



**OFFRE DE THÈSE EN CHIMIE ORGANIQUE ET ORGANOMETALLIQUE :**

**Matériaux moléculaires luminescents à base de complexes organométalliques hétérocycliques azotés**

**Financement :** Public, contrat doctoral (Cofinancement ARED + LTC)

**Lieu de travail :** Université de Rennes 1, site : IUT de Lannion (22) - France

**Spécialité :** Chimie

**Date Limite de candidature :** 24 mai 2019

**Mots clés associés :** Chimie organique, Chimie organométallique, hétérocycles, synthèse, caractérisation, propriétés optiques.

Le projet de thèse sera réalisé au sein du groupe lannionnais « **Organométalliques hétérocycliques** », membre de l'équipe Organométalliques, Matériaux et Catalyse (OMC) de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes – UMR CNRS 6226. Nos thématiques de travail portent sur deux axes principaux : l'un est orienté vers l'élaboration de molécules organométalliques ou organiques dotées de propriétés optiques (optique non linéaire, luminescence...); le second concerne le développement de colorants organiques et organométalliques pour des applications photovoltaïques.

Notre groupe de recherche est constitué de 5 enseignants-chercheurs dont 4 maîtres de conférences et 1 professeur d'universités. Le laboratoire accueille chaque année de nombreux stagiaires en licence, en master et des doctorants étrangers.

Le laboratoire développe et étudie les propriétés physico-chimiques de diverses séries de systèmes  $\pi$ -conjugués étendus de type push-pull à base d'hétérocycles notamment azotés présentant un transfert de charge intramoléculaire [1]. Ces études ont permis d'établir des relations structures-propriétés et de montrer que ces hétérocycles sont d'excellentes briques élémentaires pour l'ingénierie moléculaire de systèmes  $\pi$ -conjugués organiques et organométalliques [2].

**Description du sujet de thèse**

La réalité du progrès technologique veut qu'au XXI<sup>e</sup> siècle les innovations soient efficaces énergétiquement, non toxiques et durables. Dans le domaine des sources d'éclairages et de lumières colorées, de grandes améliorations sont apparues au cours des dernières décennies. La technologie des diodes électroluminescentes organiques (OLED) permet de produire de la lumière blanche à partir de composés organiques et organométalliques ainsi que des polymères et suscite un grand engouement. La filière OLED est donc depuis quelques années fortement industrialisée depuis leur utilisation dans les smartphones et les écrans plats. Les OLED sont considérées comme plus polyvalentes que les LED inorganiques conventionnelles en raison de leur nature flexible, des faibles coûts et d'une technologie économe en énergie [3].

Les composés éthyliques porteurs d'espaceurs conjugués associés à des métaux de transition ont obtenu une bonne réputation en tant qu'émetteur et dopant à haute luminosité et à électroluminescence efficace. La plupart des OLED présentant une haute efficacité sont basées sur des complexes de métaux de transition constitués à la fois d'un ligand cyclométallé tridenté et d'un lien éthylique [4].

Dans ce contexte, nous envisageons de synthétiser une nouvelle série de complexes d'acétylure de platine (II) et d'or (III) incorporant un noyau pyrimidine au sein du ligand cyclométallé. Ces complexes visés auront de nombreuses positions de substitution modulables afin d'obtenir des propriétés de fluorescence et de phosphorescence optimales dans le cadre d'une application OLED.

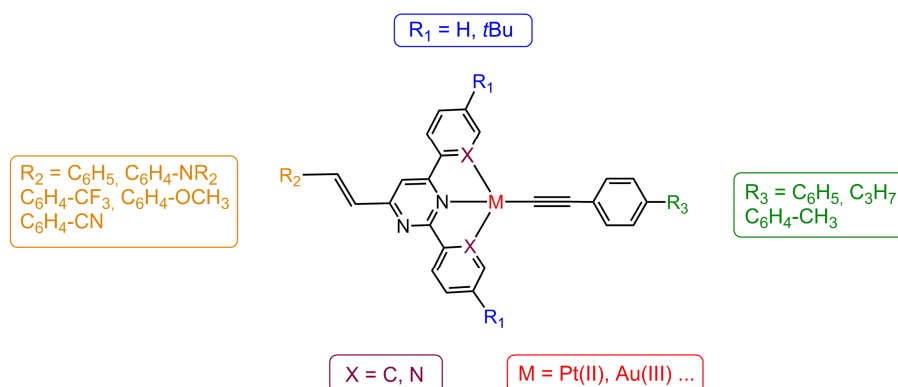


Figure : Structure des molécules visées

Le travail de thèse comprendra deux volets importants :

- 1) **Synthèse** : une partie organique concernera la préparation des ligands (chimie hétérocyclique, couplage croisé...) et une partie organométallique visera à réaliser la synthèse des complexes métalliques.
- 2) **Caractérisation** : Les méthodes de caractérisation classiques (RMN, IR, Spectrométrie de Masse...) seront utilisées. Les propriétés optiques des composés synthétisés seront également étudiées par spectrométrie d'absorption (UV-visible) et d'émission (fluorescence). Les propriétés électroniques seront déterminées par voltampérométrie cyclique.

Ce travail s'appuie sur le savoir-faire internationalement reconnu de l'équipe Organométalliques, Matériaux et Catalyse (OMC) de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes – UMR CNRS 6226. Nous avons également développé des collaborations fortes avec des équipes de chimistes théoriciens et des équipes de physico-chimistes en France et à l'étranger.

### Profil des candidats :

Nous recherchons une personne candidate titulaire d'un master en chimie. Cette personne devra avoir des compétences solides en chimie organique et/ou en chimie organométallique. Elle connaîtra les techniques classiques de purification et d'analyses structurales. Elle devra être curieuse, ouverte et capable d'apprendre de nouvelles méthodes de synthèse et des techniques de caractérisation. Des qualités relationnelles et de communication (écrite et orale) sont jugées essentielles. Une bonne maîtrise de l'anglais est souhaitée.

## Directeurs et coencadrant de la thèse :

Pr. Françoise le Guen, Dr. Sylvain Achelle, Dr. Sébastien Gauthier

Les candidatures (CV + 1 lettre de recommandation) sont à envoyer à l'adresse suivante :  
sebastien.gauthier@univ-rennes1.fr et francoise.le-guen@univ-rennes1.fr

## Références :

[1] a) S. Achelle, A. Barsella, C. Baudequin, B. Caro, F. Robin-le Guen, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 4087. b) S. Achelle, J. Rodriguez-Lopez, C. Katan, F. Robin-le Guen, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 26986. c) M. Klikar, P. Le Poul, Pascal, A. Ruzicka, O. Pytela, A. Barsella, K. Dorkenoo, F. Robin-le Guen, P. Bures, S. Achelle, *Journal of Organic Chemistry* **2017**, *82*, 9435. d) M. Fecková, P. le Poul, F. Robin-le Guen, T. Roisnel, O. Pytela, M. Klikar, F. Bureš, S. Achelle, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 11712.

[2] a) S. Gauthier, B. Caro, F. Robin-le Guen, N. Bhuvanesh, J. A. Gladysz, L. Wojcik, N. le Poul, A. Planchat, Y. Pellegrin, E. Blart, D. Jacquemin, F. Odobel, *Dalton Trans* **2014**, *43*, 11233. b) R. J. Durand, S. Gauthier, S. Achelle, S. Kahlal, J.-Y. Saillard, A. Barsella, L. Wojcik, N. Le Poul, F. Robin-Le Guen, *Dalton Trans.*, **2017**, *46*, 3059. c) R. J. Durand, S. Gauthier, S. Achelle, T. Groizard, S. Kahlal, J.-Y. Saillard, A. Barsella, N. Le Poul, F. Robin-Le Guen, *Dalton Trans* **2018**, *47*, 3965. d) S. Gauthier, A. Porter, S. Achelle, T. Roisnel, V. Dorcet, A. Barsella, N. Le Poul, P. Guevara Level, D. Jacquemin, F. Robin-Le Guen, *Organometallics* **2018**, *37*, 2232.

[3] a) W.-Y. J. Wong, *Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2644. b) E. S. H. Lam, D. P. K. Tsang, W. H. Lam, A. Y. Y. Tam, M. Y. Chan, W. T. Yam, V. W. W. Wong, *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 6385.

[4] a) M. Bachmann, D. Suter, O. Blacque, K. Venkatesan, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 4733. b) M. C. Tang, A. K. Chan, M. Y. V. W. ChanYam, *Top Curr. Chem.* **2016**, *374*, 46. c) M. C. Tang, D. P. Tsang, M. M. Chan, K. M. Wong, V. W. Yam, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 446. d) V. K. Au, K. M. Wong, D. P. Tsang, M. Y. Chan, N. Zhu, V. W. Yam, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14273.