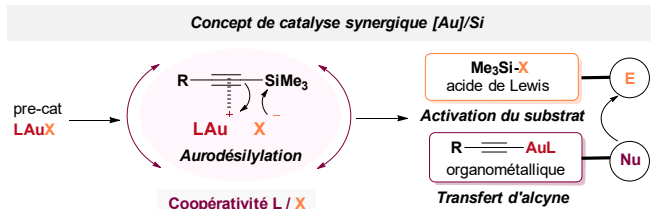


Offre de thèse : Stratégie D'activation Nucléophile en Catalyse Synergique Or-Silicium

Depuis le début des années 2000, la catalyse à l'or s'est considérablement développée, donnant accès à un éventail très large de nouvelles opportunités synthétiques en chimie organique. Dans ce domaine, notre équipe s'intéresse au développement de méthodes catalytiques de transfert d'alcynes sur des électrophiles cationiques (carbocations, dérivés iminiums et oxycarbéniums), hautement réactifs.



La stratégie de catalyse **synergique Au(I)/silicium** mise en œuvre dans ces études et au cœur de ce projet, repose sur l'activation catalytique des alcyntms par un complexe d'or(I) cationique **LAuX** permettant de générer in situ, par « aurodesilylation », **les deux espèces clés du cycle catalytique** : un **électrophile silylé TMSX** puissant qui, une fois formé, active un substrat électrophile (N,O-acétals, acétals cycliques, donneurs de glycosides, ...) pour former un intermédiaire cationique sur lequel s'additionne la seconde entité, un **acétylure d'or**.

Pour chaque nouvelle réaction étudiée, l'enjeu est d'atteindre le système catalytique optimal en établissant, par le choix du couple [ligand L + contre-ion X], la bonne balance entre une **aurodesilylation suffisamment rapide** assurant la formation des deux espèces catalytiques impliquées, **et la meilleure réactivité possible de celles-ci**. D'une manière globale, **le projet ambitionne d'étendre la portée du concept de catalyse synergique or/silicium**. Concrètement, il sera axé sur **l'évaluation de nouveaux systèmes catalytiques** conçus pour permettre de lever les verrous persistants de la méthode. Ces investigations seront réalisées dans le cadre du développement de transformations inédites, incluant des processus cascades, pour lesquels les outils actuels sont insuffisants ou inadaptés.

Mots clés : chimie de l'or, chimie cationique, catalyse synergique, effets coopératifs.

Profil du (de la) candidat(e): M2 Recherche en Chimie Organique. Il/elle devra avoir une formation solide en synthèse organique et posséder de bonnes connaissances des méthodes de caractérisation usuelles (RMN, GC, SM, HPLC, etc). Une expérience préalable en catalyse organométallique sera appréciée. Le candidat doit avoir une forte motivation pour la recherche, être bien organisé et être capable de travailler de manière indépendante. De très bonnes aptitudes à la communication orale et écrite sont requises.

Références : (a) M., Michalska; O., Songis; C., Taillier; S., Bew; V., Dalla *Adv. Synth. Catal.*, **2014**, 356, 2040-2050; (b) M., Berthet; O., Songis; G V., Dalla *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 9916-9922; (c) E. Starck; M. Pascaretti; C. Taillier; A. Blanc; V. Dalla; P. Pale; J.-M. Weibel *ACS Catalysis* **2024**, 14, 14863-14870.

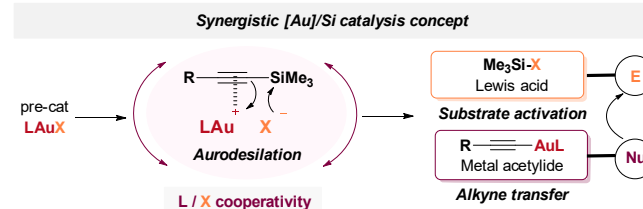
Financement : 100% Université Le Havre Normandie ULHN (36 mois, à partir du 1^{er} octobre 2025)

Pour candidater, merci de fournir CV, lettre de motivation, relevés de notes et classements des deux dernières années et coordonnées de deux personnes référentes.

Contacts: vincent.dalla@univ-lehavre.fr; catherine.taillier@univ-lehavre.fr

PhD offer: Nucleophilic Activation Strategy in Synergistic Gold-Silicon Catalysis

Since the early 2000s, gold catalysis has developed considerably, opening up a wide range of new synthetic opportunities in organic chemistry. In this field, our team is interested in developing catalytic methods for the catalytic transfer of alkynes onto highly reactive cationic electrophiles (carbocations, iminium and oxycarbenium derivatives).



The **synergistic Au(I)/silicon catalysis** strategy at the heart of this project is based on the catalytic activation of alkyntms by a cationic gold(I) complex **LAuX**, allowing the in situ formation by 'aurodesilylation' of **two key catalytic species**: a **silylated strong electrophile TMSX**, which, once formed, activates an electrophilic substrate (N,O-acetals, cyclic acetals, glycoside donors, ...) to form a cationic intermediate to which the second entity, a **gold acetylide**, is added.

For each new reaction studied, the challenge is to achieve the optimum catalytic system by choosing the [L ligand + X counterion] pair that provides the right balance between **sufficiently rapid aurodesilylation** to ensure the formation of the two catalytic species involved **and the best possible reactivity** of the latter. Overall, the project **aims to extend the scope of the concept of synergistic gold/silicon catalysis**. Specifically, it will focus on the evaluation of **new catalytic systems** designed to overcome the remaining barriers to the process. These investigations will be carried out as part of the development of novel transformations, including cascade processes, for which current tools are inadequate or inappropriate.

Keywords: gold chemistry, cationic chemistry, synergistic catalysis, cooperative effects.

Candidate Profile: M2 research in organic chemistry. He/she should have a solid background in organic synthesis and a good knowledge of the usual characterisation methods (NMR, GC, MS, HPLC, etc.). Previous experience in organometallic catalysis would be welcome. The candidate should have a strong motivation for research, be well organised and able to work independently. Very good oral and written communications skills are required.

References : (a) M., Michalska; O., Songis; C., Taillier; S., Bew; V., Dalla *Adv. Synth. Catal.*, **2014**, 356, 2040-2050; (b) M., Berthet; O., Songis; G V., Dalla *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 9916-9922; (c) E. Starck; M. Pascaretti; C. Taillier; A. Blanc; V. Dalla; P. Pale; J.-M. Weibel *ACS Catalysis* **2024**, 14, 14863-14870.

To apply, please provide your CV, cover letter, transcripts and rankings for the last two years and the contact details of two referees.

Contacts: vincent.dalla@univ-lehavre.fr; catherine.taillier@univ-lehavre.fr