



Indiquer dans ce cadre une éventuelle
mention spéciale (Cotutelle, confidentiel)

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE

NOM-PRENOM DU CANDIDAT(E) : GUERRIN Clément

- Ecole doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement
- Unité de Recherche : Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR – UMR CNRS 8516)
- Discipline : Chimie et Chimie Physique
- Si cotutelle, établissement partenaire :

JURY :

- Directeur(s)-rice(s) de thèse : Stéphanie DELBAERE - Co-directrice : Maylis ORIO
- Rapporteurs : Aurélie PERRIER-PINEAU, Jean-Luc POZZO
- Examineurs (rices) : Lionel SANGUINET, Hervé VEZIN

SOUTENANCE : 28 septembre 2018, 14h, Faculté de Pharmacie de Lille (Bât. GALLIEN)

TITRE DE LA THESE :

Etude des propriétés de commutation de composés en série indolino-oxazolidine par spectroscopie RMN et calculs DFT

RESUME :

Les composés moléculaires étudiés présentent une fonction indolino-oxazolidine (Box) et une jonction éthylénique (lié à un groupement thiényl – Box simples) qui sont toutes deux commutables chimiquement ou photochimiquement entre deux états. Le suivi des réactions associées a été réalisé en solution par spectroscopie RMN ^1H afin de caractériser les différents états de commutation de ces composés. L'ouverture de la fonction Box peut être provoquée par ajout d'acide ou par irradiation lumineuse dans l'UV dans le chloroforme, et ce processus est réversible en présence de base. Quel que soit l'état fermé ou ouvert de la Box, l'isomérisation trans \rightarrow cis de la jonction éthylénique est photochimique par irradiation à 436 nm alors la réaction inverse est spontanée et thermique. Des composés comportant deux fonctions Box et deux jonctions éthyléniques liées à un groupement aromatique phényle ou bithiényl (BiBox) ont également été étudiés et des processus de commutation similaires ont été observés entre un nombre d'états supérieur du fait de la présence de quatre entités commutables. Il a ainsi été possible de montrer la commutation entre les différents états et de déterminer quel stimulus est le plus adapté pour donner un état sélectivement et quasi quantitativement.

Des calculs de chimie quantique de DFT et de TD-DFT ont permis de caractériser les structures moléculaire et électronique de chacun des états de commutation des Box simples ainsi que certains états des systèmes BiBox et de rationaliser certaines observations expérimentales .

Des propriétés de fluorescence ont été de façon inattendue observées et les spectres d'émission ainsi que les rendements quantiques de fluorescence ont été mesurés et calculés permettant de mettre en évidence une propriété supplémentaire pour ces composés en fonction de l'état ouvert ou fermé de la (des) Box.



Enter here any special mention
(Co-tutelle thesis, confidential)

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE

NAME-SURNAME OF THE CANDIDATE: GUERRIN Clément

- Doctoral School: Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement
- Laboratory: Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR – UMR CNRS 8516)
- Discipline: Chemistry and Physical Chemistry
- In case of co-tutelle thesis, provide the partner institution:

THESIS COMMITTEE:

- Thesis supervisor(s): Stéphanie DELBAERE - Co-supervisor: Maylis ORIO
- Referees: Aurélie PERRIER-PINEAU, Jean-Luc POZZO
- Examiners: Lionel SANGUINET, Hervé VEZIN

DEFENSE: September 28th 2018, 2 p.m., Faculty of Pharmacy, Lille (GALLIEN Building)

TITLE OF THE THESIS:

Study of the switching behavior of indolino-oxazolidine derivatives by NMR spectroscopy and DFT calculations

ABSTRACT:

Molecular systems studied here present an indolino-oxazolidine (Box) moiety and an ethylenic junction (linked to a thienyl residue – Box simple) which are both chemically and photochemically switchable between two states. The switching reactions were followed in solution by ¹H NMR spectroscopy in order to characterize the different metastable states. Opening of the Box moiety can be triggered upon acidification or by UV irradiation in chloroform and the reaction is reversible upon neutralization with base. Whatever the closed/open state of the Box moiety is, ethylenic junction trans à cis isomerization is photochemically driven by 436 nm irradiation, whereas the reverse reaction is thermally spontaneous. Compounds with two Box moieties and two ethylenic junction linked together by a phenyl or bithienyl aromatic bridge (BiBox) have also been studied and similar switching behavior have been observed between much more states due to the presence of four switchable functions. Thus, the commutation between different states has been shown and most suitable stimulus to convert selectively and almost quantitatively from one state to another have been evidenced.

Based on DFT and TDDFT methods, quantum chemistry calculations allowed to characterize molecular and electronic structures of the four switching states for Box simple systems and of some of BiBox and to rationalize some experimental observations.

Fluorescence properties being surprisingly observed and so, then emission spectra and corresponding fluorescence quantum yields have been determined. The fluorescence data depend on the open/closed state of the Box moieties, allowing additional properties to these compounds.