

5Ci402 Assemblages nanométriques fonctionnels									
Mots clés : de la molécule inorganique au matériau ; catalyse et transfert d'atomes ; photosynthèse artificielle : photo-dissociation de l'eau ; activation de CO ₂ ; propriétés redox ; stockage de l'énergie et de l'information									
Responsable Anna Proust, Professeur, Institut Parisien de Chimie Moléculaire, Sorbonne Université									
ECTS	Cours	TD	TP	Tutorat	Ecrit	CC	TP	Oral	Eval. répartie
6	40	8		12	80%			20%	oui
<p>Descriptif de l'UE</p> <p>Cette UE illustre une démarche, de la molécule au dispositif ou au matériau, pour la construction raisonnée d'architectures moléculaires élaborées, d'édifices polymétalliques ou de nanoparticules de taille et morphologie contrôlées, avec des applications variées, relevant essentiellement ici de la chimie ou de la photochimie. Les cours montrent comment la chimie inorganique moléculaire, dans sa diversité, permet d'apporter des réponses aux enjeux de notre société moderne autour des questions environnementales et de la chimie verte, de la conversion et du stockage de l'énergie solaire, du stockage de l'information Cette UE est complémentaire des UEs 5Ci401 et 5Ci408 pour les étudiants ayant un profil MOL-inorga et elle est ouverte aux étudiants de tous les parcours. Elle peut ainsi s'intégrer dans un parcours de formation axé sur la synthèse de systèmes moléculaires élaborés ou dans un parcours de formation plus orienté vers l'étude des propriétés des matériaux.</p> <p>Objectifs d'apprentissage</p> <p>Les étudiants auront pu mettre en application différentes stratégies pour la synthèse de structures inorganiques fonctionnelles selon une approche bottom-up (assemblage d'unités élémentaires). Ils auront acquis une formation à l'étude des propriétés redox et photochimiques des complexes, aux techniques photo-physiques correspondantes, et pourront l'appliquer pour comprendre, voire prévoir, leur réactivité. Ils se seront également formés à l'étude de réactions catalytiques, utilisant des catalyseurs inorganiques homogènes ou des nanoparticules. Ces compétences leur permettront d'analyser avec un esprit critique les travaux de la littérature scientifique dans le domaine.</p> <p>Prérequis</p> <p>Les étudiants aborderont cette UE avec un intérêt pour la chimie inorganique moléculaire et des connaissances sur les complexes (structure électronique, nature de la liaison métal-ligand). Ils seront amenés à utiliser les notions acquises dans les méthodes de caractérisation classiques, spectroscopies IR, RMN et d'absorption électronique.</p>									
Langue ⁽¹⁾	Cours, TD, TP						Documents	Bibliographie	
	Français						anglais	anglais	

(1) D'une manière générale, les documents de cours sont à rédiger en anglais. Les sujets d'examen sont en anglais ou accompagnés d'une explication en anglais s'il y a des étudiants non francophones.

Fonctionnement de l'UE

L'UE est divisée en quatre cours portant respectivement sur

- **les oxydes moléculaires ou polyoxométallates (POMs)** : il s'agit d'introduire une nouvelle famille versatile de complexes inorganiques. L'introduction présente les principales structures, les méthodes de caractérisation et les grands domaines d'application, incluant le domaine de la catalyse d'oxydation qui ne sera pas repris par la suite. Les principes de la synthèse des POMs illustrent les réactions de condensation en chimie inorganique et permettent de discuter l'influence du pH, du solvant, des contre ions. Le cours met alors en avant la capacité des POMs à jouer le rôle de relai électronique ou de réservoir à électrons : l'étude des propriétés redox est l'occasion d'aborder les applications possibles dans les domaines du photovoltaïque, du stockage de l'information (dispositifs pour l'électronique moléculaire) ou du stockage de l'énergie (batteries ou supercondensateurs moléculaires).

- **les nanoparticules métalliques et leurs applications en catalyse** : Il s'agit d'étudier les principales stratégies visant à élaborer des nanoparticules métalliques de compositions, de tailles et de morphologies contrôlées en ayant recours à l'approche colloïdale. Les nanoparticules ainsi préparées présentent un intérêt en catalyse « quasi-homogène » / « micro-hétérogène » ou, après dépôt, en catalyse hétérogène. Dans les différents exemples traités, leurs activités seront confrontées à celles de catalyseurs homogènes ou hétérogènes. Dans certains cas, il sera démontré que les agents stabilisants ont un rôle inhibiteur, ces derniers devant alors être enlevés sans nuire à la qualité des nanoparticules, alors que dans d'autres situations, ils peuvent devenir des alliés et gouverner la sélectivité des processus catalytiques. Dans l'ultime partie du cours, l'accent sera mis sur l'intérêt de pouvoir disposer de nanoparticules de morphologies contrôlées exposant des surfaces métalliques bien précises pour étudier l'impact des arrangements des atomes de métaux en surface sur l'efficacité des processus catalytiques.

- **une approche chimique de la photosynthèse artificielle**. Cette intervention vise à illustrer, les pistes de recherches actuelles offertes par la chimie (supra)moléculaire dans le domaine de la conversion de l'énergie solaire en énergie chimique (photo-dissociation de l'eau notamment). Après une séance d'introduction orientée autour du contexte énergétique actuel et des énergies renouvelables, les séances suivantes constituent une initiation à la photochimie et aux techniques photophysiques. Les mécanismes régissant la relaxation des états excités seront ainsi abordés. Les systèmes moléculaires fonctionnels ainsi que les dispositifs photo-électro-catalytiques moléculaires seront enfin présentés. Le but de ce cours consiste à montrer comment réaliser un système photosynthétique artificiel via l'approche moléculaire et quels sont les verrous actuels à leur développement.

- **activation de petites molécules liées à l'énergie**. Après une courte introduction présentant les ressorts de cette thématique dans les contextes contemporains de chimie durable et de conversion d'énergie, le cours se propose de montrer comment un site (poly)métallique module la réactivité des petites molécules (O_2 , H_2O , N_2 , alcanes), considérées inertes, par coordination. Le cours détaillera la nature des intermédiaires réactifs formés et tentera d'illustrer par des exemples de la littérature comment le développement des connaissances sur l'interaction métal/petites molécules peut permettre le développement de nouvelles voies catalytiques d'intérêt pour la synthèse à l'échelle du laboratoire et/ou de l'industrie.

L'UE comporte aussi un projet bibliographique : il s'agit d'analyser avec un esprit critique un ou plusieurs articles récents de la littérature illustrant l'un des quatre cours dispensés, de le replacer dans son contexte et de le restituer sous forme d'un document écrit concis de 2 à 3 pages.