

## Proposition de sujet de thèse, ED 459, Université de Montpellier

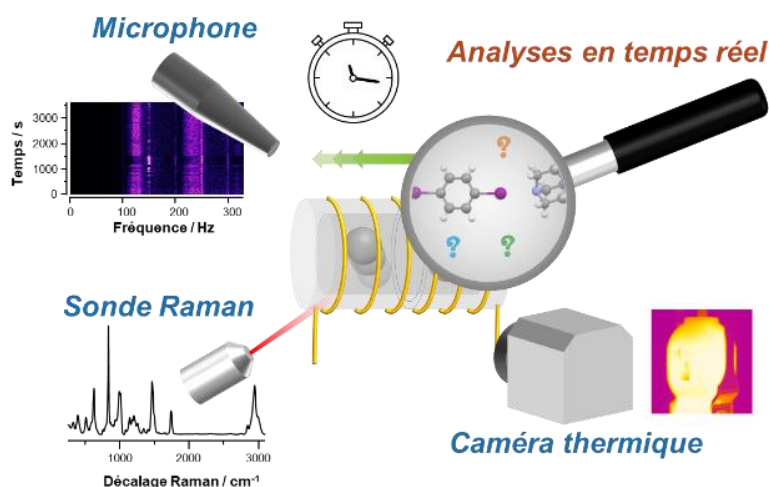
### Nouvelles méthodologies *operando* pour la mécano-chimie : vers la résolution de mécanismes réactionnels en voie solide

#### CONTEXTE

Face à la crise environnementale actuelle, le monde de la chimie doit s'adapter progressivement à de nouvelles pratiques et voies de synthèses plus respectueuses de l'environnement. Dans ce cadre, la mécano-chimie est particulièrement attractive, puisqu'elle permet de réduire voire de supprimer l'utilisation de solvants, qui constituent dans de nombreux procédés la principale source de déchets. Bien que l'intérêt grandissant dans cette méthode permette aujourd'hui de l'utiliser pour préparer des molécules et des matériaux moléculaires de plus en plus élaborés, les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de ces synthèses restent encore largement incompris, freinant de ce fait l'expansion de cette technique vers la formation de composés inédits.

#### RESUME DU PROJET DE THESE

Le projet de thèse proposé vise à développer de **nouveaux outils analytiques permettant de suivre en temps réel l'évolution du milieu réactionnel** lors du broyage à billes (techniques dites « *operando* »), afin de **résoudre et rationaliser ces processus de synthèse en phase solide**. En effet, à l'heure actuelle, les différences de réactivité et sélectivité entre des synthèses en solution et leurs analogues en phase solide sont amplement méconnues,[1] du fait du manque d'informations chimiques et physiques lors du broyage à billes.



Dans le cadre de cette thèse, en plus de la spectroscopie Raman et de suivis en température, deux techniques complémentaires seront progressivement développées et adaptées pour le suivi en temps réel de réactions de broyage à billes : i/ une technique d'analyse originale reposant sur **l'étude des changements acoustiques** (basée sur des résultats récemment obtenus au laboratoire),[2] ii/ un **dispositif spectroscopique inédit**, apparenté à la RMN, qui sera développé au cours de la thèse.

Ces dispositifs seront dans un premier temps appliqués à des synthèses de **matériaux moléculaires** simples (cocristaux, MOFs...) avant d'être employés pour la rationalisation de synthèses plus complexes comme des **couplages électrophiles croisés**, qui ont récemment été adaptés en broyeur à billes.[3]

#### ENVIRONNEMENT

La thèse se déroulera à l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM) au sein du département D1 (Chimie et Matériaux Moléculaires, <https://www.icgm.fr/institut/les-departements/d1/>) et plus particulièrement au sein du groupe de recherche MISOTOP (<https://www.misotoplab.org/>). Le laboratoire se

situé au cœur du campus CNRS, route de Mende à Montpellier, dans le tout nouveau bâtiment du pôle Chimie Balard Recherche.

Le (la) candidat(e) retenu(e) sera financé(e) par une bourse de l'école doctorale. L'étudiant(e) bénéficiera de tous les équipements accessibles à l'ICGM pour la synthèse des différents matériaux (broyeur billes horizontal, vertical et planétaire) et leurs caractérisations (FTIR, spectroscopie Raman, DRX sur poudre, RMN liquide et solide). Un montage *operando* dédié aux travaux de ce projet de thèse sera également à disposition.

La thèse se déroulera sous la direction des Dr César Leroy et Danielle Laurencin. Du fait de la pluridisciplinarité du projet, ces travaux seront effectués en collaboration avec les Dr Pierre Granjon (GIPSA-Lab de Grenoble, études acoustiques), Philippe Gaveau (ICGM, développements instrumentaux liés à la RMN), et Thomas-Xavier Métro (synthèses organiques par mécanochimie).

#### PROFIL ET COMPETENCES

Le (la) candidat(e) devra présenter un parcours en science des matériaux, chimie-physique ou chimie du solide. Des connaissances en chimie analytique et spectroscopie RMN seront un réel atout. Le (la) candidat(e) devra également être en mesure de traiter et gérer un grand nombre de données (générées au cours des analyses *operando*). De bonnes capacités de communication en anglais sont nécessaires (à l'écrit comme à l'oral), et le (la) candidat(e) devra également démontrer sa disposition à travailler sur un sujet pluridisciplinaire en équipe.

#### REFERENCES

- [1] Kubota K. & Ito H., Trends in Chemistry, **2020**, 12, 1066-1081,
- [2] Leroy C., Mittelette S., Félix G., Fabregue N., Špačková J., Gaveau P., Métro T-X. and Laurencin D., Chem. Sci., **2022**, 21, 6328-6334,
- [3] Jones A. C., Nicholson W. I., Leitch J. A., Browne D. L., Org. Lett., **2021**, 23, 6337-6341

#### PROCEDURE DE CANDIDATURE ET INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES

Le projet est financé par une bourse de l'école doctorale (ED 459 Sciences Chimiques Balard - <https://edscb.umontpellier.fr/>). Les candidat(e)s sont invité(e)s à prendre contact au plus vite avec les encadrants par e-mail ([cesar.leroy@umontpellier.fr](mailto:cesar.leroy@umontpellier.fr) et [danielle.laurencin@umontpellier.fr](mailto:danielle.laurencin@umontpellier.fr)). La date limite de dépôt de candidature est fixée au **19 mai 2023**. Les personnes intéressées devront constituer un dossier présentant impérativement **un CV, une lettre de motivation, les relevés de notes de Master**, ainsi que **les noms et coordonnées de trois personnes de référence**.

Les candidat(e)s présélectionné(e)s devront défendre le sujet lors d'auditions de l'ED les **12 et 13 juin 2023**. Le projet commencera au **1<sup>er</sup> Octobre 2023** pour une durée de 3 ans.