

Offre de Financement de Contrat Doctoral à l'ISCR (Rennes), 36 mois, Oct. 2022-Sept. 2025

Titre : Nouvelles bases lithium-calcium pour la fonctionnalisation originale de composés aromatiques	
Superviseurs : Pr. Florence Mongin (50%), Dr. William Erb (50%)	
Lieu : Equipe Chimie Organique et Interfaces (COrint) de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226 CNRS, Campus de Beaulieu, Université de Rennes 1 (France)	
Contact : florence.mongin@univ-rennes1.fr, +33 (0)2 23 23 69 31, https://iscr.univ-rennes1.fr/florence-mongin	
Origine du financement : Agence Nationale de la Recherche	Salaire net : ≈ 1550 €
Mots-clés : bases fortes, composés aromatiques, hétérocycles, synthèse asymétrique	
<p>Présentation du projet de recherche :</p> <p>Plus abondants et biocompatibles que les métaux de transition largement utilisés, les métaux alcalins et alcalino-terreux constituent des alternatives attrayantes pour développer des stratégies de synthèse plus durables. Si l'utilisation de bases organiques bimétalliques pour la fonctionnalisation de composés aromatiques a révolutionné la synthèse organique (<i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 2007, <i>46</i>, 3802; <i>Chem. Rev.</i> 2013, <i>113</i>, 7563; <i>Chem. Rev.</i> 2019, <i>119</i>, 8332), les bases bimétalliques contenant du calcium n'ont quasiment jamais été étudiées. C'est donc tout un pan de la chimie organique qui reste donc à explorer, avec des applications potentielles dans la valorisation des bioressources et en synthèse asymétrique.</p> <p>Malgré toutes les avancées en synthèse organique, la fonctionnalisation dirigée des éthers aromatiques représente toujours un défi. Ainsi, notre premier objectif sera d'identifier des bases calciques ou lithium-calcium avec lesquelles des substrats aromatiques difficilement fonctionnalisables seront sélectivement déprotométallés en raison des propriétés spécifiques des métaux alcalinoterreux. De plus, les arylmétaux formés devraient présenter des réactivités inattendues, permettant leur réaction avec une vaste gamme d'électrophiles originaux.</p> <p>La fonctionnalisation régiosélective de composés présentant plusieurs sites réactifs a toujours été au centre des préoccupations des chimistes. C'est pourquoi notre deuxième objectif sera de trouver des bases calciques ou lithium-calcium capables de discriminer les C_{sp²}-H et C_{benzylique}-H. Dans la mesure du possible, les arylmétaux et benzylmétaux générés seront identifiés par des méthodes analytiques haute résolution, tandis que les voies mécanistiques permettant de rationaliser leur formation seront étudiées par des calculs DFT de pointe.</p> <p>La synthèse asymétrique représente une part toujours grandissante de la chimie organique. C'est pourquoi notre troisième objectif sera d'identifier des bases lithium-calcium chirales et énantiopures appropriées pour effectuer la déprotométallation énantiosélective de substrats aromatiques prochiraux permettant un accès potentiel à des composés biologiquement actifs ou à des ligands originaux.</p> <p>Le doctorant bénéficiera du réseau collaboratif établi autour du programme ANR BiMeDep pour la synthèse, l'isolement et la caractérisation des calciques (Y. Sarazin, Rennes, France), l'identification et la caractérisation des bases lithium-calcium et des arylmétaux (spectroscopie RMN et spectrométrie de masse ; H. Oulyadi, C. Afonso, Rouen, France) et les calculs DFT pour valider ou invalider des voies réactionnelles (S. Kahlal, J. Y. Saillard). Ainsi, le développement de ce projet original autour de nouvelles bases lithium-calcium pour fonctionnaliser des composés aromatiques permettra au doctorant d'acquérir des compétences diverses et précieuses.</p>	
<p>Compétences scientifiques et transversales qui seront acquises par le(la) doctorant(e) :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Synthèse organique (séquences déprotométallation-piégeage, réactions énantiosélectives...) - Analyse des composés préparés (RMN, GC-MS, IR, etc.) - Bibliographie, présentation de résultats, travail en équipe 	
<p>Critères de sélection :</p> <p>Compétences en synthèse organique et en outils de caractérisation (au moins 5 mois de stage requis) ; intérêt pour ce sujet (synthèse, analyse, éventuellement organométalliques) ; formation en chimie organique</p>	
<p>Candidature :</p> <ul style="list-style-type: none"> - CV détaillé et Lettre de motivation (10 lignes dans le corps de l'email) - Noms and emails of deux contacts (pour les recommandations) - Relevés de notes de Master 1 ou de 2^{ème} année en Ecole d'Ingénieurs - Si disponible, relevé de notes du 1^{er} semestre de M2 - Un entretien sera programmé pour les candidats remplissant le mieux les critères. 	