

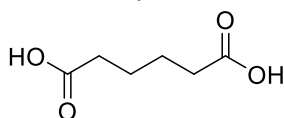
Couplage Electrocatalysé d'Oléfines et de CO₂ pour la Synthèse de Molécules Durables.

Encadrant : Alexis Mifleur (CEA : DRF/IRAMIS/NIMBE/LCMCE)

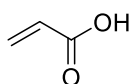
Directeur de thèse : Emmanuel Nicolas (CEA : DRF/IRAMIS/NIMBE/LCMCE)

Campagne ED 2026

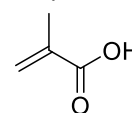
Projet : La décarbonation de l'industrie constitue un défi crucial pour atténuer les effets du changement climatique. Bien que des alternatives telles que les batteries et l'hydrogène émergent pour réduire la dépendance aux ressources fossiles, la production de molécules carbonées non substituables, essentielles en chimie organique, demeure un problème persistant. Pour défossiliser la pétrochimie, il est impératif de se tourner vers des sources de carbone renouvelables et de développer de nouveaux procédés compétitifs. Le CO₂, issu de la capture atmosphérique ou industrielle, constitue une source de carbone abondante, durable et économique. Cependant, l'industrie chimique se concentre principalement sur la conversion du CO₂ en produits à faible valeur ajoutée. Une stratégie complémentaire, mais peu explorée, consiste à utiliser le CO₂ comme source de carbone C1 pour synthétiser des molécules de plateforme à haute valeur ajoutée, traditionnellement issues de la pétrochimie. Ce projet de thèse vise à développer des réactions de couplage du CO₂ avec des oléfines, ou de carboxylation, afin de synthétiser des acides carboxyliques, des composés industriels clés pour la production de produits de commodité tels que les textiles, les polymères et les peintures.



usages: polyamides (Nylon),
polyesters
marché estimé 5.6 G\$ (2016)



usages: plastiques, peintures,
textiles
Production 63 Mt (2019)



usages: PMMA
marché estimé 1.3G\$ (2020)

Figure 1. Exemples d'acides carboxyliques d'intérêt pour l'industrie

Les méthodes de carboxylation des oléfines rapportées dans la littérature reposent sur l'activation du CO₂, coûteuse en énergie, ou de l'oléfine à l'aide d'une sélection de catalyseurs et d'additifs. Une approche élégante décrit l'utilisation de catalyseurs à base de métaux de transition bas-valents et la formation de métalalactones par couplage oxydant entre le CO₂ et l'oléfine avec le métal.¹ Des systèmes catalytiques s'appuyant sur cette réactivité ont été décrits pour la synthèse d'acides carboxyliques alpha-beta insaturés. Ces intermédiaires, souvent décrits comme très stables,² requièrent un apport d'énergie chimique, via l'utilisation de réducteurs et de bases en quantités stœchiométriques, pour fermer le cycle catalytique.^{3,4} La mise en place de méthodes visant à synthétiser des acides carboxyliques à partir de substrats simples et accessibles (CO₂ et oléfines), tout en limitant l'utilisation d'additifs, est hautement désirable

La stratégie proposée consiste à déstabiliser les métalalactones intermédiaires par un apport contrôlé d'électrons, en recourant à des méthodes électrochimiques afin d'accéder à des espèces plus réactives. Des études antérieures ont démontré l'importance d'une étape de réduction pour ouvrir la métalalactone, ce qui conduit à des espèces plus réactives et permet de poursuivre le cycle catalytique. Les premiers résultats obtenus au laboratoire ont montré la faisabilité d'une telle approche, par voie électrochimique, catalysée par des complexes de nickel, pour la synthèse de l'acide acrylique à partir de l'éthylène.

Le candidat conduira, d'une part, les tests catalytiques et analysera les résultats pour optimiser les conditions réactionnelles, et, d'autre part, étudiera les mécanismes réactionnels impliqués dans la réaction. Le projet inclut notamment la synthèse de complexes de métaux de transition (précurseurs,

intermédiaires réactionnels) et l'étude de ces complexes selon des méthodes d'électrochimie moléculaire classiques (voltammétrie cyclique). Une évolution possible du projet consistera à développer des réacteurs électrochimiques spécifiques (chimie en flux, ...).

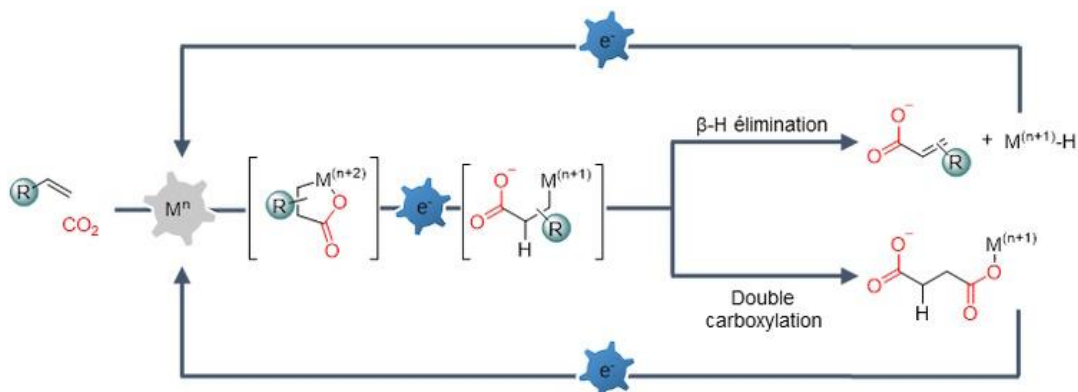


Figure 2. Nouvelle réactivité électrochimique pour le couplage de CO_2 avec des oléfines

Les résultats attendus sont le développement de nouvelles transformations électrochimiques pour la synthèse d'acides carboxyliques, molécules essentielles à l'industrie chimique. Ce projet contribuera ainsi à la défossilisation de la pétrochimie et ouvrira de nouvelles perspectives pour la chimie durable.

Déroulé du projet : En s'appuyant sur les résultats préliminaires du laboratoire, le candidat sera chargé d'optimiser les conditions réactionnelles. Cette méthodologie sera ensuite étendue à d'autres oléfines pour la synthèse d'acides carboxyliques d'intérêt. L'étude des mécanismes réactionnels impliqués dans ces réactions sera au cœur du projet et réalisée à l'aide des nombreux outils à disposition au laboratoire, notamment des études électrochimiques, de la cinétique, ou encore des calculs théoriques par DFT.

Équipements : Les expériences nécessitant des conditions strictes seront réalisées sous sorbonnes équipées d'une rampe sous argon, ou en boîte à gants. L'électrochimie de synthèse et analytique sera réalisée sur les potentiostats du laboratoire. Des réacteurs sous pression, adaptés aux études électrochimiques, permettront de travailler avec des gaz réactifs. Le parc analytique du laboratoire comprend une RMN 400 MHz multi-noyaux, un diffractomètre à rayons X, une GC équipée pour l'analyse des gaz, une GC/MS, un LC/MS et un spectromètre IR.

Profil du candidat : Le candidat devra avoir un profil d'excellence en chimie moléculaire avec une spécialisation en chimie inorganique/organométallique et/ou en catalyse homogène. Une formation en électrochimie moléculaire est un atout. Un candidat ayant un intérêt pour la modélisation moléculaire et les études mécanistiques sera apprécié. Étudiant parlant français et/ou anglais.

Laboratoire d'accueil et candidature : Le projet sera accueilli au Laboratoire de Chimie Moléculaire et de Catalyse pour l'Énergie (LCMCE) : <https://iramis.cea.fr/en/nimbe/lcmce/> au CEA-Paris-Saclay et sera encadré par le Dr Alexis Mifleur sous la direction du Dr Emmanuel Nicolas.

Le candidat devra fournir un CV, un descriptif de sa formation académique et de ses précédentes expériences ainsi que les relevés des notes depuis la fin du secondaire.

La candidature sera envoyée à alexis.mifleur@cea.fr

Références :

- (1) Jurd, P. M.; Li, H. L.; Bhadbhade, M.; Dalgarno, S. J.; McIntosh, R. D.; Field, L. D. *Organometallics* **2020**, 39 (9), 1580–1589.
- (2) Walther, D. *Coord. Chem. Rev.* **1987**, 79 (1), 135–174.

- (3) Manzini, S.; Cadu, A.; Schmidt, A.-C.; Huguet, N.; Trapp, O.; Paciello, R.; Schaub, T. *ChemCatChem* **2017**, 9 (12), 2269–2274.
- (4) Manzini, S.; Huguet, N.; Trapp, O.; Paciello, R. A.; Schaub, T. *Catal. Today* **2017**, 281, 379–386.