



Université Claude Bernard



# DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **24 septembre 2019**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **LECOURT Constance**

Titre de la thèse : « *Chimie de coordination du manganèse(II) avec des radicaux nitronyl nitroxyde et des macrocycles thiacalix[4]arène: tautomérisme de valence et luminescence* ».



## Résumé

La chimie de coordination du manganèse(II) est une chimie riche et variée. Dans le cadre du travail de thèse, nous nous sommes tout particulièrement intéressés à sa complexation à partir de radicaux nitronyl nitroxyde et de macrocycles thiacalix[4]arène. La synthèse de complexes Mn(II)-radicaux nitronyl nitroxyde s'inscrit initialement dans la recherche d'aimants à base moléculaire selon l'approche métal-radical. En se basant sur cette stratégie de synthèse, il a été découvert au laboratoire que des composés lamellaires de polymères de coordination 2D Mn(II)-nitronyl nitroxyde séparés par des couches d'anions, montraient une transition de tautomérisme de valence thermo-induite. Cette propriété est dépendante de l'état solide et de l'arrangement structural des feuillets. D'autre part, il a aussi été mis en évidence que l'ion Mn(II) pouvait présenter des propriétés de luminescence lorsqu'il se coordine au macrocycle thiacalix[4]arène. Cette propriété de l'ion est dû à sa forte synergie avec le ligand. Les caractéristiques des complexes issues de la chimie de coordination de l'ion Mn(II) avec les radicaux nitronyl nitroxyde et les macrocycles thiacalix[4]arène sont peu courantes pour la nature de ces complexes. Dans ces travaux de thèse, nous nous sommes consacrés à la compréhension des relations entre les structures cristallines des composés et leurs propriétés issues de stimulus externes. Pour cela, nous avons étudié l'influence des modifications structurales de l'environnement de l'ion dans les complexes, qui ont portées sur le changement des contre-ions ou par la fonctionnalisation des ligands. La première partie du travail porte sur la synthèse de séries de composés lamellaires Mn(II)-radicaux nitronyl nitroxyde à partir de différents anions et ligands substitués. Ces modifications ont eu un impact sur la transition de tautomérisme de valence qui est discuté dans ce manuscrit. L'autre partie des travaux porte sur la synthèse organique d'un ligand thiacalix[4]arène fonctionnalisé par des groupements alcynes dans le but d'étendre la conjugaison  $\pi$ -du ligand. La synthèse multi-étape et les complexes obtenus sont présentés et discutés dans le manuscrit.

La synthèse et la caractérisation des complexes d'ions Mn(II) à base de radicaux nitronyl nitroxyde et de macrocycles thiacalix[4]arène a permis de rationaliser les effets de l'environnement de l'ion sur ses propriétés. De plus, la structure lamellaire des polymères cationiques Mn(II)-nitronyl nitroxyde laisse envisager l'intercalation des complexes anioniques Mn(II)-thiacalix[4]arène pour la synthèse de composés multifonctionnels.