

1) Introduction:

Les métabolites secondaires ont une préparation limitée, dans la plante elle-même comme parmi les différentes espèces de végétaux.

Toutes les plantes supérieures ont la capacité de produire les métabolites secondaires mais en très faible quantité, il existe plus de 2000 métabolites secondaires classés selon leur appartenance chimique : lipides particuliers, composés acétyléniques, cires et cutines, composés phénoliques (dérivés de l'acide benzoïque, l'acide cinnamique, flavonoïdes, coumarines, tanin.....). (Guelmine et *al*,2010).

2) Les alcaloïdes:

2-1) Définition :

Les alcaloïdes sont des substances naturelles et organiques provenant essentiellement des plantes et qui contiennent au moins un atome d'azote dans leur structure chimique, avec un degré variable de caractère basique (Marouf et Reynaud,2007).

2-2) Caractéristiques des alcaloïdes :

Les alcaloïdes sont une sous famille de composés azotés qui désignent l'ensemble des composés azotés produits par les plantes qui ne sont pas classés dans les sous familles suivantes :

Peptides, acides aminés, amines, glycosides cyanogéniques, glucosinolates, cofacteurs, phytohormones ou métabolites primaires (comme les purines et les pyrimidines qui sont des précurseurs des acides nucléiques).

En général, ces composés possèdent au moins un atome d'azote hétérocyclique. Actuellement, la structure chimique d'environ 16 000 alcaloïdes est connue.

Environ 20% des espèces de plantes produisent des alcaloïdes.

Les alcaloïdes ont en général une activité biologique et à ce titre. Ils entrent dans la composition de nombreux médicaments comme principe actif (Mezaache, et *al* 2010).

2-3) Les propriétés physico-chimiques :

Les alcaloïdes sont le plus souvent des solides cristallisables parfois colorés ; la plupart sont doués de pouvoir rotatoire. Quelques-uns sont liquides à la température ordinaire (alcaloïdes généralement non oxygénés) ; ils sont alors Volatils et entraînés par la vapeur d'eau (Mezaache, et *al* 2010). La plupart des alcaloïdes inodore, non volatilité dont un goût désagréable, ont un couleur blanc ainsi que la couleur jaune, orange sans couleur ; aussi on a des alcaloïdes non volatilités solides (Mezaache, et *al* 2010).

D'après Paris & Hurabielle (1981), Les alcaloïdes possèdent en commun un certain nombre de propriétés fondamentales :

Leur comportement vis-à-vis des solvants en fonction du pH ;

Leur aptitude à donner des réactions générales de précipitation.

a) Solubilités :

D'après paris & Hurabielle (1981) ; Hadjaoui & al (1999), Leur solubilité dans les différents solvants varie en fonction du PH, c'est -à-dire selon qu'ils se trouvent à l'état de base ou à l'état sels :

1. Sous forme de bases, ils sont :

-Solubles dans les solvants organiques non polaires (benzène, éther Ethylique, chloroforme, chlorure de méthylène ...).

_ Solubles dans les solvants organiques polaires (alcools) ;

_ Insolubles dans l'eau

2. Au contraire, les sels d'alcaloïdes sont insolubles dans les solvants organiques apolaires et solubles dans les solvants organiques polaires et dans l'eau.

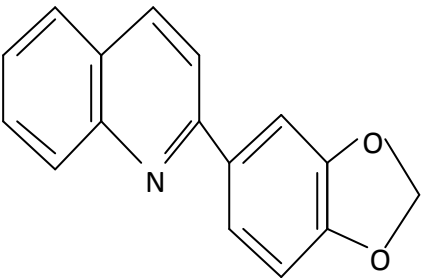
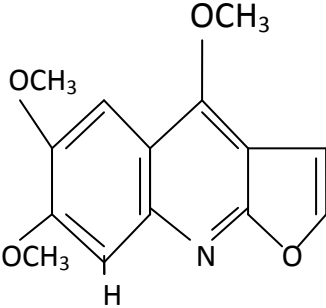
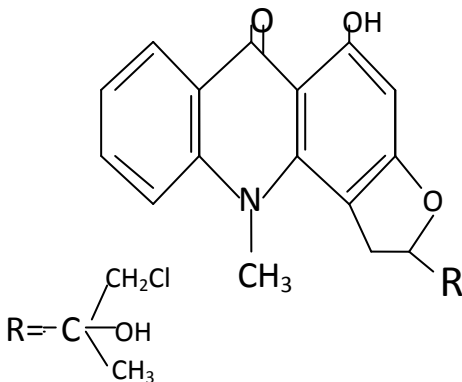
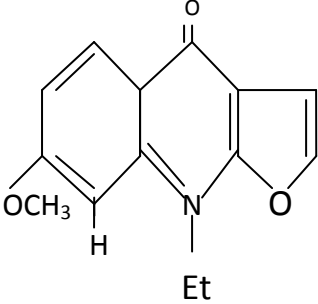
b) Réactions de précipitation :

Les réactifs de précipitation des complexes à base d'iode ou de métaux lourds utilisés pour l'identification de ces composés dans la plante, tels que : Burchard (réactif iode-ioduré), Dragendorff pour les alcaloïdes sont appelés : les réactifs généraux des alcaloïdes. Ce sont des solutions (réactif à l'iodobismuthate de potassium), Mayer (mercuritétraiodure de potassium)

La plupart des alcaloïdes ont des propriétés isométriques et ont des effets sur la lumière polarisée (Mezaache, et al 2010).

2-4) Les Alcaloïdes de *Ruta chalepensis* L. :

Tableau 1 : Quelques types des alcaloïdes du genre *Ruta chalepensis* L. (Benkiki, 2006)

Gravéolinine	Kokusaginine
	
Gravéoline	Taifine
	

2-5) Biosynthèse des alcaloïdes :

Ce sont des composés relativement stables qui sont stockés dans les plantes en tant que produits de différentes voies biosynthétiques, la plupart du temps à partir des acides aminés tels que la lysine, l'ornithine, la tyrosine et le tryptophane (Paris & Hurabielle, 1981 ; Harborne & Herbert, 1995 ; Dewik, 2001 ; Guette, 2004, Bhat & al, 2005). En plus des acides aminés, interviennent des unités acétates ou terpéniques (Paris & Hurabielle, 1981). Quelques structures sont relativement simples, tandis que d'autres sont tout à fait complexes. Ces acides aminés sont décarboxylés en amines qui sont couplées à d'autres squelettes carbonés. La strictosidine

(fig.2) et la norcoclaurine (fig.3) sont deux composés centraux source de la moitié des alcaloïdes connus (Mezaache, et *al* 2010).

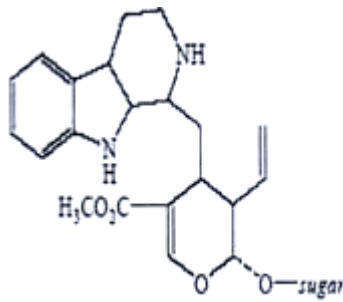


Fig.2 : Structure de Strictosidine

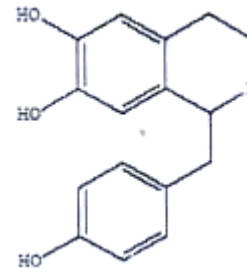


Fig.3 : Structure de Norcoclaurine

3) Les coumarines :

3-1) Définition :

Ce sont des substances phénoliques formées par l'incorporation du benzène et des anneaux pyranne (fig. 4), (Bruneton, 1999)

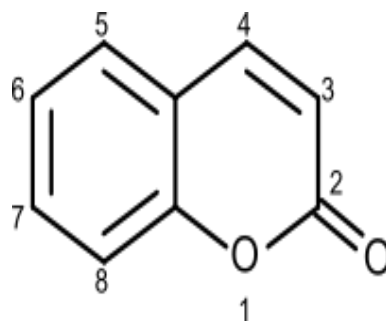


Fig.4 : Structure chimiques de coumarines

La coumarine est une substance naturelle organique aromatique connue dans la nomenclature internationale comme 2H-1-benzopyrane-2-one qui peut être considérée en première approximation, comme une lactone de l'acide 2-hydroxy-Z-cinnamique. Son odeur de foin fraîchement coupé a attiré l'attention des parfumeurs sur elle dès le XIX siècle.

Le même terme de coumarine désigne aussi la classe des composés phénoliques dérivés de cette dernière molécule, la 2H-1-benzopyrane-2-one. Ces composés possèdent des hydroxyles phénoliques qui peuvent être méthyles ou être engagés dans des liaisons hétérosides. Plus d'un millier de coumarines naturelles ont été décrites. Elles sont très largement distribuées dans le règne végétal. (Guelmine, 2010).

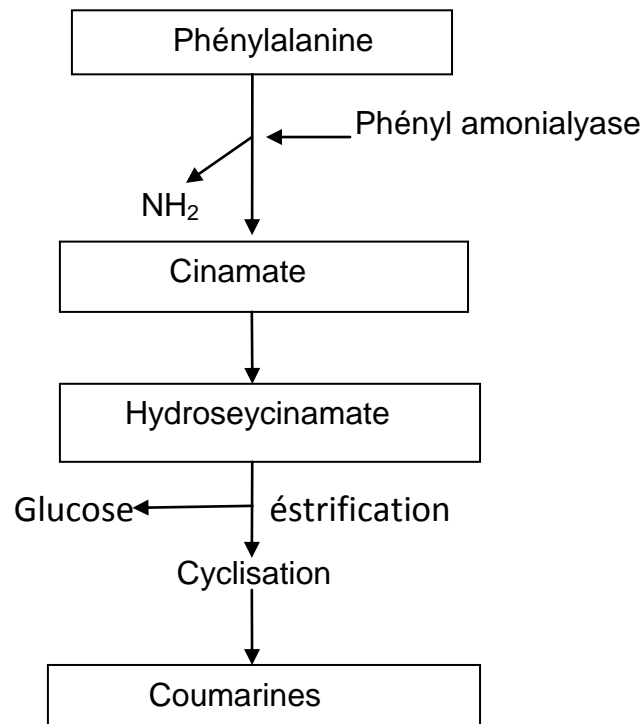
3-2) Biosynthèse de coumarines :

Fig : 5 les étapes de biosynthèse de coumarines (Richter, 1993)

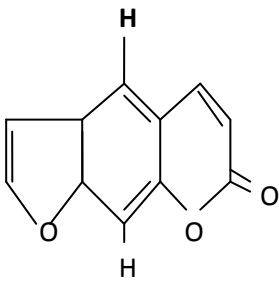
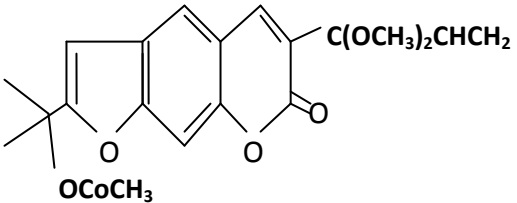
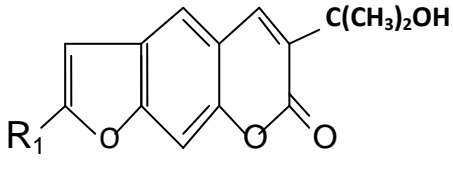
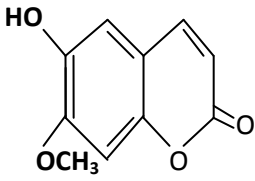
3-3) Propriétés physico-chimique :

- Les coumarines sont des solides cristallisés blancs ou jaunâtres de saveur généralement amère.
- Elles sont sublimables et entraînaient à la vapeur d'eau.
- Les coumarines hydroscélées passent à une intense fluorescence bleue en lumière ultraviolette.
- Les propriétés chimiques sont principalement dues à la fonction lactone insaturée, notamment l'ouverture de l'anneau lactonique en milieu alcalin.
- Avec les sels de plomb on obtient des combinaisons insolubles. (Bruneton, 1999)
- Composition élémentaire : 73,695% C + 21,90% O + 4,41% H.
- Masse molaire : 146,15g.
- Point de fusion (1013hpa) : 342K (69°C)
- Point d'ébullition (1013hpa) : 574 (301°C).
- Hydrosolubilité : faible (2,5 g par dm³ d'eau froide et 20 g/dm³ d'eau portée à ébullition).

- Soluble dans les alcools et dans les solvants organiques comme le dioxyd'éthyle ou les solvants chlorés.
- Cristallographie : solide formé de cristaux orthorhombiques. (Guelmine,2010).

3-4) Les coumarines de *Ruta chalepensis* L. :

Tableau 2: Quelques types des coumarines du genre *Ruta chalepensis* L. (Benkiki,2006).

Chalepensine	Rutamarine
	
Chalépine	Isoscopolétine
 <p>$R_1 = C(CH_3)_2CHCH_2$</p>	

4) Les huiles essentielles:

4-1) Définition :

Ensemble de produits volatils d'odeur tout à fait caractéristique que l'on extrait des végétaux soit par distillation à la vapeur d'eau, soit par pression après incision de la plante, ou bien parfois par séparation à l'aide de solvants, soit encore par adsorption sur des graisses (enfleurage). Les huiles essentielles se distinguent des huiles grasses par le fait que leur tache sur papier disparaît sous l'effet de la chaleur.

On a trouvé des huiles essentielles en quantité appréciable chez environ 2 000 espèces de plantes, réparties dans 60 familles. Les Rutacées, les Lauracées, les Myrtacées, les Apiacées, les Lamiacées, les Astéracées et les Pinacées sont particulièrement riches en huiles essentielles.

Dans le cas le plus simple, les huiles essentielles se forment dans le cytosol. Elles rassemblent en gouttelettes comme pour la plupart des substances lipophiles. Ou bien elles s'accumulent dans les vacuoles des cellules épidermiques ou des cellules du mésophylle de nombreux pétales, de même que dans les cellules oléifères. Les végétaux sont plus riches en huiles essentielles par temps chaud. Ces huiles traversent alors la paroi cellulaire et la cuticule sous forme de vapeur. Mais, souvent des cellules glandulaires excrètent activement les huiles essentielles vers des compartiments de stockage intercellulaires, ou les rejettent directement à l'extérieur, à la surface de végétal. (Marouf et Joël Reynaud, 2007).

4-2) Propriétés physiques des huiles essentielles:

Liquides à température ambiante, les huiles essentielles sont volatiles, ce qui les différencie des huiles «fixes». Elles ne sont que très rarement colorées. Leur densité et en général inférieure à celle de l'eau (les huiles essentielles Sassafras, de girofle ou de cannelle constituent des exceptions). Elles ont un indice de réfraction élevé et la plus part dévient la lumière polarisée. Solubles dans les solvants organiques usuels, elles sont liposolubles. Entraînables à la vapeur d'eau, elles sont très peu solubles dans l'eau ; elles le sont toutefois suffisamment pour communiquer à celle-ci une odeur nette. Cette eau et une «eau distillée florale ». Une préparation voisine est obtenue par mise en solution d'arômes dans de l'eau purifiée : on parle alors « d'eau aromatisée florale ». (Merghache et *al*, 2009)

4-3) Biosynthèse des huiles essentielles:

La biosynthèse des huiles essentielles se fait suivant deux principales voies :

4.3.1) Voie de terpénoïdes :

Le matériau de base est l'IPP (isopentylpyrophosphate), molécule à cinq atomes de carbones ayant une structure semi- alvéolaire. Il est dérivé de l'AcétylCoA (carrefour important), lui-même issu du PEP (phosphoenolpyruvate) provenant directement du fructose. La construction des squelettes hydrocarbonés a lieu de la même manière par la juxtaposition "tête à queue" d'unités isopréniques, unités pentacarbonés ramifiées assemblées enzymatiquement.

Ainsi on trouve des squelettes hydrocarbonés à dix carbones (monoterpènes), puis à quinze carbones (sesquiterpènes) et plus rarement, à vingt carbones (diterpènes). Le processus peut se poursuivre mais dans d'autres buts que la synthèse des essences. (Bruneton,1999)

4.3.2) Voie des Phenylpropanoïdes :

La synthèse des huiles essentielles par la voie des Phenylpropanoïdes commence par un métabolite du fructose, le PEP (phosphoenolpyruvate). Elle aboutit à un très grand nombre de substances aromatiques, via une série d'acides, dont l'acide skikimique (d'où son nom, voie skikimique) et l'acide cinnamique. Les métabolites terminaux, importants en thérapeutique, sont les acides aromatiques suivants: acides salicylique, cinnamique et benzoïque et leurs esters dont le salicylate de méthyle, les cinnamates, les benzoates, certains phénols (eugénol) ainsi que les coumarines,... Quelques grandes familles chimiques de molécules non volatiles, comme les tannoïdes et les flavonoïdes, se trouvent incluse dans cette voie (Bruneton,1999).

4-4) Les huiles essentielles de *Ruta chalepensis*L. :

(0, 5 à 2% du poids sec, riche en méthylnonylcétone). Elle est présente dans la racine et au niveau de l'herbe, dans les fruits et les bourgeons où elle est faite essentiellement de dérivés de 2 oxyalkanes. On y trouve aussi dans les feuilles et Les fruits mûrs :

- Limonène
- 2-Nonanone
- 2-Nonanol
- 2-Décanone
- 1-Décanol
- 2-Undécanone
- 1-Undécanol
- 2-Dodécanone
- 1-Dodécanol
- 2-Tridécanone
- tétradécèn-1-ol acetate (Merghache et al, 2009)

5) Les Flavonoïdes:

5-1) Définition:

Les flavonoïdes sont des pigments incolores ou colorés. Ce sont des composés polyphénoliques, largement répandus dans le règne végétal, avec plus de 4 000 structures décrites et dans la liste s'allonge constamment avec le développement de nouvelles techniques analytiques. Certains d'entre eux ont des propriétés pharmacologiques diverses.

Les flavonoïdes sont surtout abondants et diversifiés chez les plantes supérieures, particulièrement dans certaines familles : Apiacées, Astéracées, Fabacées, et Rutacées. Présents dans tous les organes aériens, ils ont une teneur maximale dans les organes jeunes (feuilles et boutons floraux). Les deux principaux groupes de flavonoïdes, les flavones et les flavonols, se rencontrent dans les fleurs et les feuilles des plantes vertes. (Marouf et Joël Reynaud, 2007).

5-2) structure chimique :

Tous les flavonoïdes possèdent un noyau flavone en C_{15} . Cette structure renferme un ($C_6-C_3-C_6$) qui est formé de deux noyaux phényles A et B liés par un cycle pyrane ou pyrone C. Les flavonoïdes diffèrent les uns des autres par leur degré d'insaturation, leur mode d'hydroxylation ou d'oxydation du cycle C ainsi que par les substitutions du noyau B (Maouche, 2010).

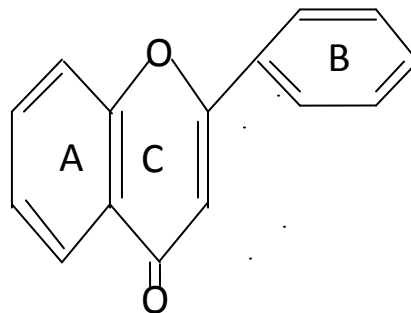


Fig06 : squelette de base des flavonoïdes

5-3) Les propriétés :

***Les propriétés physico-chimiques :** les flavonoïdes se caractérisant par une faible acidité, ils se cristallisent en donnant des cristaux de couleur variant du blanc au jaune brillant.

Ils sont légèrement photosensibles, mais hautement thermostables, ils résistent à des températures de l'ordre de 120°C.

Ils possédant un spectre d'absorption dans l'UV avec deux maximums caractéristiques variant avec chaque type flavonique. (Bruneton, 1993).

*Les propriétés pharmacologiques :

- La consommation des aliments riche en flavonoïdes protège de la mort par maladies coronariennes chez les hommes âgés.
- Les isoflavones ont l'avantage concerné par leur effet de type oestrogénique.
- Les flavonoles ont des propriétés bénéfiques dans le traitement des maladies du cœur et des cancers ou encore des activités antimorales et chimiopréventives.
- Certains flavonoïdes possèdent des activités diurétiques (fleurs de genet) antiazioténique, antispasmodique et antiulcéreuse.
- Les flavonoïdes ont d'autre propriétés : antiallergique, anti-inflammatoires, antiviraux, une activité anticarcinogénique, antibactérienne, anti thrombotique et vasodilatatrice (Bruneton, 1999).

5-4) Les flavonoïdes de *Ruta chalepensis*L. :

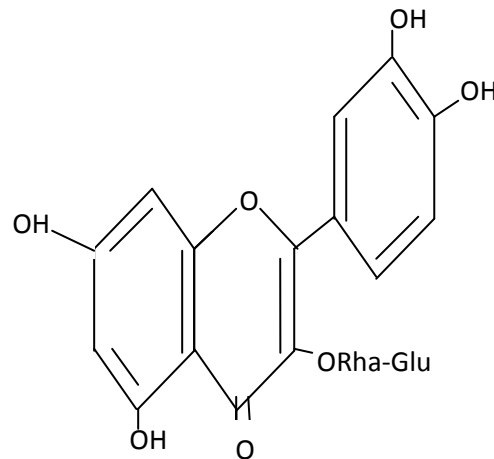


Fig.07 : Structure de Rutine. (Benkiki ,2006).

- a) flavones et flavanones sans hydroxyle en 5, flavonols substitués en 3 et sans hydroxyle en 5
- b) flavonols possédant un hydroxyle en 5
- c) 5-déhydroxyflavonols ou flavonols substitués en 5
- d) aures, certaines chalcones, certaines flavanones sans hydroxyle en 5.8

5-5) Biosynthèse des flavonoïdes :

Les flavonoïdes sont synthétisés dans les plantes au niveau des chloroplastes, ces métabolites secondaires dérivent de la phénylalanine et du malonyl-coenzyme (noyau A). Leur synthèse se fait à partir d'un précurseur commun, la 4, 2, 4,6-tétrahydrochalcone. Cette chalone métralisée sous l'action d'enzyme, la chalcone isomérase, en naringénine sur cette dernière agit le flavone synthase pour donner : opigénine ou le dilydroflavonol. Le dilydroflavonol en présence de la flavonol synthase, se métabolise en kaempférol ou en leucoanthocyanidol. (Maouche, 2010).

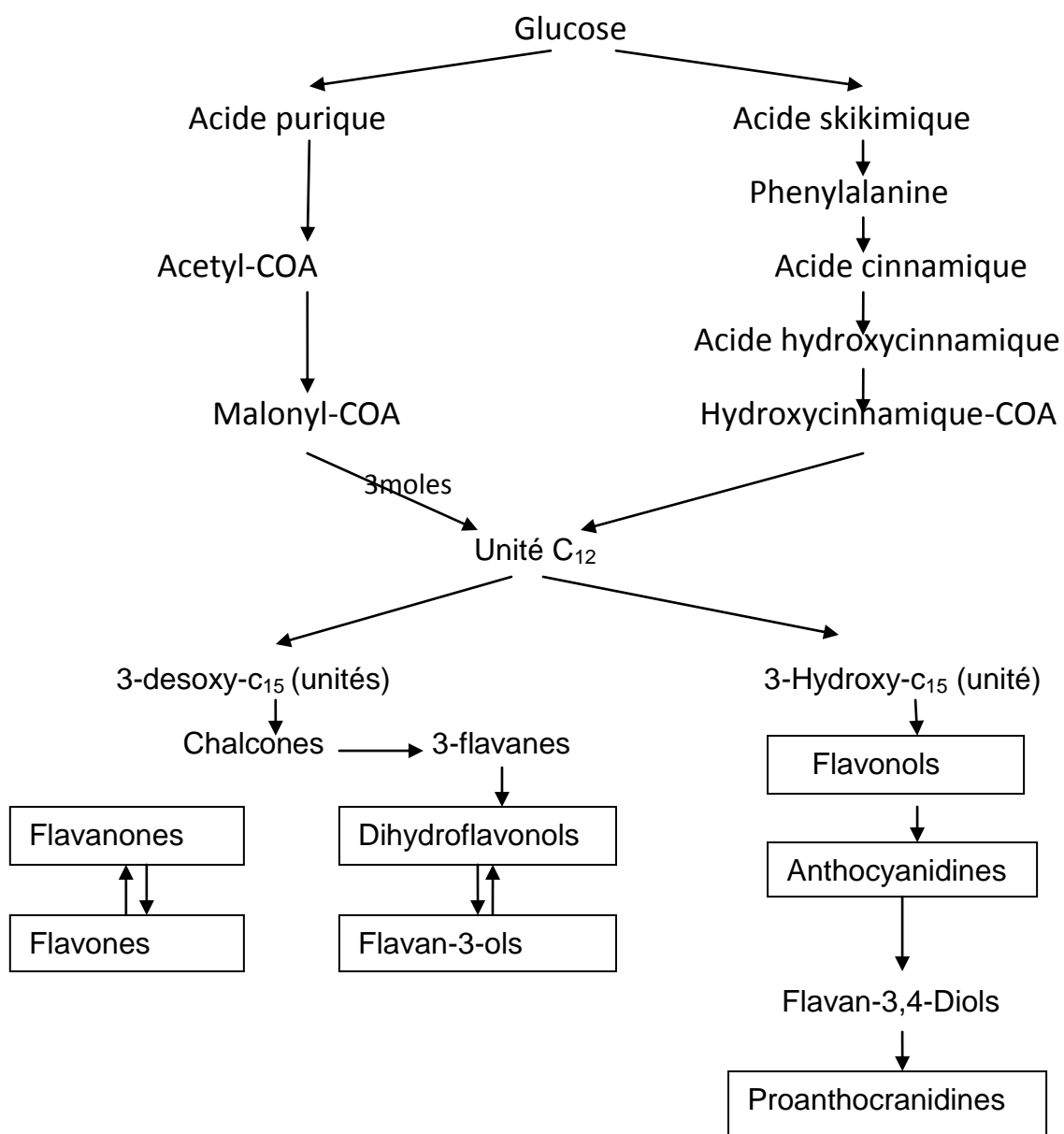


Fig. 08 : Schéma représentatif de la biosynthèse des flavonoïdes.