

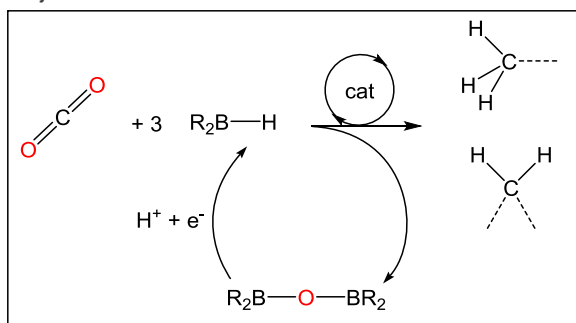
SUJETS DE THÈSE

Transformation du CO₂ et de la biomasse par des réducteurs renouvelables

Les ressources carbonées renouvelables telles que le CO₂ et la biomasse sont caractérisés par un degré d'oxydation moyen du carbone supérieur aux composés fossiles comme le gaz ou le pétrole. Ce constat appelle le développement de méthodes réductrices pour la transformation du CO₂ et de la biomasse, afin d'obtenir les composés de la pétrochimie et des carburants durables. Si le dihydrogène est un candidat de choix dans la réduction du CO₂, la force de la liaison H-H se traduit en pratique par une forte tension cinétique sur les catalyseurs d'hydrogénation du CO₂. Ainsi, le peu de catalyseurs d'hydrogénation du CO₂ sont peu sélectifs et travaillent dans des conditions dures de températures et de pression. À contrario, l'emploi d'hydrosilanes (R₃SiH) et d'hydroboranes (R₂BH) permet de transformer le CO₂ mais aussi la lignine de bois dans des conditions douces vers un large panel de composés de la chimie fine et de hauts tonnages. Si ces réducteurs ont des propriétés thermodynamiques et cinétiques adaptées pour la réduction de liaisons C-O, ils ne sont pourtant pas renouvelables et conduisent à la formation de déchets oxydés tels que les siloxanes et les boroxanes. Cet état de l'art fait apparaître le besoin de nouveaux réducteurs renouvelables pour la réduction de liaisons C-O.

Objectifs et méthode

- La conversion du CO₂ et de la biomasse nécessite l'emploi de réducteurs, permettant de remplacer les liaisons C-O de ces ressources oxydées par des liaisons C-H. Il est alors possible de former des composés habituellement issus de la pétrochimie, à partir de ressources renouvelables. L'objectif de ce projet doctoral est de développer et d'utiliser des réducteurs renouvelables qui répondent à un cahier des charges adapté à la réduction du CO₂ et de la biomasse.
- Le déroulement de la thèse reposera sur la synthèse de nouvelles espèces du groupe principal (bore et silicium) permettant de former des hydrosilanes et hydroboranes de façon renouvelable, par électrosynthèse. Ces nouveaux réducteurs seront utilisés pour convertir le CO₂ en dérivés du méthanol et du formaldéhyde. La réduction de liaisons C-O du CO₂ et de dérivés de la biomasse (en particulier de la lignine de bois) mettra en jeu des catalyseurs organométalliques à base de fer, de cobalt et de ruthénium. Le mode d'action de ces complexes de coordination sera étudié pour déterminer les mécanismes mis en jeu.

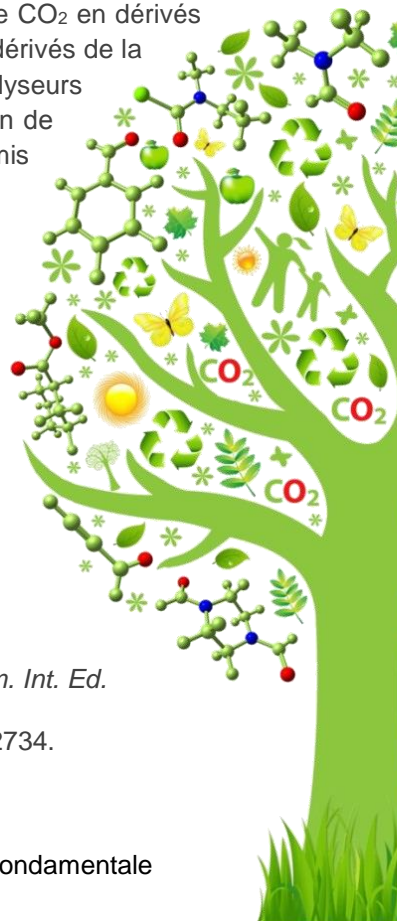


Références bibliographiques de l'équipe :

- S. Savourey, G. Lefèvre, J.-C. Berthet, T. Cantat, *Chem Commun.* **2014**, 50, 14033.
S. Savourey, G. Lefèvre, J.-C. Berthet, P. Thuéry, C. Genre, T. Cantat, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **2014**, 53, 10466.
E. Feghali, G. Carrot, P. Thuéry, C. Genre, T. Cantat, *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 2734.
C. Chauvier, A. Tlili, P. Thuéry, T. Cantat, *Chem. Sci.* **2015**, 6, 2938.

Pour candidater, merci de contacter :

Dr. Thibault Cantat, thibault.cantat@cea.fr, CEA Saclay, Direction de la Recherche Fondamentale



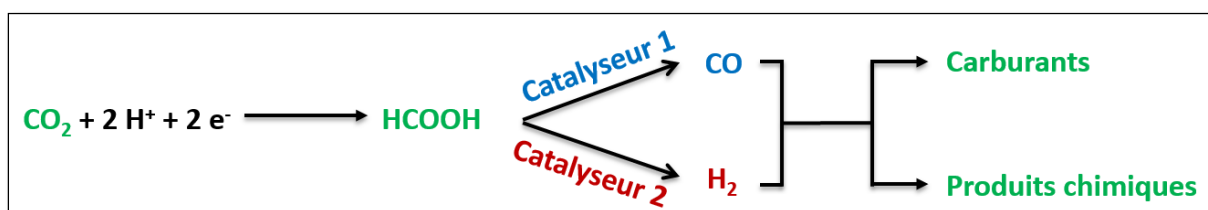
SUJETS DE THÈSE

Catalyseurs pour l'interconversion de l'acide formique avec H₂, CO et CO₂ : vers des produits et carburants durables

La pétrochimie fournit aujourd'hui carburants, plastiques, médicaments, etc. Les carburants fossiles représentent ainsi plus de 85 % de la production énergétique mondiale tandis que les consommables chimiques organiques (plastiques, engrais, textiles...) proviennent à 95 % de l'utilisation du pétrole et du gaz naturel. Dans ce contexte, le Laboratoire de Chimie Moléculaire et Catalyse pour l'Énergie (LCMCE) au CEA de Saclay développe depuis 2010 des catalyseurs efficaces pour le recyclage du CO₂ et de déchets de la biomasse. Le projet doctoral vise le développement de catalyseurs organométalliques efficaces permettant l'interconversion de l'acide formique avec H₂, CO₂ et CO, afin d'utiliser pour la première fois l'acide formique (HCOOH) comme vecteur de CO₂, de protons et d'électrons dans la formation de produits chimiques et de carburants durables.

Objectifs et méthode

- Issu de l'électroréduction du CO₂, l'acide formique pourrait constituer à la fois une source de carbone et d'hydrogène renouvelables. Ce concept repose sur le développement de catalyseurs efficaces permettant de promouvoir à la fois la déshydratation de l'acide formique en CO et sa décarboxylation en H₂. Au cours de la thèse, des catalyseurs organométalliques, basés sur des complexes de coordination du fer, du ruthénium et du cuivre, seront préparés pour promouvoir ces transformations.



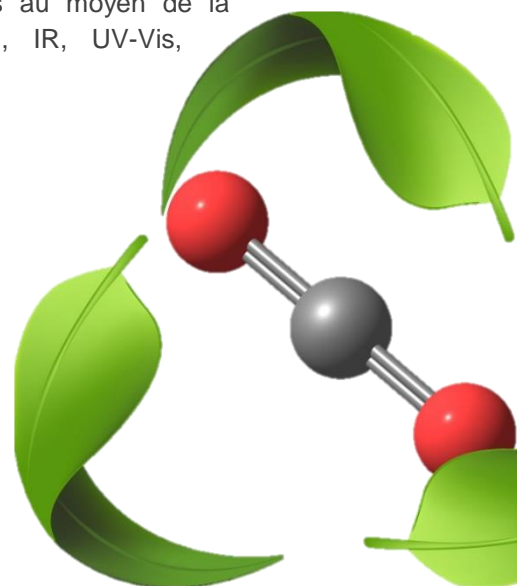
- Le travail doctoral mettra en jeu l'élaboration de nouveaux catalyseurs moléculaires destinés à promouvoir d'une part la déshydratation de l'acide formique et d'autre part sa décarboxylation. Le sujet se positionne à la frontière de la chimie de coordination, de la chimie organique et de la catalyse homogène. Des études mécanistiques seront réalisées au moyen de la modélisation moléculaire et d'études spectroscopiques (RMN, IR, UV-Vis, électrochimie).

Références bibliographiques de l'équipe :

C. Chauvier, A. Tlili, P. Thuéry, T. Cantat, *Chem. Sci.* **2015**, 6, 2938.
C. Das Neves Gomes, E. Blondiaux, P. Thuéry, T. Cantat *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 7098.
S. Savourey, G. Lefèvre, J.-C. Berthet, P. Thuéry, C. Genre, T. Cantat, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **2014**, 53, 10466.
A. Tlili, E. Blondiaux, X. Frogneux, T. Cantat, *Green Chem.* **2015**, 17, 157.

Pour candidater, merci de contacter :

Dr. Thibault Cantat, thibault.cantat@cea.fr, CEA Saclay, Direction de la Recherche Fondamentale



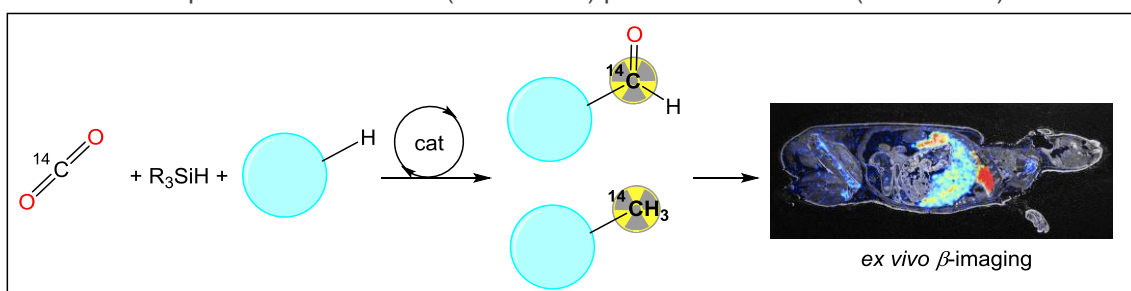
PROJECT THESIS

Isotopic labeling for drug innovation using CO₂

This project is part of the ITN ISOTOPICS program funded by the European Union H2020. ISOTOPICS aims: i) to train the next generation of European chemists with expertise in isotopic labeling and advanced medicinal chemistry through a first-class taught and research training program combined with a highly interactive secondments plan; ii) to develop innovative and general isotopic labeling chemistry and radiochemistry to streamline the synthesis of labeled small-molecule drugs and biologics; iii) to work closely with the European pharmaceutical industry to apply the new labeling methods to drugs currently in development in order to provide solutions to the most pressing problems in drug innovation. This highly interdisciplinary project is expected to have a profound beneficial impact on drug innovation in Europe by providing novel efficient techniques and new experts in the fields of labeling and medicinal chemistry.

Project overview

The department of chemistry and isotopic labeling at CEA-Saclay has unique facilities to manipulate stable and radioactive isotopes in an academic research environment. The development of one-pot, multistep processes for a direct synthetic access to complex molecular scaffolds, from the simplest starting materials, is highly demanded in organic chemistry. Such a strategy is even more important in carbon-14 radiolabeling, since it shortens reaction times, reduces the purification steps and more importantly the production of polluting radioactive wastes. The aim of the project is the discovery of new reactivities in order to form ¹⁴C/¹²C and ¹⁴C-heteroatom bonds by mean of metal- and organo-catalyses using carbon dioxide (primary source of carbon-14), for the synthesis of complex and therapeutically relevant molecules. This will be highly beneficial both from an environmental and radio-labeling perspective. This work will be conducted in close collaboration with industrial partners (Sanofi, Astra Zeneca, UCB). The PhD student is expected to be sent on secondments to a partner academic lab (1-2 months) plus an industrial lab (4-6 months).



Eligibility

The candidates can be of any nationality (European or non-European), but at the time of recruitment, they must not have resided or carried out their main activity (work, studies, etc.) in France for more than 12 months in the 3 years immediately prior to the reference date. The candidates should also not be already in the possession of a doctoral degree.

Previous contributions from the team:

X. Frogneux, N. Von Wolff, P. Thuéry, G. Lefèvre, T. Cantat, *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, 2930.
V. Bevilacqua, M. King, M. Chaumontet, M. Nothisen, S. Gabillet, D. Buisson, C. Puente, A. Wagner, F. Taran, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **2014**, 53, 5872.
O. Jacquet, C. Das Neves Gomes, M. Ephritikhine, T. Cantat, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 2934.
Das Neves Gomes, O. Jacquet, C. Villiers, P. Thuéry, M. Ephritikhine, T. Cantat, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **2012**, 51, 187.

To apply, please contact:

Dr. Thibault Cantat, thibault.cantat@cea.fr, CEA Saclay, Direction de la Recherche Fondamentale
Dr. Davide Audisio, davide.audisio@cea.fr, CEA Saclay, Direction de la Recherche Fondamentale

