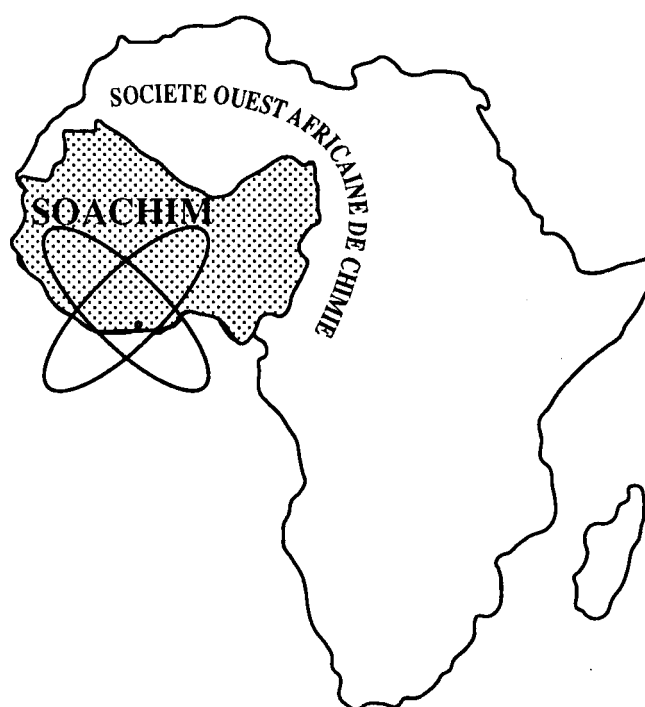


Etude de l'effet de solvant sur la fluorescence des carboxylates de 3-coumarinyle

**Jules Yoda, Lamine Cissé, Abdoulaye Djandé,
Léopold Kaboré, Adama Saba**

Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie

J. Soc. Ouest-Afr. Chim.(2018), 046: 9 - 14
23^{ème} Année, Décembre 2018



ISSN 0796-6687

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

Etude de l'effet de solvant sur la fluorescence des carboxylates de 3-coumarinyle

Jules Yoda^{1*}, Lamine Cissé², Abdoulaye Djandé¹, Léopold Kaboré¹, Adama Saba¹

1. *Laboratoire de Chimie Moléculaire et des Matériaux, Equipe de Chimie Organique et de Phytochimie, Université Ouaga I Pr Joseph KI-ZERBO, 03 BP 7021 Ouagadougou 03(Burkina Faso).*

2. *Laboratoire de Photochimie et d'Analyses, Université Cheikh Anta DIOP, Dakar (Sénégal).*

E-mail: Jules_yoda@yahoo.fr

(Reçu le 12/08/2018 – Accepté après corrections le 18/11/ 2018)

Résumé: Les carboxylates de 3-coumarinyle sont des composés hétérocycliques obtenus à partir de la *O*-acylation de 3-hydroxycoumarine. Ce travail rapporte la synthèse et le comportement en spectrométrie d'émission de fluorescence de ces composés dans 6 (six) solvants de polarités différentes. Dans tous les solvants, les carboxylates de 3-coumarinyle fluorescent avec une intensité de fluorescence (I_F) qui varie en fonction de la nature du substituant et de celle du solvant. Le chloroforme est le solvant qui le plus exalte la fluorescence des composés **2**.

Mots clés: 3-hydroxycoumarine, *O*-acylation, carboxylates de 3-coumarinyle, fluorescence

Solvent effect studies on the fluorescence spectra of 3-coumarinyl Carboxylates

Abstract: 3-coumarinyl carboxylate are heterocyclic compounds obtained from *O*-acylation of 3-hydroxycoumarin. This work reports the synthesis and the behavior in fluorescence emission spectrometry of these compounds in 6 (six) solvents of different polarities. In all solvents, 3-coumarinyl carboxylates are fluorescent with an intensity which varies depending on the nature of the substituent and that of the solvent. Chloroform is the solvent that most enhances fluorescence of compounds **2**.

Keywords: 3-hydroxycoumarin, *O*-acylation, 3-coumarinyl carboxylates; fluorescence.

1. Introduction

Les coumarines sont des hétérocycles répandus dans le règne végétal. On les obtient également par synthèse organique. Les dérivés de la coumarine sont connus pour leurs nombreuses propriétés biologiques ^[1-5]. Ils sont des anticoagulants ^[6,7], des antibactériens ^[1], anticancéreux ^[3,5], etc. Ces composés présentent aussi des propriétés physico-chimiques: Ils sont généralement fluorescents à cause de la contribution électronique des liaisons π et du système aromatique ^[8-11].

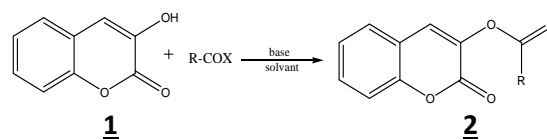
Dans cette étude, il s'agit d'analyser de façon qualitative les spectres d'émission de fluorescence d'une série de carboxylates de 3-coumarinyle synthétisés grâce à une méthode mise au point au sein de notre équipe de recherche. Dans cette analyse, nous dégagons le comportement de ces composés sur les spectres d'émission de fluorescence 2D en solution. Nous abordons notamment les effets de solvant grâce à une série de 6 (six) solvants organiques différents de polarité croissante. L'effet de substituant sur la variation de la longueur (λ_{em}) et de l'intensité de fluorescence (I_f) sera également analysé dans cette étude pour chaque composé.

2. Matériel et méthodes

2.1. Préparation des carboxylates de 3-coumarinyle

La méthode utilisée pour la synthèse de ces composés est basée sur la théorie de HSAB de Pearson ^[12]. Cette méthode a été développée dans notre laboratoire et utilisée pour la préparation des 4-acylisochromadiones et les carboxylates de 4-coumarinyle ^[13]. Pour l'obtention des carboxylates de 3-coumarinyle, on fait réagir la 3-hydroxycoumarine avec un chlorure d'acide dans un

solvant approprié en milieu basique selon la réaction suivante ^[14-16] (schéma 1).



1
2
 R= aliphatique : solvant = diéthyléther, base = pyridine
 R= aromatique : solvant= THF; base = triéthylamine
2a: R= CH₃; **2b**: R= C₂H₅; **2c**: R= C₆H₅; **2d**: R= *p*-ClC₆H₄
2e: R= *p*-CH₃OC₆H₄; **2f**: R= *p*-N(CH₃)₂C₆H₄

Schéma 1: préparation des carboxylates de 3-coumarinyle

2.2. Spectres de fluorescence des carboxylates de 3-coumarinyle

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre KONTRON SFM-25 (Zurich, suisse) à température ambiante. La concentration est de $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ pour tous les échantillons soumis à l'analyse.

Dans le but d'étudier l'influence du substituant et surtout celui du solvant sur la fluorescence, nous avons utilisé une série de six(6) solvants de qualité spectroscopique et de polarités différentes à savoir le dichlorométhane ou DCM (CH₂Cl₂), le chloroforme (CH₃Cl), le 1,4-dioxane (C₄H₈O₂), le méthanol (CH₃OH), l'acétonitrile (CH₃CN) et le diméthylsulfoxyde ou DMSO (C₂H₆OS). Le traitement des données solvatochromiques est fait en utilisant le programme *Microcal Origin 6.0 Professional*. Les différentes bandes sont caractérisées par la position des maxima d'émission (λ_{em}) et l'intensité de fluorescence (I_f). Les tableaux I récapitulent les valeurs des longueurs d'ondes (en nanomètre) des maxima des bandes des spectres d'émission de fluorescence et d'excitation des divers composés étudiés et les valeurs des déplacements de Stokes en $\Delta\lambda$ (nanomètre). Le tableau II présente les différentes intensités (I_f en nombre de photons émis par unité de temps et par unité de volume).

Tableau Ia: récapitulatif des valeurs des longueurs d'ondes (en nanomètre) des maxima des bandes des spectres d'émission de fluorescence et d'excitation des divers composés étudiés.

solvants composés	Dichlorométhane			Chloroforme			1,4- dioxane		
	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)
2a (R=CH ₃)	330	377	47	332	373	41	339	380	41
2b (R= C ₂ H ₅)	334	385	51	342	384	42	341	391	50
2c (R=C ₆ H ₅)	334	382	48	336	382	46	340	380	40
2d (R= <i>p</i> -ClC ₆ H ₄)	327	384	57	336	382	46	336	383	47
2e (R= <i>p</i> -MeOC ₆ H ₄)	337	382	45	342	381	39	336	380	44
2f (R = NMe ₂ C ₆ H ₄)	314	449	135	317	426	109	341	470	129

Tableau Ib: récapitulatif des valeurs des longueurs d'ondes (en nanomètre) des maxima des bandes des spectres d'émission de fluorescence et d'excitation des divers composés étudié

solvants composés	méthanol			acétonitrile			DMSO		
	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	λ_{ex} (nm)	λ_{ex} (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)
2a (R= CH ₃)	335	383	48	331	384	53	378	454	76
2b (R= C ₂ H ₅)	339	386	47	332	387	55	373	449	76
2c (R= C ₆ H ₅)	326	386	60	335	387	52	361	444	83
2d (R= <i>p</i> -ClC ₆ H ₄)	331	386	55	319	386	67	335	395	60
2e = <i>p</i> -MeOC ₆ H ₄)	340	385	45	339	384	45	344	391	47
2f (R= <i>p</i> -Me ₂ NC ₆ H ₄)	333	374	41	311	488	177	322	490	168

Tableau II : récapitulatif des valeurs des intensités de fluorescence (I_f) des divers composés étudiés

Solvants composés	dichlorométhane	chloroforme	1,4-dioxane	méthanol	acétonitrile	DMSO
	I _f	I _f	I _f	I _f	I _f	I _f
2a (R= CH ₃)	500	575	325	400	220	300
2b (R= C ₂ H ₅)	275	625	375	475	225	225
2c (R= C ₆ H ₅)	360	710	325	540	315	325
2d (R= <i>p</i> -ClC ₆ H ₄)	520	640	325	480	450	350
2e (R= <i>p</i> -MeOC ₆ H ₄)	375	710	325	640	300	425
2f (R= <i>p</i> -NMe ₂ C ₆ H ₄)	350	450	325	275	300	260

3. Résultats discussion

3.1. La structure des carboxylates de 3-coumarinyle et la nature des solvants

Les propriétés fluorochromes des dérivés de la coumarine sont fortement liées aux solvants et aux groupements fixés sur le cycle benzopyranone. La coumarine simple est peu fluorescente, ce sont ces groupes qui liées à celle-ci, éteignent ou exaltent la fluorescence [17].

Les carboxylates de 3-coumarinyle présentent différentes structures renfermant chacune, plusieurs électrons π repartis entre les systèmes aromatiques et les doublets non liants des atomes d'oxygènes (schéma 1). Ces électrons s'enchaînent sur l'ensemble de la structure moléculaire créant des sites électrophiles et des sites nucléophiles. Ces liaisons π créent ainsi un effet mésomère qui se superpose à l'effet inductif. Cette délocalisation qui relève d'une transition de plus basse énergie de type $\pi \rightarrow \pi^*$ entraîne à la fois un effet bathochrome et un effet hyperchrome sur la bande d'absorption et sur les bandes émission de fluorescence. Ces résultats corroborent avec ceux trouvés dans la littérature [18].

En plus des contributions électroniques par effet inductif ou mésomère du substituant, il peut y avoir des contributions d'ordre stériques ou dues à la l'existence de liaisons hydrogènes dans le cas des solvants protiques: en émission de fluorescence, la nature du solvant comme dit plus haut, constitue également un facteur déterminant. Dans le contexte de notre étude, le caractère protique et surtout la polarité seront les facteurs susceptibles d'exercer

une influence sur les propriétés photophysiques des carboxylates de 3-coumarinyle telles le déplacement des bandes d'absorption ou de fluorescence, le déplacement de Stokes, l'augmentation ou la diminution du rendement quantique et de la durée de vie de fluorescence [19-24]. Nous reviendrons sur ces effets dans le cas spécifique de chaque composé.

3.2. Effets de substituant et de solvant sur la fluorescence des R aliphatiques

A l'analyse des différents spectres d'émission des composés (tableaux 1 et 2), il se dégage les observations suivantes:

Lorsque le substituant R est aliphatique (CH₃ et C₂H₅) la longueur d'onde d'émission de fluorescence semble varier suivant la longueur de la chaîne carbonée. En passant du spectre de **2a** (R= CH₃) au spectre de **2b** (R= C₂H₅) dans le même solvant, on note une croissance de la longueur d'onde. Excepté le cas où le DMSO est utilisé comme solvant, cet effet de substituant s'observe avec tous les autres solvants. En dehors du dichlorométhane et du DMSO (tableau 2), on remarque qu'avec les autres solvants l'intensité de fluorescence (I_f) semble croître lorsqu'on passe de **2a** (R= CH₃) à **2b** (R= C₂H₅). L'augmentation de la taille de la molécule (allongement de la chaîne hydrocarbonée) génère à la fois, un effet bathochrome et un léger effet hyperchrome. De même, pour la plupart des solvants, on note une

augmentation de la valeur des déplacements de Stokes $\Delta\lambda$.

Lorsqu'avec le même composé, on passe d'un solvant à un autre en augmentant la polarité, l'effet de solvant n'est notable que si on considère quelques solvants dont le chloroforme, méthanol, acétonitrile et le DMSO. Du chloroforme au DMSO, on note un déplacement des maxima des bandes d'émission de fluorescence vers de grandes longueurs d'onde. Dans tous les cas, l'intensité de la fluorescence est la plus élevée dans le chloroforme (figures 1 et 2). On remarque également l'augmentation de $\Delta\lambda$ lorsqu'on se déplace vers les milieux polaires.

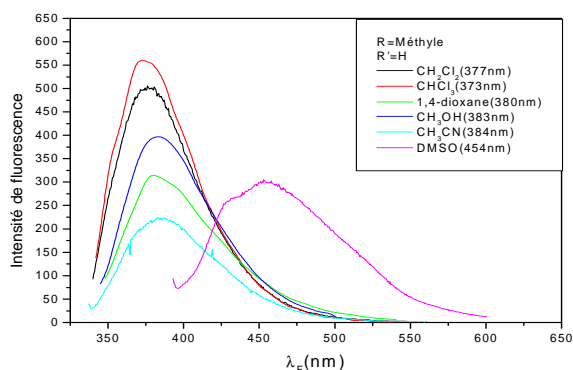


Figure 1: effet de solvant sur le spectre de fluorescence du composé **2a**

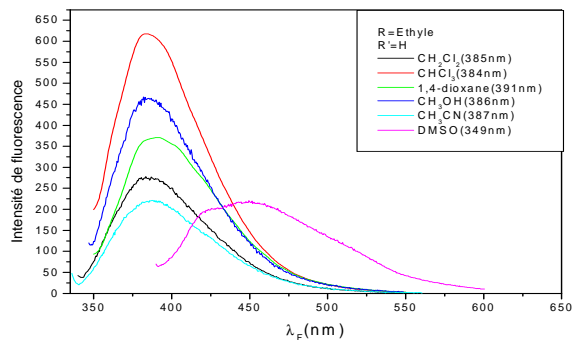


Figure 2: effet de solvant sur le spectre de fluorescence du composé **2b**

3.3. Effets de substituant et de solvant sur la fluorescence des R aryliques

3.3.1. Composés **2c** (R= C₆H₅) et **2d** (R= p-ClC₆H₄)

Les composés **2c** (R= C₆H₅), **2d** (R= p-ClC₆H₄) ont tous un substituant aromatique. Par rapport aux composés précédents dont les restes R étaient aliphatiques, on observe des valeurs relativement élevées au niveau des intensités de fluorescence (figures 3 et 4). La substitution d'un groupe aliphatique par un groupe aromatique se traduit par une augmentation de l'intensité de fluorescence.

Cependant, aucune logique ne semble se dégager en ce qui concerne l'effet de solvant. Mais on note que la plus grande valeur de l'intensité de fluorescence est obtenue lorsque le chloroforme est utilisé. Dans tous les cas, on observe un faible écart de comportement entre les spectres de **2c** et **2d** substitué par le chlore en para du noyau phényle du groupe carboxylate. En principe, l'atome de chlore en para, possédant un caractère inductif attracteur, devrait s'opposer à la résonance du système d'électrons π de toute la structure. Ainsi, les spectres de fluorescence seraient de ce fait plus sensibles au caractère mésomère donneur du substituant qu'à son pouvoir inductif [18].

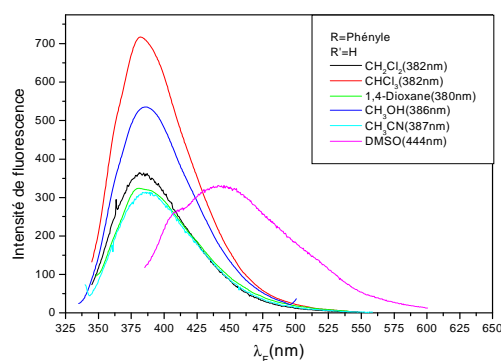


Figure 3: effet de solvant sur le spectre de fluorescence du composé **2c**

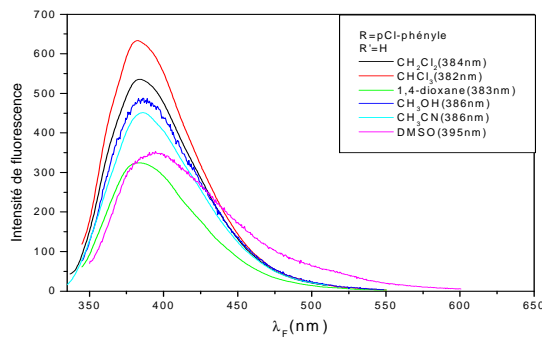


Figure 4: effet de solvant sur le spectre de fluorescence du composé **2d**

3.3.2. Composés **2e** (R= p-OMeC₆H₄) et **2f** (R=(CH₃)₂NC₆H₄)

Les composés **2e** (R= p-OMeC₆H₄) **2f** (R=(CH₃)₂NC₆H₄), renferment des substituants dont la contribution électronique est de nature électrodonneurs (schéma 2). Sur ces molécules, le groupe électrodonneur est conjugué aux groupes électroattracteurs, le groupe carbonyle de la fonction carboxylate et le groupe carbonyle de la lactone. Par conséquent, on note un transfert de charge photo induit avec une croissance du moment dipolaire. Ce qui explique le déplacement du spectre vers les

grandes longueurs d'onde ^[19]. En passant de composé **2e** au composé **2f** dans le même solvant, on note une évolution vers de grandes longueurs d'onde et une augmentation de l'intensité de fluorescence. Plus l'effet mésomère donneur du substituant **R** est important, plus le maximum de la bande de fluorescence se décale vers les transitions de faibles énergies. Par contre les substituant électroattracteurs en générale, de par l'effet inductif attracteur qu'ils exercent sur le reste de la structure, déplacent ces bandes vers les transitions de plus grandes énergies. L'effet inductif attracteur du substituant a pour conséquence de s'opposer à la délocalisation des électrons π (schéma 2), alors que l'effet mésomère donneur favorise la conjugaison et par conséquent une délocalisation des électrons π . Par ailleurs, On note un important effet de solvant lorsque pour un même composé, la polarité augmente: Les longueurs d'ondes correspondant au maxima d'émission de fluorescence se déplacent vers de grandes valeurs lorsque la polarité augmente (figures 5 et 6). Ces résultats sont en accords avec les données de la littérature ^[18].

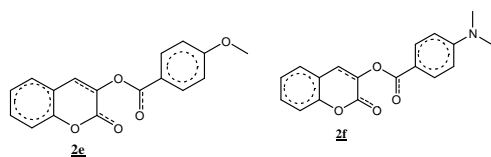


Schéma 2: structure des composés à R électrodonneurs

D'autres paramètres peuvent influencer le comportement des spectres avec ces types de structures. Pour des raisons d'encombrement stériques déjà relevés plus haut, les groupe $R=N(CH_3)_2C_6H_4$ et $R=MeOC_6H_4$ peuvent être tordus hors du plan du noyau aromatique. Dans ces conditions, l'arrangement stérique abaisse le degré de la conjugaison des électrons π . Cela conduit généralement à des spectres larges et non structure ^[17]. C'est le cas du composé **2f** (schéma 3) qui émet particulièrement dans le bleu vert. Excepté dans le méthanol, dans tous les autres solvants, λ_{em} pour ce composé varie entre 400 nm et 500 nm. En analysant les déplacements de Stokes ($\Delta\lambda$) on remarque effectivement que les valeurs sont les plus élevées dans le cas de ce composé ($\Delta\lambda > 100$ nm). Le changement de conformation trouve ici son explication, puisque l'ampleur du déplacement de Stokes ($\Delta\lambda$) donne une indication de la différence de géométries entre l'état excité et l'état fondamental ^[22-24].

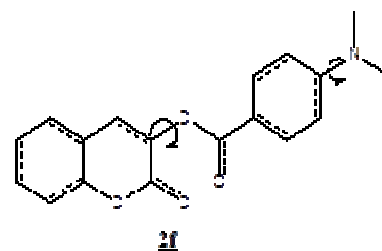


Schéma 3: délocalisation des électrons sur la structure du composé **2f**

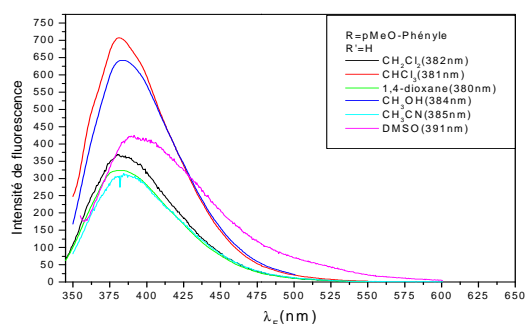


Figure 5 : effet de solvant sur le spectre de fluorescence du composé **2e**

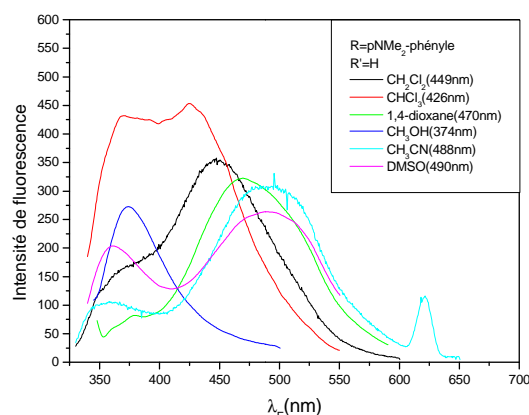


Figure 6: effet de solvant sur le spectre de fluorescence du composé **2f**

4. Conclusion

Dans cette étude, nous avons abordé le caractère fluorochromes et solvatochromes ainsi que les effets dus aux substitutions R des carboxylates de 3-coumarinyle de façon qualitative.

Des analyses spectrales, il ressort que ces composés sont tous fluorescents avec une intensité de fluorescence qui varie en fonction de l'environnement et de la structure de la molécule. Excepté fait du composé **2f** ($R= N(CH_3)_2C_6H_4$) qui se distingue en émettant dans le bleu-vert (400-500 nm) avec un spectre large non structuré, tous les composés fluorescents dans la même gamme chromatique (300 nm à 400 nm).

Des études solvatochromiques, on retient que le chloroforme se révèle être le solvant le mieux adapté pour une fluorescence d'intensités élevées des carboxylates de 3-coumarinyle.

5. Remerciements

Les auteurs remercient le Professeur Alphonse TINE de l'université Cheikh Anta Diop de Dakar (Sénégal) pour avoir permis d'enregistrer les spectres d'émission de fluorescence.

6. Références bibliographiques

- [1] Hoult JR, Paya M. Pharmacological and biochemical actions of simple coumarins: natural products with therapeutic potential. *Gen. Pharmacol.*, (1996) 27 (4), 713-22.
- [2] Bruneton J, Coumarines. *Pharmacognosie - Phytochimie, Plantes médicinales*. 4^{ème} édition 1999, Tec & Doc, Paris.
- [3] Finn GJ, Creaven BS, Egan DA. A study of the role of cell cycle events mediating the action of coumarin derivatives in human malignant melanoma cells. *Cancer Lett.*, (2004), 214 (1), 43-54.
- [4] Finn GJ, Creaven BS, Egan DA. Activation of mitogen activated protein kinase pathways and melanogenesis by novel nitro-derivatives of 7-hydroxycoumarin in human malignant melanoma cells. *Eur. J. Pharm. Sci.*, (2005) 26 (1), 16-25.
- [5] Finn GJ, Kenealy E, Creaven BS, Egan DA, In vitro cytotoxic potential and mechanism of action of selected coumarins, using human renal cell lines. *Cancer Lett.*, (2002) 183 (1), 618.
- [6] Murray RDH. *Coumarins*, Nat. Prod. Rep., (1989) 6, 551.
- [7] Goodman LS and Gilman A. *The pharmacological basis of therapeutics*, 5th Ed. (1975), MacMillan, New York.
- [8] O'Reagan B and Gratzel M, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, (1991). *Nature*, 353-737.
- [9] Barker JR, Petty M C, Bryce M R, Bloor D. *Introduction to molecular electronics*. (1995). D. eds, Edward Arnold, London.
- [10] Gust D and Moore TA. *Mimicking photosynthesis*. Science. (1989) 244, 35-41.
- [11] Hamon M, Pellerin F, Guernet M, Mahuzier G, « méthodes spectrales et analyse organique, chimie Analytique, Tome 3, 2^{ème} édition. 1990, Masson, Paris.
- [12] Saba A, Thèse Unique, Recherche dans la série des sels de benzopyrylium : Synthèse et étude de la structure des sels de 2-benzopyrylium, Université de Ouagadougou (1996).
- [13] Djandé A, Sessouma B, Cissé L, Kaboré L, Tine A and Saba A. AM1 and ESI/MS study of the

fragmentation of 4-acyl Isochroman-1,3-diones: correlation between electronic charges of atoms and fragmentations processes, *res. J. of chem. Sci.*, (2011) 1(3), 606.

[14] Yoda J. Thèse Unique (PhD), synthèse et étude des propriétés physico-chimiques des carboxylates de 3-coumarinyle, Université de Ouagadougou (2015.)

[15] Yoda J, Chiavassa T and Saba A. Fragmentations processes of 3-coumarinyl carboxylates in ESI/ MS and their correlation with the electronic charges of their atoms, *Res. J. Chem. Sci.* (2014) 4(4), 12-16.

[16] Ziki E, Yoda J, Djandé A, Saba A and Kakou-Yao R. Crystal structure of 2 oxo-2H-chromen-3-yl propanoate. *Acta Cryst.* (2016) E72, 1562-1564, sup 1-4.

[17] B. Valeur, invitation à la fluorescence moléculaire, 1^{ère} édition 2004, De Boeck et Larcier. s. a; Paris.

[18] Lamine CISSE, Thèse d'Etat. Études des caractéristiques spectrales de dérivés de Coumarines ; Synthèse et caractérisation: corrélations entre processus de fragmentation et charges des atomes. Effets du milieu et de la structure

sur les spectres UV d'absorption et de fluorescence ; Calcul des moments dipolaires au 1^{er} état excité singulet. Université Cheikh Anta Diop de Dakar (2012).

[19] Dahiya P, Kumbhakar M, Mukherjee T, Pal H. Effect of protic solvents on twisted intramolecular charge transfer state formation in coumarin-152 and coumarin-481 dyes, *Chemical -Physics -Letters*, 414 (2005) 148-154.

[20] Djandé A, Cisse L, Kaboré L, Saba A, Tine A and Aycard JP. Synthesis and fluorescence properties of 4-acylisochroman-1,3-diones, *Heterocyclic communications* (2008) 14 (4) 23.

[21] Aaron JJ, Buna M, Parkanyi C, Anthonious MS, Tine A, Cissé L. Quantitative treatment of the effect of solvent on the electronic absorption and fluorescence spectra of substituted coumarins: Evaluation of the first excited singlet-state dipole moments. *Journal of Fluorescence* (1995), 54, 337-347.

[22] Kumbhakar M, Goyal T, Mukherjee T, Pal H. Role of micellar size and hydration on solvation dynamics: a temperature dependent study in Triton-X-100 and Brij-35 micelles. *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 19246-19254.

[23] Kumar S, Rao VC, Rastogi RC. Excited-state dipole moments of some hydroxycoumarin dyes using an efficient solvatochromic method based on the solvent polarity parameter, *ET^N, Spectrochimica Acta Part A* ; 57 (2001) 41-47.

[24] *J. of Fluorescence* (1995), 54, 337-347. Srividya N, Ramamurthy P, Ramakrishnan VT. Solvent effects on the absorption and fluorescence spectra of some acridinedione dyes: determination of ground and excited state dipole moments. *Spectrochim. Acta Part A*, (1997) 53 (11) 1743-1753.