

AVIS DE SOUTENANCE DE THESE

Monsieur Donglin DIAO est autorisé à présenter ses travaux en vue de l'obtention du diplôme national de DOCTORAT délivré par l'école CENTRALE MARSEILLE

Le 7 novembre 2022, à 10H00

Lieu : Salle des thèses, Campus Scientifique de Saint Jérôme,
52 Av. Escadrille Normandie Niemen, 13013 Marseille

Titre : : **Complexes bioinspirés encagés au sein de ligand-cages hémicryptophanes pour l'activation d'O₂ et la fonctionnalisation C-H en milieux confinés**

École doctorale : **ED 250 Sciences Chimiques**

Spécialité : Sciences Chimiques

Rapporteurs

Monsieur Peter FALLLER, Professeur des universités, Univ. de Strasbourg, France.

Monsieur Benoit COLASSON, Professeur des universités, Univ. Paris Cité, France.

Membres du Jury

Monsieur Peter FALLLER, Professeur des universités, Univ. de Strasbourg, France.

Monsieur Benoit COLASSON, Professeur des universités, Univ. Paris Cité, France

Monsieur Nicolas LECONTE, Maître de conférences, Univ. Grenoble Alpes, France.

Monsieur Gyorgy SZALOKI, Chargé de recherche, Univ. Paul Sabatier, France.

Madame Olga IRANZO, Directeur de Recherche, CNRS, iSm2, Univ. de Aix-Marseille, France.

Monsieur Alexandre MARTINEZ, Professeur des universités, Ecole Centrale de Marseille, France.

Monsieur Cédric COLOMBAN, Chargé de Recherche, CNRS, iSm2, Univ. de Aix-Marseille, France.

Madame Jalila SIMAAN, Directeur de Recherche, CNRS, iSm2, Univ. de Aix-Marseille, France.

Résumé (FR)

L'objectif de ces travaux de thèse est le développement de nouveaux ligand-cages hémicryptophanes pour l'obtention de catalyseurs métalliques confinés. Ces catalyseurs seront utilisés pour l'activation bioinspirée d'O₂ et la fonctionnalisation C-H en milieu confiné. Le design des cages cibles vise à introduire des ligands bioinspirés pour la coordination de métaux biologiques (Cu, Fe, Zn). La structure hémicryptophane offre une cavité hydrophobe au voisinage du site actif métallique. Cette structure vise à stabiliser les espèces actives et obtenir des réactivités différentes de celles obtenues avec les modèles ouverts correspondants. Dans ce contexte, l'objectif principale de ce travail a été d'obtenir des complexes de cuivre confinés capable d'activer l'oxygène moléculaire pour accomplir des réactions difficiles de fonctionnalisation C-H.

La première partie de cette thèse consiste en étude bibliographique de (i) les précédentes applications des hémicryptophanes et (ii) les progrès récents sur les complexes bioinspirés encagés. Ensuite, nos complexes de cuivres à ligands tris(pyridyl)amine (TPA) ouverts et encagés, ont été étudiés pour l'activation d'O₂ et pour des réactions non-usuelle de fonctionalisation de liaisons C-H. Nous avons ensuite préparé et étudié une nouvelle cage TPA-hémicryptophane équipée d'une cavité donneuse de liaisons hydrogène C(triazole)-H. Cette cavité fonctionnalisée vise à reproduire les cavités des métalloprotéines. Enfin, des hémicryptophanes basés sur le ligand triazacyclononane (TACN), ont été préparé pour la première fois. L'objectif de ces nouveaux ligand-cages est de contribuer au développement de complexes bioinspirés à Cu et Fe pouvant, par exemple, activer O₂.

Mots clés :

Catalyse en milieu confiné, Complexes bioinspirés, Ligands encagés, Chimie supramoléculaire.

Abstract (EN)

This thesis aims at developing new hemicryptophane cage-ligands to obtain confined metal-based catalysts for bioinspired O₂ activation and C-H bond functionalization in confined space. The design of the targeted cages aims at introducing ligands inspired from metalloproteins active sites, for coordination of biorelevant metals (Cu, Fe, Zn). Importantly, the hemicryptophane structure provide a hydrophobic cavity around the active metal core. This structure aims at stabilizing highly reactive intermediates and reaching different reactivity compare to open model complexes, devoid of cavity. In this context, a major objective of this work was to reach Cu-based bioinspired catalysts able to activate molecular oxygen for challenging C-H bond functionalization.

The first part of the thesis consists in a comprehensive literature survey on (i) background of previous applications of hemicryptophane cages and (ii) recent advances in caged bioinspired complexes. The application of our open and caged Cu-complex, based on the tris(pyridyl)amine (TPA) ligand is next described. These catalysts have been used for O₂ activation and unusual intramolecular C-H bond functionalization. We then prepare and studied a new TPA-hemicryptophane cage equipped with a C(triazole)-H hydrogen bonding cavity. This functionalized cavity aims at reproducing the binding cavities found in metalloproteins. Finally, hemicryptophane cages based on the triazacyclononane (TACN) ligand have been prepared for the first time. The goal of these cage-ligands is to develop new bioinspired Cu and Fe complexes that could be, for instance, used as O₂ activating catalysts.

Keywords:

Bioinspired Confined Catalysis, Caged ligands, Supramolecular Chemistry, Bioinspired complexes.

