

Titre de Projet Post Doc: Préparation et dépôt des couches minces des matériaux inorganiques.

Laboratoire : Laboratoire de Micro-Optoélectronique et Nanostructures.

Résumé :

Dans l'objectif de renforcer de nouveaux axes de recherches dans notre laboratoire (LMON), on propose l'ouverture d'un post doc sur la préparation par voie chimique des matériaux inorganiques et leurs dépôts en couches minces sur des substrats solides.

Durant la période du contrat, le candidat doit optimiser un protocole de préparation par voie chimique des matériaux inorganiques (pérovskites, billes d'argent, Terre Rares) et optimiser aussi les conditions de dépôt sur différents types de substrats (Silicium, Silicium poreux, verre, ITO...) afin d'obtenir des couches minces assez homogènes et uniformes. Dans une seconde étape, une tâche consiste en la préparation des nanoparticules de ZnO par sol-gel et leurs dépôts sur les couches minces des pérovskites.

Le candidat doit avoir au moins les compétences suivantes:

- Connaissances en chimie inorganique (cinétique chimique, dosage, nettoyage et fonctionnalisation des surfaces).
- Utilisation des appareils: balance à quartz, bain ultrason, étuve, four de recuit thermique.
- Techniques de dépôt (spin coating, drop casting, deep coating,...).

Titre du projet post-doc: Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux type pérovskites en céramique et en couches minces réalisées par spin-coating.

Laboratoire: Laboratoire de la Matière Condensée et des Nanosciences

Résumé:

Le développement de la micro-informatique et des technologies numériques motivée par la nécessité de stocker et de traiter l'information en plus grande quantité et plus grande vitesse à stimuler une profonde recherche dans un grand nombre de branches des sciences de la matière pour fabriquer des systèmes plus efficaces, simples, rapides et moins coûteux en énergie.

La tendance actuelle étant à la miniaturisation des composants électroniques. L'intégration de ces composants passifs nécessite la diminution de leur encombrement tout en assurant le maintien de leurs performances et engendre l'apparition d'une multitude de nouvelles applications potentielles. Parmi celles-ci, Les mémoires dynamiques (DRAM : Dynamic Random Access Memory), qui font aujourd'hui appel à des condensateurs à base d'oxyde de silicium. Au cours des deux dernières décennies, la technologie du silicium se retrouve confrontée au problème de la miniaturisation. Ce passage de l'ère micrométrique à l'ère nanométrique a dévoilé le fait qu'il y a une limite physique à cette miniaturisation. La grille du transistor dans la technologie du silicium est une couche diélectrique de SiO_2 obtenue simplement par oxydation du silicium semi-conducteur. Selon la tension appliquée sur la grille, le transistor laisse passer le courant ou condense les charges. La grille dans la technologie du silicium est une couche diélectrique de SiO_2 obtenue simplement par oxydation du silicium semi-conducteur. Donc une diminution de la surface du transistor, dans le but d'augmenter la densité (nombre de transistor par unité de surface) du microprocesseur, fait baisser sa capacité. Cette baisse dans la capacité est compensée au début par la diminution de l'épaisseur e . Cependant, si la grille devient trop mince, l'effet tunnel prendra le dessus en donnant lieu à des fuites de courant et les charges ne peuvent plus être stockées et les transistors deviennent totalement inutilisables. Suite à ça toute la technologie du silicium se trouve confrontée à un sérieux problème. L'une des alternatives pour surmonter ce problème est de remplacer la couche diélectrique de SiO_2 par un autre diélectrique qui possède une

grande constante diélectrique, ce qui conduit à augmenter la capacité du transistor sans trop diminuer l'épaisseur. Parmi ces branches de recherche, nous nous sommes intéressés aux matériaux ferroélectriques qui sont des matériaux incontournables dans le domaine des céramiques pour l'électronique et les télécommunications. Leur forte permittivité permettrait en effet d'obtenir des valeurs de capacités surfaciques élevées tout en conservant une taille réduite et une épaisseur suffisante pour éviter les problèmes de courants de fuite. Ces caractéristiques ont depuis longtemps fait de ces matériaux des candidats de choix pour l'élaboration de condensateurs céramiques, actionneurs, capteurs ou plus récemment pour l'élaboration de mémoires non-volatiles. Parmi ces matériaux qui a des grandes potentialités pour remplacer le dioxyde de silicium est la famille des céramiques à base de solutions solides type pérovskites. A titre d'exemple le titanate de baryum et de strontium ($(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$) appelé 'BST' est considéré parmi les diélectriques à forte constante diélectrique (matériaux high-k).

Dans ce cadre se situe ce projet qui consiste tout d'abord à élaborer de nouvelles couches minces de matériaux ferroélectriques. Ces couches minces seront réalisées par la méthode spin-coating essentiellement sur des substrats adéquats, en vue d'obtenir des pertes diélectriques les plus faibles possibles, tout en conservant des valeurs de permittivité élevées.

Les échantillons à réaliser seront analysé par des caractérisations structurales et morphologiques via XRD et MEB. L'étude des propriétés diélectriques et électriques seront menées à l'aide de la mesure de l'impédance.

Titre du projet post-doc: Mise en place d'un banc de Photoluminescence et de Photo réflectance proche et moyen infrarouge.

Laboratoire: Unité de Recherches sur les Hétéro-Epitaxies et Applications

Résumé:

La photoluminescence est une technique essentielle pour la qualification des propriétés optiques des matériaux utilisés pour l'énergie et la communication optique. En particuliers, la photoluminescence proche infrarouge permet l'étude des mécanisme de photoluminescences dans les matériaux III-V à faible gap (GaSb, GaAsBi,...) et la photoluminescence moyen infrarouge est dédiée à l'étude des transitions internes dans les matériaux nitrures et arséniures III-V (GaN, InGaN, GaAs, InGaAs) dopés aux terres rares (Cr, V, Er,...) ainsi que dans l'oxyde de Silicium (SiO₂) dopé et dans les nanocristaux de silicium,....

L'équipe URHEA s'est investie dans l'installation de la technique photoluminescence infrarouge couplée avec la photo réflectance. Ainsi, nous disposons les équipements nécessaires pour installer ces deux techniques :

- Lasers Ar(514 nm), He-Cd (325 nm) et He-Ne (632 nm)
- Lampes halogène et Xénon
- Détecteurs InGaAs, Ge et PbS
- Monochromateur et détection synchrone
- Cryostat, compresseur,
- Lentilles, miroirs, prismes, filtres, choper, ...
- PC.

Le candidat au post-doc proposé sera chargé de :

- Montage des différents composants et leur alignement
- Câblages et interfaçages
- Programme d'acquisition (LabVIEW)
- Test et calibrage des mesures de photoluminescence infrarouge à l'ambiante et basse température (10 K).
- Test et calibrage des mesures de photoreflectance infrarouge à l'ambiante et basse température (10 K).
- Rédaction des procédures de manipulation de photoluminescence et de photo réflectance IR à 10 K.

Titre du projet post-doc: Clinical Cloud System for Healthcare Real Time Applications CCS-HAT

Laboratoire: Laboratoire d'Electronique et Microélectronique

Résumé:

I. Introduction :

In healthcare, a Real-Time System (RTLS) is a system used to provide immediate or realtime tracking and management of medical equipment, staff and patients within all types of patient care environments.

- Internet of Hospital Things (IoHT) defines how the things in a hospital (devices, applications, buildings, equipments, appliances etc.) integrate and collaborate with each other to deliver patient-centric care.
- Patient Identity Biometrics: Positive patient Identification (PPID) using biometric identity technologies (medical error, patient safety, medical frauds)
- Artificial Intelligence (AI) healthcare advisors ingest real time data and process it in order to make the best decision (cloud services)
- IT Governance, Risk, and Compliance to management of healthcare organization

CCS-HAT consist of electronic, mechanic and software components. In another words, our project provides a cloud platform containing various entities exchanges such as doctors, patients, medical equipment. The whole system will integrates:

- Cloud data center
- Hospital Information System (HIS)
- Radiology Information System (RIS)
- Electronic Health Record (EHR)
- Home Hospitalization services
- E-Health Monitoring System
- Online DICOM Viewer for all patients
- Vital signs monitoring for all patients
- Clinical documents archiving

II. Project outline :

The proposed project will be divided on the following tasks:

Task 1: setup the clinical cloud platform (SaaS) that contain a suitable virtual machine and a big data center in order to make the domain name, the databases and the software needed for the post processing.

Task 2: Internet of things Platform: In order to connect the devices of healthcare system, the proposed systems will be seen as a set of connected object to a central server hosted in the clinical cloud platform. The transmitted flow from these devices can be a HTTP messages, MQTT messages, patients vital sings, DICOM flow and all other exchange formats between doctors and their patients.

Task 3: Management of Big data and Data Warehouse

In this step, a huge data volume is centralized in the cloud data center and must be analyzed, archived, compressed and transmitted. Consequently, the aim of this part consist on building all suitable algorithms for this propose.

Task 4: Artificial intelligence solution

Artificial intelligence tool for powered decision making to optimize care pathways and streamline operations. Machine learning (ML) has already proved its mettle when working with medical images. For example, we can perform an automatic knees pathologies detection such as fracture, osteoarthritis detection in x-rays images, then tumor and meniscal lesion detection in MRI knees images. In this context, our cloud platform will be contain an optimized Deep learning Neural Network algorithms for automatic X-rays and MRI images classification, analysis and return the optimized decision with high performances using Python and Linux OS.

Task 5: The last goal of the proposed project consist in protect data, applications, and infrastructure quickly with built-in security services in the clinical cloud system that include unparalleled security intelligence to help identify rapidly evolving threats early so you can respond quickly. Implement a layered, defense in-depth strategy across identity, data, hosts, and networks. Unify security management and enable advanced threat protection across hybrid cloud environments.

Titre du projet post-doc: Etude et développement de circuits Micro et Nano Electroniques Memristifs

Laboratoire: Laboratoire de Microélectronique et Instrumentation

Résumé:

Les Memristors sont des nouveaux dispositifs intégrés qui offrent une nouvelle fonction principale liant le flux aux mouvements des charges électriques dans le dispositif.

Cette fonction de mémoire résistive présente une nouvelle opportunité pour de nouvelles architectures de circuits micro et nano électroniques. En effet, la nature des caractéristiques de fonctionnement et la réduction de la taille des dispositifs permettent d'augmenter les taux d'intégration et la vitesse de fonctionnement tout en réduisant la consommation.

Les nouveaux dispositifs memristifs, depuis l'annonce de leur première fabrication par HP en 2008, offrent donc diverses possibilités de configuration pour développer des circuits analogiques, numériques, mixtes et hétérogènes plus efficaces que les architectures classiques.

Notre laboratoire UEI, a développé plusieurs travaux pour la modélisation et la prospection de plusieurs architectures intégrées originales pour concevoir des fonctions élémentaires, des mémoires RRAM et actuellement des circuits neuro-mimétiques.

Le PostDoc devrait rejoindre l'équipe de recherche en charge de développement des architectures de circuits micro et Nano électroniques à base de memristor.

Le PostDoc devrait entamer des travaux de bibliographie, des travaux de conception, simulation, d'analyse et d'optimisation selon le programme établi et discuté par l'équipe du LR UEI. Il devrait présenter périodiquement ses avancements, assurer le co-encadrement des stagiaires et doctorants, la co-rédaction de papiers scientifiques et la rédaction de projets de collaboration bilatérale avec l'industrie, les programmes nationaux ou internationaux éventuellement.

Le Candidat doit avoir des compétences en microélectronique et particulièrement la conception des architectures mixtes à base de memristors et la maîtrise des outils de CAO. Il doit détenir un doctorat en Electronique et Microélectronique ou assimilé (Physique option Microélectronique, Génie Electrique,..) et avoir publié des travaux d'excellentes qualités scientifiques dans des revues et conférences internationales à comité de lecture et éventuellement la participation à des réseaux internationaux pertinents. Des compétences en

communication verbale et écrite scientifiques sont également nécessaires. Il doit assurer une activité présentielle à plein temps administratif dans les locaux du laboratoire sis à la FSM.

Titre du projet post-doc: Elucidation des différentes étapes du mécanisme biologique de la gustation.

Laboratoire: Laboratoire de Physique Quantique et Statistique

Résumé:

- Recherche bibliographique sur le mécanisme biologique de la gustation par comparaison aux deux sens de la vision et de l'audition.
- Réalisation ou recherche des courbes de réponse d'une série de goûts d'une même famille pour pouvoir faire une comparaison entre ces goûts semblables en terme de paramètres physico-chimiques de ces stimuli.
- Modélisation de ces courbes de réponse par le formalisme de la physique statistique et comparaison des points communs des caractéristiques de modélisation de ces stimuli.
- Etudes des différents potentiels d'action à ces stimuli.

Titre du projet post-doc: Mise en place d'un système de mesure de photocourant dans les matériaux et les cellules photovoltaïques organiques

Laboratoire: Synthèse Asymétrique et Ingénierie Moléculaire des Matériaux Organiques pour l'Electronique Organique

Résumé:

1. Mise en place d'un dispositif de mesure de photo courant dans les matériaux en particulier les polymères
2. Mettre en place un système de pilotage et d'acquisition de donnée de ce dispositif
3. Effectuer des calculs théoriques en se basant sur la DFT sur des architectures polymériques organiques destinés pour servir comme couche actives dans les dispositifs électroniques organiques

Titre du projet post-doc: Modélisation quantique et criblage in Silico de systèmes moléculaires pour le dépistage et la conception des médicaments : les dérivées de l'acide valproïque comme médicaments pour l'épilepsie

Laboratoire: Laboratoire de physico-chimie des Matériaux

Résumé:

La conception de nouveaux médicaments du point de vue expérimental reste très coûteuse en termes de budget et de temps en industrie pharmaceutique. Le présent projet de recherche vise une conception in silico d'un médicament (dérivées de l'acide valproïque de formule $C_8H_{16}O_2$, médicaments antiépileptiques et ayant des propriétés thymorégulatrices, antidépressives et anxiolytiques utilisé en la prise en charge de l'épilepsie). Ce projet présente une opportunité ainsi qu'une retombée socio-économique dans l'industrie pharmaceutique.

Pour ce faire, une optimisation des propriétés structurales, vibrationnelles et électronique de la molécule biologique ainsi que l'étude du transfert de charge et la réactivité de cette molécule en termes de descripteurs quantiques seront menées en premier lieu par une modélisation théorique basée sur des calculs quantiques de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Une modélisation par dynamique moléculaire sera menée afin de suivre le changement conformationnel du médicament et donc son effet biologique selon les conditions physiologiques du milieu. Ainsi la sélectivité des sites actifs et l'activité biologique du médicament seront déterminées.

Dans une dernière étape, on s'intéressera à l'étude de l'affinité (protéine-médicament) de la molécule biologique envers la protéine HSA (Human Serum Albumin) qui est responsable au transport des médicaments dans le corps de l'être humain. Cette investigation sera menée via un docking moléculaire.

Pour réaliser ce travail, des connaissances théoriques aussi bien numériques et biologiques sont nécessaires. Par ailleurs, le (a) candidat(e) doit avoir un prérequis multidisciplinaire aussi bien qu'un minimum de savoir-faire en modélisation théorique DFT, en dynamique moléculaire et en docking moléculaire. Cela étant, une expérience en étude des molécules d'intérêt biologique est demandée.

Titre du projet post-doc: Analyses du cycle de vie de quelques applications industrielles et environnementales basées sur la valorisation des déchets.

Laboratoire: Laboratoire de Chimie Appliquée & Environnement

Résumé:

Résumé (bref): L'économie circulaire, l'industrie alternative, la durabilité, la chimie verte, etc... sont des concepts basés essentiellement sur la notion de l'intégration économique et environnementale dont le but essentiel est la préservation des ressources naturelles. Le sujet proposé ici pour l'octroi d'une bourse post-doctorale entre dans le cadre des activités de l'unité "Chimie Appliquée & Environnement" et vise à consolider nos travaux par une analyse type LCA de plusieurs applications développées au sein de notre équipe de recherche. Il sera donc demandé au candidat retenu d'effectuer l'analyse du cycle de vie de quelques applications industrielles et environnementales basées sur la valorisation des déchets et qui sont développées dans le cadre de plusieurs travaux doctoraux.

Résumé (étendu): L'économie circulaire, l'industrie alternative, la durabilité, la chimie verte, etc... sont des concepts basés essentiellement sur la notion de l'intégration économique et environnementale dont le but essentiel est la préservation des ressources naturelles. Le sujet proposé ici pour l'octroi d'une bourse post-doctorale entre dans le cadre des activités de l'unité "Chimie Appliquée & Environnement" et vise à consolider nos travaux par une analyse type LCA de plusieurs applications développées au sein de notre équipe de recherche. Il sera donc demandé au candidat retenu d'effectuer l'analyse du cycle de vie de quelques applications industrielles et environnementales basées sur la valorisation des déchets et qui sont développées dans le cadre de plusieurs travaux doctoraux. Le candidat retenu doit être en mesure d'utiliser l'un des deux logiciels utilisés dans l'ACV à savoir SimaPro ou GaBi.

L'ACV est une méthode scientifiquement reconnue et normée. Elle est cadrée par la série de normes ISO 1404x : Management environnemental – Analyse de Cycle de Vie - ACV (ISO 14040 / ISO14044)

A tout produit et service sont donc liés des flux de matières et d'énergies entrants et sortants dans son cycle de vie. L'ACV réalise donc un bilan des Entrants / Sortants d'un système de produits / services, afin de les convertir en plusieurs impact environnementaux.

L'ACV peut s'employer dans de nombreux cas :

- L'identification des enjeux environnementaux
- Le développement de produits éco-conçus
- La comparaison entre produits
- Communication, en crédibilisant la performance environnementale
- Renforcer l'état des connaissances

L'analyse du cycle de vie est une méthodologie standardisée par l'ISO 14040 et 14044. C'est un processus itératif constitué de 4 étapes principales :

- La définition des objectifs et du champ de l'étude
- L'inventaire du cycle de vie (ICV)
- L'évaluation des impacts
- L'interprétation des résultats

L'itération de ce processus d'ACV peut amener, à chaque moment de l'étude, à revoir l'étape précédente, pour des raisons de difficultés techniques, de difficultés de collecte d'informations, des résultats non satisfaisants, des hypothèses mal définies, ou en raison de la dérive du temps dans le projet d'ACV.

En fait, chaque produit que nous achetons et chaque objet que nous utilisons, suit ce qu'on appelle un cycle de vie, qui, comme chez les êtres vivants, commence par sa naissance, traverse sa vie et va jusqu'à sa mort. La naissance est la phase de production pendant laquelle le produit est conçu, développé, fabriqué, jusqu'à sa distribution vers l'utilisateur. Cette phase inclut aussi l'extraction, la transformation et le transport des matières premières nécessaires à la fabrication du produit. La vie est la phase qui suit l'acquisition, pendant laquelle le produit est consommé ou sert son utilisateur.

La mort est la phase après l'utilisation, quand le produit (ou certaines parties du produit) ne sert plus ou est devenu déchet et qu'il faut l'éliminer ou le valoriser. À chaque étape de son cycle de vie, le produit consomme des ressources naturelles :

- Pour obtenir les matières premières nécessaires à sa fabrication, l'exploitation de ressources minérales, végétales ou animales est inévitable.
- Pour extraire ou fabriquer ces matières premières, il faut des engins et des machines, de l'énergie qui les fait fonctionner, souvent de l'eau ou des produits auxiliaires (engrais, pesticides, substances chimiques, etc.) ou encore des espaces naturels liés aux cultures ou à l'élevage.

Ces matières premières sont transportées vers l'usine, ce qui nécessite des moyens de transport (camions, avions, bateaux, etc.), du carburant et des infrastructures de transport (routes, rails, ports, etc.)

À l'usine, ils sont transformés en produit fini grâce à des machines et des outils, des produits auxiliaires, de l'énergie, de l'eau, etc.

Le produit fini est transporté vers le client ou vers le magasin dans des camions ou autres moyens de transport qui consomment des carburants.

On peut étendre cette chaîne à l'infini si on étudie, par exemple, ce qu'il a fallu pour fabriquer chacune des composantes de notre produit ou pour construire le camion qui le transporte ou encore le magasin dans lequel il est vendu.

Mais la chaîne ne s'arrête pas là. Une fois vendu, le produit remplit sa fonction, ce qui nécessite souvent encore de l'énergie, de l'eau, de la place au sol, des appareils électriques (qui eux aussi ont dû être fabriqués), etc.

Et quand enfin, le produit ne sert plus et est devenu un déchet, il faut encore le transporter à l'aide de camions (ou autres moyens de transport) et de carburant vers son lieu de valorisation, d'incinération ou de mise en décharge, où il sera traité à l'aide de machines (qui consomment encore de l'énergie), d'eau ou d'autres produits auxiliaires.

L'impact d'un produit sur l'environnement ne se limite pas à la consommation de ressources naturelles. À chacune des étapes de son cycle de vie, notre produit porte atteinte à l'environnement. Il est à l'origine de rejets de substances dangereuses dans l'environnement (eaux usées, gaz d'échappement, produits auxiliaires dangereux, CO₂, etc.) qui peuvent polluer l'eau, l'air et le sol, renforcer le réchauffement climatique et influencer la santé de l'Homme et des autres êtres vivants. Il produit des déchets et peut parfois même détruire des écosystèmes naturels et ainsi provoquer la perte de la biodiversité.

Toutes les considérations précitées doivent être prises en compte dans l'ACV de quelques travaux de recherches entrepris dans l'UR13ES63 que le candidat retenu est amené à analyser avec l'appui de l'un des deux outils informatique employés pour ce type d'analyses à savoir SimaPro ou Gabi.

Titre du projet post-doc: Optimisation de l'incorporation de quelques plantes halophytes dans la préparation des nouvelles pâtes alimentaires pauvres en gluten : Propriétés physico-chimiques, rhéologiques et organoleptiques

Laboratoire: Laboratoire des Interfaces et des Matériaux avancés

Résumé:

Le continent africain est l'un des continents dotés d'une biodiversité des plus riches dans le monde. Particulièrement, la Tunisie possède une richesse floristique considérable. En effet, des milliers d'espèces présentent divers intérêts et qui constituent un axe de recherche scientifique dans le domaine des substances naturelles. En Tunisie, les sols salins constituent une source inépuisable de plantes halophytes (plantes naturellement tolérantes aux sels) qui sont couramment utilisées par la population tunisienne comme remèdes traditionnels.

Face à ce constat, le présent projet postdoctoral s'oriente vers la valorisation des espèces halophytes dans le domaine de l'industrie agroalimentaire. Cette orientation est d'autant plus attrayante que l'enrichissement de la farine de blé par ces plantes semble présenter une plus grande innocuité et non-toxicité, pour les personnes souffrant de la maladie coeliaque, que leurs homologues d'origine commerciale.

Parmi ces plantes halophytes tunisiennes, les feuilles d'épinards (SO ; *Spinacia oleracea* L.) et de blette (BV ; *Beta vulgaris* var *cicla*) peuvent être un excellent choix pour améliorer la valeur nutritionnelle des farines de blé, au regard de leur richesse en protéines et fibres alimentaires.

L'objectif général de ce projet vise à incorporer la farine de deux espèces halophytes répandue en Tunisie (SO et BV) dans la fabrication de nouvelles pâtes alimentaires pauvres en gluten enrichies. L'impact sur la qualité culinaire, les compositions biochimiques, les teneurs en phénol totaux solubles et flavonoïdes, l'activité antioxydante et enzymatique (α -amylase et α -glycosidase) des pâtes cuites sera déterminée. Cette incorporation, basée sur l'optimisation des plans d'expériences (plan de mélange), doit se faire sans changement des propriétés rhéologiques et sensorielles du produit alimentaire.

Titre du projet post-doc: Chiffrage et insertion de la réactivité des aminothiophènes dans l'échelle "Universelle" de Mayr

Laboratoire: Chimie Hétérocyclique, Produits Naturels et Réactivité

Résumé:

En dépit d'une basicité comparable de leur groupe NH_2 le 3-aminothiophène **1** présente un comportement nucléophile très différent de celui de l'aniline. Les réactions de ces deux composés avec le 4,6-dinitrobenzofuroxane (DNBF), un superélectrophile approprié à la détection de faibles nucléophilies, ont été récemment étudiées. Dans le cas de l'aniline, Buncel et Strauss ont montré que l'interaction donne initialement naissance à l'adduit- σ -azoté **2**, conformément aux attentes liées à la nucléophilie du motif aminé. Thermodynamiquement moins stable que son isomère carboné, l'adduit **2** disparaît ensuite lentement au profit du complexe **3** qui est le seul produit stable obtenu en fin de réaction (schéma I).

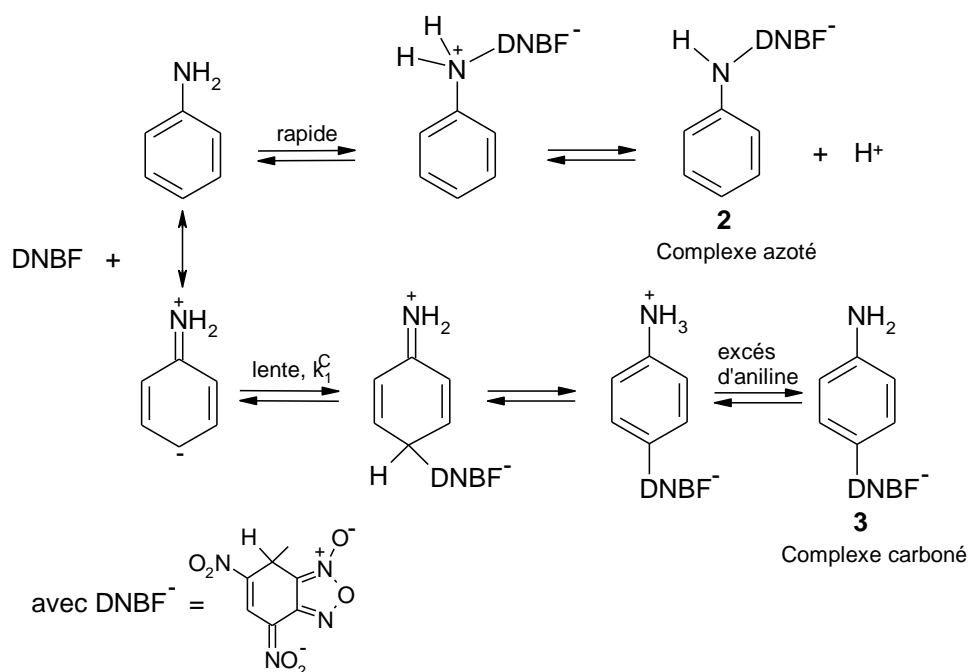


Schéma I

Dans le cas du 3-aminothiophène **1**, Terrier et ses collaborateurs n'ont en revanche pu mettre en évidence que la seule formation du complexe carboné **4** (schéma II), et ce dans toutes les conditions expérimentales mises en œuvre dans l'eau ou des milieux H₂O-DMSO.

A cet égard, une étude cinétique approfondie a révélé que la C-nucléophilie du 3-aminothiophène **1** est considérablement plus élevée que celle de l'aniline, avec des constantes de vitesse d'addition qui sont respectivement égales à 33700 et 2,3 L mol⁻¹s⁻¹ dans un milieu H₂O-DMSO 50:50 (V/V).

L'absence de réactivité azotée du 3-aminothiophène **1** vis-à-vis de motifs électrophiles divers a également été constatée par les chimistes organiciens de synthèse, et notamment par Paulmier et ses collaborateurs. Cette propriété est en fait très importante car la prédominance de la C-nucléophilie du 3-aminothiophène **1** permet d'accéder très facilement à de nombreux composés thiophéniques dotés de propriétés pharmacologiques intéressantes. Sur le plan fondamental, ce comportement semble impliquer un très fort caractère enamitique de la molécule de 3-aminothiophène **1** (structure mésomère).

Compte tenu de ces résultats, il nous est apparu que des éléments d'information supplémentaires concernant le comportement de cet aminothiophène **1** devaient être obtenus en examinant sa réactivité vis-à-vis d'autres électrophiles susceptibles permettant une quantification cinétique de cette réactivité.

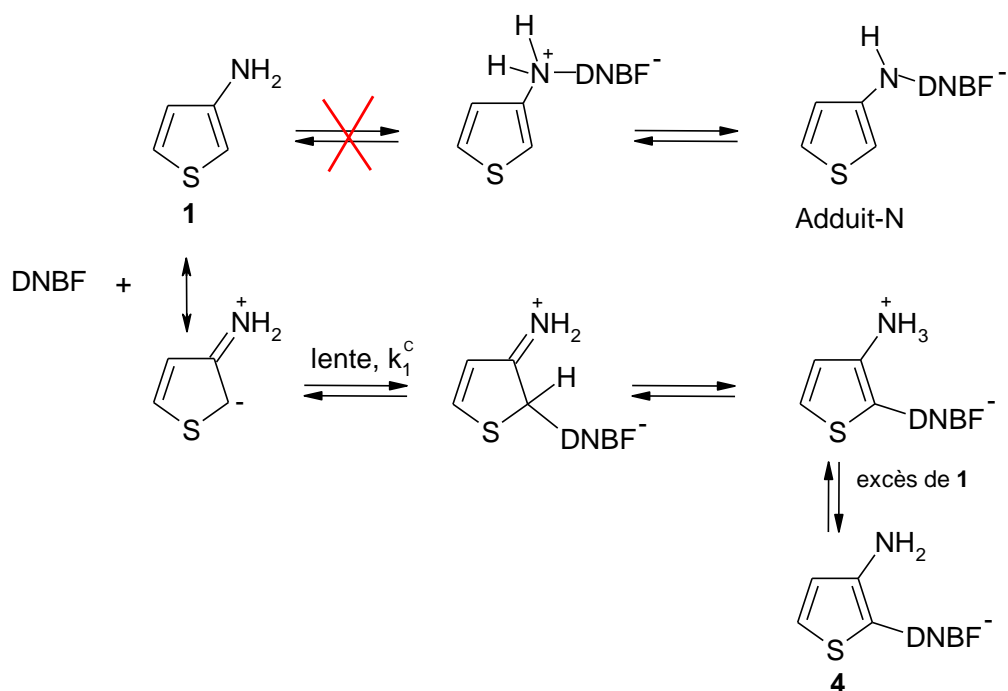


Schéma II

Le projet proposé s'adosse sur les thématiques actuelles du laboratoire CHPNR et s'inscrit dans la continuité des travaux effectués dans le pôle "Application de l'approche de Mayr à la quantification des paramètres E , N et s ". Ce projet, à très forte coloration chimie physique, va utiliser à la fois des compétences en synthèse organique et en réactivité chimique. Il est constitué de deux parties A et B.

Partie A

- Synthèse et la mise au point des conditions expérimentales des réactions de divers couplages carbone-carbone et carbone-azote.

- Caractérisation structurale par RMN et UV- visible des complexes ainsi formés.

- Mesure des paramètres cinétiques. Cette partie du programme de recherche implique la détermination des constantes de vitesse associées au processus d'addition nucléophile dans l'eau. Les cinétiques seront étudiées par les techniques de cinétique rapide (spectrophotométrie à flux stoppés) et par spectrophotométrie UV-visible.

Partie B

Cette partie sera consacrée à une étude théorique dans le but de parvenir à une meilleure compréhension des relations structure-réactivité mises en jeu. L'étude devrait permettre également l'élucidation du mécanisme réactionnel impliqué dans ces réactions de couplage et la détermination d'une relation directe entre la réactivité expérimental ($\log k$) et l'effet électronique du substituant (σ_{para}) de la série des nucléophiles considérées dans ce travail.