

OFFRE DE THÈSE EN CHIMIE ORGANIQUE:

Ingénierie rédox de triphénylaminés (di)azine-substitués pour des applications en catalyse photorédox sans amines sacrificielles

Financement : Public, Contrat Doctoral Ordinaire (CDO)

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

Spécialité : Chimie

Date Limite de candidature : 15 mai 2026

Mots clés associés : Chimie organique, hétérocycles, électrochimie, photocatalyse

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 4 membres : 2 maîtres de conférences et 2 professeurs 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, principalement à base d'hétérocycles, en particulier azotés, présentant un transfert de charge intramoléculaire [1]. Ces travaux ont permis d'établir des relations structures-propriétés et de démontrer que ces hétérocycles constituent d'excellentes briques élémentaires pour l'ingénierie moléculaire de systèmes π -conjugués organiques et organométalliques [2].

Description du sujet de thèse

La catalyse photorédox s'est imposée ces dernières années comme un outil puissant pour la réalisation de transformations chimiques sous conditions douces, en exploitant l'absorption de la lumière visible par un photocatalyseur [3]. L'excitation photoinduite de ce dernier permet d'accéder à des états rédox fortement oxydants ou réducteurs, ouvrant la voie à des mécanismes réactionnels difficiles à atteindre par des voies thermiques classiques. Dans de nombreux systèmes photorédox, les amines sacrificielles jouent un rôle clé en tant que donneurs d'électrons, assurant la régénération du photocatalyseur et la fermeture du cycle catalytique [4]. Toutefois, leur oxydation irréversible entraîne la formation de sous-produits parfois indésirables, pouvant limiter l'efficacité, la sélectivité ou la durabilité des procédés. De plus, l'utilisation d'amines sacrificielles soulève des questions

économiques et environnementales, notamment en raison de leur consommation stœchiométrique. Ces limitations ont motivé le développement de stratégies alternatives, visant à remplacer les amines sacrificielles par des médiateurs rédox plus stables et recyclables [5]. Dans ce contexte, la conception de nouvelles molécules organiques capables de jouer le rôle de donneur d'électrons efficace constitue un enjeu majeur pour le développement d'une catalyse photorédox plus durable.

Nous avons récemment étudié les propriétés redox des *N,N*-diphénylaminostyrylpyrimidines en collaboration avec le Professeur Lionel Sanguinet du Moltech Anjou [6]. Lorsqu'un potentiel anodique est appliqué, la triphénylamine est oxydée en radical cation par perte d'un électron. Ce radical cation est généralement stabilisé par délocalisation sur l'ensemble de l'architecture conjuguée. Cette délocalisation du radical vers la *pyrimidine* favorise l'abstraction d'un atome d'hydrogène depuis le milieu environnant. Par conséquent, au lieu de rester sous une forme purement radicalaire, le système donne une espèce protonée. Cette étape peut être facilement induite par stimulation électrochimique ou chimique (par exemple en présence de NOSbF_6). En présence d'une base appropriée, la forme neutre initiale peut être régénérée, démontrant ainsi le caractère réversible de ce processus acido-rédox.

Dans le cadre de cette thèse, nous proposons de développer une famille de triphénylamines substituées par des (di)azines, afin de moduler finement leurs propriétés rédox ainsi que la délocalisation du radical formé lors de l'oxydation. L'objectif est d'exploiter ces chromophores comme alternatives aux amines sacrificielles classiquement utilisées en catalyse photorédox. Ce projet sera mené en collaboration avec le Professeur Lionel Sanguinet, laboratoire Moltech Anjou.

Le travail de thèse comprendra trois volets importants :

- 1) **Synthèse** : une partie importante du projet concernera la synthèse chromophores hétérocycliques (chimie hétérocyclique, couplage croisé...)
- 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 électrochimiques seront déterminées par voltampérométrie cyclique.
- 3) **Photocatalyse rédox** : les chromophores synthétisés seront testés en remplacement d'amines sacrificielles dans des réactions modèles de photocatalyse redox.

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.

Profil des candidats :

Nous recherchons un(e) candidat(e) titulaire d'un master en chimie, possédant de solides compétences en chimie organique. Une maîtrise des techniques classiques de purification et d'analyse structurale est requise. La personne recherchée devra être curieuse, ouverte d'esprit et capable d'acquérir de nouvelles méthodes de synthèse ainsi que des techniques de caractérisation. Des qualités relationnelles et de communication (à l'écrit comme à l'oral) sont essentielles. Une bonne maîtrise de l'anglais est également souhaitée.

Encadrement de la thèse :

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

Les candidatures (CV + 1 lettre de recommandation) sont à envoyer à l'adresse suivante : sylvain.achelle@univ-rennes.fr et sebastien.gauthier@univ-rennes.fr

Références :

- [1] a) S. Achelle, J. Rodriguez-Lopez, C. Katan, F. Robin-le Guen, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 26986. b) 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. c) 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. d) R. Plaza-Pedroche, M. P. Fernández-Liencre, S. B. Jiménez-Pulido, N. A. Illán-Cabeza, S. Achelle, A. Navarro, J. Rodríguez-López, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 24964. e) M. Hodée, J. Massue, S. Achelle, A. Fihey, D. Tondelier, G. Ulrich, F. Robin-le Guen, C. Katan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2023**, *25*, 32699. f) C. Diguët, A. Navarro, M. P. Fernández-Liencre, S. B. Jiménez-Pulido, N. A. Illán-Cabeza, J. Massue, S. Gauthier, F. Robin-le Guen, S. Achelle, J. Rodríguez-López *Dyes Pigm.* **2025**, *236*, 112660.
- [2] a) R. J. Durand, S. Achelle, F. Robin-le Guen, E. Caytan, N. le Poul, A. Barsella, P. Guevara Level, D. Jacquemin, S. Gauthier, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 4623. b) M. Hruz, N. le Poul, M. Cordier, S. Kahlal, J.-Y. Saillard, S. Achelle, S. Gauthier, F. Robin-le Guen, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 5546. c) M. Hruz, S. Kahlal, N. le Poul, L. Wojcik, M. Cordier, J.-Y. Saillard, J. Rodríguez-López, F. Robin-le Guen, S. Achelle, S. Gauthier, *Dalton Trans.* **2023**, *52*, 1927. d) A. Rico, P. le Poul, J. Rodríguez-López, S. Achelle, S. Gauthier, *Dalton Trans.* **2024**, *53*, 11417.
- [3] a) T. P. Yoon, M. A. Ischay, J. Du *Nature Chem* **2010**, *2*, 527; b) M. Nakajima, E. Fava, S. Loescher, Z. Jiang, M. Rueping, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8828.
- [4] Y. Pellegrin, F. Odobel, *C. R. Chimie* **2017**, *20*, 283.
- [5] G. A. Lowe, *Beilstein J. Org. Chem.* **2023**, *19*, 1198.
- [6] O. Alévêque, S. Achelle, L. Sanguinet, *ChemPhotoChem*, **2023**, *7*, e202200201.

PhD POSITION IN ORGANIC CHEMISTRY

Redox engineering of (di)azine-substituted triphenylamines for photoredox catalysis without sacrificial amines

Funding: Public funding, Standard Doctoral Contract (CDO)

Location: University of Rennes, site: IUT of Lannion (22) – France (180 km from Rennes)

Field: Chemistry

Application Deadline: May 15, 2026

Keywords: Organic chemistry, heterocycles, electrochemistry, photocatalysis

The PhD project will be carried out within the Lannion research group “**Heterocyclic Organometallics**”, a member of the **Organometallics, Materials and Catalysis (OMC)** team at the **Institute of Chemical Sciences of Rennes – UMR CNRS 6226**. Our research focuses on two main areas:

- The development of organometallic or organic molecules with optical properties (nonlinear optics, luminescence, etc.);
- The development of organic and organometallic dyes for photovoltaic applications.

Our research group consists of four members: two associate professors and two full professors. The laboratory hosts many undergraduate and master’s students as well as international PhD students each year.

The laboratory develops and studies the physicochemical properties of various series of **extended π -conjugated push–pull systems**, mainly based on heterocycles, particularly nitrogen-containing ones, which exhibit intramolecular charge transfer [1]. This work has made it possible to establish **structure–property relationships** and to demonstrate that these heterocycles are excellent building blocks for the molecular engineering of organic and organometallic π -conjugated systems [2].

Description of the PhD project

In recent years, **photoredox catalysis** has emerged as a powerful tool for performing chemical transformations under mild conditions by exploiting the absorption of visible light by a photocatalyst [3]. Photoinduced excitation of the photocatalyst provides access to strongly oxidizing or reducing redox states, enabling reaction mechanisms that are difficult to achieve through conventional thermal pathways.

In many photoredox systems, **sacrificial amines** play a key role as electron donors, ensuring photocatalyst regeneration and closure of the catalytic cycle [4]. However, their irreversible oxidation leads to the formation of sometimes undesirable by-products, which can limit the efficiency, selectivity, or durability of the processes. Furthermore, the use of sacrificial amines raises economic and environmental concerns, particularly because they are consumed in stoichiometric amounts.

These limitations have encouraged the development of alternative strategies, aiming to replace sacrificial amines with more stable and recyclable **redox mediators** [5]. In this context, the design of new organic molecules capable of acting as efficient electron donors represents a major challenge for the development of more sustainable photoredox catalysis.

We recently investigated the redox properties of *N,N*-diphenylaminostyrylpyrimidines in collaboration with Professor Lionel Sanguinet from Moltech Anjou [6]. When an anodic potential is applied, the triphenylamine unit is oxidized to a **radical cation** through the loss of one electron. This radical cation is generally stabilized by delocalization across the entire conjugated architecture. Delocalization of the radical onto the pyrimidine favors hydrogen atom abstraction from the surrounding medium. Consequently, instead of remaining a purely radical species, the system forms a **protonated species**.

This step can be easily induced by electrochemical or chemical stimulation (for example, in the presence of NOSbF_6). In the presence of an appropriate base, the **initial neutral form can be regenerated**, demonstrating the **reversible acid–redox character** of this process.

Within the framework of this PhD project, we propose to develop a family of (di)azine-substituted triphenylamines in order to finely tune their redox properties as well as the delocalization of the radical formed upon oxidation. The objective is to exploit these chromophores as alternatives to the sacrificial amines commonly used in photoredox catalysis. This project will be carried out in collaboration with Professor Lionel Sanguinet, Moltech Anjou laboratory.

The PhD work will include three main components

- 1) **Synthesis:** A major part of the project will involve the synthesis of heterocyclic chromophores (heterocyclic chemistry, cross-coupling reactions, etc.).
- 2) **Characterization:** Standard characterization techniques will be used (NMR, IR, mass spectrometry, etc.). The optical properties of the synthesized compounds will also be studied by **UV–visible absorption spectroscopy** and **fluorescence emission spectroscopy**. Electrochemical properties will be determined by **cyclic voltammetry**.
- 3) **Photoredox catalysis:** The synthesized chromophores will be tested as replacements for sacrificial amines in **model photoredox catalytic reactions**.

This work builds upon the **internationally recognized expertise** of the **Organometallics, Materials and Catalysis (OMC)** team at the Institute of Chemical Sciences of Rennes – UMR CNRS 6226.

Candidate profile

We are looking for a candidate holding a **Master's degree in Chemistry** with strong skills in **organic chemistry**. Good knowledge of standard purification and structural analysis techniques is required. The candidate should be **curious, open-minded**, and capable of learning new synthetic methods and characterization techniques.

Good interpersonal and communication skills (both written and oral) are essential. A good command of English is also desirable.

PhD supervision

- Prof. Sylvain Achelle
- Dr. Sébastien Gauthier
- Prof. Françoise Le Guen

Application

Applications (CV + 1 letter of recommendation) should be sent to:

sylvain.achelle@univ-rennes.fr

sebastien.gauthier@univ-rennes.fr

References :

- [1] a) S. Achelle, J. Rodriguez-Lopez, C. Katan, F. Robin-le Guen, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 26986. b) 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. c) 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. d) R. Plaza-Pedroche, M. P. Fernández-Liencre, S. B. Jiménez-Pulido, N. A. Illán-Cabeza, S. Achelle, A. Navarro, J. Rodríguez-López, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 24964. e) M. Hodée, J. Massue, S. Achelle, A. Fihey, D. Tondelier, G. Ulrich, F. Robin-le Guen, C. Katan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2023**, *25*, 32699. f) C. Diguët, A. Navarro, M. P. Fernández-Liencre, S. B. Jiménez-Pulido, N. A. Illán-Cabeza, J. Massue, S. Gauthier, F. Robin-le Guen, S. Achelle, J. Rodríguez-López *Dyes Pigm.* **2025**, *236*, 112660.
- [2] a) R. J. Durand, S. Achelle, F. Robin-le Guen, E. Caytan, N. le Poul, A. Barsella, P. Guevara Level, D. Jacquemin, S. Gauthier, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 4623. b) M. Hruzd, N. le Poul, M. Cordier, S. Kahlal, J.-Y. Saillard, S. Achelle, S. Gauthier, F. Robin-le Guen, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 5546. c) M. Hruzd, S. Kahlal, N. le Poul, L. Wojcik, M. Cordier, J.-Y. Saillard, J. Rodríguez-López, F. Robin-le Guen, S. Achelle, S. Gauthier, *Dalton Trans.* **2023**, *52*, 1927. d) A. Rico, P. le Poul, J. Rodríguez-López, S. Achelle, S. Gauthier, *Dalton Trans.* **2024**, *53*, 11417.
- [3] a) T. P. Yoon, M. A. Ischay, J. Du *Nature Chem* **2010**, *2*, 527; b) M. Nakajima, E. Fava, S. Loescher, Z. Jiang, M. Rueping, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8828.
- [4] Y. Pellegrin, F. Odobel, *C. R. Chimie* **2017**, *20*, 283.
- [5] G. A. Lowe, *Beilstein J. Org. Chem.* **2023**, *19*, 1198.
- [6] O. Alévêque, S. Achelle, L. Sanguinet, *ChemPhotoChem*, **2023**, *7*, e202200201.