

Thèse présentée pour l'obtention du grade de
DOCTEUR EN CHIMIE
Mention : chimie théorique, physique, analytique

Soutenue publiquement par
HELENE ESSELIN
Le 20 novembre 2018

Caractérisation chimique d'espèces du complexe *Laurencia* par
RMN du carbone-13

Directeurs :

M. Félix Tomi, Professeur, Université de Corse
M. Ange Bighelli, Professeur, Université de Corse

Rapporteurs :

M. Joël Boustié, Professeur, Université de Rennes I
M. Nicolas Baldovini, MC-HDR, Université de Nice

Jury

Mme Line Le Gall, MC-HDR, Museum National d'Histoire Naturelle
Mme Liliane Berti, Professeur, Université de Corse
M. Joël Boustié, Professeur, Université de Rennes I
M. Nicolas Baldovini, MC-HDR, Université de Nice
M. Marc Gibernau, CR-HDR, Université de Corse
M. Sylvain Sutour, Dr, Université de Neuchâtel

Membres invités :

M. Félix Tomi, Professeur, Université de Corse
M. Ange Bighelli, Professeur, Université de Corse

Résumé

Les filières PAM et cosmétiques se sont fortement développées en région Corse durant la dernière décennie. La production d'huiles essentielles a en particulier rencontré un grand succès avec des débouchés dans les domaines de la parfumerie, de l'aromathérapie et des cosmétiques. En revanche, les ressources végétales d'origine marine présentes sur le pourtour de l'île sont mal connues et inexploitées malgré la grande biodiversité qui caractérise la mer Méditerranée. Dans ce contexte, notre objectif était double : d'une part il s'agissait de déterminer la composition chimique de plusieurs populations d'algues rouges appartenant au complexe *Laurencia*, en adaptant la stratégie analytique en fonction de la complexité du mélange ; d'autre part, nous souhaitions apporter des éléments de réponse quant à la variabilité chimique observée entre les différentes populations. La chimiotaxonomie peut en effet s'avérer être un outil complémentaire aux méthodes classiques (barcoding ADN) dans la discrimination des espèces du complexe, dont les relations phylogénétiques sont très complexes.

La première partie concerne donc l'analyse de la composition chimique des extraits obtenus à partir de quatre populations de *Laurencia obtusa* récoltées en Corse. Les extraits et fractions obtenues après chromatographie sur colonne ouverte de silice ont été analysés par RMN ¹³C. Au total, 46 composés connus ont été directement identifiés en mélange par comparaison avec les données spectrales issues de la littérature. Cette étude a également permis d'identifier et de caractériser (RMN 1D, 2D et spectrométrie de masse) 5 molécules nouvelles dans les différentes populations. Il s'agit d'un snyderane, d'un diterpène possédant le squelette 19(4→3)*abeo*-labdane, ainsi que de trois acétogénines partageant le même cycle tétrahydropyranique. Ces nouveaux constituants possèdent des structures peu ou pas décrites dans le complexe *Laurencia* issues probablement de voies de biosynthèses spécifiques et confèrent une originalité aux populations récoltées en Corse.

La deuxième partie du mémoire est consacrée aux études de la variabilité chimique au sein du complexe *Laurencia* avec une approche métabolomique. En effet, la diversité et l'originalité des molécules identifiées dans chacune des quatre populations nous a conduits à examiner les relations chimiotaxonomiques. Ainsi, nous avons, par combinaison de la RMN ¹H et du ¹³C, caractérisé la discrimination de deux espèces du complexe, en mettant en évidence les métabolites responsables de cette différenciation.

Mots clés : Extrait ; RMN ¹³C ; Méditerranée ; *Laurencia obtusa*

Abstract

In recent years, natural products obtained from Corsican endemic plants have become increasingly popular in the fields of perfumery, aromatherapy and cosmetics. On the other hand, marine resources of the island are not sufficiently exploited despite the large biodiversity of the Mediterranean Sea. In this context, the aim of our study was twofold. First, it was to study the chemical composition of several red alga populations belonging to the *Laurencia* complex, in adapting the analytical strategy to the complexity of the mixture. Secondly, we wanted to contribute to a better understanding of the chemical variability observed between the different populations. Indeed, chemotaxonomy can be considered as a useful complementary tool to classical methods (DNA barcoding) for the discrimination of *Laurencia* species, which phylogenetic relations are complex.

The first part concerns the chemical composition of 4 *Laurencia obtusa* populations collected in Corsica. Extracts and fractions obtained after silica gel chromatographies were analyzed by ^{13}C NMR. A total of 46 known compounds were directly identified in mixture by comparison with literature spectra data. This study also allowed the identification and characterization of 5 new metabolites by means of 1D and 2D NMR as well as mass spectrometry. Therefore we isolated one γ -snyderane, one diterpene exhibiting the 19(4 \rightarrow 3)*abeo*-labdane skeleton, together with 3 C_{15} acetogenins sharing the same tetrahydropyran ring. All of these new metabolites possess an uncommon skeleton for the *Laurencia* complex, giving to Corsican populations some specific feature.

The second part deals with the chemical variability and metabolomic studies of the *Laurencia* complex. Indeed, the diversity and originality of the molecules identified in each population led us to focus on chemotaxonomic studies of *Laurencia* species. Thus, we were able to develop a method of discrimination of 2 *Laurencia* species by combining ^1H and ^{13}C NMR and we were also able to highlight metabolites responsible of this discrimination.

Keywords : Extracts ; ^{13}C NMR ; Mediterranean Sea ; *Laurencia obtusa*