

PhD Project starting 1st October 2020

Laboratory : MOLTECH-Anjou (SOMaF group), University of ANGERS
(<http://moltech-anjou.univ-angers.fr/>)

Title of the PhD subject : Organometallic coupling methodologies from nitroarenes for active materials in organic photovoltaics

Supervisor : Pr. Piérick HUDHOMME
pietrick.hudhomme@univ-angers.fr; Tel : (+33) (0)6 83 28 78 39

Co-supervisor : Dr Antoine GOUJON; antoine.goujon@univ-angers.fr

Grant : PhD grant from University of Angers

Presentation of project :

The objective of this PhD aims to develop original organometallic couplings methodologies involving nitroarenes, to prepare new molecular materials or polymers, donor or acceptor. These materials will be integrated in organic electronics devices, in particular for applications in organic solar cells.

Most of the methods known today for synthesizing these molecules are using palladium-catalyzed organometallic couplings from halogenated derivatives. In our group, we have very recently successfully carried out the Suzuki-Miyaura reaction¹ using a nitroarene as electrophile substrate, in particular on nitrated perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (PDI).² These reactions turn out to be more interesting in terms of synthetic accessibility of the starting materials, selectivity, scalability and industrial applications than those using halogenated analogs.

In this PhD work, we will extend the study of the reactivity of this nitro function introduced on the bay-region of the PDI core, engaging it in various organometallic coupling methodologies, conducting mechanistic studies, and to probing the influence of the nature of the metal catalyst (Pd or the less onerous Ni). This study will then be extended to various nitroarenes, in particular other opto- or electroactive polyaromatic dyes in order to evaluate the potential of this coupling methodology, and open new possibilities in organic electronics.

This organic synthetic challenge will be completed by the study of the electrochemical and optical properties of these new molecular systems, and by their use as donors or acceptors in organic solar cells. This complementarity will thus enable the PhD candidate to acquire multidisciplinary training in the field of functional organic materials applied in organic electronics.

Profile of the candidate: The candidate must be an **organic chemist** and have a good university background. Knowledge in the field of organic materials, electrochemical and spectroscopic techniques (UV-Visible, fluorescence), and practical methods of organometallic couplings will be appreciated.

Application: The PhD project will start 1st October 2020. Candidates must send CV and cover letter showing motivation, including clear description of previous Master internship(s) to the following addresses:

pietrick.hudhomme@univ-angers.fr
antoine.goujon@univ-angers.fr

¹ a) El-Berjawi, R.; Hudhomme, P. *Dyes Pigm.* **2018**, *159*, 551-556; b) Rocard, L.; Hudhomme, P. *Catalysts* **2019**, *9*, 213; c) Rocard, L.; Hatych, D.; Chartier, T.; Cauchy, T.; Hudhomme, P., *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 2019, 47, 7635-7643; L. Rocard, A. Goujon, P. Hudhomme *Molecules* **2020**, *25*, 1402.

² Nowak-Krol, A.; Würthner, F. *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 1272-1318.

Proposition sujet de Thèse démarrage 1^{er} Octobre 2020

Laboratoire : MOLTECH-Anjou (groupe SOMaF), Université d'ANGERS
(<http://moltech-anjou.univ-angers.fr/>)

Titre du sujet de thèse : Nouvelles méthodologies de couplage organométallique à partir de nitroarènes, pour des matériaux actifs en photovoltaïque organique

Directeur de thèse : Pr. Piérick HUDHOMME
pietrick.hudhomme@univ-angers.fr; Tel : (+33) (0)6 83 28 78 39

Co-encadrant : Dr Antoine GOUJON; antoine.goujon@univ-angers.fr

Financement : Allocation Doctorale de l'Université d'Angers

Présentation du sujet :

Cette Thèse de Doctorat a pour objectif de développer par le biais de méthodes originales de couplages organométalliques utilisant des nitroarènes, de nouveaux matériaux moléculaires ou polymères, donneurs ou accepteurs. Les applications visées concernent en particulier les cellules solaires organiques.

Les voies de synthèse habituelles vers ces molécules utilisent des couplages organométalliques pallado-catalysés de dérivés halogénés. Nous avons récemment montré qu'en série pérylènediimide¹ (PDI), il est possible de proposer des méthodes de couplage originales, en particulier la réaction de Suzuki-Miyaura, en utilisant un substrat électrophile porteur d'une fonction nitro.² Par rapport à celles utilisant les analogues halogénés, ces réactions sont plus intéressantes en termes d'accessibilité des produits nitrorènes de départ, de sélectivité et potentiellement d'applications industrielles.

Dans ce travail de thèse, nous étudierons la réactivité de la fonction nitro introduite sur le motif PDI avec le développement de méthodologies de couplages organométalliques et leur étude mécanistique selon la nature du catalyseur (Pd ou le moins onéreux Ni). Ce travail sera ensuite étendu à différents nitroarènes tels que des chromophores aromatiques ou polyaromatiques électro- et/ou photoactifs afin d'élargir le champ d'activité de cette méthodologie de couplage.

Ce travail de synthèse organique sera complété par l'étude des propriétés électrochimiques et optiques de ces nouveaux systèmes moléculaires, et par leur utilisation comme donneurs ou accepteurs dans des cellules solaires organiques. Cette complémentarité permettra ainsi au/à la Doctorant(e) d'acquérir une formation pluridisciplinaire dans le domaine des matériaux organiques fonctionnels pour l'électronique organique.

Profil du/de la candidat(e) recherché(e) : Il/elle devra posséder un profil de **chimiste organicien** à l'issue d'un bon cursus universitaire. Des connaissances dans le domaine des matériaux organiques et des techniques électrochimiques et spectroscopiques (UV-Visible, fluorescence) constitueront un plus, ainsi qu'une bonne connaissance pratique des couplages organométalliques.

Candidature : Le projet de thèse débutera le 1^{er} octobre 2020. Les candidats doivent envoyer un CV et une lettre de motivation, comprenant également une description synthétique des précédents stages de Master aux adresses suivantes:

pietrick.hudhomme@univ-angers.fr

antoine.goujon@univ-angers.fr

¹ Nowak-Krol, A.; Würthner, F. *Org. Chem. Front.* **2019**, 6, 1272-1318.

² a) El-Berjawi, R.; Hudhomme, P. *Dyes Pigm.* **2018**, 159, 551-556; b) Rocard, L.; Hudhomme, P. *Catalysts* **2019**, 9, 213; c) Rocard, L.; Hatych, D.; Chartier, T.; Cauchy, T.; Hudhomme, P., *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 47, 7635-7643; Rocard, L.; Goujon, A.; Hudhomme P. *Molecules* **2020**, 25, 1402