

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE BOURGOGNE EUROPE

École doctorale Carnot – Pasteur (n° 553)

Doctorat de Chimie

Par

DIVOUX Gaëlle

**Préparation de nouveaux ligands, précurseurs de matériaux poreux,
pour la détection de biomarqueurs**

Thèse soutenue à DIJON, le 27 novembre 2026

Composition du Jury :

DUROT Stéphanie	Maître de Conférences - HDR Université de Strasbourg	Rapporteuse
CANARD Gabriel	Professeur des Universités Université Aix-Marseille	Rapporteur
BREGIER Frédérique	Maître de Conférences Université de Limoges	Examinatrice
DEVILLERS Charles	Professeur des Universités Université Bourgogne Europe	Examineur
DESBOIS Nicolas	Professeur des Universités Université Bourgogne Europe	Directeur de thèse
GROS Claude	Professeur des Universités Université Bourgogne Europe	Co-directeur de thèse
ANDRE Laurie	Chargé de recherches CNRS Université Bourgogne Europe	Membre invité
BLONDEAU-PATISSIER Virginie	Maître de Conférences - HDR Université Marie & Louis Pasteur	Membre invité

Titre : Préparation de nouveaux ligands, précurseurs de matériaux poreux, pour la détection de biomarqueurs

Mots clés : corroles, porphyrines, dipyrroles, ammoniac, matériaux poreux

Résumé : L'objectif principal de ces travaux de thèse porte sur le développement de nouveaux ligands, ainsi que de nouveaux matériaux poreux pour la détection d'ammoniac dans le souffle, un biomarqueur de l'Insuffisance Rénale Chronique (IRC).

Ainsi, nous avons développé différents ligands, appartenant à la famille des porphyrines, corroles ou encore dipyrroles, tous métallés au cobalt et sensibles à NH_3 .

Deux porphyrines halogénées (Cl et F) tétraacides ont été synthétisées en suivant la synthèse de Lindsey. La coordination de l'ammoniac sur la TCPP-F de cobalt a pu être démontrée *via* différentes techniques de caractérisations (masse, RMN, structure cristallographique). Des matériaux poreux, analogues au PCN-222, les **PCN-222-F₈(Zn)** et **PCN-222-F₈(Co)** ont été synthétisés et caractérisés par DRX, BET et microscopie.

La seconde partie de ce travail concerne le greffage de corroles et dipyrroles au sein d'une structure poreuse. Ainsi des corroles fonctionnalisés par une fonction acide phosphonique ont été greffés au sein du PCN-222. Les nouveaux matériaux (**CoCorr19@PCN-222** et **CoCorr20@PCN-222**) se sont avérés sensibles au CO (dont le mode d'interaction avec le centre métallique peut être rapproché de celui attendu pour NH_3). En effet, des résultats préliminaires montrent un phénomène de chimisorption, signe d'une coordination de CO sur les corroles de cobalt. Enfin, une dipyrrole acide monocarboxylique de cobalt a pu être synthétisée et la coordination de l'ammoniac sur le centre métallique a été caractérisée par l'obtention d'une structure RX. Ce ligand s'est également avéré adapté pour un greffage dans les pores du PCN-222 conduisant à l'obtention d'un nouveau matériau (**DP30@PCN-222**), caractérisé par DRX et BET.

Title : Preparation of New Ligands as Precursors to Porous Materials for Biomarkers Detection

Keywords : corroles, porphyrins, dipyrroles, ammoniac, porous materials

Abstract : The main objective of this PhD work was the development of new ligands and porous materials for the detection of ammonia in exhaled breath, a biomarker of chronic kidney disease (CKD). To this end, various ligands belonging to the porphyrin, corrole, and dipyrrole families were developed and metallated with cobalt, a metal center particularly suitable for NH_3 detection. Two halogenated (Cl and F) tetra(carboxylic acid) porphyrins were synthesized following the Lindsey synthetic route. The coordination of ammonia to the cobalt complex of TPP-F was demonstrated using several characterization techniques, including mass spectrometry, NMR spectroscopy, and single-crystal X-ray diffraction. Porous materials analogous to PCN-222, namely **PCN-222-F₈(Zn)** and **PCN-222-F₈(Co)**, were subsequently synthesized and characterized by powder X-ray diffraction (PXRD), nitrogen sorption/BET analysis, and microscopy.

The second part of this work focused on the incorporation of corroles and dipyrroles into porous frameworks. Corroles functionalized with a phosphonic acid group were thus grafted within PCN-222. The resulting materials, **CoCorr19@PCN-222** and **CoCorr20@PCN-222**, were found to be sensitive to CO (a gas that should behave like NH_3). Preliminary results revealed a chemisorption process, consistent with the coordination of CO to the cobalt center of the corrole. Finally, a cobalt dipyrrole bearing a single carboxylic acid group was synthesized, and the coordination of ammonia to the metal center was characterized by single-crystal X-ray diffraction. This ligand also proved suitable for grafting within the pores of PCN-222, leading to a new material, **DP30@PCN-222**, which was characterized by PXRD and nitrogen sorption/BET analysis.