

Intitulé du Sujet de Thèse : Ligands carbènes N-hétérocycliques hybrides chiraux pour la catalyse énantiosélective via des interactions coopératives non covalentes

Laboratoire : Institut des Sciences Moléculaires de Marseille, [iSm2](#)

Equipe : Chirosciences

Directeur de thèse : Dr. Thierry ACHARD [ID](#) [0000-0001-8271-8718](#)

Co-directeur : Dr. Damien HERAULT [ID](#) [0000-0001-7753-3276](#):

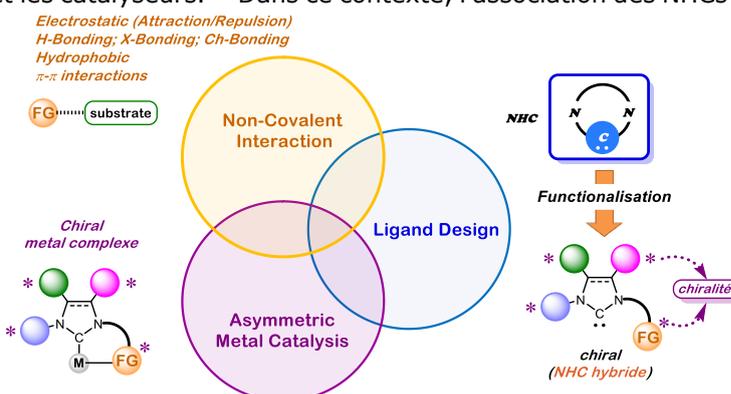
email : thierry.achard@univ-amu.fr ; damien.herault@centrale-med.fr



Contexte de l'étude

La demande de nouvelles molécules chirales augmente pour répondre aux enjeux majeurs de la santé et de l'environnement. Nous souhaitons développer de nouvelles copules chirales organiques/organométalliques qui posséderont une haute spécificité pour leurs substrats. Les **carbènes N-hétérocycliques (NHC)** sont connus pour être des ligands de choix pour les réactions catalysées par les métaux de transition.^[1] Les carbènes N-hétérocycliques (NHC) sont des ligands prisés pour les réactions catalysées par les métaux de transition. Bien que la synthèse asymétrique et la catalyse utilisant les NHC aient progressé, peu de NHC chiraux sont aussi efficaces que les ligands phosphines tels que le BINAP et le Josiphos.^[2] Il est nécessaire de repenser/modifier les structures des NHCs pour améliorer leur performance. Alors que la conception de catalyseurs chiraux repose essentiellement sur des considérations d'encombrement/répulsion stérique afin d'exercer une influence sur l'état de transition pour l'étape énantiodéterminante,^[3] un changement de paradigme a été basé sur la façon de favoriser les interactions attractives entre le substrat et les catalyseurs.^[4] Dans ce contexte, l'association des NHCs

avec des groupes fonctionnels (FG) possédant des caractéristiques pouvant fournir différents types d'interactions faibles fournira une nouvelle famille de NHCs originaux. Ce projet, visera à développer une famille singulière de ligands **NHCs hybrides chiraux bidentés** portant un bras auxiliaire chiral chélatant pour la catalyse asymétrique. L'expertise du laboratoire dans la synthèse de catalyseurs chiraux et plus spécifiquement dans celle des NHCs sera utilisée pour mener à bien le projet.^[5]



Descriptif du projet

Ce projet de thèse s'articulera autour de trois axes : **(1)** la synthèse des NHCs hybrides chiraux énantio-purs soit par une synthèse énantiosélective, soit par séparation chirale ; **(2)** l'obtention de complexes métalliques énantio-purs, études leurs propriétés stéréoélectroniques ; **(3)** l'évaluation des catalyseurs dans différentes réactions énantiosélectives.

Références Bibliographiques

- [1] (a) M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485.; (b) D. Janssen-Muller, C. Schleppehorst, F. Glorius, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 4845.
 [2] (a) C. Fliedel, A. Labande, E. Manoury, R. Poli, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *394*, 65. (b) M. Savchuk, L. Bocquin, M. Albalat, M. Jean, N. Vanthuyne, P. Nava, S. Humbel, D. Héroult, H. Clavier *Chirality*, **2022**, *34*, 13. (c) A. Jayaraj, A. V. Raveedran, A.T. Latha, D. Priyadarshini, P. C. Ayya S. *Coord.chem.rev* **2023**, *478*, 214922.
 [3] R. R. Knowles, E. N. Jacobsen, *PNSA*, **2010**, *107*, 20678.
 [4] A. Fanourakis, P. J. Docherty, P. Chuentragool, R. J. Phipps, *ACS Catalysis* **2020**, *10*, 10672
 [5] (a) Kong, L. Morvan, J. ; Pichon, D. ; Jean, M. ; Albalat, M. ; Vives, T. ; Colombel-Rouen, S. ; Giorgi, G. ; Dorcet, V. ; Roisnel, T. ; Crévisy, C. ; Nuel, D. ; Nava, P. ; Humbel, S. ; Vanthuyne, N. ; Mauduit, M. ; Clavier H.; *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 93. (b). Mechrouk, V. ; Leforestier, B. ; Chen, WG; Poblador-Bahamonde, AI; Maise-FrancoisBellemin-Laponnaz, S.; Achard,T. *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202401390; (c) Jordi, V.; Miquel, S.; Achard, T.; Bellemin-Laponnaz, S.; Pla-Quintana, A.; Roglans, A. *ACS Catal.* **2023**, *13*, 5, 3201. (d) Chen, W.; Egly, J.; Poblador-Bahamonde, A. I. I.; Maisse-François, A.; Bellemin-Laponnaz, S.; Achard, T. *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 3243.

Profil : Le(a) candidat(e) devra posséder de fortes compétences en synthèse organique, une expérience en chimie organométallique/coordination sera un plus. Le (La) candidat(e) devra impérativement avoir au minimum une mention assez-bien dans un M2 de spécialité chimie.

Modalités de candidature : Envoyer un CV détaillé (avec les coordonnées de 2 personnes de référence), une lettre de motivation ainsi que les relevés de notes du M1 et de l'année de M2 en cours à : thierry.achard@univ-amu.fr et damien.herault@centrale-med.fr. Une audition devant le conseil d'institut et le conseil de l'Ecole Doctorale sera prévue dans le processus de recrutement.