



**UNIVERSITE DE CORSE-PASCAL PAOLI**  
ECOLE DOCTORALE ENVIRONNEMENT ET SOCIETE

**UNIVERSITE DE COCODY-ABIDJAN**  
UFR SSMT



**Thèse en Convention de Cotutelle Internationale**  
**présentée pour l'obtention du grade de**  
**DOCTEUR EN CHIMIE**  
**Mention (France) : Chimie organique et analytique**  
**Mention (Côte d'Ivoire) : Chimie organique**

**Soutenue publiquement par**

**Acafou Thierry YAPI**

le 25 Mai 2012

---

**Contribution de la RMN  $^{13}\text{C}$  à l'Analyse d'Huiles Essentielles de Cinq Espèces du Genre *Xylopi* de Côte d'Ivoire : Caractérisation de Nouvelles Molécules**

---

**Directeurs :**

Mr Tomi Félix, Pr, Université de Corse

Mr Ahibo Coffy Antoine, Pr, Université de Cocody-Abidjan, Côte d'Ivoire

**Rapporteurs :**

Mr Casabianca Hervé, Dr-HDR, SCA CNRS Lyon

Mr Sohounhloue Koko Codjo Dominique, Pr, Université d'Abomey-Calavi, Bénin

**Jury**

Mr Casabianca Hervé, Dr-HDR, SCA CNRS Lyon

Mr Sohounhloue Koko Codjo Dominique, Pr, Université d'Abomey-Calavi, Bénin

Mr Tomi Félix, Pr, Université de Corse

Mr Ahibo Coffy Antoine, Pr, Université de Cocody-Abidjan, Côte d'Ivoire

Mr Casanova Joseph, Pr, Université de Corse

Mr Boti Jean Brice, Dr, Université de Cocody-Abidjan, Côte d'Ivoire

## RESUME

Cette étude a été réalisée dans le cadre d'une cotutelle de thèse entre l'Université de Cocody-Abidjan et l'Université de Corse. Elle concerne la caractérisation de cinq espèces du genre *Xylopia* de Côte d'Ivoire à travers la composition chimique des huiles essentielles de feuilles, d'écorce de tronc et d'écorce de racines : *X. villosa*, *X. quintasii*, *X. aethiopica*, *X. rubescens* et *X. staudtii*. Notre objectif est double :

(i) Développer notre connaissance sur la composition chimique des huiles essentielles des cinq espèces, en adoptant une stratégie d'analyse basée sur la complémentarité des techniques et adaptée à l'examen d'un nombre important d'échantillons. Ainsi, les huiles essentielles ont été analysées par CPG (avec utilisation des indices de rétention sur colonnes polaire et apolaire), CPG-SM et RMN <sup>13</sup>C (sans séparation ni individualisation préalable des constituants selon le protocole d'analyse développé au laboratoire). La RMN <sup>13</sup>C s'est révélée performante pour l'identification des molécules qui coéluent en CPG, des molécules ayant des structures très proches (isomères des vinylcyclohexènes, des E et Z acétates du (3,3-diméthyl-cyclohexylidène)-éthyle et des furanoguaiadiènes) ou des molécules thermosensibles (germacrène B).

Les potentialités de la RMN <sup>13</sup>C ont été utilisées pour identifier certains constituants des huiles essentielles, absents de nos bibliothèques de spectres de RMN et des bibliothèques de spectres de masse, à partir des données de la littérature : le 3,3-diméthyl-1-vinylcyclohex-1-ène et les acétates de (E/Z)-(3,3-diméthyl-cyclohexylidène)-éthyle dans les huiles essentielles de *X. aethiopica*, la (8Z,11Z,14Z)-heptadéc-8,11,14-trièn-2-one, le 1 $\alpha$ H,10 $\alpha$ H-guaia-4,6-diène, le 1 $\beta$ H,7 $\alpha$ H,10 $\beta$ H-guaia-4,11-diène et le furanoguai-4-ène dans celles de *X. rubescens* et *X. staudtii*.

De plus, nous avons réalisé l'analyse structurale de quatre nouvelles molécules : le 4,4-diméthyl-2-vinylcyclohex-1-ène et l'*endo*-5-méthoxy patchoul-3-ène (*X. aethiopica*), le furanoguaia-1,4-diène et le (8Z,11Z,14Z)-heptadéc-8,11,14-trièn-2-ol (*X. rubescens*).

(ii) Etudier l'existence éventuelle d'une variabilité chimique intraspécifique des huiles essentielles de feuilles de *X. quintasii* (42 échantillons), de *X. aethiopica* (48 échantillons) et de *X. rubescens* (42 échantillons).

Les résultats des analyses ont été soumis à traitement statistique des données (ACP et CHA). Nous avons montré dans les trois cas une variabilité chimique qui se traduit par la présence de deux groupes : (E)- $\beta$ -caryophyllène/ $\beta$ -pinène/ $\alpha$ -pinène et (Z)- $\beta$ -ocimène/(E)- $\beta$ -ocimène/furanoguaia-1,4-diène (*X. quintasii*) ;  $\beta$ -pinène/ $\alpha$ -pinène et  $\beta$ -pinène/germacrène D/ $\alpha$ -pinène (*X. aethiopica*) ; furanoguaia-1,4-diène/(8Z,11Z,14Z)-heptadéc-8,11,14-trièn-2-one et furanoguaia-1,4-diène/furanoguaia-1,3-diène/(8Z,11Z,14Z)-heptadéc-8,11,14-trièn-2-one (*X. rubescens*).

**MOTS CLES :** *Xylopia aethiopica*, *X. villosa*, *X. quintasii*, *X. rubescens*, *X. staudtii*, Huile essentielle, RMN <sup>13</sup>C, CPG-SM, Vinylcyclohexène, Furanoguaïène, Variabilité chimique, Analyse statistique, Côte d'Ivoire.

## ABSTRACT

This study resulted from cooperation between the Universities of Cocody-Abidjan (Côte d'Ivoire) and of Corsica (France). It concerned the characterization of five species of the genus *Xylopi*a from Côte d'Ivoire through the chemical composition of the leaf, stem bark and root bark oils: *X. villosa*, *X. quintasii*, *X. aethiopica*, *X. rubescens* and *X. staudtii*. There are two main objectives:

(i) Develop our knowledge on the chemical composition of the essential oils of the five investigated species, using analytical strategy based on the use of complementary techniques and adapted to the examination of a large number of samples. So, the essential oils were investigated by GC (in combination with retention indices on polar and apolar columns), GC-MS and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy without previous isolation of the components, following a methodology developed in our laboratory.  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy appeared as a powerful tool for the identification of volatile compounds (mono- and sesquiterpenes) exhibiting very similar structures (vinylcyclohexene isomers, (E/Z)-(3,3-dimethyl-cyclohexylidene)-ethyl acetates and furanoguaiadienes) or heat-sensitive molecule (germacrene B).

The potentialities of  $^{13}\text{C}$  NMR allowed the identification of some components of essential oils, which were not present in our spectral data libraries, by comparison of the signals in the  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of the essential oils with those of literature data: 3,3-dimethyl-1-vinylcyclohexene and E- and Z-(3,3-dimethyl-cyclohexylidene)-ethyl acetates in *X. aethiopica* essential oils; (8Z,11Z,14Z)-8,11,14-heptadecatrien-2-one, 1 $\alpha$ H, 10 $\alpha$ H-guaia-4,6-diene, 1 $\beta$ H,7 $\alpha$ H,10 $\beta$ H-guaia-4,11-diene and furanoguai-4-ene in *X. rubescens* and *X. staudtii* essential oils.

Moreover, the structural elucidation of four new compounds has been carried out : 4,4-dimethyl-2-vinylcyclohexene and *endo*-5-methoxy-3-patchoulene (*X. aethiopica*), furanoguaia-1,4-diene and (8Z,11Z,14Z)-8,11,14-heptadecatrien-2-ol (*X. rubescens*).

(ii) Evidence an eventual intraspecific chemical variability or homogeneity of the compositions of leaf oils from *X. quintasii* (42 samples), *X. aethiopica* (48 samples) and *X. rubescens* (42 samples). The results were submitted to statistical analysis (PCA and hierarchical clustering) and suggested the occurrence of a chemical variability within the investigated samples. Two groups were distinguished within the oil samples of each species: (E)- $\beta$ -caryophyllene/ $\beta$ -pinene/ $\alpha$ -pinene and (Z)- $\beta$ -ocimene/(E)- $\beta$ -ocimene/furanoguaia-1,4-diene (*X. quintasii*);  $\beta$ -pinene/ $\alpha$ -pinene and  $\beta$ -pinene/germacrene D/ $\alpha$ -pinene (*X. aethiopica*); furanoguaia-1,4-diene/(8Z,11Z,14Z)-8,11,14-heptadecatrien-2-one and furanoguaia-1,4-diene/furanoguaia-1,3-diene(8Z,11Z,14Z)-8,11,14-heptadecatrien-2-one (*X. rubescens*).

**KEYWORDS :** *Xylopi*a *aethiopica*, *X. villosa*, *X. quintasii*, *X. rubescens*, *X. staudtii*, Essential oil,  $^{13}\text{C}$  NMR, GC-MS, Vinylcyclohexene, Furanoguaiene, Chemical variability, Statistical analysis, Côte d'Ivoire.