singulier à 6.71 ppm intégrant d'un proton relatif à H-3.
- Un signal doublet avec une constante de couplage $J=8$ Hz à 6.90 ppm, intégrant de deux protons relatif aux $[H-3', H-5']$.
- Un signal doublet avec une constante de couplage $J=8$ Hz à 8 ppm, intégrant de deux protons relatif aux $[H-2', H-6']$.
- Un signal doublet avec une constante de couplage $J=10$ Hz à 4.75 ppm, correspond au proton anomérique H-1'' de forme β osidique.
- Des signaux multiples à 3.5- 4 ppm attribuables aux autres protons du sucre.

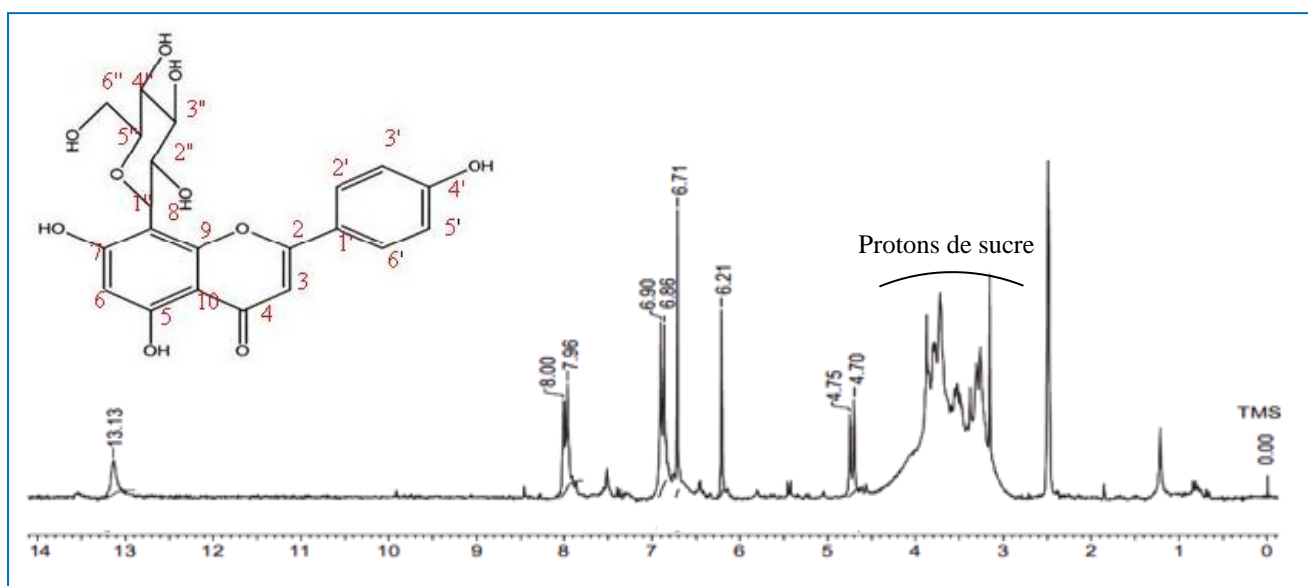


Fig. III-13: Spectre RMN- 1H du produit *FLAV-4* (400MHz, DMSO- d_6).

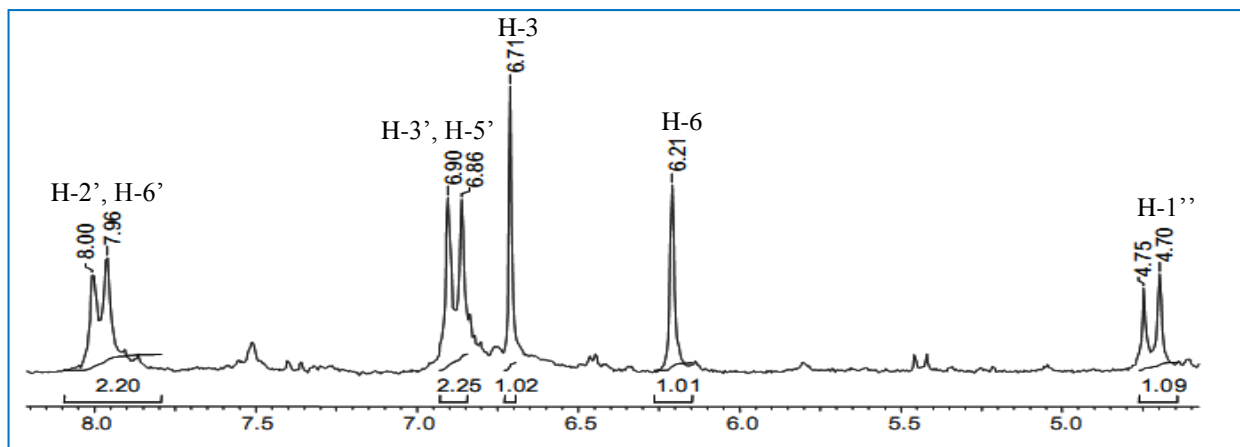


Fig. III-14: Etallement du spectre RMN- ^1H du produit *FLAV-4* (400 MHz, DMSO- d_6).

Le spectre ^{13}C -RMN (Fig. III-14) du composé *FLAV-4*, présente 21 signaux dont 6 résonant à : 61.31, 70.55, 70.91, 73.46, 78.71, 81.82 ppm sont attribuables aux carbones d'un c-glucose.

La position du sucre sur le noyau B a été déterminée par le déplacement chimique du carbone C-8 (104.64ppm) voir Tableau III-6 [8].

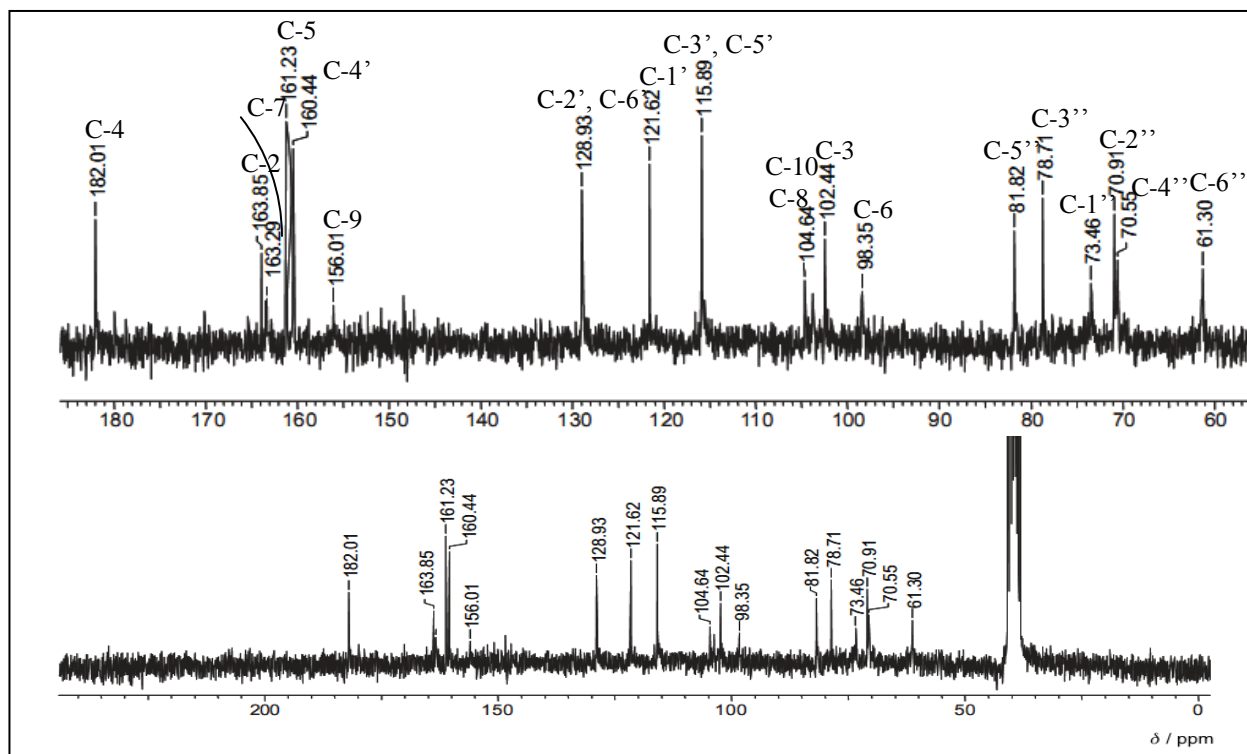


Fig. III-15: Spectre RMN- ^{13}C du produit *FLAV-4* (400 MHz, DMSO- d_6).

Tableau III-6: Le déplacement chimique du carbone C-6 et C-8 de la vitéxine et celui d'isovitéxine dans le DMSO [8]

<i>Vitéxine</i>		<i>Isovitéxine</i>	
C-6	C-8	C-6	C-8
98.1ppm	104.6	108ppm	93.7ppm

Toutes les données spectrales du composé *FLAV-4* sont regroupées dans le tableau suivant

Tableau III-7: Les données spectrales du *FLAV-4*.

RMN-H ¹ [δ : ppm, J : Hz, m]				RMN-C ¹³ [C, δ : ppm]	
H-3	6.71	-----	s	C-2	163.8
H-6	6.21	-----	s	C-3	102.4
H-2', H-6'	8.00	8	d	C-4	182.0
H-3', H-5'	6.90	8	d	C-5	161.2
H-1''	4.75	10	d	C-6	98.3
H-2'', H-6''	3.5- 4		m	C-7	163.2
H-5	13.13		s	C-8	104.6
				C-9	156.0
				C-10	104.6
				C-1'	121.6
				C-2'	128.9
				C-3'	115.8
				C-4'	160.4
				C-5'	115.8
				C-6'	128.9
				C-1''	73.4
				C-2''	70.9
				C-3''	78.7
				C-4''	70.5
				C-5''	81.8
				C-6''	61.3

Toutes ces analyses et la comparaison avec la littérature permettent d'attribuer au composé **FLAV-4** la structure de la vitéxine (apigénine-8- β -C-glucoside) [8].

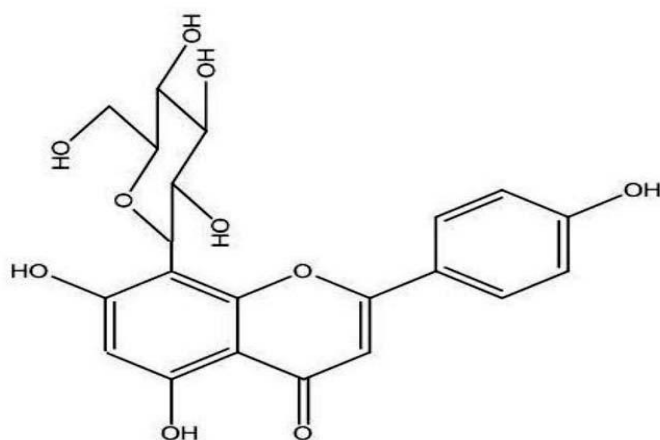


Fig. III-D: Vitéxine.

2-1 Les composés de l'extrait butanolique de *T. gallica* L

2-1-1- Détermination du structure de composé *FLAV-5*

Ce produit aussi se présente sous forme d'une poudre jaune soluble dans le MeOH et le DMSO, la fluorescence jaune sous UV-VISIBLE (365nm, 254nm) ainsi que la longueur de la bande I du spectre enregistré dans le MeOH (370nm) mène vers un flavonoïde de type flavonol.

Spectrométrie UV-visible :

Toutes les données spectrales UV-visible de produit sont regroupés dans le tableau sous mentionné (Tableau III-8).

Tableau III-8:Analyses par spectrophotométrie UV-visible du *FLAV-5*.

<i>Réactif de déplacement</i>	<i>Bande I</i>	<i>Bande II</i>
MeOH	370 nm	252nm
NaOH	398nm	275nm
AlCl ₃	419nm	254nm, 246nm
AlCl ₃ +HCl	418nm	254nm, 246nm
NaOac	371nm	251nm

L'ajout du NaOH provoque un faible déplacement bathochrome (12nm) signifiant l'absence du -OH libre en 4'.

L'absence du -OH libre en 7 est justifié d'un coté par le faible déplacement (+1 nm) de la bande II dans le spectre enregistré en présence de NaOac, et d'un autre par l'absence d'une nouvelle bande à 320- 335 nm dans le spectre enregistré en présence de NaOH. Le déplacement bathochrome (+58 nm) observé lors de l'addition d'AlCl₃+HCl confirme la présence d'un -OH en 5.

La comparaison du spectre d'AlCl₃+HCl par rapport à celui d'AlCl₃ ne révèle aucun déplacement bathochrome, ce qui confirme l'absence du système 3',4' ortho di -OH.

Spectrométrie RMN :

L'enregistrement du spectre RMN-¹H dans la DMSO-d₆ (Fig. III-3-12) montre des signaux caractéristiques de protons aromatiques, les signaux observés à 6.19 ppm (1H, d, J= 2.5Hz, H-6, un couplage méta) et 6.49 ppm (1H, d, J= 2.5Hz, H-8, un couplage méta) sont relatifs aux protons du cycle A.

Pour le cycle B on observe un doublet résonant à 7.15 ppm avec une constante de couplage 11.5 Hz attribuable à H-5'.

On observe aussi un doublet à 7.15 ppm intégrant d'un proton dont la constante de couplage est de 2.5 Hz, caractéristique de H-2'. On note aussi l'apparition d'un doublet dédoublé à 7.78 ppm intégrant à un proton attribuable à H-6'. De plus le même spectre révèle la présence de deux groupements méthoxyl à 3.83 ppm et 3.84 ppm.

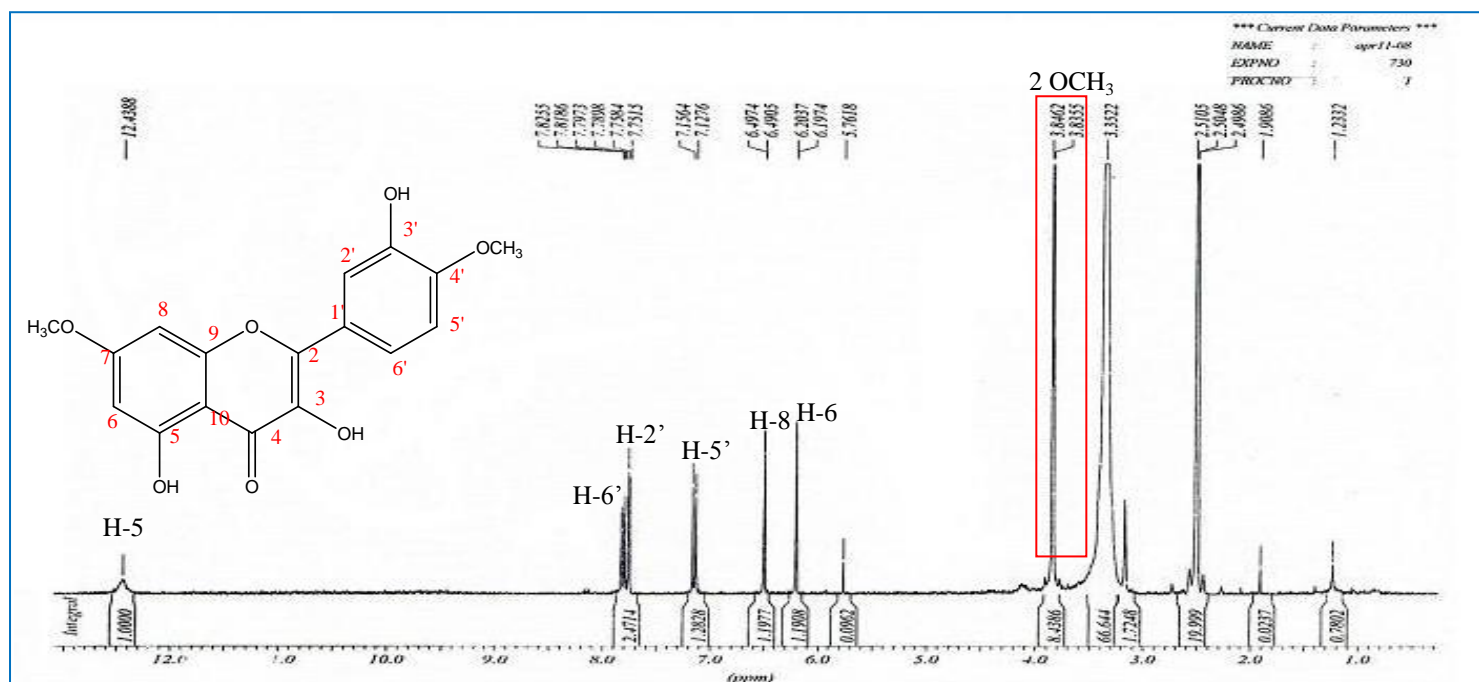


Fig. III-16: Spectre RMN-¹H du *FLAV-5* (250 MHz, DMSO-d₆).

Le tableau suivant révèle toutes les données spectrales du produit *FLAV-5*.

Tableau III-9: Les données spectrales du *FLAV-5*.

	RMN- ¹ H[δ : ppm, J : Hz, m]		
H-6	6.19	2.5	d
H-8	6.49	2.5	d
H-5	12.43	-----	s
H-5'	7.15	8.6	d
H-2'	7.75	2.5	d
H-6'	7.78	8.6- 2.5	dd
2-OCH ₃	3.83, 3.84	-----	

Ces analyses nous ont permis de déterminer le produit *FLAV-5* comme étant : 3', 3, 5-di hydroxy 4',7-di méthoxy flavone.

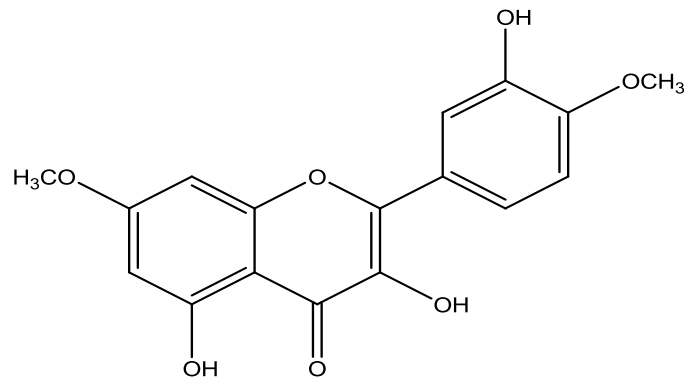


Fig. III-E: 3', 3, 5-tri hydroxy 4', 7- di méthoxy flavone.

2-1-2 Détermination du structure de composé *FLAV-6*

Le produit *FLAV-6* a été isolé sous la forme d'une poudre jaune soluble dans le MeOH et la DMSO, la fluorescence jaune sous UV-visible (254 nm, 365 nm) et la longueur de la bande I du spectre enregistré dans le MeOH (367 nm) conduit à un flavonol.

Spectrométrie UV-visible :

Afin de déterminer la position de différentes substitutions, on a procédé à des analyses spectrométriques UV-visible.

Les résultats d'analyse sont exprimés dans le tableau suivant :

Tableau III-10: Analyses par spectrophotométrie UV-visible du *FLAV-6*.

Réactif de déplacement	Bande I	Bande II	Interprétation
MeOH	367nm	255nm	3-OH
NaOH	411nm	275nm	4'-OH
NaOH+5min	411nm (+44nm, même int)	276nm	
AlCl ₃	428nm (Aucun dépl)	266nm	Absence 3', 4'ortho di -OH
AlCl ₃ +HCl	428nm (+61nm)	266nm	5-OH
NaOac	425nm	275nm (+20nm)	7-OH
NaOac+H ₃ BO ₃	372nm (faible dépl)	255nm, 270nm	Absence 3', 4'ortho di -OH

Spectrométrie de masse :

Le spectre de masse ESI en mode positif (Fig. III-16) montre un pic moléculaire $[M+H]^+$ à m/z 317, indiquant une formule moléculaire $C_{16}H_{12}O_7$, cela peut nous attirer vers l'hypothèse d'un quercétine méthoxylé.

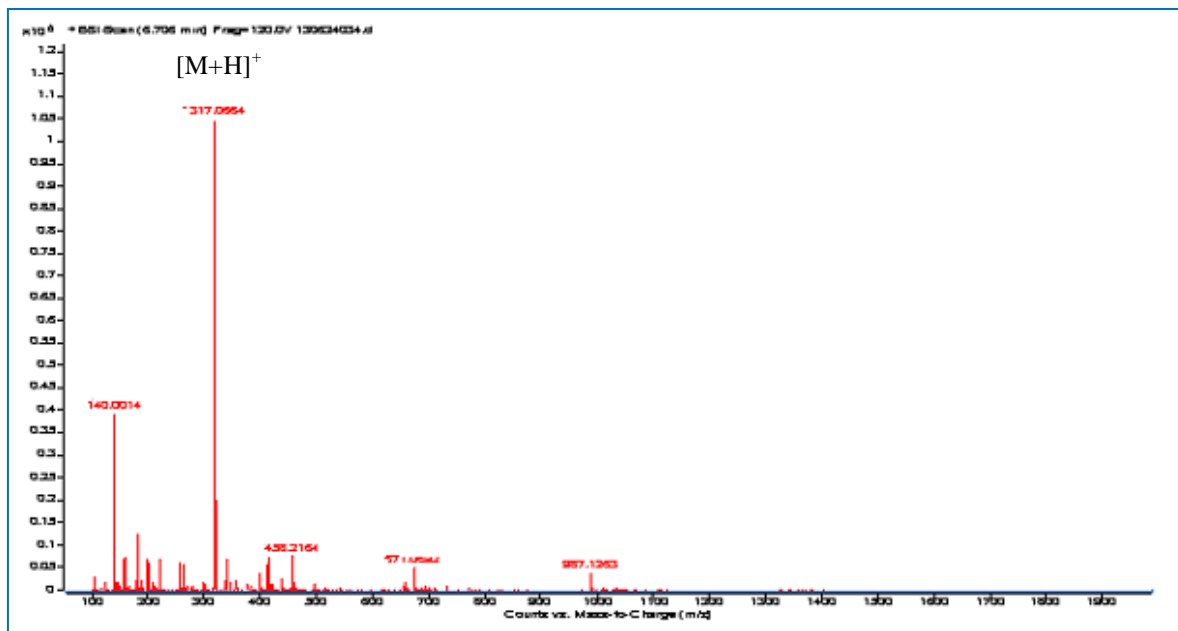


Fig. III-17: Spectre ESI en mode négatif du *FLAV-6*.

Spectrométrie RMN :

Le spectre RMN- 1H (Fig. III-17) de ce produit met en évidence les informations sous indiqués :

- l'apparition d'un groupement méthoxyl à 3.9 ppm.
- D'autres signaux relatifs aux protons : [H-6, 6.2 ppm, 2Hz, d], [H8, 6.4 ppm, 2Hz, d], [H-5, 7.25 ppm, 8.5Hz, d], [H-2', 7.75ppm, 2Hz, d], [H-6', 7.79 ppm, 8.5Hz-2Hz, dd].

Ces données confirment l'hypothèse d'un quercétine méthoxylé.

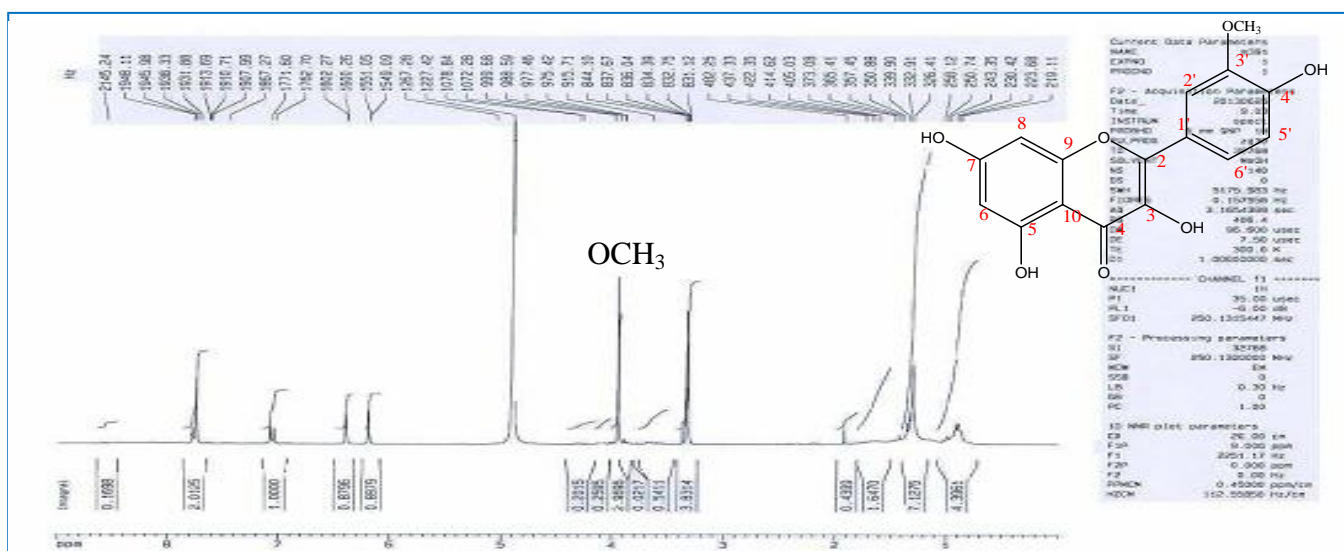


Fig. III-18: Spectre RMN-¹H du *FLAV-6* (250 MHz, MeOH-d₄).

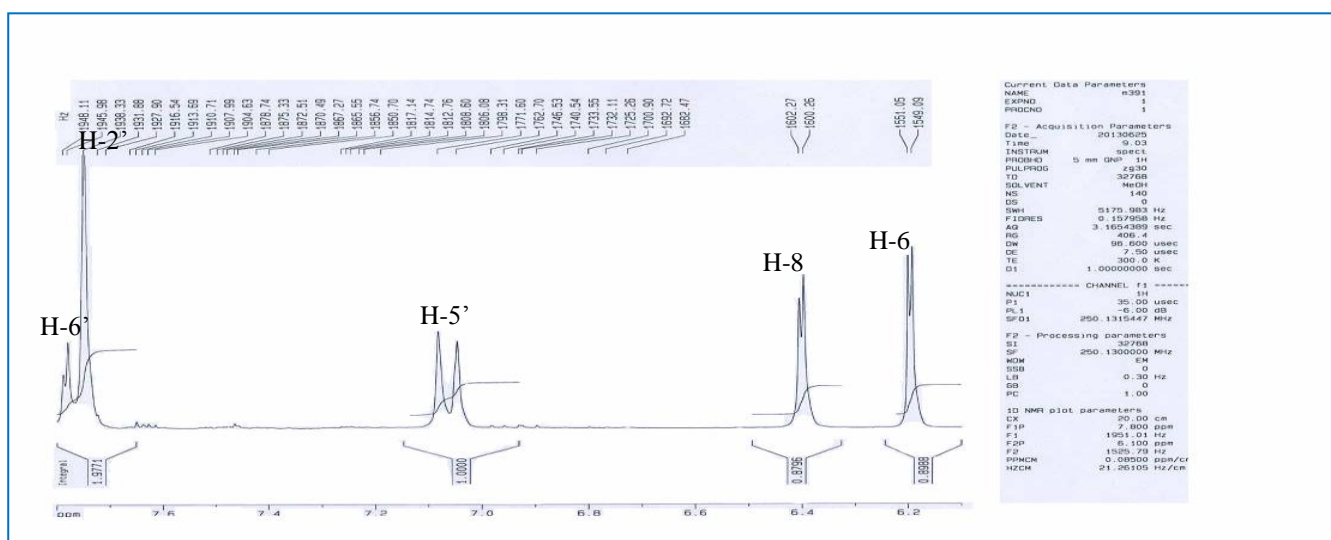


Fig. III-19: Etalement du spectre RMN-¹H du *FLAV-6* (250 MHz, MeOH-d₄).

Les données relatives au produit *FLAV-6* sont regroupées dans le tableau ci-dessous

Tableau III-11: Les données spectrales du *FLAV-6*.

RMN- ¹ H[δ : ppm, J : Hz, m]			
H-6	6.2	2	d
H-8	6.4	2	d
H-5'	7.25	8.5	d
H-2'	7.75	2	d
H-6'	7.79	8.5 -2	dd
OCH ₃	3.84		

En conclusion on peut attribuer au produit *FLAV-6* la structure du : 3, 5, 7, 4'-tétra hydroxy 3'-méthoxy flavone, souvent connu sous le nom Isorhamnetine. Ce métabolite fut isolé à partir du taxon *Boerhaavia erecta* L. (Nyctaginaceae) [9].

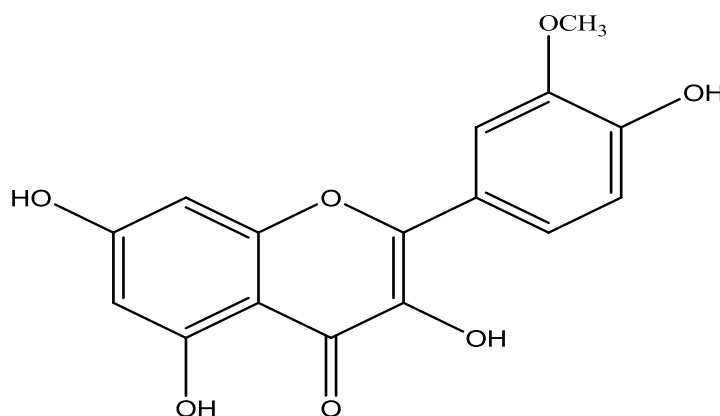


Fig. III-F: Isorhamnetine.

3-1 Les composés de l'extrait Acétate d'éthyle de *Bunium alpinum* Waldst et Kit

3-1-1 Détermination du structure de composé majoritaire FLAV-7

Ce produit se présente sous forme d'une poudre jaune intense soluble dans le MeOH et le DMSO, la longueur d'onde de la bande une (357nm) observée lors de l'enregistrement du spectre UV-visible dans le MeOH, et la fluorescence violette sous UV-visible nous conduit vers un flavonoïde de type flavone 3-OR.

Tous les données de Spectrométrie UV-visible sont sous- mentionnés

Tableau III-12:Analyses par spectrophotométrie UV-visible du *FLAV-7*.

Réactif de déplacement	Bande I	Bande II
MeOH	357nm	271nm
NaOH	411nm	275nm
NaOH+5min	411nm	276nm
AlCl ₃	426nm	273nm
AlCl ₃ +HCl	402nm	268nm
NaOac	366nm	260nm
NaOac+H ₃ BO ₃	378nm	262.5

- L'addition de NaOH provoque un déplacement bathochrome (+54 nm) de la bande I, ceci révèle la présence d'un groupement 4'-OH, d'une autre part la position de ce groupement est confirmée par le déplacement bathochrome de la bande II (+17 nm) du spectre enregistré après avoir additionné le NaOac.

- Le déplacement bathochrome (+45 nm) observé lors de l'addition AlCl₃ +HCl confirme la présence d'un groupement 5-OH.

- La présence du système ortho di-OH sur le cycle B a été confirmé par le déplacement bathochrome de la bande I ($\Delta\lambda=+24$ nm) du spectre AlCl₃ par rapport à celui d'AlCl₃ +HCl, ainsi que par le déplacement bathochrome de la bande I ($\Delta\lambda=+12$ nm) du spectre NaOac+H₃BO₃ par rapport à celui enregistré dans le MeOH.

Le spectre ESI⁺-MS (Fig. III-18), montre un ion moléculaire à m/z 487 [M+Na] suggérant une masse moléculaire 364 uma relative à une formule C₂₁ H₁₂ O₁₆, l'apparition d'un autre pic moléculaire à m/z 303 [M-162+H]⁺ révèle la perte du glucose.

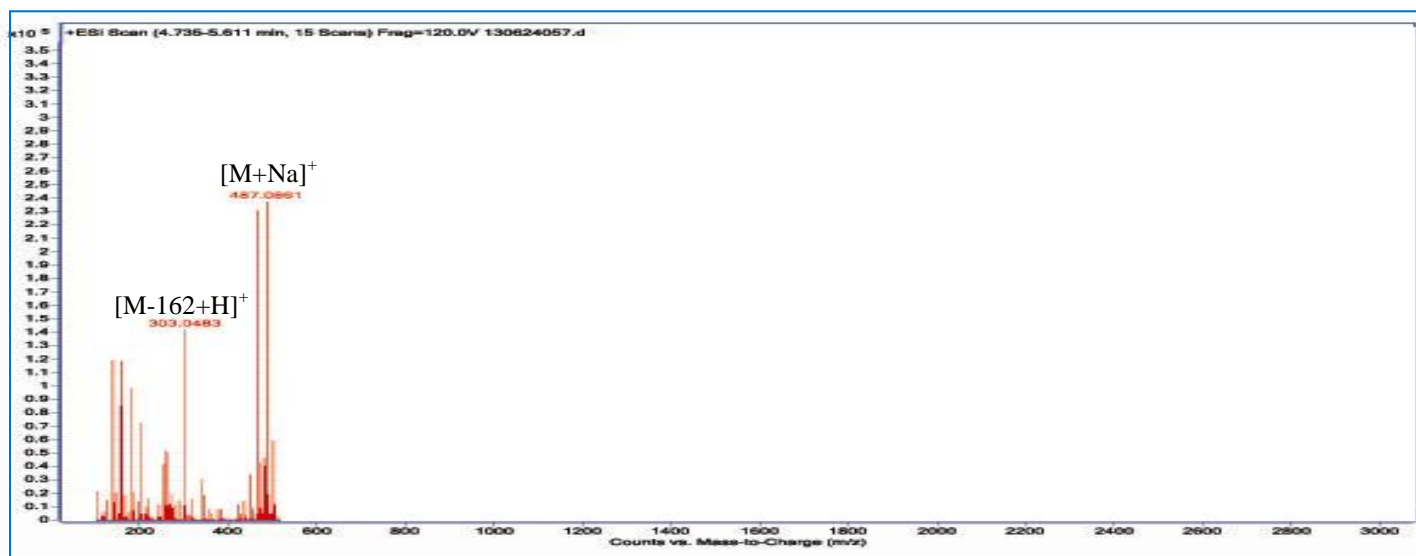


Fig. III-20: Spectre ESI en mode positif du *FLAV-7*.

Le spectre RMN-¹H enregistré dans le DMSO-d₆ de ce produit (Fig. III-22) donne les indications suivantes :

- Un doublet à 6.21 ppm avec une constante de couplage $J = 2$ Hz attribuable à H-6.
- Un doublet à 6.42 ppm avec une constante de couplage $J = 2$ Hz attribuable à H-8.
- Un doublet à 6.84 ppm avec une constante de couplage $J = 8.5$ Hz attribuable à H-5'.
- Un doublet à 7.54 ppm avec une constante de couplage $J = 2$ Hz attribuable à H-2'.
- Un doublet dédoublé à 7.7 ppm avec les constantes de couplage $J = 2$ Hz, $J = 8.5$ Hz attribuable à H-6'.
- Un doublet à 5.41 ppm avec une constante de couplage $J = 7.6$ Hz attribuable au proton anomérique H-1''.

La constante de couplage $J = 7.6$ Hz définit la forme β osidique [10]

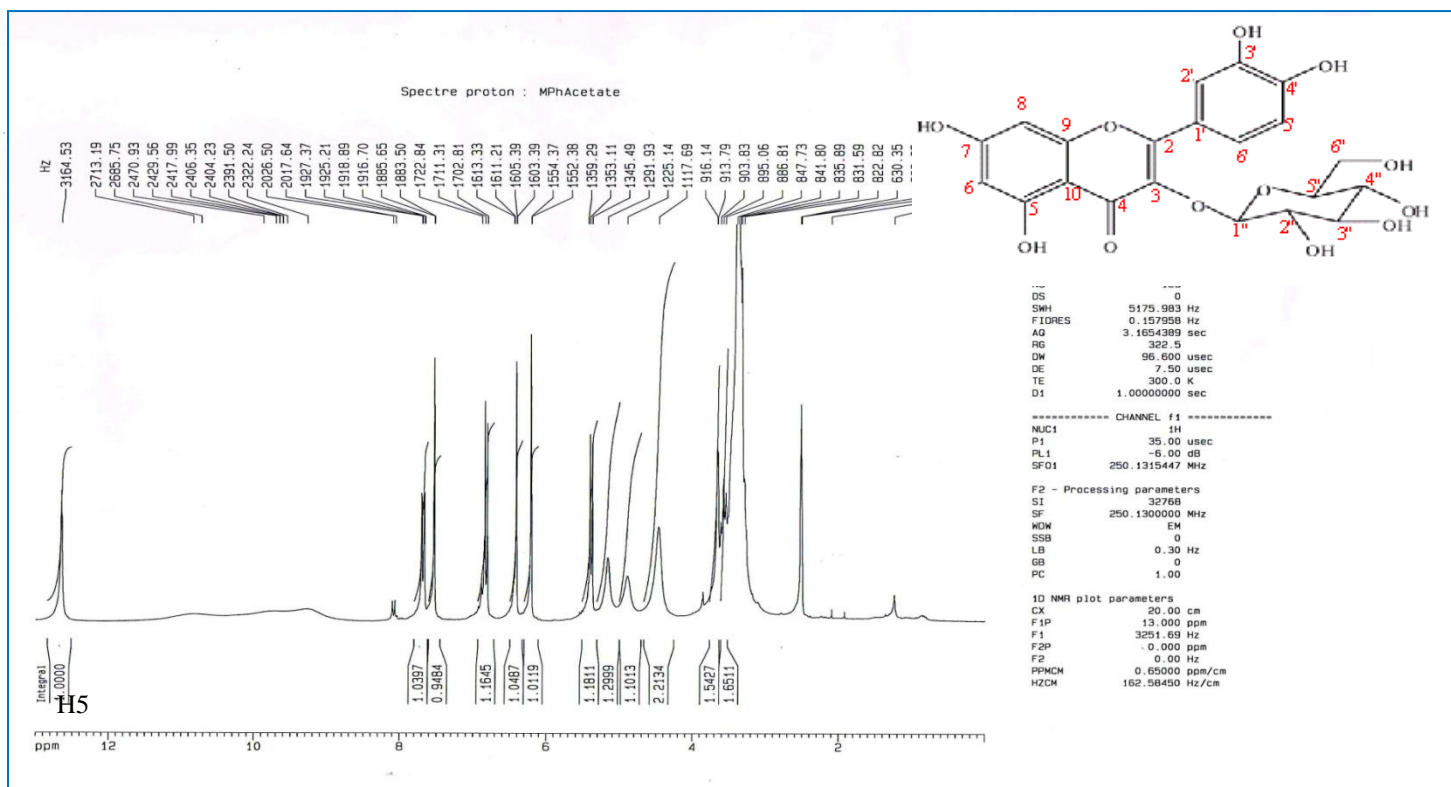


Fig. III-21: Spectre RMN-¹H du FLAV-7 (250 MHz, DMSO-d₆).

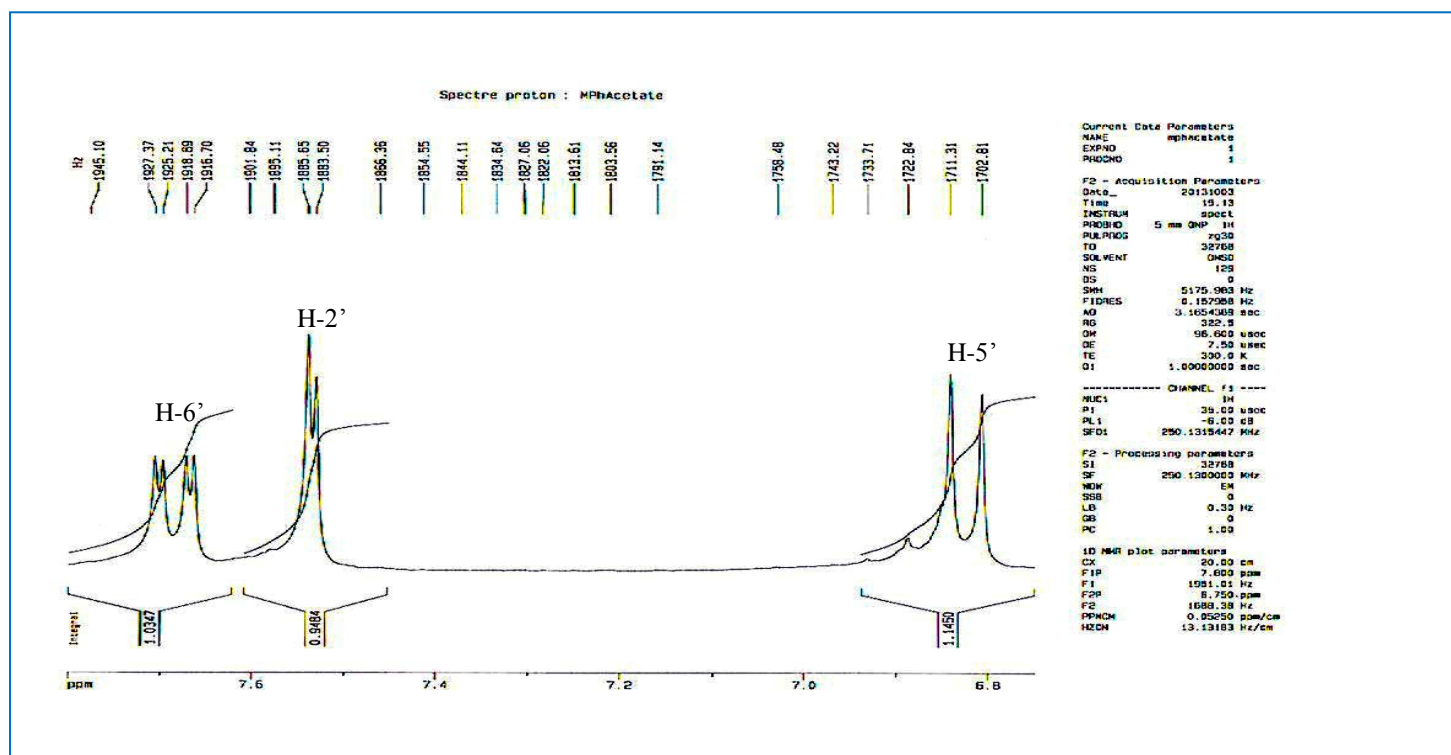


Fig. III-22: Etalement du spectre RMN-¹H du FLAV-7 (250 MHz, DMSO-d₆).

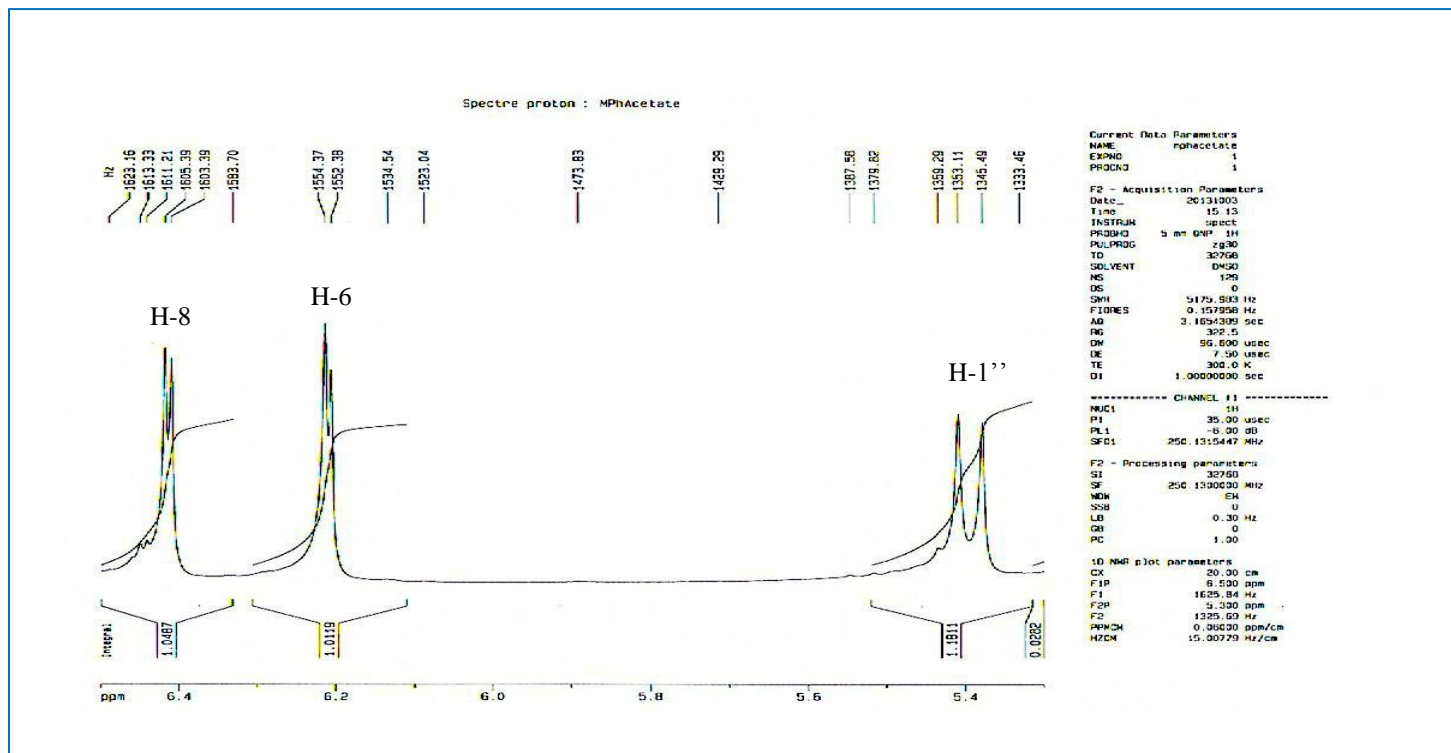


Fig. III-23: Etalement du spectre RMN-¹H du *FLAV-7* (250 MHz, DMSO-d₆).

Le spectre RMN-¹³C (Fig. III-20) enregistré dans le DMSO-d₆ de ce produit montre 21 atomes de carbones, dont 15 correspondent à ceux de la génine quercétine, les autres 6 carbones résonant à : 60.07ppm, 75.73ppm, 67.86ppm, 73.08ppm, 71.13ppm, 101.73ppm sont attribuables à ceux du glucose [10]

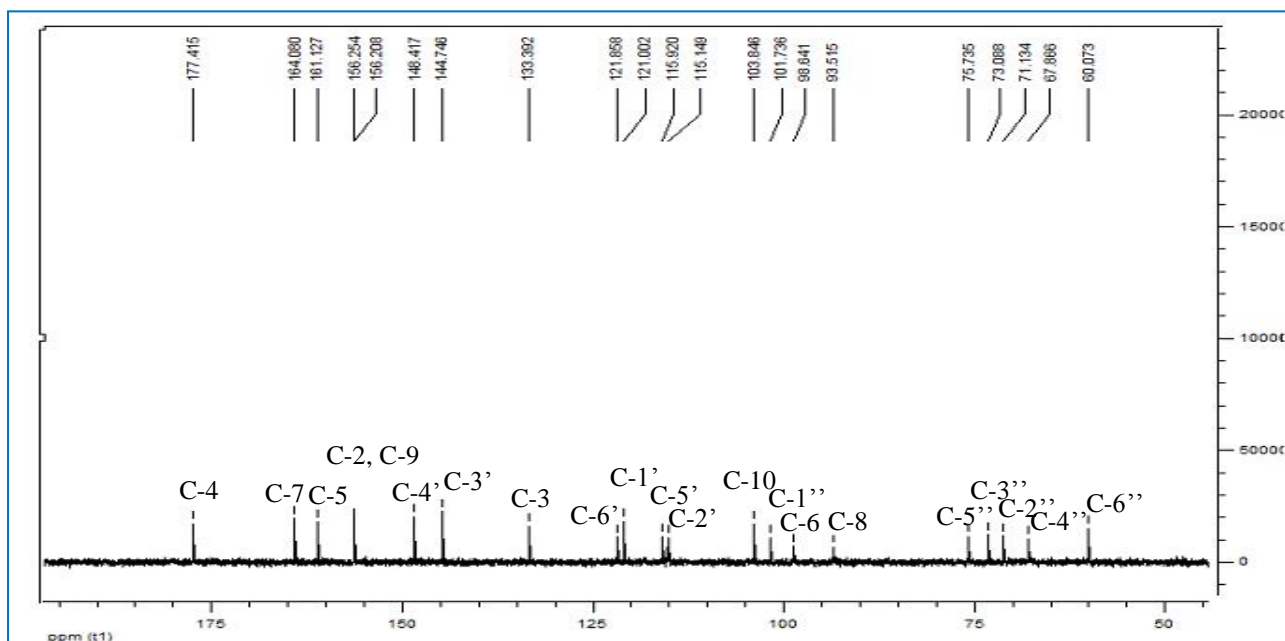


Fig. III-24: Spectre RMN-¹³C (250 MHz, DMSO-d₆) du *FLAV-7*.

Toutes les données spectrales du composé *FLAV-7* sont regroupées dans le tableau suivant

Tableau III-13: Les données spectrales du *FLAV-7*.

RMN- ^1H [δ : ppm, J : Hz, m]				RMN- ^{13}C [C, δ : ppm]	
H-6	6.21	2	d	C-2	156.25
H-6	6.42	2	d	C-3	133.4
H-5'	6.84	8.5	d	C-4	177.4
H-2'	7.54	2	d	C-5	161.1
H-6'	7.70	8.5- 2	dd	C-6	98.6
H-1''	5.41	7.6	d	C-7	164.0
H-2'',H-6''	3.5- 4		m	C-8	93.5
H-5	12.69		s	C-9	156.2
				C-10	103.8
				C-1'	101.7
				C-2'	115.1
				C-3'	144.7
				C-4'	148.4
				C-5'	115.9
				C-6'	121.8
				C-1''	103.8
				C-2''	71.1
				C-3''	73.0
				C-4''	67.86
				C-5''	75.7
				C-6''	60.0

L'ensemble de ces analyses spectrales et la comparaison avec celui publié dans la littérature permettent l'identification du FLAV-7 comme étant le quercétine-3-O- β -glucoside (Isoquercétrine).

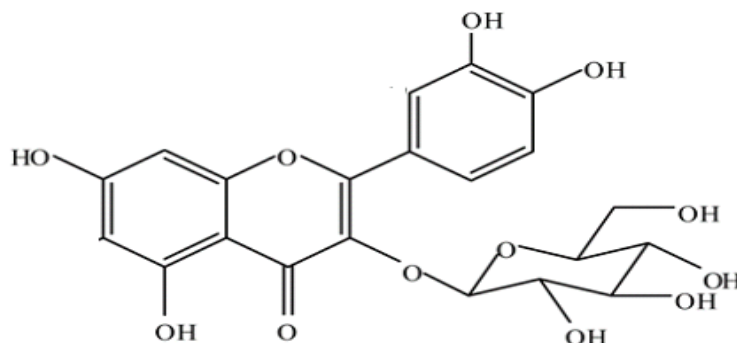


Fig. III-F: Quercétine-3-O- β -glucoside.

Ce produit a été isolé à partir de plusieurs espèces de la famille des Apiaceae notamment, *Foeniculum vulgare* Mill. Et *Foeniculum dulce* Mill. [11], *Caucalis platycarpus* L [12], *Peucedanum tauricum* M. Bieb. [13], *Kundmannia sicula* [14].

4 Références

- [1] Markham, K.R. (1982). Techniques of flavonoid identification. Academic Press, London.
- [2] Xian-yin L., Yu-ying Z., Liang H., (2006). Studies on chemical constituents in flower of *Abelmoschus manihot*. China Journal of Chinese Materia Medica, 31(19): 1597-1599.
- [3] Calıs I., Birincioglu S. S., Kırmızıbekmeze H., Pfeiffer B., Heilmann J., (2006). Secondary metabolites from *Asphodelus aestivus*., Z. Naturforsch, 61b: 1304 – 1310.
- [4] Yadava R. N., Shirin Khan., (2012). Chemical examination of a new allelochemical from stems of *Glossocardia bosvallia* DC., IJPSR, 3(10):3932-3935.
- [5] Makhloufi E., Akkal S., Medjroubi K., Elomri A., Laouer H., Verité P., Seguin E., (2013). Chemical constituents of the extract Algerian *Reutera lutea* (Desf.) Maire, (Apiaceae), Pharmacognosy Communication, 3(2):41-44.
- [6] Sary H. G., Ayoub N. A., Singab A. B., Ahmed A. H., Al-Azizi M. M., (2004). Chemical constituents and molluscicidal activity of *Iris pseudacorus* L. cultivated in Egypt., Bull. Pharm. Sci., Assiut University, Vol. 27, Part 1: 161-169.
- [7] Aderogba M. A., Ogundaini A.O., Eloff J. N., (2006). Isolation of two flavonoids from *Bauhinia monandra* (KURZ) leaves and their antioxidative effects. Afr. J. Trad. CAM, 3(4): 59 – 65.
- [8] Yun-Lian L., Yueh-Hsiung K., Ming-Shi S., Chien-Chih C., Jun-Chih O., (2000). Flavonoid glycosides from *Terminalia catappa* L. Journal of the Chinese Chemical Society, 47(1): 253-256.
- [9] Petrus A. J. A., Siva Hemalatha S., Suguna G., (2012). Isolation and Characterization of the Antioxidant Phenolic Metabolites of *Boerhaavia erecta* L. Leaves. J. Pharm. Sci & Res, 4(7):1856-1861.
- [10] Soo-Youn L., Ji-Yeon H., Hye-Ryeon Y., Young-Sook P., (2007). Antioxidative phenolics from the petals of *Carthamus tinctorius*. J. Appl. Biol. Chem, 50(4): 304-307.
- [11] Soliman F. M., Shehata A. H., Khaleel A. E., Shahera E. M., (2002). An Acylated Kaempferol glycoside from flowers of *Foeniculum vulgare* and *F. Dulce*. Molecules, (7): 245-251.

[12]Plazonica A., Bucar F., Males Z., Mornar A., Nigovic B., Kujundzic N., (2009). Identification and quantification of flavonoids and Phenolic acids in Burr Parsley (*Caucalis platycarpos* L.), Using High-Performance Liquid Chromatography with Diode Array Detection and Electrospray Ionization Mass Spectrometry. *Molecules*, (14): 2466-2490.

[13]Magdalena B., Kazimierz G., Alicja G., (2007).TLC and HPLC analysis of the flavonoids glycosides in the aerial parts of *Peucedanum tauricum* Bieb. *J. Of Planar Chromatography-Modern TLC*, (20): 127-130.

[14]Djarri L., (2011). Contribution à l'étude des huiles essentielles et des métabolites secondaires de trois plantes Algériennes de la famille des Apiaceae *Daucus reboudii* Coss. Ex Batt. &Trab., *Kundmannia sicula* (L.) DC., *Elaeoselinum thapsioides* Maire. Thèse doctorat, Université Constantine 1.

Chapitre IV

Dans cette partie nous aborderons l'activité antimicrobienne de l'extrait butanolique de l'espèce *Tamarix gallica* L (Tamaricaceae), ainsi celle de deux produits qui ont été préalablement isolés à partir du même extrait. Par ailleurs notre travail s'intéresse aussi à l'étude de l'activité antiradicalaire de trois plantes.

Nous allons aussi évaluer l'activité anticorrosion de l'extrait acétate d'éthyle de la plante *Limonium thouinii* (Viv) O. Kuntze (Plumbaginaceae).

4- Effets biologiques des flavonoïdes

Les flavonoïdes sont souvent connus pour leurs propriétés biologiques, parmi les quelles on peut mentionner l'activité anti inflammatoire, anti ulcérogène, anti bactérienne, anti allergique, ainsi que l'activité anti oxydante. L'hespéridine est un flavonoïde qui présente une activité anti inflammatoire significative chez les rats dont l'œdème a été induit aussi bien par la carragénine que par le dextran [1], d'autres recherches ont révélé que les flavonoïdes protègent la muqueuse gastrique contre divers agents ulcérogène c'est le cas de l'hypolaétine-8-glucoside (possède une activité ulcérogène importante) [2], en outre la quercétine et la naringénine exercent la même activité chez les rat dont l'ulcère a été provoqué par l'éthanol. Plusieurs recherches ont mis en évidence l'activité anti bactérienne et anti virale des flavonoïdes vis-à-vis aux différentes souches bactériennes [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9], ces molécules permettent d'atténuer le pouvoir infectieux ou affectent la réplication intracellulaire de certains virus tels que : le virus respiratoire syncytial (VRS), l'herpès simplex virus (HSV) ainsi que les adénovirus [10,11]. Une autre activité relative aux flavonoïdes c'est leur activité anti allergique ou' il a été mentionné que la quercétine exerce un effet inhibiteur de la libération d'histamine à partir de mastocytes [12]. En tant qu'anti oxydants les flavonoïdes sont capables d'inhiber la carcinogenèse. Ils inhibent en plus l'angiogenèse, la prolifération cellulaire et affectent le potentiel invasif et métastatique des cellules tumorales [13].

4-1-Test antimicrobien

4-1-1 Méthode et matériels

L'étude in vitro de l'activité antimicrobienne de l'extrait butanolique et celle de produits P1, et P2 a été effectuée par la méthode de diffusion en milieu solide [14]. Microorganismes utilisés lors de l'évaluation : toutes les souches que se soit standard ou issues des prélèvements proviennent de CHU de Constantine.

1- Souches bactériennes : *Klebsiella pneumonia*, *Staphylococcus blanc*, *Enterobacter aerugenosa*, *E. coli* (TCC 25922), *Pseudomonas aerugenosa* (ATCC 27853).

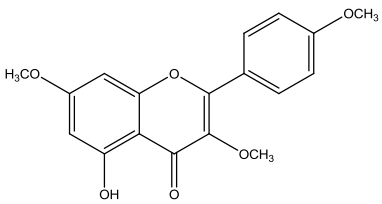
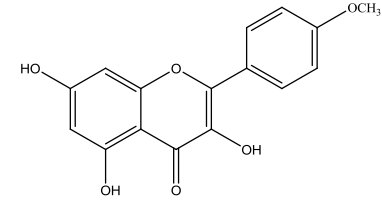
2- Champignon : *Aspergillus niger*

Extrait et produits testés :

1- Extrait butanolique de *Tamarix gallica* L.

2- Les données spectrales concernant les deux produits utilisés sont mentionnés ci-dessous:

Le tableau IV-1: Les données spectrales du produits testés.

Produit	Donnés spectrales
 <p style="text-align: center;">(P1)</p>	<p>- UV : <u>MeOH</u>: 344nm, 268nm, <u>NaOH</u>: 360nm, 275nm, <u>AlCl₃</u>: 396, 346nm, 276nm, <u>AlCl₃+HCl</u>: 428, 350nm, 264nm, <u>NaOac</u>: 346nm, 269nm.</p> <p>- MS-EI (70ev m/z): 330[M+H+1]⁺, 314[M+H-15]⁺, 300[M-28]⁺, 285[M-28-15]⁺</p> <p>- ¹H-RMN (250MHz, DMSO-d₆, ppm) : H6 (6.25, j=2Hz, d), H8 (6.42, j=2Hz, d), H3', H5' (7, j=9Hz, d), H2', H6' (8.25, j=9Hz, d), 3-OCH₃ (3.84-3.88, s)</p>
 <p style="text-align: center;">(P2)</p>	<p>- UV: <u>MeOH</u>: 363nm, 263nm, <u>NaOH</u>: 390nm, 275nm, <u>AlCl₃</u>: 425nm, 269nm, <u>AlCl₃+HCl</u>: 421, 426nm, 270nm, <u>NaOac</u>: 370nm, 269nm.</p> <p>- MS-EI (70ev m/z): 300[M]⁺, 285[M-15]⁺, 257[M-15-28]⁺</p> <p>- ¹H-RMN (250MHz, DMSO-d₆, ppm) : H6 (6.20, j=2Hz, d), H8 (6.42, j=2Hz, d), H3', H5' (7.1, j=7.9Hz, d), H2', H6' (8.16, j=7.9Hz, d), -OCH₃ (3.91, s)</p>

- Les souches bactériennes sont entretenues par repiquage sur la gélose (MHA) nutritive en favorisant leur croissance pendant 24 h à l'obscurité à 37°, sauf que la souche *Aspergillus niger* à été incubée à 48h et 30°.

- Les disques de papier WATMAN (N°3) imprégnés d'une quantité définie 40 µl d'extrait butanolique ainsi que les deux produits sont déposés à la surface du milieu gélosé préalablementensemencé par les bactéries. Ensuite les boîtes de Pétri sont stockées à 4° pendant une heure qui seront bientôt incubées à 37° pendant 24 heures. L'activité antibactérienne a été évaluée en mesurant les diamètres des zones d'inhibition autour de chaque disque.

Les valeurs de diamètres des zones d'inhibition sont répertoriées ci-dessus.

Tableau IV-2:Activité antimicrobienne de l'extrait butanolique à différentes concentrations.

Souches bactériennes	0.25mg/ml	0.5mg/ml	1mg/ml	2mg/ml	4mg/ml	8mg/ml
<i>E. coli</i> (ATCC 25922)	-----	-----	9.00 ±00	9.25 ± 0.5	10 ± 0.50	11± 00
<i>Staphylococcus blanc</i>	-----	-----	8.00 ±00	8.00±0.00	8.25±0.50	8.50±0.57
<i>Klebsiellaa pneumonia</i>	-----	10.00±0.81	11.00 ±0.81	11.25 ±0.57	11.50 ±0.50	12.25 ±0.50
<i>Pseudomonas aerugenosa</i> (ATCC 27853)	8.75 ±0.50	9.25 ±0.50	10.75 ±2.87	11.75 ±0.95	13.75±0.95	14.50 ±2.08
<i>Enterobacter aerugenosa</i>	-----	-----	7.00 ±0.95	7.25 ±0.95	7.62 ±0.47	9.0 ±1.41
Champignon	0.25mg/ml	0.5mg/ml	1mg/ml	2mg/ml	4mg/ml	8mg/ml
<i>Aspergillus niger</i>	-----	-----	-----	-----	7.5±0.57	8±0.0

Tableau IV-3:Activité antimicrobienne du produit [5-hydroxy 3, 7, 4'-tri méthoxy flavone].

Souches bactériennes	0.25mg/ml	0.5mg/ml	1mg/ml	2mg/ml	4mg/ml	8mg/ml
<i>E. coli</i> (ATCC 25922)	6.75 ±0.95	8.25 ±1.25	8.50 ±0.57	9.25 ±0.95	9.7575±0.5	10.75 ±0.50
<i>Staphylococcus blanc</i>	09.50±0.57	10.50±0.50	10.75±0.50	11.50±0.57	11.75±0.50	12.00±0.81

Tableau IV -4:Activité antimicrobienne du produit [3, 5, 7-tri hydroxy 4'-méthoxy flavone].

Souches bactériennes	0.25mg/ml	0.5mg/ml	1mg/ml	2mg/ml	4mg/ml	8mg/ml
<i>E. coli</i> (ATCC 25922)	-----	-----	10.75 ±0.95	11.50 ±2.38	12.50±1.73	14.25 ±1.5
<i>Staphylococcus blanc</i>	-----	-----	10.00±0.00	10.25±0.50	11.25±0.50	11.50±0.57

4-1-2 Résultats et discussion

Les résultats obtenus permettent de constater que la zone d'inhibition est variée de 6.25mm à 14.5mm avec une importante zone d'inhibition du produit **(P2)** [14.25 ±1.5mm]. Par ailleurs on note aussi que l'augmentation du diamètre de la zone d'inhibition de l'extrait et ce de 2 produits corrèle directement avec l'augmentation de la concentration de flavonoïdes. D'une autre part aucun effet anti fongique n'a été remarqué, cela est exprimé par la faible zone d'inhibition à concentration très élevée de flavonoïdes (8mm avec 8mg/ml).

Il a été trouvé que les flavonoïdes sont très actifs vis-à-vis aux bactéries à gram négative, mais d'autres recherches ont confirmé que les bactéries à gram positive, sont sélectivement inhibées par les flavonoïdes et les isoflavones provenant de plantes [15]. Les produits testés ont montré une semblable activité antibactérienne contre la *Staphylococcus blanc*, à l'exception d'*Escherichia .coli*, le produits **(P2)** semble peu actif que le produit **(P1)**, cette similarité peut être lié à la structure semblable de deux produits.

Nos études n'ont jamais été réalisées auparavant et nos résultats sont obtenus pour la première fois.

4-2 Activité antiradicalaire

4-2-1 Introduction

Ces dernières années plusieurs recherches ont mis en évidence l'activité antioxydante des flavonoïdes. L'activité antioxydante d'un flavonoïde est sa capacité à piéger les radicaux libres tels que les radicaux hydroxyles (OH^\cdot), et superoxydes (O_2^\cdot) et radicaux peroxylipidiques [16], ces radicaux libres sont produit par notre corps en réponse à des agressions de notre environnement tels que les cigarettes, les polluants et divers infection [17]. Diverses méthodes ont été utilisées pour évaluer l'activité antioxydante par piégeage de radicaux parmi lesquelles on cite: ORAC (Oxygen Radical Absorbance Capacity) et TRAP (Total Radical Trapping Antioxydant Parameter) pour les radicaux ROO^\cdot , FRAP (Ferriques Ion Reducing Antioxydant Parameter) pour les ions ferriques ainsi que les méthodes utilisant les radicaux ABTS (sel d'ammonium de l'acide 2,2'-azinobis-3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonique) et les radicaux DPPH $^\cdot$ (Diphenyl-picrylhydrazyle) [18].

4-2-2 Relation structure - activité

Divers études ont mis en évidence la relation entre la structure et l'activité antioxydante des flavonoïdes [19, 20, 21, 22]. L'obtention d'une activité antioxydante maximale nécessite les éléments structuraux suivants :

- **1**-La présence d'un système ortho-di OH sur le cycle B.
- **2**-La présence d'une fonction énone sur le cycle C.
- **3**-La présence de groupement hydroxyle en position 3 pour les flavones et en position 5 pour les isoflavones [23, 24].
- **4**-La présence d'une double liaison entre C2-C3 [25].

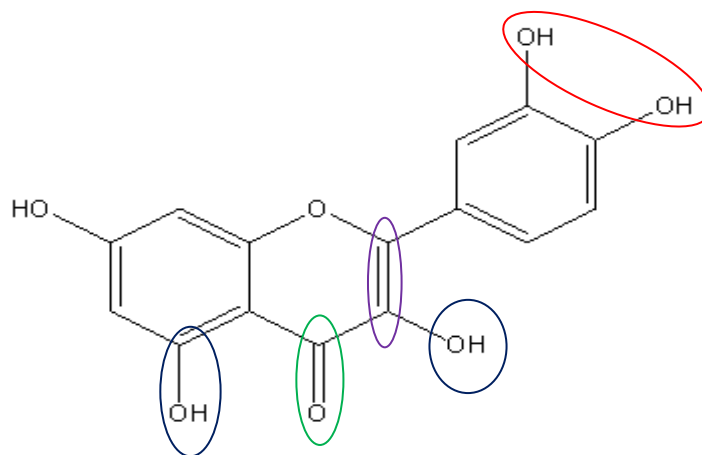


Fig. IV-1 : Eléments nécessaires pour l'activité antioxydante des flavonoïdes.

Il a été démontré que plus le degré d'hydroxylation des flavonoïdes est important, plus l'activité antioxydante est considérable [26]. D'autre étude menée sur la quercétine a révélé que la présence d'un deuxième hydroxyle en position ortho du cycle B augmente considérablement le piégeage des radicaux libres tandis que la position méta ou para de ce groupe provoque un effet inverse, la présence d'un groupement carboxylique diminue cette activité [23]. La glycosilation des flavonoïdes limitent l'activité antioxydante in vitro [27].

4-2-3 Test antiradicalaire

L'évaluation de l'activité antiradicalaire in vitro a été faite à température ambiante via la méthode de DPPH selon le protocole de Brand-Williams [28]; la solution du DPPH \cdot a été préparé en dissolvant 4mg de la poudre dans 50ml de MeOH. Cinq solutions de concentrations différentes sont préparées à partir de la solution mère (50mg dans 10ml de MeOH). L'antioxydant de référence est le Trolox (acide 6-hydroxy-2, 5, 7, 8-tétra-méthylchroman-2-carboxylique). Le DPPH \cdot C'est un radical stable possédant un couleur violette en solution et virant en jaune en présence d'un capteur des radicaux libres et se réduit en 2,2-diphényl-1-picrylhydrazine. La diminution de l'intensité est suivie par spectrophotométrie à 515nm. On peut déterminer l'EC₅₀ concentration à laquelle 50% de la coloration est perdue soit 50% des radicaux piégés. Toutes les analyses ont été prises en triplicatas.

4-2-3-1 Méthode et matériels

L'activité antiradicalaire vis-à-vis le radical DPPH \cdot (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle) a été évaluée à température ambiante; la solution du DPPH \cdot a été préparé en dissolvant 4mg de la poudre dans 50ml de MeOH. Cinq dilutions (1/2, 1/4, 1/8, 1/16, 1/32) de chaque extrait et produit ont été préparés à partir d'une solution mère (10mg/1ml), (1mg/1ml) respectivement. Sur une plaque de 96 puits, on place les différentes concentrations auxquelles ils sont additionnés 200 μ l de DPPH. L'absorbance du mélange est mesurée à 515nm par un lecteur de microplaque, la lecture se fait toutes les minutes pendant 45minutes. L'activité antioxydante des extraits et produits a été évaluée par rapport à la solution 100% renfermant le MeOH absolu (blanc réactif) et par rapport à la solution 100% DPPH. Le pourcentage d'inhibition PI de la formation des radicaux DPPH libres est calculé selon la formule suivante :

- $PI = (1 - (DO_{EXTRAIT} / DO_{100\%})) \times 100$.
- $DO_{EXTRAIT}$: absorbance de la solution contenant une dilution de l'extrait ou produit pur en présence de DPPH.
- $DO_{100\%}$: absorbance de la solution 100% uniquement la solution DPPH.

4-2-3-2 Résultats et discussion

Tableau IV -5: Activité antiradicalaire des extraits de trois plantes par le test DPPH.

Plante	Extrait	IC ₅₀	ARP
<i>Tamarix gallica</i> L	MeOH	3.89	0.26
	AcOEt	2.66	0.375
<i>Limonium thouinii</i> (viv)O. Kuntze	MeOH	0.89	1.13
	AcOEt	2.87	0.354
	BuOH	1.30	0.77
<i>Bunium alpinum</i> Waldst et Kit	MeOH:CH ₂ Cl ₂	2.89	0.37
	AcOEt	2.11	0.47
	BuOH	1.84	0.54

IC₅₀ DPPH: (mg / ml_{antioxydant}). ARP (Anti Radical Power) = 1 / IC₅₀.

Les résultats obtenus ont montré que tous les extraits testés ne révèlent aucune activité antiradicalaire vis-à-vis le radical DPPH par rapport au Trolox (IC₅₀= 0.106 mg / ml).

Tableau IV -6: Activité antiradicalaire de certains produits par le test DPPH.

Plante	Produit	IC ₅₀	ARP	TEAC
<i>Tamarix gallica</i> L	FLAV-5	0.406	2.46	0.26
	P1	0.725	1.38	0.15
	P2	0.309	3.23	0.34
<i>Bunium alpinum</i> Waldst et Kit	FLAV-7	0.28	3.6	0.38
Trolox		0.106	9.43	1

IC₅₀ DPPH: (mg / ml_{antioxydant}). ARP (Anti Radical Power) = 1 / IC₅₀. TEAC (Trolox Equivalent Antioxydant Capacity) = ARP_{extrait} / ARP_{Trolox}

Tous les produits testés ne montrent aucune activité antiradicalaire vis-à-vis le radical DPPH par rapport au Trolox (IC₅₀= 0.106 mg / ml, ARP= 9.43, TEAC= 1), cela est démontré par les faibles valeurs de ARP et TEAC des produits testés.

4-3 Activité anticorrosion

4-3-1 Introduction

On peut définir la corrosion comme un phénomène d'interaction physico-chimique d'un métal et de son environnement, induisant des dégradations du métal lui-même. Ce phénomène provoque des influences gênantes sur les différents domaines, économiques (par exemple le coût de la corrosion pour les Etats Unies en 2011 est de 276 millions de dollars), et culturelles (dans laquelle la corrosion peut faire disparaître plusieurs témoignages du passé) [29] au niveau d'environnement la corrosion a contribué à la pollution. Les dernières années étaient la scène des études intensifiées pour lutter la corrosion, pour cela plusieurs laboratoires ont cherché de synthétiser des molécules favorisant l'inhibition de la corrosion souvent connus l'inhibiteurs de la corrosion, c'est dernier sont des composés chimiques incluant un hétéroatome (O, S, N) dans leur composition [30], mais à des considérations de l'environnement la recherche récente se tend vers les inhibiteurs à base de plantes, ou de nombreuse produits naturelles sont largement utilisés pour lutter la corrosion [31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38].

Notre travail s'inscrit dans le cadre d'évaluer le pouvoir inhibiteur de l'extrait acétate d'éthyle de la plante *Limonium thouinii* (Viv) O. Kuntze sur l'acier de carbone en milieu acide (acide Chlorhydrique HCl).

L'évaluation du pouvoir inhibiteur de l'extrait acétate d'éthyle a été réalisée par les méthodes suivantes: La perte de la masse, La polarisation potentiodynamique, La spectroscopie d'impédance électrochimique.

4-3-2 matériels et méthodes

4-3-2-1 Inhibiteur utilisé

L'inhibiteur utilisé est l'extrait acétate d'éthyle de *Limonium thouinii* (Viv) O. Kuntze.

IV-2-2-2 Matériel utilisé

notre étude est effectuée sur l'acier de carbone API5L Gr B dont la composition massique répertorie ci-dessous

Tableau IV-7:La composition chimique de l'acier de carbone API5L Gr B.

Elément	P	S	Mn	C	Fe
% Massique	0.025	0.015	1.20	0.24	balance

4-3-2-3 Milieu corrosif

Le milieu corrosif est constitué de l'acide Chlorhydrique HCl de 1M préparé à partir d'une solution d'acide 37%

4-4-1 Les mesure de perte de masse.

Cette opération a été faite par immersion des coupons de l'acier de carbone API5L Gr B dont la surface de 4.36 cm^2 (1 cm x 0.6 cm x 2 cm), préalablement polies avec le papier SIC à différents graduant, et lavées avec de l'eau et de l'acétone, dans le milieu corrosif dans lequel a été additionnée l'inhibiteur à différentes concentration, l'immersion durera 2 jours pour chaque opération.

L'efficacité inhibitrice a été calculée en absence et en présence d'inhibiteur selon l'expression suivante :

$$IE (\%) = (W_0 - W_i / W_0) \times 100$$

W_0 : la perte de la masse en absence de l'inhibiteur.

W_i : la perte de la masse en présence de l'inhibiteur

Les résultats du test sont regroupés dans le tableau suivant

Tableau IV-8: L'efficacité inhibitrice avec l'absence et la présence de l'inhibiteur.

Concentration de l'inhibiteur en ppm	La perte de la masse (/cm ²)	IE (%)
0	0.005	-----
100	0.0027	45.45
200	0.0020	59.09
300	0.0016	68.18
400	0.0013	72.72
500	0.0019	62.00

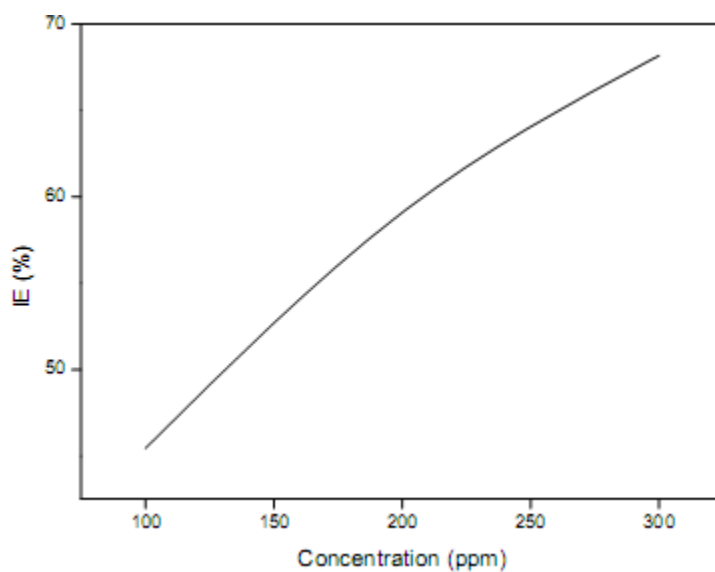


Fig. IV-2: L'efficacité inhibitrice à différentes concentrations de l'inhibiteur (Extrait Acétate d'éthyle de *Limonium thouinii* (Viv) O. Kuntze).

4-4-2 Les mesures électrochimiques

Pour les mesures électrochimiques l'électrode de travail a été préparée de la manière suivante :

- 1- Le métal est relié avec un fil de cuivre.
- 2- Ensuite a été enfoncé dans une résine inerte chimiquement (époxy) qui permet de délimiter une surface plane de 0.8cm^2 (Fig. IV-1).

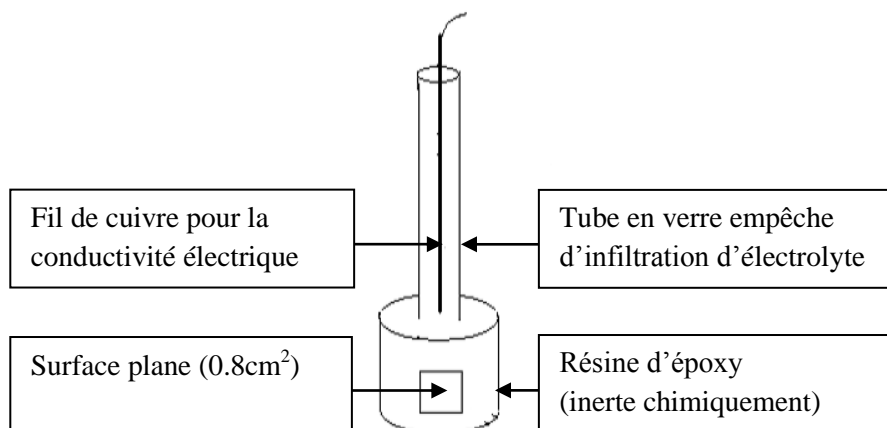


Fig. IV-3:Electrode pour les mesures électrochimiques.

- 3- Afin d'obtenir des mesures fiables on doit traiter l'électrode avant chaque expérience comme suit :

Un polissage de la surface de l'électrode avec le papier SIC de granulométrie croissante de (120-600-1200) afin de rendre la surface plane, lisse, et supprimer les fissures. Un dégraissage avec de l'acétone et ensuite un rinçage avec de l'eau distillée.

4-4-2-1 La polarisation potentiodynamique

Les mesures électrochimiques sont réalisées à l'aide d'un montage constituant d'un Potentiostat Volta Lab de type PGZ 301 pilotée par un logiciel Volta Master 4. Le potentiel appliqué à l'échantillon varie de -250 mV à 1000mV avec une vitesse de balayage de 1 m V.S^{-1} .

L'efficacité inhibitrice a été calculée selon l'expression suivante :

$$IE(\%) = (I_{\text{corr}} - I_{\text{corr}(i)}) / I_{\text{corr}} \times 100$$

I_{corr} , $I_{\text{corr}(i)}$: représentent la densité de courant de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur

Le tableau ci-dessous regroupe les résultats de test

Tableau IV-9: Les paramètres de la polarisation potentiodynamique avec l'absence et la présence de l'inhibiteur

[conc] ppm	$-E_{corr}$ (mV)	i_{corr} (mA.cm ²)	β_a (mV)	β_c (mV)	CR (mm.y ⁻¹)	EI (%)
0	534.8	0.1929	84.4	186.0	2.256	-----
100	522.3	0.1374	67.5	181.2	1.606	28.82
200	534.3	0.0866	69.4	142.9	1.013	55.09
300	503.2	0.0642	82.0	213.0	0.751	66.71
400	492.0	0.0603	92.2	235.0	0.705	68.75
500	467.6	0.0895	55.0	182.3	1.047	53.59

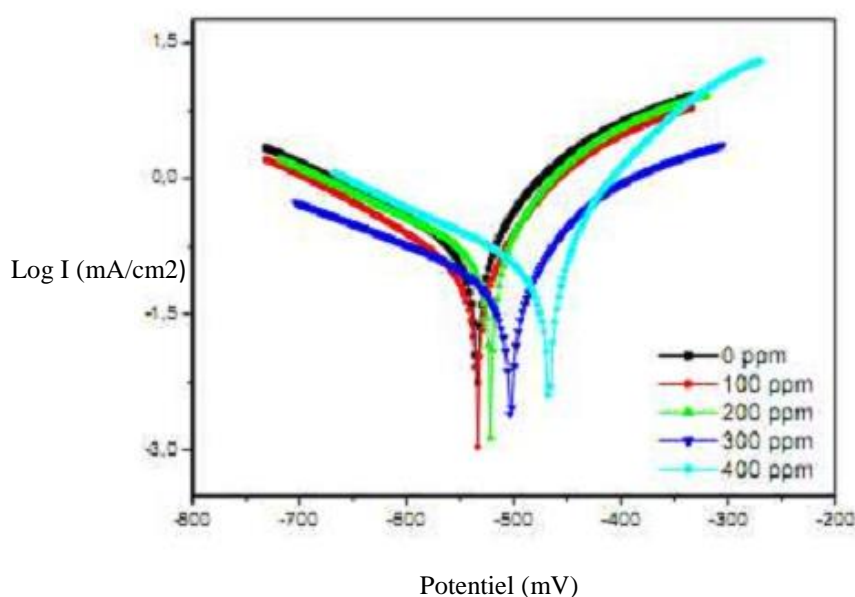


Fig. IV-4: Les courbes de la polarisation potentiodynamique de l'acier de carbone API5L Gr B à différentes concentration de l'inhibiteur.

4-4-2-2 La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).

Les mesures d'impédance électrochimique sont effectuées après 30 minutes d'immersion. Le montage et les conditions opératoires utilisés sont les mêmes que celui de la polarisation potentiodynamique.

L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel de polarisation est de 5 m V à des fréquences entre 10 kHz et 100 MHz.

L'efficacité inhibitrice a été calculée selon l'expression suivante :

$$IE(\%) = (R_2 - R_1 / R_1) \times 100$$

R_2 et R_1 représentent respectivement les valeurs de résistance de transfert de charge en présence et en absence d'inhibiteur.

Les résultats de ce test sont mentionnés dans le tableau suivant :

Tableau IV-10: Les paramètres d'impédance électrochimique avec l'absence et la présence de l'inhibiteur.

[conc] ppm	C_{dl} ($\mu F.cm^2$)	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	EI (%)
0	104.3	2.519	318	-----
100	78.85	3.827	410.8	22.43
200	77.47	16.34	452.0	29.64
300	60.90	16.29	827.8	61.58
400	33.88	18.35	1060	70.21

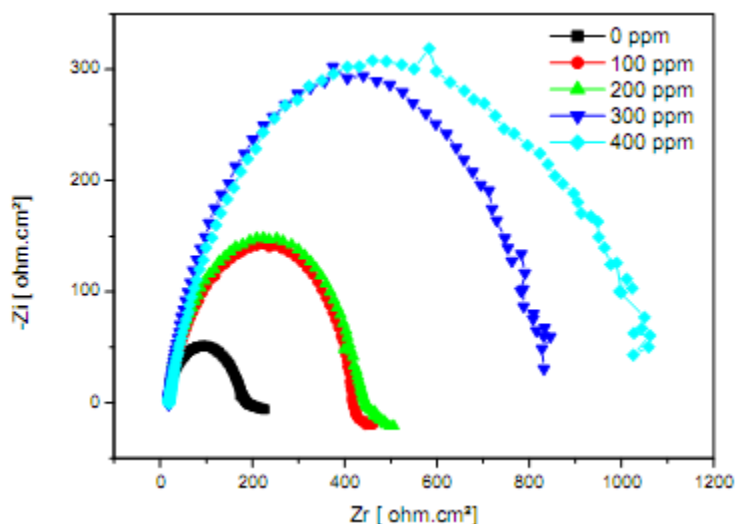


Fig. IV-5: Les courbes de Nyquist de l'acier de carbone API5L Gr B à différentes concentrations de l'inhibiteur.

4-5 Discussion

4-5-1-La perte de masse

D'après les résultats de cette méthode on peut constater que la concentration de l'inhibiteur (Extrait Acétate d'éthyle de *Limonium thouinii* (Viv.) O. Kuntze) joue un rôle primordial pour l'évolution de l'efficacité inhibitrice.

Le développement de l'efficacité inhibitrice corrèle toujours avec l'accroissement de la concentration d'inhibiteur (72.72% avec la concentration de 400 ppm d'inhibiteur), cela peut s'exprimer par le phénomène d'adsorption de produits naturels sur la surface du métal [5].

4-5-2-La polarisation potentiodynamique

L'ajout de l'extrait Acétate d'éthyle de *Limonium thouinii* (Viv) O. Kuntze au milieu corrosif provoque une diminution des densités de courant de corrosion au fur et à mesure que la concentration en inhibiteur augmente et par conséquent une augmentation de résistances de polarisation

L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur en atteignant 68.75% à 400ppm

4-5-3-La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

Pour cette méthode aussi on constate toujours que l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur et peut atteindre 70.21% à 400ppm

On peut conclure que l'extrait Acétate d'éthyle de *Limonium thouinii* (Viv) O. Kuntze possède une bonne activité anti corrosion.

L'évaluation de l'activité anti corrosion de l'extrait Acétate d'éthyle de *Limonium thouinii* (Viv.) O. Kuntze n'a jamais été étudiée précédemment.

6 Références:

- [1]Galati E. M., Monforte M. T., Kirjavainen S., (1994).Biological effects of hesperidin, a citrus flavonoid: anti-inflammatory and anal-gesic activity. *Farmaco*, 40 (11): 709-12.
- [2]Villar A., Gasco M. A., Alcaraz M. J., (1987).Some aspects of the inhibitory activity of hypolaetin-8-glucoside in acute inflammation. *J PharmPharmacol*, 39 (7): 502-7.
- [3]Jassim S. A., Naji M. A., (2003).Novel antiviral agents: a medicinal plant perspective. *Appl Microbiol*, 95 (3): 412-27.
- [4]Jiang Du., Zhen-Dan He., Ren-Wang Jiang., (2003). Antiviral flavonoids from the root bark of *Morus alba* L. *Phytochemistry*, 62 (8):1235-8.
- [5]Sokmen M., Angelova M., Krumova E., (2005). In vitro antioxidant activity of poly phenol extracts with antiviral properties from *Gera-niumsanguineum* L. *Life Sci*, 76 (25): 2981-93.
- [6]Taguri T., Tanaka T., Kouno I., (2004). Antimicrobial activity of 10 different plant poly phenols against bacteria causing food-borne disease. *Biol Pharm Bull*, 27 (12): 1965-9.
- [7]Takahashi T., Kokubo R., Sakaino M., (2004). Antimicrobial activities of *Eucalyptus leaf* extracts and flavonoids from *Eucalyptus aculata*. *Lett Appl Microbiol*, 39 (1): 60-4.
- [8]Wei F., Ma SC, Ma LY., (2004). Antiviral flavonoids from the seeds of *Aesculus chinensis*. *J Nat Prod*, 67 (4): 650-3.
- [9]Yadava R. N., Tiwari L., (2005). A potential antiviral flavone glycoside from the seeds of *Butea monosperma* O. Kuntze. *J Asian Nat Prod Res*, 7 (2): 185-8.
- [10]Gonçalves J. L. S., Leitão S. G., Delle Monache F., (2001). In vitro antiviral effect of flavonoid-rich extracts of *Vitex polygama* (Verbenaceae) against acyclovir-resistant herpes simplex virus type 1. *Phytomedicine*, 8 (6): 477-80.
- [11]Serkedjieva J., Ivancheva S., (1998). Antiherpes virus activity of extracts from the medicinal plant *Geranium sanguineum* L. *J Ethnopharmacol*, 64 (1): 59-68.
- [12]Formica J.V., Regelson W., (1995).Review of the biology of quercetin and related bioflavonoids. *Food Chem Toxicol*, 33: 1061-80.
- [13]Rice-Evans C., (2001).Flavonoid antioxidants. *Curr Med Chem*, 8: 797-807.
- [14]Carbonnelle B. F., Denis A., G. Marmonierand., Rivargues P., (1987). Bacteriologie medicale- techniques usuelles: 224-243.

- [15]Basile A., Giordano S., Lopez-Saez J. A., Cobianchi R. C., (1999). *Phytochemistry*, 52: 1479-1482.
- [16]Ghedira K., (2005). Les flavonoïdes : structure, propriétés, biologiques, rôle prophylactique et emplois en thérapeutique. *Phytothérapie*, 4 : 162-169.
- [17]Edeas M., (2007). Les polyphénols de Thé. *Phytothérapie*, 5 : 264-270.
- [18]Popovici C., Saykova I., Tylkowski B., (2009). Evaluation de l'activité antioxydante des composés phénoliques par la réactivité avec le radical libre DPPH. *Revue de génie industriel*, 4 :25-39.
- [19]Rice-Evans C., Burdon R., (1993). Free radical interactions and their pathological consequences. *Progress in lipid resaerch*, 32(1) : 71-110.
- [20]Van Acker S. A. B. E., Van Den Berg D. J., Tromp M. N. J. L., Griffioen D. H., Van Bennekom W. P., Van Der Vijgh W. J. F., Bast A., (1996). Structural aspects of antioxydant activity of flavonoids. *Free Radical Biology and Medecine*, 20(3): 331-342.
- [21]Woodman O. L., Meeker W. F., Boujaoune M., (2005). Vasorelaxant and antioxydant activity of flavonols and flavones : Structure-Activity Relationships. *Journal of cardiovascular Pharmacology*, 46: 302-3093.
- [22]Khlebnikov A. I., Schepetkin I. A., Domina N. G., Kirpotina L. N., Quinn M. T., (2007). Improved quantitative structure-activity relationship model to perdict antioxydant activity of flavonoids in chemical enzymatic, and cellular system. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 15:1749-1770.
- [23]Heim K. E., Tagliaferro A. R., Bobilya D. J., (2002). Flavonoids antioxydants : chemistry, metabilism and structure- activity relationships. *The journal of nutrition biochemistry*, 13(10): 572-584.
- [24]Firuzi O., Lacanna A., Petrucci R., Marrosu G., Saso L., (2005). Evaluation of the antioxydant activity of flavonoids by Ferric Reducing Power Assay and Cyclic Voltammetry. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1721:174-184.
- [25]Pietta P. G., (2000). Flavonoids as antioxydant. *Journal of Natural Product*, 63: 1035-1042.
- [26]Cao G., Sofic E., Prior R. L., (1997). Antioxydant and prooxidant behavior of flavonoids: Structure-Activity Relationships. *Free Radical Biology and Medecine*, 22(5): 749-760.

- [27]Cai Y. Z., Sun M., Xing J., Luo Q., Corke H., (2006). Structure –radical scavenging activity relationships of Phenolic compounds from traditional Chinese medicinal plants. *Life Science*, 25: 2872-2888.
- [28]Brand-Williams W., Cuvelier M. E., Berset C., (1995). Use of free radical method to evaluate the antioxydante activity. *Lebensmittel Wissenschaftund Technologie*, 28: 25-30
- [29] HOLLNER S., (2009). Développement des nouveaux traitements de protection a base d'acide carboxylique pour la conservation d'objet en fer du patrimoine culturel. Thèse de doctorat
- [30] Senthil K., Tharini A. N., K., Sethuraman M.G., (2009). Corrosion inhibitory effect offew piperidin-4-one oximes on mild steel in hydrochloric medium. *Surf. Rev. Lett*, 16:141-147.
- [31]Znini M., Majidi L., Bouyanzer A., Paolini J.,Desjobert J-M ., Costa J., Hammouti B.,(2010). Essential oil of *Salvia aucheri mesatlantica* as a green inhibitor for the corrosion of steel in 0.5 M H₂SO₄. *Arabian Journal of Chemistry*; (in press)
- [32]El Hosary A. A., Saleh RM., (1993). In: *Progress in Understanding and Prevention of Corrosion*, The Institute of Materials, London, 2: 911.
- [33]Avwiri G. O., Igho F. O., (2003). Inhibitive action of *Vernonia amygdalina* on the corrosion of aluminium alloys in acidic media. *Mater Lett*, 57: 3705-3711.
- [34]Gunasekaran G., Chauhan L.R., (2004). Eco friendly inhibitor for corrosion inhibition of mild steel in phosphoric acid medium. *Electro chim. Acta*, 49: 4387-4395.
- [35]El-Etre A. Y., (1998). Natural honey as corrosion inhibitor for metals and alloys. i. Copper in neutral aqueous solution. *Corros Sci*, 40: 1845-1850.
- [36]Abdel-Gaber A. M., Abd-El-Nabey B. A., Sidahmed I. M., El-Zayady A. M., Saadawy M., (2006). Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media. *Corros Sci*, 48: 2765-2779.
- [37]Singh A., Ahamad I., Quraishi M. A., (2012). Piper longum extract as green corrosion inhibitor for aluminium in NaOH solution. *Arabian Journal of Chemistry*, (in press).

[38]Oguzie E. E., (2007). Corrosion inhibition of aluminium in acidic and alkaline media by *Sansevieria trifasciata* extract. Corros Sci, 49: 1527-1539.

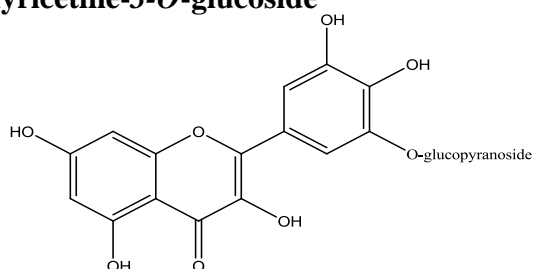
Conclusion générale

La recherche de nouvelles molécules à des fins pharmaceutiques, esthétiques (cosmétiques), industrielles (comme agents anti corrosifs ou contre la pollution...), et agroalimentaire (colorants, arômes...), nous a incité de procéder à des investigations phytochimiques et biologiques de certaines plantes Algériennes.

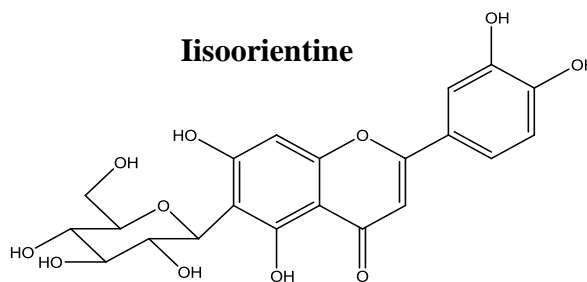
L'investigation phytochimique sur trois plantes appartenant aux familles (Plumbaginaceae, Tamaricaceae et Apiaceae) nous a permis d'isoler sept composés flavoniques. L'identification structurale de ces produits a été faite en utilisant les différentes techniques spectroscopiques ($^1\text{H-RMN}$, $^{13}\text{C-RMN}$, spectrométrie de masse, spectrométrie UV-visible) et par la comparaison avec la littérature.

❖ *Limonium thouinii* (Viv.) O. Kuntze (Plumbaginaceae) :

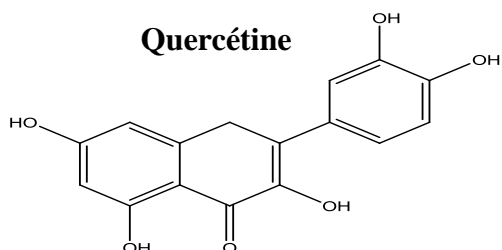
Myricétine-3-O-glucoside



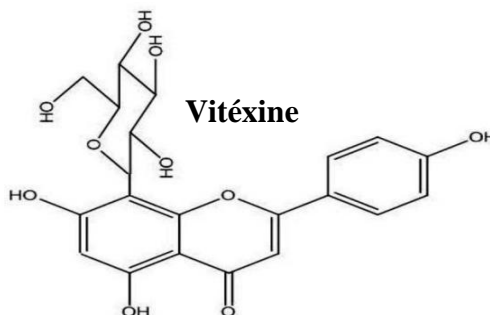
Isoorientine



Quercétine

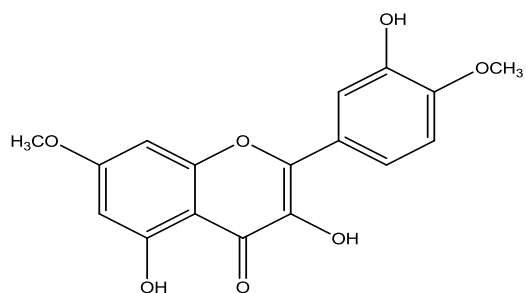


Vitexine

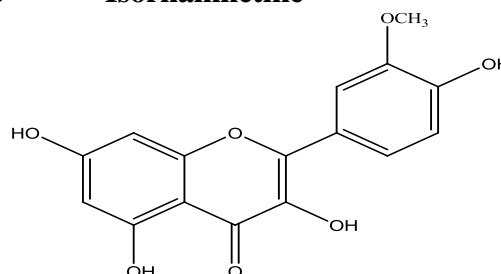


❖ *Tamarix gallica* L (Tamaricaceae) :

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

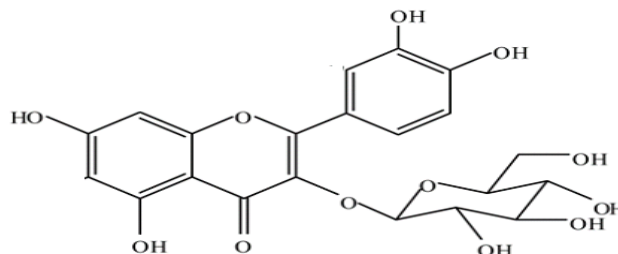


Isorhamnetine



❖ *Bunium alpinum* Waldst et Kit (Apiaceae):

Quercétine-3-O- β -glucoside



L'activité antimicrobienne a été évaluée via la méthode de diffusion en milieu solide. L'extrait butanolique de *Tamarix gallica* L ainsi que deux composés précédemment isolés à partir de cet extrait ont montré un effet antibactérien, par contre aucun effet anti fongique n'a été remarqué.

L'activité antiradicalaire des extraits de trois plantes et celle de 4 produits isolés à partir ces extraits a été évaluée via le test DPPH[•] ; les résultats obtenus ont démontré que les différents extraits de trois espèces, ainsi que les quatre produits testés ne révèlent aucune activité antiradicalaire vis-à-vis le radicale DPPH[•] par rapport au Trolox.

L'évaluation du pouvoir inhibiteur de corrosion de l'extrait acétate d'éthyle de *Limonium thouinii* (Viv) O. Kuntze a été réalisée en utilisant trois différentes méthodes : La perte de la masse, La polarisation potentiodynamique, La spectroscopie d'impédance électrochimique.

L'extrait de *Limonium thouinii* (Viv) O. Kuntze a montré une activité anticorrosion importante.

Publications

Mostafâ Lefahal, Merzoug Benahmed., Souheila Louaa, Amar Zallagui., Helmut Duddeck, Kamel medjroubi., Salah Akkal.,(2010). Antimicrobial Activity of *Tamarix gallica* L. Extracts and Isolated Flavonoids. *Advances in Natural and Applied Sciences*, 4(3):289-292.

M Benahmed., M Lafha., N Djeddi N., H. Laouer., S Akkal., (2012). Inhibition of the corrosion of carbon steel in acid solution by the extract of *Limonium thouinii* (Plumbaginaceae). *Advances in Environmental Biology*, 6(12): 4052-4056.

ORIGINAL ARTICLE

Antimicrobial Activity of *Tamarix gallica* L. Extracts and Isolated Flavonoids

¹Mostafa Lefahal, ²Merzoug Benahmed, ¹Souheila Louaar, ³Amar Zallagui, ⁴Helmut Duddeck, ¹Kamel medjroubi, ¹Salah Akkal.

¹Laboratoire de Phytochimie et Analyses physicochimiques et Biologiques, Département de Chimie, Faculté de Sciences exactes, Université Mentouri Constantine, Route d'Ain el Bey, 25000 Constantine, Algeria

²Département de sciences de la matière, Faculté de sciences de la matière et science de la nature et de la vie, Université Chikh Larbi Tébessi, Route de Constantine 12000 Tébessa, Algeria

³Laboratoire des produits naturels d'origine végétale, Département de Chimie, Faculté de Sciences exactes, Université Mentouri Constantine, Route d'Ain el Bey, 25000 Constantine, Algeria

⁴Universität Hannover, Institut für Organische Chemie, Schneiderberg 1B, D-30167 Hannover, Germany.

Mostafa Lefahal, Merzoug Benahmed, Souheila Louaar, Amar Zallagui, Helmut Duddeck, Kamel medjroubi, Salah Akkal.: Antimicrobial Activity of *Tamarix gallica* L. Extracts and Isolated Flavonoids

ABSTRACT

A chemical investigation of the aerial parts of *Tamarix gallica* L. afforded two flavonoids, 5-Hydroxy-3,7, 4'-trimethoxyflavone (1) and 3,5,7-Trihydroxy-4'-methoxyflavone (2). The structures of the isolated compounds were established by chromatographic behavior and by means of UV, NMR and MS spectral analysis. Moreover the Antimicrobial activity test was carried out on flavonoid extract and two isolated flavonoids: (1) and (2) of *Tamarix gallica* L. using disk diffusion method against five human pathogenic bacteria, including Gram positive, Gram-negative bacteria and one fungus *Aspergillus niger*.

Key words: *Tamarix gallica* L.; Tamaricaceae; flavonoids; antimicrobial activity.

Introduction

The genus *Tamarix* L. belongs to the Tamaricaceae family. *Tamarix* species are ornamental bushes or trees for their feathery foliage, mostly evergreen and pink or white blossoms. They are relatively long-lived plants that can tolerate a wide range of environmental conditions and resist a biotic stresses such as high temperature, salt, and drought stresses. *Tamarix* prefer alluvial soil but grow well on saline and alkaline soil. *Tamarix* species are employed in traditional medicine as astringent, aperitif, stimulus of perspiration and diuretic (Gaston, 1998). They are useful again in leucoderma, spleen trouble and eye diseases (Sharma *et al.*, 1998). Furthermore, The *Tamarix* is found to be rich in polyphenolic compounds such as flavonoids, phenolic acids, tannins and coumarins (Mahmoud *et al.* 1991, Djurdjevic *et al.* 2006). Several researches proved antioxidant and antimicrobial activities of some *Tamarix* species such as *T. ramosissima* (Sultanova *et al.*, 2001) and *T. hispida* (Sultanova *et al.*, 2004). About 125 species have been reported from different regions of Europe, USA, Asia and Africa (Sultanova *et al.* 2001). In Algeria, *Tamarix* genus includes ten species (Quezel *et al.* 1963). The aim of this study is the isolation and characterization of flavonoids from the *n*-butanol extract of the aerial parts of *T. gallica*, and to test their antimicrobial activity.

Materials and methods

Corresponding Author: Salah Akkal Laboratoire de Phytochimie et Analyses physicochimiques et Biologiques, Département de Chimie, Faculté de Sciences exactes, Université Mentouri Constantine, Route d'Ain el Bey, 25000 Constantine, Algeria
Email: salah4dz@yahoo.fr

Plant material

Aerial parts of *Tamarix gallica* L. (Tamaricaceae) (Quezel *et al.* 1963) were collected during the flowering period in March (2006), 25 Km north of Tebessa, Algeria and was identified by Prof. H. Laouer (Biology Department, University of Setif, Algeria). A voucher specimen was kept at the Herbarium of our Laboratory.

Extraction and isolation

Air dried aerial parts of *Tamarix gallica* (500 g) were soaked in MeOH-H₂O (7:3) at room temperature for 36h. The combined alcohol extract was distilled in vacuum. The condensed residue was diluted with water and extracted successively using ethyl acetate (9.23g) and *n*-butanol (25.69g). The *n*-buOH extract was subjected to a MN-SC6 polyamide column chromatography being eluted with a gradient of toluene/MeOH by increasing polarity. Five main fractions (A, B-G and H) were collected and analyzed by DC6 polyamide TLC using “(Toluene: MeCOEt: MeOH 4:3:3)” and “(H₂O: MeOH: MeCOEt: Acetylacetone 13:3:3:1)” as solvents systems. Thus, from fraction B compounds (1) and (2) were separated by using preparative polyamide TLC using (SI) system as eluent. The structures of the known compounds were established by chemical and spectral analysis, mainly MS, UV and ¹H NMR as well as by comparing their spectroscopic data with those reported in the literature.

Biological material

All of the bacteria (clinical stains: *Staphylococcus blanc*, *Klebsiella pneumonia*, *Enterobacter aerugenosa*) and standard strains; *E.coli* ATCC 25922, *Pseudomonas aerugenosa* ATCC 27853 were obtained from Bacteriology Laboratory Constantine Hospital University (C.H.U), while the fungus strain *Aspergillus niger* was isolated in microbiology laboratory, department of biology, Constantine University.

Biological test:

The biological test (Antimicrobial activity) was carried out with two pure flavonoids (5-Hydroxy-4',3,7-trimethoxyflavone (1) and 3,5,7-trihydroxy-4'-methoxyflavone (2)) and whole extract of *Tamarix gallica* using disk diffusion method (Carbonnelle *et al.* 1987). The bacterial strains were first grown on Muller Hinton medium (MHI) at 37 °C for 24 h prior to seeding on to the nutrient agar but the *Aspergillus niger* at 30^o C for 48 h.

A sterile 6-mm-diameter filter disk (Whatman paper n^o 3) was placed on the infusion agar seeded with bacteria, and each extract suspended in water was dropped on to each paper disk (40 µl per disk) for all of prepared concentrations (8mg/ml, 4mg/ml, 2mg/ml, 1mg/ml, 0.5mg/ml, 0.25mg/ml). The treated Petri disks were kept at 4°C for 1 h, and incubated at 37°C for 24 h. The antibacterial activity was assessed by measuring the zone of growth inhibition surrounding the disks. Each experiment was carried out in triplicate.

Results and discussion

Antimicrobial activity:

The antibacterial activity of flavonoids is being increasingly documented. Crude extracts from plants with a history of use in folk medicine have been screened *in vitro* for antibacterial activity by many research groups one step further and either isolated and identified the structure of flavonoids that possess antibacterial activity (Havsteen 2002). Antimicrobial activities of apigenin and other derivatives have also been previously reported (Markham *et al.* 1975).

In this study, antibacterial, activity tests were carried out on *n*-butanolic extract and two isolated flavonoids: 5-Hydroxy-4',3,7-trimethoxyflavone (1), 3,5,7-Trihydroxy-4'-methoxyflavone (2) isolated from *Tamarix gallica* L. and evaluated against both standards and the isolated strains bacteria together with the fungus strain *Aspergillus niger* using disk diffusion method.

Table 1: Antimicrobial activity of *n*-BuOH extract at different concentrations on five bacteria and one fungus.

Strains bacteria And fungus	0.25mg/ml	0.5mg/ml	1mg/ml	2mg/ml	4mg/ml	8mg/ml
<i>Bacteria :</i>						
<i>E.coli</i> ATCC 25922	9.00 ±00	9.25 ± 0.5	10 ± 0.50	11± 00
<i>Staphylococcus blanc</i>	8.00 ±00	8.00 ± 00	8.25±0.50	8.50±0.57
<i>Klebsiella pneumonia</i>	..	10.00±0.81	11.00 ±0.81	11.25 ±0.57	11.50 ±0.50	12.25 ±0.50
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 27853	8.75 ±0.50	9.25 ±0.50	10.75 ±2.87	11.75 ±0.95	13.75±0.95	14.50 ±2.08
<i>Enterobacter aeruginosa</i>	7.00 ±0.95	7.25 ±0.95	7.62 ±0.47	9.0 ±1.41
<i>Fungi Aspergillus niger</i>	7.5±0.57	8±0.0

Table 2: Antimicrobial activity of compound 1 with different concentrationins on two bacteria .

	0.25mg/ml	0.5mg/ml	1mg/ml	2mg/ml	4mg/ml	8mg/ml
<i>E.coli</i> ATCC 25922	6.75 ±0.95	8.25 ±1.25	8.50 ±0.57	9.25 ±0.95	9.7575±0.5	10.75 ±0.50
<i>Staphylococcus blanc</i>	09.50±0.57	10.50±0.50	10.75±0.50	11.50±0.57	11.75±0.50	12.00±0.81

Table 3: Antimicrobial activity of compound 2 with different concentrationins on two bacteria .

	0.25mg/ml	0.5mg/ml	1mg/ml	2mg/ml	4mg/ml	8mg/ml
<i>E.coli</i> ATCC 25922	10.75 ±0.95	11.50 ±2.38	12.50±1.73	14.25 ±1.5
<i>Staphylococcus blanc</i>	10.00±0.00	10.25±0.50	11.25±0.50	11.50±0.57

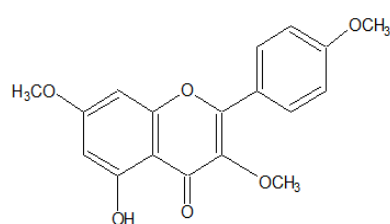
The diffusion test was applied to 5 microorganisms including one fungus from *Aspergillus niger* and Gram-positive, negative bacteria. The results summarized in Tables 1, 2 and 3 showed that the *n*-butanolic extract from *tamarix gallica* as well as compounds 1 and 2 prevented the growth of all the tested microorganisms and it has been revealed that the medium diameter of inhibition zone increase proportionally with the increase of flavonoids concentration. The obtained inhibition zone varied from 6.75 mm to 14.5 mm with a highest inhibition zone recorded with compound (2). Nevertheless the fungus *Aspergillus niger* displayed a very small inhibition diameter even with high concentration of 8mg/l. In spite of the apparent difference in inhibition zones with the different strains it seems that the tested flavones have an important effect on the bacteria.

It has been postulated that the methylated, lipophilic flavonoids are especially suitable as protection against microorganisms because of the ease with which they penetrate bacterial cells. Many of them possess antifungal properties, especially the polymethylated flavones and the prenylated isoflavones as well as various chalcones and flavanones (Williamson and al. 2000). Flavonoids have been reported to be more active against Gram-negative bacteria, but other studies indicated that Gram-positive bacteria are selectively inhibited by flavonoids and isoflavonoids derived from plants (Basile and al. 1999).

As far as the flavonoids are concerned, we have opted for their activity against two kinds of bacteria such as the gram positive *E.coli*ATCC 25922 and the gram negative *Staphylococcus blanc*.

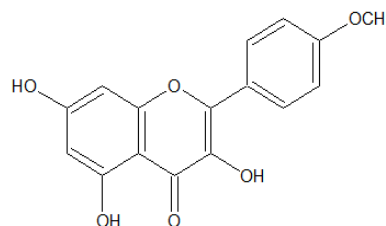
Test compounds exhibited similar activities against individual microorganisms, possibly do to similarities between structures and hence structure–activity relationships. There does not appear to be a vast difference in inhibitory activity between compound 1 and 2 except on *E. coli* strain.

The obtained results dealing with the strains *E.coli* ATCC 25922 and *Pseudomonas aeruginosa* ATCC, however the remaining results have not been reported so far.



(1)

5-Hydroxy-3,7,4-trimethoxyflavone (1):



(2)

$C_{18}H_{16}O_6$, white powder. UV (λ_{max} in MeOH) : gives bands at 344 and 268 nm for band I and II, addition of NaOH ; 360, 275; +AlCl₃; 396, 346 and 276; +AlCl₃ / HCl: 396, 350 and 276; +CH₃COONa; 346 and 269. Mass spectrum (EI, 70ev, m/z): 330 [M+H+1]⁺, 314[M+H-15]⁺, 300[M-28]⁺, 285[M-28-15]⁺, ¹H-NMR spectrum (250 MHz, DMSO-d₆, ppm): 6.25 (1H, d, *J*=2Hz, H-6), 6.42(1H, d, *J*=2 Hz, H-8), 7(2H, d, *J*=9 Hz, H-3, H-5), 8.25(2H, d, *J*=9 Hz, H-2, H-6), 3.84- 3.88(9H, s, -OCH₃).

3,5,7-Trihydroxy-4-methoxyflavone (Kaempferide) (2):

C₁₆H₁₂O₆, yellow crystals. UV spectrum (MeOH, λ_{max} in MeOH) 261, 363 nm; NaOH: 275, 390; +AlCl₃: 269, 425; +AlCl₃/HCl: 270, 426-421; +CH₃COONa: 269, 370. Mass spectrum (EI, 70ev, m/z): 300[M]⁺, 285[M-15]⁺, 257[M-15-28]⁺. NMR spectrum (250 MHz, CD₃OD, ppm): 6.20(1H, d, *J*=2 Hz, H-6), 6.42 (1H, d, *J*=2 Hz, H-8), 7.1(2H, d, *J*=7.9 Hz, H-3, H-5'), 8.16(2H, d, *J*=7.9 Hz, H-2', H-6'), 3.91 (3H, s, -OCH₃) (McCormick and al., 1985).

Conclusion

Antimicrobial activity of the crude *n*-butanolic extract as well as compounds **1** and **2** were reported. Also, the two flavonoids isolated and identified from *Tamarix gallica* are identified for the first time in this species.

Acknowledgement

Partial financial support by DAAD(Germany) and MESRES (Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique) are gratefully acknowledged.

References

- Basile, A., S. Giordano, J.A. Lopez-Saez, R.C. Cobianchi, 1999. *Phytochemistry*, 52: 1479-1482.
- Carbonnelle, B.F., A. Denis, G. Marmonierand, P. Rivargues, 1987. *Bacteriologie medicale- techniques usuelles.*: 224-243.
- Djurdjevic, L., M. Mitrovic, P. Avlovic, G. Gajic, O. Ostic, 2006. *Arch Environ Contam Toxicol*, 50(4): 488-495.
- Gaston, B., 1998. *La grande flore en couleurs. France, Suisse, Belgique et pays voisins, tome 1. Éditions Berlin Paris*, 373.
- Havsteen Bent, H., 2002. *The biochemistry and medical significance of the flavonoids Pharmacology & Therapeutics*, 96: 67-202.
- Mahmoud, A., M. Nawwar, A. Sahar, M. Hussein, 1994. *Phytochemistry*, 36(4): 1035-1037.
- Markham, K.R., T.J. Marbry and H. Marbry, 1975. *In The flavonoids. (J.B.Harborne, T.J.Marbry and H.Marbry). Chapman and Hall. London.*
- McCormick, S., K. Robson and B. Bohm, 1985. Methylated flavonols from *Wyethia bolanderi* and *Balsamorhiza macrophylla*. *Phytochemistry*, 24(9): 2133.
- Quezel, P., S. Santa, 1963. *Nouvelle flore d'Algérie et des régions désertique méridionales. Paris. CNRS*, 2
- Sharma, S.K., V.S. Parmar, 1998. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 57: 873-890.
- Sultanova, N., T. Makhmoor, Z.A. Abilov, Z. Parween, V.B. Omurkamzinova, A. Rahman, 2001. *J Ethnopharmacol*, 78: 201-205.
- Sultanova, N., T. Makhmoor, A. Yasin, Z.A. Abilov, V.B. Omurkamzinova, Atta-ur Rahman, M.I. Choudhary, 2004. *Planta Med*, 70(1): 65-67.
- Williamson, A., A.J. Day, G.W. Plumb, D. Couteau, 2000. Human metabolic pathways of dietary flavonoids and cinnamates. *Biochemical Society Transactions*, 28: 16-22.

Inhibition of the corrosion of carbon steel in acid solution by the extract of *Limonium thouinii* (Plumbaginaceae)**¹M. Benahmed, ²M. Lafhal, ¹N. Djeddi N, ³H. Laouer, ²S. Akkal**¹Laboratoire des molécules actives et applications, Université Tébessa, Route de Constantine 12000 Tébessa, Algérie.²Laboratoire de Phytochimie et Analyses physicochimiques et Biologiques, Département de Chimie, Faculté de Sciences exactes, Université Mentouri Constantine, Route d'Ain el Bey, 25000 Constantine, Algérie.³Département de biologie, Université de Sétif.M. Benahmed, M. Lafhal, N. Djeddi N, H. Laouer, S. Akkal: Inhibition of the corrosion of carbon steel in acid solution by the extract of *Limonium thouinii* (Plumbaginaceae)**ABSTRACT**

The inhibition of the corrosion of C steel in 1 M HCl by *Limonium thouinii* has been studied by weight loss, potentiodynamic polarization method and electrochemical impedance spectroscopy measurements. The inhibition efficiency increased with increasing concentration of the inhibitor. The results of weight loss studies correlated well with those of impedance and polarization studies.

Key words: C steel, electrochemical impedance spectroscopy, inhibition, *Limonium thouinii*.**Introduction**

Carbon steel is used in wide industrial applications. It reacts with corrosive medium to form a stable compound, in which the loss of metal occurs. The compound so formed is called corrosion product and metal surface becomes corroded. Corrosion of metals is a major problem that must be confronted for safety, environment, and economic reasons. It can be minimized by suitable strategies which in turn stifle, retard or completely stop the anodic or cathodic reactions or both [8]. One of the methods used to reduce the rate of material corrosion is addition of inhibitors. Mostly, the heterocyclic compounds containing O, S and N as heteroatom serve as good inhibitors for corrosion [19]. Recently, the use of chemical inhibitors has been limited due to environmental regulations; plant extracts have again become important because they are the environmental and renewable source for a wide range of needed inhibitors. A lot of natural products were previously used as corrosion inhibitors for different metals in various environments [25,10,4,14,12,1,16,22] and their optimum concentrations were reported. The obtained data showed that plant extracts could serve as effective corrosion inhibitors.

The present work is devoted to test the ethyl acetate extract of the aerial parts *Limonium thouinii* as corrosion inhibitor for C steel in 1M HCl solution. The study is conducted by weight loss,

potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy methods.

Materials and Methods*Electrode and solution:*

C steel of type API5L Gr B containing 0.025% P, 0.015% S, 1.20% Mn, 0.24% C and remaining Fe was used. Coupons with exposed surface area of 4.36 cm² (1 cm × 0.6 cm × 2 cm) were used for weight loss measurements. For electrochemical studies, the metal was soldered with Cu-wire for electrical connection and was embedded in epoxy resin to expose a geometrical surface area of 0.8 cm² to the electrolyte. The electrodes were mechanically polished on wet SiC paper (grade 120- 600-1200), degreased with acetone and rinsed with distilled water before experiment [24]. The corrosive medium was 1.0 M HCl prepared from hydrochloric acid 37% analytical grade. Distilled water was used for the preparation of all reagents.

Preparation of the Limonium thouinii extract:

Aerial parts of *Limonium thouinii* were extracted with 70% MeOH. The MeOH extract was evaporated in vacuo. The condensed solution was diluted with 400 ml of boiling water, and the solution was filtered. The residue was successively treated with ethyl acetate and *n*-butanol. Then, the solvents were

Corresponding author

Benahmed Merzoug, Laboratoire des molécules actives et applications, Université Tébessa, Route de Constantine 12000 Tébessa, Algérie.
E-mail: riad43200@yahoo.fr

removed to afford *n*-butanol and ethyl acetate extracts [6,3,7]. The ethyl acetate extracts was then used directly in the experiments.

Weight loss measurements:

The weight loss measurements were performed in beakers containing 100 ml of 1 M HCl with and without addition of different concentrations of *L. thounii* at room temperature. The test coupons were mechanically polished with different grades of emery papers and cleaned with acetone and washed with distilled water and finally dried in dry air before every experiment. After weighing accurately, the specimens were suspended in the previous beakers. After 2 days the coupons were taken out, washed, dried and weighed accurately. From the weight loss data, the inhibition efficiency (IE%) was calculated as follows [16].

$$IE\% = \frac{W_0 - W_i}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

Where W_0 and W_i are the weights of the C steel coupons in absence and presence of inhibitor, respectively.

Potentiodynamic polarization measurement:

All electrochemical measurements were carried out using a PC controlled Volta Lab potentiostat (Model PGZ 301) system with Volta master 4 software at room temperature, without and with the addition of a given concentration of *L. thounii* extract to 1.0 M HCl solution. Open circuit potential E_{ocp} , was measured for 20 min to allow stabilization of the steady state potential. The potential of potentiodynamic polarization curves was started from -250 mV to -1000 mV at a scan rate of 1mv/s. The inhibition efficiency IE (%) was calculated using the relation [22,19,20]:

$$IE\% = \frac{I_{corr} - I_{corr(i)}}{I_{corr}} \times 100 \quad (2)$$

Where I_{corr} and $I_{corr(i)}$ are the corrosion current density without and with the addition of the inhibitor respectively.

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS):

The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were carried out using the same instrument described for potentiodynamic polarization. The open circuit potential, E_{ocp} of every sample was immersed for 30 min over a frequency range of 100 KHz to 0.01 Hz with applied potential signal amplitude of 5 mV. The percentage inhibition efficiency (IE %) was calculated from,

$$IE\% = \frac{R_2 - R_1}{R_2} \times 100 \quad (3)$$

Where R_1 and R_2 are charge transfer resistance of steel in uninhibited and inhibited solutions respectively.

Results and Discussion

Weight loss measurements:

The weight loss method has found broad practical application [13]. A major advantage of this method is its relative simplicity and availability. In addition, the method uses a direct parameter for the quantitative evaluation of corrosion, i.e., the loss in mass of the metal. The data obtained for the corrosion behavior of C steel in 1 M HCl solution with and without the addition of different concentrations of *L. thounii* extract, after 2 days of immersion period at room temperature, are presented in Fig 1, as well as table 1. The analysis of these results (Table 1) shows clearly that the weight loss decreases while the inhibition efficiency increases with increasing inhibitor concentration reaching a maximum value of 68.18% at a concentration of 400 ppm. This behavior can be attributed to the increase of the surface covered θ (% IE \times 100), and that due to the adsorption of natural compounds on the surface of the metal [26], as the inhibitor concentration increases. We can conclude that *L. thounii* extract is a good corrosion inhibitor for steel in 1.0 M HCl solution.

Table 1: Gravimetric results of steel corrosion in 1.0 M HCl (2 days immersion) without and with various concentrations of *L. thounii* extract at room temperature.

Conc (ppm)	W. loss (g/cm ²)	% IE
0	0.005	–
100	0.0027	45.45
200	0.0020	59.09
300	0.0016	68.18
400	0.0013	72.72
500	0.0019	62.00

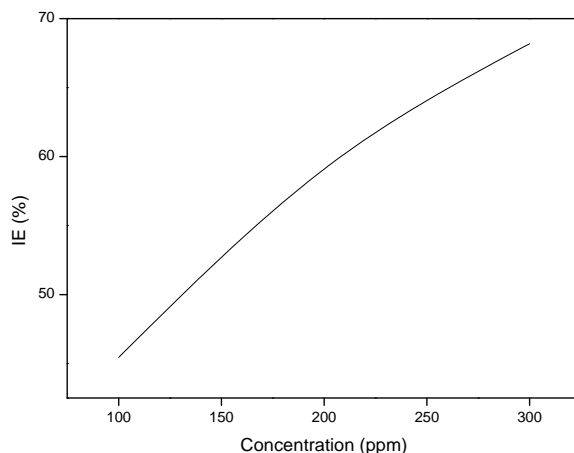


Fig. 1: Inhibition efficiency (%IE) vs. concentration (ppm) of *L. thouinii* extract at room temperature.

Potentiostatic measurement:

From the anodic and cathodic polarization curves (Fig. 2) for *L. thouinii* in 1M HCl media at different concentrations, various electrochemical

parameters were computed and listed (Table 2). From the i_{corr} values, the inhibition efficiency was calculated as in Eq. (2). It was illustrated from the data that the addition of *L. thouinii* extract decreased the corrosion current density (i_{corr}).

Table 2: Potentiodynamic polarizations parameters of API 5L Gr B in 1.0 M HCl for various concentrations of plant extracts.

[conc.] ppm	$-E_{\text{corr}}$ (mV)	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	β_a (mV)	$-\beta_c$ (mV)	CR (mm.y ⁻¹)	EI%
0	534.8	0.1929	84.4	186.0	2.256	-
100	522.3	0.1374	67.5	181.2	1.606	28.82
200	534.3	0.0866	69.4	142.9	1.013	55.09
300	503.2	0.0642	82.0	213.0	0.751	66.71
400	492.0	0.0603	92.2	235.0	0.705	68.75
500	467.6	0.0895	55.0	182.3	1.047	53.59

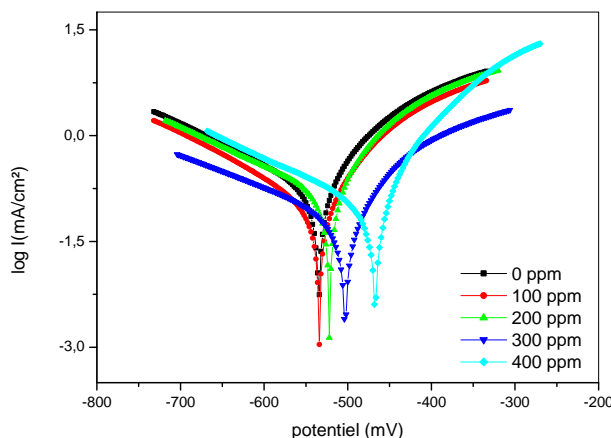


Fig. 2: Potentiodynamic polarization curves for API 5L Gr B in 1.0 M HCl containing different concentrations of plant extract.

The decrease may be due to the adsorption of the inhibitor on metal/acid interface [2]. The maximum inhibition was obtained at the concentration of 400 ppm (68.75 % IE). This result was in good agreement with the weight loss measurement which have been discussed above. Moreover, the inspection of Table 2 reveals that the values of anodic and cathodic Tafel constants are markedly changed in the presence of *L. thouinii* extract. This result reflects the effect of the

extract on both anodic and cathodic reactions. Therefore, it could be concluded that *L. thouinii* extract acts as a mixed inhibitor [11]. Furthermore, the displacement of E_{corr} was <85 mV, hence the inhibitor can be seen as a mixed type inhibitor [18]. This also indicates that the inhibitor merely blocks the reaction sites of the mild steel surface and changes the mechanism of metal dissolution (anodic) and/or hydrogen evolution (cathodic) reaction.

Electrochemical impedance spectroscopy:

The Nyquist plots for steel in 1 M HCl in the absence and presence of different *L. thouinii* extract concentrations are shown in Fig. 3. The impedance diagram obtained with 1.0 M HCl shows only one capacitive loop. The same trend was also noticed for C steel immersed in 1.0 M HCl containing plant extracts, which indicated that the corrosion of steel is

mainly controlled by a charge transfer process [21,5]. On the other hand, it is clear from Nyquist plots that impedance behavior of steel has significantly changed after the addition of inhibitors in acid solutions. The diameter of Nyquist plots increases on increasing the plant extract concentration. This suggested that the formed inhibitive film was strengthened by addition of plant extract [15].

Table 3: Electrochemical impedance spectroscopy parameters of API 5L Gr B in 1.0 M HCl for various concentrations of *L. thouinii* extracts.

[conc.] ppm	C_{dl} $\mu F.cm^{-2}$	R_s $\Omega.cm^2$	R_{ct} $\Omega.cm^2$	EI%
0	104.3	2.519	318	-
100	78.85	3.827	410.8	22.43
200	77.47	16.34	452.0	29.64
300	60.90	16.29	827.8	61.58
400	33.88	18.35	1060	70.21

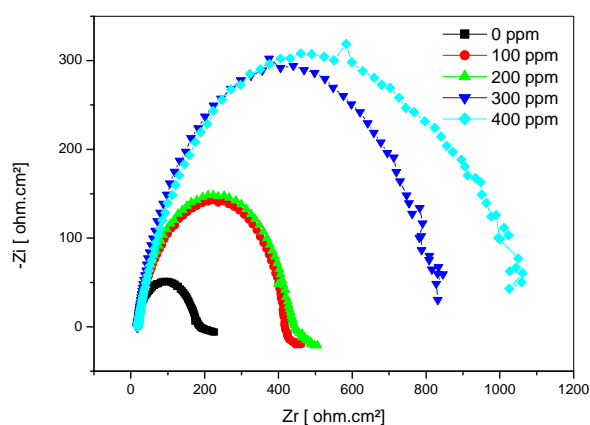


Fig. 3: Nyquist plots for API 5L Gr B in 1.0 M HCl containing different concentrations of plant extract.

The electrochemical parameters of charge transfer resistance (R_{ct}) and the double layer capacitance (C_{dl}) are calculated from the Nyquist plots and presented in Table 3. The R_{ct} values increased with the increase of the concentration of inhibitor, which shows protection of steel surface by the inhibitor while the values of C_{dl} decreased with the increase in the concentration of inhibitor.

Conclusions:

From the overall experimental results the following conclusions can be deduced:

- *Limonium. thouinii* extract acts as an inhibitor for the corrosion of API 5L Gr B steel in 1.0 M HCl solution.
- Potentiodynamic polarization measurements demonstrate that *Limonium. thouinii* extract acts as mixed-type inhibitor.
- EIS measurements show that charge transfer resistance (R_{ct}) increases and double layer capacitance (C_{dl}) decreases in the presence of plant extract indicating the adsorption of natural compounds at the surface API 5L Gr B steel.

References

1. Abdel-Gaber, A.M., B.A. Abd-El-Nabey, I.M. Sidahmed, A.M. El-Zayady, M. Saadawy, 2006. Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media. Corros. Sci., 48: 2765-2779.
2. Ahamad, I., R. Prasad, M.A. Quraishi, 2010. Adsorption and inhibitive properties of some new Mannich bases of Isatin derivatives on corrosion of mild steel in acidic media. Corros. Sci., 52: 1472-1481.
3. Akkal, S., M. Louaar, H. Benahmed, Laouer and H. Duddeck, A new isoflavone glycoside from the aerial parts of *Retam sphaerocarpha* Chem. Nat. Comp., 46: 719-721.
4. Avwiri, G.O., F.O. Igho, 2003. Inhibitive action of Vernonia amygdalina on the corrosion of aluminium alloys in acidic media. Mater. Lett., 57: 3705-3711.
5. Behpour, M., S.M. Ghoreishi, N. Mohammadi, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, 2010. Investigation some Schiff base compounds containing disulfide bond as HCl corrosion

- inhibitors for mild steel. Corros.Sci., 52: 4046-4057.
6. Benahmed, M., A. Akkal, H. Elomri, P. Laouer, Verité and *et al.*, 2011. Constituents from *Bupleurum montanum* (Coss. & Dur.) (Apiaceae). Arabian Journal of Chemistry, (in press).
 7. Benahmed, M., S. Akkal, H. Louaar, Laouer and H. Duddeck, 2006. A new furanocoumarin glycoside from *Carum montanum* (Apiaceae). Biochem. Syst. Ecol., 34: 645.
 8. Bothi Raja, P., M.G. Sethuraman, 2009. Inhibition of corrosion of mild steel in sulphuric acid medium by *Calotropis procera*. Pig. Res. Tech., 38: 33-37.
 9. El Hosary, A.A., R.M. Saleh, A.M. Shams El Din, 1972. Corrosion inhibition by naturally occurring substances-I. The effect of Hibiscus subdariffa (karkade) extract on the dissolution of Al and Zn. Corros. Sci., 12: 897-904.
 10. El Hosary, A.A., R.M. Saleh, 1993. In: Progress in Understanding and Prevention of Corrosion, The Institute of Materials, London, 2: 911.
 11. El-Etre, A.Y., M. Abdallah, Z.E. El-Tantawy, 2005. Corrosion inhibition of some metals using lawsonia extract. Corros. Sci., 47: 385-395.
 12. El-Etre, A.Y., 1998. Natural honey as corrosion inhibitor for metals and alloys. i. Copper in neutral aqueous solution. Corros. Sci., 40: 1845-1850.
 13. Fomin, M.N., K.A. Zhigalova, 1986. Methods of Corrosion Testing of Metals. Metallurgiya, Moscow, pp: 11-18.
 14. Gunasekaran, G., L.R. Chauhan, 2004. Eco friendly inhibitor for corrosion inhibition of mild steel in phosphoric acid medium. Electrochim. Acta., 49: 4387-4395.
 15. Hazwan Hussin, M., M. Jain kassim, 2011. The corrosion inhibition and adsorption behavior of Uncariagambir extract on mild steel in 1 M HCl. Mater. Chem. phys., 125: 461-468.
 16. Oguzie, E.E., 2007. Corrosion inhibition of aluminium in acidic and alkaline media by *Sansevieria trifasciata* extract. Corros. Sci., 49: 1527-1539.
 17. Orubite, K.O. and N.C. Oforika, 2004. Inhibition of the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution by the extracts of leaves of *Nypa fruticans* Wurmb. Mater. Lett., 58: 1768-1772.
 18. Satapathy, A.K., G. Gunasekaran, S.C. Sahoo, K. Amit, P.V. Rodrigues, 2009. Corrosion inhibition by *Justicia gendarussa* plant extract in hydrochloric acid solution. Corros. Sci., 51: 2848-2856.
 19. Senthil Kumar, A.N., K. Tharini, M.G. Sethuraman, 2009. Corrosion inhibitory effect of few piperidin-4-one oximes on mild steel in hydrochloric medium. Surf. Rev. Lett., 16: 141-147.
 20. Shuduan, Deng., Li. Xianghong, 2012. Inhibition by Ginkgo leaves extract of the corrosion of steel in HCl and H₂SO₄ solutions. Corros. Sci., 55: 407-415.
 21. Singh, A., I. Ahamad, M.A. Quraishi, 2012. Piper longum extract as green corrosion inhibitor for aluminium in NaOH solution. Arabian Journal of Chemistry, (in press).
 22. Singh, A., I. Ahamad, V.K. Singh, M.A. Quraishi, 2011. Inhibition effect of environmentally benign *Karanj* (*Pongamia pinnata*) seed extract on corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution. J. Solid State Electrochem., 15: 1087-1097.
 23. Yadav, M., Debasis Behera and Usha Sharma, 2012. Nontoxic corrosion inhibitors for N80 steel in hydrochloric acid. Arabian Journal of Chemistry; (in press).
 24. Zhang, S.S. and T.R. Jow, 2002. Aluminum corrosion in electrolyte of Li ion battery. J. Power Sources, 109: 458-464.
 25. Znini, M., L. Majidi, A. Bouyanzer, J. Paolini, J.-M. Desjobert, J. Costa and B. Hammouti, 2010. Essential oil of *Salvia aucheri mesatlantica* as a green inhibitor for the corrosion of steel in 0.5 M H₂SO₄. Arabian Journal of Chemistry; (in press).

Etude phytochimique, biologique et activité anticorrosion de trois plantes médicinales Algériennes appartenant aux familles Plumbaginaceae, Tamaricaceae et Apiaceae.

Résumé :

Notre travail est consacré à l'étude phytochimique et biologique et activité anticorrosion de certaines plantes médicinales algériennes appartenant à trois familles, en l'occurrence les Plumbaginaceae, les Tamaricaceae et les Apiaceae.

Lors de ce travail on a pu isoler 7 nouveaux flavonoïdes dont l'identification structurale de ces produits a été réalisée par les différentes méthodes spectroscopique (UV-Visible, ¹H-RMN, ¹³C-RMN).

L'étude biologique comprend l'activité antimicrobienne de l'extrait butanolique et celle de deux flavonoïdes isolés à partir de l'espèce *Tamarix gallica* L, ainsi que l'activité antiradicalaire des extraits de trois plantes et celle de quatre produits isolés.

L'étude électrochimique en utilisant trois différentes méthodes (La perte de la masse, La polarisation potentiodynamique, La spectroscopie d'impédance électrochimique) a permis de confirmer l'activité anticorrosion de l'extrait Acétate d'éthyle de *Limonium thouinii* (Viv) O. Kuntze.

Mots clés : Plumbaginaceae, Tamaricaceae, Apiaceae, Flavonoïdes, Activité anticorrosion.

ملخص

إن بحثنا هذا يندرج ضمن الدراسة الفيتو كيميائية و البيولوجية و الفاعلية ضد التآكل لبعض النباتات الطبية الجزائرية التي تنتمي إلى عائلات (*Plumbaginaceae*, *Tamaricaceae*, *Apiaceae*).

أثناء البحث تمكنا من فصل ٢ فلافونيدات جديدة و قد تم التعرف البنيوي عليه باعتماد التحليل الطيفية و لاسيما طيف الرنين المغناطيسي للبروتون و الكربون و ميطيافية الأشعة فوق البنفسجية .

الدراسة البيولوجية مكنت من تحديد الفعالية ضد الميكروبية للمستخلص البيتانولي لنبتة *Tamarix L* وكذا لمركبين عزلا من هذه النبتة إضافة, إلى دراسة الفاعلية ضد التآسد لمستخلصات النباتات الثلاثة و كذا لأربعة مركبات معزولة .

الدراسة الأليكتروكيميائية لمستخلص اسيتات الايثيل لنبتة *Limonium thouinii (viv)* باستخدام طرق مختلفة سمحت بتحديد الفعالية ضد التآكل لهاته النبتة .

كلمات مفتاحيه: *Plumbaginaceae*, *Tamaricaceae*, *Apiaceae*, Flavonoïdes, Activité anticorrosion:

Abstract

The present work deals with the phytochemical and biological studies as well as the corrosion inhibition activities of different Algerian medicinal plants of three families namely the Plumbaginaceae, Tamaricaceae and Apiaceae.

From these plants were isolated 7 new flavonoids the structures of which were determined by spectroscopic techniques (UV, ^1H -RMN, ^{13}C -RMN).

The Biological study involves the antimicrobial activities of butanol extract and two of the isolated flavonoids from *Tamarix gallica* and the antiradical activity of the extracts as well as four isolated compounds.

The corrosion inhibition effect of Limonium thouinii ethyl acetate extract on C steel in 1 M HCl by has been investigated using weight loss, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy measurements.

Key words: Plumbaginaceae, Tamaricaceae, Flavonoids, anticorrosion Activities.