

DESCRIPTION D'UN PROJET DE THÈSE FINANCÉ - ÉCOLE DOCTORALE « Matière, Molécules, Matériaux & Géosciences »

✚ INFORMATIONS GÉNÉRALES

Titre de la thèse : Thiadiazole-hélicènes pour des effets induits par la chiralité
Champ disciplinaire 1 : Chimie Moléculaire et Supramoléculaire Champ disciplinaire 2 : Chimie Organique
Trois mots-clés : Hétérohélicènes, Chiralité, Effet CISS
Unité d'accueil (préciser si temps partagé entre plusieurs sites) : MOLTECH-Anjou
Nom, prénom du directeur de thèse (HDR indispensable) : Avarvari Narcis Adresse mail : narcis.avarvari@univ-angers.fr Nom, prénom du co-directeur (le cas échéant) (HDR indispensable) : Adresse mail : Nom, prénom du co-encadrant de thèse 1 (le cas échéant) : Zigon Nicolas Adresse mail : nicolas.zigon@univ-angers.fr Nom, prénom du co-encadrant de thèse 2 (le cas échéant) : Adresse mail :
Contact(s) (adresse postale) : Moltech-Anjou, UMR 6200 CNRS-Université d'Angers, UFR Sciences, Bât. K, 2 Bd. Lavoisier, 49045 ANGERS Cedex

Une fois complété, merci d'enregistrer ce document au format pdf avec le nom suivant : Nom du Directeur thèse_Unité.pdf

ED 3MG - Direction : Le Mans Université - Avenue Olivier Messiaen - 72085 Le Mans Cedex 09

Tél : 02.43.83.37.41 / 06.05.19.08.00

Mail : ed-3mg@doctorat-paysdelaloire.fr

Site Web : <https://ed-3mg.doctorat-paysdelaloire.fr/>

Description du sujet : contexte, objectifs, méthodologie (1 page maximum)

With the discovery of chirality related effects in spin polarization by Naaman and Waldeck (*Science* **1999**), and further strengthened in a seminal paper by Naaman and Zacharias (*Science* **2011**), an intense emulation around this new effect, referred to as Chirality-Induced Spin Selectivity (CISS), emerged among chemists, biologists and physicists. In CISS, the chiral molecules serve as spin filters thanks to the coupling between the electron's spin and its linear momentum. The spin polarization ratio can reach exceptionally high values, for example up to 80% in CdSe quantum dots functionalized with DNA (Naaman et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**). The CISS effect was mostly observed so far in chiral thin films where the tunnelling regime for electron transport dominates, yet, more recently, bulk crystalline materials, such as the inorganic chiral magnetic conductor CrNb₃S₆, also shown the effect (Togawa et al. *Phys. Rev. Lett.* **2020**). Noteworthy, helicenes – a family of *ortho*-fused aromatic cycles displaying a helical chiral scaffold – have a high interest in this respect as their conjugated structure forces the electrons to travel through them following a helicoidal path, thus promoting the observation of chirality-related effects such as CISS (Zacharias et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**).

On the other hand, the efficient emission of circularly polarized light (CPL) from molecules or materials with a high dissymmetry factor and quantum yield is of major interest for optoelectronics, bio-imaging or the development of CP-OLEDs.

Our group at MOLTECH-Anjou has a long lasting interest in structure-property studies in chiral materials. We have in particular demonstrated, together with the group of Magali Lingenfelder, who recently moved to the Basque Center for Materials, Applications & Nanostructures (BCM), Bilbao, Spain, that the CISS effect could be used to boost the Oxygen Evolution Reaction (OER) up to 130% through the chiral functionalization of Au/NiFe surfaces with thiadiazole-helicenes (Avarvari, Lingenfelder et al., *Nat. Commun.* **2022**). Moreover, we have also developed a wide variety of helicene-based chiral complexes for CPL, with transition (*Chem. Commun.* **2017**; *Dalton Trans.* **2021**) or rare-earth (*Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**) metals.

In this project, a large family of helicene thiadiazoles (TD-hel) will be developed in order to: ① chirally functionalize electrodes for the OER process through the CISS effect; ② comprehend the relation between the helical length pathway/chiroptical properties of TD-hel and the magnitude of the CISS effect in TD-hel monolayers and single molecule junctions; ③ link the magnitude of the CISS effect with the eMChA in bulk crystals of TD-hel; ④ develop a complete family of CPL emitters based on helicene-salen complexes derived from TD-hel. The ease of formation of the coordinating salen moiety from thiadiazole groups, coupled to the broad variety of metals coordinated by salens, will make the development of transition metal based CPL emitters straightforward.

The project will be developed at the Moltech-Anjou laboratory at the University of Angers with a strong collaboration with the BioNanoArchitectonics laboratory (M. Lingenfelder) located at the Basque Center for Materials, Applications & Nanostructures (BCM), Bilbao, Spain.

Compétences scientifiques et techniques requises pour le candidat :

The candidate will be responsible of the synthesis, purification and characterization of the helicene compounds. She/He will be involved in their characterization by spectroscopy (absorption, emission, CD absorption and CPL emission), cyclic voltammetry and by single crystal X-ray diffraction. The OER studies will be performed in the partner's laboratory in Bilbao, Spain. Accordingly, two short stays, of 4 months each, will be carried out in the BCM laboratory during the second and the third year of thesis.

The candidate should have a master degree in chemistry and an interest in organic and physical chemistry and chirality. Any knowledge in theoretical chemistry, spectroscopy, chiroptical methods and crystallography will be highly appreciated.

ENCADREMENT DE LA THÈSE¹

Nom de l'unité d'accueil : Moltech-Anjou	Nom de l'équipe d'accueil : CIMI
Nom du directeur de l'unité : Philippe Blanchard	Nom du responsable de l'équipe : Narcis Avarvari
Coordonnées du directeur de l'unité : philipe.blanchard@univ-angers.fr	Coordonnées du responsable de l'équipe : narcis.avarvari@univ-angers.fr
Directeur de thèse Nom, prénom : AVARVARI, Narcis Fonction : Directeur de recherche 1-ère classe (DR1) CNRS Date d'obtention de l'HDR : 2006 Employeur : CNRS Taux d'encadrement doctoral dans le présent sujet : 50% Taux d'encadrement doctoral en cours (directions et co-directions) : 150% Nombre de directions/co-directions de thèse en cours : 3	
Co-directeur (le cas échéant) Nom, Prénom : Fonction :	

¹ Dans l'ED 3MG, si 1 scientifique dans la direction de la thèse = 100% d'encadrement doctoral ; si 2/3 personnes impliquées dans l'encadrement de la thèse, un taux de 40% minimum est exigé pour l'HDR directeur et 30% pour les autres encadrants.

Date de l'obtention de l'HDR : Employeur : École doctorale de rattachement : Taux d'encadrement doctoral dans le présent projet : Taux d'encadrement doctoral en cours (directions/co-directions/co-encadrements): Nombre de directions/co-directions/co-encadrements de thèse en cours :
Co-encadrant de thèse 1 (le cas échéant) Nom, prénom : ZIGON, Nicolas Fonction : Maître de Conférences Titulaire de l'HDR : <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non Si oui, date d'obtention de l'HDR : Employeur : Université d'Angers École doctorale de rattachement : Matière, Molécules, Matériaux & Géosciences Taux d'encadrement doctoral dans le présent projet : 50% Taux d'encadrement doctoral en cours (directions/co-directions/co-encadrements): 0 Nombre de directions/co-directions/co-encadrements de thèse en cours : 0
Co-encadrant de thèse 2 (le cas échéant) Nom, prénom : Fonction : Titulaire de l'HDR : <input type="checkbox"/> oui <input type="checkbox"/> non Si oui, date d'obtention de l'HDR : Employeur : École doctorale de rattachement : Taux d'encadrement doctoral dans le présent projet : Taux d'encadrement doctoral en cours (directions/co-directions/co-encadrements) : Nombre de directions/co-directions/co-encadrements de thèse en cours :
Partenaire privé (si financement CIFRE, privé...) Nom, prénom : Fonction : Entreprise : Taux d'encadrement doctoral dans le présent projet : Taux d'encadrement doctoral en cours (directions/co-directions/co-encadrements) : Nombre de directions/co-directions/co-encadrements de thèse en cours :

Partenaire international (si thèse en co-tutelle)

Nom, prénom :

Fonction :

Employeur :

Taux d'encadrement doctoral dans le présent projet :

Taux d'encadrement doctoral en cours (directions/co-directions/co-encadrements) :

Nombre de directions/co-directions/co-encadrements de thèse en cours :

 FINANCEMENT DE LA THÈSE

Origine(s) du financement de la thèse : EUR-LUMOMAT et Université d'Angers
Montant brut mensuel :
État du financement de la thèse : acquis
Date du début/durée du financement de la thèse : 01/10/2024 (3 ans)