

## **AVIS DE SOUTENANCE DE THESE**

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

**Le 13 décembre 2022, à 14H00**

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

Titre : : **Synthèses et applications d'organocatalyseurs et de complexes métalliques confinés au sein d'hémicryptophane de symétrie C1**

École doctorale : **ED 250 SCIENCES CHIMIQUES**

Spécialité : **Sciences Chimiques**

### **Rapporteurs**

Monsieur Xavier BUGAUT, Professeur des universités, Université de Strasbourg, France.  
Monsieur Olivier DAVID, Maître de conférences, Université Versailles St-Quentin-en-Yvelines, France.

### **Membres du Jury**

Monsieur Xavier BUGAUT, Professeur des universités, Université de Strasbourg, France.  
Monsieur Olivier DAVID, Maître de conférences, Université Versailles St-Quentin-en-Yvelines, France.  
Madame Véronique DUFAUD, Directeur de recherche, Ecole Normale Supérieure de Lyon, France.  
Madame Laurence FERAY, Professeur des universités, Faculté des Sciences Aix-Marseille Université, France.  
Monsieur Alexandre MARTINEZ, Professeur des universités, Ecole Centrale de Marseille, France.  
Monsieur Didier NUEL, Maître de conférences, Ecole Centrale de Marseille, France.  
Monsieur Bastien Chatelet, Maître de conférences, Ecole Centrale de Marseille, France.

### **Résumé (FR)**

Dans une première partie, les travaux de cette thèse portent sur la synthèse des cryptophanes et leurs applications potentielles. Ces composés constitués de deux unités cyclotryveratrilène (CTV), peuvent adopter une configuration *anti* ou *syn* présentant des propriétés de reconnaissances différentes. Dans un premier temps, nous avons démontré que l'utilisation de l'hexafluoroisopropanol (HFIP) comme co-solvant lors de la seconde réaction de

fermeture de cycle affecte de manière significative la régiosélectivité, facilitant l'accès au *syn*-cryptophane. Dans un second temps, une autre voie de synthèse a été testée en couplant deux CTV possédant des groupements allyle par la fermeture de cycle avec la métathèse. Enfin, l'affinité de ces cryptophanes pour le xénon a été déterminée et les meilleures constantes d'association ont été associées au cryptophane A ( $K_a = 3900 \text{ M}^{-1}$  à 278 K ( $\text{CDCl}_3$ )) et cryptophane (1,1,1) ( $K_a = 10\,000 \text{ M}^{-1}$  à 293 K ( $\text{CDCl}_3$ )). Une application possible est la création d'un matériau avec deux types de silice mésoporeuse (MCM-41, SBA-15) pour retenir le gaz xénon pendant l'anesthésie et pouvoir le réutiliser, dans ce manuscrit, quelques résultats relatifs à l'encapsulation du radon sont présentés.

La deuxième partie s'intéresse à la synthèse et à l'application d'hémicryptophanes énantiopurs de symétrie  $C_1$ . Briser la symétrie de ces composés pourrait modifier les propriétés de reconnaissance ou améliorer leurs potentiels en catalyse asymétrique. Une méthode pour changer la position du groupe O-Me et O-alkyle de l'unité CTV pour obtenir un composé de symétrie  $C_1$  (régioisomère). Grâce à cette modification, l'hémicryptophane obtient une disposition spatiale spécifique (fenêtres de tailles différentes) donnant des accès différents à l'intérieur de la cage ce qui pourrait conduire à de résultats intéressants en catalyse énantiosélective et en reconnaissance.

**Mots clés :** Chimie supramoléculaire – Catalyse à l'or – Reconnaissance moléculaire – Désymétrisation – Hémicryptophane-  $C_1$  – Cryptophane

## Abstract (EN)

In the first part, the work of this thesis focuses on the synthesis of cryptophanes and their potential application. These compounds are made of two cyclotrimeratrylene (CTV) units. Cryptophanes cages can adopt either an *anti* or *syn* configuration that present different recognition properties. First, we demonstrated that the use of hexafluoroisopropanol (HFIP) as a co-solvent during the second ring closure reaction significantly affects the regioselectivity, providing an easier access to the *syn* cryptophane. Secondly, another synthetic route was tested by coupling two CTV with allyl groups using ring closing metathesis. Finally, the affinity of these cryptophanes for xenon was determined and the best association constants were associated to cryptophane A ( $K_a = 3\,900 \text{ M}^{-1}$  at 278 K ( $\text{CDCl}_3$ )) and 1 1 1 ( $K_a = 10\,000 \text{ M}^{-1}$  at 293 K ( $\text{CDCl}_3$ )). A possible application is the creation of a material with two types of mesoporous silica (MCM-41, SBA-15) to retain xenon gas during anesthesia and to be able to reuse it, some results related to radon are presented.

The second part deals with the synthesis and applications of enantiopure hemicryptophanes with  $C_1$  symmetry. Breaking the symmetry of these compounds could

modify the recognition properties or improve their potential in asymmetric catalysis. One method is to switch the position of the O-Me and O-alkyl group of the CTV unit to obtain a  $C_1$ -symmetry compound (regioisomer). Thanks to this modification, the hemicyptophane gets a specific spatial arrangement (windows of different sizes) giving different access to the interior of the cage which can lead to interesting enantioselective results in catalysis and in recognition.

**Keywords:** Supramolecular chemistry - Gold catalysis - Molecular Recognition - Desymmetrization - Hemicyptophane-  $C_1$  - Cryptophane

