

AVIS DE SOUTENANCE DE THÈSE

Jeremy MARCHAIS

CANDIDAT(E) au DOCTORAT CHIMIE,
à **L'UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR**
SOUTIENDRA PUBLIQUEMENT sa THÈSE

le **16 décembre 2021 à 10h00**
à **L'UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR**
Amphithéâtre Diderot - ENSGTI

SUR LE SUJET SUIVANT :

"Modélisation de la réactivité de molécules à valences non-usuelles"

JURY :

Didier BEGUE, Professeur des Universités, UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR
Cédric CRESPOS, Maître de Conférences, HDR, UNIVERSITÉ DE BORDEAUX
Sandra PINET, Maître de Conférences, UNIVERSITÉ DE BORDEAUX
Michel RAJZMANN, Ingénieur de Recherche - Docteur, AIX-MARSEILLE UNIVERSITÉ
Michel RERAT, Professeur des Universités, UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR
Patricia TARGON CAMPANA, Professeur, UNIVERSITÉ DE SAO PAULO - USP (BRESIL)
Curt WENTRUP, Professeur, UNIVERSITÉ DE TECHNOLOGIE DU QUEENSLAND (AUSTRALIE)

Pau, le 14 décembre 2021

Le Président et,
Par délégation, la Vice-Présidente de la Commission de la
Recherche

p.o. Isabelle BARAILLE



Directeur de thèse :

D. BEGUE (Labo : IPREM)

Résumé :

La complexité des problèmes de traçabilité, d'isomérisation, de suivi et de devenir d'un ensemble de molécules mal définies intervenant lors d'une réaction chimique rend souvent délicate l'utilisation des techniques de caractérisation expérimentales. Ces dernières, parfois risquées sinon hasardeuses, nécessitent d'être calibrées, ce qui impose de recourir à l'emploi de techniques complémentaires ou au support de la modélisation prédictive. Parmi les techniques expérimentales disponibles, la spectroscopie infrarouge demeure encore à l'heure actuelle l'une des techniques de caractérisation les plus appréciées de par sa rapidité d'acquisition et sa capacité d'identification de groupes fonctionnels. C'est donc une approche de choix pour analyser et étudier des composés très réactifs et/ou de courte durée de vie. La modélisation des propriétés électroniques et spectroscopiques par le biais des méthodes de la chimie quantique s'avère complémentaire des données expérimentales et offre une aide précieuse à l'identification des bandes infrarouges mesurées. Néanmoins, si les développements méthodologiques récents, couplés aux avancées technologiques en matière de calcul, permettent d'apporter un support précis pour de petits systèmes (entre 3 et 10 atomes), le chimiste théoricien se retrouve très vite limité lorsqu'il doit faire face à des systèmes de plus grandes dimensions. La théorie de perturbation est une des solutions les plus utilisées pour contourner ces difficultés. Son implémentation dans tous les logiciels commerciaux de chimie calculatoire est à elle seule la preuve de son efficacité et de sa fiabilité. Si la « méthode de perturbation » est extrêmement simple à mettre en œuvre à l'ordre 2, il n'en demeure pas moins que son utilisation reste limitée puisqu'elle s'adresse en toute rigueur uniquement au calcul des fréquences les plus basses d'un spectre, soit dans un domaine où la densité d'états vibrationnels est peu élevée. Cette limitation de la théorie de perturbation est due au phénomène de résonance et à la troncature de la méthode à l'ordre 2 dans les programmes informatiques de modélisation. Le développement de la méthode de perturbation initiée par Rayleigh et Schrödinger et connue sous le nom de « théorie des perturbations à plusieurs corps » (MBPT) a été développée dans le premier chapitre de ce travail jusqu'à l'ordre 6. La seconde partie de ce travail de thèse a été consacrée à l'étude de chemins de réaction et tout particulièrement à la recherche d'intermédiaires réactionnels sur des molécules de valences non usuelles. Ces molécules sont généralement très réactives et des méthodes de caractérisation spécifiques sont nécessaires aux expérimentateurs pour les générer et les détecter - citons notamment la thermolyse sous vide flash, le piégeage en matrice des produits de réaction à des températures cryogéniques, la photochimie, et bien entendu les spectrométries. Ainsi et une fois encore, la spectroscopie infrarouge figure parmi les techniques les plus adaptées à l'identification des intermédiaires réactionnels, de sorte que le recours à la modélisation prédictive permet de conforter les expérimentateurs sur la nature des chemins réactionnels empruntés lors de leurs synthèses. Deux études ont été menées et publiées dans la seconde partie de ce travail. La première s'intéresse au réarrangement d'oxydes de nitriles et d'ylures de nitriles tandis que la seconde s'attache à résoudre le réarrangement de molécules de benzotriazoles et de triazoloquinones en produits de carbazoles, de benzazirines, d'azepinediones et de fulvenimines. Pour ces deux travaux, toutes les voies de synthèse envisageables ont été étudiées. Le caractère multi-déterminantal des espèces intermédiaires étudiées (en particulier les nitrènes) nous a contraint à réaliser nos calculs au moyen d'une approche pluri-déterminantale de type CASSCF (Complete Active Space) corrigée, une nouvelle fois, à l'aide d'une méthode de perturbation MBPT développée à l'ordre 2 (CASPT2).