

DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **25 septembre 2024**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Madame GRENDA Sabrina**

Titre de la thèse : « *Borazine à couche ouverte : synthèse et relations magnéto-structurale* »

Résumé



La conception, la synthèse et la caractérisation de molécules à couches ouvertes sont des sujets de recherche très actifs liés à leurs applications potentielles dans les domaines des aimants à base moléculaire et de la spintronique. Dans ce travail de thèse, nous avons synthétisé et caractérisé le premier exemple de borazine à couche ouverte que nous avons obtenu après fonctionnalisation par trois radicaux libres nitroxyde: la *N,N',N''*-tris(4-Bromophenyl)-*B,B',B''*-tris((2,6-diméthyl-4-(*N*-tert-butyl-*N*-oxyamino)phenyl)borazine.

La borazine ($B_3N_3H_6$) est un composé hétérocyclique constitué d'une alternance d'atomes de bore et d'azote qui est connue comme le "benzène inorganique". Cependant, malgré des similitudes avec le benzène, du fait que les liaisons C=C et B=N soient isostructurales et isoélectroniques, le noyau borazine a des propriétés électroniques très différentes dues aux différences significatives d'électronégativité entre les atomes de bore et d'azote. Sur ce constat, notre travail de thèse a eu pour objectif d'étudier le couplage des radicaux nitroxyde via le noyau borazine et de le comparer à celui d'autres systèmes π -conjugués.

Dans ce manuscrit, nous décrivons en détails les différentes stratégies de synthèse que nous avons suivies et qui nous ont permis d'obtenir cette première borazine à couche ouverte d'une grande stabilité et pu être isolé à l'état solide. Nous avons mis en évidence différentes phases cristallines dont nous avons déterminé les structures par diffraction des rayons X sur monocristal et étudié leurs propriétés magnétiques par magnétométrie et spectroscopie RPE en solution. Nous avons complété ce travail par des études de la cartographie des densités de charges et de spin par diffraction des rayons X haute résolution et diffraction de neutrons polarisés afin de comprendre comment les électrons non appariés sont délocalisés sous l'effet du cœur borazine.

L'ensemble de ces études permet de rationaliser les relations entre la structure, les propriétés magnétiques et les interactions d'échanges mettant en jeu pour la première fois le noyau borazine.

Mots-Clés : Borazine, BN, radicaux nitroxyde, structure cristalline, magnétisme moléculaire, polymorphisme, Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique, RPE