



OFFRE D'ALLOCATION DE THESE / PhD GRANT

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES EXACTES ET LEURS
APPLICATIONS - ED 211 / NATURAL SCIENCES DOCTORAL SCHOOL
Avenue de l'université BP 1155 64 013 PAU Cedex – France

SUJET DE THESE / PhD SUBJECT

TITRE : Nano-graphènes paramagnétiques. *Paramagnetic Nano-graphenes*

RESUME :

Les π -radicaux délocalisés dans un système aromatique étendu sont conçus comme des nano-graphènes paramagnétiques, et leur synthèse ainsi que leur caractérisation expérimentale et théorique seront étudiées. De tels radicaux sont potentiellement intéressants en tant que nouvelles plateformes pour le génie moléculaire et supramoléculaire, et l'électronique. Le choix judicieux du système π (aromatique ou hétéroaromatique) relié au noyau radicalaire est utilisé pour ajuster des propriétés électroniques et magnétiques du radical.

ABSTRACT:

π -Radicals delocalized in extended aromatic system are designed as paramagnetic nano-graphenes, and their synthesis and also comprehensive experimental and theoretical characterization are proposed. Such radicals are envisioned as new platforms for molecular and supramolecular engineering and electronics. Judicious choice of the pi system (aromatic or heteroaromatic) connected to radical core is used for tuning of electronic and magnetic properties of the radical.

Mots clés (Keywords): radicals, electronic structure, physic-chemical characterization, quantum chemistry calculations.

CONDITIONS D'EXERCICE / WORKING CONDITIONS

Laboratoire : UMR 5254 CNRS-UPPA, Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM)

Site web : <http://iprem.univ-pau.fr/live/>

Directeur de thèse (PhD Director): Pr Anna CHROSTOWSKA

Co-Directeur de thèse (PhD co-Director): Dr Clovis DARRIGAN

En collaboration avec (In Collaboration with) Prof. Piotr Kaszynski - Polish Academy of Sciences (CBMM-PAS) and Middle Tennessee State University (USA)

Lieu (Place) IPREM. Hélioparc, 2 Avenue du Président Angot 64053 Pau cedex 09

Date début (start): Septembre (September) 2017

Durée (duration): 3 ans (years)

Employeur (employer): Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA)

Salaire mensuel brut (monthly salary before taxes): 1685 €

SAVOIR-FAIRE DU LABORATOIRE / HOST LABORATORY PROFILE

L'Institut des Sciences Analytiques et de Physicochimie pour l'Environnement et les Matériaux **IPREM** - UMR CNRS 5254 est la concrétisation d'une synergie et d'une histoire autour de la recherche en environnement et matériaux. Ses compétences s'articulent autour de disciplines fondamentales faisant appel à la chimie analytique, chimie physique, chimie théorique, physique et chimie des

polymères et micro-biologie. <http://iprem.univ-pau.fr/live/>. Une approche couplée expérience-théorie guide des recherches au sein de l'IPREM avec en particulier la compréhension de la réactivité chimique, la compréhension de mécanismes réactionnels, la détermination des propriétés électroniques et opto-électroniques, la chimie-physique et la chimie-théorique.

The Institute of Analytical Sciences and Physicochemistry for the Environment and Materials IPREM - UMR CNRS 5254 is the concretization of a synergy and a history around research in environment and materials. Its competencies revolve around fundamental disciplines using analytical chemistry, physical chemistry, theoretical chemistry, physics and chemistry of polymers and microbiology. A coupled experience-theory approach guide research within IPREM with in particular comprehension of chemical reactivity, understanding of reaction mechanisms, determination of electronic and opto-electronic properties, chemical-physical and theoretical chemistry.

MISSION - ACTIVITES PRINCIPALES / MISSION – PRINCIPAL ACTIVITIES

I. Le contexte scientifique *Scientific Context*

La compréhension de la réactivité en chimie organique/organométallique et la détermination de la structure électronique des composés originaux, à l'aide de la spectroscopie photoélectronique à rayonnement UV (UV-PES) et des méthodes de chimie quantique, constituent un élément essentiel de nos recherches. Elles sont souvent menées en collaboration avec des laboratoires de synthèse français ou étrangers.

Understanding the reactivity in organic / organometallic chemistry and determination of the electronic structure of novel compounds using UV photoelectron spectroscopy (UV- PES) and quantum chemistry methods are essential elements of our research. They are often conducted in collaboration with French or foreign laboratories of synthesis. shown very interesting properties of these new systems.

II. Les objectifs *Objectives*

Le but de ce projet doctoral est de développer une nouvelle classe de composés aromatiques polycycliques avec un électron non apparié (spin), délocalisé dans le système π .

La pièce maîtresse de la conception moléculaire de ces nano-graphènes paramagnétiques est un radical π -délocalisé stable, qui est associé à des systèmes hétéro-aromatiques, de telle sorte que l'électron non apparié est délocalisé sur plusieurs atomes. Le choix judicieux de la taille et du type du système aromatique (nano-graphène) permettra de contrôler les propriétés électroniques des molécules, telles que la délocalisation de spin et l'absorption électronique. Les relations développées de structure moléculaire \leftrightarrow propriétés permettront d'ajuster ces propriétés pour créer des matériaux uniques pour des applications dans l'électronique moléculaire (plateformes moléculaires) et la spintronique (transport et stockage d'informations *via* les propriétés de spin) avec absorption électronique contrôlée dans la région de proche IR.

The goal of this proposal is to develop a new class of polycyclic aromatic radicals with the unpaired electron (spin) delocalized in the pi system. The centerpiece of the molecular design of these paramagnetic nanographenes is a stable radical, which is annulated with (het)aromatic systems in such a way, that the unpaired electron is delocalized over large areas. Judicious choice of the size and type of the aromatic system will allow to control electronic properties of the molecules, such as spin delocalization and electronic absorption. The developed molecular structure–property relationships will permit to tune these properties for creating unique materials for applications in molecular electronics (molecular platforms) and spintronics (charge transport coupled with spin properties) with controlled

electronic absorption in the near IR region.

III. Plan de travail *Work plan*

Le programme de recherche proposé comprend trois parties (*The proposed research program consists of three parts*):

a) Synthèse *Synthesis*

Les synthèses seront effectuées sous la direction du Pr. Piotr Kaszynski à l'Académie Polonaise des Sciences (CBMM-PAS) et/ou à Middle Tennessee State University (USA).

The syntheses will be conducted under the direction of Prof. Piotr Kaszynski at the Polish Academy of Sciences (CBMM-PAS) and / or at Middle Tennessee State University (USA).

b) Caractérisation physico-chimique *Physico-chemical characterization*

Les radicaux étudiés seront isolés sous forme pure et leurs propriétés structurales, spectroscopiques, magnétiques et électrochimiques seront étudiées à l'Académie Polonaise des Sciences (CBMM-PAS) et/ou à Middle Tennessee State University (USA) sous la responsabilité scientifique du Pr. Piotr Kaszynski, ainsi que à l'Université de Pau sous la direction conjointe du Pr. Anna Chrostowska et du Dr Clovis Darrigan.

Pour une compréhension plus complète des structures électroniques des radicaux parents, des spectres photoélectroniques seront enregistrés à l'Université de Pau à l'IPREM. La spectroscopie de photoélectrons UV s'est révélée être un outil puissant pour la caractérisation d'espèces stables ou réactives en phase gazeuse, également en ce qui concerne des radicaux.^{3,4} L'apport de l'UV-PES en tant que technique expérimentale donnant l'accès aux niveaux énergétiques des orbitales moléculaires occupées, est important pour la compréhension des propriétés chimiques des systèmes connus, mais se montre également très utile dans l'étude des systèmes moléculaires originaux, nouvellement synthétisés. La connaissance de leur structure électronique permet non seulement la compréhension et l'explication de leur réactivité ou des propriétés physico-chimiques, mais elle constitue un élément prédictif essentiel pour l'élaboration de nouveaux composés conçus pour les propriétés souhaitées. L'UV-PES est certainement un outil clé à considérer dans la recherche d'informations sur la structure électronique des molécules.

The proposed radicals will be isolated in the pure form and investigated for their structural, spectroscopic, magnetic, and electrochemical properties at the Polish Academy of Sciences (CBMM-PAS) and / or at Middle Tennessee State University (USA) under the supervision of Pr. Piotr Kaszynski, and at the University of Pau under the joint direction of Prof. Anna Chrostowska and Dr. Clovis Darrigan.

For a more complete understanding of the electronic structures of parent radicals, photoelectron spectra will be recorded at the University of Pau at IPREM. UV photoelectron spectroscopy has proved to be a powerful tool for the characterization of stable or reactive species in the gaseous phase, also with respect to radicals.^{3,4} The contribution of UV-PES as an experimental technique, giving access to the energetic levels of the occupied molecular orbitals is important for understanding the chemical properties of known systems, but is also very useful in the study of newly synthesized, original molecular systems. Knowledge of their electronic structure not only allows comprehension and explanation of their reactivity or physico-chemical properties, but it is an essential predictive element for the development of new compounds designed for the desired properties. The UV-PES is certainly a key tool to consider in the search for information on the electronic structure of molecules.

c) Analyse computationnelle *Computational analysis*

Les énergies d'ionisation fournies par l'UV-PES et obtenues par des méthodes calculatoires

seront utilisées pour corrélérer les études expérimentales et théoriques. C'est la seule façon d'aborder des problèmes de plus en plus complexes et d'offrir des réponses et des solutions complètes. Ainsi, les calculs DFT seront effectués en utilisant Gaussian 09. L'analyse fournira des informations clés sur les structures électroniques à partir des résultats spectroscopiques, du comportement électrochimique et des données magnétiques.

DFT calculations will be obtained using Gaussian 09 run on a 8-core computer. The analysis will yield key information on electronic structures and provide insight into spectroscopic results, electrochemical behavior, and magnetic data.

d) Diffusion des résultats *Dissemination of the results*

On s'attend à ce que, outre une excellente thèse de doctorat, 3 à 4 articles de haut niveau résultent des activités proposées. Les travaux seront également présentés lors de conférences internationales.

It is expected that in addition to one solid PhD thesis, 3-4 high profile papers will result from the proposed activities. Also the results will be presented at professional international meetings.

IV. Références bibliographiques (*Literature References*)

1. *Stable radicals: fundamentals and applied aspects of odd-electron compounds*; Hicks R, Ed.; Wiley & Sons, 2010.
2. M. Jasinski, D. Pocięcha, H. Monobe, J. Szczytko, P. Kaszynski *J. Am. Chem Soc.* **2014**, *136*, 14658-14661.
3. Electronic Structure of Stable Radicals of the Heavy Group 14 Elements: UV–Photoelectron Spectroscopy Characterization. A. Chrostowska, A. Dargelos, A. Graciaa, P. Baylère, V. Ya. Lee, M. Nakamoto, A. Sekiguchi *Organometallics*, **2008**, *27*, 2915–2917.
4. Electrochemical Properties and Computations of Stable Radicals of the Heavy Group 14 Elements (Si, Ge and Sn). J. Y. Becker, V. Ya. Lee, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, A. Chrostowska, A. Dargelos *Chemistry - A European Journal*, **2009**, *15*, 8480-8484.

COMPETENCES REQUISES / REQUIRED COMPETENCES

Les compétences requises pour un tel sujet sont nécessairement multiples. Ainsi, le candidat devra conduire ses recherches dans le domaine d'application des réactions particulières avec des analyses spectroscopiques et des études quantiques des composés obtenus. Il doit avoir des bases en synthèse organique. Son aptitude à travailler en équipe, dans un contexte scientifique interdisciplinaire, et dans un environnement international et collaboratif sera appréciée.

Skills required for completion of the proposed Ph.D. project are necessarily multiple. Thus, the successful candidate is expected to conduct research in the areas of synthetic organic chemistry, spectroscopic and electrochemical analyses and also quantum chemical investigation of the obtained compounds. Therefore, a sound knowledge and experience in synthetic chemistry is required. In addition, abilities to work in a team, in an interdisciplinary scientific context, and in an international and collaborative environment are expected. Good English will be a clear advantage.

CRITÈRES D'ÉVALUATION DE LA CANDIDATURE / CRITERIA USED TO SELECT CANDIDATE

Processus de sélection (Selection process steps):

- Constitution d'un Jury de sélection. (Establishment of the selection committee.)
- Sélection des candidats sur dossier de candidature. (evaluation of the applicants cv's)
- Audition des candidats et classement. (Interview with the selected candidates and ranking.)

Critères d'évaluation de la candidature (Criteria used in selection of the candidate):

- La motivation, la maturité scientifique et la curiosité du candidat. (The candidate's motivation, scientific maturity and curiosity.)
- Ses connaissances en chimie organique et chimie-physique. (candidate's knowledge in organic and physical chemistry.)
- Ses notes et son classement en M1 et en M2. (candidate's marks and rankings in M1 and M2.)
- Maîtrise de l'anglais. (English proficiency)

CONSTITUTION DU DOSSIER DE CANDIDATURE, DATE LIMITE DE DEPOT / REQUIRED DOSSIER, DATE

Envoyer par email un dossier de candidature comprenant (send an e-mail with your candidature containing):

- CV (CV)
- lettre de motivation (cover letter detailing candidate's motivations)
- relevé de notes et classements en Master (candidate's MSc marks and ranking)
- lettres de recommandation (any letters of recommendation)
- coordonnées des personnes du milieu professionnel (minimum two) à contacter (contact details for 2 referees)

DATE LIMITE DE DEPOT DU DOSSIER (limiting date):

30.04.2017

CONTACTS

Pr Anna Chrostowska

anna.chrostowska@univ-pau.fr +33559407580/+33603579675

Dr Clovis Darrigan

Clovis.darrigan@univ-pau.fr

Pr Piotr Kaszynski

Piotr.Kaszynski@mtsu.edu