



MASTER DE CHIMIE DE PARIS CENTRE - M2S2
Proposition de stage 2018-2019
Internship Proposal 2018-2019

Spécialité(s) / Specialty(ies) :

- Chimie Analytique, Physique, et Théorique / *Analytical, Physical and Theoretical Chemistry* :
- Chimie Moléculaire / *Molecular Chemistry* :
 - Matériaux / *Materials*:
 - Ingénierie Chimique / *Chemical Engineering*:

Laboratoire d'accueil / Host Institution

Intitulés / *Name* : Laboratoire Réactivité de Surface

Adresse / *Address* : SU, Campus Pierre et Marie Curie, Tour 33-43-3^{ème} étage

Directeur / *Director* : H. PERNOT

Tél / *Tel* : 01 44 27 25 77

E-mail : helene.pernot@upmc.fr

Equipe d'accueil / Hosting Team : LRS, Approche moléculaire des sites actifs et de leur réactivité

Adresse / *Address* : SU, Campus Pierre et Marie Curie, Tour 33-43-3^{ème} étage

Responsable équipe / *Team leader* : G. Costentin, C. Jolivald

Site Web / *Web site* : <http://www.lrs.upmc.fr/fr/index.html>

Responsable du stage (encadrant) / *Direct Supervisor* : C. Louis (DR) (en coll avec F. Launay (Pr) et G. Costentin (DR))

Tél / *Tel* : 01 44 27 30 50

E-mail : catherine.louis@upmc.fr

Période de stage / *Internship period** : 5-6 mois

Gratification / *Salary* : conforme à la législation

Etude de catalyseurs Ruthénium-Hydroxyapatites pour la valorisation d'alcools

Projet scientifique : Présentation et description du sujet

La valorisation des composés de la biomasse constitue un enjeu sociétal majeur. Parmi les transformations d'intérêt, les réactions catalytiques d'oxydation sélective des alcools en présence de dioxygène suscitent de nombreux travaux¹ en raison de la valeur ajoutée des dérivés carbonylés obtenus et du caractère respectueux de l'environnement du processus. Dans ce contexte, les catalyseurs à base de nanoparticules de ruthénium supportées sur des hydroxyapatites, phosphate de calcium biocompatible, premier constituant minéral des os et des dents, (Ru/HAP) ont été remarqués pour leurs résultats prometteurs²⁻³.

Récemment, au LRS le dépôt de ruthénium sur hydroxyapatite a été réalisé par échange cationique en solution avec les ions calcium des hydroxyapatites préalablement synthétisées par co-précipitation en conditions de pH contrôlé grâce à l'utilisation d'un robot de synthèse. Ces catalyseurs conduisent, pour une série de réactions d'oxydation sélective mises en œuvre en phase liquide, à des rendements significativement améliorés par rapport aux données de la littérature, obtenues sur des hydroxyapatites préparées dans des conditions moins contrôlées et avec des teneurs supérieures en ruthénium²

L'objectif de ce stage de Master est d'optimiser le système Ru/hydroxyapatite via i) l'identification des paramètres physicochimiques responsables des performances remarquables obtenues au LRS et ii) la caractérisation de l'environnement du ruthénium. . Outre la préparation des catalyseurs (reproduction des protocoles LRS *versus* ceux de la littérature) et leur mise en œuvre dans les réactions en phase liquide, notamment la réaction modèle d'oxydation de l'alcool benzylique, leur état de surface devra

* 5-6 mois à partir du 21 janv 2019 / 5-6 months not earlier than January, 21st 2019.

être caractérisé finement. En particulier, il a été observé que l'activité catalytique en oxydation des alcools croît lorsque la température de séchage du catalyseur après adsorption du ruthénium diminue: on cherchera à évaluer si cet effet se retrouve pour des applications catalytiques en phase gaz grâce à la mise en œuvre d'autres réactions modèles sensibles aux propriétés acido-basiques (conversion du 2-methylbut-3-yn-1-ol) ou acido-basiques et redox (conversion de l'isopropanol). L'influence de la température de séchage sur l'état d'hydratation de la surface, et / ou d'hydroxylation du ruthénium sera suivie par spectroscopies DRIFT et RMN du proton. La composition de la couche superficielle sera analysée par XPS. L'accessibilité du ruthénium en extrême surface sera caractérisée par FTIR via l'adsorption d'une molécule sonde telle que le monoxyde de carbone.

Techniques/méthodes utilisées

- Synthèse de catalyseurs (paramètres : stœchiométrie de la HAP, teneurs en Ru, durée d'échange, conditions de séchage et, le cas échéant, de la calcination).
- Caractérisations structurales (DRX, RMN du solide, DRIFT) et texturales (physisorption de N₂, TEM), de surface (XPS, IR-molécule sonde...)
- Réactions catalytiques en phase liquide et en phase gaz (analyses par CPG).

Références

1. Parmeggiani, C.; Matassini, C.; Cardona, F., A Step Forward Towards Sustainable Aerobic Alcohol Oxidation: New and Revised Catalysts Based on Transition Metals on Solid Supports. *GreenChem.* **2017**, *19*, 2030-2050.
2. Opre, Z.; Grunwaldt, J. D.; Maciejewski, M.; Ferri, D.; Mallat, T.; Baiker, A., Promoted Ru-Hydroxyapatite: Designed Structure for the Fast and Highly Selective Oxidation of Alcohols with Oxygen. *J. Catal.* **2005**, *230*, 406-419.
3. Yamaguchi, K.; Mori, K.; Mizugaki, T.; Ebitani, K.; Kaneda, K., Creation of a Monomeric Ru Species on the Surface of Hydroxyapatite as an Efficient Heterogeneous Catalyst for Aerobic Alcohol Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7144-7145.