

## **AVIS DE SOUTENANCE DE THÈSE**

**Madame Louise MITON** est autorisé(e) à présenter ses travaux en vue de l'obtention du diplôme national de DOCTORAT délivré par l'école CENTRALE de MARSEILLE

**Le vendredi 08 décembre 2023 à 14h00**

Lieu : Amphithéâtre INSPÉ, 52 Avenue Escadrille Normandie Niemen 13013 Marseille

Titre : **Interactions non usuelles en milieu confiné : synthèses de cages fonctionnalisées et applications**

École doctorale : ED 250 Ecole Doctorale Sciences Chimiques

Spécialité : Sciences Chimiques

### **Membres du Jury**

M. Julien LECLAIRE	ICBMS, Univ. Lyon1	Rapporteur
M. David CANEVET	Laboratoire MOLTECH-Anjou, Université d'Angers	Rapporteur
M. Guillaume VIVES	IPCM, Sorbonne Université	Examineur
Mme Véronique DUFAUD	Université de Lyon, CNRS, CPE	Examinatrice
M. Olivier SIRI	CNRS - Aix Marseille Université - CINAM	Examineur
M. Robert VINCENT	Laboratoire de Chimie Quantique, CNRS/Université de Strasbourg	Co-directeur de thèse
M. Yoann COTELLE	Aix-Marseille Université	Co-encadrant de thèse
M. Alexandre MARTINEZ	Centrale Méditerranée	Directeur de thèse

### **Résumé (FR)**

Les anions sont omniprésents dans notre environnement. Les chlorures sont présents en grande quantité dans les océans, le nitrate et le sulfate sont présents dans les pluies acides et les carbonates sont des constituants clés des matériaux biominéralisés. Les anions anthropiques : le pertechnétate, le phosphate et les nitrates provenant de l'agriculture constituent des risques de pollution majeurs. Les anions jouent aussi un rôle essentiel dans les processus biologiques, participant à la formation de complexe enzyme-substrat et aux interactions entre les protéines, l'ARN et l'ADN. En somme, la reconnaissance, le transport et la transformation des anions sont cruciaux dans de nombreuses opérations biochimiques et environnementales. L'importance de la reconnaissance

d'anions en biologie met en évidence la nécessité et le potentiel de la chimie des récepteurs d'anions synthétiques. Les travaux effectués au cours de cette thèse reposent sur la synthèse de nouveaux récepteurs hémicryptophanes hétéroditopiques, combinant l'unité cyclotrivéatrylène, riche en électrons à une unité benzénetriimide électrodéficente. L'objectif étant d'exploiter les interactions  $\pi$ -anioniques pour la reconnaissance de molécules anioniques ainsi que leur synergie avec les interactions  $\pi$ -cationiques dans le cas de la reconnaissance de molécules dichargées (paires d'ions, zwitterions) en milieu confiné. La présence d'interactions non covalentes entre la partie supérieure et inférieure d'un hémicryptophane a également mené à la conception d'un système commutable, en fonction du solvant, entre une forme usuelle et implorée du récepteur, accompagné d'une inversion de chiralité. La conception de Suit[3]ane, molécule mécaniquement entrelacée, a été initiée par l'emploi d'hémicryptophane C3 en tant que premier « costume » chiral et dissymétrique. Enfin, nous avons réalisé l'autoassemblage d'un cryptophane-s-tétrazine, la complexation d'ions au sein de sa cavité, leur relargage, ainsi que la post-fonctionnalisation de celui-ci par IEDDA.

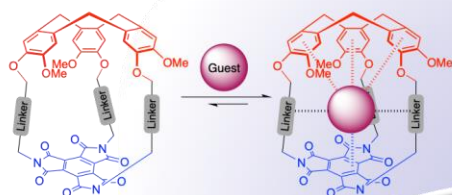
**Mots clés:** Chimie supramoléculaire, Commutateur moléculaire, Interactions non covalentes, Hémicryptophane, Cryptophane, Reconnaissance moléculaire

## Abstract (EN)

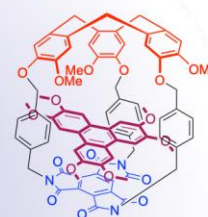
Anions are ubiquitous in our environment. Chloride are present in large quantities in the oceans, nitrate and sulfate are present in acid rain, and carbonates are key constituents of bio-mineralized materials. Anthropogenic anions: pertechnetate, phosphate and nitrates from agriculture are major pollution risks. Anions also play an essential role in biological processes, participating in the formation of enzyme-substrate complexes and in interactions between proteins, RNA and DNA. In short, anion recognition, transport and processing are crucial to many biochemical and environmental operations. The importance of anion recognition in biology highlights the necessity and potential of synthetic anion receptors. The work carried out in this thesis is based on the synthesis of new heteroditopic hemicryptophane receptors, combining the electron-rich cyclotrivéatrylene unit with an electrodefficient benzenetriimide unit. The aim is to exploit anion- $\pi$  interactions for the recognition of anionic molecules, and their synergy with  $\pi$ -cationic interactions for the recognition of di-charged molecules (ion pairs, zwitterions) in confined environments. The presence of non covalent interactions between the upper and lower part of a hemicryptophane also led to the design of a solvent dependent molecular switch between a usual and imploded form of the receptor, alongside chirality inversion. The design of Suit[3]ane, a mechanically interlocked molecule, was initiated by the use of C3 hemicryptophane as the first chiral and asymmetric "suit". Finally, we carried out the self-assembly of a cryptophane-s-tetrazine, the complexation of ions within its cavity, their release, as well as its post-functionalization by IEDDA.

**Keywords:** Supramolecular chemistry, Molecular switch, Non covalent interactions, Hemicryptophane, Cryptophane, Molecular recognition

I/ Reconnaissance moléculaire

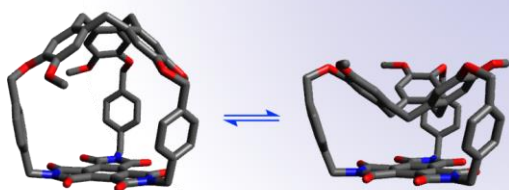


III/ Vers la synthèse de sui[3]tane



Interactions non  
usuelles en milieu  
confiné

II/ Commutation de chiralité



IV/ Cryptophane-  
Tétrazine

