

Unité de recherche (nom, label, équipe interne) : Laboratoire de Réactivité de Surface, UMR7197, (LRS)

Adresse : 4 place Jussieu, Campus Pierre et Marie Curie, Tour 33-43, 3ème étage

Directeur de l'Unité : Hélène Pernot

Etablissement de rattachement : Sorbonne Université

Nom du directeur de thèse (HDR) Catherine Louis

Téléphone et courriel : 01 44 27 30 50, catherine.louis@upmc.fr

Nom du co-encadrant (indiquer si HDR) Guylène Costentin (HDR)

Téléphone et courriel : 01 44 27 36 32 guylene.costentin@upmc.fr

Nombre de doctorants actuellement encadrés (indiquer le taux):0

Thème: A

Design de catalyseurs stables à base d'hydroxyapatites pour l'oxydation sélective aérobie des alcools en phase liquide

La valorisation des composés issus de la biomasse constitue un enjeu sociétal et scientifique majeur. Parmi les transformations d'intérêt, les réactions catalytiques d'oxydation sélective des alcools en présence de dioxygène suscitent de nombreux travaux^{1,2} en raison de la valeur ajoutée des dérivés carbonylés obtenus et du caractère respectueux de l'environnement du procédé par rapport aux procédés utilisant H₂O₂. Le développement de catalyseurs hétérogènes multifonctionnels actifs pour ces réactions et stables dans des solvants polaires est nécessaire. Les hydroxyapatites (HAp), des phosphates de calcium (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) reconnus pour leurs propriétés d'éco- et de bio-compatibilités, font office de bons candidats. En effet, ces matériaux sont caractérisés par une capacité remarquable à fixer irréversiblement de nombreux métaux dont les métaux lourds ce qui leur vaut un intérêt croissant dans la dépollution des eaux³ et également en catalyse⁴.

La possibilité d'associer à la fois des sites acides (Ca²⁺, POH terminaux) et basiques (OH⁻) dans des proportions relatives modulables ainsi qu'un métal dont l'environnement local (sphère de coordination et nucléarité) est susceptible d'être contrôlé par le mécanisme de captation mis en jeu (échange cationique avec le calcium, complexation avec les espèces surfaciques et / ou dissolution-reprécipitation) peut conduire à des catalyseurs multifonctionnels très adaptables. Le système Ru/HAp a été remarqué pour ses performances particulièrement prometteuses pour des réactions d'oxydation sélective d'alcools,⁵ et des études récentes réalisées au LRS ont montré qu'il est possible d'améliorer les propriétés catalytiques de ce système en jouant à la fois sur les conditions de synthèse de la HAp et sur celles de dépôt du métal ainsi que sur les traitements thermiques réalisés avant réaction.

L'objectif de la thèse est de préparer des catalyseurs de type hydroxyapatites modifiées par des métaux, tels que le ruthénium, le cuivre et le cobalt déposés seuls ou en combinaison, qui soient actifs et sélectifs pour des réactions d'oxydation sélectives d'alcools. La démarche consiste à établir des relations structure activité entre propriétés acido-basiques de la HAp (mesurée par une réaction modèle de conversion du 2-méthylbut-3-yn-1-ol), environnement local du métal et l'aptitude des catalyseurs vis-à-vis de l'adsorption-désorption des réactifs. Des synergies entre différents métaux seront également recherchées. Le projet comporte donc un aspect synthèse impliquant le contrôle de la stœchiométrie des HAp et du dépôt du métal, avec une caractérisation aux différentes étapes. Les catalyseurs seront caractérisés avant et après mise en œuvre des réactions catalytiques (DRX, analyse chimique, Raman, IR, UV vis, RPE, RMN, XPS). Les réactions catalytiques seront mises en œuvre en phase liquide et les produits analysés par chromatographie en phase gaz. Des tests de stabilité et de recyclage des catalyseurs seront réalisés.

1. Parmeggiani, C.; Matassini, C.; Cardona, F., *GreenChem.* 2017, 19, 2030-2050 ([10.1039/C7GC00406K](https://doi.org/10.1039/C7GC00406K))
2. Zadam, B.; Obaid, D.; Mayoufi, A.; Beaunier, P.; Launay, F.; El Berrichi, F.Z. *Res Chem Intermed* (2019) 45: 1281. ([10.1007/s11164-018-3673-9](https://doi.org/10.1007/s11164-018-3673-9))
3. Delplanche, T.; Gervasini, A.; PCT Int. Appl. (2019), WO 2019030278 A1 20190214.
4. Ben Osman, M.; Krafft, J.K.; Thomas, C.; Yoshioka, T.; Kubo, J.; Costentin, G., *ChemCatChem* 2019, 11,1-15 ([10.1002/cctc.201801880](https://doi.org/10.1002/cctc.201801880))
5. Opre, Z.; Grunwaldt, J. D.; Maciejewski, M.; Ferri, D.; Mallat, T.; Baiker, A., *J. Catal.* 2005, 230, 406-419 ([10.1016/j.jcat.2004.12.012](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.12.012))