

Spécialité : CHIMIE / Chimie organique

Laboratoire : IRAMIS/NIMBE/LICSEN

## Nanostructures à base de porphyrines

Responsable de stage : CAMPIDELLI Stéphane

stephane.campidelli@cea.fr

Tel : +33 1 69 08 51 34

Stage pouvant se prolonger en thèse : Oui

Durée du stage : 6 mois

### Résumé:

Les porphyrines sont des macrocycles tétrapyrroliques aromatiques qui présentent une grande diversité de propriétés optiques, opto-électroniques et électrochimiques. Le but de ce projet est de synthétiser de nouveaux matériaux à base de porphyrines pour tirer partie de ces propriétés.

### Sujet :

Le but de ce projet est de synthétiser de nouvelles molécules à base de porphyrines pour la fabrication de nanostructures mono- et bidimensionnelles. Les porphyrines sont des macrocycles tétrapyrroliques aromatiques ; les dérivés de porphyrines sont des briques essentielles du vivant, notamment pour le transport d'oxygène, pour les réactions d'oxydation et également pour la photosynthèse. Au-delà de cette importance dans le domaine du vivant, les propriétés optiques et électroniques des porphyrines en font un des matériaux les plus étudiés pour la conversion d'énergie, la catalyse, l'optique/optoélectronique et la médecine.

D'autre part, à cause de leur structure et de la grande versatilité de leur synthèse, les porphyrines meso-substituées ont permis la formation d'un large éventail de nanostructures covalentes ou supramoléculaires.[1-5] Dans ce contexte, au cours de ce stage nous proposons de synthétiser des dérivés de porphyrines contenant des groupements PAHs (hydrocarbures aromatiques polycycliques)[6] pouvant conduire à des porphyrines pi-étendues et/ou des nanostructures mono- et bidimensionnelles.[7,8] Avec ces assemblages, nous visons à exploiter les propriétés optiques et optoélectroniques des porphyrines. Ce projet rassemble plusieurs partenaires possédant des expertises complémentaires en chimie (CEA-Saclay) et en microscopie à effet tunnel (ISMO-Univ. Paris-Sud et IM2NP/CINaM à Marseille). Pour ce projet le/la candidat(e) devra posséder une solide formation en chimie organique. Le projet sera réalisé en collaboration avec des physiciens ; le/la candidat(e) doit également avoir un goût prononcé pour le travail multidisciplinaire.

### Références :

1. S. Mohnani and D. Bonifazi, *Coord.Chem.Rev.*, 2010, 254, 2342-2362.
2. N. Aratani and A. Osuka, *Bull.Chem.Soc.Jpn*, 2015, 88, 1-27.
3. R. Haver and H. L. Anderson, *Helv.Chim.Acta*, 2019, 102, e1800211.
4. L. Grill, M. Dyer, L. Lafferentz, M. Persson, M. V. Peters and S. Hecht, *Nat.Nanotechnol.*, 2007, 2, 687-691.
5. J. Otsuki, *Coord.Chem.Rev.*, 2010, 254, 2311-2341.
6. Synthesis and Suzuki-Miyaura cross coupling reactions for post-synthetic modification of a tetrabromo-anthracenyl porphyrin

J. Pijeat, Y. J. Dappe, P. Thuéry and S. Campidelli, [Org.Biomol.Chem.](https://doi.org/10.1039/C8OB02150C), 2018, 16, 8106-8114

7. Edge-on self-assembly of tetra-bromoanthracenyl-porphyrin on silver surfaces

N. Kalashnyk, M. Daher Mansour, J. Pijeat, R. Plamont, X. Bouju, T. S. Balaban, S. Campidelli, L. Masson and S. Clair, [J. Phys. Chem. C](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c05908) 2020, 124, 40, 22137-22142

8. J. Pijeat, L. Chaussy, R. Simoës, J. Isopi, J.-S. Lauret, F. Paolucci, M. Marcaccio and S. Campidelli, [ChemOpen](https://doi.org/10.1002/open.202100201), 2021, 10, 997-1003

---

## Porphyrin-based nanostructures

### Abstract:

Porphyrins are aromatic tetrapyrrolic macrocycles that exhibit a wide range of optical, optoelectronic and electrochemical properties. The aim of this project is to synthesize new materials based on porphyrins to take advantage of these properties.

### Subject :

The aim of this project is to synthesize new porphyrin-based molecules for the fabrication of one- and two-dimensional nanostructures. Porphyrins are aromatic tetrapyrrolic macrocycles; porphyrin derivatives are essential building blocks of living organisms, notably for oxygen transport, oxidation reactions and photosynthesis. In addition to their importance to life, the optical and electronic properties of porphyrins make them one of the most studied materials for energy conversion, catalysis, optics/optoelectronics and medicine.

On the other hand, because of their structure and the great versatility of their synthesis, meso-substituted porphyrins have enabled the formation of a wide range of covalent or supramolecular nanostructures. [1-5] In this context, we propose to synthesize porphyrin derivatives containing PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons)[6] that can lead to pi-stretched porphyrins and/or one- and two-dimensional nanostructures. [7,8] With these assemblies, we aim to exploit the optical and optoelectronic properties of porphyrins. This project brings together several partners with complementary expertise in chemistry (CEA-Saclay) and scanning tunneling microscopy (ISMO-Univ. Paris-Sud and IM2NP/CINaM in Marseille). For this project, the candidate should have a solid background in organic chemistry. The project will be carried out in collaboration with physicists; the candidate should also have a good feeling for multidisciplinary work.

### Références :

1. S. Mohnani and D. Bonifazi, *Coord.Chem.Rev.*, 2010, 254, 2342-2362.

2. N. Aratani and A. Osuka, *Bull.Chem.Soc.Jpn*, 2015, 88, 1-27.

3. R. Haver and H. L. Anderson, *Helv.Chim.Acta*, 2019, 102, e1800211.

4. L. Grill, M. Dyer, L. Lafferentz, M. Persson, M. V. Peters and S. Hecht, *Nat.Nanotechnol.*, 2007, 2, 687-691.

5. J. Otsuki, *Coord.Chem.Rev.*, 2010, 254, 2311-2341.

6. Synthesis and Suzuki-Miyaura cross coupling reactions for post-synthetic modification of a tetrabromo-anthracenyl porphyrin

J. Pijeat, Y. J. Dappe, P. Thuéry and S. Campidelli, [Org.Biomol.Chem.](https://doi.org/10.1039/C8OB02150C), 2018, 16, 8106-8114

7. Edge-on self-assembly of tetra-bromoanthracenyl-porphyrin on silver surfaces

N. Kalashnyk, M. Daher Mansour, J. Pijeat, R. Plamont, X. Bouju, T. S. Balaban, S. Campidelli, L. Masson and S. Clair, [J. Phys. Chem. C](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c05908) 2020, 124, 40, 22137-22142

8. J. Pijeat, L. Chaussy, R. Simoës, J. Isopi, J.-S. Lauret, F. Paolucci, M. Marcaccio and S. Campidelli, [ChemOpen](https://doi.org/10.1002/open.202100201), 2021, 10, 997-1003

---