

**Offre de Thèse (2018-2021) à Toulouse, France**

(financée 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] 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).^[5]

Objectifs • Nous souhaitons étendre le concept de coopérativité à des systèmes hétérobimétalliques dans le but d'effectuer la fonctionnalisation organique de cette petite molécule. Par interaction de complexes de diazote avec des métallacycles réactifs, nous souhaiterions étudier des réactions d'insertion/1,2-carbo-métallation^[6] et ainsi pouvoir proposer une voie d'accès à des hétérocycles azotés directement à partir de N₂. Le travail de thèse débutera par la synthèse et la caractérisation de divers métallacycles, puis leur réactivité avec des complexes de N₂ pour former des complexes hétérobimétalliques clé de ce projet sera étudiée dans un second temps.

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).

Profil souhaité • Master et/ou ingénieur chimiste. De bonnes connaissances en chimie moléculaire sont indispensables. De préférence, le/la candidat(e) aura déjà montré ses capacités à correctement présenter des résultats scientifiques en français ou en anglais, et effectuer des recherches bibliographiques de base. Au contact de notre équipe, et au long des trois années de thèse, il/elle apprendra à développer son autonomie, sa curiosité, son initiative et son esprit critique, et acquerra de solides compétences en synthèse, manipulation et caractérisation de complexes sensibles (travail en boîte à gants, rampe à vide, techniques de cristallisation, spectroscopie RMN entre autres méthodes analytiques). Un bagage préalable en chimie organométallique et de coordination est indéniablement un plus pour le/la candidat(e). Merci d'adresser un CV, une lettre de motivation, le relevé de notes du master et les coordonnées de deux personnes susceptibles de donner une appréciation sur le/la candidat(e).

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] *Nitrogen Fixation*; Nishibayashi, Y., Ed.; Topics in Organometallic Chemistry 60; Springer: Cham, 2017. [5] Simonneau, A.; Turrel, R.; Vendier, L.; Etienne, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 12268. [6] (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.

