

Elaboration de photosensibilisateurs robustes à base de cuivre dérivés de ligands macrocycliques

Encadrant : Pr. Dominique Armpach, Equipe ECMC, Institut de Chimie de Strasbourg (UMR 7177) en partenariat avec le Dr. Jean-François Nierengarten, LCMM, Laboratoire d'Innovation Moléculaire et Applications (UMR 7042), Strasbourg, France

Sujet de thèse

Une étude récente réalisée au sein de nos deux équipes a montré que des ligands macrocycliques comportant une unité coordinante de type diphosphine ou diimine pouvaient être utilisés pour stabiliser des complexes de type $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PP})]^+$ en solution et améliorer leurs propriétés luminescentes.¹ Nous souhaitons à présent développer des complexes de cuivre encore plus performants présentant une réversibilité redox entre les degrés d'oxydation +I et +II du cuivre. Pour ce faire, la diphosphine macrocyclique préalablement synthétisée sera combinée à des diimines (bpy, phen, etc.) ou triimines (tpy, etc.) macrocycliques au sein d'une même molécule mécaniquement entrelacée de type caténane ou rotaxane, ce qui devrait empêcher toute réaction d'échange de ligands quel que soit le degré d'oxydation du métal. Une telle architecture moléculaire est à même d'augmenter encore davantage la stabilité des complexes ciblés et d'exalter leurs propriétés photophysiques. La conception de photosensibilisateurs très robustes reposant sur ces principes devrait à terme ouvrir de nouvelles perspectives en photocatalyse car elle permettra d'éviter l'utilisation de complexes de métaux de transition des deuxième et troisième rangées nocifs pour l'environnement et dont la ressource est limitée.² Le projet sera mené en partenariat avec l'équipe du Jean-François Nierengarten, LCMM, Laboratoire d'Innovation Moléculaire et Applications (UMR 7042) dans le cadre du projet ANR MagicCopper.

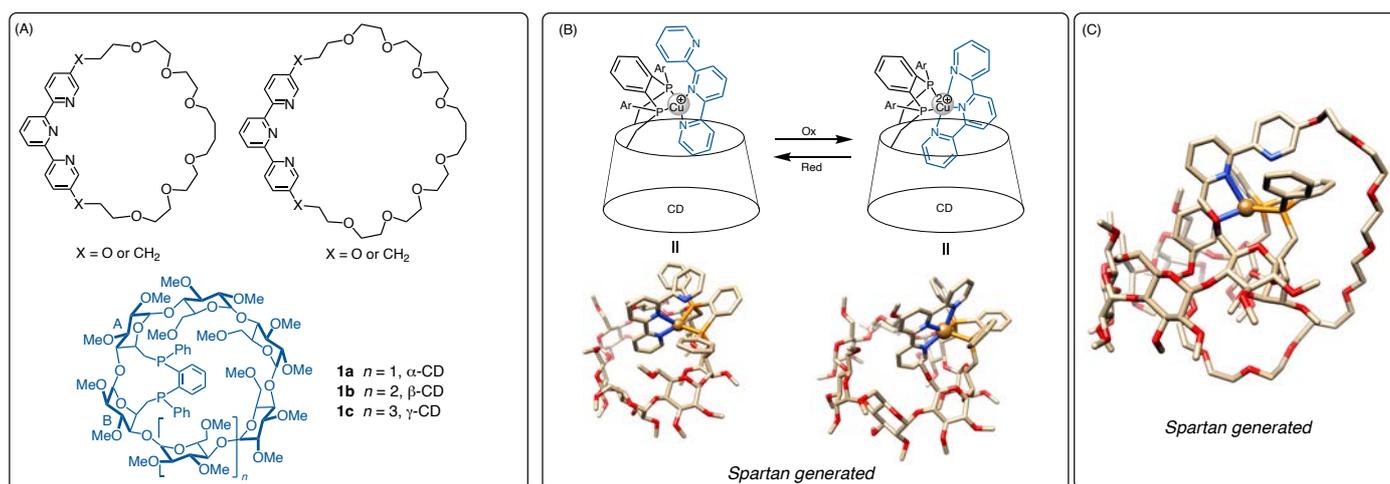


Figure 1. A) Ligands macrocycliques phosphorés et azotés; B) Complexes de cuivre(I)/(II) comportant un ligand tpy encapsulé; C) Catenane de type $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PP})]^+$ comportant un ligand tpy macrocyclique et une diphosphine cavitaire entrelacés.

L'objectif de cette thèse financée par l'ANR sera de préparer de nouveaux complexes hétéroleptiques de cuivre incorporant une diimine (bpy, phen, etc.) ou une triimine (tpy, etc.) et une diphosphine métalloconfinante à base de cyclodextrines (CD) dans une molécule mécaniquement entrelacée, d'étudier les propriétés électrochimiques et photophysiques des nouveaux complexes et de réaliser les premiers tests photocatalytiques. Les domaines de la chimie abordés dans ce projet seront la synthèse organique, la chimie supramoléculaire, la chimie de coordination, la photochimie et la catalyse homogène. Un intérêt pour ces dernières ainsi qu'une première expérience en chimie moléculaire sont souhaitables.

Pour postuler, merci d'envoyer votre CV ainsi que vos notes de master (M1 et M2) à d.armspach@unistra.fr. Seules les candidatures des personnes ayant une moyenne générale supérieure à 12/20 en master seront considérées.

Site Web : <http://armspach.com>

¹ T. A. Phan, N. Armaroli, A. S. Moncada, E. Bandini, B. Delavaux-Nicot, J. F. Nierengarten, D. Armpach, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202214638.

¹ J. Beaudelot, S. Oger, S. Perusko, T. A. Phan, T. Teunens, C. Moucheron, G. Evano, *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 16365-16609.