

## DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **25 octobre 2024**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Monsieur Pierre CAVALERE**

Titre de la thèse : Synthèse et réactivité de nouvelles azimines, précurseurs de triaziridines pour la propulsion spatiale

### Résumé



Historiquement les lanceurs utilisaient des technologies peu puissantes, polluantes et très toxiques comme l'hydrazine et ses dérivés. De nouveaux mélanges d'ergols plus puissants ont vu le jour. Les ergols dit cryogéniques LOX/LH<sub>2</sub>, LOX/kérosène ou encore Lox/méthane présentant des performances bien supérieures. Des propergols solides denses offrent également une forte poussée mais ne peuvent être réallumés ou modulés, c'est le cas des boosters (Aluminium, perchlorate d'ammonium et du PBHT pour les EAP d'Ariane 5). L'objectif actuel est de trouver de nouveaux ergols, possédant les performances des cryogéniques avec la stockabilité des hydrazines ainsi que la densité des solides. Une classe de molécules offre tous ces avantages, ce sont les HEDMs pour High Energy Density Materials. Ces nouvelles molécules énergétiques à haute valeur ajoutée possèdent actuellement des propriétés théoriques calculées, telles que l'impulsion spécifique et la densité, très intéressantes. Elles forment par décomposition, et non par combustion, des gaz de faible masse molaire à très haute vitesse, ce qui permet de s'inscrire dans la dynamique actuelle de réduction des coûts, de la pollution et de la toxicité, ainsi que du dimensionnement du lanceur (Ariane Ultimate). Cela permet également d'augmenter la charge utile en utilisant une quantité moindre d'ergo. La cible souhaitée au cours de cette thèse est la triaziridine N<sub>3</sub>H<sub>3</sub>. Ces travaux de thèse s'inscrivent exactement dans cette dynamique et se concentrent sur l'accès à une molécule cyclique triazotée pour la propulsion spatiale : la triaziridine. Pour ce faire, la réactivité des azimines en conditions photochimiques a été étudiée.

Il a d'abord été choisi de reprendre des travaux antérieurs effectués au laboratoire et de procéder à une optimisation complète de la réaction de cyclisation dans le but d'augmenter les rendements en triaziridine. Des screenings de solvants, de catalyseurs et d'additifs ont été envisagés, ainsi qu'une transposition en flux continu. Toujours dans le but d'obtenir des triaziridines déprotégeables, une nouvelle méthode de synthèse d'azimine monotope a été développée, reposant sur l'amination électrophile d'une hydrazine fonctionnalisée par une oxaziridine, menant au triazane correspondant. Ce triazane sera par la suite oxydé par un dérivé d'iode hypervalent, permettant l'accès à de tout nouveaux squelettes aziminiques. Pour finir, une étude théorique de modélisation DFT de la réaction de photocyclisation de l'azimine a été explorée. Cette étude montre les différents états de transition permettant la cyclisation de l'azimine en triaziridine. Elle a également permis d'initier le développement d'un modèle dit prédictif, qui guidera le choix des substituants clivables à introduire sur l'azimine pour favoriser la réaction de photocyclisation.

**Mots-clés :** azimine, triaziridine, HEDM, hydrazine, oxaziridine, propulsion spatiale