

## Faits marquants du DRFMC

### Une dionée moléculaire, ou la métamorphose stimulée d'une porphyrine

n° 428 - 14/04/1998

Une chrysalide se déchire et libère un papillon. Zeus prend la forme d'un cygne pour s'unir à Lédà, et se change en taureau pour enlever Europe: le monde du vivant, comme celui des mythologies antiques, nous offre mille exemples de ces métamorphoses.

Le monde des molécules, lui aussi, recèle d'innombrables cas de changements de forme spontanés, qui se produisent sous l'effet de l'agitation thermique par rotation de groupes d'atomes autour de liaisons covalentes. Mais depuis quelques années, la chimie supramoléculaire s'intéresse aux édifices qui changent de forme *de façon contrôlée*, sous l'action d'un *stimulus* externe tel qu'un photon ou un électron. En effet, en utilisant ces métamorphoses moléculaires, on pourrait peut-être mettre au point des machines minuscules, des nano-commutateurs, voire des nano-composants pour l'électronique moléculaire.

Une équipe du département, au laboratoire de chimie de coordination, a pour mission de concevoir et de synthétiser des molécules capables d'induire une asymétrie dans les réactions chimiques dont elles sont le siège. Elle a ainsi découvert la molécule représentée à gauche sur la figure 1 : celle-ci fonctionne comme un récepteur capable de fixer de petites molécules sur son centre métallique, un atome de zinc complexé par une porphyrine. Il était facile de prévoir que des ligands aromatiques comme la pyridine pourraient s'attacher au zinc par leur atome d'azote. On pouvait aussi attendre que des interactions secondaires d'attraction s'établiraient alors entre le système p du cycle pyridinique et ceux des groupes phényles attachés à la porphyrine, ce qui aboutirait à une stabilisation de la pyridine au sein du complexe ainsi formé.

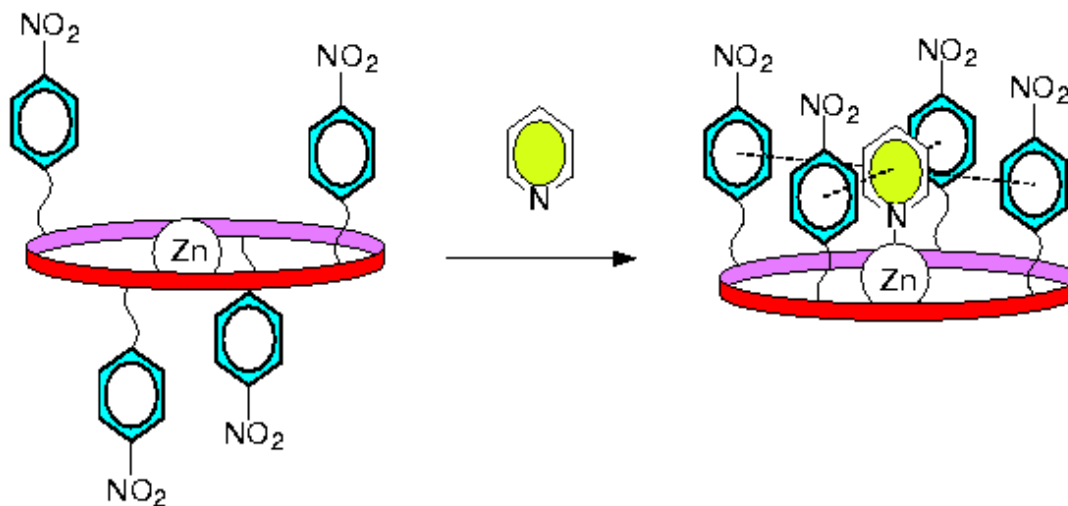


Figure 1 : une pyridine prise au piège de la porphyrine

Comme il est souvent de règle en chimie, la réalité de l'expérience déjoue ces prévisions raisonnables. On observe en effet que la fixation de la pyridine sur l'atome de zinc provoque une métamorphose complète: la molécule de porphyrine, qui était ouverte sur ses deux faces, a maintenant la forme d'une boîte où la pyridine est enfermée (à droite sur la figure 1). Les quatre substituants para-nitrophényles, qui initialement étaient orientés de part et d'autre de la porphyrine (figure 2), se retrouvent maintenant tous du même côté, et ils sont tous les quatre en interaction p-p attractive avec la pyridine liée au zinc (figure 3 et 4). Apparemment, la stabilisation apportée par ces interactions p-p est telle que ce ne sont pas deux des groupes phényles, mais les quatre, qui s'approchent au contact de la pyridine liée.

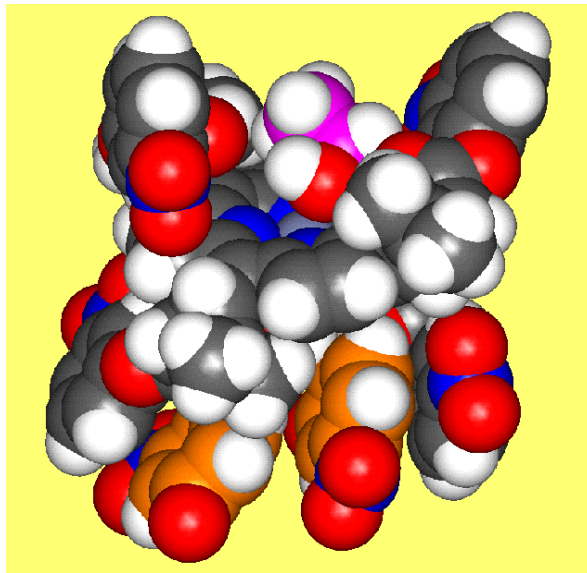


Figure 2 : Structure cristallographique de la forme ouverte. Une molécule d'éthanol est liée au zinc sur la face supérieure. Des groupes nitrophényles appartenant à des molécules voisines (en orange) occupent la face inférieure

On voit aussi que cette transformation n'a pu se produire que parce qu'un verrou a sauté. Car dans la forme de départ, la rotation des groupes phényles est impossible: à cause de leur volume important, ils restent bloqués sur leurs positions alternées. La fixation de la pyridine sur le zinc a donc déverrouillé cet édifice moléculaire, lui permettant d'atteindre une nouvelle forme de plus basse énergie.

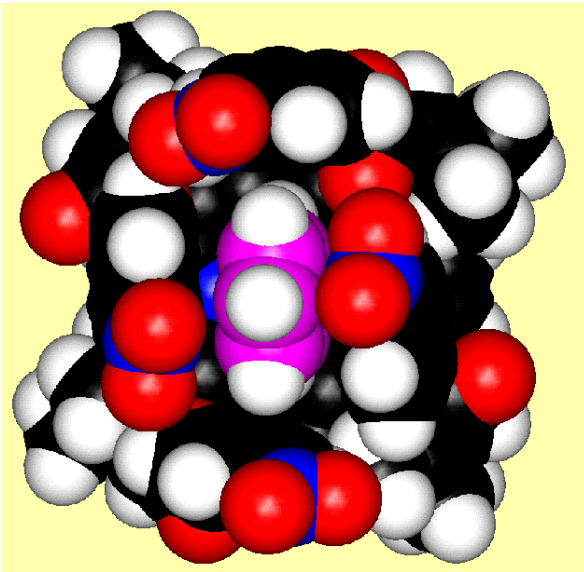


Figure 3 : Structure cristallographique de la forme fermée (vue de dessus). La pyridine (en violet) est enfermée entre les quatre cycles nitrophényles.

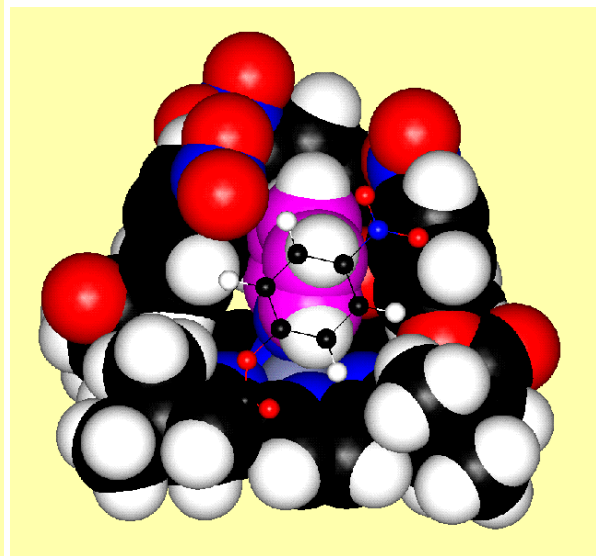


Figure 4 : Structure cristallographique de la forme fermée (vue de côté). La pyridine (en violet) est enfermée entre les quatre cycles nitrophényles. Le cycle phényle situé en avant est représenté en "boule-bâtons" pour permettre de voir la pyridine à l'intérieur de la "boîte".

Une image vient à l'esprit, celle de la dionée (*Dionaea muscipula*). En repliant les deux lobes ciliés de ses feuilles, cette plante insectivore emprisonne la mouche qui vient à les frôler. Notre "dionée moléculaire" évoque elle-même l'*adaptation induite* des systèmes enzyme-substrat. Selon cette théorie introduite par Daniel Koshland en 1958, la quasi-totalité des enzymes subiraient des changements de conformation induits par la fixation de leur substrat. La métamorphose de la porphyrine de zinc, déclenchée par la fixation de la pyridine, est un modèle simple de ce processus complexe, et peut nourrir la réflexion sur les mécanismes de la catalyse enzymatique.

Pour en savoir plus [FLYTRAP.PDF](#)

Contact: J.C. Marchon, M. Mazzanti, SCIB (04 76 88 45 97) [jcmarchon@cea.fr](mailto:jcmarchon@cea.fr)

---

**Département de recherche fondamentale  
sur la matière condensée**

mise à jour : 10/12/99  
© CEA 1997 - Tous droits réservés