

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE BOURGOGNE EUROPE

Ecole doctorale n°553

Carnot-Pasteur

Doctorat de Chimie Computationnelle

Par

Jean-Thomas POUZENS

Prédiction de la réactivité chimique à l'aide de descripteurs
quantiques

-

Predicting Chemical reactivity with Quantum Descriptors

Thèse soutenue à Dijon, le 13 Novembre 2027

Composition du Jury:

MASERAS, Feliu	Professeur des universités, Laboratoire ICIQ, Tarragona	Rapporteur
GUEGAN, Frédéric	Maître de conférences, Laboratoire IC2MP, Poitiers	Rapporteur
ZINS, Emilie-Laure	Professeure des universités, Laboratoire MONARIS, Paris	Examinatrice
SIRCOGLOU, Marie	Maîtresse de conférences, Laboratoire MSCO, Orsay	Examinatrice
PILME, Julien	Maître de conférences, Laboratoire LCT, Paris	Examineur
FLEURAT-LESSARD, Paul	Professeur des universités, Université Bourgogne Europe	Directeur de thèse

Titre: Prédiction de la réactivité chimique à l'aide de descripteurs quantiques

Mots clés: DFT – réactivité – descripteurs quantiques – ELF- AIM -CDFT

Résumé

Au cours de cette thèse, nous avons étudié la réactivité de composés organiques et organométalliques grâce à une analyse détaillée de la structure électronique. Les géométries et mécanismes réactionnels ont été étudiés au travers de calculs DFT. Ensuite, l'utilisation des méthodes topologiques Atoms In Molecules (AIM) et Electron Localization Function (ELF) complétées par la DFT conceptuelle a permis de trouver l'origine de la réactivité observée.

Nous avons d'abord étudié des complexes organométalliques avec des ligands phénoxy-amidine (FA) et de leurs dimères pontés appelés FAlen. En effet, ces ligands tétradentes présentent dans certains cas une coordination décalée (side-on). Nous avons montré que cette coordination est le résultat des contraintes appliquées à la coordination par la taille du métal, son oxophilie, la rigidité du pont et le type de coordination autour du complexe. La flexibilité des amidines permet de compenser ces contraintes en adoptant la coordination décalée.

Ensuite, nous avons étudié la réactivité de complexes d'amidinates de cuivre en tant que précurseurs pour la synthèse de nanoparticules (NPs). Expérimentalement, les substituants portés par les amidinates influencent grandement la taille des NP. Nous avons comparé différents oligomères ainsi que l'amination et avons trouvé que certains précurseurs adoptent des structures trimères et tétramères en solution. Les analyses AIM et la CDFT sur les oligomères les plus stables ont permis d'expliquer la formation des plus grosses NPs.

Enfin, une étude de substitution nucléophile aromatique (S_NAr) de la pyrrolidine sur des dérivés de thiophènes, a permis de clarifier le mécanisme réactionnel. Ensuite nous nous sommes attelés à une étude de QCT et CDFT des méthoxy-nitrothiophènes et bromonitrothiophènes sur les deux sites réactifs : les carbones en position 2 et 4. Nous avons trouvé plusieurs descripteurs quantiques permettant de décrire les électrophilicités de ces deux sites dans l'échelle de Mayr ainsi que le lien entre les deux sites.

Title: Predicting Chemical reactivity with Quantum Descriptors

Keywords: DFT – reactivity – quantum descriptors -ELF -AIM - CDFT

Abstract:

In this thesis, we investigated the reactivity of organic and organometallic compounds using theoretical tools. The reaction geometries and mechanisms were studied using DFT calculations. Subsequently, the use of the topological methods Atoms In Molecules (AIM) and Electron Localisation Function (ELF), supplemented by CDFT, enabled us to identify the origin of the observed reactivity.

We first studied organometallic complexes with phenoxy-amidine (FA) ligands and their bridged dimers, known as FAlen. Indeed, these tetradentate ligands exhibit side-on coordination in certain cases. Through an investigation of the geometry and electronic structure, we demonstrated that this coordination arises from constraints imposed on the coordination by the size of the metal, its oxophilicity, the rigidity of the bridge, and the type of coordination around the complex. Side-on coordination is thus a compensation mechanism made possible by the electronic flexibility of the amidines.

We then investigated the reactivity of copper amidinate complexes as precursors for the synthesis of nanoparticles (NPs). Experimentally, the substituents on the amidinates have a significant influence on the size of the NPs. We therefore compared different oligomerisation pathways as well as possible aminations and found that certain precursors adopt trimeric and tetrameric structures in solution. Finally, AIM and CDFT analyses of the most stable oligomers helped rationalizing the formation of the largest NPs.

Finally, a study of the aromatic nucleophilic substitution (S_NAr) of pyrrolidine on thiophene derivatives helped to clarify the reaction mechanism. We then undertook a QCT and CDFT study of methoxy-nitrothiophenes and bromonitrothiophenes for the two reactive sites: the carbons at positions 2 and 4. We identified several quantum descriptors that describe the electrophilicity of these two sites in the Mayr scale, as well as the link between the two sites.