Thèse au laboratoire CEISAM à partir de Septembre ou Octobre 2025 pour 3 ans

Encadrants	Dr. Clémence Queffélec (50%), Dr. Yann Pellegrin (50%)
Lieu	Laboratoire CEISAM, Nantes Université
Contacts	clemence.queffelec@univ-nantes.fr; yann.pellegrin@univ-nantes.fr
Financement	ANR
Montant	2 200 euros brut/mois
Mots-Clés	Photocatalyse, CO_2, complexe de cuivre, complexe de nickel

Présentation du sujet :

La consommation de combustibles fossiles a propulsé la pollution à des niveaux alarmants. Notamment, les activités industrielles ont entraîné une accumulation importante de dioxyde de carbone dans l'atmosphère, contribuant de manière significative à la crise actuelle du réchauffement climatique. Étant donné la faible probabilité d'une réduction à court terme de la production mondiale de CO_2, il devient impératif de concevoir des systèmes capables de valoriser le CO_2.[1] Cela est particulièrement crucial pour assurer la viabilité à long terme de la vie sur Terre. Dans ce contexte, une méthode très prometteuse consiste à réduire le CO_2 en composés carbonés à haute valeur ajoutée, tels que le monoxyde de carbone (CO) ou le méthanol, abondamment utilisés dans l'industrie chimique.

Cependant, la réduction du CO_2 est un processus chimique très énergivore en raison de la grande stabilité de cette molécule. En d'autres termes, le coût énergétique de la réduction du CO_2 est si élevé qu'elle ne peut être réalisée de manière durable.

Comment est-il alors possible d'effectuer la réduction du CO_2 tout en suivant un processus écologique et durable ?

En résolvant deux problèmes majeurs : (1) réduire le coût énergétique et (2) trouver une source d'énergie renouvelable pour alimenter les réactions.

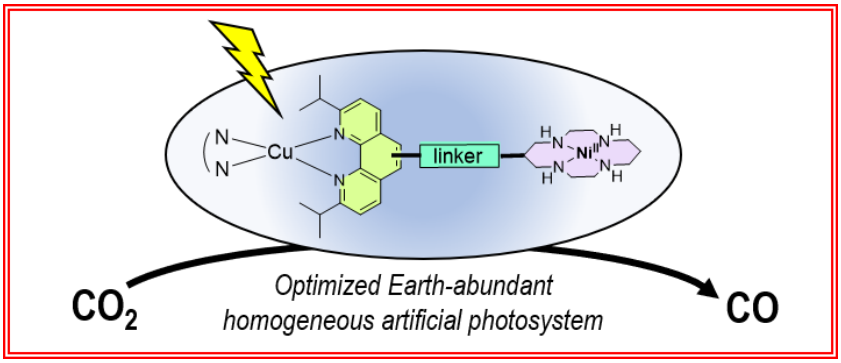
Le problème (1) peut être partiellement résolu grâce aux principes de la catalyse chimique, en utilisant des catalyseurs moléculaires bien définis pour la réduction du CO_2 (MC_{CO_2}), capables d'abaisser les barrières d'activation élevées.[2] Quant au problème (2), la lumière constitue une source d'énergie naturelle, gratuite et universelle. Pour exploiter l'énergie des photons, l'utilisation de photosensibilisateurs moléculaires (PS) est souvent nécessaire,[3] comme en témoignent de nombreux processus photochimiques (l'exemple le plus connu étant bien sûr la chlorophylle en tant que PS dans la photosynthèse naturelle).

Malheureusement, les MC_{CO_2} et les PS sont souvent des complexes de métaux rares tels que le ruthénium, le palladium, le rhodium et le rhénium. La rareté de ces éléments engendre des problèmes géopolitiques incompatibles avec l'approche durable envisagée.

Le projet franco-américain **BICEPS** vise à résoudre ces deux problèmes en liant de manière

covalente des MC_{CO_2} et des PS, en s'appuyant exclusivement sur des espèces métalliques abondantes sur Terre. Plus précisément, des MC_{CO_2} à base de nickel-cyclam ont été choisis en raison de leur efficacité et de leur sélectivité.[4] Concernant les PS, des complexes de cuivre(I)-phénanthroline ont été sélectionnés pour leur remarquable réactivité à l'état excité, particulièrement adaptée aux processus de réduction.[5]

La thèse consiste à synthétiser des dyades moléculaires PS-Linker-MC_{CO_2} reposant uniquement sur des systèmes abondants sur Terre, où la longueur, la nature et la position du linker entre PS et MC_{CO_2} seront systématiquement modifiées afin d'établir une relation structure-(photo)réactivité claire et définitive dans ces dyades photosensibles. Le partenaire américain sera chargé d'étudier les structures et les propriétés photocatalytiques des systèmes PS-Linker-MC_{CO_2} obtenus, vis-à-vis de la photoproduction de CO à partir de CO_2.



Profil: Le(la) candidat(e) aura une expérience préalable en chimie organique et/ou organométallique et un goût prononcé pour la catalyse et la photocatalyse. Il ou elle devra faire preuve de curiosité, être fortement motivé(e), enthousiaste, autonome. De bonnes aptitudes à communiquer (à l'écrit et à l'oral) sont également attendues.

Candidature jusqu'au 15 mai 2025: Merci de fournir un CV détaillé et une lettre de motivation, les noms et emails de deux contacts (pour les recommandations), ainsi que les relevés de notes

Contexte: Ce projet est fondé sur une collaboration avec le Pr. Gonghu Li de l'Université du New Hampshire (Etats Unis). Dans le cadre de la thèse, des séjours d'un mois tous les ans aux Etats-Unis dans le laboratoire du Pr. Gonghu Li sont planifiés.