

Offre de Thèse (2017-2020) à Toulouse, France

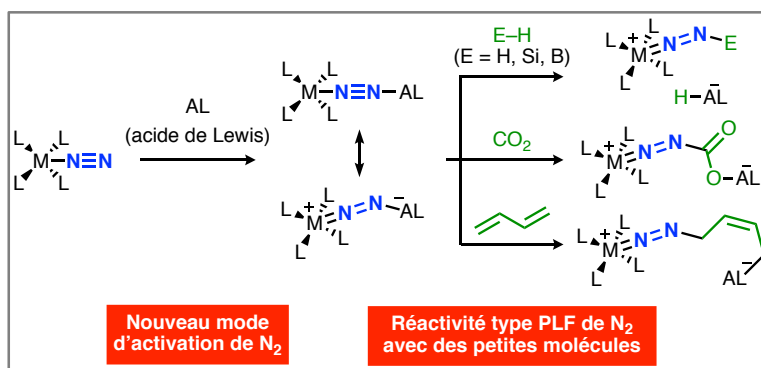
(financée par le Ministère de l'Éducation Nationale, de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche)

**NOUVELLES PAIRES DE LEWIS FRUSTRÉES
POUR L'ACTIVATION DU DIAZOTE ET SA FONCTIONNALISATION**

Contexte • La transformation directe de N₂ en sources d'azote plus réactives a été intensément étudiée par les chimistes, et ce depuis plus d'un siècle. Au-delà du défi scientifique que représente l'activation de cette molécule très stable, 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 permet aujourd'hui la production de millions de tonnes d'ammoniaque (NH₃),^[2] et bien qu'efficace, il reste cependant gourmand en ressources fossiles et en énergie (1–2% de l'énergie consommée mondialement selon de récentes estimations). En outre, cette production d'ammoniac s'accompagne indirectement d'importants rejets de CO₂. C'est pourquoi des alternatives plus vertes au procédé Haber-Bosch restent souhaitables.

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 ammoniaque ou en silylamines ou de formation de liaisons carbone-azote conduisant à des produits organiques azotés de haute valeur ajoutée.^[3,4] Notre équipe s'est récemment intéressée à cette chimie fascinante, et a découvert une nouvelle méthode de fonctionnalisation du diazote en s'inspirant de la chimie des paires de Lewis frustrées (PLF).^[5] Encore cantonnée à la formation de liaisons N–Si et N–B,^[6] construire des liaisons N–C ou N–H est également possible (voir schéma encadré).

Objectifs • Dans un premier temps, étendre la réactivité de l'azote activé à la manière des PLF et préparer de nouveaux complexes. Dans un second temps, le/la doctorant(e) pourra s'intéresser aux étapes élémentaires permettant de libérer les composés azotés de la sphère de coordination du métal et de régénérer le complexe initial, ce qui permettra de poser les bases d'un processus catalytique. Cette thèse s'effectuera au sein de [l'équipe E du LCC : Métaux des Groupes 4 et 5](#), et sera supervisée directement par le Dr. Antoine Simonneau, jeune chercheur du CNRS, ce qui profitera au doctorant puisque l'encadrant sera très présent avec lui au laboratoire pour partager son expérience. [Pr. Michel Etienne](#), responsable de l'équipe E, sera également co-encadrant.



Pr. Antoine Simonneau, jeune chercheur du CNRS, ce qui profitera au doctorant puisque l'encadrant sera très présent avec lui au laboratoire pour partager son expérience. [Pr. Michel Etienne](#), responsable de l'équipe E, sera également co-encadrant.

Profil souhaité • 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 ☎ 05 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] 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. [4] 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. [5] (a) Stephan, D. W.; Erker, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 6400. (b) Stephan, D. W.; Erker, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46. [6] Article en préparation.