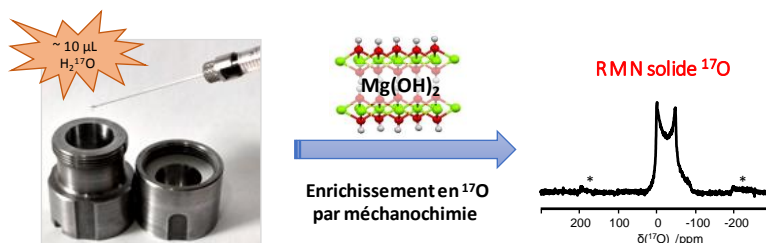


## Enrichissement isotopique de composés inorganiques en oxygène-17 grâce à la mécanochemie : vers de nouvelles opportunités en chimie des matériaux et en RMN

### Contexte :

L'oxygène est l'élément le plus abondant à la surface de la Terre. Il n'est donc pas surprenant que très tôt, les chimistes ont cherché à sonder la structure locale autour de cet élément en ayant recours à la spectroscopie RMN (Résonance Magnétique Nucléaire). Or, le **seul isotope actif en RMN est l'oxygène-17**, dont l'**abondance naturelle est très faible (0,04%)**. Cette technique d'analyse est donc très peu sensible, et nécessite le plus souvent d'enrichir les composés d'intérêt en oxygène-17.<sup>1</sup> Cependant, la plupart des voies d'**enrichissement isotopique** sont coûteuses et/ou délicates à mener expérimentalement, empêchant de nombreux groupes de recherche d'y avoir recours, et limitant ainsi l'accès aux nombreuses informations structurales que pourrait apporter la RMN <sup>17</sup>O. **Développer de nouveaux protocoles d'enrichissement en oxygène-17 qui soient efficaces, abordables et versatiles, est donc un enjeu important.**

L'une des voies d'enrichissement qui n'avait pas été explorée jusqu'à présent est la **mécanochemie**, qui consiste à effectuer des réactions chimiques sous l'influence de forces mécaniques. La mécanochemie présente de nombreux avantages en comparaison avec les méthodes classiques réalisées en solution (réduction ou suppression totale des solvants de réaction, rendement, sélectivité et vitesse de réaction améliorées, affranchissement des problèmes de solubilité), répondant ainsi favorablement à de nombreux critères de la chimie verte.<sup>2</sup> En 2017, pour la première fois, nous avons pu démontrer qu'il était possible d'avoir recours à la mécanochemie pour enrichir des précurseurs organiques et inorganiques en oxygène-17,<sup>3</sup> en mettant au point des protocoles qui surpassent en termes de coût et d'efficacité ceux disponibles auparavant dans la littérature.



### Objectifs et enjeux:

Nos premiers résultats ont montré que la mécanochemie permet l'enrichissement en <sup>17</sup>O d'hydroxydes métalliques comme Ca(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub> et Al(OH)<sub>3</sub>.<sup>3</sup> Or, de nombreux autres précurseurs inorganiques couramment employés en synthèse de matériaux contiennent de l'oxygène (comme par exemple les oxydes, carbonates et phosphates métalliques). **L'objectif principal de cette thèse sera donc d'explorer les potentialités de la mécanochemie comme nouvelle voie d'enrichissement** pour une variété de **précurseurs inorganiques solides**. Une attention particulière sera accordée à la **caractérisation des composés enrichis**, en s'appuyant en particulier sur les derniers développements de la **spectroscopie RMN <sup>17</sup>O haute résolution à l'état solide**, afin d'élargir la gamme de données disponibles pour étudier les liaisons métal-(hydr)oxo par cette technique, et de déterminer les **mécanismes d'enrichissement isotopique**. La possibilité de transposer certains de ces protocoles à l'enrichissement de matériaux d'intérêt (oxydes mixtes, catalyseurs hétérogènes et biomatériaux) sera aussi envisagée.

### Mots clés :

Synthèse inorganique, mécanochemie, RMN, oxygène-17, enrichissement isotopique

### Conditions et déroulement :

La thèse se déroulera à l'Université de Montpellier au sein de l'**Institut Charles Gerhardt** (ICGM, équipes Ingénierie Moléculaire et Nano-Objets et Matériaux Avancés pour la Catalyse et la Santé, Danielle Laurencin & Bruno Alonso), et se fera en étroite collaboration avec l'**Institut des Biomolécules Max Mousseron** (IBMM, équipe Chimie Verte et Technologies Innovantes, Thomas-Xavier Métro). Le candidat bénéficiera ainsi d'un cadre privilégié pour les synthèses et caractérisations, avec un accès direct aux plateformes d'analyse et de caractérisation de l'Institut Charles Gerhardt et de l'Université de Montpellier (RMN multinucléaire à l'état solide, diffraction des rayons X, microscopie électronique...). Des **campagnes de mesure RMN <sup>17</sup>O haute résolution** sur les appareils à très haut champ magnétique du réseau IR-RMN<sup>4</sup> seront également envisagées au cours de la thèse.

Le projet débutera au **1<sup>er</sup> octobre 2018**, et sera financé par un **contrat européen** (ERC Consolidator – projet MISOTOP) pour une durée de **3 ans**. Grâce à cette thèse, le (la) candidat(e) développera des compétences à la fois en synthèse inorganique (notamment par mécanochimie), et en RMN à l'état solide. De plus, au cours du projet, il (elle) sera amené(e) à interagir non seulement avec l'équipe directement associée au projet, mais aussi avec des chercheurs au niveau local, national et européen, ce qui lui permettra de développer un réseau scientifique sur la scène nationale et internationale. Enfin, il (elle) aura également l'opportunité de présenter ses résultats à des congrès et workshops.

### Profil recherché :

La thèse est ouverte à des candidats ayant suivi une **formation de Master en Chimie des Matériaux ou en Chimie Inorganique**. Le (la) candidat(e) devra présenter un fort intérêt non seulement pour la **synthèse de matériaux**, mais aussi pour l'aspect technologique du procédé d'enrichissement. Des connaissances approfondies en **techniques de caractérisation de matériaux** (par spectroscopie RMN et par DRX en particulier) seront vues comme un atout supplémentaire.

Le (la) candidat(e) devra également faire preuve d'une forte **motivation** et d'une **capacité à travailler de manière autonome et rigoureuse**. Il (elle) devra présenter d'excellentes compétences pour le travail en équipe, et posséder de très bonnes qualités de communication (orales et écrites), notamment en anglais.

### Modalité de candidature :

Cette offre est ouverte à des candidatures nationales et internationales.

Pour candidater, merci d'envoyer un CV, une lettre de motivation, les relevés de notes et classements de Master 1&2, ainsi que les noms de 2 contacts externes (pour recommandation) aux trois personnes suivantes :

- Dr Danielle Laurencin (<https://www.icgm.fr/danielle-laurencin>):  
danielle.laurencin@umontpellier.fr
- Dr Thomas-Xavier Métro (<http://www.greenchem.univ-montp2.fr/page1/page4/>):  
thomas-xavier.metro@umontpellier.fr
- Dr Bruno Alonso (<https://www.icgm.fr/bruno-alonso>):  
bruno.alonso@enscm.fr

La date limite pour candidater est fixée au **15 mars 2018**.

### Références :

- [1] a) G. Wu, *Solid St. Nucl. Magn. Reson.* **2016**, *73*, 1; b) V. Theodorou, K. Skobridis, D. Alivertis, I. P. Gerathanassis, *J. Label. Compd. Radiopharm.* **2014**, *57*, 481; c) S. E. Ashbrook, M. E. Smith, in "NMR of Quadrupolar Nuclei in Solid Materials", Wiley **2012**, 291; d) G. Wu, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2008**, *52*, 118.
- [2] S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Frišćić, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed, D. C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 413.
- [3] T.-X. Métro, C. Gervais, A. Martinez, C. Bonhomme, D. Laurencin, *Angew. Chem.* **2017**, *56*, 6803.
- [4] <http://www.ir-rmn.fr>