

COUPLAGES PHOTO ET THERMOCATALYTIQUES D'ESTERS POUR LA SYNTHÈSE D'ALCÈNES BIOSOURCES

Contexte et Sujet

L'accès facilité à l'énergie et aux matières premières carbonées offert par les ressources fossiles a permis une croissance rapide de la société. Néanmoins, l'épuisement attendu des ressources fossiles et le changement climatique exigent de se tourner vers un modèle plus durable. Les matières premières biosourcées sont une source prometteuse de carbone pour remplacer les produits pétrochimiques, mais elles nécessitent un changement radical du modèle actuel. Alors que le paradigme actuel repose sur la production d'énergie et de molécules organiques à haute valeur ajoutée par des étapes d'oxydation, un modèle basé sur l'économie circulaire du carbone, c'est-à-dire la transformation du CO₂ et de la biomasse qui sont déjà des matériaux fortement oxydés, requiert le développement de nouvelles méthodologies de réduction, de désoxygénation et d'utilisation directe de liaisons oxygénées pour accéder à des molécules organiques fonctionnalisées et utiles.

En chimie organique, les réactions de couplage croisé (Suzuki, Heck, Hiyama,...) représentent l'un des principaux outils permettant de créer des liaisons C–C. Cependant, elles reposent encore aujourd'hui principalement sur l'utilisation d'halogénures organiques comme électrophiles. Dans ce projet, le/la doctorant(e) aura pour objectif de démontrer que les esters d'alkyle, facilement disponibles et abondants, peuvent servir d'électrophiles dans les réactions de couplage croisé avec les alcènes. Les esters peuvent en effet être directement biosourcés ou facilement synthétisés à partir d'acides carboxyliques et d'alcools, diminuant ainsi l'impact environnemental de la formation de la liaison carbone-carbone.

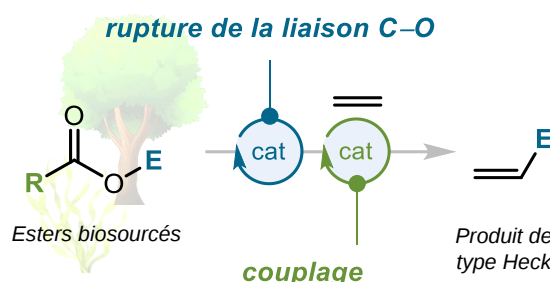
Objectifs et Méthodologie

L'objectif principal du projet sera le développement de couplages croisés de type Heck, conduisant à la formation d'alcènes, catalysés avec des catalyseurs de métaux abondants (Fe, Co...), et en utilisant soit la photoactivation soit l'activation thermique. Pour activer les esters d'alkyle, nous envisageons d'utiliser la catalyse tandem, où deux catalyseurs travailleront en synergie pour effectuer la réaction. La thèse s'appuiera sur les recherches en cours dans notre laboratoire sur la réactivité des esters,¹ les activations de la liaison C–O,² et des résultats préliminaires non publiés.

Le/la doctorant(e) développera ses compétences en (photo)catalyse, en synthèse organique et organométallique, en travaillant sous atmosphère inerte (lignes de Schlenk, boîtes à gants), ainsi qu'en analyse de composés chimiques (RMN, GC-MS, IR, rayons X). Le/la doctorant(e) pourra avoir accès aux techniques modernes pour le développement de systèmes catalytiques, comme l'expérimentation à haut débit (HTE) ou les calculs théoriques au niveau DFT, et y être formé s'il/elle le souhaite. Le laboratoire est entièrement équipé avec des équipements pour réaliser ce projet.

Pour candidater, merci d'envoyer un email à Lucile Anthore-Dalion (lucile.anthore-dalion@cnrs.fr) contenant votre CV, une lettre de motivation et vos relevés de notes de master. Plus d'informations sur le site : <https://iramis.cea.fr/en/nimbe/lcmce/>

Une catalyse tandem pour le couplage d'esters et d'alcènes



Exemples de molécules cibles

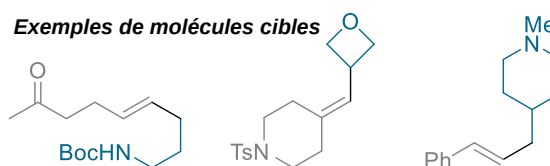


PHOTO AND THERMOCATALYTIC CROSS-COUPLING OF ESTERS FOR BIOBASED ALKENES SYNTHESIS

Context and Subject of the internship

The easy access to energy and carbon-based raw materials offered by the fossil feedstock allowed for the rapid growth of our society. Nevertheless, the expected depletion of fossil resources and climate change require a switch to a more sustainable model. Bio-based feedstock is a promising carbon source to substitute petrochemicals, but requires a drastic shift from the current model. While the current paradigm relies on the production of energy and high-value molecules through oxidation steps, a model based on Carbon Circular Economy, i.e., the transformation of CO₂ and biomass feedstock that are already highly oxidized materials, demands the development of new methodologies for reduction, deoxygenation, and the direct use of oxygenated bonds to access functionalized and useful organic molecules.

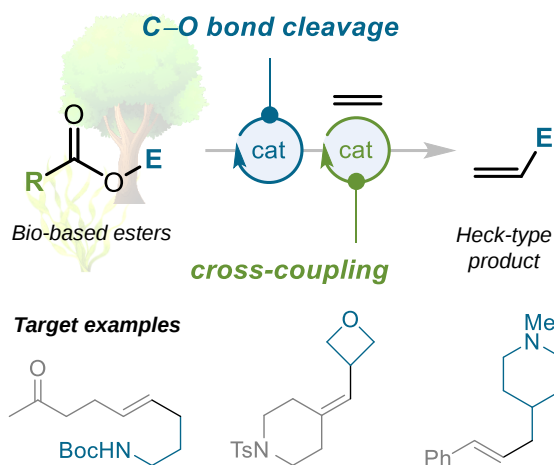
In organic chemistry, cross-coupling reactions represent one of the major tools to create C–C bonds. However, they are still based mainly on the use of organic halides as electrophiles. In this project, the PhD candidate will demonstrate that readily available and abundant alkyl esters can serve as electrophilic coupling partners in cross-coupling reactions with alkenes. Esters can indeed be directly biosourced or easily synthesized from alkyl carboxylic acids and alcohols, thereby diminishing the environmental impact of the carbon-carbon bond formation.

Objectives and Methodology

The main objective of the project will be the development of catalytic Heck-type cross-coupling reactions, under both thermal and photo-activation, catalyzed by non-noble metals (Fe, Co...). To activate alkyl esters, we envisage the use of tandem catalysis, where two catalysts will work in synergy to perform the reaction. The PhD project will draw on ongoing research in our laboratory on the reactivity of esters,¹ C–O bond activations,² and preliminary unpublished results.

The PhD candidate will develop his/her skills in catalysis, organic and organometallic synthesis, working under inert atmosphere (Schlenk lines, gloveboxes), as well as in the analysis of chemical compounds (NMR, GC-MS, IR, X-Ray).

A tandem catalysis for esters and alkenes cross-coupling



The student will also have access to modern optimization methods for catalytic systems, such as highthroughput experimentation (HTE) and DFT computations, and be trained in these techniques if he/she so wishes.

To apply, please send an email to Lucile Anthore-Dalion (lucile.anthore-dalion@cnrs.fr) with your CV, a cover letter, and your transcripts of records of higher education (bachelor and master, if possible). More information on the website of the lab: <https://iramis.cea.fr/en/nimbe/lcmce/>