



## Offre de thèse (2017-2020)

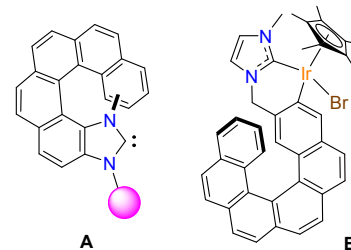
### Carbènes N-hétérocycliques hélicéniques (hélicènes-NHCs): synthèse et étude des propriétés physico-chimiques et catalytiques

(Projet ANR « HEL-NHC »)

#### Résumé du projet

Ce sujet de thèse s'inscrit dans le cadre du projet ANR « HEL-NHC » qui a pour but de combiner deux domaines de recherche actuels intenses que sont la chimie des hélicènes et celle des carbènes N-hétérocycliques (NHCs). La particularité d'un hélicène réside dans sa structure en hélice et son système  $\pi$ -conjugué qui lui confèrent des propriétés optiques incomparables, comme par exemple de très forts pouvoirs rotatoires. Depuis quelques années, les travaux sur les composés hélicoïdaux et leurs complexes de coordination ont laissé entrevoir de réelles possibilités d'applications dans des dispositifs optoélectroniques et en catalyse asymétrique.<sup>1</sup> Les NHCs sont devenus quant à eux des espèces incontournables depuis une vingtaine d'années et ont montré des aptitudes exceptionnelles en tant que ligands en chimie et catalyse organométalliques, ainsi qu'en tant qu'organocatalyseurs.<sup>2,3</sup> La combinaison de ces deux chimies apparaît très attractive dans divers domaines, notamment dans les matériaux moléculaires chiraux et la catalyse asymétrique. Un exemple type est représenté par le NHC-hélicène **A**.

L'objectif principal de cette thèse consistera ainsi à préparer des molécules inédites associant une unité NHC à une structure hélicénique et à étudier plus particulièrement les applications en catalyse asymétrique. La structure 3D chirale étendue des hélicènes devrait permettre un découpage chiral précis de la sphère de coordination, entraînant une induction de chiralité efficace. Dans un premier temps, il s'agira de réaliser la synthèse des précurseurs des ligands NHCs hélicoïdaux. Des complexes organométalliques seront ensuite préparés. Leurs propriétés stériques, électroniques, chiroptiques (pouvoir rotatoire, dichroïsme circulaire électronique et vibrationnel), et photophysiques (émission non polarisée et polarisée circulairement) seront alors étudiées en collaboration avec nos partenaires à l'institut des sciences chimiques de Rennes (Jeanne Crassous, coordinatrice de ce projet ANR et Marc Mauduit). Ces derniers ont d'ailleurs publié en 2016 le complexe **B** qui porte le premier exemple de ligand NHC-hélicène.<sup>4</sup> Nous mettrons ensuite à profit la forte asymétrie et la structure étendue des ligands NHCs hélicéniques pour répondre à des défis importants en catalyse asymétrique, et en particulier la formation de liaisons C-C à partir de composés polyènes ou énynes pour accéder en très peu d'étapes à des structures complexes chirales présentes dans des molécules naturelles ou d'intérêt pharmaceutiques. Nous nous focaliserons ici plus particulièrement sur les réactions énantiosélectives catalysées par des complexes NHC-Au(I).



#### Candidature

Le candidat ou la candidate devra posséder de bonnes connaissances en chimie moléculaire. Une expérience en chimie organométallique et/ou en catalyse sera un atout supplémentaire. Le / la candidat(e) devra faire preuve d'enthousiasme, d'initiative et d'autonomie pour gérer ce projet et devra apprécier le travail en équipe. Enfin, une bonne maîtrise de l'anglais sera vivement appréciée.

Merci d'adresser une lettre de motivation, un CV détaillé, le relevé de notes du master, ainsi que les coordonnées (e-mail et/ou téléphone) de deux personnes susceptibles de donner une appréciation sur le candidat / la candidate.

**Salaire mensuel (à titre indicatif) : 1370 € net.**

#### Contacts

Dr Vincent César ([vincent.cesar@lcc-toulouse.fr](mailto:vincent.cesar@lcc-toulouse.fr)) et Dr Stéphanie Bastin ([stephanie.bastin@lcc-toulouse.fr](mailto:stephanie.bastin@lcc-toulouse.fr))

tél : +33 (0)5 61 33 31 72

<sup>1</sup> Revues : (a) N. Saleh, C. Shen, J. Crassous, *Chem. Sci.* **2014**, 5, 3680 ; (b) P. Aillard, A. Voituriez, A. Marinetti, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 15263.

<sup>2</sup> Revue : M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, 510, 485.

<sup>3</sup> Revue sur les NHCs chiraux : V. César, S. Bellemin-Laponnaz, L. H. Gade, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 619.

<sup>4</sup> N. Hellou, C. Jahier-Diallo, O. Basle, M. Srebro-Hooper, L. Toupet, T. Roisnel, E. Caytan, C. Roussel, N. Vanthuyne, J. Autschbach, M. Mauduit, J. Crassous, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 9243.