

Sujet de thèse

Synthèse de précurseurs de nitrure de bore pour la fabrication d'un réseau de BN sp^2 - sp

Dans la famille des 2D, le nitrure de bore hexagonal (hBN), dont l'arrangement atomique est proche de celui du graphène, suscite un intérêt croissant car il est considéré comme pouvant participer au développement de dispositifs électroniques à base de graphène. Le hBN est également l'un des seuls matériaux inorganiques capables de conserver ses propriétés intrinsèques tout en résistant sur le long terme à des conditions sévères. Néanmoins, le hBN est un isolant, limitant ses domaines d'application. Le contrôle de sa structure à l'échelle atomique, notamment en incorporant différents types d'hybridation de liaison BN, permettrait de surmonter cette limite. En effet, un allotrope très prometteur du BN est le BN dit graphyne-like (BNyne). Sa structure consiste en un **réseau 2D d'atomes de B et de N de liaisons hybridées sp^2 (liaison simple + liaison délocalisée) et sp (liaison double + liaison délocalisée)**, et sa bande interdite, qui définit son caractère isolant ou non, devrait diminuer en fonction du nombre de liaisons de type sp . Bien qu'ils soient prédits stables, les BNynes restent hypothétiques et n'ont jamais été synthétisés jusqu'à présent. L'accès aux BNynes est conditionné par la **synthèse de précurseurs à façon** qui doivent être soigneusement choisis pour fournir l'hybridation souhaitée.

Le (la) candidat(e) synthétisera ainsi des précurseurs de BN non commerciaux et sur mesure. Les efforts porteront sur la **synthèse de réactifs qui contiennent ou conduisent à des liaisons sp -BN** ; la liaison sp -BN ayant une forte réactivité, le maintien de cette hybridation sera l'un des principaux enjeux. Les iminoboranes sont prometteurs ; néanmoins, ils restent difficiles à manipuler. La liaison sp -BN présentant une réactivité élevée, le maintien de l'hybridation sera au cœur de la thèse. À cet égard, l'iminoborane et les poly(iminoboranes) seront synthétisés et caractérisés en termes de structure et de pureté. Leur réactivité vis-à-vis de réactifs de BN sp^2 (par exemple la borylborazine), disponibles au laboratoire, sera étudiée en solution.

Dans un deuxième temps, la **synthèse d'un réseau étendu sp - sp^2 BN** sera envisagée. Une synthèse dite interfaciale est proposée pour la fabrication du matériau final : Le précurseur de l'hybridation sp sera ainsi maintenu "isolé" dans son solvant, et seule une réaction ayant lieu à l'interface liquide-liquide entre les précurseurs contenus dans leur solvant respectif est prévue. Les précurseurs synthétisés seront caractérisés (structure, pureté...) et leur réactivité chimique envers des réactifs.

Le travail doctoral peut être divisé en 2 objectifs :

Obj. 1 : Synthèse et isolement de réactifs qui fourniront des atomes B et N hybridés sp .

Obj. 2 : Etude de la réactivité chimique des précurseurs obtenus vis-à-vis de réactifs de BN hybridés sp^2 .

Le (la) candidat(e) intégrera l'équipe Chimie Inorganique Moléculaire et Précurseurs (CIMP) du LMI et travaillera sous la direction de Catherine Marichy et Bérangère Toury.

Techniques utilisées

Techniques de synthèse: synthèse sous atmosphère inerte (boîte à gants, rampe mixte vide/Ar, verrerie schlenk), synthèse inorganique.

Techniques de caractérisation: RMN (1H , ^{19}F , ^{13}C et ^{11}B), spectroscopie IR and UV-visible, spectroscopie de masse.

Compétences souhaitées

Le (la) candidat(e) doit être motivé(e) par un travail interdisciplinaire alliant la synthèse inorganique, les matériaux aux caractérisations physico-chimiques. Le (la) candidat(e) devra présenter des connaissances en méthodes de synthèse chimique. Une expérience en manipulation sous rampe mixte vide/argon sera appréciée.

De la minutie, de la précision et de la rigueur sont requises tant du point de vue de la manipulation expérimentale que du traitement des données. De solides connaissances en chimie organique et/ou inorganique ainsi qu'une autonomie d'organisation au travail sont fortement souhaitables.

Contact:

Marichy Catherine: catherine.marichy@univ-lyon1.fr

Tel : +33 (0)4 72 43 17 01