

Offre de thèse en chimie organométallique – Institut des Sciences Chimiques de Rennes

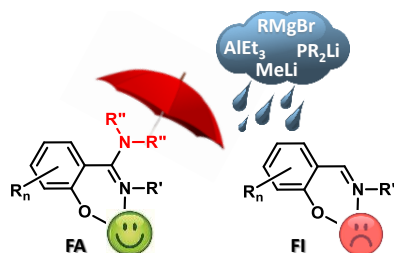
Complexes des métaux des groupes 2, 3 et 4 pour la catalyse d'hydrophosphination et de polymérisation des oléfines

Présentation du sujet

Notre équipe à Rennes, France, est composée de 4 chercheurs permanents ainsi que de 8 à 10 doctorants et postdoctorants. Nous nous spécialisons dans la conception de complexes organométalliques à base de métaux oxophiles et dans leur utilisation en tant que catalyseurs moléculaires dans des réactions atomiques efficaces pour la production de polymères et de molécules de chimie fine à haute valeur ajoutée. Nous travaillons en étroite collaboration avec plusieurs groupes de recherche en France et à l'étranger, et avec des partenaires industriels majeurs (Total Energies, Arkema, Bostik, Triskem Int.).

Afin de poursuivre notre programme de recherche centré sur la chimie des métaux oxophiles des groupes 2 (Ca-Sr-Ba), 3 (Sc-Y) et 4 (Ti-Zr-Hf) (voir références représentatives ci-dessous), nous recrutons un(e) doctorant(e) très motivé(e) pour un démarrage prévu entre le 1er octobre 2022 et le 6 janvier 2023. Le champ d'applications potentielles des métaux des groupes 2 à 4 en catalyse homogène est pratiquement illimitée. Le projet multidisciplinaire proposé ici consiste à explorer des aspects spécifiques de la chimie organométallique de ces métaux, dans le but de produire des catalyseurs moléculaires qui seront ensuite utilisés en catalyse d'hydrophosphination et de polymérisation d'oléfines.

Les phénoxy-imines (FI) et les Salen sont des ligands polyvalents largement répandus, notamment en catalyse organométallique, avec diverses applications industrielles. Cependant, un inconvénient inhérent à leur structure est la présence d'imine(s) électrophile(s), qui peuvent réagir et provoquer une chute notable des performances catalytiques. Le projet vise à développer une classe apparentée de ligands FI et Salen, où la fonction imine sera remplacée par une amidine trisubstituée donnant naissance à de nouveaux ligands, les phénoxy-amidines (FA). Le groupement amidine devrait induire une stabilité et une capacité de donneur d'électrons plus élevées, ce qui rendra les ligands FA particulièrement bien adaptés à la stabilisation d'espèces métalliques cationiques ou neutres hautement réactives. Les complexes FA de métaux du groupe 4 seront ciblés pour la production de polyéthylène à ultra-haute



Phenoxy-amidine (FA) and related
Phenoxy-imine (FI) ligands

masse moléculaire et pour la polymérisation stéréosélective du propylène. L'aptitude σ - et π -donneuse des ligands FA devrait également contribuer à améliorer la stabilité thermique des espèces catalytiques et ainsi permettre de maintenir des vitesses de réaction élevées lorsque des conditions de réaction plus drastiques (température, pression) sont requises. Le projet vise également à développer des catalyseurs à base de FA pour la réaction

d'hydrophosphination à partir de métaux des groupes 2-4, notamment les alcalino-terreux. Une attention particulière sera accordée à l'hydrophosphination catalytique asymétrique à l'aide de complexes portant des ligands FA chiraux. Les ligands FA devraient plus appropriés que les FI pour cette réaction et donc donner des performances catalytiques plus élevées, les FI pouvant notamment subir des dégradations par hydrophosphination intramoléculaire incontrôlée.

Le doctorat sera conduit sous la direction du Prof. JF Carpentier, du Dr. E Kirillov et du Dr. Y Sarazin à l'ISCR de Rennes. Le projet financé par l'ANR sera mené en étroite collaboration avec nos partenaires de l'ICMUB (Prof. P Le Gendre et coll., Dijon, France). Le travail expérimental sera principalement effectué à Rennes, mais une mobilité de 6 mois à Dijon sera également prévue au cours de la thèse pour s'initier à la catalyse énantiosélective d'hydrophosphination, à la chimie des phosphines et à la conception de ligands.

Representative references from the group in these research fields

- 1) *Chem. Sci.* **2021**, 12, 7098-7114, DOI: [10.1039/D1SC00436K](https://doi.org/10.1039/D1SC00436K)
- 2) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 9120-9126. DOI: [10.1002/anie.202001439](https://doi.org/10.1002/anie.202001439)
- 3) *Macromolecules*, **2020**, 53, 8847-8857. DOI: [10.1021/acs.macromol.0c01671](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c01671)
- 4) *Organometallics* **2019**, 38, 2664-2673. DOI: [10.1021/acs.organomet.9b00253](https://doi.org/10.1021/acs.organomet.9b00253)

Concernant le/la candidat(e)

Profil recherché: Titulaire d'un Master 2 (ou diplôme équivalent) en chimie organométallique et/ou catalyse. Le/la candidat(e) doit être capable de faire des études bibliographiques et des présentations écrites et orales des résultats, et doit pouvoir travailler en équipe tout en menant ses travaux de façon autonome au laboratoire. Une bonne maîtrise de l'anglais est nécessaire.

Compétences: Le/la doctorant(e) acquerra des compétences en synthèse organométallique, synthèse sous atmosphère inerte, catalyse homogène, mécanisme réactionnels, chimie des polymères et outils analytiques (RMN multinucléaire, FTIR, cristallographie par diffraction des rayons X, chromatographie par perméation de gel, chromatographie GC, spectrométrie de masse MALDI-ToF, etc.) pour la caractérisation de composés moléculaires et macromoléculaires.

Informations complémentaires

Equipe d'accueil: [Institut des Sciences Chimiques de Rennes](https://www.iscr.univ-rennes.fr/), UMR CNRS 6226, Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu – [Equipe OMC](https://www.iscr.univ-rennes.fr/) « Organométalliques: Matériaux et Catalyse »

Contacts:

Jean-François Carpentier – jean-francois.carpentier@univ-rennes1.fr

Evgueni Kirillov – evgueni.kirillov@univ-rennes1.fr

Yann Sarazin (yann.sarazin@univ-rennes1.fr)

Les candidats doivent faire parvenir un CV à jour, une lettre de motivation, les relevés de notes de M1 et M2, et les coordonnées d'au moins deux personnes qui seront sollicitées pour des recommandations éventuelles.

Date limite de candidature : 14 octobre 2022

Début de la thèse : Entre le 01 Octobre 2022 et le 06 janvier 2023.

Financement : contrat doctoral Université de Rennes 1 (36 mois, financement ANR), salaire : 1866 € brut/mois