Centrale Méditerranée

Proposition de sujet d'alternance 1A
2026-27

Laboratoire:	iSm2-CHIROSCIENCE	
Titre du sujet :	Design de nouveaux ligands chiraux Hybrides N-Carbène Hétérocycliques pour la catalyse asymétrique	
Candidat* : (nom prénom)		
Encadrant ** (s) :	Premier tuteur	Second tuteur
Nom :	Dr. ACHARD thierry	
Prénom :	Thierry	
Qualité *** :	Chargé de Recherche, HDR	
Localisation :	Institut des sciences moléculaires de Marseille (iSm2), CHIROSCIENCE	
Coordonnées *(e-mail/tel)*	thierry.achard@univ-amu.fr	
Déplacements possibles **** :		

** si vous avez déjà sélectionné un alternant*
*** un co-encadrement est possible.*
**** l'encadrement devra être assuré de préférence par un permanent du laboratoire, au minimum titulaire d'un Doctorat.*
***** au cas ou dans le cadre de son travail l'alternant serait amené à se déplacer vers un second laboratoire.*

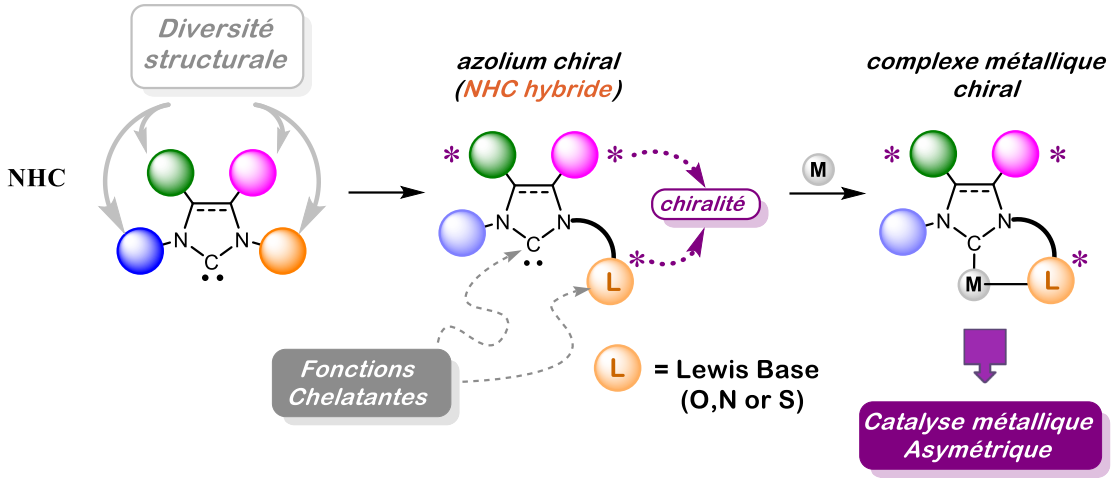
Descriptif du sujet et de la mission :

Les **carbènes *N*-hétérocycliques (NHC)** sont largement reconnus comme des ligands privilégiés pour les réactions catalysées par les métaux de transition,[1] cependant leur utilisation sous leur forme énantioenrichie reste encore limitée par rapport aux phosphines chirales qui sont largement documentées.[2] Cependant, les ligands ***NHC chiraux*** demeurent séduisant en raison de leur grande modularité synthétique et de la stabilité remarquable offerte par la liaison métal-NHC, et en particulier pour les ligands bidentés qui apportent une stabilité supplémentaire aux complexes organométalliques formés.[3]

Dans ce projet, nous prévoyons de développer une famille singulière de ***ligands chiraux hybrides NHC bidentés*** un bras auxiliaire chiral chelatant avec un hétéroatome donneur (S-stéréogène par exemple).

- *Synthèse de nouveaux ligands bidentés chiraux*: La grande modularité structurale des NHC nous permetra d'ajuster les différents paramètres (stérique et électronique) qui sont cruciaux pour une meilleure réactivité et sélectivité. Au cours du stage, nous nous concentrerons donc sur la modification du squelette de ces ligands en préparant leurs précurseurs sous forme de sels d'imidazolium chiraux à partir d'alcools/amino-alcools ou de diamines énantioenrichies.

- *Synthèse de complexes métalliques chiraux* : A terme, nous associerons ensuite ces NHCs à différents métaux de transition et les complexes formés pourront être évalués dans des réactions catalytiques.



Ce stage permettra à l'étudiant(e) de se familiariser avec différent aspect de la chimie tel que : (i) synthèse organique, (ii) synthèse organométallique et (iii) chimie de coordination. Enfin l'étudiant(e) apprendra à manipuler sous atmosphère contrôlée par l'utilisation de double rampe à vide et de verrerie de type Schlenk.

[1] (a) M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485.; (b) D. Janssen-Muller, C. Schlepphorst, 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. Hérault, 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] (a) F. Ulm, A. I. Poblador-Bahamonde, S. Choppin, S. Bellemin-Laponnaz, M. J. Chetcuti, T. Achard, V. Ritleng, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 17134 (b) W. Chen, J. Egly, A. Poblador-Bahamonde, A. Maisse-François, S. Bellemin-Laponnaz, T. Achard, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 3243. (c) Vila, J.; Sola, M.; Achard, T.; Bellemin-Laponnaz, S.; Pla-Quintana, A.; Roglans, A. *ACS Catal.* **2023**, *13*, 3201. Mechrouk, V.; Leforestier, B; Chen, WG; Poblador-Bahamonde, AI; Maisse-FrancoisBellemin-Laponnaz, S.* ; Achard,T.* *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202401390

Validation pour mise en ligne ECM :