



Contrat postdoctoral de 12 mois en photochimie computationnelle

Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques
Université Paul Sabatier, Toulouse



Nanomatériaux à base de PhotoCORM (complexes photolibérant CO) pour la thérapie antimicrobienne

Contexte : Les complexes de Rhénium(I) carbonyl peuvent être conçus pour libérer du monoxyde de carbone sous irradiation lumineuse.¹ Leur stabilité à l'air et à l'eau, combinée avec leur biocompatibilité,² en font de très bons candidats pour la thérapie antimicrobienne.³ La photosensibilisation d'oxygène singulet a également été mise en évidence pour certains composés,¹ ce qui pourrait renforcer l'effet biologique de CO. Le défi actuel du domaine est d'améliorer les propriétés d'absorption des photoCORMs, tout en maintenant leurs excellentes capacités à photolibérer CO.

Objectifs : Dans le cadre d'une collaboration expérimentale avec les groupes des Dr Suzanne Féry-Forgues (SPCMIB Toulouse, porteuse du projet ANR *PANTHERA*) et Pr Vincent Sol (PEIRENE Limoges), le/la postdoctorant.e théoricien.ne concevra de nouveaux complexes de Re(I) absorbant davantage vers le rouge et rationalisera leur photoréactivité grâce à l'utilisation de méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'équipe d'accueil possède l'expertise pour établir la topologie de la surface d'énergie potentielle de l'état excité triplet le plus bas (³SEP), particulièrement dans le contexte de la photolibération de ligands.⁴ Dans ce cadre de ce même projet, un.e doctorant.e expérimentateur.trice sera recruté.e pour la synthèse et l'étude photophysique et photochimique des nouveaux complexes dans les laboratoires partenaires. Les calculs seront effectués sur le cluster du laboratoire ou sur le supercalculateur du mésocentre régional de calcul (CALMIP).

Feuille de route : L'objectif de la contribution théorique au projet est d'assister à la conception de complexes potentiellement efficaces, possédant les propriétés d'absorption de lumière souhaitées et la capacité à photosensibiliser l'oxygène singulet, dans le but de minimiser l'effort de synthèse. Les propriétés d'absorption seront simulées par TD-DFT en solvant implicite, et une analyse orbitale sera menée pour rationaliser le design. La photoréactivité et la photosensibilisation de ¹O₂ seront étudiées sur une sélection de complexes en optimisant les états excités triplets impliqués (³MLCT et ³MC), dans le but d'estimer leur capacité au transfert d'énergie vers ³O₂ par opposition à la population d'états ³MC dissociatifs, si ceux-ci sont accessibles thermiquement. Enfin, les barrières d'énergie le long de la ³SEP seront quantifiées par des méthodes de type Nudged Elastic Band et/ou optimisation d'état de transition, et les points de croisement clés pour les processus de désactivation nonradiative par croisement intersystème seront optimisés.

¹ ÁD Hernández Mejías, A Poirot, M Rmili, N Leygue, M Wolff, N Saffon-Merceron, E Benoist, S Féry-Forgues. Efficient photorelease of carbon monoxide from a luminescent tricarbonyl rhenium(I) complex incorporating pyridyl-1,2,4-triazole and phosphine ligands. *Dalton Trans.* **2021**, 50, 1313–1323.

² A Carreño *et al.*, Exploring rhenium (I) complexes as potential fluorophores for walled-cells: Photophysics, biocompatibility, and confocal microscopy. *Dyes Pigm.* **2021**, 184, 108876.

³ K Schindler, F Zobi. Anticancer and Antibiotic Rhenium Tri- and Dicarboxyl Complexes: Current Research and Future Perspectives. *Molecules* **2022**, 27, 539.

⁴ J Sanz García, F Alary, M Boggio-Pasqua, I M Dixon, J-L Heully. Is photoisomerization required for NO photorelease in ruthenium nitrosyl complexes? *J. Mol. Model.* **2016**, 22: 384; AJ Göttle, F Alary, M Boggio-Pasqua, IM Dixon, J-L Heully, A Bahreman, SHC Askes, S Bonnet. Pivotal role of a pentacoordinate ³MC state on the photocleavage efficiency of a thioether ligand in ruthenium(II) complexes: A theoretical mechanistic study. *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 4448–4456; IM Dixon, J-L Heully, F Alary, PIP Elliott. Theoretical illumination of highly original photoreactive ³MC states and the mechanism of the photochemistry of Ru(II) tris(bidentate) complexes *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19, 27765–27778; F Talotta, L González, M Boggio-Pasqua. CASPT2 Potential Energy Curves for NO Dissociation in a Ruthenium Nitrosyl Complex. *Molecules* **2020**, 25, 2613; A Soupart, F Alary, J-L Heully, PIP Elliott, IM Dixon. Theoretical Study of the Full Photosolvolytic Mechanism of [Ru(bpy)₃]²⁺: Providing a General Mechanistic Roadmap for the Photochemistry of [Ru(N^AN)]²⁺-Type Complexes toward Both Cis and Trans Photoproducts. *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 14679–14695; IM Dixon, S Bonnet, F Alary, J Cuny. Photoinduced Ligand Exchange Dynamics of a Polypyridyl Ruthenium Complex in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, 12, 30, 7278–7284.

Compétences :

Doctorat en chimie quantique des états excités, soutenu en 2020 ou après.

Anglais ou français courant.

Compétences en python souhaitables.

Contact :

Dr Isabelle Dixon (dixon@irsamc.ups-tlse.fr) et Dr Martial Boggio-Pasqua (boggio@irsamc.ups-tlse.fr).

Salaire net environ 2.300 €/mois. Le recrutement est prévu au 1^{er} janvier 2023, les candidatures sont à déposer via le site web dédié du CNRS : <https://emploi.cnrs.fr/>