

AVIS DE SOUTENANCE DE THÈSE

DOCTORAT (Arrêté du 26 août 2022 modifiant l'arrêté du 25 mai 2016)

Madame Jennifer BOU ZEID

candidate au diplôme de Doctorat de l'Université d'Angers, est autorisée à soutenir publiquement sa thèse

le 18/12/2024 à 09h00

Faculté des Sciences

AMPHI L003

2, boulevard Lavoisier

49045 ANGERS Cedex 01

sur le sujet suivant :

Supramolecular transformations of self-assembled cages controlled by redox stimulation

Directeur de thèse : **Monsieur Sébastien GOEB**

Composition du jury :

Madame Gema DE LA TORRE, Professeur Université autonome de Madrid, Espagne, Examinatrice

Monsieur Sébastien GOEB, Directeur de Recherche CNRS Université d'Angers, Directeur de thèse

Monsieur Alexandre MARTINEZ, Professeur des Universités Ecole centrale Méditerranée, Marseille, Examineur

Madame Emilie MOULIN, Directrice de Recherche CNRS Université de Strasbourg, Rapportrice

Monsieur Marc SALLÉ, Professeur des Universités Université d'Angers, Co-directeur de thèse

Monsieur Yann TROLEZ, Maître de Conférences HDR Ecole Normale Supérieure de Chimie de Rennes, Rapporteur

Résumé de la thèse

Ce travail porte sur la synthèse et la caractérisation de nouvelles structures discrètes redox-actives obtenues par auto-assemblage dirigé par coordination. Ces structures intègrent l'unité tétrathiafulvalène π -étendue (exTTF), une unité possédant des propriétés géométriques et électroniques singulières (notamment une oxydation à faible potentiel accompagnée d'un changement conformationnel important). Plusieurs ligands incorporant cette unité ont été synthétisés et utilisés dans des processus d'auto-assemblage avec des complexes métalliques de différentes géométries. Le fil conducteur de cette thèse repose sur l'exploration des propriétés uniques de l'exTTF, afin de 1) déclencher des transformations supramoléculaires et 2) moduler la capacité de complexation des assemblages résultants. En particulier, un ligand tétratopique basé sur l'exTTF a été combiné avec des complexes de ruthénium, conduisant à la formation d'un assemblage M4L2 qui subit un changement structural unique et réversible sous stimulation redox. Des ligands ditopiques à base d'exTTF ont également été conçus. L'un d'eux s'auto-assemble avec des complexes de Pd(II), formant une cage homoleptique M2L4 originale. Cet assemblage montre une remarquable capacité à complexer des substrats dinitriles dans sa cavité, avec une excellente sélectivité de taille. La forme oxydée (Lox) de ce même ligand conduit également à un assemblage homoleptique M2Lox2 ainsi qu'à un assemblage hétéroleptique M2Lox2L' (L' étant un ligand complémentaire). De manière remarquable, ces deux structures subissent une conversion inverse vers l'espèce homoleptique M2L4 lors de la réduction. Enfin, l'auto-assemblage d'un ligand bis-fonctionnalisé à base exTTF avec un complexe de Fe(II) donne lieu à un hélicate redox-actif originale