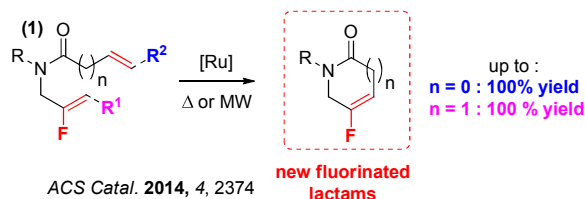


Proposition de thèse : Utilisation de fluoroalcènes en réaction de métathèse : un défi synthétique majeur pour la synthèse de composés organofluorés aux potentialités innombrables.

Lieu de thèse : Laboratoire COBRA, CNRS UMR 6014 & FR 3038, INSA Rouen Normandie, IRCOF, 1 rue Tesnière, 76821 Mont-Saint-Aignan, France. (site internet : <http://www.lab-cobra.fr/>)

Sujet : La réaction de métathèse par fermeture de cycle (Ring-Closing Metathesis (RCM)) est une approche bien connue, puissante, efficace, et largement utilisée pour la préparation d'alcènes cycliques. Néanmoins, l'utilisation de fluoroalcènes comme substrats de RCM n'a été que très peu étudiée à cause, principalement, de leur faible réactivité dans ce type de réaction. Nous avons récemment débuté un programme de recherche ayant pour ambition de lever les verrous technologiques associés à l'utilisation des fluoroalcènes en réaction de métathèse. Des résultats très prometteurs ont été obtenus (rendements quantitatifs, faible quantité de catalyseur utilisée...Eq. 1).¹ Le point clé de notre étude a été la modification structurale du substrat fluoré, qui a permis d'augmenter sa réactivité en réaction de métathèse. Ces résultats préliminaires serviront de base pour définir et développer des systèmes catalytiques et des stratégies efficaces pour les réactions de RCM et de métathèse croisée (Cross Metathesis (CM)) de fluoroalcènes.



Les substrats seront synthétisés par différentes stratégies soit déjà mises au point dans notre laboratoire, soit qui seront développés durant ce projet en incluant des méthodes catalytiques modernes comme la fonctionnalisation C-H. A partir de ces substrats, nous étudierons les réactions de RCM/ CM afin de proposer des méthodologies générales et efficaces pour la synthèse d'une large gamme de fluoroalcènes cycliques et linéaires. De nombreux paramètres expérimentaux seront étudiés pour optimiser les réactions : nature du pré-catalyseur, température, condition de chauffage, charge catalytique, solvant, substitution des alcènes... Une étude mécanistique sera effectuée afin de mieux comprendre le rôle et l'influence des différents paramètres sur la réaction. Pour démontrer les innombrables potentialités des composés fluorés obtenus durant le projet, nous synthétiserons des composés fluorés à haute valeur ajoutée (agent anticancéreux, fluoropseudopeptides²...).

Informations administratives :

- Durée de la thèse : 3 ans.
- Début de la thèse : début octobre 2017.
- Financement MENRT : environ 1300€ net mensuel (possibilité de monitorat)

Recrutement : un(e) étudiant(e) diplômé(e) en chimie d'un master II ou d'une école d'ingénieur, passionné(e) par la chimie organique de synthèse. Une première expérience en catalyse serait appréciée (mais n'est pas requise pour postuler).

Superviseurs: Drs. S. Couve-Bonnaire (samuel.couve-bonnaire@insa-rouen.fr) and T. Poisson (thomas.poisson@insa-rouen.fr).

Candidature : Merci d'adresser un CV, une lettre de motivation ainsi qu'une lettre de référence aux deux superviseurs.

¹ ACS Catal. 2014, 4, 2374.

² Org. Lett. 2016, 18, 3606.