

## Thèse au laboratoire CEISAM à partir de Septembre ou Octobre 2025 pour 3 ans

Encadrants	Dr. Clémence Queffelec (50%), Dr. Yann Pellegrin (50%)
Lieu	Laboratoire CEISAM, Nantes Université
Contacts	<a href="mailto:clemence.queffelec@univ-nantes.fr">clemence.queffelec@univ-nantes.fr</a> ; <a href="mailto:yann.pellegrin@univ-nantes.fr">yann.pellegrin@univ-nantes.fr</a>
Financement	ANR
Montant	2 200 euros brut/mois
Mots-Clés	Photocatalyse, CO <sub>2</sub> , complexe de cuivre, complexe de nickel

### Présentation du sujet :

La consommation de combustibles fossiles a propulsé la pollution à des niveaux alarmants. Notamment, les activités industrielles ont entraîné une accumulation importante de dioxyde de carbone dans l'atmosphère, contribuant de manière significative à la crise actuelle du réchauffement climatique. Étant donné la faible probabilité d'une réduction à court terme de la production mondiale de CO<sub>2</sub>, il devient impératif de concevoir des systèmes capables de valoriser le CO<sub>2</sub>.<sup>1</sup> Cela est particulièrement crucial pour assurer la viabilité à long terme de la vie sur Terre. Dans ce contexte, une méthode très prometteuse consiste à réduire le CO<sub>2</sub> en composés carbonés à haute valeur ajoutée, tels que le monoxyde de carbone (CO) ou le méthanol, abondamment utilisés dans l'industrie chimique.

Cependant, la réduction du CO<sub>2</sub> est un processus chimique très énergivore en raison de la grande stabilité de cette molécule. En d'autres termes, le coût énergétique de la réduction du CO<sub>2</sub> est si élevé qu'elle ne peut être réalisée de manière durable.

Comment est-il alors possible d'effectuer la réduction du CO<sub>2</sub> tout en suivant un processus écologique et durable ?

En résolvant deux problèmes majeurs : (1) réduire le coût énergétique et (2) trouver une source d'énergie renouvelable pour alimenter les réactions.

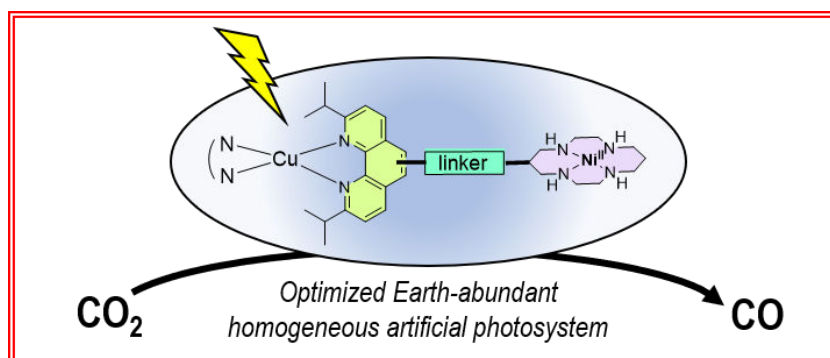
Le problème (1) peut être partiellement résolu grâce aux principes de la catalyse chimique, en utilisant des catalyseurs moléculaires bien définis pour la réduction du CO<sub>2</sub> (MC<sub>CO<sub>2</sub></sub>), capables d'abaisser les barrières d'activation élevées.<sup>2</sup> Quant au problème (2), la lumière constitue une source d'énergie naturelle, gratuite et universelle. Pour exploiter l'énergie des photons, l'utilisation de photosensibilisateurs moléculaires (PS) est souvent nécessaire,<sup>3</sup> comme en témoignent de nombreux processus photochimiques (l'exemple le plus connu étant bien sûr la chlorophylle en tant que PS dans la photosynthèse naturelle).

Malheureusement, les MC<sub>CO<sub>2</sub></sub> et les PS sont souvent des complexes de métaux rares tels que le ruthénium, le palladium, le rhodium et le rhénium. La rareté de ces éléments engendre des problèmes géopolitiques incompatibles avec l'approche durable envisagée.

Le projet franco-américain **BICEPS** vise à résoudre ces deux problèmes en liant de manière

covalente des  $\text{MC}_{\text{CO}_2}$  et des PS, en s'appuyant exclusivement sur des espèces métalliques abondantes sur Terre. Plus précisément, des  $\text{MC}_{\text{CO}_2}$  à base de nickel-cyclam ont été choisis en raison de leur efficacité et de leur sélectivité.<sup>4</sup> Concernant les PS, des complexes de cuivre(I)-phénanthroline ont été sélectionnés pour leur remarquable réactivité à l'état excité, particulièrement adaptée aux processus de réduction.<sup>5</sup>

La thèse consiste à synthétiser des dyades moléculaires PS-Linker- $\text{MC}_{\text{CO}_2}$  reposant uniquement sur des systèmes abondants sur Terre, où la longueur, la nature et la position du linker entre PS et  $\text{MC}_{\text{CO}_2}$  seront systématiquement modifiées afin d'établir une relation structure-(photo)réactivité claire et définitive dans ces dyades photosensibles. Le partenaire américain sera chargé d'étudier les structures et les propriétés photocatalytiques des systèmes PS-Linker- $\text{MC}_{\text{CO}_2}$  obtenus, vis-à-vis de la photoproduction de CO à partir de  $\text{CO}_2$ .



**Profil:** Le(la) candidat(e) aura une expérience préalable en chimie organique et/ou organométallique et un goût prononcé pour la catalyse et la photocatalyse. Il ou elle devra faire preuve de curiosité, être fortement motivé(e), enthousiaste, autonome. De bonnes aptitudes à communiquer (à l'écrit et à l'oral) sont également attendues.

**Candidature jusqu'au 15 mai 2025:** Merci de fournir un CV détaillé et une lettre de motivation, les noms et emails de deux contacts (pour les recommandations), ainsi que les relevés de notes

**Contexte:** Ce projet est fondé sur une collaboration avec le Pr. Gonghu Li de l'Université du New Hampshire (Etats Unis). Dans le cadre de la thèse, des séjours d'un mois tous les ans aux Etats-Unis dans le laboratoire du Pr. Gonghu Li sont planifiés.

## PhD offer at the CEISAM laboratory from September or October 2025 for 3 years

Supervisors	Dr. Clémence Queffelec (50%), Dr. Yann Pellegrin (50%)
Location	Laboratoire CEISAM, Nantes Université
Contacts	<a href="mailto:clemence.queffelec@univ-nantes.fr">clemence.queffelec@univ-nantes.fr</a> ; <a href="mailto:yann.pellegrin@univ-nantes.fr">yann.pellegrin@univ-nantes.fr</a>
Funding	ANR
Amount	2 200 euros brut/month
Keywords	Photocatalysis, CO <sub>2</sub> , copper and nickel complexes

### Topic presentation:

The reckless consumption of fossil fuels has propelled pollution to alarming levels. Notably, industrial activities have resulted in the substantial accumulation of carbon dioxide in the atmosphere, contributing significantly to the ongoing global warming crisis. Given the improbable prospect of a near-term reduction in global CO<sub>2</sub> production, it becomes imperative to design systems capable of valorizing CO<sub>2</sub>.<sup>1</sup> This is particularly crucial in the context of ensuring the sustained viability of life on Earth. In this context, a very promising method is to perform the reduction of CO<sub>2</sub> into added value carbon-based compounds, such as CO or methanol.

However, the reduction of CO<sub>2</sub> is a very energy demanding chemical process because it is a remarkably stable molecule. In other words, the energy cost to reduce CO<sub>2</sub> is so high that it cannot be achieved in a sustainable way.

How then is it possible to perform CO<sub>2</sub> reduction, all through a sustainable green process?

By solving two main problems: (1) decreasing the energy cost, and (2) finding a renewable source of energy to drive the reactions.

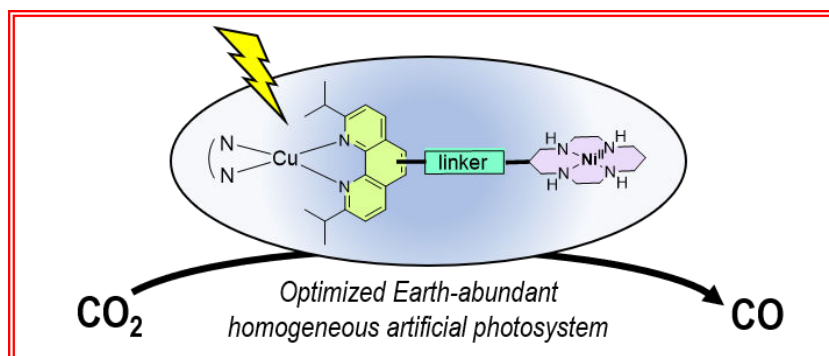
Problem (1) can be partially solved through the principles of chemical catalysis, using well-defined molecular CO<sub>2</sub> reduction catalysts (MC<sub>CO2</sub>) which can decrease high activation barriers.<sup>2</sup> As regards problem (2), light is a natural, free, democratic source of energy. To domesticate the energy of photons, the use of molecular photosensitizers (PS) is often necessary,<sup>3</sup> as exemplified in many photochemical processes (the most famous example being of course chlorophylls as PS in natural photosynthesis).

Unfortunately, MC<sub>CO2</sub> and PS are often complexes of rare earth metals like ruthenium, palladium, rhodium, and rhenium. The scarcity of these elements generates geopolitical problems, incompatible with the envisioned sustainable approach.

The joint Franco-American project **BICEPS** aims at addressing both problems by covalently linking MC<sub>CO2</sub> with PS, all exclusively based on Earth abundant metal species. More precisely, Nickel-cyclam based MC<sub>CO2</sub> are chosen because of their efficiency and selectivity.<sup>4</sup> As regards

PS, copper(I)-phenanthroline complexes are selected because of their spectacular excited state reactivity, particularly adapted to reduction processes.<sup>5</sup>

The PhD will consist in synthesizing a set of PS-Linker-MC<sub>CO2</sub> molecular dyads based only on earth-abundant systems where the length, the nature and the position of the linker between PS and MC<sub>CO2</sub> will be varied consistently in order to provide a clear, definitive rationale on the long-sought after structure-reactivity relationships in photosensitive dyads. The US partner will be in charge of studying the structures and photocatalytic properties of the obtained PS-Linker-MC<sub>CO2</sub> systems.



**Profil:** The candidate should have prior experience in organic and/or organometallic chemistry and a strong interest in catalysis and photocatalysis. They should demonstrate curiosity, strong motivation, enthusiasm, and autonomy. Good communication skills (both written and oral) are also expected.

**Application deadline:** May 15, 2025.

Please submit a detailed CV, a cover letter, the names and email addresses of two references (for recommendations), as well as your academic transcripts.

**Context:** This project is part of a collaboration with Dr. Gonghu Li from the University of New Hampshire. As part of the PhD program, one-month research stays will be planned each year in Prof. Gonghu Li's laboratory in the United States.

- 1 A. M. Appel, J. E. Bercaw, A. B. Bocarsly, H. Dobbek, D. L. DuBois, M. Dupuis, J. G. Ferry, E. Fujita, R. Hille, P. J. A. Kenis, C. A. Kerfeld, R. H. Morris, C. H. F. Peden, A. R. Portis, S. W. Ragsdale, T. B. Rauchfuss, J. N. H. Reek, L. C. Seefeldt, R. K. Thauer and G. L. Waldrop, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 6621–6658.
- 2 E. Boutin, L. Merakeb, B. Ma, B. Boudy, M. Wang, J. Bonin, E. Anxolabéhère-Mallart and M. Robert, *Chem. Soc. Rev.*, 2020, **49**, 5772–5809.
- 3 J. W. Tucker and C. R. J. Stephenson, *J. Org. Chem.*, 2012, **77**, 1617–1622.
- 4 J. D. Froehlich and C. P. Kubiak, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 3932–3934.
- 5 L. Gimeno, C. Queffélec, K. Mall Haidaraly, E. Blart and Y. Pellegrin, *Catal. Sci. Technol.*, 2021, **11**, 6041–6047.