

## Proposition de stage de M2 Recherche 2021-2022 – Financement ILV

Nom et label de l'unité de recherche : **Institut Lavoisier de Versailles** (UMR-CNRS 8180)

Noms des équipes de recherche : **Equipes SORG** et **MIM** <http://www.ilv.uvsq.fr/>

Nom et Adresse du laboratoire : **ILV**, 45 avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles cedex.

Noms et prénoms des encadrants du stage de M2 : **Allard, emmanuel ; Falaise, clément**

Courriel des encadrants du stage : [emmanuel.allard@uvsq.fr](mailto:emmanuel.allard@uvsq.fr) ; [clement.falaise@uvsq.fr](mailto:clement.falaise@uvsq.fr)

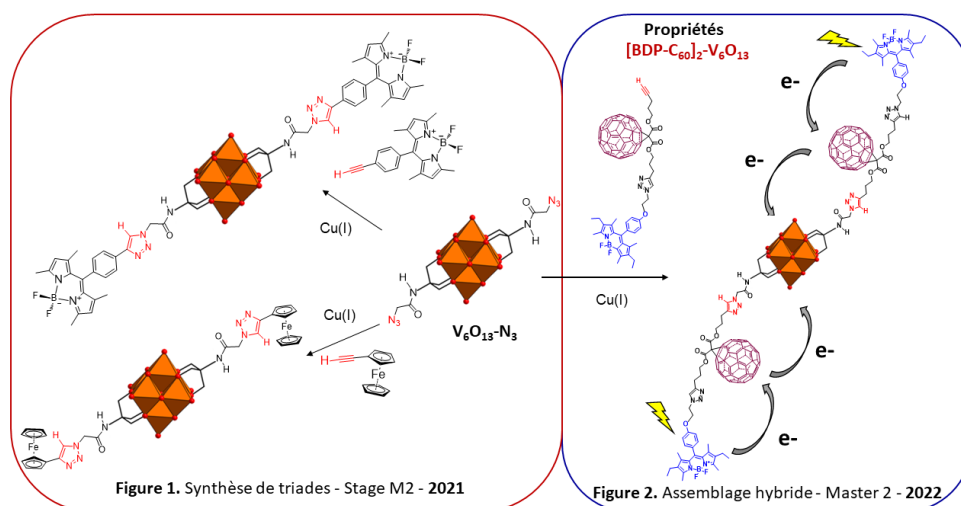
### Titre : Elaboration d'assemblages hybrides photo- et électro-actifs Bodipy-C<sub>60</sub>-Polyoxovanadates

**Description du projet :** Ce projet de recherche fondamentale a pour but de concevoir et d'étudier les propriétés d'assemblages hybrides organiques-inorganiques incorporant des dérivés du Bodipy (**BDP**), de Fullerène (**C<sub>60</sub>**), et de Polyoxovanadates de type Lindqvist (**V<sub>6</sub>**). Ce type de systèmes moléculaires multi-composants pourrait conduire à des applications dans le domaine de la conversion de l'énergie solaire (photocatalyse).

Les assemblages covalents à base de **BDP** (*collecteur de lumière/donneur d'électron*) et de **C<sub>60</sub>** (*accepteur d'électron*) ont été largement décrits dans la littérature ces dernières années.<sup>[1]</sup> Les propriétés de transfert d'électron et/ou d'énergie photo-induit observées entre ces deux partenaires conduisent à des applications potentielles en particulier dans les domaines de l'énergie (photosynthèse artificielle). L'association covalente des polyoxométallates avec des chromophores **BDP** ou des **C<sub>60</sub>** reste à ce jour très peu décrite et limitée aux polyoxotungstates.<sup>[2]</sup> Au cours de ce projet, nous explorerons le greffage sur des polyoxovanadates facilement réductibles tels que l'anion Lindqvist hybride  $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3C-X\}_2]^{2-}$  (**V<sub>6</sub>**). L'utilisation de polyoxovanadates devrait favoriser le transfert d'électron entre l'anion radical du **C<sub>60</sub>**, formé après le transfert d'électron photo-induit du **BDP** excité vers le **C<sub>60</sub>**, et le **POV** ouvrant ainsi la voie à l'utilisation de ces systèmes pour des applications en photo(électro)-catalyse.

L'objectif de ce stage de M2 est de poursuivre une nouvelle thématique entre les équipes **MIM** et **SORG**, qui a débuté au printemps 2021 dans le cadre d'un stage de Master 2 (Chahinez Besbes). Les travaux réalisés par C. Besbes ont permis d'établir la synthèse d'un nouveau hexavanadate porteurs de groupements azotures (**Figure 1**). L'incorporation de partenaires organiques photo- et/ou électro-actifs (Ferrocène, **BDP**, dérivé du Fullerène **C<sub>60</sub>**) fonctionnalisés par une fonction alcyne sur cet hexavanadate a également été réalisée avec succès grâce à des réactions de chimie « clic » catalysée au Cu(I), ce qui a permis de valider notre stratégie de synthèse.

Ce stage de Master 2 (**2021-2022**), financé par l'**ILV**, portera sur la synthèse de nouveaux composés associant cette fois les trois partenaires au sein d'un assemblage de type (**BDP-C<sub>60</sub>**)<sub>2</sub>-**V<sub>6</sub>**. Chaque entité devrait apporter des propriétés spécifiques (i, ii, iii) conduisant à des applications potentielles de ces assemblages hybrides en photocatalyse : i) collection de lumière par l'intermédiaire des **BDPs**, ii) séparation de charges efficace grâce à la partie organique **BDP-C<sub>60</sub>**, et iii) accumulation d'une ou plusieurs charges au sein du **V<sub>6</sub>** (**Figure 2**). Les assemblages covalents **BDP-C<sub>60</sub>** fonctionnalisés par des groupements alcynes seront synthétisés en utilisant les méthodologies de synthèse récemment développées au sein du groupe **SORG**.<sup>[3]</sup> La synthèse des hexavanadates porteurs de groupements azotures sera réalisée au sein du groupe **MIM** (**ILV**, Clément Falaise) en s'appuyant sur les travaux de C. Besbes. Enfin, l'incorporation des dyades organiques (**BDP-C<sub>60</sub>**) sur les **V<sub>6</sub>** sera réalisée grâce à des réactions de chimie « clic » en reprenant les procédures expérimentales mises au point récemment au laboratoire.



**Compétences requises et techniques de caractérisation utilisées :** Le profil requis pour ce stage est un profil de chimiste organicien. La caractérisation de ces assemblages sera réalisée par : RMN, IR, diffraction des RX, spectrométrie de masse, électrochimie et spectro-électrochimie au sein de l'ILV. L'étude des propriétés photo-physiques (absorption UV-visible, fluorescence, absorption transitoire) de ces assemblages sera réalisée au sein du Laboratoire ISMO (Université Paris-Saclay).

**Si vous êtes intéressés par ce sujet,** envoyer à Mr Emmanuel Allard votre CV, vos relevés de notes de Licence et de Master ainsi qu'une lettre de motivation.

---

[1] T.-T. Tran, J. Rabah, M.-H. Ha-Thi, E. Allard, S. Nizinski, G. Burdzinski, S. Aloïse, H. Fensterbank, K. Baczko, H. Nasrallah, A. Vallée, G. Clavier, F. Miomandre, T. Pino, R. Méallet-Renault, *J. Phys. Chem B* **2020**, *124*, 9396.

[2] a) S. Zhou, Y. Feng, M. Chen, Q. Li, B. Liu, J. Cao, X. Sun, H. Li, J. Hao, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 12171 ; b) F. A. Black, A. Jacquart, G. Toupalas, S. Alves, A. Proust, I. P. Clark, E. A. Gibson, G. Izzet, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 5578.

[3] J. Rabah, L. Yonkeu, K. Wright, A. Vallée, R. Méallet-Renault, M.-H. Ha-Thi, A. Fatima, G. Clavier, H. Fensterbank, E. Allard, *Tetrahedron* **2021**, *100*, 132467.