

OFFRE DE THESE

ASSEMBLAGES SUPRAMOLECULAIRES POLYOXOMETALLATE-DITHIENYLETHENE A LUMINESCENCE PHOTO-MODULABLE

Mots clés : matériaux hybrides organiques-inorganiques, polyoxométallates, dithiényléthènes, chiralité, photochromisme, photoluminescence.

Encadrement : Julien BOIXEL (ISCR, Rennes) & Rémi DESSAPT (IMN, Nantes)

Contexte : Les matériaux moléculaires à luminescence photo-activable, capables de modifier de manière réversible leurs propriétés d'émission en réponse à un stimulus lumineux, jouent un rôle clé dans les domaines de technologies optiques innovantes,^{1,2} tels que l'optoélectronique,³ le stockage de l'information,⁴ la bio-imagerie et le biomédicale,⁵ ainsi que les technologies de défense et de lutte contre la contrefaçon.⁶

Une voie prometteuse pour élaborer de tels matériaux consiste à assembler des molécules organiques photochromes avec des clusters inorganiques luminescents.^{7,8} Cependant, plusieurs critères restent à améliorer, comme la rapidité et le contraste de la photo-commutation à l'état solide, la gamme de longueur d'onde d'émission (visible, proche IR) ou la fatigabilité. De nouvelles stratégies d'assemblages apparaissent donc nécessaires. De plus, un défi majeur actuel consiste à introduire la propriété de chiralité au sein des matériaux, pour permettre le photo-contrôle des propriétés chiroptiques (luminescence circulairement polarisée : CPL, dichroïsme circulaire : CD)⁹ et faciliter ainsi l'exploration des domaines de recherche émergents, tels que la sélectivité de spin induite par la chiralité,¹⁰ et les matériaux excitoniques.¹¹ Néanmoins, il existe à ce jour d'importantes lacunes dans la compréhension des matériaux chiroptiques photo-activables, qu'il est essentiel de combler pour que ces matériaux puissent être intégrés dans des dispositifs photo-actifs efficaces.

Position : Ce projet de thèse a pour ambition de développer une nouvelle famille de matériaux moléculaires à luminescence photo-modulable combinant les dithiényléthènes (DTEs) photochromes avec des polyoxométallates (POMs) - oxydes moléculaires d'ions de métaux de transition (W, Mo) - luminescents. Ce projet s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre le Dr. Julien BOIXEL (synthèse organique, DTEs, photochromisme : ISCR, Rennes) et le Dr. Rémi DESSAPT (synthèse inorganique et hybride organique-inorganique, POMs photoactifs : IMN, Nantes), qui ont récemment démontré l'efficacité de la propriété de photochromisme au sein de matériaux combinant des DTEs et des POMs non-luminescents.^{12,13}

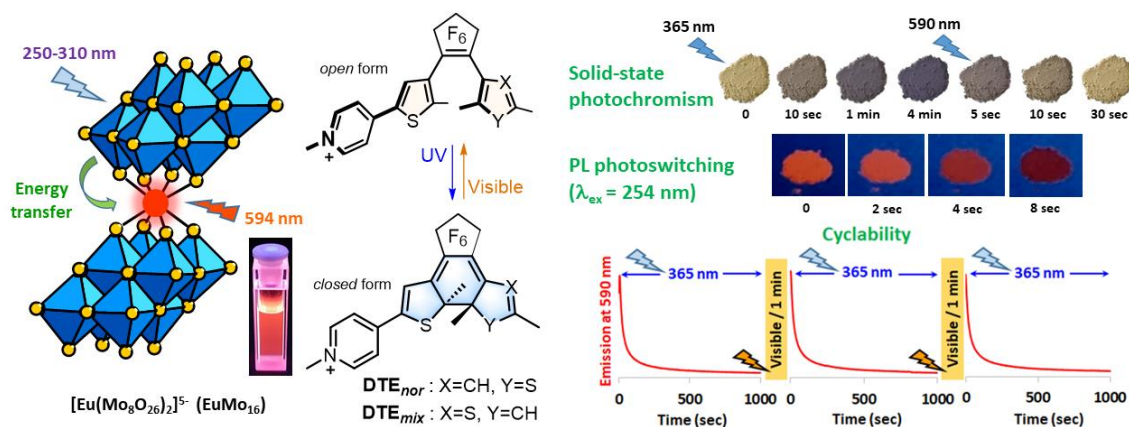


Fig. 1 Propriétés de photochromisme et de photo-modulation de la luminescence à l'état solide de nouveaux assemblages supramoléculaires Ln-POMs/DTEs (résultats non-publiés).

Très récemment, les deux collaborateurs ont réalisé une nouvelle preuve de concept en préparant les tous premiers assemblages supramoléculaires ioniques combinant des DTEs cationiques et des anions POMs luminescents à base de lanthanides (Ln-POMs) (Fig. 1). Ces matériaux présentent une excellente photo-modulation réversible de la luminescence à l'état solide, les DTEs jouant le rôle de commutateur optique pour autoriser (en forme ouverte) ou éteindre (en forme fermée) l'émission des entités Ln-POMs (résultats non publiés). Le mécanisme de photo-modulation de la luminescence repose sur le transfert d'énergie par résonance de Förster (FRET), qui nécessite une correspondance précise entre l'énergie d'émission du Ln-POM et l'énergie d'absorption du DTE dans sa forme fermée.

Approche : L'élaboration et l'étude des nouveaux assemblages Ln-POM/DTE, dotés de propriétés de photo-modulation de la luminescence à l'état solide, ainsi que l'introduction de la chiralité dans ces assemblages, sont répartis en trois axes interdépendants :

Axe 1 : Optimisation de la photo-modulation de la luminescence : Il consiste en l'élaboration d'assemblages Ln-POM/DTE avec des propriétés de luminescence s'étendant du visible au proche infrarouge (PIR), la longueur d'onde d'émission des Ln-POMs $[\text{Ln}(\text{Mo}_8\text{O}_{26})_2]^{5-}$ (LnMo_{16}) et $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ (LnW_{10}) pouvant être adaptée en fonction de l'ion lanthanide utilisé (Terbium, Tb^{3+} : 550 nm, Europium, Eu^{3+} : 650 nm, Ytterbium, Yb^{3+} : 980 nm). Basés sur les récents résultats préliminaires, de nouveaux matériaux seront synthétisés et caractérisés. En particulier, des analyses de diffraction des rayons X seront effectuées pour déterminer leurs structures cristallines, tandis que des méthodes photophysiques et spectroscopiques évalueront leurs propriétés de photochromisme et de luminescence.

Axe 2 : Élaboration d'entités Ln-POM et DTE chirales : Des versions chirales des Ln-POMs et DTEs seront préparées. Les entités LnMo_{16} présentent une chiralité intrinsèque (Fig. 2). Cependant, les énantiomères Δ et Λ cristallisent dans un rapport racémique avec le sel achiral de tétrabutylammonium.¹⁴ Pour obtenir des cristaux énantiopures, les entités LnMo_{16} seront cristallisées avec un cation chiral, de type N,N,N-butylethylpentylpropylammonium (BEPPA) (Fig. 2).

L'introduction de la chiralité au sein des DTEs se fera par atropoisomérisation. Cette approche, éprouvée pour la préparation de DTEs de structure simple et dépourvus de groupes fonctionnels,¹⁵ préserve de la racémisation durant la réaction de photo-isomérisation. Dans cette thèse, de nouveaux DTEs chiraux seront synthétisés, possédant à la fois les exigences structurelles à l'atropoisomérisation et un groupement pyridinium indispensable pour l'assemblage avec les Ln-POMs (Fig. 2). Les DTEs énantiomères seront séparés sur colonne HPLC chirale et les propriétés chiroptiques (CPL, CD) seront mesurées.

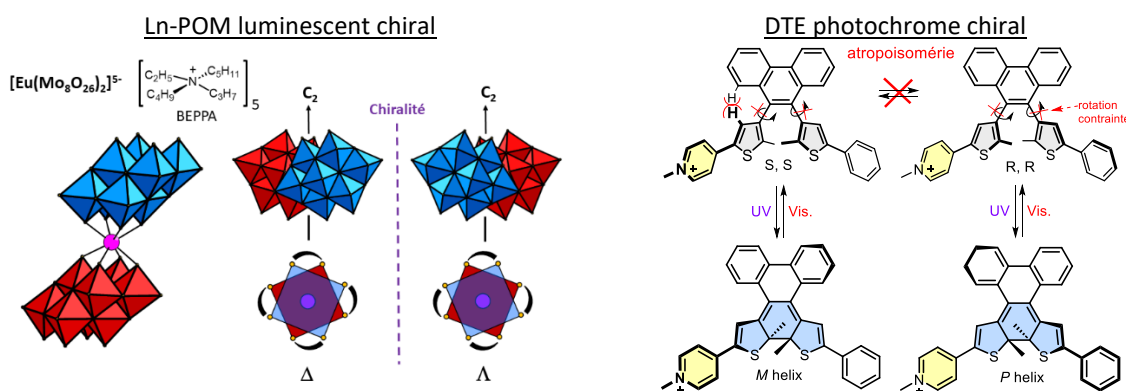


Fig. 2 Représentation du Ln-POM chiral $[\text{Eu}(\text{Mo}_8\text{O}_{26})_2]^{5-}$ (EuMo_{16}) et d'un DTE atropoisomère.

Axe 3 : Élaboration d'assemblages supramoléculaires chiraux : Des nouveaux assemblages Ln-POM/DTE chiraux seront réalisés selon plusieurs combinaisons possibles : $\text{Ln-POM}_{\text{achiral}}/\text{DTE}_{\text{chiral}}$, $\text{Ln-POM}_{\text{chiral}}/\text{DTE}_{\text{achiral}}$ ou $\text{Ln-POM}_{\text{chiral}}/\text{DTE}_{\text{chiral}}$ et leurs propriétés photophysiques (photochromisme, luminescence CPL) seront caractérisées. Cette possibilité inédite d'assemblages à chiralité maîtrisée permettra de déterminer finement les relations structure/propriété qui gouvernent l'activité chiroptique, et donc de combler les lacunes dans notre compréhension des matériaux chiroptiques photo-activables.



Environnement : Pour assurer l'environnement adéquate et le succès de ce projet financé par l'EUR LUMOMAT (<https://www.lumomat.fr/>), le/la candidat(e) effectuera son activité de recherche dans les deux laboratoires partenaires : l'Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel (IMN) et l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR), qui possèdent des expertises complémentaires. Ce sujet de recherche pluridisciplinaire fait appel à la chimie organique pour la préparation des DTEs et la chimie inorganique pour la synthèse en solution des Ln-POMs et des assemblages supramoléculaires visés. Il comporte également une ouverture vers la chimie-physique avec la caractérisation des propriétés photophysiques. En outre, le/la candidat(e) aura la possibilité d'acquérir une expérience dans une grande variété de techniques de caractérisation : diffraction des rayons X (monocristal et poudre), spectroscopies RMN, vibrationnelles (IR, Raman) et optiques (absorption, photoluminescence stationnaire, résolue en temps et CPL), analyses thermiques (ATD/DSC) et microscopies électroniques à balayage (MEB) et en transmission (MET). Par ailleurs, plusieurs occasions de présenter les résultats dans des congrès nationaux et internationaux seront possibles au cours de la thèse.

Profil du/de la candidat(e) : Le profil recherché est une personne diplômée (ou en cours d'obtention du diplôme) d'un M2 ou équivalent, extrêmement motivée par la synthèse exploratoire et possédant un goût prononcé pour les sujets transdisciplinaires (chimie moléculaire, photophysique, sciences des matériaux). Les compétences attendues et nécessaires sont : une expérience en synthèse organique (stage M1 et/ou M2), une aisance avec les outils usuels de caractérisations de chimie moléculaire, des notions en caractérisations photophysiques (absorption, émission).

Début de la thèse : octobre 2024

Le dossier de candidature (Curriculum Vitae, relevés de notes Master 1 et 2 (ou équivalents), et lettre de motivation) est à envoyer aux deux directeurs de la thèse, **au plus tard le 30 juin 2024**.

Direction de thèse :

Dr. Julien BOIXEL, ISCR, Rennes, Tél. 02 23 23 31 67 (julien.boixel@univ-rennes.fr).

Dr. Rémi DESSAPT, IMN, Nantes, Tél. 02 40 37 39 53 (remi.dessapt@cnrs-imn.fr).

Références :

- (1) Luo, W.; Wang, G. *Adv. Opt. Mater.* **2020**, *8* (24), 2001362. doi/10.1002/adom.202001362.
- (2) Gonzalez, A.; Kengmana, E. S.; Fonseca, M. V.; Han, G. G. D. *Mater. Today Adv.* **2020**, *6*, 100058. doi/10.1016/j.mtadv.2020.100058.
- (3) Zhao, J.-L.; Li, M.-H.; Cheng, Y.-M.; Zhao, X.-W.; Xu, Y.; Cao, Z.-Y.; You, M.-H.; Lin, M.-J. *Coord. Chem. Rev.* **2023**, *475*, 214918. doi/10.1016/j.ccr.2022.214918.
- (4) Yanling Zhuang; Xiuli Ren; Xueting Che; Shujuan Liu; Wei Huang; Qiang Zhao. *Adv. Photonics* **2020**, *3* (1), 014001. doi/10.1117/1.AP.3.1.014001.
- (5) Sun, J.; Li, H.; Gu, X.; Tang, B. Z. *Adv. Healthcare Mater.* **2021**, *10* (24), 2101177. doi/10.1002/adhm.202101177.
- (6) Li, Z.; Wang, G.; Ye, Y.; Li, B.; Li, H.; Chen, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58* (50), 18025–18031. doi/10.1002/anie.201910467.
- (7) Mokhtar, A.; Morinaga, R.; Akaishi, Y.; Shimoyoshi, M.; Kim, S.; Kurihara, S.; Kida, T.; Fukaminato, T. *ACS Materials Lett.* **2020**, *2* (7), 727–735. doi/10.1021/acsmaterialslett.0c00131.
- (8) Rice, A. M.; Martin, C. R.; Galitskiy, V. A.; Berseneva, A. A.; Leith, G. A.; Shustova, N. B. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (16), 8790–8813. doi/10.1021/acs.chemrev.9b00350.
- (9) Zhang, L.; Wang, H.-X.; Li, S.; Liu, M. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49* (24), 9095–9120. doi/10.1039/D0CS00191K.
- (10) Abendroth, J. M.; Stemer, D. M.; Bloom, B. P.; Roy, P.; Naaman, R.; Waldeck, D. H.; Weiss, P. S.; Mondal, P. C. *ACS Nano* **2019**, *13* (5), 4928–4946. doi/10.1021/acsnano.9b01876.
- (11) Li, G.; Fei, X.; Liu, H.; Gao, J.; Nie, J.; Wang, Y.; Tian, Z.; He, C.; Wang, J.-L.; Ji, C.; Oron, D.; Yang, G. *ACS Nano* **2020**, *14* (4), 4196–4205. doi/10.1021/acsnano.9b09101.
- (12) Bolle, P.; Menet, C.; Puget, M.; Serier-Brault, H.; Katao, S.; Guerschais, V.; Boucher, F.; Kawai, T.; Boixel, J.; Dessapt, R. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9* (38), 13072–13076. doi/10.1039/D1TC02947A.
- (13) Stetsiuk, O.; Bolle, P.; Cordier, M.; Boixel, J.; Dessapt, R. *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10* (3), 899–907. doi/10.1039/D1TC04561J.
- (14) Albrecht, N.; Amiaud, T.; Humbert, B.; Faulques, E.; Dessapt, R.; Serier-Brault, H.; Bolle, P. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (24), 16322–16325. doi/10.1021/acs.inorgchem.9b02941.
- (15) Walko, M.; Feringa, B. L. *Chem. Comm.* **2007**, 1745–1747. doi/10.1039/B702264F.