Sujet de thèse - 2026

Catalyse homogène & chimie de coordination
University Paris-Saclay / CNRS / CEA

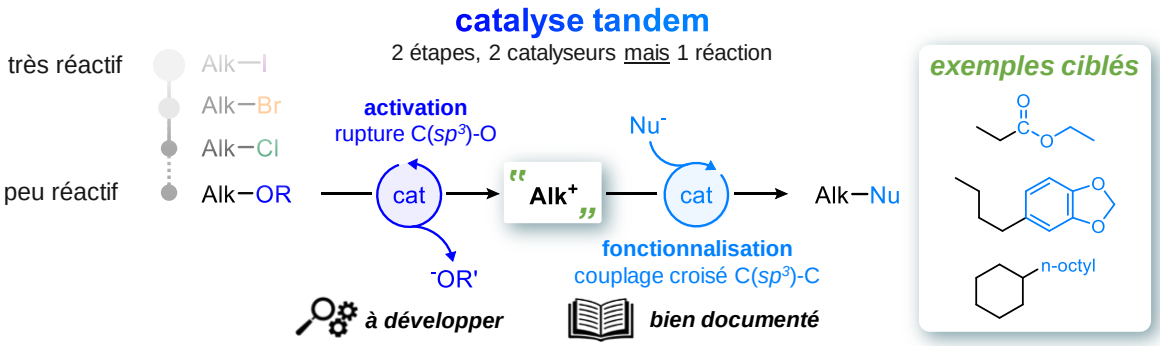
La catalyse tandem pour l'utilisation des éthers comme électrophile en couplages croisés

Contexte et Sujet de la thèse

Le développement de voies de synthèse efficaces et durables pour former des liaisons C–C est un enjeu majeur puisque ces liaisons forment le squelette carboné des molécules organiques. Bien que les méthodes conventionnelles, comme les substitutions nucléophiles, permettent de former des liaisons C(sp^3)–C, elles manquent souvent de sélectivité et sont peu généralisables. Même si les couplages croisés catalysés par les métaux de transition répondent à ces défis, ces transformations impliquent des électrophiles pétro-sourcés de type halogénure d'alcane.[1] Dans ce projet, l'étudiant déverrouillera la réactivité des éthers d'alkyles (Alk–OR) comme électrophile pour les couplages croisés C(sp^3)–C. Ces derniers sont particulièrement intéressants puisqu'ils peuvent être issus de déchets industriels, plastiques ou de biomasse.

Objectifs et méthodologie

Les objectifs principaux de ce projet sont de développer un système catalytique capable de rompre des liaisons C(sp^3)–O robustes (activation) et de former de nouvelles liaisons C(sp^3)–C (fonctionnalisation), afin d'obtenir des produits à plus haute valeur ajoutée. L'approche proposée consiste à concevoir une catalyse tandem, dans laquelle deux catalyseurs distincts — chacun dédié à une étape spécifique — agissent simultanément au sein d'un même réacteur. La première étape du projet de thèse consistera à préparer de nouveaux composés organométalliques capables d'activer les liaisons C–O et de convertir les Alk–OR en bons électrophiles. La conception du catalyseur sera guidée par une approche rationnelle reposant sur l'étude des relations structure-propriété-réactivité. Le second défi sera de combiner ce système avec des méthodes de fonctionnalisation catalysées par des métaux de transition bien établies, et d'optimiser les conditions pour une action synergique.



Formation et développement des compétences

Catalyse ● Synthèse organique et organométallique ● Manipulation de réacteurs haute pression (autoclaves) ● Travail en atmosphère inerte (rampe Schlenk, boîte-à-gants) ● Caractérisation chimique (RMN, GC-MS, IR, Rayon X) ● Etude mécanistique (paramètres cinétiques et thermodynamiques) ● Calculs théoriques au niveau DFT (si souhaité)

Le ou la candidat·e doit être titulaire d'un master en chimie moléculaire, organique ou organométallique. Une expérience en catalyse et/ou en chimie de coordination serait appréciée.
Pour plus d'informations, consultez le site du laboratoire : https://iramis.cea.fr/nimbe/lcmce/
Contact : cyril.theulier@cea.fr

[1] J. Choi *et al.*, Transition metal–catalyzed alkyl-alkyl bond formation: Another dimension in cross-coupling chemistry. *Science* **2017**, *356*, 152.

PhD position - 2026

Homogeneous catalysis & coordination chemistry
University Paris-Saclay / CNRS / CEA

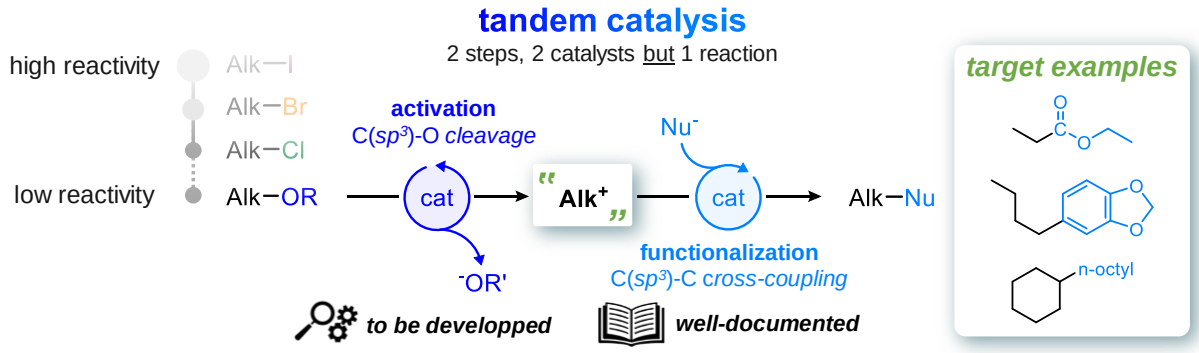
Tandem catalysis for the use of alkyl ethers as electrophile in cross-couplings

Context subject of the PhD

Designing more efficient and sustainable routes towards the formation of C–C bonds is of a paramount importance in organic synthesis, as they are keystones to the construction of organic molecules. While conventional ways such as nucleophilic substitutions can be used to forge C(sp^3)–C bonds, they often face limitations in scope and selectivity. Alternatively, transition metal-catalyzed cross-couplings can overcome some of these challenges but still rely on the use of alkyl halide electrophiles that are petro-sourced.[1] In this project, the PhD candidate will try to unlock the reactivity alkyl ethers (Alk–OR) as electrophilic partner for C(sp^3)–C cross-couplings. These substrates are particularly appealing as they can be derived from waste of chemical industry, plastics and biomass.

Objectives and methodology

The key objectives of this project are to develop a catalytic system capable of cleaving strong C(sp^3)–O bonds (activation step) and forming new C(sp^3)–C bonds (functionalization step) to yield valuable products. The approach is to design tandem catalysis, wherein two distinct catalysts — each responsible for one step — operate concurrently within a single reactor. The first task of the PhD project will address preparation of novel organometallics able to activate C–O bonds and convert Alk–OR into strong electrophiles. A structure-property-reactivity rationale will guide the design of the catalyst. The second challenge will be to combine it with well-established transition metal-catalyzed functionalization and to optimize the conditions for synergistic action.



Training and skill development

Catalysis ● Organic and organometallic synthesis ● High pressure reactor operations (autoclaves) ● Work under inert atmosphere (Schlenk lines, gloveboxes) ● Analysis of chemical compounds (NMR, GC-MS, IR, X-Ray) ● Mechanistic investigations (kinetic and thermodynamic studies) ● Theoretical calculations at the DFT level (if desired)

The candidate must hold a master's degree in molecular chemistry, organometallic or organic chemistry. Experience in catalysis and/or experience in coordination chemistry would be also appreciated.
More information on the website of the lab: https://iramis.cea.fr/en/nimbe/lcmce/
Contact: cyril.theulier@cea.fr

---

[1] J. Choi *et al.*, Transition metal–catalyzed alkyl-alkyl bond formation: Another dimension in cross-coupling chemistry. *Science* **2017**, *356*, 152.