

SUJET de THESE

(Sujet retenu par le CNRS pour un financement « Allocation de Thèse CNRS »)*

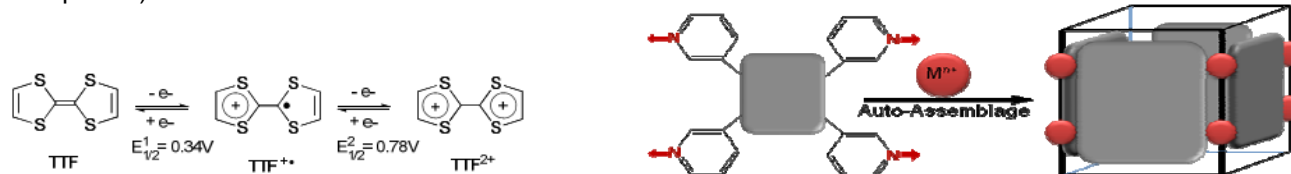
TITRE : CAPSULES TRIDIMENSIONNELLES RICHES EN ELECTRONS

Directeur de thèse : Marc SALLE, Pr ; co-encadrant : Sébastien GOEB (CR CNRS)
Laboratoire de Chimie et Ingénierie Moléculaire d'Angers (CIMA) – UMR CNRS 6200

DESCRIPTION DU PROJET

Objectif : L'objectif réside dans la synthèse et la caractérisation de premiers exemples de capsules (cages) moléculaires riches en électrons, auto-assemblées à l'aide de complexes métalliques.

Les structures tridimensionnelles visées nécessitent la synthèse préalable de briques associant un motif donneur- π (par exemple le Tétrathiafulvalène (TTF) ou ses dérivés) et des unités coordinantes pyridyles. Ces motifs constitueront les parois des polyèdres moléculaires cibles. Ceux-ci seront obtenus par autoassemblage assisté par des complexes métalliques ($M^{n+} = Pd(II), Pt(II), \dots$) de géométrie connue. Les cavités résultantes posséderont des parois enrichies en électrons, et seront propices à l'encapsulation de divers antagonistes redox complémentaires (appauvris en électrons). Dans le cas de parois à base TTF, unité électroactive, la cavité pourra être réversiblement oxydée vers un état polycationique. Ainsi, les propriétés de reconnaissance du récepteur pourront être modulées en fonction du degré d'oxydation des parois. Les applications visées concernent la reconnaissance moléculaire modulable (libération contrôlée de substrat), mais aussi la réactivité (confinement de réactifs encapsulés).



Contexte : L'accès à des polyèdres moléculaires (triangles, carrés), inaccessibles par des méthodes de synthèse classique, a été rendu possible par auto-assemblage assisté par les métaux. Sur cette base, de nombreux exemples de polyèdres ont été décrits dans la littérature, et incorporent des parois variées. Quelques exemples récents, limités en nombre, de polyèdres (cages) moléculaires, existent aussi.¹ Ces systèmes tridimensionnels ont montrés des aptitudes remarquables d'encapsulation à l'égard de substrats variés. Or, que ce soit pour les polyèdres ou les polyèdres moléculaires, très peu d'exemples de systèmes électroactifs sont décrits à ce jour, et aucun ne présente une structure enrichie en électrons.

Sur cette base, nous nous proposons de préparer des cages moléculaires, dont les parois formant la cavité hôte, sont riches en électrons (construites autour du squelette TTF). En effet, les caractéristiques électroniques remarquables de ce système ou de ses dérivés (pouvoir donneur- π élevé et réversibilité des processus redox), l'ont propulsé ces toutes dernières années comme unité fonctionnelle de choix pour de nombreux édifices (supra)moléculaires mettant en jeu des états bistables réversibles.²

Contenu : Une part importante du projet de recherche sera axée sur la synthèse de ligands organiques électroactifs. Les conditions d'auto-assemblage seront ensuite optimisées. Un important travail de caractérisation des édifices supramoléculaires sera alors réalisé (selon les cas : RX, RMN multinoyaux, RMN DOSY, spectrométrie de masse (ESI, FTICR), caractérisations électrochimiques, spectroélectrochimiques, fluorescence. Ces différentes caractérisations seront menées en partenariat avec d'autres membres de l'UMR, tout en laissant le doctorant au cœur du projet afin de parfaire sa formation. Enfin, les propriétés d'encapsulation seront évaluées à l'aide de différentes méthodes, et les applications vers différents champs seront testées.

¹ Voir par exple : a) M. Yoshizawa, M. Tamura, M. Fujita, *Science* **2006**, 312, 251 – 254; b) T. Furusawa, M. Kawano, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5717 – 5719; c) Y. Nishioka, T. Yamaguchi, M. Yoshizawa, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 7000 – 7001, d) T. Yamaguchi, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2067 – 2069

² D. Canevet, M. Sallé, G. Zhang, D. Zhang, D. Zhu, *Chem. Commun.*, **2009**, (Feature article : *Tetrathiafulvalene (TTF) derivatives : key building-blocks for switchable processes*; DOI: [10.1039/b818607n](https://doi.org/10.1039/b818607n)).

PROFIL DU CANDIDAT

Synthèse organique. Connaissances souhaitées en chimie de coordination et chimie supramoléculaire.

* allocation de thèse CNRS (1757 euros brut mensuel) :

<https://www2.cnrs.fr/DRH/doctorants-09/> et <http://www.sg.cnrs.fr/drh/emploi-nonperm/formation.htm>.

La demande pour le co-financement est déposée auprès de la région Pays de la Loire.

Contact : marc.salle@univ-angers.fr; 02 41 73 54 39