

Intitulé du Sujet de Thèse : Réactivité du TDAE photoactivé et application au traitement des PFAS

Laboratoire : Institut de Chimie Radicalaire (ICR UMR 7273)

Equipe : Pharmaco-Chimie Radicalaire (PCR)

Directeur de thèse HDR (100%) : Pr Thierry Terme

Co-encadrant non HDR (0%) : Dr Cédric Spitz

email : cedric.spitz@univ-amu.fr

Contexte

Les donneurs d'électrons organiques (DEO) sont des agents réducteurs possédant des structures organiques neutres et ils représentent une alternative intéressante aux réducteurs métalliques classiques. Le tétrakis(diméthylamino)éthylène (TDAE) a été pendant longtemps le DEO le plus utilisé du fait de sa disponibilité commerciale. Cependant, la limitation principale du TDAE est la nécessité d'avoir un groupement fortement électroattracteur (NO₂ ou CN) sur le substrat à réduire. C'est pourquoi, de nouveaux DEO ont été développés afin de s'affranchir de cette limite et d'aller vers des composés de plus en plus difficiles à réduire. Malgré la nette amélioration de leur pouvoir de réduction (-1,85 V vs SCE),¹ ces « super donneurs d'électrons » (SDE) n'ont été que très peu utilisés pour la création de nouvelles liaisons carbone-carbone, probablement à cause de leur faible stabilité au dioxygène, qui nécessite de les synthétiser, les stocker et les manipuler en boîte à gants. La photoexcitation du TDAE a permis de s'affranchir de ces limites en créant un « super-photoréducteur » dont le potentiel de réduction a été estimé à -3,4 V vs SCE.² Des résultats préliminaires ont validé la capacité de cette méthodologie TDAE photoactivé à réduire divers halogénures de benzyles, ne possédant pas de groupement fortement électroattracteur.³

Descriptif du projet

Dans ce contexte, ce projet de recherche sera donc consacré au développement de nouvelles méthodologies de synthèse, exploitant le pouvoir de réduction énorme que possède le TDAE activé par la lumière en l'appliquant à : (i) la création de liaisons carbone-carbone à partir de divers dérivés halogénés, notamment des halogénures d'aryles difficiles à réduire (ii) le développement d'une méthode catalytique en TDAE, *via* l'utilisation d'un donneur d'électrons sacrificiel (iii) la dégradation de composés per- et polyfluoroalkylés (PFAS), dont la robustesse de la liaison C-F en fait des polluants émergents particulièrement préoccupants en raison de leur persistance, de leur forte solubilité dans l'eau et de leurs effets néfastes sur la santé humaine et l'environnement.

Profil

Le (ou la) candidat(e) aura une solide formation en chimie organique (Master 2 recherche ou diplôme d'ingénieur avec mention bien minimum souhaitée) et sera fortement intéressé(e) par le développement de nouvelles méthodologies de synthèse organique plus respectueuses de l'environnement.

Pour candidater, envoyer CV + lettre motivation + relevés de notes M1+M2 à Cédric Spitz (cedric.spitz@univ-amu.fr). Date limite de candidature : 3 avril 2026.

Références Bibliographiques

¹ Frenette, B. L.; Arsenault, N.; Walker, S. L.; Decken, A.; Dyker, C. A. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 8528.

² Glaser, F.; Larsen, C. B.; Kerzig, C.; Wenger, O. S. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2020**, *19*, 1035.

³ Spitz, C.; Bertrand, M.; Remusat, V.; Terme, T.; Vanelle, P. J. *Org. Chem.* **2022**, *87*, 4483.

PhD thesis title : Photoactivated TDAE reactivity and application to PFAS treatment

Laboratory : Institut of Radical Chemistry (ICR UMR 7273)

Team : Radical Pharmaco-Chemistry (PCR)

Directeur de thèse HDR (100%) : Pr Thierry Terme

Co-encadrant non HDR (0%) : Dr Cédric Spitz

email : cedric.spitz@univ-amu.fr

Context

Organic electron donors (OEDs) are reducing agents with neutral organic structures, representing an interesting alternative to conventional metallic reductants. Tetrakis(dimethylamino)ethylene (TDAE) has long been the most used OED due to its commercial availability. However, the main TDAE limitation is the need to have a strong electron-withdrawing group (NO₂ or CN) on the substrate to be reduced. This is why new OEDs have been developed to overcome this limitation and move towards increasingly difficult-to-reduce compounds. Despite the significant improvement in their reducing power (-1.85 V vs SCE),¹ these "super electron donors" (SEDs) have been scarcely used for the creation of new carbon-carbon bonds, probably due to their low stability to oxygen, which requires them to be synthesized, stored, and handled in a glovebox. TDAE photoexcitation made it possible to overcome these limitations by creating a "super-photoelectron donor" whose reduction potential was estimated at -3.4 V vs SCE.² Preliminary results confirmed the ability of this photoactivated TDAE methodology to reduce various benzyl halides, not bearing a strong electron-withdrawing group.³

Projet description

In this context, this PhD project will be dedicated to the development of new synthetic methodologies, exploiting the tremendous reducing power of light-activated TDAE by applying it to: (i) the creation of carbon-carbon bonds from various halogenated derivatives, including difficult-to-reduce aryl halides, (ii) the development of a catalytic TDAE method, through the use of a sacrificial electron donor, (iii) the degradation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS), whose C-F bond strength makes them particularly concerning emerging pollutants due to their persistence, high water solubility, and harmful effects on human health and the environment.

Candidate profile

The candidate should have a solid background in organic chemistry (Master 2 research or engineering degree with an excellent academic record) and will be highly interested in the development of new, more environmentally friendly organic synthesis methodologies.

To apply, send CV + cover letter + M1+M2 transcripts to Cédric Spitz (cedric.spitz@univ-amu.fr).

Application deadline : April 3rd, 2026.

Références Bibliographiques

¹ Frenette, B. L.; Arsenault, N.; Walker, S. L.; Decken, A.; Dyker, C. A. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 8528.

² Glaser, F.; Larsen, C. B.; Kerzig, C.; Wenger, O. S. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2020**, *19*, 1035.

³ Spitz, C.; Bertrand, M.; Remusat, V.; Terme, T.; Vanelle, P. J. *Org. Chem.* **2022**, *87*, 4483.