



DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : 21 février 2017

Nom de famille et prénom de l'auteur : Niall O'TOOLE

Titre de la thèse : Synthèses et caractérisations de complexes luminescents préparés à partir du macrocycle thiacalix[4]arène et l'ion Mn^{2+} .



RESUME DE LA THESE

La thèse est une étude des propriétés photophysiques et photochimiques de systèmes contenant la molécule sulfonylcalix[4]arène, membre de la famille des thiacalixarènes. Une série d'études dans notre laboratoire a révélé qu'un complexe agrégat tétranucléaire de manganèse(II) avec le ligand *para-tert*-butylsulfonylcalix[4]arène (thiaSO₂) montrait une forte émission rouge sous l'action de lumière bleue. Cette découverte surprenante est la base de cette étude doctorale.

Le premier chapitre est une revue de la littérature concernant les thiacalixarènes et leurs complexes métalliques. La synthèse et les modifications de ces molécules seront décrites, ainsi que leurs propriétés fondamentales.

La deuxième partie se concentre sur les propriétés de luminescence. Afin de proposer une explication mécanistique, la réponse de l'émission provenant du complexe (K)[Mn₄(thiaSO₂)₂F] (**2**) a été étudiée sous des conditions variables de pression, température, pression d'O₂ ... L'hypothèse que ces systèmes sont capables de produire l'oxygène singulet sera faite.

Le troisième chapitre concerne les photoréactions de systèmes en solution des complexes de manganèse(II). La photo-oxydation des ions Mn²⁺ en Mn³⁺ a été étudiée et les divers facteurs contribuant à ce processus seront discutés. Le rôle important de l'oxygène et sa transformation en espèces réactives, l'effet du solvant et du pH du milieu de réaction, et l'importance des matériaux de départ, sont confirmés ; nous proposons un mécanisme réactionnel basé sur ces données et la photoréactivité du composé organique calculée par une méthode théorique.

La dernière partie montrera la préparation et la caractérisation d'espèces hybrides organique-inorganique par l'insertion d'agrégats [Mn₄(thiaSO₂)₂F]⁻ dans des matériaux LDH (« Hydroxyde Double Lamellaires »). Ces hybrides sont réalisés par des méthodes de chimie douce. Les études préliminaires sur la structure, la luminescence, et la photoréactivité des produits ont été faites. Finalement, un essai a été fait afin de tester la capacité des matériaux hybrides à agir comme photocatalyseur pour l'oxydation de molécules simples.