

Thèse Anna CASTAINGS :

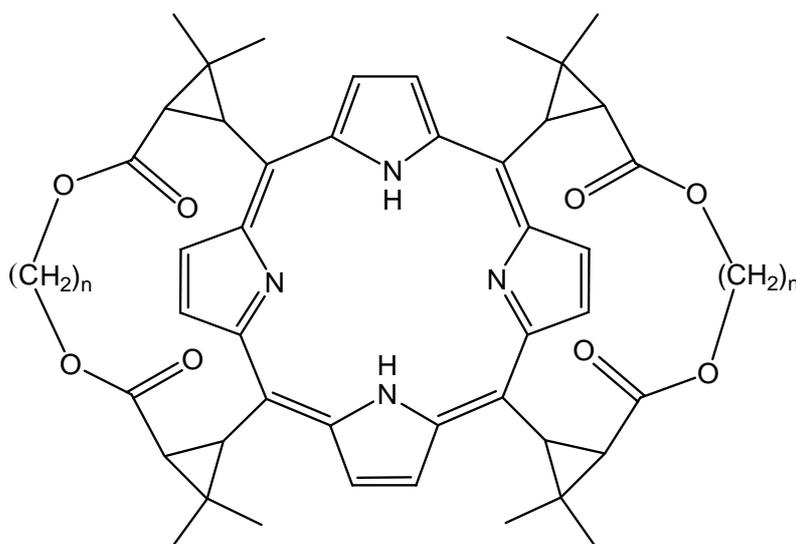
Métalloporphyrines obéissantes

**Détection et contrôle de la forme moléculaire dans une série de
chiroporphyrines bridées**

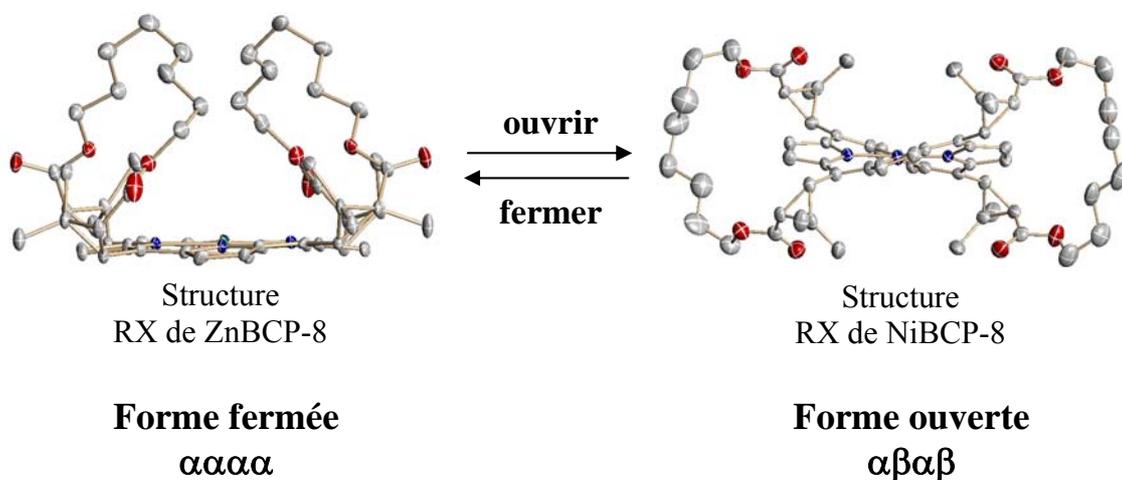
ChiroPorphyrine Bridée

H_2BCP-n

$n = 8 \text{ à } 16$



Porphyrines métallées avec Zn, Ni, Cu, Mn.



RÉSUMÉ

Une série de chiroporphyrines bridées et leurs complexes métalliques, dans lesquels les substituants *méso* adjacents, dérivés du biocartol, sont liés deux à deux par une bride de n groupements méthylènes, a été préparée. Ces composés peuvent exister sous la forme de quatre atropoisomères ($\alpha\alpha\alpha\alpha$, $\alpha\beta\alpha\beta$, $\alpha\alpha\alpha\beta$ ou $\alpha\alpha\beta\beta$) suivant que les substituants méso sont orientés au-dessus (α) ou en dessous (β) du plan moyen de la porphyrine. Nous avons caractérisé la conformation de ces porphyrines chirales à l'aide de plusieurs techniques spectroscopiques : résonance magnétique nucléaire du proton, dichroïsme circulaire électronique, et dichroïsme circulaire vibrationnel. Ces deux dernières techniques se sont révélées particulièrement utiles pour la caractérisation conformationnelle des métallochirophyrines paramagnétiques. La chiroporphyrine comportant les brides les plus courtes ($n = 8$), ainsi que son complexe de zinc, peuvent être isolés à l'état solide sous la forme de l'atropoisomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$, mais en solution ils sont soumis à des équilibres conformationnels aboutissant à des distributions d'atropoisomères qui dépendent fortement du solvant et de la concentration. L'addition de pipéridine en position axiale sur le complexe de zinc a une influence importante sur la distribution des atropoisomères. Inspirés par cette remarquable flexibilité conformationnelle, nous avons tenté de contrôler la forme moléculaire de quelques complexes métalliques dans cette série par plusieurs méthodes. Nos résultats démontrent qu'il est possible d'induire des changements conformationnels de grande ampleur ($\alpha\alpha\alpha\alpha \leftrightarrow \alpha\beta\alpha\beta$) dans les complexes de nickel(II) et de manganèse(II/III) par application d'un signal chimique ou rédox qui modifie l'occupation de l'orbitale stéréochimiquement active $3d_{x^2-y^2}$. Les basculements conformationnels observés sont réversibles. La bistabilité moléculaire que nous avons mise en évidence dans ces systèmes est potentiellement intéressante pour la conception de dispositifs nanoélectroniques tels que les mémoires moléculaires non volatiles.

Mots clés :

Porphyrines chirales

Equilibres atropoisomériques

Dichroïsme circulaire électronique

Spectroscopie infrarouge

Bistabilité moléculaire

Contrôle de la conformation

Dichroïsme circulaire vibrationnel

Résonance magnétique nucléaire