

**Offre de Thèse (2019-2022) à Toulouse, France**

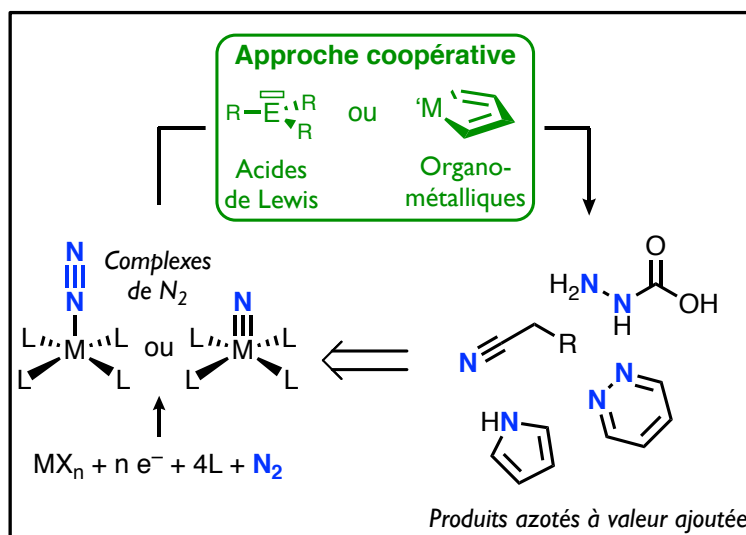
(financée par l'ERC, Conseil Européen de la Recherche)

Approches Coopératives pour la Fonctionnalisation 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]

Projets proposés • Toujours en restant dans l'optique de découvrir de nouveaux mécanismes coopératifs de transformation de N₂ en composés azotés à valeur ajoutée dans la sphère de coordination d'un métal, nous proposons à l'étudiant·e divers axes d'investigations qui pourront se recouper:

1. couplage N₂/CO₂ pour former des carbamates par une méthode inspirée des PLF,
2. utilisation de métaux plus abondants et moins onéreux (V, Cr, Mn, Fe) dans les réactions que nous avons développées,^[5]
3. rupture de la liaison N–N par voie bimétallique pour la production de composés organoazotés
4. réactivité de N₂ avec des cycles organométalliques dans l'optique de réaliser des cycloadditions.



La synthèse de complexes du diazote de basse valence et l'étude de leur réactivité sera dans tous les cas un thème central du projet de thèse. Celui-ci sera effectuée au sein de l'équipe **SMAC** —Small Molecule Activation— du Laboratoire de Chimie de Coordination, dirigée par les Drs. S. Bontemps et A. Simonneau, et sera supervisée par ce dernier. La rémunération, d'environ 1400 € par mois, sera assurée par un financement ERC Starting Grant (OrFuNCo, contrat n° 757501).

Profil recherché • 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 présenter correctement des résultats scientifiques en français ou en anglais, et à 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. Merci d'adresser un CV, une lettre de motivation, le relevé de notes du master et les coordonnées de deux personnes susceptibles de donner leur appréciation sur le·la candidat·e.

Contact : [Dr. A. Simonneau](mailto: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] (a) Simonneau, A.; Turrel, R.; Vendier, L.; Etienne, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 12268. (b) Simonneau, A.; Etienne, M. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 12458. (c) Coffinet, A.; Specklin, D.; Vendier, L.; Simonneau, A.; Etienne, M. *article en préparation*.