

LISTE DES ACRONYMES

CCM : Chromatographie sur Couche Mince

CLHP : Chromatographie Liquide Haute Performance

DMF : Diméthylformamide

Eq : Equation

FC : Flash Chromatographie

I_{cor} : Intensité de fluorescence corrigée

nm : nanomètre

TCI : Transfert de Charge Intramoléculaire

UV : Ultra-Violet

$\nu_a = \overline{\mu_A}$: fréquence d'absorption

$\nu_f = \overline{\mu_F}$: fréquence de fluorescence

λ_{ex} : Longueur d'onde d'excitation

λ_{em} : Longueur d'onde d'émission

μ_g : Moment dipolaire à l'état fondamental

μ_e : Moment dipolaire à l'état excité

μm : micromètre

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Mécanisme de décarboxylation de l'almazole D en almazole C.....	2
Figure 2 : Structure de l'almazole C.....	4
Figure 3 : Structure de l'almazole D.....	5
Figure 4: La variation du déplacement de Stokes avec $f(\varepsilon, n)$ en utilisant l'équation de Bilot-Kawski 1.....	16
Figure 3: La variation de la somme du déplacement de Stokes avec $f(\varepsilon, n) + g(n)$ en utilisant l'équation de Bilot-Kawski 2.....	17

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Paramètres et fonctions de polarité des solvants.....	14
Tableau 2 : Données solvatochromiques des almazoles.....	15
Tableau 3 : Traitement statistique des corrélations de Bilot-Kawski.....	17
Tableau 4 : Moments dipolaires expérimentaux à l'état fondamental et au premier état excité singulet des almazoles.....	19

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
I. PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE	3
I-1. PRESENTATION DES ALMAZOLES C ET D.....	4
I-1-1. ALMAZOLE C.....	4
I-1-2. ALMAZOLE D.....	4
I-2. EXTRACTION ET ISOLEMENT.....	5
II. PARTIE EXPERIMENTALE	8
II-1. INSTRUMENTATION.....	9
II-2. PRODUITS ET SOLVANTS UTILISES.....	9
II-3. METHODES DE CALCUL DES MOMENTS DIPOLAIRES.....	9
III. RESULTATS ET DISCUSSION	11
III-1. INFORMATIONS SUR L'UTILITE DES MOMENTS DIPOLAIRES.....	12
III-2. L'EFFET DE SOLVANT SUR LES SPECTRES D'ABSORPTION ET D'EMISSION.....	13
III-3. DETERMINATION EXPERIMENTALE DU MOMENT DIPOLAIRE A L'ETAT FONDAMENTAL ET AU PREMIER ETAT EXCITE SINGULET DES ALMAZOLES.....	14
CONCLUSION	20
BIBLIOGRAPHIE	

INTRODUCTION

Les métabolites secondaires forment une famille de composés extrêmement variés sur le plan structural avec des milliers de molécules d'origine marine ou terrestre isolées, incorporant plusieurs centaines de squelettes carbonées et jouant un rôle essentiellement écologique.

L'impact des métabolites secondaires au niveau des interactions entre l'organisme et le biotope est souvent dû à leur forte activité contre les agents pathogènes ou leur toxicité contre les prédateurs [1] [2] [3]. Cette activité biologique est à l'origine de l'extraordinaire développement de la chimie des produits naturels et d'origine marine en particulier. En effet l'étude de ces produits naturels a conduit à l'isolement et à l'identification de plusieurs molécules possédant une activité thérapeutique notable dont les almazoles C et D. Ces deux composés ont été isolés par NDIAYE *et coll.* (1994) [4].

Des études fluorimétriques récentes ont été menées par MBOW *et coll.* (2014-2015) [5] et ont conduit à des résultats très intéressants qui constituent notre socle de recherche. En effet, l'activité antibactérienne et les propriétés fluorescentes de ces composés qui représentent les premiers membres d'une nouvelle classe d'alcaloïdes indoliques, justifient une étude approfondie allant dans le sens de la détermination de leurs propriétés physico-chimiques. Le moment dipolaire constitue un indicateur essentiel pour la détermination structurale mais aussi pour la réactivité des composés chimiques en général. La méthode que nous allons utiliser dans ce mémoire est la méthode solvatochromique basée sur les spectres d'absorption et d'émission des molécules dans différents solvants. En effet, cette méthode nous permettra d'avoir plus d'informations pour mieux comprendre le mécanisme de décarboxylation photolytique de l'almazole D en almazole C présenté sur la figure 1.

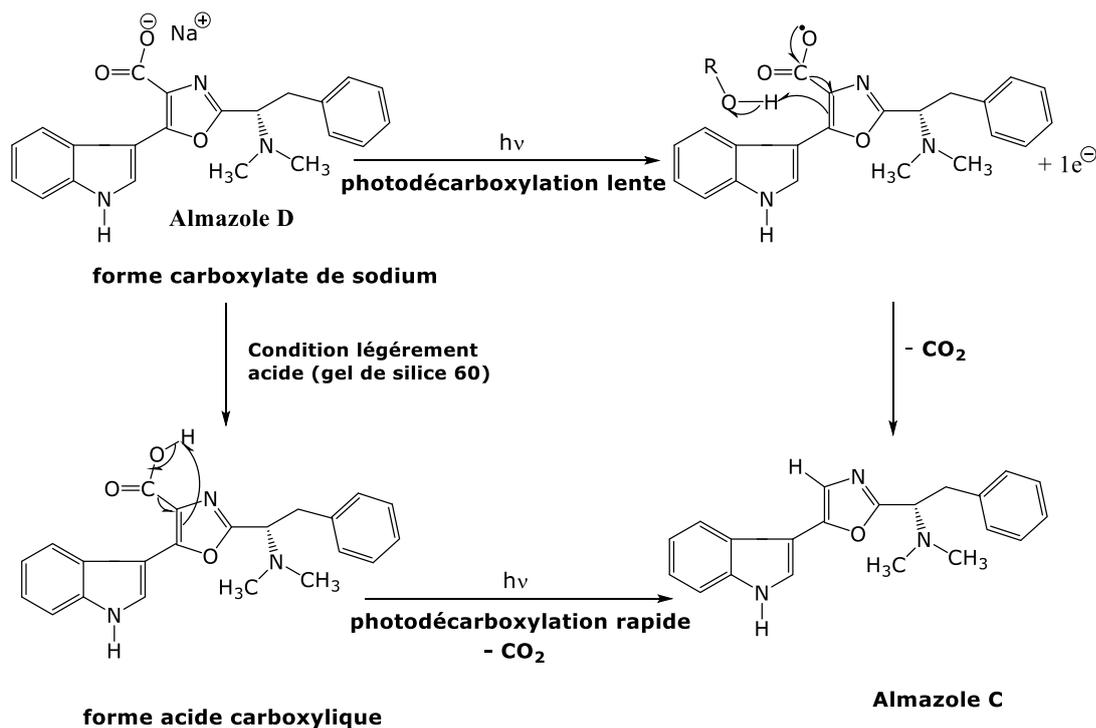


Figure 1: Mécanisme de décarboxylation de l'almazole D en almazole C.

Ce mémoire sera divisé en trois parties :

Dans la première partie nous allons présenter les recherches bibliographiques faites sur les deux almazoles et notamment la procédure d'extraction.

La deuxième partie sera consacrée à la présentation du matériel et les différentes méthodes utilisées pour la détermination des moments dipolaires à l'état fondamental et excité.

Enfin, dans la troisième partie, nous présenterons les résultats suivis de discussion.

I

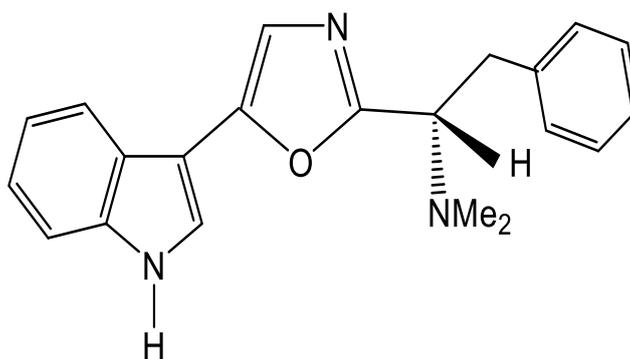
PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I-1. PRESENTATION DES ALMAZOLES C ET D

Les almazoles C et D sont des composés organiques caractérisées par la présence du très rare oxazole 2,5-disubstitué par C5' à un noyau indole et par C2' à un groupement N,N-diméthylphénylalanine. Ils sont aussi caractérisés par leur activité antibactérienne et leurs propriétés fluorescentes [5].

I-1-1. ALMAZOLE C

L'almazole C est un métabolite secondaire isolé à partir d'une algue *Haraldiophyllum sp* récoltée à Dakar au Sénégal. Sa formule brute est de $C_{21}H_{21}N_3O$, sa masse molaire 331 g.mol^{-1} , et sa densité 0,73. Sur le plan biogénétique, l'almazole C peut être issu d'une condensation entre une partie du tryptophane et une autre dérivée de la N,N-diméthylphénylalanine [5].



almazole C

Figure 2 : Structure de l'almazole C

I-1-2. ALMAZOLE D

L'almazole D, tout comme l'almazole C, est un métabolite secondaire isolé à partir d'une algue *Haraldiophyllum sp* récoltée à Dakar au Sénégal. Il a pour formule brute $C_{22}H_{21}N_2O_3$. Sa masse molaire est de 375 g.mol^{-1} et sa densité égale à 0,78. L'évaluation de l'activité biologique indique que l'almazole D est le premier composé de la famille des almazoles doté d'une activité antibactérienne.

Il présente une forte activité antibactérienne contre les germes de Gram-négatif tels que *Serratia marcescens* et *Salmonellatyphi XLD* [6].

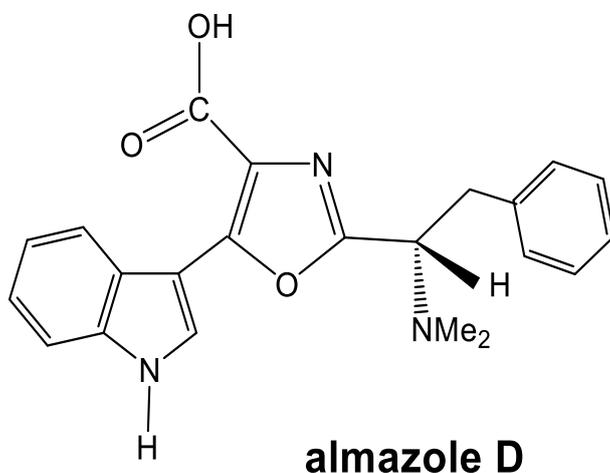


Figure 3 : Structure de l'almazole D

I-2. EXTRACTION ET ISOLEMENT

A partir d'une algue du nom de *Haraldiophyllum sp* qui se présente sous forme d'un tapis formé d'enchevêtrement de petites unités de forme arrondie avec un diamètre d'un (1) cm environ [7] récoltée en marée basse sur les roches des Almadies situées près de Dakar (Sénégal), NDIAYE et *coll.* (1994) [4] ont pu isoler et identifier quinze (15) métabolites secondaires dont huit (8) qui sont nouveaux et certains comme les almazoles C et D présentent de nouveaux squelettes [4, 6, 8-9].

Après récolte, l'algue est mise automatiquement dans de l'éthanol pour une homogénéisation de trois (3) mois puis filtrée, ce qui a permis de récupérer l'extrait éthanolique et 203 g de résidu sec. Après évaporation de l'alcool, le résidu repris avec un peu d'eau est extrait à l'hexane puis à l'acétate d'éthyle. Le résidu issu de l'acétate d'éthyle (1,5 g) a été soumis à un flash chromatographie en phase normale (Si60, 75 μ m) avec un gradient d'élution (fractions de 40 mL). Celle-ci démarre avec un mélange hexane/acétate d'éthyle (95 : 5) et sera poursuivie jusqu'à une 18^{ième} fraction en faisant varier la proportion de l'hexane.

Les différentes fractions sont ensuite analysées par CCM (Si60 ou RP18). Les fractions présentant des spots similaires ont été réunies puis le solvant évaporé. Les différents produits ont été ensuite séparés et purifiés par chromatographie liquide hautement performance (CLPH). Le résidu issu des fractions 21 à 23 a été soumis à une autre flash chromatographie (Si60) avec gradient d'élution en démarrant avec le mélange hexane/acétate d'éthyle comme solvant d'élution. Puis 17 fractions de 40 mL ont été récupérées par une variation de 5% de la proportion de l'hexane et soumises à une analyse par CCM et les fractions présentant des spots similaires ont été réunies et le solvant évaporé. Le résidu issu de la fraction 6 à 9 de cette « flash » chromatographie, soumis à une CLPH dans les mêmes conditions que pour les fractions 17 à 20 a conduit à **l'almazole C**.

Une deuxième récolte de l'algue *Haraldiophyllum sp* a été faite toujours aux Almadies. Après séchage (310 g), on extrait à froid avec le méthanol pendant 15 jours, puis après filtration et évaporation du solvant le résidu repris avec 200 mL d'eau est extrait à l'acétate d'éthyle. Après évaporation du solvant, le résidu (4,12 g) est soumis à une flash chromatographie (Si60, 220 µm) avec gradient d'élution (fraction de 40 mL). Celle-ci démarre avec le mélange hexane/acétate d'éthyle et sera poursuivi jusqu'à la 20^{ième} fraction, en faisant varier la proportion de l'hexane de 5%. L'élution est maintenue avec l'acétate d'éthyle seul jusqu'à la 30^{ème} fraction, ensuite on passe à des mélanges méthanol/acétate d'éthyle. Les différentes fractions ont été analysées par CCM (Si60 ou RP-18). Les fractions 62-78 très fluorescentes après exposition sous la lampe UV (365 nm) sont réunies puis le solvant évaporé. Le résidu (144 mg) est soumis à une flash chromatographie RP-18 sans gradient d'élution (CH₃CN/H₂O). Les fractions **1a** et **2a** issues de cette flash chromatographie sont réunies puis le solvant évaporé, le résidu soumis à une HPLC RP- 18(CH₃CN/H₂O) conduit à **l'almazole D**.

La grande partie de l'almazole D a été isolée de la phase aqueuse. Ainsi après évaporation complète de l'eau, le résidu est repris avec un minimum de méthanol. Le surnageant a été récupéré puis le solvant évaporé. Le résidu ainsi obtenu est soumis à un flash chromatographie RP-18 avec gradient d'élution CH₃CN/H₂O (0 :100) sur la fraction 1, et au niveau des fractions de 2 à 17 on fait varier pour chaque fraction de 40 mL, la proportion de CH₃CN de 2,5%, puis on élue jusqu'à la fraction 27 avec CH₃CN seule. Après analyse des fractions par CCM, nous remarquons qu'à partir de la fraction quinze (15) seul l'almazole D sort de la colonne à l'état pur (475 mg avec un rendement total = 0,21%). Compte tenu de sa grande polarité, l'almazole **D** a été isolé séparément des autres et sa grande partie a été isolée de la phase aqueuse. [2]

II

PARTIE EXPERIMENTALE

II-1. INSTRUMENTATION

Les spectres d'émission ont été enregistrés à l'aide d'un Spectrofluorimètre model LS55 Perkin Elmer et piloté par un logiciel FLWinlab relié et piloté par un logiciel LCWin-25.

II-2. PRODUITS ET SOLVANTS UTILISES

L'hydroxyde de sodium (99%), l'acide chlorhydrique (37% et 1,2), le cyclohexane le DMF et l'acétonitrile proviennent de chez Sigma Aldrich et l'éthanol (98%) utilisé provient de Prolabo (France). Tous les solvants sont de qualité analytique.

II-3. METHODES DE CALCUL DES MOMENTS DIPOLAIRES

Il est nécessaire de calculer les moments dipolaires des molécules biologiques par la méthode solvatochromique pour savoir leur différence de polarité à l'état fondamental et au premier état excité singulet. Cette méthode utilise la dépendance des maxima de bande d'absorption et de fluorescence pour estimer les moments dipolaires des composés organiques de l'état excité.

Méthode de Bilot-Kawski

Bilot-Kawski 1

$$\overline{\mu}_A - \overline{\mu}_F = m_1 f(\epsilon, n) + cste \quad (1)$$

Bilot-Kawski 2

$$\overline{\mu}_A + \overline{\mu}_F = -m_2 (f(\epsilon, n) + g(n)) + cste \quad (2)$$

$$f(\epsilon, n) = \frac{2n^2+1}{n^2+2} \left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} - \frac{n^2-1}{n^2+2} \right) \quad (3)$$

$$g(n) = \frac{3}{2} \frac{n^4-1}{(n^2+2)^2} \quad (4)$$

$$m_1 = 2 \left(\frac{\mu_e - \mu_g}{hca_0^3} \right)^2 \quad (5)$$

$$m_2 = 2 \left(\frac{\mu_e^2 - \mu_g^2}{hca_0^3} \right) \quad (6)$$

a_0 le rayon de la cavité d'Osanger, μ_g et μ_e respectivement les moments dipolaires à l'état fondamental et au premier état excité singulet, h la constante de Planck et c la vitesse de la lumière dans le vide. Les valeurs du rayon de la cavité du soluté (a_0) ont été calculées à partir du volume moléculaire selon l'équation de Suppan :

$$a_0 = (3M/4\pi\delta N)^{1/3},$$

M est la masse molaire, δ la densité du soluté et N la constante d'Avogadro. Les pentes m_1 et m_2 peuvent être déterminées en traçant le déplacement de Stokes

Combinaison des équations de Bilot-Kawski 1 et 2:

En supposant que la symétrie des molécules du soluté reste inchangée lors de la transition électronique, et que l'angle entre les directions des moments dipolaires aux états excités et fondamental est faible on peut déduire des équations de **Bilot-Kawski 1** (5) et **Bilot-Kawski 2** (6) :

$$\mu_g = \frac{m_2 - m_1}{2} \sqrt{\left(\frac{hca_0^3}{2m_1}\right)} \quad (7)$$

$$\mu_e = \frac{m_2 + m_1}{2} \sqrt{\left(\frac{hca_0^3}{2m_1}\right)} \quad (8)$$

$$\frac{\mu_e}{\mu_g} = \frac{m_2 + m_1}{m_2 - m_1} \quad \text{Avec} \quad m_2 > m_1 \quad (9)$$

La validité de l'utilisation des équations (7) et (8) est basée sur certaines hypothèses comme les deux moments dipolaires sont presque colinéaires dans les deux états (fondamental et excité).

La connaissance des moments dipolaires dans l'état fondamental et excité singulet, nous permettra de confirmer l'effet de solvant sur les spectres d'absorption et d'émission et de savoir le type de transition observée. La molécule sera plus polaire si son moment dipolaire augmente à l'état excité par contre, elle sera moins polaire à l'état excité si son moment dipolaire diminue.

III

RESULTATS ET DISCUSSION

III-1. INFORMATIONS SUR L'UTILITE DES MOMENTS DIPOLAIRES

La détermination du moment dipolaire à l'état excité des molécules excitées électroniquement est utile pour la conception des matériaux non linéaires et permet de juger du site d'attaques électrophiles et nucléophiles dans certaines réactions photochimiques. Pour ce fait, diverses techniques peuvent être utilisées pour estimer les moments dipolaires à l'état fondamental d'un système chimique comme la polarisation électrique de la fluorescence, le dichroïsme électrique ou conductivité à micro-ondes et les méthodes solvatochromiques qui font l'objet de ce mémoire. En effet, l'excitation d'une molécule par un photon peut provoquer un transfert de charges conduisant à des changements de conformation dans l'état excité, ce qui se traduit par une augmentation ou une diminution du moment dipolaire de l'état excité par rapport à l'état fondamental. Cette différence de valeurs du moment dipolaire à l'état excité et à l'état fondamental indique un transfert de charge intramoléculaire d'après une étude menée sur la 2-aminobenzimidazole [10]. La dépendance des spectres d'absorption et des maxima de bande de fluorescence par rapport aux solvants est utilisée pour estimer les moments dipolaires à l'état excité de différentes molécules. Les moments dipolaires de l'état excité et de l'état fondamental d'une molécule peuvent être déterminés au moyen des méthodes de déplacement solvatochromique de Bilot-Kawski basées sur les paramètres de polarité du solvant [11]. Le moment dipolaire d'une molécule est un paramètre physique très important en raison des informations qu'il fournit sur le changement de la distribution électronique et le changement électronique pendant l'excitation [12].

III-2. L'EFFET DE SOLVANT SUR LES SPECTRES D'ABSORPTION ET D'EMISSION

Les spectres d'absorption montrent des bandes dans les régions 288-320 nm pour l'almazole D et de 282-291 nm pour l'almazole C. En se référant du cyclohexane, on note un déplacement bathochromique (vers le rouge) de 29 nm dans le DMF et de 32 nm dans l'acétonitrile pour l'almazole D (tableau 2). Cependant, les spectres d'absorption de l'almazole C ne montrent pas de changement significatif avec la polarité. Ce décalage vers le rouge observé avec l'augmentation de la polarité du solvant suggère une transition $\pi-\pi^*$.

La bande d'émission de l'almazole D est observée dans la région de 306 à 378 nm tandis que celle de l'almazole C se situe entre 326 et 367 nm. Comme on peut le voir dans le tableau 2, l'augmentation de la polarité du solvant entraîne un changement significatif de la bande d'émission. Un déplacement bathochromique maximal de 72 nm pour l'almazole D et de 51 nm pour l'almazole C. Cette tendance confirme l'existence des transitions électroniques $\pi-\pi^*$. Le faible décalage observé dans les spectres d'absorption de l'almazole C avec la polarité du solvant indique que la distribution d'énergie à l'état fondamental n'est pas affectée peut-être en raison de la nature moins polaire de la molécule dans l'état fondamental [11]. D'autre part, le décalage important vers le rouge de la bande d'émission avec la polarité du solvant indique une grande stabilisation de l'état excité dans les solvants polaires [11]. En outre, le décalage vers le rouge associé à la bande de fluorescence est causé par une différence considérable entre les distributions de charge de l'état fondamental et de l'état excité, ce qui entraîne une forte interaction avec les solvants polaires à l'état excité [10].

III-3. DETERMINATION EXPERIMENTALE DU MOMENT DIPOLAIRE A L'ETAT FONDAMENTAL ET AU PREMIER ETAT EXCITE SINGULET DES ALMAZOLES

La méthode solvatochromique basée sur les spectres d'excitation et d'émission a été utilisée pour déterminer les moments dipolaires des almazoles D et C à l'état fondamental et au premier état excité singulet. Nous savons que la connaissance des moments dipolaires permet de savoir la différence de polarité de l'état fondamental et excité des almazoles et de pouvoir expliquer le mécanisme de photolyse de l'almazole D en C (figure 1). C'est dans ce but que nous avons entrepris la corrélation de Bilot-Kawski pour déterminer les moments dipolaires à l'état fondamental et excité. Les valeurs des fonctions de polarité des solvants $f(\epsilon, n)$ et $f(\epsilon, n)+g(n)$ sont présentées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Paramètres et fonctions de polarité des solvants.

Solvant	ϵ^a	n^b	$f(\epsilon, n)^c$	$f(\epsilon, n)+g(n)^d$
(1) Cyclohexane	4,00	1,427	-0,011	0,279
(2) Ethanol	24,55	1,361	0,813	1,059
(3) DMF	36,71	1,430	0,836	1,128
(4) Acetonitrile	38,80	1,344	0,866	1,100
(5) Eau (pH7)	78,36	1,333	0,913	1,140
(6) Eau (pH10)	78,36	1,333	0,913	1,140

^a Constantes diélectriques

^b Indice de réfraction

^c Fonction de solvant de Bilot-Kawski 1

^d Fonction de solvant de Bilot-Kawski 2

Les déplacements de Stokes ont été calculés à partir des maxima des bandes d'absorption et d'émission (tableau 2). Les valeurs du décalage de Stokes qui augmentent avec la polarité croissante du solvant confirme des transitions de nature $\pi-\pi^*$. Dans tous cas, le déplacement de Stokes indique clairement un

transfert de charge intramoléculaire (TCI) [10, 12]. Cette augmentation du déplacement de Stokes avec l'augmentation de la polarité du solvant suggère une géométrie plus grande à l'état excité et cela montre qu'il y a une augmentation du moment dipolaire à l'état excité [12]. Le déplacement de Stokes est plus faible dans le cyclohexane (solvant apolaire) ce qui est due à des interactions solvant-soluté faibles.

Tableau 2 : Données solvatochromiques des almazoles.

Produits	Solvants	λ_A^a	λ_F^b	$\bar{\nu}_A^c$	$\bar{\nu}_F^d$	$\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F$	$\bar{\mu}_A + \bar{\mu}_F$
Almazole D	(1) Cyclohexane	288	306	34722	32680	2042	67402
	(2) Ethanol	304	378	32895	26455	6440	59350
	(3) DMF	317	370	31546	27027	4519	58573
	(4) Acétonitrile	320	375	31250	26667	4583	57917
	(5) Eau (pH7)	304	378	32895	26455	6440	59350
	(6) Eau (pH10)	310	363	32258	27548	4710	59806
Almazole C	(1) Cyclohexane	288	326	34722	30675	4047	65397
	(2) Ethanol	284	332	35211	30120	5091	65331
	(3) DMF	286	333	34965	30030	4935	64995
	(4) Acétonitrile	282	332	35461	30121	5340	65582
	(5) Eau (pH7)	291	367	34364	27280	7084	61644
	(6) Eau (pH10)	287	363	34843	27548	7295	62391

Par contre les valeurs élevées du déplacement de Stokes dans les solvants polaires (éthanol, DMF, acétonitrile et eau) s'expliquent par une forte interaction dipolaire solvant-soluté. Ces valeurs des déplacements de Stokes témoignent également la transition de transfert de charge [10]. Les valeurs élevées des déplacements de Stokes indiquent un changement de géométrie des almazoles entre l'état

fondamental et excité. Les valeurs élevées des déplacements de Stokes dans le méthanol et l'eau qui sont des solvants protiques peuvent être dues à des liaisons l'hydrogène entre le soluté et le solvant [10]. Cependant ces liaisons d'hydrogène peuvent entraîner une grande stabilité des almazoles à l'état excité.

Pour déterminer les moments dipolaires des états fondamental et excité singulet des almazoles, nous avons appliqué les équations (1), (2), basées sur la méthode de décalage solvatochromique.

Nous avons tracé les décalages de Stokes ($\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F$) et la somme de Stokes ($\bar{\mu}_A + \bar{\mu}_F$) par rapport aux fonctions de solvants $f(\epsilon, n)$ et $f(\epsilon, n)+g(\epsilon, n)$ (figures 2 et 3).

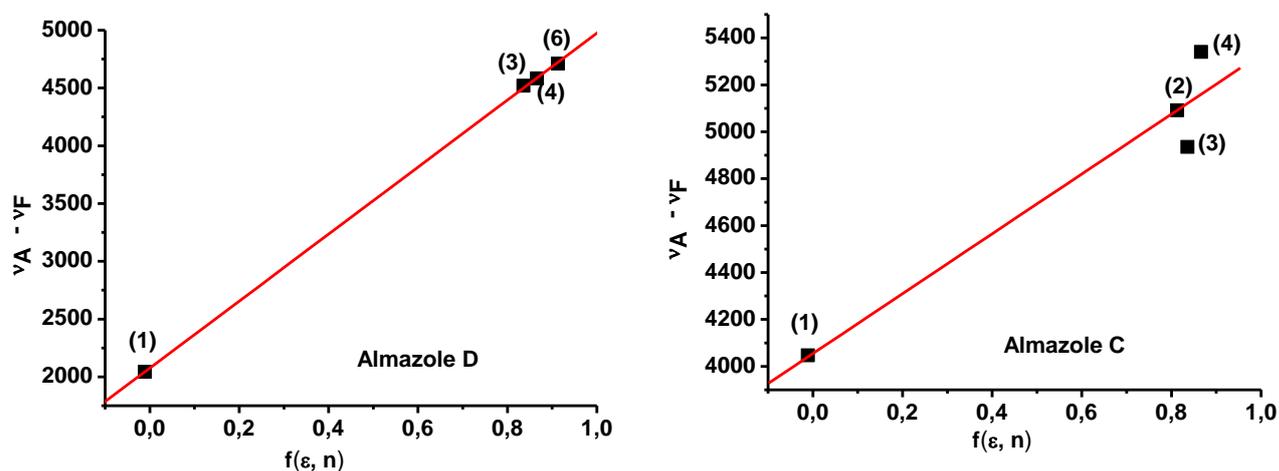


Figure 2: La variation du déplacement de Stokes avec $f(\epsilon, n)$ en utilisant l'équation de Bilot-Kawski 1.

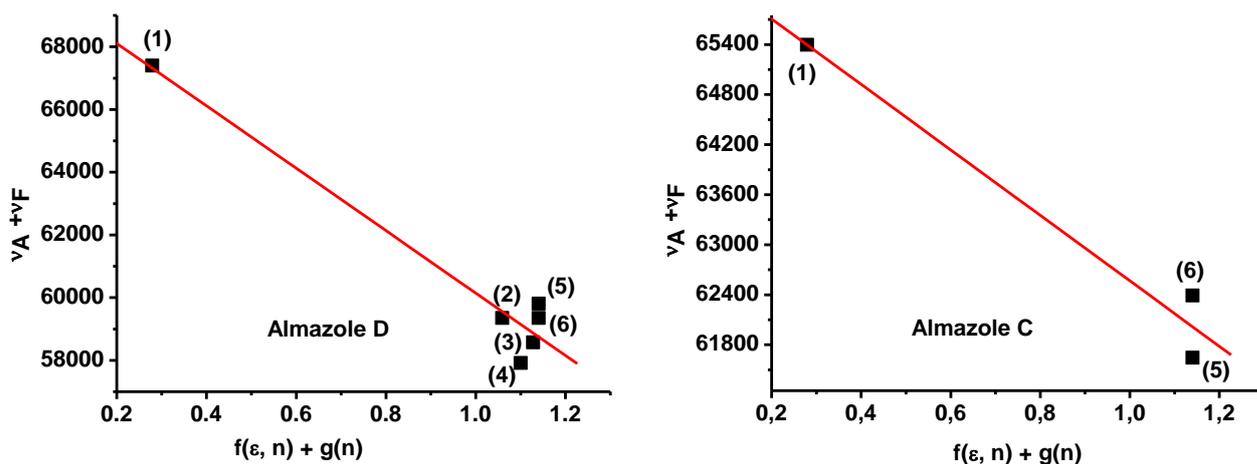


Figure 3: La variation de la somme du déplacement de Stokes avec $f(\epsilon, n) + g(n)$ en utilisant l'équation de Bilot-Kawski 2.

Les données statistiques obtenues à partir des droites sont présentées dans le tableau 3. Les coefficients de corrélation (r^2) sont obtenus en utilisant le nombre maximum de solvants visant à trouver la meilleure linéarité pour les corrélations mentionnées. Les coefficients de corrélation obtenus dans tous les cas sont satisfaisants car supérieurs à 0,9.

Tableau 3: Traitement statistique des corrélations de Bilot-Kawski.

Produits	Equation	Pente (m)	OO	r^2	n
Almazole D	Bilot-Kawski 1	$m_1 = 2900$	2075	0,999	2, 3, 4, 6,
	Bilot-Kawski 2	$m_2 = -9954$	70098	0,974	1, 2, 3, 4, 5, 6
Almazole D	Bilot-Kawski 1	$m_1 = 1275$	4055	0,963	1, 2, 3, 4
	Bilot-Kawski 2	$m_2 = -3925$	66492	0,982	1, 5, 6

OO ordonnée à l'origine

Les pentes (m_1 et m_2) obtenues à partir des droites permettent de calculer les moments dipolaires à l'état fondamental et au premier état excité singulet des deux almazoles. Les valeurs des moments dipolaires des deux almazoles sont présentées dans le tableau 4.

Comme le montre le tableau 4, le moment dipolaire à l'état excité des almazoles est plus élevé que celui de l'état fondamental. En outre, le grand changement du moment dipolaire lors de l'excitation suggère que l'état excité est tordu par le transfert de charge intramoléculaire (TCI). Ce transfert de charge intramoléculaire lors de l'excitation rend les almazoles plus polaires à l'état excité par rapport à l'état fondamental, ce qui entraîne un changement important du dipôle. De plus cela conduit à une meilleure stabilisation sous excitation qui est cohérente avec l'examen des décalages de Stokes [11]. Au vu de ce qui précède, les moments dipolaires déterminés dans le présent travail confirment la transition π - π^* .

On peut dire que l'excitation optique donne lieu à une réorganisation de la structure électronique entre les deux états électroniques des almazoles, en particulier dans l'état excité (figure 1). Les structures de résonance possibles indiquent des charges partielles et des pôles négatifs et positifs centrés sur la molécule (figure 1).

Les liaisons d'hydrogène intermoléculaires et intramoléculaires et les interactions solvant-soluté qui ont été décrites précédemment sont également efficaces pour déterminer l'irrégularité de charge, et par conséquent la variation du moment dipolaire avec le transfert de charge. Ces différentes observations permettent d'expliquer le mécanisme de décarboxylation photolytique de l'almazole D en C.

Tableau 4: Moments dipolaires expérimentaux à l'état fondamental et au premier état excité singulet des almazoles.

Produits	a_0^a (Å)	μ_g^b	μ_e^c	μ_e/μ_g^d	$\Delta\mu_{ge}^e$
Almazole D	5,82	9,16	16,70	1,82	7,54
Almazole C	5,64	5,19	10,18	1,96	4,99

1Debye = 3.33564×10^{-30} C.m.

^a Rayon de la cavité d'Onsager, calculer à partir de l'équation de Suppan

^b Le moment dipolaire à l'état fondamental, calculé à partir de l'équation **Eq. 7**.

^c Le moment dipolaire à l'état fondamental, calculé à partir de l'équation **Eq. 8**.

^d Le rapport μ_e/μ_g calculé à partir de l'équation **Eq. 7** et **Eq. 8**.

^e Le changement de moment dipolaire calculé à partir de la différence entre μ_g^b et μ_e^c .

CONCLUSION

Dans cette étude, les valeurs des moments dipolaires à l'état fondamental et excité de l'almazole D et C ont été déterminées pour la première fois.

Les résultats obtenus ont montré que les spectres d'absorption et d'émission des almazoles dépendent fortement de la polarité du solvant. La séparation des charges dans l'état fondamental et excité indique que les molécules d'almazoles sont plus polaires dans l'état excité. Un décalage bathochromique est observé avec l'augmentation de la polarité du solvant pour les deux molécules indiquant une transition $\pi-\pi^*$.

Les décalages des bandes d'émission avec le changement de la polarité du solvant sont plus importants que ceux des bandes d'absorption indiquant des moments dipolaires plus élevés à l'état excité qu'à l'état fondamental.

Sur la base de ce résultat, nous pouvons conclure qu'un transfert de charge intramoléculaire a lieu dans l'état excité singulet des almazole, entraînant une amélioration de la polarité, ce qui montre que la décarboxylation photolytique de l'almazole D s'effectue par un transfert de charge intramoléculaire.

BIBLIOGRAPHIE

1. F. Pietra, Bi. Verlag, Basel "A Secret Word. Natural Products of Marine Life" (1990).
2. Rev, Chem. Marine Natural Products Chemistry, 93 (1993), N°5.
3. I. Ndiaye, « Intérêts Pharmacologiques des métabolites Secondaires d'origine Marine. Change et Challenger pour l'Afrique » Conférence plénière à la 2ieme Journées de la Soachim. Dakar, (1996).
4. I. Ndiaye, G. Guella, G. Chiasera, I. Mancini, F. Pietra., *Tetrahedron lett.*, 35 (1994), 4827-4830.
5. B. Mbow, Thèse de Doctorat en Chimie Moléculaire option Chimie Organique, Université Cheikh Anta Diop de Dakar, (2015), 45-46
6. I. Ndiaye, G. Guella, I. Mancini, F. Pietra, *Tetrahedron lett.*, 37 (1996), 3049-3050.
7. I. Ndiaye « Etude structurale, dégradation et synthèse biomimétique de métabolites secondaires isolés d'organismes de la côte Sénégalaise. Proposition de nouveaux processus biogénétiques ».
8. G. Guella, I. Mancini, I. Ndiaye, F. Pietra, *Helv. Chim. Acta*, 77 (1994), 1999-2006.
9. Thèse de Doctorat d'Etat Sciences Physiques, Université Chiekh Anta Diop de Dakar, (1995).
10. D.D. Thiaré, A. Khonté, A. Diop, L. Cissé, A. Coly, A. Tine, F. Delattre, *J. Mol. Liq.*, 211 (2015), 640-646.
11. Y. G. Sıdır, G. Pirbudak, H. Berber, İ. Sıdır, *J. Mol. Liq.*, 242 (2017), 1096–1110.
12. Y. G. Sıdır, C. Aslan, H. Berber, I. Sıdır, *Struct. Chem.*, 30 (2019), 835-851
13. Marini, Alberto; Muñoz-Losa, Aurore; Biancardi, Alessandro; Mennucci, Benedetta, *J. Phys. Chem.B.*, 114 (2010), 17128-17135.
14. I. Sıdır, Y. G. Sıdır, *J. Mol. Liq.*, 1147 (2017), 206-216.
15. Y. G. Sıdır, I. Sıdır, F. Demiray *J. Mol. Liq.*, (2017), 440-452
16. A. Alimmari, B. Bozic, D. Mijin, A. Marinkovic, N. Valentic, *Arabian J. of Chem.*, 8 (2015), 269–278.

ABSTRACT

The dipole moment of a molecule is a very important physical parameter because of the information it provides on the change in electronic distribution. But also, it allows to judge the sites of electrophilic and nucleophilic attacks in certain photochemical reactions and is useful for the design of nonlinear materials. The use of the solvatochromic method in this dissertation based on excitation and emission spectra made it possible to determine the dipole moments of D and C almazoles in the ground state and in the first singlet excited state. Knowledge of dipole moments has made it possible to know the difference in polarity of the ground and excited state of almazoles, to show the existence of the π - π^* transition and to explain the mechanism of photolytic decarboxylation of almazole D in C. And this mechanism takes place through an intermolecular charge transfer that took place in the excited singlet state of the almazoles and which improves the polarity. This intermolecular charge transfer during excitation makes the almazoles more polar in the excited state compared to the ground state, which results in a large change in the dipole. In addition, this leads to better stabilization under excitation which is consistent with the examination of the Stokes shifts. The increase in the Stokes shift with the increase in the polarity of the solvent suggests a larger geometry in the excited state than in the ground state and this shows that there is an increase in the dipole moment in the state excited with respect to the ground state.

Key words : Almazole C, Amazole D, solvatochromic, dipole moment.

Le moment dipolaire d'une molécule est un paramètre physique très important en raison des informations qu'il fournit sur le changement de la distribution électronique. Mais aussi, il permet de juger les sites d'attaques électrophiles et nucléophiles dans certaines réactions photochimiques et est utile pour la conception des matériaux non linéaires. L'utilisation de la méthode

solvatochromique dans ce mémoire basée sur les spectres d'excitation et d'émission a permis de déterminer les moments dipolaires des almazoles D et C à l'état fondamental et au premier état excité singulet. La connaissance des moments dipolaires a permis de savoir la différence de polarité de l'état fondamental et excité des almazoles, de montrer l'existence de la transition $\pi-\pi^*$ et d'expliquer le mécanisme de décarboxylation photolytique de l'almazole D en C. Et ce mécanisme s'effectue grâce à un transfert de charge intramoléculaire qui a eu lieu dans l'état excité singulet des almazoles et qui améliore la polarité. Ce transfert de charge intramoléculaire lors de l'excitation rend les almazoles plus polaires à l'état excité par rapport à l'état fondamental, ce qui entraîne un changement important du dipôle. De plus cela conduit à une meilleure stabilisation sous excitation qui est cohérente avec l'examen des décalages de Stokes. L'augmentation du déplacement de Stokes avec l'augmentation de la polarité du solvant suggère une géométrie plus grande à l'état excité qu'à l'état fondamental et cela montre qu'il y a une augmentation du moment dipolaire à l'état excité par rapport à l'état fondamental.

Mots clés : Almazole C, Amazole D, solvatochromique, moment dipolaire.