

**MASTER DE CHIMIE DE PARIS CENTRE - M2S2**

**Proposition de stage 2017-2018**

**Internship Proposal 2017-2018**

**Spécialité(s) / Specialty(ies) :**

- Chimie Analytique, Physique, et Théorique / *Analytical, Physical and Theoretical Chemistry* :
- Chimie Moléculaire / *Molecular Chemistry* :
- Matériaux / *Materials*:
- Ingénierie Chimique / *Chemical Engineering*:

**Laboratoire d'accueil / Host Institution**

Intitulés / *Name* : Institut Parisien de Chimie Moléculaire (IPCM), UMR 8232

Adresse / *Address* : UPMC, 4 place Jussieu, Paris

Directeur / *Director (legal representative)* : Corinne AUBERT

Tél / *Tel* : 01 44 27 70 68

E-mail : corinne.aubert@upmc.fr

**Equipe d'accueil / Hosting Team** : Chimie des Polymères

Adresse / *Address* : UPMC, tour 43-53, 5<sup>ème</sup> étage, 4 place Jussieu, Paris

Responsable équipe / *Team leader* : Laurent BOUTEILLER

Site Web / *Web site* : <http://www.ipcm.fr>

Responsable du stage (encadrant) / *Direct Supervisor* : Matthieu RAYNAL

Fonction / *Position* : Chargé de Recherche

Tél / *Tel* : 01 44 27 37 38

E-mail : matthieu.raynal@upmc.fr

Période de stage / *Internship period* \* : janvier-juin ou juillet 2018

Gratification / *Salary* : 554€/mois

***Catalyse asymétrique avec des monomères supramoléculaires achiraux***

**Projet scientifique :**

1. Présentation et description du sujet

La catalyse asymétrique est la voie privilégiée pour la préparation de molécules énantiopures complexes. L'approche classique consiste à utiliser un ligand (catalyse métallique) ou une molécule organique énantiopure (organocatalyse) capable d'induire le biais chiral lors de la réaction. Une approche hautement innovante serait de réaliser une catalyse asymétrique de façon rationnelle en l'absence d'espèces chirales. En fait, des travaux récents ont démontré que des assemblages chiraux, notamment des polymères supramoléculaires, pouvaient être obtenus à partir de molécules racémiques ou achirales. Les polymères supramoléculaires sont des polymères dont les unités de répétition sont liées de façon réversible. Notre équipe possède une expertise dans la préparation et la caractérisation de polymères supramoléculaires basés sur des liaisons hydrogènes. Les unités monomères sont des motifs simples et facilement fonctionnalisables constitués d'un noyau aromatique central connecté à des fonctions urées<sup>[1]</sup> ou amides.<sup>[2]</sup> Nous avons récemment positionné des centres métalliques à la périphérie de ces polymères supramoléculaires et avons introduits des monomères chiraux pour contrôler la chiralité de l'assemblage. La chiralité est transférée de façon efficace jusqu'au centre métallique intrinsèquement achiral.<sup>[3-5]</sup>

\* 5 mois à partir du 26 janv 2018 / *5 months not earlier than January, 26th 2018*

\*\* Fin du premier semestre M2S1: 19/01/2018; Soutenances des stages M2S2, 1ere session du 29/6-3/7/2018/  
End of the 1st semester M2S1: 19/01/2018. Master Defense (1st session of M2S2) from 29/06 to 3/07/2018.

L'objectif de ce stage est d'éviter l'utilisation de monomères chiraux tout en préservant une induction chirale significative pour la réaction catalytique. Ceci peut être réalisé en utilisant le phénomène de rupture de symétrie spontanée observée pour des polymères supramoléculaires de structure proche à ceux utilisés dans l'équipe (Figure).<sup>[6]</sup>

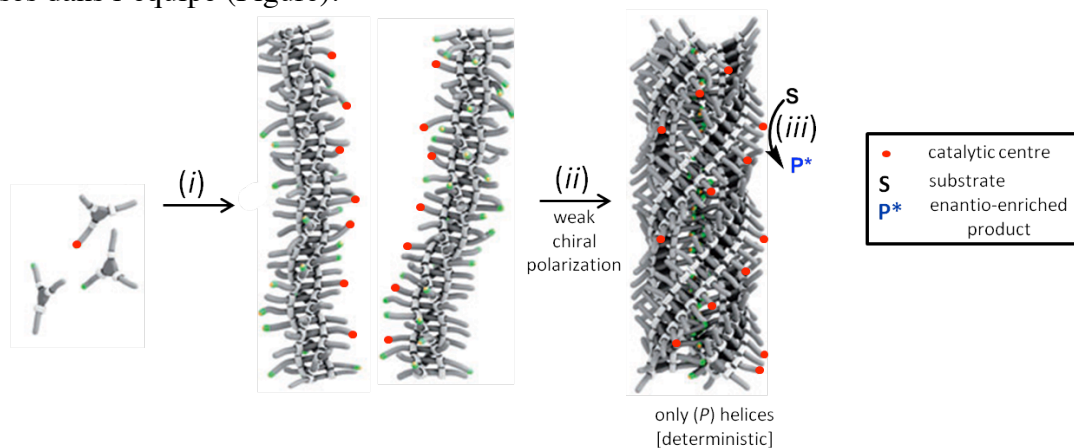


Figure : stratégie utilisée pour induire la chiralité au niveau d'un centre métallique situé en périphérie d'un polymère supramoléculaire. i) auto-assemblage, ii) phénomène de rupture de symétrie spontanée, iii) réaction catalytique.

## 2. Techniques/méthodes utilisées

Il s'agira (1) de synthétiser des motifs associatifs simples, (2) de déterminer les conditions permettant d'obtenir la rupture de symétrie spontanée (validée par dichroïsme circulaire), (3) de tester des mélanges de monomères ligand / monomères non fonctionnalisés en catalyse (hydrosilylation asymétrique au cuivre) et (4) de relier les résultats de catalyse à la nature des assemblages supramoléculaires à l'aide de différentes techniques de caractérisation (FT-IR, viscosimétrie, dichroïsme circulaire, diffusion de neutrons aux petits angles, calorimétrie).

## 3. Résultats attendus

Le but de ce projet de stage est de mettre au point et de caractériser une classe de catalyseurs uniques ne contenant aucune espèce chirale mais pouvant induire une asymétrie significative lors de la réaction. Les paramètres tels que la structure des monomères utilisés, la nature de la réaction catalytique et les conditions de la catalyse vont être variés afin de valider le concept.

## 4. Références

- [1] "Assembly via hydrogen bonds of low molar mass compounds into supramolecular polymers." L. Bouteiller **Adv. Polym. Sci.** 207, 79, **2007**.
- [2] "Benzene-1,3,5-tricarboxamide: a versatile ordering moiety for supramolecular chemistry." S. Cantekin, T. F. A. de Greef and A. R. A. Palmans **Chem. Soc. Rev.** 41, 6125, **2012**.
- [3] "Tunable asymmetric catalysis through ligand stacking in chiral rigid rods." M. Raynal, F. Portier, P. W. N. M. van Leeuwen, L. Bouteiller **J. Am. Chem. Soc.** 135, 17687, **2013**.
- [4] "Correlation between the selectivity and the structure of an asymmetric catalyst built on a chirally amplified supramolecular helical scaffold." A. Desmarchelier, X. Caumes, M. Raynal, A. Vidal-Ferran, P. W. N. M. van Leeuwen, L. Bouteiller **J. Am. Chem. Soc.** 138, 4908, **2016**.
- [5] "Real-time control of the enantioselectivity of a supramolecular catalyst allows selecting the configuration of consecutively formed stereogenic centres." J. M. Zimbron, X. Caumes, Y. Li, C. M. Thomas, M. Raynal, L. Bouteiller, *under revision*.
- [6] "Macroscopic Chirality of Supramolecular Gels Formed from Achiral Tris(ethyl cinnamate) Benzene-1,3,5-tricarboxamides." Z. Shen, T. Wang, M. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53, 13424, **2014**.