

**Intitulé du Sujet de Thèse :** Cages électrodéficientes pour la catalyse  $\pi$ -anionique en milieu confiné

**Laboratoire :** Institut des sciences moléculaires de Marseille

**Equipe :** Chirosciences

**Directeur de thèse HDR (100%) :** Yoann Cotelle

Co-encadrant HDR ou non HDR (0%) : Jean-François Longevial

email: [yoann.cotelle@univ-amu.fr](mailto:yoann.cotelle@univ-amu.fr), [jean\\_francois.longevial@centrale-med.fr](mailto:jean_francois.longevial@centrale-med.fr)

## Descriptif du projet

Le terme "interactions  $\pi$ -anioniques" fait référence aux interactions non covalentes entre une surface aromatique déficiente en électrons et un anion. La stabilisation d'états de transition anioniques sur des surfaces  $\pi$ -acides est également possible, et a permis de réaliser de la catalyse  $\pi$ -anionique pour de multiples réactions organocatalysées,<sup>1</sup> comme l'addition d'énolate,<sup>2</sup> ou les cycloadditions de Diels Alder,<sup>3</sup> conduisant à des chimio- et stéréosélectivités remarquables. Cependant, l'une des limites actuelles de cette approche est la force limitée des interactions  $\pi$ -anioniques ; en effet, le caractère déficient en électron possède une limite après laquelle les surfaces aromatiques ne sont plus stables.<sup>4</sup> Pour relever ces défis, une stratégie intéressante consisterait à construire des cages déficientes en électrons combinant simultanément plusieurs surfaces aromatiques électrodéficientes qui pourront, par synergie, stabiliser plus efficacement un état de transition anionique.

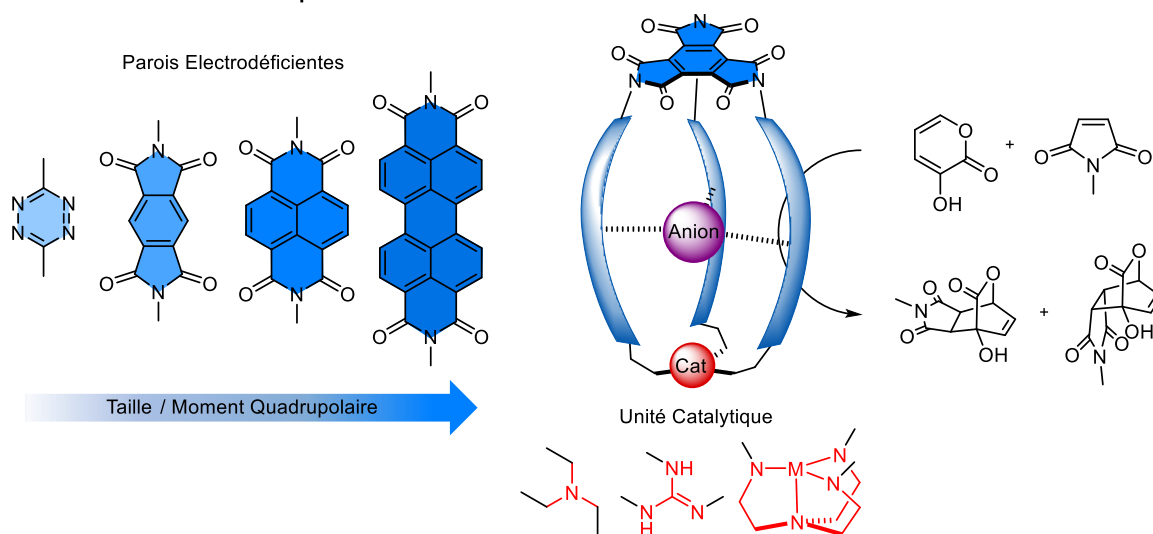


Figure 1. Schématisation des cibles du projet de recherche

Ce projet de thèse reposera en partie sur des résultats récemment obtenu au laboratoire

sur des cages électrodéficientes basées sur les unités benzène triimide et naphthalènes diimides.<sup>5</sup> L'objectif principal de ce projet sera de synthétiser des cages moléculaires présentant des surfaces aromatiques déficientes en électrons puis de les appliquer en reconnaissance moléculaire d'anions et en catalyse  $\pi$ -anionique confinée. Ce projet de thèse est donc divisé en quatre tâches principales :

- (i) développer une voie synthétique efficace pour obtenir des cages déficientes en électrons pouvant encapsuler un site catalytique.
- (ii) étudier les propriétés de reconnaissance des cages obtenues vis à vis des anions, en particulier ceux d'intérêt biologique (phosphates, carboxylates...) ou de polluants (glyphosate...). Des études RMN, UV et ITC seront menées afin de déterminer les constantes d'associations.
- (iii) démontrer la preuve de concept de la catalyse  $\pi$ -anionique dans un espace confiné. En particulier la modification de la vitesse de la réaction et de sa sélectivité induite par les cages électro-déficientes sera étudiée.
- (iv) élargir le répertoire des réactions catalytiques pour la catalyse  $\pi$ -anionique et accéder à des réactivités inhabituelles. L'utilisation de cages chirales énantio-pures permettra de développer des versions énantio-sélectives de ces réactions.

De formation Master ou ingénieur en chimie organique, la personne recrutée devra posséder de solides compétences en synthèse organique. Un intérêt pour la chimie supramoléculaire sera un atout supplémentaire. Le/la candidate devra être motivé(e), créatif(ve) et capable de travailler en équipe.

Pour postuler merci d'envoyer CV, lettre de motivation, deux références et relevés de notes de licence et master à [yoann.cotelle@univ-amu.fr](mailto:yoann.cotelle@univ-amu.fr) et [jean\\_francois.longevial@centrale-med.fr](mailto:jean_francois.longevial@centrale-med.fr).

#### Références Bibliographiques

- <sup>1</sup> Zhao, Y.; Domoto, Y.; Orentas, E.; Beuchat, C.; Emery, D.; Mareda, J.; Sakai, N.; Matile, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9940-9943.
- <sup>2</sup> Cotelle, Y.; Benz, S.; Avestro, A.-J.; Ward, T. R.; Sakai, N.; Matile, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4275-4279.
- <sup>3</sup> Liu, L.; Cotelle, Y.; Bornhof, A.-B.; Besnard, C.; Sakai, N.; Matile, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 13066-13069.
- <sup>4</sup> Antonetti, E.; Cotelle, Y.; Martinez, A.; Nava, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2025**, *27*, 17997-18004.
- <sup>5</sup> Shymon, D.; Antonetti, E.; Chevallier-Michaud, S.; Nava, P.; Martinez, A.; Cotelle, Y. *Org. Lett.* **2026**, *28*, 1312-1316.