



OFFRE DE THÈSE EN CHIMIE ORGANIQUE ET ORGANOMETALLIQUE :

Chromophores pyrimidiniques organiques et organométalliques présentant un transfert de proton intramoléculaire photoinduit : vers une émission duale pour des applications OLED et anticounterfeiting.

Financement : Public, contrat doctoral ordinaire (CDO)

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

Spécialité : Chimie

Date Limite de candidature : 15 mai 2022

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

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 membres dont 3 maîtres de conférences et 1 professeur des 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 π -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 π -conjugués organiques et organométalliques [2].

Description du sujet de thèse

Ce projet vise au développement de luminophores purement organiques ou organométalliques présentant un transfert de proton intramoléculaire photoinduit (ESIPT) avec une émission duale à l'état solide à durée de vie longue (Fluorescence retardée activée thermiquement (TADF) ou phosphorescence à température ambiante (RTP)) pour des applications potentielles en tant qu'encre cryptographiques anti-counterfeiting ou le développement d'OLEDs blanches.

L'émission ESIPT est basée sur un phototautomerisme entre une forme normale et une forme tautomère conduisant à un déplacement bathochrome de l'émission de la forme tautomère [3]. Les chromophores ESIPT sont généralement basés sur des structures hétérocycliques présentant des liaisons hydrogènes intramoléculaires fortes.

Les cibles seront basées sur un motif 2- ou 2,6-(di)hydroxyaryl (benzo)pyrimidine substitué (Figure 1). La présence des groupements hydroxy permettra la formation de fortes liaisons hydrogènes intramoléculaires, une caractéristique requise pour un processus ESIPT efficace, et favorisera le transfert de charge intramoléculaire, indispensable à la stabilisation d'un état triplet émissif. Une

émission blanche issue d'un processus TADF est attendue par frustration partielle du transfert de proton dans le cas de groupements électro-donneurs encombrés de type acridane or phenoxazine. Une seconde stratégie pour l'obtention de RTP sera d'intégrer des métaux de transition tels que des fragments diacétylures de platine dans la structure des chromophores.

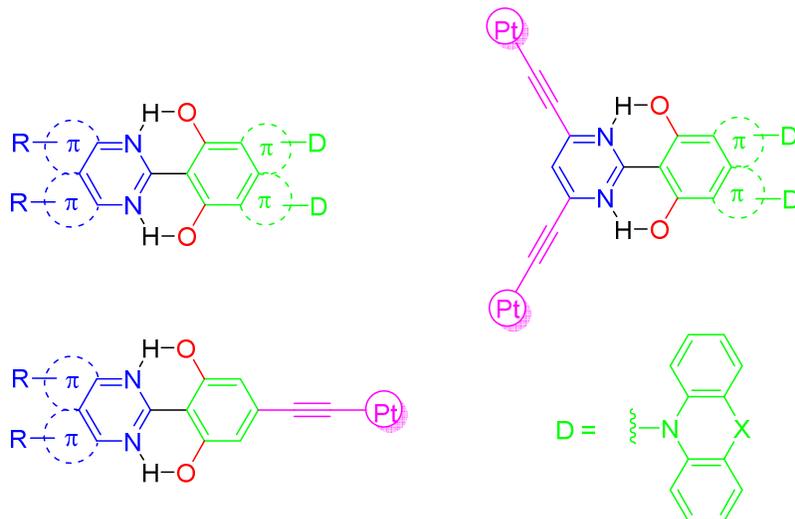


Figure 1 : Exemples de structures envisagées

Quelques exemples de chromophores combinant ESIPT et TADF existent dans la littérature [4], mais à notre connaissance la combinaison ESIPT/RTP de complexes de Platine n'a encore jamais été étudiée.

Ce projet est basé sur l'expertise du groupe dans la synthèse et les études photophysiques de chromophores pyrimidiniques et/ou à base de diacétylures de platine. L'étude des propriétés ESIPT sera réalisée en collaboration avec le Dr Julien Massue (ICPEES, UMR 7515, Univ. Strasbourg).

Les applications visées dans ce projet (encres cryptographiques et WOLEDs de 2^{ème} et 3^{ème} générations) s'insèrent dans des domaines stratégiques que sont la lutte anti-contrefaçon et l'éclairage à bas coût énergétique.

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, en particulier le Dr Julien Massue (ICPEES, UMR 7515, Univ. Strasbourg).

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 : sylvain.achelle@univ-rennes1.fr et francoise.le-guen@univ-rennes1.fr

Références :

[1] a) S. Achelle, J. Rodriguez-Lopez, C. Katan, F. Robin-le Guen, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 26986. b) M. Klikar, P. Le Poul, Pascal, A. Ruzicka, O. Pytela, A. Barsella, K. Dorkenoo, F. Robin-le Guen, P. Bureš, S. Achelle, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 9435. c) 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. d) Z. Allaoui, E. le Gall, A. Fihey, R. Plaza-Pedroche, C. Katan, F. Robin-le Guen, J. Rodríguez-López, S. Achelle, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 8153. e) M. Feckova, I. K. Falis, T. Roisnel, P. le Poul, O. Pytela, M. Klikar, F. Robin-le Guen, F. Bureš, M. Fakis, S. Achelle, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 1145.

[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. Achelle, F. Robin-le Guen, E. Caytan, N. le Poul, A. Barsella, P. Guevara Level, D. Jacquelin, S. Gauthier, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 4623. d) M. Hruzd, N. le Poul, M. Cardier, S. Kahlal, J.(Y. Saillard, S. Achelle, S. Gauthier, F. Robin-le Guen, *Dalton Trans.* 2022, doi : 10.1039/D1TDT042337H

[3] a) J. Massue, D. Jacquemin, G. Ulrich, *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 1083. b) E. Heyer, K. Benelhadj, S. Budzak, D. Jacquemin, J. Massue, G. Ulrich, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 7324.

[4] a) A. K. Gupta, W. Li, A. Ruseckas, C. Lian, C. L. Carpenter-Warren, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, D. Jacquemin, I. D. W. Samuel, E. Zysman-Colman, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 15459. b) M. Mamada, K. Inada, T. Komino, W. J. Potscavage, H. Nakanotani, C. Adachi, *ACS Central Sci.* **2017**, *3*, 769.