

'Physique et Chimie des Matériaux' – ED 397 – année 2018
Proposition pour allocation de recherche,

Unité de recherche (nom, label, équipe interne): Lab. Réactivité de Surface, LRS UMR 7197
Adresse : tour 43-33 3^{ème} étage
Directeur de l'Unité : Hélène Pernot
Etablissement de rattachement : Sorbonne Université
Nom du directeur de thèse (HDR), Juliette Blanchard, 0144274914, juliette.blanchard@upmc.fr
Nombre de doctorants actuellement encadrés: 1 (fin de thèse en sept 2020)
Thème : A : Matériaux pour la réactivité, la catalyse, hybrides organiques-inorganiques

Titre de la thèse: Nanocomposites cœur@coquille zéolithe@oxyde basique pour des applications en catalyse tandem acide-base.

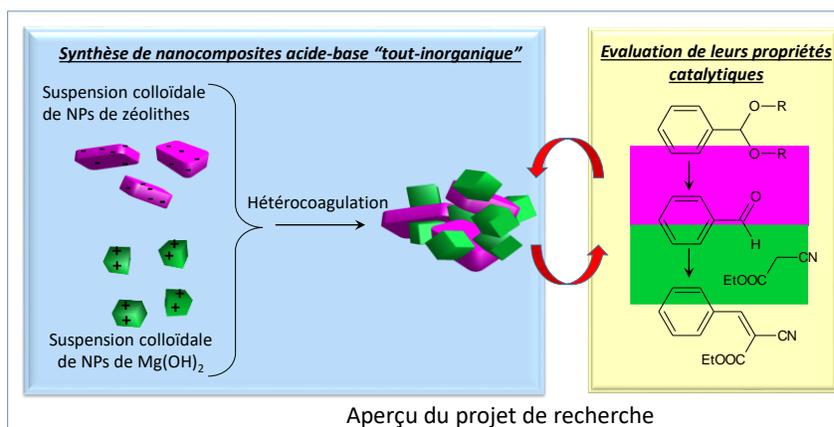
Thesis Title: *zeolite@basic-oxides core-shell nanocomposites as catalysts for tandem acid-base reactions¹*

Description du projet (max. 1 page) :

La synthèse de molécules organiques complexes nécessite généralement plusieurs étapes catalytiques successives et, entre elles, des étapes intermédiaires de séparation et de purification. Exécuter toutes ces étapes catalytiques dans un seul réacteur est hautement souhaitable car cela permet un procédé plus simple, moins coûteux et plus respectueux de l'environnement (réduction des déchets). Un tel procédé nécessite habituellement la présence simultanée de deux (ou plus) catalyseurs dans le réacteur. L'immobilisation de ces catalyseurs sur un support est souvent requise, non seulement parce qu'elle permet une récupération plus facile des catalyseurs mais aussi parce qu'une compartimentation des sites catalytiques est souvent nécessaire pour éviter qu'ils ne se neutralisent l'un l'autre. C'est notamment le cas de la catalyse tandem acide-base, qui joue un rôle clé dans la synthèse de nombreux produits de la chimie fine [1,2]. En effet, si l'on met en présence des catalyseurs acide et basique homogènes, ces deux catalyseurs antagonistes vont immédiatement se neutraliser [3]. Par contre si les catalyseurs acide et basique sont ancrés sur un support solide et tenus à bonne distance l'un de l'autre, chacun d'eux peut remplir son rôle catalytique. Ceci peut être réalisé en ancrant chaque catalyseur sur un support différent ou en ancrant les deux catalyseurs sur le même support. Dans les deux cas, il convient de bien ajuster la proportion de sites acides et de sites basiques pour obtenir des activités et sélectivités optimales [1].

L'ancrage des deux fonctions catalytiques sur le même support est habituellement réalisé par greffage, sur un support de silice, de silanes fonctionnalisés (par exemple des précurseurs d'amine et d'acide). Cependant, de tels catalyseurs nécessitent une préparation fastidieuse et souffrent souvent d'une désactivation ou d'une lixiviation du site actif. Pour l'autre approche, il est possible d'utiliser deux matériaux inorganiques, l'un acide (par exemple une argile acide) et l'autre basique (par exemple une hydrotalcite) qui sont introduits simultanément dans le réacteur. Cependant, comme les deux types de sites sont situés sur des matériaux distincts, la cinétique de formation des produits finaux peut être ralentie par les étapes de diffusion des produits intermédiaires.

L'objet du présent projet est de concevoir des composites cœur/coquille « tout-inorganique » avec différents degrés d'intimité entre les domaines acide et basique. Le cœur des catalyseurs sera constitué d'une nanoparticule de zéolithe (portant la fonction acide) à la surface de laquelle une couche d'oxydes basiques (tels que MgO, CaO ou des oxydes lamellaires) sera déposée (formant la coquille). Ce nouveau type de catalyseur associera la bonne stabilité des matériaux inorganiques à



une grande intimité des fonctions acide et basique grâce à l'intimité nanométrique des deux composants. Ces catalyseurs seront testés en tant que catalyseurs bifonctionnels tandem acide-base. IL s'agira en particulier d'étudier l'effet de l'intimité entre les composants acide et basique sur l'activité et la sélectivité de la réaction.

¹ An English version of the subject is available on the web site of the LRS: <http://www.lrs.upmc.fr/fr/recrutements/offres-de-these/annee-2018.html>

Aptitudes requises

Le (la) candidat(e) devra avoir de bonnes connaissances dans le domaine de la synthèse des matériaux et/ou de la catalyse. Une bonne expérience des techniques de laboratoire de caractérisation des matériaux sera appréciée.

References

- [1] S. Shylesh, W.R. Thiel, Bifunctional Acid–Base Cooperativity in Heterogeneous Catalytic Reactions: Advances in Silica Supported Organic Functional Groups, *ChemCatChem*. 3 (2011) 278–287. doi:10.1002/cctc.201000353.
- [2] D. Jagadeesan, Multifunctional nanocatalysts for tandem reactions: A leap toward sustainability, *Appl. Catal. Gen.* 511 (2016) 59–77. doi:10.1016/j.apcata.2015.11.033.
- [3] T.L. Lohr, T.J. Marks, Orthogonal tandem catalysis, *Nat. Chem.* 7 (2015) 477–482. doi:10.1038/nchem.2262.