

## **AVIS DE SOUTENANCE DE THÈSE**

**Madame Élise ANTONETTI** est autorisée à présenter ses travaux en vue de l'obtention du diplôme national de DOCTORAT délivré par l'école CENTRALE de MARSEILLE

**Le vendredi 6 décembre 2024 à 9h30**

Lieu : Salle Amphithéâtre INSPE, Campus Universitaire de Saint-Jérôme 52 Av. Escadrille Normandie  
Niemen 13013 Marseille

Titre : **Cages combinant des unités n-acides et n-basiques : étude computationnelle, synthèse et propriétés de reconnaissance**

Ecole doctorale : ED 250 - Sciences Chimiques

Spécialité : Sciences Chimiques

### **Composition du jury :**

|                       |                                  |                        |
|-----------------------|----------------------------------|------------------------|
| M. Alexandre MARTINEZ | Centrale Méditerranée            | Directeur de thèse     |
| M. Yoann COTELLE      | Aix-Marseille Université         | Co-encadrant de thèse  |
| Mme Paola NAVA        | Aix-Marseille Université         | Co-directrice de thèse |
| Mme Laurence FERAY    | Aix-Marseille Université         | Présidente             |
| Mme Stéphanie DUROT   | Université de Strasbourg         | Rapporteuse            |
| M. Simon PASCAL       | Nantes Université                | Rapporteur             |
| M. Christophe MORELL  | Université Claude Bernard Lyon 1 | Examineur              |
| M. Marc SALLÉ         | Université Angers                | Examineur              |

### **Résumé (FR)**

Les travaux de cette thèse se concentrent sur l'étude des interactions entre les anions et les surfaces n-acides, en combinant des approches computationnelles et expérimentales pour développer des récepteurs supramoléculaires. Une étude computationnelle a permis d'identifier les facteurs clés de ces interactions, notamment l'importance d'un moment quadrupolaire élevé et d'une grande polarisabilité, tout en soulignant également le rôle de la rigidité structurelle et des interactions répulsives locales. Différentes études ont montré l'intérêt de combiner plusieurs surfaces électro-déficientes pour renforcer les interactions avec les anions. Les CTV, cryptophanes et hémicryptophanes, avec leurs trois bras fonctionnalisables, sont alors apparus comme des plateformes idéales pour intégrer ces surfaces électro-déficientes. Deux CTV et deux cryptophanes avec des bras fonctionnalisés par des rylènes diimides (NDI et BDI) ont été synthétisés. Le CTV et le cryptophane NDI ont montré une affinité pour plusieurs anions et un transfert de charge avec le pyrène. Enfin, des outils computationnels ont été utilisés pour appuyer et prédire les résultats expérimentaux. Les calculs de spectres UV et ECD ont permis de déterminer des configurations absolues de cryptophanes et hémicryptophanes, offrant des perspectives pour des études plus poussées sur les récepteurs synthétisés dans cette thèse.

**Mots-clés :** Chimie supramoléculaire, Reconnaissance d'anions, Cryptophanes, Surfaces n-acides

## **Abstract (EN)**

This work focuses on the study of interactions between anions and  $\pi$ -acidic surfaces, combining computational and experimental approaches to develop supramolecular receptors. A computational study identified the key factors influencing these interactions and highlighted the importance of a high quadrupole moment and high polarizability, while also emphasizing the role of structural rigidity and local repulsive interactions. Multiple studies have shown that combining several electron deficient surfaces enhances the interactions with anions. As a result, CTVs, cryptophanes, and hemicryptophanes, with their three functionalizable arms, emerged as ideal platforms to include these electron deficient surfaces. Two CTVs and two cryptophanes with electron deficient rylene diimide arms (BDI and NDI) were synthesized. The NDI CTV and cryptophane demonstrated an affinity for anions and a charge transfer with pyrene. Finally, computational tools were employed to support and predict experimental results. UV and ECD spectra calculations allowed the determination of absolute configurations of cryptophanes and hemicryptophanes, paving the way for further studies on the receptors synthesized in this thesis.

**Keywords:** Supramolecular Chemistry, Anion Recognition, Cryptophanes,  $\pi$ -Acidic Surfaces