

Sujet de thèse pour la rentrée universitaire 2017

Laboratoire : CEISAM

Titre du sujet de thèse : Synthèse et étude de complexes hétéroleptiques de cuivre(I) à fort pouvoir réducteur

Directeur, co-directeur, encadrants : Yann Pellegrin, yann.pellegrin@univ-nantes.fr, 02 76 64 51 74

Financement : ANR (obtenu)

Présentation du sujet :

Les complexes $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^+$ formés par association de l'ion cuivre(I) et des ligands aromatiques azotés NN (type bipyridine ou phénanthroline) possèdent des propriétés photophysiques très remarquables, si l'on prend soin de greffer des groupes encombrants en α des atomes d'azote coordinants. En particulier, ces complexes sont capables de transférer des électrons sous l'action de la lumière : irradier une solution de $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^+$ en présence d'un accepteur sacrificiel **AS** mène à la formation de $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^{2+}$ et **AS**⁻. Inversement, irradier $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^+$ en présence d'un donneur sacrificiel **DS** mènerait à la formation de $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^0$ et **DS**⁺. Or, le potentiel du couple $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^+ / [\text{Cu}(\text{NN})_2]^0$ est très négatif (< -1.5 V / ECS). Parvenir à photogénérer $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^0$ permettrait d'entreprendre des réactions de réduction très difficiles (activation de catalyseurs de réduction, dégradation réductrice de polluants,...) avec la lumière solaire comme seule source d'énergie, éco-compatible et abondante.

Ce processus appelé piégeage réducteur du complexe de cuivre n'est à ce jour pas thermodynamiquement possible. Pour y parvenir, il est nécessaire de développer de nouveaux ligands NN et de nouvelles molécules **DS** aux propriétés électroniques bien définies et mises en adéquation. Le but de ce projet de thèse est ainsi de concevoir des ligands NN et les complexes de cuivre(I) associés, ainsi que les donneurs sacrificiels **DS** afin de pouvoir observer le piégeage réducteur de l'état excité de $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^+$ par **DS**.

Outre la synthèse moléculaire, chaque nouvelle espèce sera étudiée par spectroscopies UV-Visible et de fluorescence, ainsi que par électrochimie (voltammétrie). Une équipe de photophysiciens américains (Pr. Chen, Argonne, USA) se chargera de déterminer les propriétés des états excités des complexes photosensibles. Enfin, des tests photocatalytiques seront entrepris avec les nouveaux couples $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^+$ et **DS** afin de donner une preuve de concept validant notre stratégie.