

OFFRE DE THESE EN CHIMIE ORGANIQUE ET ORGANOMETALLIQUE :

Synthèse de complexes organométalliques de type Push-Pull et étude de leurs propriétés optiques et électroniques

Financement : Public, contrat doctoral (Allocation ministérielle)

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

Spécialité : Chimie

Date Limite de candidature : 15 mai 2015

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

Le projet de thèse sera réalisé au sein du groupe lannionais « **organométalliques hétérocycliques** » membre de l'équipe Organométalliques, Matériaux et Catalyse (OMC) de l'Institut des Sciences chimiques de Rennes UMR CNRS 6226.

Notre groupe est constitué uniquement d'enseignants-chercheurs (6), 4 maîtres de conférences, 1 Professeur des Universités Emérite et 1 Professeur des Universités a été renforcé par la nomination, depuis fin 2010, de deux jeunes maîtres de conférences.

Le laboratoire développe et étudie les propriétés physico-chimiques de plusieurs séries de systèmes Pi-conjugués étendus de type push-pull comportant des chromophores méthylène-pyranes proaromatiques et/ou des cycles diaziniques présentant un transfert de charge intramoléculaire [1]. Ces études ont permis d'établir des relations structure-propriétés et de montrer que ces hétérocycles sont d'excellentes briques élémentaires pour l'ingénierie moléculaire de systèmes Pi-conjugués organiques et organométalliques.

Description du sujet de thèse

Depuis la découverte et le développement des lasers dans les années 60, les études théoriques ainsi que les applications de molécules présentant des propriétés optiques non linéaires (ONL) de deuxième et de troisième ordre se sont développées. Dans ce contexte nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux propriétés de deuxième ordre et au phénomène d'absorption biphotonique (3^{ème} ordre).

Nous avons montré que des architectures organométalliques aux propriétés originales dans divers domaines (optique,...) pouvaient résulter de la fonctionnalisation périphérique de structures organiques conjuguées par des complexes métalliques (Platine) acétylures. L'étude des propriétés optiques et électrochimiques ont permis de montrer que les chromophores pyranilidènes peuvent être utilisés comme donneur d'électrons dans les cellules photovoltaïques [2].

L'idée est donc de synthétiser des composés de type D-Pi-M-Pi-A associant des groupements donneurs D (méthylène-pyranes, groupements amino ...), des groupements attracteurs A (diazines, dicyano ...) et un centre métallique M (platine, ruthénium, fer) via des liens Pi-conjugués.

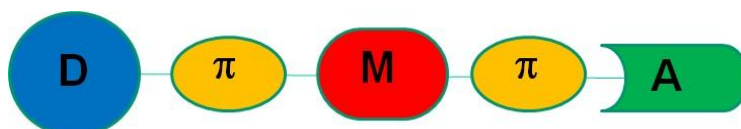


Figure : Structure des molécules visées de type D-Pi-M-Pi-A

Le travail de thèse comprendra deux volets importants :

- 1) Synthèse : une partie organique concernera la préparation des fragments donneurs et accepteurs (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 voltamétrie cyclique.

Les propriétés d'Optique Non Linéaire des composés synthétisés seront étudiées dans le cadre de collaborations déjà établies.

Ce travail s'appuie sur le savoir-faire internationalement reconnu de l'équipe « Organométalliques, Matériaux Moléculaires et catalyse » de l'UMR 6226 CNRS-Université de Rennes 1. 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 un(e) candidat(e) titulaire d'un master en chimie. Le (la) candidat(e) devra avoir des compétences solides en chimie organique et/ou en chimie organométallique. Il (elle) connaîtra les techniques classiques de purifications et d'analyses structurales. Cet(te) étudiant(e) devra être curieux(se), ouvert(e) 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.

Contacts et coencadrants 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 : sylvain.achelle@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.-P. Malval, S. Aloïse, A. Barsella, A. Spangenberg, L. Mager, H. Akdas-Kilig, J.-L. Fillaut, B. Caro, F. Robin-le Guen *ChemPhysChem* **2013**, *12*, 2725. c) S. Gauthier, N. Vologdin, S. Achelle, A. Barsella, B. Caro, F. Robin-le Guen *Tetrahedron* **2013**, *69*, 8392. d) S. Achelle, S. Kahlal, J.-Y. Saillard, N. Cabon, B. Caro, F. Robin-le Guen *Tetrahedron* **2014**, *70*, 2804. e) J.-P. Malval, S. Achelle, L. Bodiou, A. Spangenberg, L. C Gomez, O. Soppera, F. Robin-le Guen *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 7869. f) S. Achelle, S. Kahlal, A. Barsella, J.-Y. Saillard, X. Y. Che, J. Vallet, F. Bureš, B. Caro, F. Robin-le Guen *Dyes Pigm.* **2015**, *113*, 562.

[2] 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.