

## Appel à candidature pour thèse doctorale

### Contrôle de la réactivité bio-inspirée de complexes de cuivre par des silices mésoporeuses fonctionnalisées pour de la production sélective de peroxyde d'hydrogène via activation du dioxygène

Une allocation de recherche doctorale (ADR) est proposée en co-partenariat entre le Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux situé sur le site du CEA Grenoble (LCBM, UMR 5249) et le Laboratoire de Chimie (LCL, UMR 8152) de l'Ecole Normale Supérieure de Lyon. Le financement a été obtenu dans le cadre de l'appel à projets « Sujets Phares » 2019 du CEA avec comme co-directeurs Stéphane Torelli (CR1 CNRS, LCBM) et Laurent Bonneviot (Pr, ENS de Lyon). Un début de contrat avant la fin de l'année 2019 est souhaitable.

**Mots clés :** Chimie bio-inspirée, complexes de cuivre, activation du dioxygène, production contrôlée d' $H_2O_2$ , fonctionnalisation de silices mésoporeuses, spectroscopie, catalyse.

#### Projet

Le peroxyde d'hydrogène,  $H_2O_2$ , est un oxydant incontournable de l'industrie chimique (environ 3 millions de tonnes/an utilisées). Il a diverses applications, comme pour le blanchiment du papier, en synthèse organique comme oxydant (Baeyer Villiger), en santé comme désinfectant et en cosmétique.  $H_2O_2$  est aussi considéré comme un potentiel vecteur énergétique dans certaines piles à combustibles. Son intérêt premier provient de son éco-compatibilité, puisque l'eau en est le seul produit secondaire formé en fin de réaction. Sa production est dominée par le procédé « anthraquinone » qui souffre de nombreuses limitations: son rendement est faible, le recyclage des déchets difficile et la teneur en  $H_2O_2$  peu contrôlable. La présence d'eau peut s'avérer être un frein dans certaines conditions réactionnelles et limite sa gamme d'application en chimie organique. *La production d' $H_2O_2$  propre, efficace et sans eau est un enjeu important et c'est l'objectif principal du sujet de thèse proposé.*

L'équipe BioCE, au LCBM a montré très récemment que certains complexes de cuivre bio-inspirés à environnement soufre/azote présentent des propriétés intéressantes en activation du dioxygène pour de la production d' $H_2O_2$ . En effet, une sélectivité  $H_2O_2/H_2O$  de 85/15 a pu être atteinte dans des conditions opératoires ad hoc, combinant un donneur d'électrons et une source de protons (Jordan Mangue, thèse, décembre 2018). Cette combinaison oriente à la sélectivité qu'il nous faudra porter à 100%. Pour cela, en collaboration avec le Pr L. Bonneviot de l'ENS Lyon, il est proposé, dans un premier temps, d'incorporer la source d'électrons à des matériaux de type silices mésoporeuses. Ce faisant, un contrôle du pouvoir

réducteur devrait être atteint, et évitera la réduction d' $\text{H}_2\text{O}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$ . En cas de succès, une évolution sera envisagée, qui consistera à intégrer également le catalyseur à l'intérieur de ces silices poreuses. Le matériau hybride final sera considéré comme un générateur d' $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figure 1) permettant d'obtenir des milieux à concentrations contrôlés en  $\text{H}_2\text{O}_2$  du quel le matériau pourra facilement être extrait et recyclé.

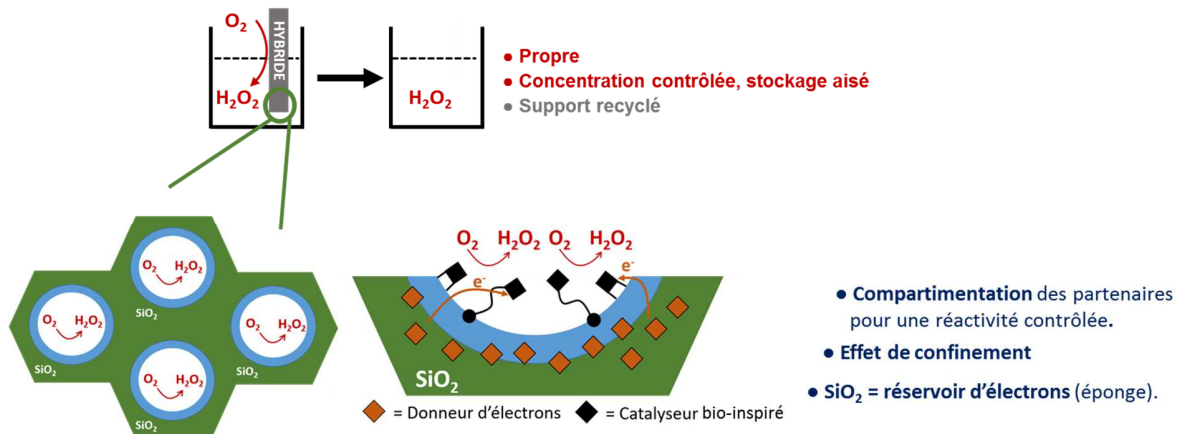


Fig 1. Schématisation du projet.

Le candidat aura à évoluer sur les sites grenoblois et lyonnais, bénéficiant d'une formation de qualité, s'appuyant sur leurs expertises en chimie bio-inorganique, spectroscopie et catalyse homogène (Grenoble),<sup>1</sup> et en synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques de matériaux mésoporeux (Lyon).<sup>2</sup>

**Profil du candidat:** Il doit être motivé, désireux de travailler à l'interface solution/matériaux, avec un bon classement en Master2 de chimie, chimie-physique ou chimie des matériaux. Un profil de chimiste inorganicien est souhaitable mais pas indispensable.

**Contacts:** S. Torelli (LCBM [stephane.torelli@cea.fr](mailto:stephane.torelli@cea.fr)) ou L. Bonneviot (ENS [laurent.bonneviot@ens-lyon.fr](mailto:laurent.bonneviot@ens-lyon.fr)).

Fournir : CV, lettre de motivation et noms des responsables de stages ou Master à contacter.

**Références:** 1.(a) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49 (44), 8249-8252; (b) *Chem. Sci.* **2014**, 5 (12), 4774-4784; (c) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54 (29), 8415-8419; (d) *Chem. Eur. J.* **2018**, 24 (20), 5060-5063.

2. (a) *J. Amer. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 2427-2430; (b) *Green Chem.*, **2015**, 17, 3130-3140; (c) *New J. Chem.*, **2016**, 40, 4115-4131; (d) *RCS Adv.*, **2017**, 7, 17336-17345; (e) *Chem. Eu. J.*, **2018**, 24, 478-486.