



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



**Thèse présentée pour l'obtention du grade de**  
**DOCTEUR EN CHIMIE**  
**Mention : CHIMIE ORGANIQUE ET ANALYTIQUE**

**Soutenue publiquement par**  
**FLORENT DARRIET-GIUDICELLI**

le 25 Juillet 2011

---

**CARACTERISATION DE NOUVELLES MOLECULES ET VARIABILITE  
CHIMIQUE DE TROIS PLANTES DU CONTINUUM CORSE-SARDAIGNE:  
*CHAMAEMELUM MIXTUM, ANTHEMIS MARITIMA ET ERYNGIUM  
MARITIMUM.***

---

**Directeurs :**

Mr Jean Costa, Professeur, Université de Corse  
Mr Alain Muselli, Dr-HDR, Université de Corse

**Rapporteurs :**

Mme Chantal Menut, Professeure, ENS de Chimie de Montpellier  
Mr Mauro Marchetti, Directeur de recherche, CNR de Sassari (Italie)

**Jury**

Mme Chantal Menut, Professeure, ENS de Chimie de Montpellier  
Mr Mauro Marchetti, Directeur de recherche, CNR de Sassari (Italie)  
Mr Antoine-François Bernardini, Professeur, Université de Corse  
Mr Alain Muselli, Dr-HDR, Université de Corse  
Mr Felix Tomi, Professeur Université de Corse  
Mr Nicolas Baldovini, Dr, Université de Nice

**RESUME**

La Corse est riche en Plantes à Parfum, Aromatiques et Médicinales (PPAM) dont les huiles essentielles sont susceptibles d'être utilisées dans différents domaines. La composition de ces dernières permet de les caractériser, d'en évaluer la qualité, de mettre en évidence une éventuelle spécificité locale et, ce faisant, de les valoriser.

Deux objectifs majeurs ont été fixés à ce travail de thèse portant sur les huiles essentielles et les fractions volatiles de trois plantes des littoraux de Corse et de Sardaigne : *Chamaemelum mixtum*, *Anthemis maritima* et *Eryngium maritimum* :

(i) Un objectif fondamental : accroître notre connaissance des constitutions chimiques des huiles essentielles et fractions volatiles des trois espèces, en adaptant en tant que de besoin, la méthodologie d'analyse adoptée au laboratoire ; méthodologie basée sur la complémentarité de diverses techniques (CC, CPG/DIF, CPG/SM-IE, CPG/SM-IC et RMN 1D et 2D).

(ii) Un objectif plus appliqué : évaluer le potentiel de valorisation à travers l'étude des variabilités des huiles essentielles, mais également, à travers la recherche d'activités antibactériennes et antifongiques.

Dans l'huile essentielle de *Chamaemelum mixtum* qui présente une composition chimique différente des huiles essentielles du Maroc décrites dans la littérature, nous avons isolé et identifié une nouvelle cétone linéaire la (Z)-heptadéc-9,16-adiène-7-one.

La composition chimique de l'huile essentielle d'*Anthemis maritima* riche en esters de chrysanthényle est ici rapportée pour la première fois. Après avoir élaboré une stratégie d'analyse originale, nous avons décrit une série de 14 esters des *cis*- et *trans*-chrysanthénol. Un grand nombre d'entre eux n'avaient encore jamais été décrits en RMN.

L'huile essentielle d'*Eryngium maritimum* est, également, décrite pour la première fois de façon aussi exhaustive. Nous avons identifié : le 4 $\beta$ H-muurool-9-ène-15-ol, le 4 $\beta$ H-cadin-9-ène-15-ol et le 4 $\beta$ H-cadin-9-ène-15-al, composés naturels jamais décrits jusque là, ainsi que le 4 $\beta$ H-muurool-9-ène-15-al dont les données RMN sont rapportées ici pour la première fois.

Les trois huiles essentielles et plus particulièrement celle de *Chamaemaelum mixtum* se sont avérées actives contre un panel de micro-organismes impliqués dans les infections nosocomiales et alimentaires.

L'étude de variabilité liée à la géographie, montre la présence de plusieurs groupes statistiques pour chacune des trois plantes et plus spécifiquement pour *Anthemis maritima* qui admet deux types de compositions chimiques tranchés.

Les compositions chimiques des huiles essentielles et fractions volatiles captées par MEPS des divers organes de chaque plante ont également été décrites. Nos résultats confortent la MEPS comme outil analytique rapide et fiable d'acquisition du profil chimique d'une fraction volatile.

---

## MOTS CLES

*Chamaemelum mixtum*, *Anthemis maritima*, *Eryngium maritimum*, Huiles essentielles, MEPS, CPG/SM-IE, CPG/SM-IC, RMN 1D, RMN 2D, Esters de chrysanthényle, Sesquiterpènes, Variabilité chimique, Activités biologiques, Corse, Sardaigne.

---

## ABSTRACT

Corsica is a Mediterranean mountain island which displays many aromatic and medicinal plants liable to produce essential oils potentially used in different domains. For their valorization, the knowledge of the oil chemical compositions is an essential challenge.

This thesis deals with the chemical compositions of the essential oils and the volatile fractions of three coastal plants from Corsica and Sardinia: *Chamaemelum mixtum*, *Anthemis maritima* and *Eryngium maritimum*. There are two aims:

- (i) The fundamental aim consists in characterizing the chemical compositions of essential oils and volatile fractions of the three species evaluated, using and improving our laboratory analytical methodology which involves integrated techniques, such as CC, GC/FID, GC/MS-EI, GC/MS-CI, NMR 1D and NMR 2D.
- (ii) The applied aim consists in assessing the commercial potential of these essential oils studying their chemical variability and their biological activities.

The study of *Chamaemelum mixtum* essential oil allowed us to describe a Corsican original chemical oil composition (relative to those from Morocco previously reported in the literature) and a new linear ketone: (*Z*)-9,16-heptadecadien-7-one, never reported in the literature.

The chemical composition of *Anthemis maritima* essential oils rich in chrysanthenyl esters was reported here for the first time. The use of an original analytic strategy allowed us to describe 14 esters of *cis*- and *trans*-chrysanthenol. A lot of them were never been described by NMR.

*Eryngium maritimum* essential oil was described completely for the first time. We reported here for the first time, the isolation and the identification of three new natural compounds: 4 $\beta$ H-muurool-9-en-15-ol, 4 $\beta$ H-cadin-9-en-15-ol and 4 $\beta$ H-cadin-9-en-15-al. Moreover <sup>13</sup>C-NMR shifts of 4 $\beta$ H-muurool-9-en-15-al were reported for the first time.

The antibacterial potential of the three essential oils was investigated and *Chamaemelum mixtum* oil showed a good activity against germs involved in nosocomial and food borne illness.

The study of the oil chemical variability showed some statistic groups for each plant linked to their geographic origin. More precisely, *Anthemis maritima* essential oil exhibits two chemical profiles clearly different.

Chemical compositions of essential oils and volatile fractions sampled by SPME of the different parts of the plant have been investigated. Our results, confirms the SPME as an analytical tool, fast and reliable for the acquisition of the chemical profile of a volatile fraction.

---

**KEY WORDS:**

*Chamaemelum mixtum*, *Anthemis maritima*, *Eryngium maritimum*, New natural products, Essential oil, Volatiles, Hydrodistillation, SPME, GC-FID, GC/MS-EI, GC/MS-CI, NMR 1D, NMR 2D, Linear ketone, Chrysanthenyl esters, Sesquiterpenes, Chemical variability, Biological activities, Corsica, Sardinia.

---