

## Soutenance de thèse

Institut de Chimie Séparative de Marcoule / CEA Marcoule  
(UMR 5257, CEA, CNRS, Université Montpellier, ENSCM)

**KÉVIN RUFFRAY**

soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés

### **Synthèse et étude physico-chimique de systèmes d-f hétérométalliques moléculaires et auto-assemblés**

Soutenance prévue le **jeudi 10 décembre 2015 à 10h00**

dans l'Auditorium du Visiatome

Les interactions qu'un métal f entretient avec son environnement sont étudiées dans de nombreux domaines (industrie nucléaire, électronique, ...). Pourtant, ces phénomènes sont souvent mal compris d'un point de vue fondamental. Les interactions qui peuvent s'établir entre métaux d et métaux f ont déjà été en partie étudiées, principalement dans le domaine du magnétisme. Les phénomènes de transfert de charge ont cependant été beaucoup moins analysés, malgré une importance croissante dans de nombreux systèmes. Cette étude se propose de développer des systèmes moléculaires permettant d'étudier un certain nombre de propriétés physico-chimiques de systèmes d-4f et d-5f, ainsi que leur transposabilité vers des systèmes polymères de coordination présentant des nœuds métalliques mixtes d et f. Sur les systèmes moléculaires, les études se sont centrées sur le transfert de charge photo-induit d'un métal d vers un métal f et sur leurs propriétés électrochimiques. Pour cela il a été nécessaire de développer plusieurs systèmes de référence moléculaires à base de Ru permettant l'addition d'un métal 4f ou 5f. Les systèmes moléculaires, Ru et mixte Ru-élément f, ont été caractérisés. Des études photo-physiques et électrochimiques comparatives, expérimentales et théoriques (DFT et TD-DFT), entre les systèmes Ru simples, Ru-4f et Ru-5f, ont été menées. Les systèmes de type polymère de coordination ont été abordés afin d'étendre l'étude comparative des systèmes mixtes d-f à des composés 3D. À cette fin, la synthèse de systèmes constitués d'un métal d, d'un élément 4f et d'un ligand ditopique (2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone, DHBQ) a été étudiée, l'objectif étant d'intégrer de façon contrôlée un métal d au sein d'une structure polymère 4f-DHBQ déjà bien connue. Ces études ont montré que l'introduction d'un métal d dans ce type de polymère de coordination n'est pas possible dans les conditions d'études pour des raisons cinétiques. Cependant, pour ces mêmes raisons cinétiques, la présence du métal d lors de la synthèse influe de façon notable sur la morphologie des composés 4f-DHBQ ouvrant d'autres perspectives à ces systèmes 4f. Ainsi il est possible de les utiliser comme précurseurs de matériaux durs (oxydes, carbures) dont les aspects structuraux et microstructuraux sont contrôlé *via* les propriétés structurales et morphologiques du polymère de coordination.

Mots clés : métaux de transition ; lanthanides ; actinides naturels ; chimie de coordination ; réactivité.

