

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 de Réactivité de Surface**
 Adresse / *Address* : **Tour 33/43 étage 3, Campus Pierre et Marie Curie**
 Directeur / *Director (legal representative)* :
Pr H. Pernot
 Tél / *Tel* : **33 (0)1 44 27 25 27**
 E-mail : **helene.pernot@sorbonne-universite.fr**

Laboratoire d'accueil / Host Institution

Intitulés / *Name* : **Institut Parisien de Chimie Moléculaire**
 Adresse / *Address* : **Tour 32/42 étage 5, Campus Pierre et Marie Curie**
 Directeur / *Director (legal representative)* :
Pr L. Fensterbank
 Tél / *Tel* : **33 (0)1 44 27 38 47**
 E-mail : **louis.fensterbank@sorbonne-universite.fr**

Equipe d'accueil 1/ Hosting Team : Ingénierie des Surfaces Nano-structurées et Fonctionnelles

Adresse / *Address* : Tour 43-53, étage 3
 Responsable équipe / *Team leader* : **F. Launay / C. Louis**
 Site Web / *Web site* : <http://www.lrs.upmc.fr/fr/index.html>
 Responsable du stage (encadrant) / *Direct Supervisor* : **F. Launay**
 Fonction / *Position* : **Professeur**
 Tél / *Tel* : **33 (0)1 44 27 58 75**
 E-mail : **franck.launay@sorbonne-universite.fr**

Equipe d'accueil 2/ Hosting Team : Edifices PolyMétalliques (E-POM)

Adresse / *Address* : Tour 33-43, étage 5
 Responsable équipe / *Team leader* : **A. Proust**
 Site Web / *Web site* : <http://www.ipcm.fr/article285.html>
 Responsable du stage (encadrant) / *Direct Supervisor* : **R. Villanneau**
 Fonction / *Position* : **Maître de Conférences HDR**
 Tél / *Tel* : **33 (0)1 44 27 35 22**
 E-mail : **richard.villanneau@sorbonne-universite.fr**

Période de stage / *Internship period* * : **lundi 28 janvier au vendredi 28 juin 2019**

Gratification / *Salary* **oui (selon réglementation)**

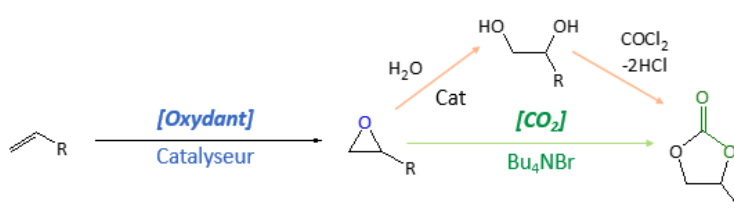
Synthèse à façon de sels d'ammonium quaternaires à la surface de silices mésoporeuses - Applications en catalyse éco-compatible

Projet scientifique (1 page maximum) / Scientific Project (maximum 1 page):

1. Projet / Project

Le dioxyde de carbone est un réactif particulièrement attractif pour la synthèse de carbonates cycliques via une réaction de cycloaddition sur les époxydes correspondants (*cf.* schéma ci-dessous)

Il permet notamment d'éviter d'avoir recours au phosgène, un réactif très toxique, un temps employé comme arme chimique. Ce procédé conduit de plus à une réaction 100% économe en atome. Des conditions de synthèse drastiques en

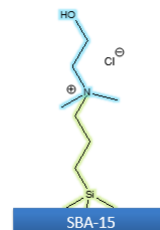


* 5-6 mois à partir du 21 janv 2019 / *5-6 months not earlier than January, 21st 2019.*

termes de température et de pression sont le prix à payer pour l'utilisation de CO₂ d'où la nécessité de développer des catalyseurs efficaces. Ainsi, la littérature regorge de solutions basées sur des combinaisons faisant intervenir des sels d'ammonium quaternaires (SAQ) en mélange avec des composés aux propriétés acide de Lewis. Toutefois, la plupart de ces combinaisons sont mises en œuvre en solution, ce qui complique le recyclage des catalyseurs [1-2].

Ce stage vise donc l'**hétérogénéisation covalente de sels d'ammonium quaternaires sur des supports siliciques mésoporeux (SBA-15)** dotés, par définition, de grandes surfaces spécifiques accessibles. Au premier abord, dans les mécanismes proposés, le contre-anion du sel d'ammonium joue un rôle clé en facilitant l'ouverture de l'oxirane, les ions Br⁻ et Cl⁻ étant les plus efficaces. Cependant, les ions ammonium eux-mêmes ont également un rôle important ; certains d'entre eux peuvent, d'une part, affecter plus que d'autres la nucléophilie de leur contre-anion X⁻ et, d'autre part, activer les époxydes en vue de leur ouverture par X⁻. Dans le cas de SAQ utilisés en solution, nous avons montré récemment que la présence d'un groupement hydroxyle sur la tête polaire pouvait avoir un effet bénéfique [3].

Les SAQ supportés sur silice peuvent être issus du greffage de trialkoxysilanes porteurs du groupement ammonium, d'origine commerciale, mais le choix de composés reste limité. Une approche plus ouverte pour introduire les SAQ consiste à réaliser l'**attaque nucléophile d'amines tertiaires sur des groupements fonctionnels haloalkyle préalablement supportés** sur silice. L'objectif de ce stage est de procéder à une synthèse la plus sélective possible. Des essais préliminaires ont montré en effet que l'amine utilisée comme nucléophile peut, en raison de ses propriétés acido-basiques, donner lieu à des réactions parasites avec les groupements silanols de surface qui la consomment au détriment de la formation de l'ammonium quaternaire désiré [4].



Outre l'aspect fonctionnalisation à façon de matériaux, un enjeu important de ce stage concernera la caractérisation des différentes espèces de surface. Des analyses thermogravimétriques, par RMN ¹³C CP-MAS ainsi que par spectroscopie des photoélectrons (XPS) seront mises à profit pour rendre compte de la formation des sels d'ammonium quaternaires désirés. L'influence des différents paramètres de synthèse sur la sélectivité de la réaction pourra alors être étudiée. Les matériaux ainsi optimisés seront **testés** en premier lieu **comme catalyseurs hétérogènes de la réaction de cycloaddition du CO₂ sur l'oxyde de styrène**.

Enfin, l'objectif ultime de cette étude est la réalisation de transformations « one-pot » permettant l'époxydation d'alcènes par H₂O₂ (réaction catalysée notamment par des polyoxométallates (POM) supportés) [5] puis la cycloaddition de CO₂ sur les époxydes obtenus en présence des SAQ supportés. En conséquence, les capacités d'échange des contre-anions des SAQ supportés vis-à-vis de polyoxométallates seront étudiées en parallèle.

Profil : En priorité, étudiant(e) avec un profil à la frontière entre chimie moléculaire et chimie des matériaux.

2. Techniques ou méthodes utilisées / *Specific techniques or methods*

Diffraction de rayons X, Sorption de N₂ et Fluorescence X pour les supports ; RMN solide ¹³C, Analyses thermogravimétriques, Spectroscopie infrarouge sur solide, Spectroscopie des photoélectrons (XPS) pour caractériser la formation des SAQ ; Tests catalytiques sous pression suivis par GC-MS.

3. Références / *References*

[1] Homogeneous and heterogeneous catalysis for the synthesis of cyclic and polymeric carbonates from CO₂ and epoxides: a mechanistic overview, Laugel, G.; Rocha, C.; Massiani, P.; Onfroy, T.; Launay, F., *Advanced Chemistry Letters* (2013), 1, 195-214.

[2] Recent developments in the synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂, Büttner, H.; Longwitz, L.; Steinbauer, J.; Wulf, C.; Werner, T., *Top. Curr. Chem.* (2017), 375, 50.

[3] Experimental and theoretical evidences of the influence of hydrogen bonding on the catalytic activity of a series of 2-hydroxy substituted quaternary ammonium salts in the styrene oxide/CO₂ coupling reaction, Carvalho Rocha, C.; Onfroy, T.; Pilme, J.; Denicourt-Nowicki, A.; Roucoux, A.; Launay, F., *Journal of Catalysis* (2016), 333, 29-39.

[4] Towards a catalytic system allowing the "one-pot" conversion of alkenes into cyclic carbonates in the presence of dioxygen/carbon dioxide mixtures, Carvalho Rocha, C., *Thèse UPMC* (2013), <http://www.theses.fr/2013PA066758#>.

[5] Efficiency of Polyoxometalate-Based Mesoporous Hybrids as Covalently Anchored Catalysts, Bentaleb, F.; Makrygenni, O.; Brouri, D.; Coelho Diogo, C.; Mehdi, A.; Proust, A.; Launay, F.; Villanneau, R., *Inorganic Chemistry* (2015), 54, 7607-7616.