



Original Paper

<http://ajol.info/index.php/ijbcs>

<http://indexmedicus.afro.who.int>

Etude du comportement électrochimique des flavonoïdes dans l'extrait à l'acétate d'éthyle de *Euphorbia hirta* L.

Yssouf KARANGA^{1,2*}, Amidou TALL^{1,3}, Yibor Fabrice Roland BAKO^{1,4},
Ousmane ILBOUDO¹ et Issa TAPSOBA¹

¹Laboratoire de Chimie Analytique Environnementale et Bio-Organique (LCAEBiO), Université Joseph KI-ZERBO, Ouagadougou 03 BP 7021, Burkina Faso.

²Laboratoire de Chimie Analytique, de Physique Spatiale et Energétique (L@CAPSE), Université Norbert ZONGO, Avce Maurice Yameogo, Koudougou BP 376, Burkina Faso.

³Laboratoire de Sciences et Technologies (LaST), Université Thomas SANKARA, 12 BP 417, Ouagadougou, Burkina Faso.

⁴Institut des Sciences et de Technologie (IST), Ecole Normale Supérieure (ENS), 01 BP 1757 Ouagadougou 01, Burkina Faso.

*Auteur correspondant ; E-mail: ykaranga@yahoo.fr; Tel: (+226) 70540647

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient l'International Science Programme (ISP) à travers le Réseau Africain des Electrochimistes (African Network of Electroanalytical Chemists) (ANEC/ISP) pour l'appui financier dans la réalisation de ce travail.

Received: 07-09-2023

Accepted: 02-12-2023

Published: 31-12-2023

RESUME

Les extraits de plante sont des mélanges complexes de composés tels que les flavonoïdes dont l'identification nécessite des méthodes conventionnelles souvent sophistiquées et coûteuses. Il est donc nécessaire de développer des méthodes plus simples et abordables en termes de faible coût et de facilité de mise en œuvre pour l'identification de ces composés. Dans le présent travail, nous avons utilisé les méthodes électrochimiques pour étudier le comportement des flavonoïdes en vue de leur identification dans l'extrait d'acétate d'éthyle de *Euphorbia hirta* L par voltammétrie cyclique. Les voltamogrammes des standards de flavonoïdes ont révélé la présence de plusieurs pics d'oxydation irréversibles attribuables à l'oxydation des différents groupements hydroxyles présents sur l'aglycone. Il ressort de cette étude qu'il serait possible de mettre en évidence la différence entre des flavonoïdes glycosylés et non glycosylés. En effet, l'analyse électrochimique d'un extrait d'acétate d'éthyle de *Euphorbia hirta* L. et de différentes fractions obtenues à partir d'une chromatographie *flash* a permis de révéler la présence de la myricitrine, la quercétine, la quercitrine, le kaempférol et la lutéoline dans ces extraits. Les résultats de l'étude ont montré que la méthode électrochimique pourrait être utilisée pour l'identification des flavonoïdes dans les extraits de plantes.

© 2023 International Formulae Group. All rights reserved.

Mots clés : Voltammétrie cyclique, identification, métabolites secondaires.

Electrochemical behavior of flavonoids from ethyl acetate extract of *Euphorbia hirta* L.

ABSTRACT

Plant extracts are complex mixtures of compounds such as flavonoids. Identifying these compounds requires conventional methods that are often sophisticated and expensive. It is therefore necessary to develop simple methods for identification of these compounds. In the present work, we used electrochemical methods to study the behavior of flavonoids for their identification in ethyl acetate extract of *Euphorbia hirta* L. The voltammograms of the flavonoid standards showed several irreversible oxidation peaks attributable to the oxidation of the various hydroxyl groups on the aglycone. This study shows that it would be possible to highlight the difference between glycosylated and non-glycosylated flavonoids using the electrochemical tool. Electrochemical analysis of an ethyl acetate extract of *Euphorbia hirta* L. and various fractions obtained by flash chromatography revealed the presence of myricitrin, quercetin, quercitrin, kaempferol and luteolin in these extracts. The study results showed that the electrochemical method could be used to identify flavonoids in plant extracts.

© 2023 International Formulae Group. All rights reserved.

Keywords: Cyclic voltammetry, identification, secondary metabolites.

INTRODUCTION

Les flavonoïdes sont des molécules naturelles appartenant à la grande famille des polyphénols et se trouvant dans différentes parties de la plante. La mise en évidence des flavonoïdes dans des extraits de plantes, mélanges complexes de composés organiques, se fait au moyen des méthodes chromatographiques telles que la chromatographie sur couche mince (CCM), la chromatographie liquide (LC) et spectroscopiques telles que la spectrométrie de masse (SM) (Ramde-Tiendrebeogo et al. 2019), la résonance magnétique nucléaire (RMN) (Okpekon et al., 2023). Cependant, ces méthodes demandent des équipements très sophistiqués et coûteuses. Par ailleurs, il est bien connu dans la littérature que l'électrochimie est une technique utilisée pour l'analyse de composés électro-actifs dans diverses matrices (Tapsoba et al., 2009; Ouedraogo et al., 2013), parfois couplée à la chromatographie liquide comme détecteur (Wu et al., 2007; Novaka et al., 2008; Zielińska et al., 2008; Konieczny-Ski 2015). En effet, Tapsoba et al. (2012a, 2012b) dans leurs travaux, ont exploité l'électrochimie pour

analyser les résidus de pesticides organophosphorés dans les eaux et les sols. Bako et al. (2017) quant à eux, ont utilisé les microélectrodes à fibre de carbone modifiées par un polymère de phtalocyanine de nickel tétrasulfonée pour analyser le 3-méthyl-4-nitrophénol, métabolite du fénitrothion dans les eaux en suivant l'oxydation du groupement hydroxyle. Au-delà de l'analyse des résidus de pesticides dans l'environnement, l'électrochimie est utilisée par plusieurs auteurs pour évaluer l'activité antioxydante des composés organiques et inorganiques (Simić et al., 2007; Amatore et al., 2008) et pour étudier le comportement électrochimique des flavonoïdes (Esparza et al., 2005; Vestergaard et al., 2005). Ainsi, les travaux de Foukmeniok et al. (2019) ont montré qu'il est possible d'utiliser la méthode électrochimique pour identifier et quantifier de manière simultanée la quercétine et la rutine dans les extraits de fruit naturel.

Ainsi, le présent travail se rapportait à l'étude du comportement électrochimique de flavonoïdes tels que la quercétine, la quercitrine, la rutine, la myricétine, la myricitrine, le kaempférol et la lutéoline et leur

identification dans une fraction acétate d'éthyle de *Euphorbia hirta* L. par voie électrochimique en utilisant une électrode de carbone vitreux.

MATERIEL ET METHODES

Matériel

Les flavonoïdes utilisés (Figure 1) pour l'analyse étaient la quercétine (Qr), la quercitrine (Qrc), la rutine (Rut), la myricétine (My), la myricitrine (Myc), le kaempférol (Kae) et la lutéoline (Lut) dont les standards, de pureté supérieure à 99%, provenaient de Extrasynthèse (Lyon, France). Ils ont été utilisés comme tels sans purification préalable. Le mélange méthanol-tampon phosphate (proportions v/v) à pH 6,5 a été employé comme électrolyte support. Le méthanol (>99,9%) utilisé était de grade analytique et provenaient de Sigma-Aldrich (Paris, France). L'analyse électrochimique a été réalisée à l'aide d'un bipotentiostat de type Digi-IVY de série DY2300 piloté par le logiciel DY2300 EN dans une cellule électrochimique à trois électrodes. L'électrode de travail était en carbone vitreux (GCE) de diamètre $\phi = 3$ mm. Une électrode de platine de diamètre 250 μm a été utilisée comme contre-électrode. L'électrode de référence était celle au chlorure d'argent (Ag/AgCl/KCl sat 3M).

Méthodes d'analyses électrochimiques

Les analyses ont été réalisées par la voltammétrie cyclique (VC) dans un mélange de méthanol-tampon phosphate à pH 6,5 comme électrolyte support dans une cellule électrochimique à trois électrodes. Avant chaque analyse, l'électrode de travail (GCE) a été nettoyée par un polissage en quatre étapes sur un papier abrasif avec deux solutions aqueuses d'alumine dont les particules avaient un diamètre de 1 μm et 50 nm respectivement :

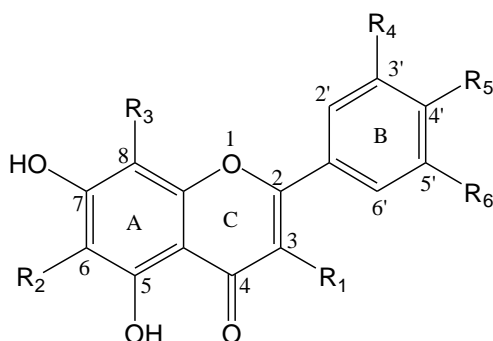
- un polissage pendant 5 min sur des particules d'alumine (Al_2O_3) de diamètre 1 μm ;

- un passage au bain ultrason pendant 1 min et rinçage à l'eau ultrapure ;
- un polissage pendant 5 min sur des particules de Al_2O_3 de diamètre 50 nm;
- un passage au bain ultrason pendant 1 min et rinçage à l'eau ultrapure.

Les solutions des standards et fractions étaient préparées à différentes concentrations dans le mélange méthanol-tampon phosphate. Un volume de 10 mL du mélange a été introduit dans la cellule, purgé avec de l'azote (N_2) pendant 15 min, puis les voltammogrammes sont enregistrés par balayage de potentiel dans le domaine - 0,1 V à + 1,2 V et à différentes vitesses de balayage.

Méthode d'extraction

La plante entière de *E. hirta* L. a été récoltée et lavée soigneusement à l'eau milli Q (18 M Ω) et séchée à la température du laboratoire pendant 96 heures puis broyée dans un mortier en aluminium. L'extraction a été réalisée selon un protocole décrit par Karanga et al. (2017). Ainsi, une masse de 100 g de la poudre de *E. hirta* L. a été dégraissée avec de l'hexane par extraction liquide-solide (3 \times 250 mL) et séchée dans l'optique d'éliminer la chlorophylle. Cinquante (50) grammes de cette poudre dégraissée a été macéré dans 500 mL d'un mélange éthanol-eau à des proportions de 80/20 (v/v) pendant 20 heures à la température du laboratoire. Après filtration sur du papier Wattman N°1, le filtrat obtenu est concentré sur un évaporateur rotatif jusqu'à un volume de 150 mL à la température de 50°C. La phase aqueuse restante a été ensuite lyophilisée pour donner un extrait brut référencé E.B. Une masse de 4 g de l'extrait E.B a été dissoute à nouveau dans 150 mL d'eau Milli Q (18 M Ω) et extraite successivement avec des solvants de polarité croissante. Par suite, l'extraction au dichlorométhane (3 \times 50 ml) et à l'acétate d'éthyle (3 \times 50 ml) ont été réalisées. La fraction acétate d'éthyle obtenue a été évaporée à sec puis conservée à 5°C pour la suite des travaux.



flavonoïdes	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
Quercétine	OH	H	H	OH	OH	H
Quercitrine	Rhamnose	H	H	OH	OH	H
Rutine	Rutinose	H	H	OH	OH	H
Myricétine	OH	H	H	OH	OH	OH
Myricitrine	Rhamnose	H	H	OH	OH	OH
Kaempférol	OH	H	H	H	OH	H
Lutéoline	H	H	H	OH	OH	H

Figure 1 : Structure chimique des molécules de flavonoïdes étudiées.

RESULTATS

Analyse des standards de flavonoïdes par voltammétrie cyclique (CV)

L'analyse voltammétrique de la quercétine, la quercitrine, la rutine, la myricétine, la myricitrine, le kaempférol et la lutéoline a été réalisée sur les standards de ces molécules afin de mettre en évidence leur comportement électrochimique.

Cas de la quercétine et de ses dérivés

Le voltamogramme cyclique à la Figure 2 illustre le comportement électrochimique de la quercétine dans le mélange méthanol-tampon phosphate à pH = 6,5 sur une électrode de travail en carbone vitreux à la vitesse de balayage $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Sur le voltamogramme de la Figure 2, on observe la présence de trois pics d'oxydation à des potentiels de 0,14 V ; 0,38 V et 0,80 V par rapport à Ag/AgCl/KCl sat 3M. Lors du balayage retour en potentiel, on observe un pic de réduction autour de 0,1 V qui indique la réversibilité du premier pic d'oxydation observé autour de 0,14 V. Lorsque

l'étude a été réalisée sur les dérivés glycosylés de la quercétine tels que la quercitrine et la rutine les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure 3. Ainsi, le voltamogramme de la quercitrine (Figure 3A) montre la présence d'un pic d'oxydation à 0,26 V versus Ag/AgCl KCl sat 3M qui présente une certaine réversibilité et d'un second pic vers 0,94 V. Sur la Figure 3B du voltamogramme de la rutine, il apparaît la présence de deux pics d'oxydation à 0,25 V et 0,88 V par rapport à l'électrode de référence.

Cas de la myricétine et de la myricitrine

Dans les mêmes conditions, l'enregistrement du voltamogramme de la myricétine (Figure 4A) indique la présence de trois pics d'oxydation à des potentiels de 0,07 V ; 0,58 V et 0,90 V par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl KCl sat 3M. Dans le cas de la myricitrine (Figure 4B), nous notons la présence des deux pics d'oxydation à des potentiels proches de 0,12 et 0,85 V versus Ag/AgCl/KCl sat 3M comparativement au voltamogramme de la myricétine.

Cas de la lutéoline et du kaempférol

L'étude du comportement électrochimique de la lutéoline et du kaempférol a été réalisée dans les mêmes conditions que précédemment et les voltammogrammes obtenus sont présentés sur la Figure 5. L'analyse de ces voltammogrammes a montré que la lutéoline possède deux pics d'oxydation à des potentiels de 0,27 et 0,95 V versus Ag/AgCl/KCl sat 3M (Figure 5A) alors que sur le voltammogramme du kaempférol, on note la présence de trois pics d'oxydation aux potentiels de 0,21 V, 0,38 V et 0,84 V par rapport à l'électrode de référence (Figure 5B). L'exploitation de l'ensemble des potentiels des pics d'oxydation des différents standards des flavonoïdes sont résumés dans le Tableau 1.

Effet de la vitesse de balayage

L'étude de la vitesse de balayage sur le pic d'oxydation de la quercétine (Figure 6A) et de la myricétine (Figure 6B) a montré que le courant du premier pic d'oxydation croît au fur et à mesure que la vitesse de balayage augmente.

Tentative d'identification des flavonoïdes dans les extraits de *E. hirta* par voltammétrie cyclique

L'enregistrement du voltammogramme cyclique de la fraction à l'acétate de *Euphorbia hirta* L. est réalisé dans les mêmes conditions que précédemment est illustré sur la Figure 7. Le résultat obtenu (Figure 7) indique la présence de cinq pics d'oxydation (A, B, C, D et E) mal résolus à des potentiels proches de

0,16 ; 0,31 ; 0,53 ; 0,64 et 0,89 V respectivement par rapport à Ag/AgCl/KCl sat 3M. Pour faciliter l'identification, nous avons réalisé une chromatographie *flash* de la fraction AcOEt. Au total, six (6) fractions codées F21, F22-23, F24, F25-26, F27-28 et F29-33 ont été obtenues. L'enregistrement des voltammogrammes cycliques des fractions F21, F22-23 et F24 dans les mêmes conditions que précédemment est réalisé et illustré sur la Figure 8. Il apparaît clairement sur les voltammogrammes de la Figure 8 la présence de quatre (04) pics d'oxydation sur le voltammogramme de la fraction F21 et trois (03) pics d'oxydation sur ceux des fractions F22-23 et F24. La présence de ces différents pics d'oxydation mieux résolus, comparativement au voltammogramme de l'extrait à l'acétate d'éthyle (Figure 7), a montré que chaque fraction constitue un mélange à nombre réduit de flavonoïdes mais à des concentrations plus importantes. Les voltammogrammes des fractions F25-26, F27-28 et F29-33 ont été également enregistrés dans les mêmes conditions. Les potentiels des différents pics d'oxydation déterminés à partir des différents voltammogrammes sont résumés dans le Tableau 2.

Par ailleurs, le voltammogramme du mélange myricitrine-quercitrine a été enregistré dans les mêmes conditions et celui-ci est parfaitement superposable à celui de la fraction F22-23 comme le montre la Figure 9.

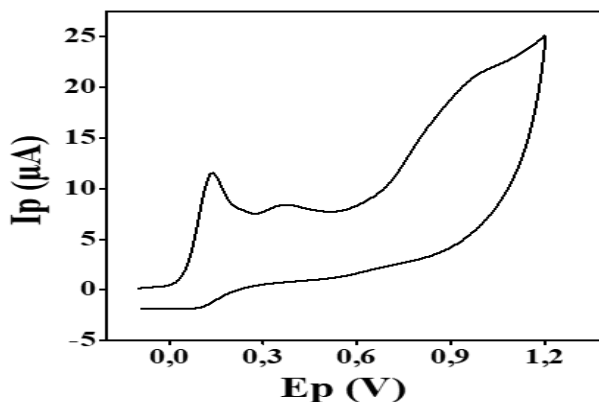


Figure 2 : Voltammogramme cyclique de la quercétine à une concentration $C = 0,1$ mM. Electrolyte support : méthanol-tampon phosphate à pH = 6,5; Electrode de travail : Carbone vitreux $\phi = 3$ mm ; Contre-électrode : platine $\phi = 250$ μ m ; Electrode de référence : Ag/AgCl/KCl sat, 3M.

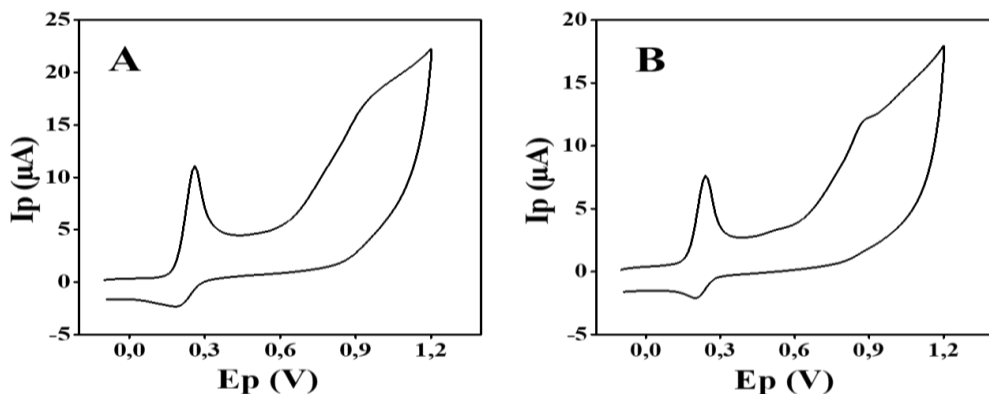


Figure 3 : Voltammogrammes cycliques (A) de la quercitrine ($C = 0,2 \text{ mM}$) et (B) de la rutine ($C = 0,2 \text{ mM}$). Electrolyte support : méthanol-tampon phosphate à $\text{pH} = 6,5$; Electrode de travail : Carbone vitreux $\phi = 3 \text{ mm}$; Contre-électrode : platine $\phi = 250 \text{ }\mu\text{m}$; Electrode de référence : $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$, 3M.

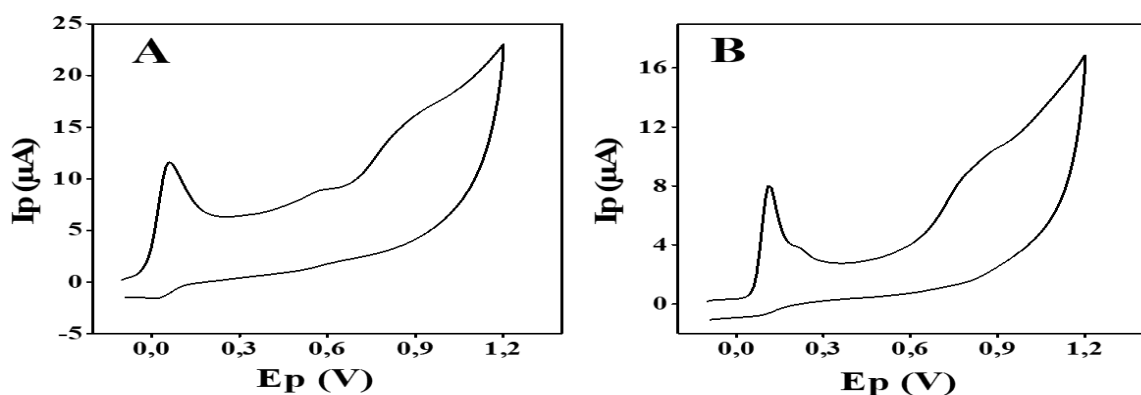


Figure 4 : Voltammogramme cyclique (A) de la myricétine ($C = 0,1 \text{ mM}$) et (B) de la myricitrine ($C = 0,1 \text{ mM}$) à la vitesse de balayage $V = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrolyte support : méthanol-tampon phosphate à $\text{pH} = 6,5$; Electrode de travail : Carbone vitreux $\phi = 3 \text{ mm}$; Contre-électrode : platine $\phi = 250 \text{ }\mu\text{m}$; Electrode de référence : $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$, 3M.

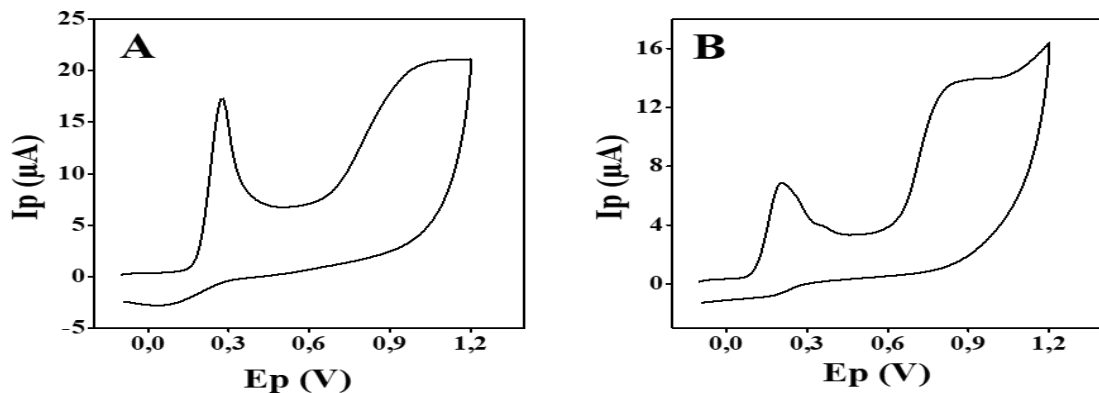


Figure 5 : Voltammogramme cyclique (A) de la lutéoline ($C = 0,1 \text{ mM}$) et (B) du kaempférol ($C = 0,2 \text{ mM}$). Electrolyte support : méthanol-tampon phosphate à $\text{pH} = 6,5$; Electrode de travail : Carbone vitreux $\phi = 3 \text{ mm}$; Contre-électrode : platine $\phi = 250 \text{ }\mu\text{m}$; Electrode de référence : $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$, 3M.

Tableau 1 : Résultats obtenus de l'analyse par voltammétrie cyclique sur les standards de flavonoïdes.

Composés		Qr	Qrc	Rut	My	Myc	Lut	Kae
Ep(V)	1 ^{er} pic	0,14	0,26	0,25	0,07	0,12	0,27	0,21
	2 nd pic	0,38	-	-	0,58	-	-	0,38
	3 ^{ème} pic	0,80	0,94	0,88	0,90	0,85	0,95	0,84

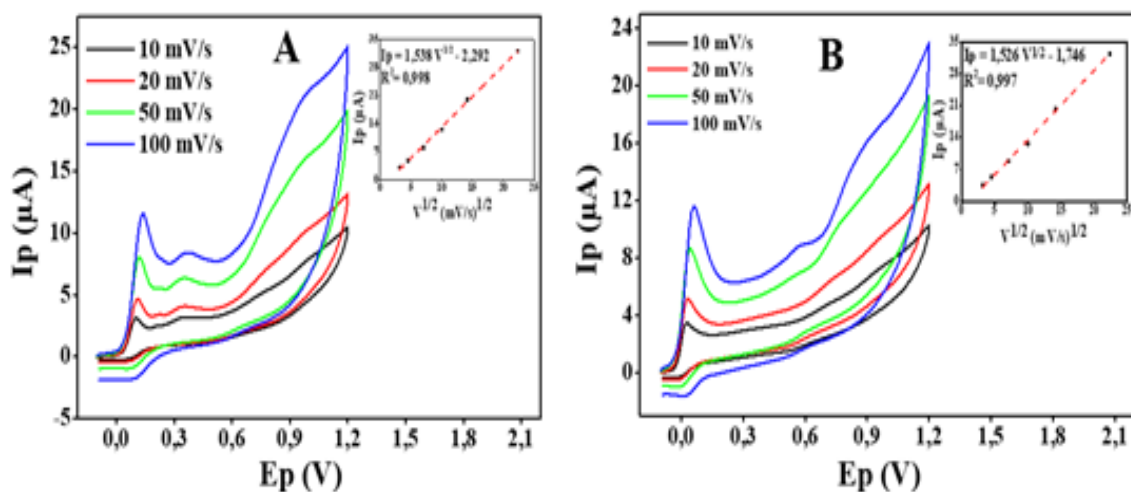


Figure 6 : Voltammogrammes cycliques de la quercétine (A) et de la myricétine (B) en fonction de la vitesse de balayage.

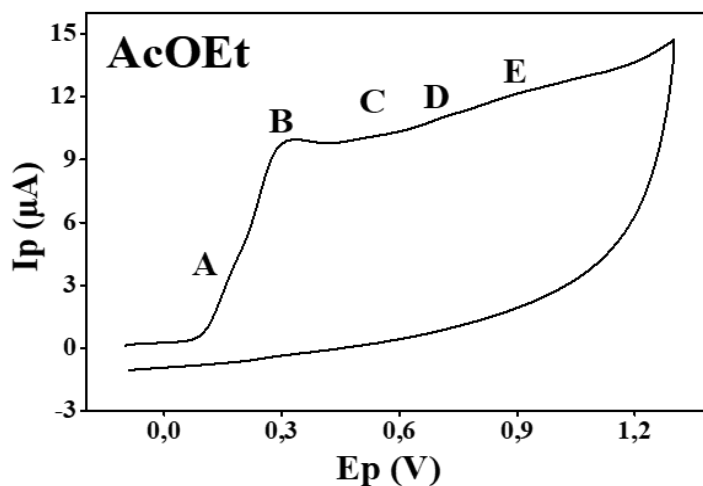


Figure 7 : Voltammogramme cyclique de la fraction acétate de *Euphorbia hirta* L. (C = 0,4 mg/mL). Electrolyte support : méthanol-tampon phosphate à pH = 6,5; Electrode de travail : Carbone vitreux ϕ = 3 mm ; Contre-électrode : platine ϕ = 250 μ m ; Electrode de référence : Ag/AgCl/KCl sat, 3M.

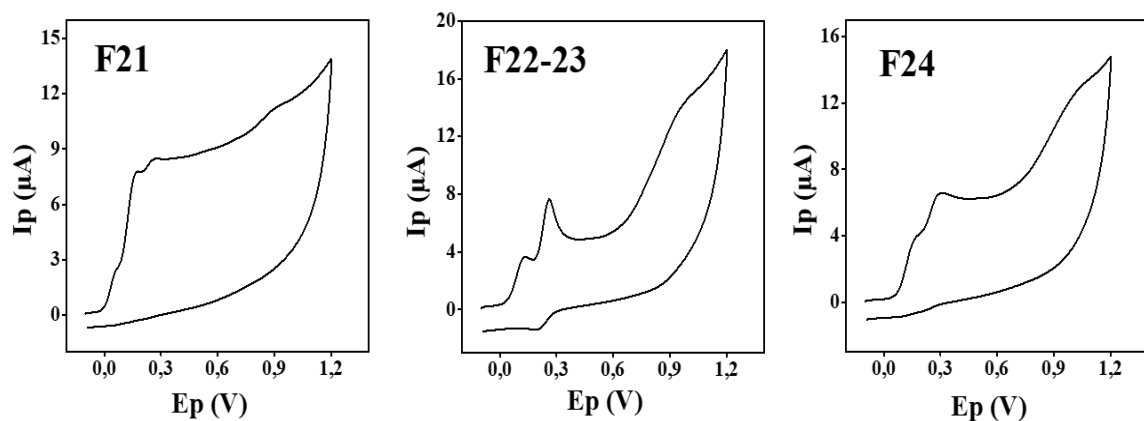


Figure 8 : Voltammogrammes des fractions F21, F22-23, F24. Electrolyte support : méthanol-tampon phosphate à pH = 6,5; Electrode de travail : Carbone vitreux $\phi = 3$ mm ; Contre-électrode : platine $\phi = 250$ μ m ; Electrode de référence : Ag/AgCl/KCl sat, 3M.

Tableau 2 : Potentiels des différents pics d'oxydation des fractions obtenues par chromatographie flash.

Fraction	F21	F22-23	F24	F25-26	F27-28	F29-33
Nombre de pics	4	3	3	4	4	4
Potentiels (V)	0,06 0,16 0,26 0,90	0,13 0,26 0,93	0,16 0,29 1,01	0,21 0,32 0,51 0,98	0,16 0,29 0,51 0,97	0,17 0,29 0,53 1,01

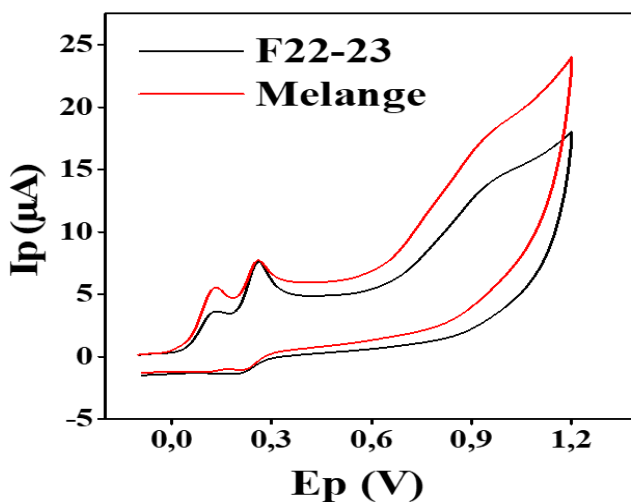


Figure 9 : Voltammogrammes de la fraction F22-23 et du mélange (myricitrine et quercitrine). Electrolyte support : méthanol-tampon phosphate à pH = 6,5; Electrode de travail : Carbone vitreux $\phi = 3$ mm ; Contre-électrode : platine $\phi = 250$ μ m ; Electrode de référence : Ag/AgCl/KCl sat, 3M.

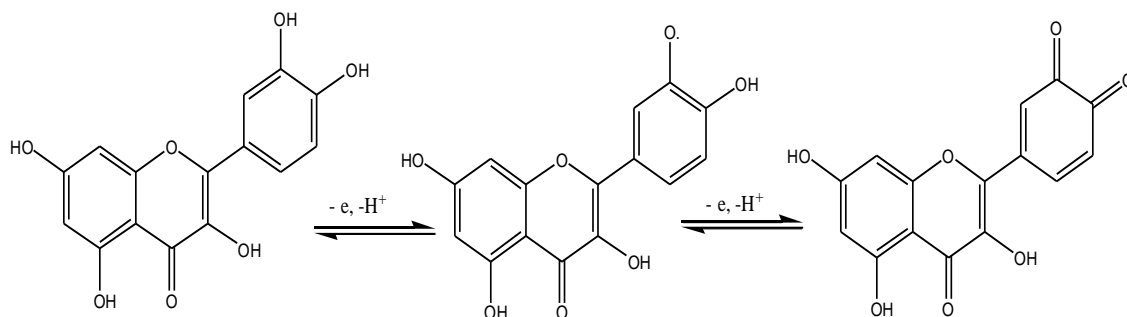


Figure 10 : Mécanisme d'oxydation des groupements hydroxyles en positions 3' et 4' du cycle B de l'aglycone quercétine.

DISCUSSION

La réversibilité du premier pic d'oxydation de la quercétine (Figure 2) pourrait s'expliquer par la stabilité du radical cation généré après le transfert de charge. Conformément aux travaux de la littérature (Oliveira-Brett et al., 2003; Hanuštiak et al., 2005; Simić et al., 2007), ce premier pic d'oxydation à $E_p = 0,14$ V versus Ag/AgCl KCl sat 3M est attribué à l'oxydation des groupements hydroxyles sur le cycle B selon le mécanisme décrit dans le Figure 10. Par ailleurs, les pics d'oxydation à $E_p = 0,38$ V et 0,8 V versus Ag/AgCl KCl sat 3M pourraient être attribués à l'oxydation du groupement hydroxyle en C_3 et à la partie résorcinol respectivement. Ces observations sont en accord avec les travaux dans la littérature (Oliveira-Brett et al., 2004; Simić et al., 2007; Abdel-Hamid et al., 2016).

Le comportement en voltammétrie cyclique des dérivés de la quercétine (quercitrine et rutine) présenté à la Figure 3 est en accord avec les travaux antérieurs (Ghica et al., 2005; Hanuštiak et al., 2005). En effet, conformément aux travaux de Ghica et al., (2005), le premier pic d'oxydation de la rutine à $E_p = 0,25$ V pourrait être attribué à l'oxydation des groupements hydroxyles en position 3' et 4' par perte de deux électrons et deux protons et le second pic à 0,88 V

correspondrait à l'oxydation des hydroxyles en position C_5 et C_7 de l'aglycone.

Par ailleurs, l'analyse approfondie de ces résultats a montré l'absence du pic d'oxydation observé à 0,38 V sur le voltamogramme de la quercétine. Cette absence pourrait se justifier par la glycosylation de ses composés en position C_3 de l'aglycone. De ces résultats, nous pouvons conclure que le pic d'oxydation à 0,38 V versus Ag/AgCl KCl sat 3M correspondrait à l'oxydation de l'hydroxyle libre en position C_3 de la quercétine et le troisième pic d'oxydation à $E_p = 0,80$ V correspondrait à l'oxydation des hydroxyles en position C_5 et C_7 de l'aglycone. Ce troisième pic de la quercétine serait donc comparable au second pic d'oxydation de ses dérivés.

Le premier pic d'oxydation à $E_p = 0,07$ V sur le voltamogramme de la myricétine (Figure 4A) pourrait être attribué à l'oxydation des groupements hydroxyles sur le cycle B conformément aux résultats obtenus précédemment et aux travaux de la littérature (Oliveira-Brett et al., 2003; Hanuštiak et al., 2005; Simić et al., 2007). Nous notons par ailleurs un second pic vers 0,58 V observé sur le voltamogramme de la myricétrine mais qui n'apparaît pas sur celui de son dérivé (myricitrine) à la Figure 4B. L'absence de ce pic s'expliquerait probablement par la glycosylation du groupement hydroxyle en position C_3 de la myricétine, substituant ainsi

l'hydroxyle par un rhamnose pour donner la myricitrine. Ce résultat serait en accord avec les résultats obtenus sur les dérivés de la quercétine et permet de conclure que le pic d'oxydation à $E_p = 0,58$ V versus Ag/AgCl/KCl sat 3M correspond à l'oxydation de l'hydroxyle libre en C₃ de l'aglycone de la myricétine.

Le premier pic d'oxydation de la lutéoline (à 0,27 V) et du kaempférol (à 0,21 V) à la Figure 5 serait attribuable à l'oxydation du groupement hydroxyle sur le cycle B de l'aglycone, conformément aux résultats précédents. De plus, les pics d'oxydations à 0,95 V pour la lutéoline et à 0,84 V pour le kaempférol pourraient correspondre à l'oxydation des groupements hydroxyles en positions C₅ et C₇ de l'aglycone. Par ailleurs, le second pic à 0,38 V du kaempférol serait attribuable à l'oxydation du groupement hydroxyle libre en position C₃.

L'analyse des résultats du tableau 1 a montré que les valeurs du potentiel du premier pic d'oxydation de tous les flavonoïdes étudiés sont proches et varient entre 0,07 V et 0,27 V. De ces résultats, nous pouvions conclure que la présence ou non du second pic d'oxydation permettrait de différencier les flavonoïdes glycosylés et non glycosylés à travers leurs comportements électrochimiques. De plus, la valeur du potentiel du premier pic d'oxydation de chaque composés serait inférieure à celle de l'eau oxygénée (H₂O₂) qui serait de 0,45 V versus Ag/AgCl/KCl sat 3M et indiquerait conformément aux travaux dans la littérature (Amatore et al., 2008; Ferreira et al., 2009; Chekin et al., 2015) que tous ces composés possèdent une activité antioxydante. Ces résultats confirmaient les travaux de Karanga et al. (2017) qui ont montré que la fraction acétate d'éthyle, possédait une activité antioxydante.

Par ailleurs, l'exploitation du courant du pic d'oxydation (I_p) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$) ont montré des variations linéaires avec un

coefficient de corrélation $R^2 = 0,998$ et $0,997$ pour la quercétine et la myricétine respectivement (Figure 6). La linéarité de ces courbes a montré que le transfert de matière à l'électrode serait contrôlé par un processus de diffusion.

Après avoir étudié le comportement électrochimique des standards de flavonoïdes, l'extrait d'acétate d'éthyle de *Euphorbia hirta* L. a été soumis à une étude en voltammétrie cyclique. En effet, les travaux antérieurs ont montré que cet extrait était riche en flavonoïdes et la présente étude pourrait permettre l'identification de certains d'entre eux. Les résultats (Figure 7) indiquant la présence ainsi que la mauvaise résolution des pics d'oxydation pourraient s'expliquer par la présence de plusieurs flavonoïdes électro-actifs mais à des concentrations faibles. Ce résultat est en accord avec les travaux antérieurs de Karanga et al. (2022) qui ont mis en évidence la présence de 14 flavonoïdes à des concentrations variables dans l'extrait à l'acétate d'éthyle de *Euphorbia hirta* L. Au regard de la complexité du voltammogramme de la fraction acétate, il s'avérerait difficile de pouvoir faire des attributions des pics d'oxydation et de pouvoir trancher sur sa composition réelle.

L'analyse des potentiels d'oxydation au niveau des voltammogrammes des différentes fractions obtenues par chromatographie *flash* (Tableau 2) et ceux des standards rassemblés dans le Tableau 1 a permis de supposer la présence dans la fraction F21, de la myricétine à $E_p = 0,06$ V, de la quercétine à $E_p = 0,16$ V et de la quercitrine à $E_p = 0,26$ V. Dans la fraction F22-23, nous supposons la présence de myricitrine à $E_p = 0,13$ V et la quercitrine à $E_p = 0,26$ V. Pour la fraction F24, au regard des signaux présents, nous pourrions supposer la présence de la quercétine et la lutéoline. Il serait également possible de supposer la présence du kaempférol dans la fraction F25-26, la quercétine et la lutéoline respectivement aux potentiels de 0,16 V et 0,29 V dans la

fraction F27-28. Pour confirmer ces résultats, le voltammogramme du mélange myricitrine-quercitrine a été enregistré dans les mêmes conditions et le voltammogramme obtenu serait parfaitement superposable à celui de la fraction F22-23 comme présentée dans la Figure 9. Ce résultat confirmerait que la fraction F22-23 serait composée majoritairement de la myricitrine et de la quercitrine, comme cela est rapporté dans les travaux antérieurs de Karanga et al. (2022).

Conclusion

Nous avons rapporté dans ce travail, l'étude du comportement électrochimique des quelques flavonoïdes tels que la quercétine, la quercitrine, la rutine, la myricétine, la myricitrine, le kaempférol et la lutéoline en utilisant une électrode de carbone vitreux. Il ressort de cette étude que ces composés possèdent plusieurs pics d'oxydation qui peuvent être attribués aux différents groupements hydroxyles présents sur l'aglycone. Les premiers pics d'oxydation au niveau des voltammogrammes de ces standards correspondent à l'oxydation des groupements hydroxyles sur le cycle B. Par ailleurs, il a été démontré à travers les différents signaux qu'il serait possible grâce à l'électrochimie de différencier les flavonoïdes glycosylés ou non glycosylés. Nous avons de ce fait exploité ce résultat pour réaliser l'analyse électrochimique des différentes fractions de l'extrait AcOEt de *E. hirta L.* dans une tentative d'identification des différents constituants. Ces résultats nous ont permis de montrer la présence de la myricitrine, de la quercétine, de la quercitrine, du kaempférol et de la lutéoline dans les différentes fractions. Il serait judicieux de poursuivre l'étude dans la conception de capteurs électrochimiques spécifiques et plus sensibles de chaque flavonoïde.

CONFLIT D'INTERETS

Les auteurs déclarent qu'il n'existe aucun conflit d'intérêts.

CONTRIBUTIONS DES AUTEURS

YK: conception, expérimentation, interprétation, manuscrit original ; AT: conception, amendements, traitement des données, interprétation ; YFRB: conception, amendements, interprétation ; OI: interprétation, supervision ; IT: conception, supervision, acquisition de fonds.

REFERENCES

- Abdel-Hamid R, Rabia MK, Newair EF. 2016. Electrochemical behaviour of antioxidants Part 2. Electrochemical oxidation mechanism of quercetin. *Arabian Journal of Chemistry*, **9**(3): 350-356. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.06.014>.
- Amatore C, Arbault S, Ferreira DCM, Tapsoba I, Verchier Y. 2008. Vitamin C stimulates or attenuate reactive oxygen and nitrogen species (ROS, RNS) production depending on cell state: Quantitative amperometric measurements of oxidative bursts at PLB-985 and RAW 264.7 cells at single cells level. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **615**(1): 34-44. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2007.11.037>.
- Bako YFR, Kaboré B, Tapsoba I. 2017. Electrochemical sensors based on modification of carbon fiber microelectrodes by nickel phthalocyanine polymer for 3-methyl-4-nitrophenol analysis in water. *Materials Sciences and Applications*, **8**(11): 798-810. DOI:10.4236/msa.2017.811058.
- Chekin F, Gorton L, Tapsoba I. 2015. Direct and mediated electrochemistry of peroxidase and its electrocatalysis on a variety of screen-printed carbon electrodes: amperometric hydrogen peroxide and phenolic biosensor. *Anal. Bioanal. Chem.*, **407**(2): 439-446. DOI:

- <https://doi.org/10.1007/s00216-014-8282-x>
- Esparza I, Salinas I, Santamaria C, Garcia-Mina JM, Fernandez JM. 2005. Electrochemical and theoretical complexation studies for Zn and Cu with individual polyphenols. *Anal. Chim. Acta.*, **7(6)**: 267-274. DOI: 10.1016/j.aca.2005.04.029₂
- Ferreira DCM, Tapsoba I, Arbault S, Bouret Y, Moreira MSA, Pinto AV, Goulart MOF, Amatore C. 2009. Ex vivo activities of beta-lapachone and alpha-lapachone on macrophages: a quantitative pharmacological analysis based on amperometric monitoring of oxidative bursts by single cells. *Chembiochem : a European journal of chemical biology*, **10(3)**: 528-538. DOI: <https://doi.org/10.1002/cbic.200800517>.
- Foukmeniok SM, Ilboudo O, Karanga Y, Tapsoba I, Njanja E, Kenfack IT. 2019. Direct and simultaneous quantification of rutin and quercetin in natural fruits base on purified Arabic Gum modified carbon paste electrode. *SN Applied Sciences*, **1(385)**. DOI: 10.1007/s4245 2-019-0413-8)
- Ghica ME, Oliveira-Brett AM. 2005. Electrochemical Oxidation of Rutin. *Electroanalysis*, **17(4)**: 313-318. DOI: 10.1002/elan.200403100.
- Hanušiak P, Mikelovua R, Potěšil D, Hodek P, Stiborová M, Kizek R. 2005. Electrochemical behaviour of flavonoids on a surface of a carbon paste electrode. *Biomed Papers*, **149(S1)**: 44-47. http://web2.mendelu.cz/af_239_nanotech/data/08/publikace/2005/hanubm.pdf
- Karanga Y, Ilboudo O, Bonzi S, Tapsoba I, Somda I, Bonzi-Coulibaly YL. 2017. phytochemical and antifungal properties of Euphorbia hirta L against fusarium moniliforme and phoma sorghina. *Nat. Prod. Ind. J.*, **13(1)**: 95-105. <https://www.tsijournals.com/articles/phytochemical-and-antifungal-properties-of-euphorbia-hirta-l-against-fusarium-moniliforme-and-phoma-sorghina.html>
- Karanga Y, Ilboudo O, Tapsoba I, Colson E, Gerbaux P, Bonzi-Coulibaly YL. 2022. Characterization of flavonoids in the ethyl acetate extract from Euphorbia hirta L. by liquid chromatography and tandem mass spectrometry. *RAMReS Sciences des Structures et de la Matière*, **6(2)**: 123-136. <http://publication.lecames.org/index.php/mat/article/view/2754>.
- Konieczny-Ski P. 2015. Electrochemical fingerprint studies of selected medicinal plants rich in flavonoides. *Acta Poloniae Pharmaceutica-Drug Research*, **72(4)**: 655-661. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/26647621/>.
- Novaka I, Janeiro P, Seruga M, Oliveira-Brett AM. 2008. Ultrasound extracted flavonoids from four varieties of portuguese red grape skins determined by reverse-phase high-performance liquid chromatography with electrochemical detection. *Analytica Chimica Acta*, **630(2)**: 107-115. DOI: 10.1016/j.aca.2008.10.002.
- Okpekon AT, Koffi KL, Bony FN, Gono KN, Kpaibe AS, Amin CN. 2023. Activité antibactérienne et constituants chimiques des feuilles de Mareya micrantha (Euphorbiaceae). *Int. J. Biol. Chem. Sci.*, **17(4)**: 1619-1630. DOI: <https://dx.doi.org/10.4314/ijbcs.v17i4.26>
- Oliveira-Brett AM, Diculescu VC. 2004. Electrochemical study of quercetin-DNA interactions part I Analysis in incubated solution. *Bioelectrochemistry*, **64(2)**: 133-141. DOI: 10.1016/j.bioelechem.2004.05.003.
- Oliveira-Brett AM, Ghica ME. 2003. Electrochemical Oxidation of Quercetin. *Electroanalysis*, **15(22)**: 1745-1750. DOI: 10.1002/elan.200302800.

- Ouedraogo JCW, Tapsoba I, Boubié G, Sié Sib F, Bonzi/Coulibaly YL. 2013. Cyclic voltammetry studies and mechanistic investigation of styrylpyrylium perchlorates. *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, **27**(1): 117-124. DOI: <https://doi.org/10.4314/bcse.v27i1.12>
- Ramde-Tiendrebeogo A, Koala M, Ouedraogo G, Ouedraogo N, Kini FB, Chalard P, Guissou IP. 2019. Utilisation des feuilles de *Ficus sycomorus* L. (Moraceae) dans la prévention de l'hypercoagulation chez les drépanocytaires : identification de composés phénoliques potentiellement anticoagulant et antiagrégant plaquettaire. *Int. J. Biol. Chem. Sci.*, **13**(2): 824-835. DOI: <https://dx.doi.org/10.4314/ijbcs.v13i2.20>
- Simić A, Monojlović D, Šegan D, Todorović M. 2007. Electrochemical Behavior and Antioxidant and Prooxidant Activity of Natural Phenolics. *Molecules*, **12**(10): 2327-2340. DOI: 10.3390/12102327.
- Tapsoba I, Kaboré B. 2012a. Electrochemical monitoring of methyl parathion degradation based on carbon fiber microelectrodes (CFME). *Int. J. Biol. Chem. Sci.*, **6**(2): 864-870. DOI: <https://doi.org/10.4314/ijbcs.v6i2.28>
- Tapsoba I, Bourhis S, Feng T, Pontié M. 2009. Sensitive and Selective Electrochemical Analysis of Methyl-parathion (MPT) and 4-Nitrophenol (PNP) by a New Type p-NiTSPc/p-PPD Coated Carbon Fiber Microelectrode (CFME). *Electroanalysis*, **21**(10): 1167-1176. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/elan.200804529>.
- Tapsoba I, Pare S, Toé AM, Kaboré B, Koulibaly B, Bonzi-Coulibaly YL. 2012b. SWV determination of glyphosate in Burkina Faso soils using carbon fiber microelectrode. *Int. J. Biol. Chem. Sci.*, **6**(5): 2211-2220. DOI: <http://dx.doi.org/10.4314/ijbcs.v6i5.27>.
- Vestergaard M, Kerman K, Tamiya E. 2005. An electrochemical approach for detecting copper-chelating properties of flavonoids using disposable pencil graphite electrodes: Possible implications in copper-mediated illnesses. *Anal. Chim. Acta.*, **538**(1-2): 273-281. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.01.067>
- Wu T, Guan Y, Ye J. 2007. Determination of flavonoids and ascorbic acid in grapefruit peel and juice by capillary electrophoresis with electrochemical detection. *Food Chemistry*, **100**(4): 1573-1579. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.12.042>.
- Zielińska D, Nagles L, Piskula MK. 2008. Determination of quercetin and its glucosides in onion by electrochemical methods. *Anal. Chim. Acta.*, **617**(1-2): 22-31. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.01.037>