

## Accumulation de charges photoinduite à base de photosensibilisateurs de métaux non précieux à haut potentiel redox : apport de la DFT

Projet de thèse financé, 01/10/2023-30/09/2026

Mots-clefs : photochimie théorique - transfert d'électron photoinduit - potentiel redox - surface d'énergie potentielle

**Contexte** : Le transfert d'électron photoinduit est une réaction élémentaire dans le processus naturel de photosynthèse. Ainsi il joue un rôle crucial dans la conversion de l'énergie solaire en matière biologique. Si le transfert d'un électron est aujourd'hui relativement bien compris, **le transfert photoinduit et l'accumulation de plusieurs électrons** reste un très grand défi, alors même que la photosynthèse repose sur des réactions de transfert multiélectroniques. Dans ce contexte, nous développerons de nouveaux concepts pour l'accumulation photoinduite de plusieurs équivalents redox, afin de comprendre les modes opératoires sous-jacents.

**Objectifs** : Nous développerons de nouveaux photosensibilisateurs (PS) basés sur des métaux de transition abondants et présentant de meilleures propriétés réductrices que les PS classiques à base de métaux précieux, tels que  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . Nous développerons aussi de nouvelles unités moléculaires de stockage d'électrons, nous permettant d'exploiter le concept d'inversion du potentiel redox afin de faciliter l'accumulation de plusieurs électrons. Le design de **photosensibilisateurs à haut potentiel redox à base de complexes de molybdène(0)** sera guidé par la chimie computationnelle. Par la suite et en parallèle du travail expérimental des laboratoires partenaires, des diades originales PS-accepteur (**PS-A**) et triades **PS-A-PS** basées sur des accepteurs stockant jusqu'à 4 électrons seront étudiées. Dans un troisième temps, certains donneurs **D** seront incorporés au design via deux centres  $\text{Mo}(0)$  pour former des pentades moléculaires de type **D-PS-A-PS-D**.



Figure 1 : Représentation schématique de diades, triades et pentades composées de PS de  $\text{Mo}(0)$ , donneurs D et accepteurs A d'électrons, pour l'étude du transfert multiélectronique photoinduit et l'accumulation de charges

**Cadre** : projet collaboratif international avec des expérimentateurs (groupes de Katja Heinze, U. Mainz et Oliver Wenger, U. Bâle), financé par l'appel à projets 2022 "Solar-driven chemistry" (projet CA-HiPoPS). Trois doctorant.e.s travailleront simultanément et conjugueront leurs efforts synthétiques, spectroscopiques et théoriques pour atteindre les objectifs du projet.

**Compétences** : Master 2 en chimie ou physique théorique, avec un goût pour la photochimie et la discussion avec les expérimentateurs. Compétences en programmation (Fortran, python) souhaitées. Bon niveau d'anglais écrit et oral requis pour faciliter la communication entre laboratoires partenaires.

**Procédure** : le recrutement s'effectue en trois temps.

- 1) les candidat.e.s envoient un CV, une lettre de motivation, leurs résultats de Master et une lettre de recommandation à Isabelle Dixon : [isabelle.dixon@irsamc.ups-tlse.fr](mailto:isabelle.dixon@irsamc.ups-tlse.fr)
- 2) en parallèle, les candidat.e.s postulent auprès de l'école doctorale Sciences de la Matière <https://ed-sdm.univ-toulouse.fr/as/ed/proposition.pl?site=edsdm>
- 3) les candidat.e.s retenue.e.s par l'école doctorale postuleront ensuite à l'offre correspondante, via le portail emploi du CNRS (<https://emploi.cnrs.fr/>).

Le/la doctorant.e sera accueilli.e au LCPQ à Toulouse (environ 30 chercheurs et enseignants-chercheurs, environ 30 doctorants et postdoctorants).