



Nanocomposites luminescents répondant à une sollicitation mécanique

Contrat doctoral de trois ans financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) : 2100-2300€ brut/mensuel

Mots clés : chimie, chimie moléculaire, chimie des matériaux, polymère, luminescence.

Début en Sept-Oct 2024

Lieu principal : Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR), Université de Rennes, France / collaboration avec l'équipe QI2M de l'Institut de Physique de Rennes (IPR)

Contacts : Dr. M. Amela-Cortes: maria.amela-cortes@univ-rennes.fr,

Pr. Y. Molard: yann.molard@univ-rennes.fr

Dr. M. Achard: mathieu.achard@univ-rennes.fr

La traduction directe d'une force mécanique en un signal de luminescence facilement lisible ouvre de nouvelles perspectives dans le domaine des matériaux et de la détection des contraintes mécaniques. À ce jour, ces matériaux fonctionnels sont principalement basés sur l'intégration de mécanophores organiques émissifs. Cependant, ces composés sont limités en raison de problèmes de photoblanchiment, de leur manque de sensibilité et de leurs coûts de synthèse.

L'objectif de ce doctorat sera d'explorer un nouveau concept de détection en développant à faible coût des copolymères luminescents incorporant deux émetteurs complémentaires : Des dérivés de 3-oxindole et des clusters octaédriques de molybdène (Mo_6). Leur comportement en émission sous contrainte mécanique sera ensuite étudié. Les Mo_6 sont phosphorescents dans le rouge avec des rendements quantiques élevés, ont une excellente photostabilité et sont très sensibles à l' O_2 . Les dérivés de 3-oxindoles sont luminescents dans le bleu-vert et peuvent être facilement fonctionnalisés pour copolymériser et interagir avec le Mo_6 (Figure 1).

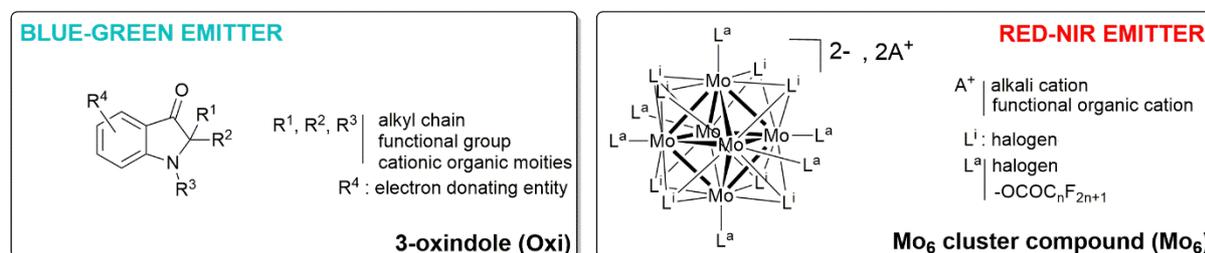


Figure 1. Représentation des émetteurs organique et inorganiques.

Ce projet réunit deux concepts fondamentaux dans un seul matériau : i) l'extinction de la phosphorescence des Mo_6 par production d'oxygène singulet, ii) la variation de la perméabilité à l' O_2 sous l'effet d'un stress mécanique dans des polymères semi-cristallins. Comme présenté dans la figure 2, ces changements modifient la couleur d'émission du nanocomposite contenant les deux émetteurs, permettant ainsi la visualisation directe d'une contrainte mécanique subie ou en cours.

Ce projet pluridisciplinaire est organisé en plusieurs phases combinant :

- i) la synthèse des émetteurs organiques et inorganiques et leur fonctionnalisation,
- ii) la formulation et la synthèse des nanocomposites
- iii) des études photophysiques en solution, sur film et in-operando (couplées à une sollicitation mécanique).



La personne recrutée bénéficiera d'une formation pluridisciplinaire en synthèse moléculaire, macromoléculaire et caractérisation de polymères hybrides dans les équipes OMC (M. Achard) et CSM (M. Amela-Cortes, Y. Molard) de l'ISCR, en mesures photophysiques (plateforme Caphter UAR ScanMAT) et en caractérisation du comportement mécanique avec et sans irradiation UV-2A (IPR, équipe QI2M).

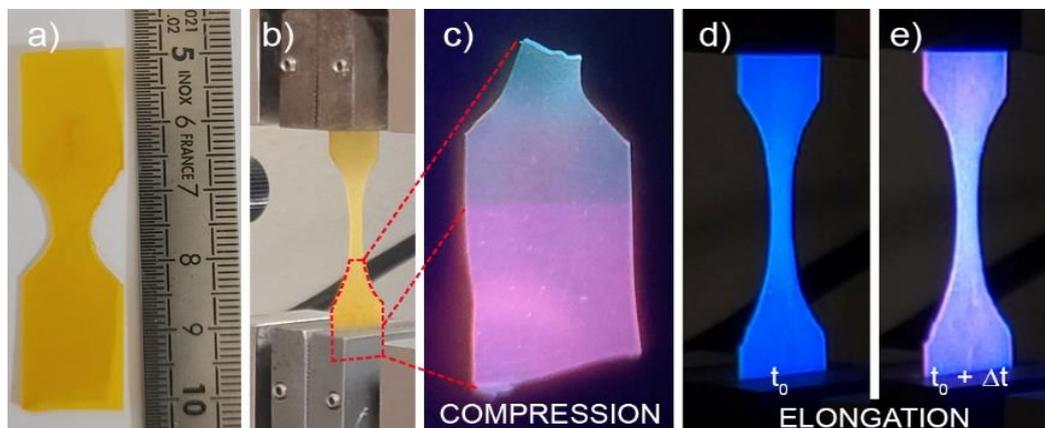


Figure 2. Echantillon « preuve de concept » sous lumière naturelle (a, b) et sous UV-2A (c, d, e); c) partie basse de l'échantillon montrant les parties compressée et allongée après rupture; échantillon durant l'élongation: d) au début (t_0), et e) à la fin ($t_0 + \Delta t$) de l'irradiation.

Ce projet de thèse s'inscrit dans le cadre du projet de recherche ANR "Everyone" (2024-2028). Le candidat retenu aura un profil de chimiste moléculaire avec des compétences reconnues en synthèse organique et idéalement des compétences en spectroscopie optique (absorption, émission). En raison de la nature interdisciplinaire du projet, le candidat idéal fera preuve d'un haut degré d'initiative et d'une volonté de faire avancer le sujet dans sa globalité: de la synthèse organique aux essais mécaniques. Il/elle devra être capable de travailler en équipe dans un environnement international (la maîtrise de l'anglais est obligatoire).

Publications:

S. Khlifi, J. Bignon, M. Amela-Cortes, N. Dumait, H. Akdas-Kiliç, G. Taupier, S. Freslon, S. Cordier, S. Derien, M. Achard, G. h. Loas, Y. Molard, *J. Mater. Chem. C* **2021**, 9, 7094-70102, 10.1039/D1TC01229K

Khelifi, S.; Fournier Le Ray, N.; Paofai, S.; Amela-Cortes, M.; Akdas-Kilic, H.; Taupier, G.; Derien, S.; Cordier, S.; Achard, M.; Molard, Y., Self-erasable inkless imprinting using a dual emitting hybrid organic-inorganic material. *Mater. Today* **2020**, 35, 34-41.

Robin, M.; Dumait, N.; Amela-Cortes, M.; Roiland, C.; Harnois, M.; Jacques, E.; Folliot, H.; Molard, Y., Direct Integration of Red-NIR Emissive Ceramic-like AnM6Xi8Xa6 Metal Cluster Salts in Organic Copolymers Using Supramolecular Interactions. *Chem. Eur. J.* **2018**, 24 (19), 4825-4829.

Amela-Cortes, M.; Paofai, S.; Cordier, S.; Folliot, H.; Molard, Y., Tuned Red NIR phosphorescence of polyurethane hybrid composites embedding metallic nanoclusters for oxygen sensing. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 8177-8180.