

**Offre de Stage Postdoctoral (Mar. 2018-Fev. 2019, renouvelable 1 an)
à Toulouse, France***(financé par l'ERC, Conseil Européen de la Recherche)*European Research Council
Established by the European Commission**Coopérativité Hétérobimétallique pour la Fonctionnalisation Organique de N₂**

Contexte • La transformation directe de N₂ en sources d'azote plus réactives a été intensément étudiée par les chimistes depuis plus d'un siècle. Au-delà du défi scientifique que représente l'activation de cette molécule très stable et inerte, les efforts de recherche sur la fixation de l'azote restent intimement liés aux besoins de l'agriculture intensive en fertilisants azotés.^[1] Le procédé industriel Haber-Bosch (HB) permet aujourd'hui la production de millions de tonnes d'ammoniac (NH₃),^[2] dont les ¾ servent à la manufacture d'engrais. Bien qu'efficace, le procédé HB reste gourmand en ressources fossiles et en énergie (1–2% de l'énergie mondiale). En outre, cette production d'ammoniac s'accompagne indirectement d'importants rejets de CO₂, alors que l'emploi abusif des fertilisants azotés impacte négativement notre environnement.^[3] Repenser l'utilisation de N₂, molécule très abondante, est donc un défi que la chimie moderne se doit de relever. Dans cette optique, l'utilisation de complexes moléculaires du diazote est prometteuse, comme l'ont montré les récents succès dans le développement de réactions catalytiques de réduction du diazote en ammoniac ou en silylamines, ou de formation de liaisons carbone-azote conduisant à des produits organiques de haute valeur ajoutée.^[4,5] Notre équipe s'est récemment intéressée à cette chimie fascinante, et a découvert une nouvelle méthode de fonctionnalisation du diazote basée sur l'action coopérative de complexes métalliques et d'acides de Lewis au bore, inspirée par la chimie des paires de Lewis frustrées (PLF).^[6]

Objectifs • Nous souhaitons étendre le concept de coopérativité, inédit dans la chimie de N₂, à des systèmes hétérobimétalliques dans le but d'effectuer la fonctionnalisation organique de cette petite molécule. Deux approches originales seront privilégiées dans un premier temps : i) interaction de complexes de diazote avec des métallacycles réactifs pour l'étude de réactions d'insertion/1,2-carbo-métallation^[7] (voir partie gauche du schéma) et ii) réaction de complexes de diazote avec des complexes d'or(I) cationiques pour la fonctionnalisation organique du diazote avec des molécules organiques insaturées^[8] (voir partie droite du schéma).

Ce stage s'effectuera au sein de [l'équipe Métaux des Groupes 4 et 5 du LCC](#), dirigée par le Pr. Michel Etienne, et sera supervisé par le Dr. Antoine Simonneau, jeune chercheur du CNRS et récent lauréat d'une bourse ERC Starting Grant sur la période 2018–2023 (OrFuNCo, contrat n° 757501).

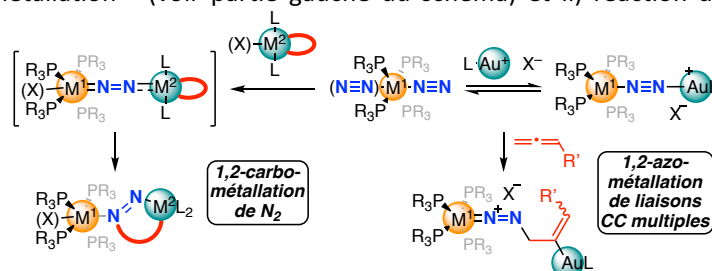


Schéma descriptif du projet : 2 pistes d'étude de la fonctionnalisation organique de N₂ par voie organométallique.

Profil souhaité • De préférence, nous recherchons un(e) candidat(e) ayant de solides compétences en chimie organométallique et de coordination : synthèse, manipulation et caractérisation de complexes sensibles (travail en boîte à gants, rampe à vide, techniques de cristallisation, spectroscopie RMN multi-noyaux entre autres méthodes analytiques). Merci d'adresser un CV, une lettre de motivation et les coordonnées de deux personnes susceptibles de donner une appréciation sur le/la candidat(e).

Salaire • Minimum 2050 €/mois, en fonction de l'expérience.

Contact : Dr. A. Simonneau ☎ +33 (0) 5 61 33 31 44 @ antoine.simonneau@lcc-toulouse.fr

Références : [1] (a) Smil, V. *Enriching the Earth: Fritz Haber, Carl Bosch, and the Transformation of World Food Production*; MIT Press, 2001. (b) Smil, V. *Nature* **1999**, *400*, 415. [2] Jennings, J. R. *Catalytic Ammonia Synthesis: Fundamentals and Practice*; Springer, 1991. [3] Voir par exemple : Seitzinger, S. P.; Phillips, L. *Science* **2017**, *357*, 350. [4] Revues sur la fonctionnalisation de N₂ en conditions homogènes : (a) Bezdek, M. J.; Chirik, P. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 7892. (b) Mori, M. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4210. (c) Shaver, M. P.; Fryzuk, M. D. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1061. (d) Hidai, M.; Mizobe, Y. *Top. Organomet. Chem.* **1999**, *3*, 227. [5] Récentes avancées sur la chimie des complexes de diazote : (a) Klopsch, I.; Kinauer, M.; Finger, M.; Würtele, C.; Schneider, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4786. (b) Kuriyama, S.; Arashiba, K.; Tanaka, H.; Matsuo, Y.; Nakajima, K.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14291. (c) Liao, Q.; Cavaillé, A.; Saffon-Merceron, N.; Mézailles, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11212. (d) Rittle, J.; Peters, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4243. (e) Wang, B.; Luo, G.; Nishiura, M.; Hu, S.; Shima, T.; Luo, Y.; Hou, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1818. [6] Simonneau, A.; Turrel, R.; Vendier, L.; Etienne, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, DOI: 10.1002/anie.201706226. [7] (a) Sellmann, D.; Weiss, W. *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 918. (b) Berkovich, E. G.; Shur, V. B.; Vol'pin, M. E.; Lorenz, B.; Rummel, S.; Wahren, M. *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 70. [8] Revues essentielles sur la catalyse homogène avec des complexes d'or : (a) Fürstner, A.; Davies, P. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3410. (b) Hashmi, A. S. K. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3180. (c) Gorin, D. J.; Toste, F. D. *Nature* **2007**, *446*, 395.