

Equipe CHeMBioLight
Institut de Chimie Organique et Analytique (ICOA)
Université d'Orléans

CEA Le Ripault,
Monts

Offre de thèse en chimie organique

Lieu thèse : Institut de Chimie Organique et Analytique (Université d'Orléans) majoritairement, avec des séjours occasionnels au CEA Le Ripault (près de Tours)

Financement acquis : CEA

Début de la thèse Novembre 2026

METHODES DE SYNTHESE D'HETEROCYCLES AZOTES FONCTIONNALISES ET APPLICATION AUX MOLECULES ENERGETIQUES

But : Mettre au point de nouvelles méthodes de synthèse et/ou de fonctionnalisation permettant d'obtenir des molécules hétérocycliques fonctionnalisées. Ces molécules sont basées sur des cycles aromatiques azotés à 5 ou 6 atomes (diazines, triazines, triazoles, tétrazoles...). Les structures visées permettent d'envisager de fortes densités et enthalpie de formation, tout en conservant une faible sensibilité aux agressions (thermiques, mécaniques...). Elles trouvent des applications dans le domaine énergétique, notamment la propulsion, les explosifs et les générateurs de gaz (airbags). De plus, ces composés hétérocycliques ainsi que les intermédiaires sont également structuralement proches de familles de produits biologiquement actifs et/ou susceptible de présenter des propriétés de fluorescence, comme l'ont déjà montré des thèses précédentes au laboratoire.

Contexte : Le CEA Le Ripault travaille en collaboration avec l'Institut de Chimie Organique et Analytique d'Orléans depuis plusieurs années, dans le cadre d'un laboratoire de recherche conventionné (LRC). Plusieurs thèses ont ainsi été menées, notamment dans le contexte des molécules énergétiques. Les composés étudiés sont des dérivés hétérocycliques azotés.

Quatre des thèses précédentes menées au sein du LRC depuis 2001 ont permis de développer des méthodologies innovantes de synthèse de dérivés tricycliques fortement azotés, premiers représentants de nouveaux systèmes hétérocycliques accolés. Ces stratégies, basées sur des réactions de couplages métallocatalysées et de cyclisations, ont été étendues à des précurseurs fonctionnalisés de façon à obtenir de premières molécules énergétiques. Deux thèses ont d'ailleurs été cofinancées par la DGA.

Plus récemment, deux thèses ont porté sur des structures de type diazapentalène, en mettant au point un accès à ces dérivés très originaux. Suite à ces premières études, la réactivité des diazapentalènes a été exploitée pour substituer les cycles aromatiques, jusqu'à obtenir des produits d'intérêt (publications à venir).

L'ensemble de ces travaux a conduit à neuf publications dans des journaux internationaux à comité de lecture à fort facteur d'impact.¹

Sujet : La thèse envisagée s'inscrit dans la continuité de ces travaux en chimie organique et chimie hétéroaromatique. Elle se propose de développer de nouvelles méthodes de synthèse ou de fonctionnalisation de familles d'hétérocycles jusque-là inconnus (ou très rares dans la littérature). Dans un premier temps, le projet portera sur la mise au point de méthodes de synthèse sur des composés modèles simples afin d'en établir la faisabilité et les limites. Dans un deuxième temps, ces méthodes seront généralisées dans des séries fortement azotées. Ceci permettra d'envisager l'application du travail pour la synthèse de dérivés énergétiques. L'objectif ultime est en effet d'obtenir des molécules hautement fonctionnalisées par des groupes explosophores et donc performantes en terme énergétique. Ces groupements pourront être introduits lors de la synthèse du squelette hétéroaromatique ou bien par post-fonctionnalisation de ce squelette (nitration, nitration décaboxylative, amination...). On peut ainsi espérer dépasser les performances de molécules classiques comme le TNT (trinitrotoluène) ou le TATB (triaminotrinitrobenzène).

Environnement : Le travail expérimental pourra aussi bien être effectué au sein de l'ICOA à l'Université d'Orléans que sur le site du CEA Le Ripault. Les études sur le site du CEA Le Ripault seront notamment consacrées à la synthèse des molécules énergétiques finales (produits les plus azotés et fonctionnalisés).

Profil des candidats :

Niveau Master 2 de chimie (Université ou école d'ingénieur)

Très bon niveau en chimie organique.

Candidature avant le 31 janvier 2026 :

Les personnes intéressées sont invitées à envoyer CV, lettre de motivation et notes de Master (1^{ère} et 2^{ème} année) à l'adresse e-mail suivante : franck.suzenet@univ-orleans.fr et eric.pasquinet@cea.fr

¹ a) Garnier, E. ; Guillard, J. ; Pasquinet, E. ; Suzenet, F. ; Poullain, D. ; Jarry, C. ; Leger, J. M. ; Lebret, B. ; Guillaumet, G. *Org. Lett.* **2003**, 5, 4595-4598. b) Garnier, E. ; Audoux, J. ; Pasquinet, E. ; Suzenet, F. ; Poullain, D. ; Lebret, B. ; Guillaumet, G. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 7809-7815. c) Garnier E. ; Suzenet, F. ; Poullain, D. ; Lebret, B. ; Guillaumet, G. *Synlett* **2006**, 3, 472-474. d) Nyffenegger, C. ; Pasquinet, E. ; Suzenet, F. ; Poullain, D. ; Jarry, C. ; Leger, J. M. ; Guillaumet, G. *Tetrahedron* **2008**, 64, 9567-9573. e) Palmas, P. ; Nyffenegger, C. ; Pasquinet, E. ; Guillaumet, G. *Magn. Reson. Chem.* **2009**, 47, 752-756. f) C. Nyffenegger, E. Pasquinet, F. Suzenet, D. Poullain, G. Guillaumet, *Synlett*, **2009**, 8, 1318–1320. g) Alaime T. ; Delots, A. ; Pasquinet, E. ; Suzenet, F. ; Guillaumet, G. *Tetrahedron* **2016**, 72, 1337–1341. h) T. Alaime, M. Daniel, M.-A. Hiebel, E. Pasquinet, F. Suzenet, G. Guillaumet, *Chem. Commun.*, **2018**, 54, 8411–8414. i) M. Daniel, M.-A. Hiebel, G. Guillaumet, E. Pasquinet, F. Suzenet, *Chem. Eur J.*, **2020**, 26, 1525–1529.