

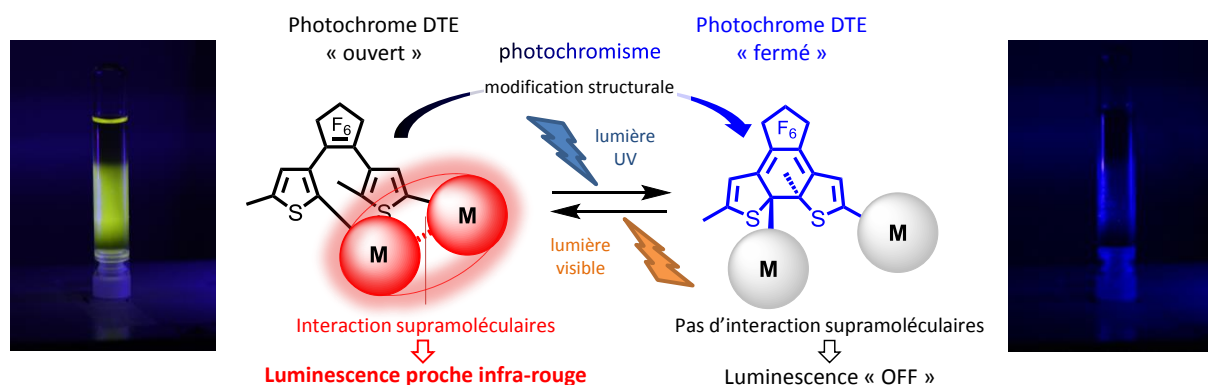
Offre de thèse

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE MOLECULES PHOTO-ACTIONNABLES POUR LE CONTROLE OPTIQUE D'INTERACTIONS SUPRAMOLECULAIRES

Chimie / Matériaux moléculaires
A l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes

Mots clés – Photochromisme, luminescence, synthèse organique et organométallique, interactions supramoléculaires.

Contexte – Les systèmes moléculaires luminescents constituent un domaine de recherche particulièrement actif car ils offrent de nombreuses applications dans divers domaines aussi variés que la biologie (bio-imagerie), les dispositifs optoélectroniques (stockage de données à l'échelle moléculaire) ou encore les dispositifs électroluminescents présents dans notre quotidien (OLED, LEEC...). Dans tous ces domaines, la propriété de luminescence est utilisée comme signal de lecture pour des raisons de sensibilité et de résolution. Plus particulièrement, l'emploi de luminescence à basse énergie (proche infra-rouge PIR) et de longue durée de vie (de l'ordre de la microseconde) fait l'objet d'un enjeu tout particulier car elle réduit considérablement le photo-blanchiment et permet de s'affranchir du phénomène d'auto-fluorescence inhérent aux milieux biologiques.¹ Dans ce contexte hautement concurrentiel, nous comptons apporter une dimension supplémentaire par le contrôle de la propriété de luminescence PIR par un stimulus externe, ce qui ouvrirait la voie à des systèmes multifonctionnels particulièrement prometteurs. Bien que de nombreux défis demeurent, c'est un domaine de recherche dans lequel nous sommes particulièrement bien positionnés de par la maîtrise des propriétés optiques de complexes organométalliques photochromiques à base de platine.²



Projet – Les systèmes qui seront développés au cours de cette thèse répondront au défi que représente le contrôle de la luminescence à basse énergie. Avec ces propriétés pour objectif, le (la) doctorant(e) abordera la conception, la synthèse et l'étude de nouvelles architectures organométalliques émissives où la lumière sera employée comme stimulus externe pour le pilotage de ces nouveaux objets moléculaires (pilotage tout-optique). Le design de nouveaux chromophores à plateforme diaryléthène (DTE) fera intervenir une stratégie de synthèse mêlant des savoir-faire issus de la chimie organique et organométallique par la mise en jeu notamment de couplages croisés

métallo-catalysés (Sonogashira, Stille, Suzuki-Miyaura...) et de cyclométallation. L'ensemble des synthèses sera réalisé sous atmosphère inerte d'argon par l'utilisation des techniques de Schlenk, de rampe à vide et de boîte à gants, ainsi que leur caractérisation structurale et photophysique. La propriété de photochromisme (*i.e.*, la photo-isomérisation entre une forme non-conjuguée dite « ouverte » et une forme conjuguée dite « fermée ») permettra de piloter une modification structurale de l'édifice moléculaire autorisant, ou non, la formation d'interactions supramoléculaires entre les chromophores distants. La luminescence de ces systèmes proviendra des interactions intramoléculaires entre les chromophores engendrant de la luminescence proche infra-rouge, entièrement pilotée par le photochromisme, à l'échelle moléculaire. Les systèmes cibles présenteront également une chiralité axiale ouvrant la voie à de la luminescence circulairement polarisée (CPL).

Les nouveaux composés seront complètement caractérisés à l'aide des techniques de spectroscopie RMN multi-noyaux (^1H , ^{13}C , ^{19}F ,...), de masse haute résolution (HRMS), d'analyse élémentaire (EA), d'électrochimie et de diffraction des rayons X. Les propriétés optiques des nouveaux composés seront mesurées par spectroscopie d'absorption UV-visible. Leurs propriétés de photochromisme et de luminescence seront notamment évaluées via la détermination des rendements quantiques et des temps de vie de photoluminescence.

Conditions / environnement – En plus de l'aspect synthèse, le (la) doctorant(e) réalisera les caractérisations photophysiques à Rennes. Les mesures de luminescence à basse énergie seront réalisées en collaboration avec le Dr. Keith Man-Chung Wong de l'Université de Shenzhen (Chine), **ce qui pourra faire l'objet d'une ou plusieurs missions en Chine au cours de la thèse.**

Le (la) doctorant(e) profitera d'un environnement particulièrement stimulant et bénéficiera d'une formation solide en synthèse organique/organométallique et en photophysique de par l'expertise de l'équipe d'accueil. Ce projet s'intègre dans l'axe « matériaux moléculaires » de l'équipe qui bénéficie de solides collaborations au niveau national et international permettant au (à la) doctorant(e), s'il (elle) le souhaite, d'effectuer un séjour de 1 à 3 mois dans une autre université. Le(la) doctorant(e) aura aussi l'occasion de présenter ses travaux à des congrès nationaux ou internationaux.

Le contrat de thèse de 3 ans démarrera en octobre 2019. Le (la) candidat(e) doit être motivé(e), avoir un attrait certain pour la chimie de synthèse de composés organiques et organométalliques et des propriétés optiques associées.

Dossier de candidature – Curriculum Vitae, notes des deux dernières années, lettre de motivation.

Contact – Julien Boixel : ☎ 02 23 23 31 67 ✉ julien.boixel@univ-rennes1.fr

➤ <https://iscr.univ-rennes1.fr/omc/dr-julien-boixel>

1. (a) Wong, K. M.-C.; Yam, V. W.-W., *Acc. Chem. Res.*, **2011**, *44*, 424-434; (b) Tanaka, Y.; Man-Chung Wong, K.; Wing-Wah Yam, V., *Chem. Sci.*, **2012**, *3*, 1185-1191; (c) Yeung, M. C.-L.; Yam, V. W.-W., *Chem. Sci.*, **2013**, *4*, 2928-2935.
2. (a) Boixel, J.; Guerchais, V.; Le Bozec, H.; Jacquemin, D.; Amar, A.; Boucekkine, A.; Colombo, A.; Dragonetti, C.; Marinotto, D.; Roberto, D.; Righetto, S.; De Angelis, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 5367-5375; (b) Boixel, J.; Guerchais, V.; Le Bozec, H.; Chantzis, A.; Jacquemin, D.; Colombo, A.; Dragonetti, C.; Marinotto, D.; Roberto, D., *Chem. Comm.*, **2015**, *51*, 7805-7808; (c) Boixel, J.; Zhu, Y.; Le Bozec, H.; Benmensour, M. A.; Boucekkine, A.; Wong, K. M.-C.; Colombo, A.; Roberto, D.; Guerchais, V.; Jacquemin, D., *Chem. Comm.*, **2016**, *52*, 9833-9836.