

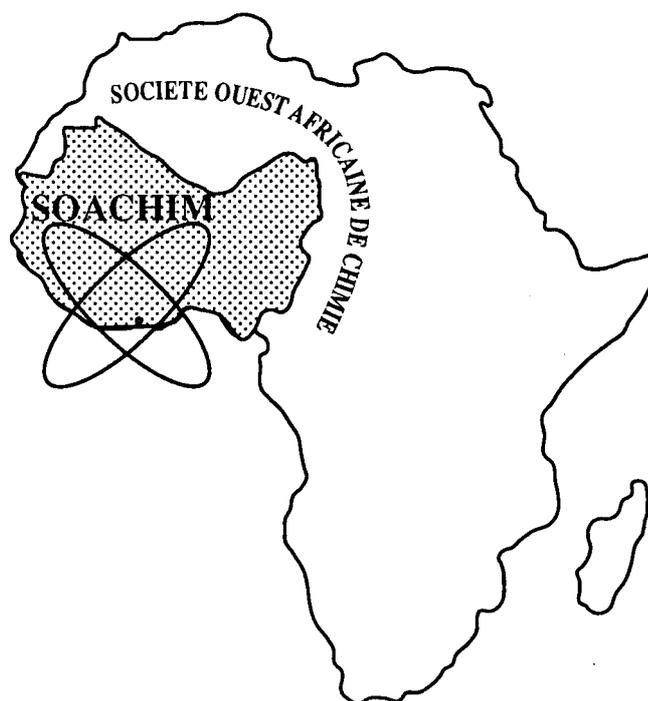
*Analyse phytochimique d'un extrait coumarinique de feuilles de *Zanthoxylum gilletii* de Côte d'Ivoire*

Axel Demel Adou , Guy Roger Mida Kabran , Alain Hugues Olivier N'guessan , Ahmont Landry Claude Kablan , Janat Akhanovna Mamyrbekova-Békro , Yves-Alain Békro

Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie

J. Soc. Ouest-Afr. Chim.(2019), 047 : 26 - 31

24^{ème} Année, Juin 2019



ISSN 0796-6687

Code Chemical Abstracts : JSOCF2
Cote INIST (CNRS France) : <27680>
Site Web: <http://www.soachim.org>

Analyse phytochimique d'un extrait coumarinique de feuilles de *Zanthoxylum gillettii* de Côte d'Ivoire

Axel Demel Adou¹, Guy Roger Mida Kabran¹, Alain Hugues Olivier N'guessan¹, Ahmont Landry Claude Kablan², Janat Akhanovna Mamyrbekova-Békro¹, Yves-Alain Békro^{1*}

¹ Laboratoire de Chimie Bio Organique et de Substances Naturelles (LCBOSN, www.lablcbosn.com),
UFR-SFA, Université Nangui Abrogoua, 02 BP 801 Abidjan 02, Côte d'Ivoire

² UFR Sciences Biologiques, Unité Pédagogique et de Recherche de Chimie Organique, Université Peleforo Gon
Coulibaly, BP 1328 Korhogo, Côte d'Ivoire

(Reçu le 25/02/2019 – Accepté après corrections le 21/06/ 2019)

Résumé : L'étude phytochimique par CCM d'un extrait coumarinique de feuilles de *Zanthoxylum gillettii* a révélé en plus des coumarines, la présence des flavonoïdes et des dérivés anthracéniques. Ces résultats ont été confirmés par l'analyse LC-MS/MS. Plusieurs structures de coumarines ont été identifiées, au nombre desquelles figurent l'auraptène, l'impératorine, les isocoumarines, les furanocoumarines et les hydroxycoumarines. Par ailleurs, certains composés tels que les flavonoïdes (apigénine, kaempféride et médicarpine), les acides phénoliques (acides gallique et cinnamique) et le dérivé anthracénique (glucorhéine) ont été également identifiés. Ainsi, les nombreuses propriétés pharmacologiques de *Z. gillettii* seraient subordonnées à la coexistence de ces phytoconstitués.

Mots-clés : *Zanthoxylum gillettii*, coumarines, CCM, LC-MS/MS, Côte d'Ivoire.

Phytochemical analysis of a coumarinic extract of *Zanthoxylum gillettii* leaves from Côte d'Ivoire

Abstract : Phytochemical study by TLC of a coumarinic extract of *Zanthoxylum gillettii* leaves revealed in addition to coumarins, the presence of flavonoids and anthracene derivatives. These results were confirmed by LC-MS/MS analysis. Several coumarins structures was been identified, including auraptene, imperatorin, isocoumarins, furanocoumarins and hydroxycoumarins. However, some compounds such as flavonoids (apigenin, kaempferide and medicinaline), phenolic acids (gallic and cinnamic acids) and anthracenic derivative (glucorhein) were also identified. Thus, the many pharmacological properties of *Z. gillettii* would be subordinated to the coexistence of these phytoconstituents.

Keywords : *Zanthoxylum gillettii*, coumarins, TLC, LC-MS/MS, Côte d'Ivoire.

* Corresponding author. E-mail: bekroyves.sfa@univ-na.ci; Tel: +225 07 90 89 61

1. Introduction

Les coumarines sont des métabolites secondaires aromatiques, à noyau benzo- α -pyrone^[1], appartenant à la famille des composés phénoliques. Plus de 1300 coumarines ont été identifiées dans les plantes, les bactéries et les champignons^[2]. Les coumarines sont connues pour leurs nombreuses utilisations en industries cosmétique, pharmaceutique et agrochimique^[3]. Elles possèdent diverses propriétés biologiques notamment antimicrobienne, antivirale, anti-inflammatoire, antidiabétique et antioxydante^[4]. Selon des approches chimiotaxonomiques, elles sont notablement présentes dans les tissus de plantes appartenant principalement aux familles botaniques Apiaceae^[5], Rutaceae^[5, 6] et Fabaceae^[7]. Certaines coumarines caractérisées, ont été isolées de *Zanthoxylum*, un genre de la famille Rutaceae : scopolétine et anisocoumarine de l'écorce de *Zanthoxylum schinifolium*^[8]; subérosine et isopimpinelline (écorce de *Zanthoxylum suberosum*)^[9], ombelliférone, 6,7-diméthylesculétine, scopolétine, impérorine, xanthoxine, bergaptène, marmésine et psoralène (fruits secs de *Zanthoxylum zanthoxyloides*)^[10]. Parmi ce genre figure *Zanthoxylum gillettii* (De Wild.) Waterm., une espèce très répandue dans toute la zone forestière de Côte d'Ivoire^[11]. C'est un arbre pouvant atteindre 35 m de haut. Ses différentes parties notamment les feuilles seraient traditionnellement indiquées dans le traitement de plusieurs affections pathologiques (troubles cardiaques, toux, gonorrhée, diarrhée, gastrite, ...) ^[12]. Toutefois, la littérature ne mentionne aucune étude sur les coumarines de *Zanthoxylum gillettii* de Côte d'Ivoire. La présente étude porte sur l'analyse de la composition phytochimique d'un extrait coumarinique de feuilles de *Z. gillettii* par criblage phytochimique par CCM et LC-MS/MS.

2. Matériel et Méthodes

2.1. Matrice végétale

Les feuilles de *Zanthoxylum gillettii* ont été récoltées en janvier 2016 à Alépé (5° 29' 46" Nord, 3° 39' 49" Ouest), ville située dans la région de la Mé (Côte d'Ivoire). Elles ont été authentifiées au Centre National de Floristique (CNF) d'Abidjan (5° 20' 11" Nord, 4° 01' 36" Ouest) conformément aux spécimens existants. Elles ont été ensuite nettoyées, séchées dans une pièce climatisée (18°C) pendant 2 semaines, puis réduites en poudre au moyen d'un broyeur électrique.

2.2. Méthodes

2.2.1. Obtention de l'extrait coumarinique

L'extraction des coumarines a été réalisée selon la méthode décrite par Grinkevitch et Safronitch^[13] avec quelques modifications. Dans un dispositif de chauffage à reflux, 30 g de poudre sont soumis à une hydrolyse dans HCl (2N, 100 mL) pendant 2 h. Après refroidissement, l'hydrolysate est séparé du marc par filtration, lequel est séché sous une hotte pendant 48 h, puis macéré dans l'hexane (24 h). Le marc résiduel (10 g) est ensuite épuisé avec l'EtOH (100 mL) au Soxhlet pendant 2 h. Après élimination du solvant, la masse extraite est successivement traitée par les solutions de KOH à 0,5% (m/v) (90 mL) et à 5% (m/v) (20 mL) pendant 1 h. Les fractions alcalines rassemblées, sont traitées à l'éther éthylique (3 × 70 mL) pour soutirer les composés indésirables. Après décantation, une solution de HCl 5% (v/v) est additionnée jusqu'à l'obtention d'un milieu acide (pH= 2). La masse réactionnelle est par la suite traitée à l'éther éthylique (3 × 40 mL) pour fournir l'extrait coumarinique, utilisé pour les analyses par CCM et LC-MS/MS.

2.2.2. Criblage phytochimique par CCM

Le criblage phytochimique par CCM a été mené selon les procédés d'identification tirés de la littérature^[14-19]. La phase stationnaire du chromatoplaque est en silicagel 60 F₂₅₄, avec un support rigide en aluminium. Le développant (ou phase mobile) utilisé est constitué du mélange Toluène / Acétate d'éthyle (AcOEt) / EtOH dans les proportions 8/4/1 (v/v/v).

2.2.3. Analyse LC-MS/MS

L'analyse a été réalisée sur une chaîne HPLC (Agilent 1260 Infinity) couplée à un spectromètre de masse (Q-TOF-MS Agilent 6530) équipé d'une source ESI. Une colonne C18 Sunfire® Waters de longueur 150 mm, de diamètre 2,1 mm et de diamètre des particules 3,5 μ m a été utilisée. La phase mobile est constituée d'un gradient de solvants A (H₂O + 0,1% HCO₂H) et B (CH₃CN). Un gradient linéaire a été utilisé pendant 41 min dans les proportions suivantes : 0-5% de B (0-5 min), 5-95% de B (5-15 min), 95-100% de B (15-25 min), 100% de B (25-30 min), 100-0% de B (30-32 min) et 0% de B (32-41 min). Le volume d'injection des échantillons et le débit d'écoulement sont fixés respectivement à 5 μ L et 250 μ L/min. L'analyse des données est effectuée à l'aide du logiciel Agilent MassHunter Workstation.

3. Résultats et discussion

3.1. Composition phytochimique par CCM de l'extrait coumarinique

Le criblage phytochimique réalisé par CCM de l'extrait coumarinique a révélé en outre, la coprésence de flavonoïdes et des composés anthracéniques (**Tableau I**).

La mise en évidence des coumarines a été faite à l'aide de l'acétate de plomb basique, la solution de KOH méthanolique à 5% et de l'ammoniac. En effet, certaines coumarines présentent des colorations spécifiques sans révélateur, lesquelles peuvent changer ou se conserver ou encore être fluorescentes ou pas, en présence de l'ammoniac et ce, selon le type de coumarine. Ainsi, sont identifiées d'une part, 5,7-dialcoycoumarine et/ou 6,7,8-trialcoycoumarine (Rf = 0,09 ; 0,15 et 0,25) dont la coloration bleue à l'UV/365 nm sans révélateur, se conserve après traitement à l'ammoniac à l'UV/365 nm, et d'autre part, 7-hydroxycoumarine et/ou 7-hydroxy-6-alcoycoumarine (Rf = 0,48) dont la coloration bleue devient fluorescente en présence de l'ammoniac. Egalement, 8-hydroxy-5-alcoypsoralène (Rf = 0,51 et 0,92), une furanocoumarine dont la coloration violette demeure après usage de l'ammoniac [15, 18, 19] est retrouvée dans l'extrait analysé. Par ailleurs, d'autres coumarines (Rf = 0,09 ; 0,15 ; 0,25 et 0,48) dont la coloration jaune dans le visible sans révélateur, s'intensifie après traitement à la solution méthanolique de KOH, ont été reconnus comme étant des dérivés de la daphnétine [16]. Dans les chromatogrammes, sont apparues d'autres empreintes moléculaires qui signalent la coexistence de dérivés anthracéniques et des flavonoïdes. En effet, les flavonoïdes (Rf = 0,07 ; 0,21 ; 0,33 ; 0,35 ; 0,48 ; 0,61 et 0,86) sont visualisés à l'aide du réactif de Neu, sous forme d'empreintes jaune et marron dont les colorations s'intensifient et se diversifient sous UV/365 nm [19]. Quant aux dérivés anthracéniques, leur présence est révélée par la solution de KOH méthanolique (5%) en violet pour 1,2-dioxyanthracènes (Rf = 0,75), et en rouge pour 1,8-dioxyanthracènes (Rf = 0,33 et

0,35) [17]. Ces résultats sont en accords avec ceux rapportés par N'guessan [12], en ce qui concerne les coumarines [12].

3.2. Composition phytochimique par LC-MS/MS de l'extrait coumarinique

L'analyse LC-MS/MS de l'extrait coumarinique a révélé la coexistence de plusieurs phytocomposés (**Figure 1**).

Les caractéristiques structurales de ces phytocomposés sont présentées dans le **tableau II**. La présence des coumarines est indiquée par plusieurs pics (1, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 11, 12 et 14). En effet, le pic 1 met en évidence l'existence de l'auraptène, un éther de coumarine monoterpénique. Il est caractérisé par un ion moléculaire m/z 299 [M+H]⁺ et des ions fils m/z 163 [M+H-C₁₀H₁₆]⁺ (perte de 2 unités isopréniques) ; 135 [M+H-C₁₀H₁₆-CO]⁺ et 117 [M+H-C₁₀H₁₆-CO-H₂O]⁺. Quant au pic 3, il a été identifié comme étant l'impératorine avec un ion moléculaire m/z 271 [M+H]⁺ et des ions fils à m/z 201 [M+H-C₅H₁₀]⁺ (perte de 2-méthylbut-2-ène) ; 163 (rupture du noyau furanique d'une furanocoumarine) ; 135 et 117. Le pic 4 traduit une co-élution de la medicarpine (isoflavonoïde) et d'une coumarine, correspondant à 8-acétyl-6-éthoxy-7-hydroxycoumarine. Elle apparaît avec un ion moléculaire à m/z 249 [M+H]⁺ et des fragments fils m/z 204 [M+H-C₂H₅O]⁺ (perte du groupement éthoxy), 187 [M+H-C₂H₅O-H₂O]⁺ et 159 [M+H-C₂H₅O-H₂O-CO]⁺. En outre, une autre co-élution de deux coumarines a été observée (Pic 5). L'une non identifiée de formule brute C₁₆H₁₄O₄, avec un pic moléculaire m/z 271 [M+H]⁺ et des ions fils m/z 163, 117 et 103 ; et l'autre correspondrait à 8-acétyl-7-méthoxycoumarine (m/z 219 [M+H]⁺ et des fragments fils m/z 189 [M+H-OCH₃]⁺ (perte du groupement méthoxy) ; 159 ; 117 et 103). Les pics 7 et 9 mentionnent la présence de Thunberginol A, un dérivé isocoumarinique, avec un pic moléculaire m/z 271 [M+H]⁺ et des ions fils m/z 253 [M+H-H₂O]⁺ ; 181 ; 147 (fragment caractéristique des coumarines) et 103.

Tableau I : Synopsis de la composition phytochimique par CCM de l'extrait coumarinique de feuilles de *Z. gillettii*

	Rf: Couleur, phytocomposé détecté
Extrait coumarinique	0,07 : Jm ^{e1} - Jv ^{e2} , Flav ; 0,09 : Ja ¹ - Ba ² - Jm ^{b1} - Bb ² - Jc ¹ - Bc ² - Jd ¹ - Jd ² , Cou^{a,b,c,d} (5,7-dialcoxy ou 6,7,8-trialcoxy ou Daph) ; 0,15 : Ja ¹ - Ba ² - Jm ^{b1} - Bb ² - Jc ¹ - Bc ² - Jd ¹ - Jd ² , Cou^{a,b,c,d} (5,7-dialcoxy ou 6,7,8-trialcoxy ou Daph) ; 0,21 : Jm ^{e1} - Jv ^e , Flav ; 0,25 : Ja ¹ - Ba ² - Jm ^{b1} - Bb ² - Jc ¹ - Bc ² - Jd ¹ - Bd ² , Cou^{a,b,c,d} (5,7-dialcoxy ou 6,7,8-trialcoxy ou Daph) ; 0,33 : Ja ¹ - Va ² - Jb ¹ - Vb ² - Jc ¹ - Bvi ^{c2} - Rd ² - Bv ^{e2} , Cou^{a,c} / Flav^e / Anth^d ; 0,35 : Jc ² - Rd ² , Flav / Anth^d ; 0,48 : Ja ¹ - Ba ² - Jb ¹ - Bf ^{b2} - Jc ¹ - Bf ^{c2} - Jd ¹ - Bf ^{d2} - Jc ¹ - Bc ² , Cou^{a,b,c,d} (7-hydroxy ou 7-hydroxy ou Daph) / Flav^e ; 0,51 : Vi ^{a2} - Vi ^{b2} - Jd ¹ - Br ^{d2} , Cou^{a,b,d} (8-hydroxy) ; 0,61 : J ^{e1} - Jc ² , Flav ; 0,71 : Jc ² - Jd ² , Cou^{c,d} ; 0,86 : Or ^{e2} , Flav ; 0,75 : Vi ^{d2} , Anth ; 0,92 : Vi ^{a2} - Jb ¹ - Vi ^{b2} - Bvi ^{c2} , Cou^{a,b,d} (8-hydroxy) .

*B : bleu ; J : jaune ; Br : brun ; V : vert ; Vi : violet ; Bf : bleu-fluorescent ; R : rouge ; G : gris ; Or : orange ; Jm : jaune-marron ; Jv : jaune-vert ; B-V : bleu-vert ; B-Vi : bleu-violet ; a¹ : Sans révélateur au visible ; a² : Sans révélateur à 365 nm ; b¹ : NH₃ au visible ; b² : NH₃ à 365 nm ; c¹ : Acétate de plomb basique ((CH₃CO)₂ Pb) au visible ; c² : Acétate de plomb basique ((CH₃CO)₂ Pb) à 365 nm ; d¹ : KOH au visible ; d² : KOH à 365 nm ; e¹ : NEU au visible ; e² : avec NEU à 365 nm ; Flav : flavonoïdes ; Cou : coumarines ; Anth : anthracènes ; 5,7-dialcoxy : 5,7-dialcoycoumarines ; 6,7,8-trialcoxy : 6,7,8-trialcoycoumarines ; Daph : dérivé de la daphnétine ; 7-hydroxy : 7-hydroxycoumarines ; 7-hydroxy : 7-hydroxy-6-alcoycoumarines ; 8-hydroxy : 8-hydroxy-5-alcoypsoralène.

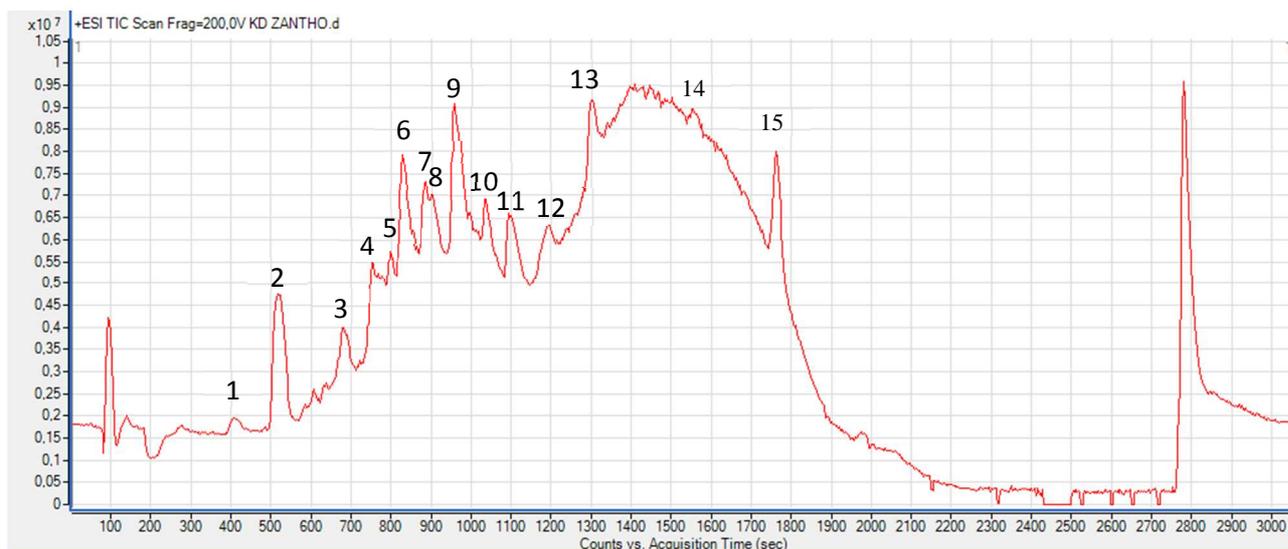


Figure 1 : Profil LC-MS/MS de l'extrait coumarinique de *Zanthoxylum gillettii*

Tableau II: Synopsis de la composition phytochimique par LC-MS/MS de l'extrait coumarinique de feuilles de *Z. gillettii*

Pic	t _r (min)	λ _{max} (nm)	Masse molaire	MS (m/z) Ion [M+H] ⁺	MS/MS ion	Formule brute	phytocomposé identifié
1	6,83	226 285 315	298	299	163, 137, 135, 117	C ₁₉ H ₂₂ O ₃	Auraptène
2	8,60	227 260 295	270	271	253, 235, 154, 137, 117, 109	C ₁₅ H ₁₀ O ₅	Apigénine
3	11,33	226 293 327	270	271	201, 163, 135, 117, 103	C ₁₆ H ₁₄ O ₄	Impératorine
4	12,55	215 235 285	270	271	167, 149, 145, 131, 117	C ₁₆ H ₁₄ O ₄	Médicarpine
			248	249	204, 187, 159	C ₁₃ H ₁₂ O ₅	8-acétyl-6-éthoxy-7-hydroxycoumarine
5	13,26	215 235 285	270	271	163, 117, 103	C ₁₆ H ₁₄ O ₄	Coumarine
			218	219	189, 159, 117, 103	C ₁₂ H ₁₀ O ₄	8-acétyl-7-Méthoxycoumarine
6	13,76	211 240 265	416	417		C ₂₉ H ₂₀ O ₃	NI
			196	197	179, 161, 119, 101	C ₉ H ₈ O ₅	Acide 2,4,5-trihydroxycinnamique
7	14,77	232	270	271	253, 181, 147, 109, 103	C ₁₅ H ₁₀ O ₅	Isocoumarine
			170	171	138, 125	C ₇ H ₆ O ₅	Acide gallique
8	15,03	212 260	270	271	227, 209, 181, 164, 149, 107	C ₁₁ H ₁₀ O ₈	Acide 4,7,8-trihydroxy-6-Méthoxy-2-oxo-chroman-3-carboxylique
9	15,94	240 270 330	446	447	285, 242, 195, 153	C ₂₁ H ₁₈ O ₁₁	Glucorhéine
			270	271	181, 147, 109, 103	C ₁₅ H ₁₀ O ₅	Isocoumarine
10	17,25	210 245 275	404	427 [M+Na] ⁺	404, 387, 355, 295, 219, 193, 167, 151, 131, 107	C ₂₀ H ₂₀ O ₉	Flavonoïde O-méthylé
11	18,26	210 245 345	300	301	286, 270, 153, 135, 117	C ₁₆ H ₁₂ O ₆	Kaempféride
			270	271	201, 163, 135, 117, 103	C ₁₆ H ₁₄ O ₄	Dérivé furanocoumarine
12	19,93	210 245 345	628	629		C ₄₁ H ₄₀ O ₆	NI
			270	271	163, 135, 117, 103	C ₁₆ H ₁₄ O ₄	Dérivé furanocoumarine
			180	181	163, 145, 103	C ₉ H ₈ O ₄	Dérivé acide cinnamique
13	21,65	210 250 270	298	299	285, 271, 167, 154, 133, 104	C ₁₇ H ₁₄ O ₅	Apigénine méthylé
14	25,90	210 250 270	596	597		C ₂₆ H ₄₄ O ₁₅	NI
			270	271	149, 135, 117, 103	C ₁₆ H ₁₄ O ₄	Dérivé furanocoumarine
15	29,39	210 250 270	610	611	466, 303, 177, 122	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	Rutine
			582	583		C ₂₇ H ₃₄ O ₁₄	NI
			148	149		C ₉ H ₈ O ₂	NI

NI : non identifié

L'analyse du pic 8 a permis d'identifier l'acide 4,7,8-trihydroxy-6-méthoxy-2-oxochroman-3-carboxylique. En effet, ce phytoconstitué est caractérisé par un ion moléculaire m/z 271 $[M+H]^+$ et des ions fils m/z 227 $[M+H-CO_2]^+$; 209 $[M+H-CO_2-H_2O]^+$; 181 $[M+H-CO_2-H_2O-CO]^+$; 164 $[M+H-CO_2-2H_2O-CO]^+$; 139 et 107. Enfin, les pics 11, 12 et 14 mettent en évidence la présence de dérivés furanocoumariniques avec un ion moléculaire m/z 271 $[M+H]^+$ et des ions fils m/z 201, 163, 135, 117 et 103. Outre les coumarines, certains phytoconstitués ont été détectés dans l'extrait étheré analysé. Ce sont notamment des acides phénoliques, des dérivés anthracéniques et des flavonoïdes. La coexistence des flavonoïdes est montrée par les pics 2, 4, 10, 11, 13 et 15. L'apigénine et son dérivé O-méthylé sont identifiés respectivement par les pics 2 et 13. En effet, l'apigénine se révèle avec un ion moléculaire m/z 271 $[M+H]^+$ et des ions fils m/z 253 $[M+H-H_2O]^+$; 235 $[M+H-2H_2O]^+$; 137 (rupture de l'hétérocycle flavonique) et 109. Quant à l'apigénine O-méthylé, il s'illustre avec un ion moléculaire m/z 299 $[M+H]^+$ et des fragments fils m/z 285 $[M+H-CH_3]^+$, 271 $[M+H-2CH_3]^+$, 167, 154, 133 et 104. Le pic 4 a permis de mettre en évidence la médicarpine avec un ion m/z = 271 $[M+H]^+$ et des fragments m/z = 167 (perte d'une molécule d'anisole); 149; 131 et 117. Le pic 10 correspond à un flavonoïde O-méthylé. Il est représenté par le pic moléculaire m/z 427 $[M+Na]^+$, un adduit sodique et les fragments fils 404, 387, 355, 295, 219, 193, 167, 151, 131 et 107. Le kaempféride (Pic 11) donne un ion moléculaire m/z 301 $[M+H]^+$ avec des ions fils m/z 286 $[M+H-CH_3]^+$; 270 $[M+H-OCH_3]^+$; 153 (fragment caractéristique des flavonols); 135 et 117. Enfin, l'ion moléculaire m/z 611 $[M+H]^+$ et ses ions fils m/z 466 $[M+H-Rham]^+$ (perte du rhamnose); 303 $[M+H-Glc]^+$ (perte du glucose); 177 et 122 traduisent la présence de la rutine (Pic 15). Quant aux acides phénoliques, ils ont été mis en relief par les pics 6, 7 et 12. Le pic 6 caractérisé par un ion moléculaire m/z 197 $[M+H]^+$ et des fragments fils m/z 161 $[M+H-2H_2O]^+$; 119 et 101 indiquent l'existence de l'acide 2,4,5-trihydroxycinnamique. Le pic 12, donne un ion moléculaire m/z 181 $[M+H]^+$ et des fragments fils m/z 163, 145 et 103 se rapportant à l'acide cinnamique. Enfin, l'acide gallique (Pic 7) est repéré par l'ion moléculaire m/z 171 $[M+H]^+$ et les fragments fils m/z 138, 125 $[M+H-CO_2]^+$. Par ailleurs, le pic 9 semble être la rhéine-8-glucoside, un composé anthracénique avec m/z 447 $[M+H]^+$ et des ions fils m/z 285 $[M+H-Glc]^+$ (perte du glucose); 242 $[M+H-Glc-CO_2]^+$; 195 $[M+H-Glc-CO_2-CO-H_2O]^+$ et 153 $[M+H-Glc-CO_2-2(CO+H_2O)]^+$.

L'analyse par LC-MS/MS de l'extrait coumarinique obtenu à partir des feuilles de *Z. gillettii*, a révélé en plus des coumarines, la coprésence de flavonoïdes, acides phénoliques et de dérivés anthracéniques. L'existence de l'impératorine a été déjà mentionnée dans l'huile essentielle et les extraits aux solvants d'organes (fruits, feuilles, tiges et écorces (racines et tronc)) de *Zanthoxylum zanthoxyloides* [20]. Les composés tels que le 8-acétyl-6-éthoxy-7-hydroxycoumarine et le 8-acétyl-7-méthoxycoumarine identifiés dans les feuilles de *Z. gillettii* sont absents de *Z. zanthoxyloides* [20]. D'autre part, des résultats similaires ont été rapportés par N'guessan *et al.*, [12], qui ont mentionné la coprésence des acides gallique et hydroxycinnamiques dans les feuilles de *Z. gillettii* [12]. Aussi, constatons-nous un rapprochement de similarité des résultats obtenus par criblage phytochimique CCM et par LC-MS/MS. En effet, le criblage phytochimique a prédit la coexistence des flavonoïdes, des anthracènes et des coumarines dans la fraction étherée de *Z. gillettii*. En définitive, l'existence de certains phytophénols tels que les coumarines dans *Z. gillettii* pourrait justifier son usage en médecine traditionnelle, en ce sens que ces principes actifs sont connus pour leurs vertus antioxydante, antimicrobienne et anti-inflammatoire [4]. Certaines possèdent des propriétés anxiolytiques. C'est le cas de l'impératorine, qui améliore la mémoire et les processus cognitifs. Elle inhibe également la réplication du VIH-1, et lutte contre la prolifération des cellules cancéreuses pancréatiques [21-24]. Au demeurant, il est rapporté l'usage de l'auraptène dans la chimio prévention du cancer [25].

4. Conclusion

La présente étude traite de l'analyse phytochimique d'un extrait coumarinique provenant des feuilles de *Zanthoxylum gillettii* de Côte d'Ivoire. Au moyen de la CCM, nous avons démontré que cet extrait renfermait en plus des coumarines que nous avons obtenues par extraction sélective, l'existence d'autres métabolites secondaires appartenant à diverses familles phytochimiques aux potentiels thérapeutiques. Au reste, l'analyse LC-MS/MS a permis la caractérisation structurale de 15 phytoconstitués dont certaines coumarines. Ainsi, par l'approche phytochimique, une explication rationnelle vient prouver l'usage des feuilles de *Zanthoxylum gillettii* en pratique thérapeutique endogène et populaire en Côte d'Ivoire.

Remerciements

Equipe Pharmacognosie-Chimie des substances naturelles, Biocis, Université Paris Sud, CNRS, Université Paris-Saclay, 5 rue JB Clément, 92290 Châtenay-Malabry, France.

Références

- [1] Bruneton J. ; Pharmacognosie, Phytochimie et Plantes médicinales, 5ème Edition / Lavoisier. TEC & DOC, 2016, Paris, 1487.
- [2] Iranshahi M, Askari M, Sahebkar A, Hadjipavlou-Litina D. Evaluation of antioxidant, anti-inflammatory and lipoxygenase inhibitory activities of the prenylated coumarin umbelliprenin. *DARU* (2009) 17(2), 99–103.
- [3] Sudha S, Venkatachalam K, Priya SV, Mabel JH, Palanichamy M, Murugesan V. Single step synthesis of coumarin derivatives over Al-MCM-41 and its supported catalysts under solvent-free condition. *J. Mol. Catal. A : chem* (2008) 291(1-2), 22-29.
- [4] Poumale PHM, Hamm R, Zang Y, Shiono Y, Kuete V. Coumarins and related compounds from the medicinal plants of Africa. In: Kuete V., editor. *Medicinal Plant Research in Africa*. Elsevier; Oxford: 2013, 261–300.
- [5] Dugrand A, Olry A, Duval T, Hehn A, Froelicher Y, Bourgaud F. Coumarin and Furanocoumarin Quantitation in *Citrus* Peel via Ultra performance Liquid Chromatography Coupled with Mass Spectrometry (UPLC-MS). *J. Agric. Food Chem*, (2013) 61, 10677–10684.
- [6] Peroutka R, Schulzová V, Botek P, Hajšlová J. Analysis of furanocoumarins in vegetables (Apiaceae) and *Citrus* fruits (Rutaceae). *J. Sci. Food Agric*, (2007) 87, 2152–2163.
- [7] Rios MY. Terpenes, Coumarins, and Flavones from *Acacia pennatula*. *Chem. Nat. Compd*, (2005) 41, 297–298.
- [8] Chang CT, Doong SL, Tsai IL, Chen IS. Coumarins and anti-hbv constituents from *Zanthoxylum schinifolium*. *Phytochemistry*, (1997) 45(7), 3419-1422.
- [9] Guise GB, Ritohie E, Senior RG, Taylor WC. The chemical constituents of australian *zanthoxylum* species. Two new coumarins from *Zanthoxylum Suberosum* c. T. White (syn. *Zanthoxylum Dominicanum* merr. & perry; *Zanthoxylum Ovalifolium* wight). *Aust. J. Chem*, (1967) 20, 2429-39.
- [10] Adesina SK. Further novel constituents of *Zanthoxylum zanthoxyloides* root and pericarp. *J. Nat. Prod*, (1986) 49, 715–716.
- [11] Edouard ADJANOHOUN et Laurent AKE-ASSI; Contribution au recensement des plantes médicinales de Côte d'Ivoire. Ministère de la recherche scientifique. Centre National de Floristique, 1979, Abidjan, Côte d'Ivoire, 359.
- [12] N'Guessan HA. Composition qualitative, quantitative et activités anti oxydante et anti proliférative de 10 plantes médicinales de Côte d'Ivoire. Thèse de

doctorat, Université Nangui Abrogoua Côte d'Ivoire, (2013), 212.

[13] Grinkevitch NI & Safronitch LN. Analyse chimique des plantes médicinales. *Vischaya chkola. Moscou Russie*, (1993), 175.

[14] Mamyrbékova-Békro JA, Konan M, Békro Y-A, Djié Bi M, Zomi Bi T, Mambo V, Boua B. Phytocompounds of the extracts of four medicinal plants of Côte d'Ivoire and assessment of their potential antioxidant by thin layer chromatography. *European Journal of scientific Research*, (2008) 24(2), 219-228.

[15] Dekker M. Semiconductor Photochemistry and Photophysics. *Inc New York*. (2003).

[16] Dohou N, Yamni K, Tahrouch S, Idrissi Massani LM, Badoc A, Gmira N. Screening phytochimique d'une endémique Libéro-Marocaine, *Thymelaea luthroïdes*. *Bull. Pharm. Bordeaux*, (2003) 142, 61-78.

[17] Ladiguina EY, Safronitch LN, Otrichenkova VE, Balandina IA, Grinkevitch NI. Analyse chimique des plantes médicinales. *Edition Moskva, Vischaya, Schkola*, (1983), 347.

[18] Jack Cazes. Coumarins: TLC Analysis. *Encyclopedia of Chromatography Third Edition*, (2010), 511-513.

[19] N'Gaman KCC. Etude phytochimique et effet d'extraits de *Gmelina arborea Roxb.* (Verbenaceae) de Côte d'Ivoire sur la stabilité osmotique d'érythrocytes. Thèse de doctorat, Université Nangui Abrogoua Côte d'Ivoire, (2013), 152.

[20] Tine Y, Renucci F, Costa J, Wélé A, Paolini J. A Method for LC-MS/MS Profiling of Coumarins in *Zanthoxylum zanthoxyloides* (Lam.) B. Zepernich and Timler Extracts and Essential Oils. *Molecules*, (2017) 22, 174.

[21] Budzynska B, Kruk-Slomka M, Skalicka-Wozniak K, Biala G, Glowniak K. The effects of imperatorin on anxiety and memory-related behavior in male Swiss mice. *Exp Clin Psychopharmacol*, (2012) 20(4), 325-32.

[22] Kumar D, Bhat ZA, Kumar V, Shah MY. Coumarins from *Angelica archangelica* Linn. and their effects on anxiety-like behavior. *Prog Neuropsychopharmacol Biol Psychiatry*, (2013) 40, 180-6.

[23] Sancho R, Marquez N, Gomez-Gonzalo M, Calzado MA, Bettoni G, Coiras MT, Alcamí J, Lopez-Cabrera M, Appendino G, Munoz E. Imperatorin inhibits HIV-1 replication through an Sp1-dependent pathway. *J Biol Chem*, (2004) 279(36), 37349-59.

[24] Wang SJ, Lin TY, Lu CW, Huang WJ. Osthole and imperatorin, the active constituents of *Cnidium monnieri* (L.) Cusson, facilitate glutamate release from rat hippocampal nerve terminals. *Neurochem Int*, (2008) 53(6-8), 416-23.

[25] Curini M, Carvotto G, Epifano F, Giannone G. Chemistry and Biological Activity of Natural and Synthetic Prenyloxycoumarins. *Current Medicinal Chemistry*, (2006) 13, 199-222.