

Stage de Master 2

“Activation de petites molécules par catalyse colloïdale : étude d’un système nanoparticule d’oxyde métallique – cocatalyseur organique”

Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, Equipe Nano
Sorbonne Université | CNRS | Collège de France, 4 Place Jussieu, 75005 Paris.

Mots-clés: Nanoparticules, Synthèse, Oxyde métallique, Catalyse, Activation petites molécules.

Dates: Janvier-Juillet 2020

Contact: Dr. Sophie Carencó (sophie.carencó[at]sorbonne-universite.fr).

Site web: <https://sophiecarencó.cnrs.fr> | Twitter: @SophieCARENCO

Contexte. La catalyse colloïdale, *i.e.* réalisée à la surface de nanoparticules en suspension, se situe à l’interface entre catalyse homogène et hétérogène et constitue **une très vive activité de recherche** ces dernières années. D’une part, beaucoup reste à découvrir quant aux mécanismes réactionnels impliqués, du fait de la complexité des interfaces métal-molécule. D’autre part, l’activation de petites molécules couvre de vastes champs d’applications (hydrogénations, recyclage du CO₂, neutralisation de polluants type NO_x, chimie fine...). Le stage s’inscrit dans le projet européen *NanoFLP* qui vise à réaliser certaines de ces réactions catalytiques à température ambiante.

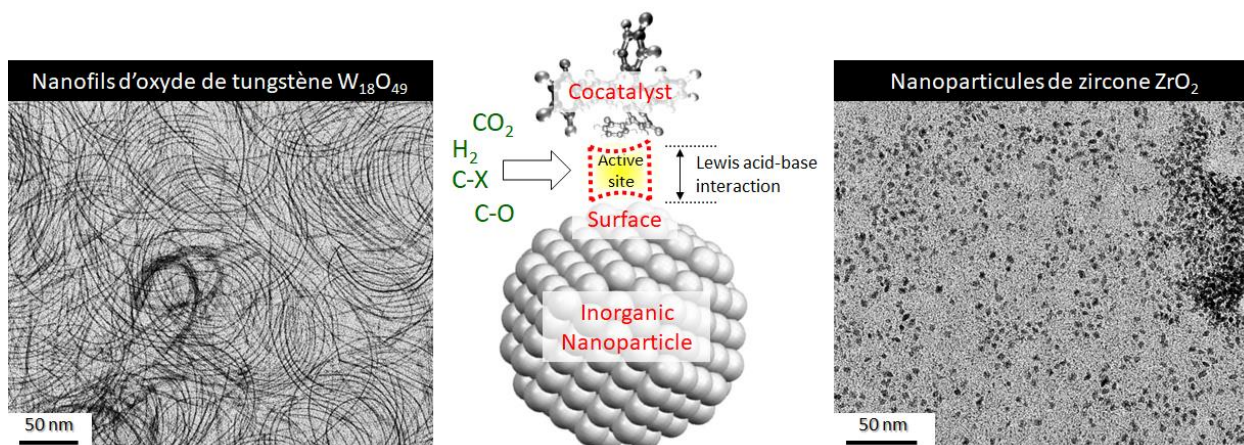


Figure 1 : Catalyse colloïdale à l’interface solide-liquide.

Description du projet et objectifs. Dans le cadre de ce projet, le site catalytique actif à l’interface solide-liquide (*Figure 1*) sera assemblé avec deux parties issues de :

- (1) **chimie des matériaux** : synthèse par voie solvothermale de nanoparticules d’oxydes métalliques de composition, morphologie et réactivité contrôlées, objet d’un savoir-faire bien établi du groupe,^[1-2]
- (2) **chimie moléculaire** : ajout d’un cocatalyseur organique (amine, phosphine...) afin de créer un site réactif capable de rompre des liaisons fortes (telles que C-X, C-O, C=O).^[3]

Nous synthétiserons des **nanoparticules d’oxydes métalliques** acides de Lewis à **base de métaux de transition** (ex : titane, zirconium, molybdène, tungstène). Comme preuve de concept, le clivage de liaisons C-X et C-O d’halogénoalcane et d’éthers sera testé en solution. Puis comme application, les systèmes les plus performants seront mis en présence de H₂ à **basse température et basse pression** (<120 °C, < 5 bar). **Les**

meilleures couples nanoparticule/cocatalyseur feront l'objet d'études mécanistiques plus poussées et seront ultérieurement exploités par l'ensemble du projet.

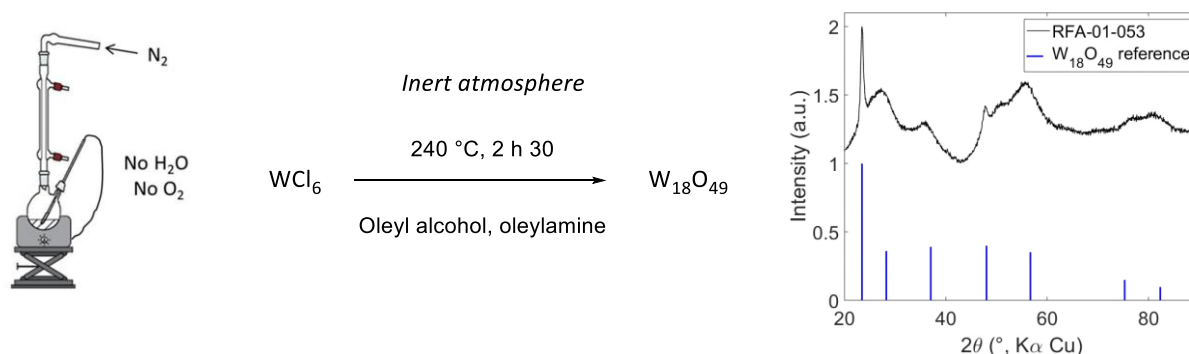


Figure 2 : Synthèse de nanofils de $W_{18}O_{49}$ sous atmosphère inerte. Les nanoparticules sont obtenues en une seule étape. Des oxydes de titane, de zirconium et de molybdène ont été obtenus dans des conditions similaires.

Les synthèses de nanomatériaux seront effectuées en solution (100-300 °C) sous atmosphère inerte à partir de précurseurs simples selon des réactions maîtrisées par l'équipe (Figure 2). Les phases formées et la morphologie des nanoparticules seront caractérisées par **diffraction des rayons X** sur poudre et par **microscopie électronique à transmission** (TEM). Les réactions catalysées seront suivies en solution par spectroscopie de **résonance magnétique nucléaire** (RMN) de 1H et de ^{31}P et par spectroscopie UV-vis. Les produits seront identifiés par RMN et spectrométrie de masse (MS).

Résultats attendus. Le stage de master devrait aboutir à :

- la préparation de nanoparticules et leur caractérisation structurale complète
- la rationalisation de l'influence des différents paramètres sur la réactivité des liaisons chimiques étudiées (C-X, C-O, H-H)
- des analyses par **spectroscopies, notamment en synchrotron**, afin de mieux appréhender les mécanismes réactionnels à l'interface particule-cocatalyseur

L'étudiant-e aura l'opportunité de travailler dans un **cadre dynamique**, au sein d'un **laboratoire leader et généreusement équipé**, sur un **sujet centré sur l'utilisation de nanomatériaux en catalyse**. Il ou elle pourra ainsi développer des compétences rares et recherchées, tant sur le plan de la manipulation expérimentale (techniques de Schlenk et de boîte à gants, synthèse dans divers milieux réactionnels) que sur le plan de la caractérisation (microscopies électroniques, diffraction RX sur poudre, spectroscopies RMN et UV...). Le projet sera très propice au développement de la **prise d'autonomie**, de la gestion de projet, du **travail en équipe** et de la **communication en français et en anglais**. Le projet *NanoFLP* regroupe 1 chercheuse, 2 post-doctorants et 3 doctorants.

Profil du candidat/de la candidate. Il ou elle devra avoir suivi une **formation en Chimie des Matériaux et/ou Chimie Moléculaire** (par exemple : synthèse en atmosphère inerte et techniques de Schlenk, synthèse de nanoparticules, techniques de caractérisations telles que RMN ou DRX). Étudiant-e **curieux-se, motivé-e, créatif-ve**. De bonnes capacités de rédaction seront appréciées.

Références :

- [1] S. Carenco. Designing Nanoparticles and Nanoalloys with Controlled Surface and Reactivity. *Chem. Rec.*, **2018**, *18*, 1114-1124
- [2] R. Gonçalves, L. Leite, E. Leite. Colloidal WO_3 Nanowires as a Versatile Route to Prepare a Photoanode for Solar Water Splitting. *ChemSusChem*, **2012**, *5*, 2341-2347
- [3] D. W. Stephan. Frustrated Lewis Pairs: From Concept to Catalysis. *Acc. Chem. Res.*, **2015**, *48*, 306-316