



**HAL**  
open science

# Nouvelles approches pour la synthèse de systèmes polyazotés de type HEDM

Raphaël Silva Costa

► **To cite this version:**

Raphaël Silva Costa. Nouvelles approches pour la synthèse de systèmes polyazotés de type HEDM. Autre. Université de Lyon, 2018. Français. NNT : 2018LYSE1300 . tel-02061986

**HAL Id: tel-02061986**

**<https://theses.hal.science/tel-02061986>**

Submitted on 8 Mar 2019

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N° d'ordre NNT : 2018LYSE1300

## **THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON**

Opérée au sein de  
**L'Université Claude Bernard Lyon 1**

**Ecole Doctorale N° 206**  
**Ecole doctorale de chimie de l'université de Lyon**

**Spécialité de doctorat :**  
**Chimie**

Soutenue à huis clos le 07/12/2018, par :  
**Raphaël SILVA COSTA**

---

# **Nouvelles approches pour la synthèse de systèmes polyazotés de type HEDM**

---

Devant le jury composé de :

M. PASQUINET Éric, Directeur de recherche CEA, Centre du Ripault  
M. THOMAS Christophe, Professeur, ENSCP ParisTech  
Mme ANDRAUD Chantal, Directrice de recherche CNRS, ENS Lyon  
Mme BOUGRINE Anne-Julie, Maître de conférences, Université Lyon 1  
M. GANDON Vincent, Professeur, Université Paris-Sud 11  
M. LACOTE Emmanuel, Directeur de recherche CNRS, Université Lyon 1  
M. JACOB Guy, Expert Senior, ArianeGroup  
M. JOUCLA Lionel, Ingénieur de recherche, ArianeGroup

Rapporteur  
Rapporteur  
Examinatrice  
Examinatrice  
Examineur  
Directeur de thèse  
Invité  
Invité





N° d'ordre NNT : 2018LYSE1300

## **THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON**

Opérée au sein de  
**L'Université Claude Bernard Lyon 1**

**Ecole Doctorale N° 206**  
**Ecole doctorale de chimie de l'université de Lyon**

**Spécialité de doctorat :**  
**Chimie**

Soutenue à huis clos le 07/12/2018, par :  
**Raphaël SILVA COSTA**

---

# **Nouvelles approches pour la synthèse de systèmes polyazotés de type HEDM**

---

Devant le jury composé de :

M. PASQUINET Éric, Directeur de recherche CEA, Centre du Ripault  
M. THOMAS Christophe, Professeur, ENSCP ParisTech  
Mme ANDRAUD Chantal, Directrice de recherche CNRS, ENS Lyon  
Mme BOUGRINE Anne-Julie, Maîtres de conférences, Université Lyon 1  
EM. GANDON Vincent, Professeur, Université Paris-Sud 11  
M. LACOTE Emmanuel, Directeur de recherche CNRS, Université Lyon 1  
M. JACOB Guy, Expert senior, ArianeGroup  
M. JOUCLA Lionel, Ingénieur de recherche, ArianeGroup

Rapporteur  
Rapporteur  
Examinatrice  
Examinatrice  
Examineur  
Directeur de thèse  
Invité  
Invité

---

# Nouvelles approches pour la synthèse de systèmes polyazotés de type HEDM

---

## Résumé

Les recherches menées au cours de cette thèse ont pour but de converger vers la synthèse de molécules énergétiques, possédant un squelette polyazoté, destinées à la propulsion spatiale ou militaire. En effet, les systèmes propulsifs utilisés à l'heure actuelle reposent sur des technologies, certes fiables, mais souffrant de limites de performance voire d'incompatibilité quant à la réglementation européenne REACH. Il devient nécessaire, pour que les lanceurs européens conservent leur première position mondiale dans le domaine de la mise en orbite de satellites publics ou privés, de se doter de nouveaux propergols plus performants. C'est ainsi que nous avons orienté ce travail vers la synthèse de composés appartenant à la famille des « HEDM » (High Energy Density Material), composés présentant une rupture technologique avec les solutions actuelles, et dont le développement est attendu à l'horizon 2050.

Dans le cadre de cette thèse, deux cibles d'intérêt ont été identifiées : l'anion pentazolate, molécule strictement azotée aromatique de formule  $N_5^-$ , et le cyclopentazane, molécule inédite à ce jour, de formule  $N_5H_5$ . Dans une première partie nous avons étudié la synthèse de divers arylpentazoles, ainsi que des voies d'oxydation et de réduction de ces précurseurs menant à l'obtention de l'anion pentazolate. Puis, dans un second temps nous nous sommes intéressés aux synthèses et aux études de stabilité de composés polyazotés de type triazane et azimine. Ces composés ont ensuite été utilisés dans des réactions de cycloaddition [3+2] menant à la synthèse du cyclopentazane. Enfin, nous avons étudié les différents modes de complexation possible entre ces composés polyazotés et des précurseurs métalliques.

## Mots clés

Propulsion spatiale, HEDM, Composés polyazotés, Arylpentazole, Anion Pentazolate, Cyclopentazane, Azimines, Oxydation, Cycloaddition, Electrochimie.

---

# New approaches toward the synthesis of polynitrogen-based compound classified as HEDM

---

## Abstract

The research carried during this PhD focused on the synthesis of new compounds with polynitrogen-backbone suitable for spacecraft or military propulsion. Indeed, the current spacecraft is highly reliable, but suffer from strong limitations associated with their energetic efficiency and REACH regulation non-compliance. Thus, it is mandatory to develop new and drastically more efficient propellants to secure the Europeans launchers worldwide leadership. This work was focused on the synthesis of "HEDM" (High Energy Density Material) compounds, which possess much higher propulsive features than the current propellants. This research field is expected to lead to a breakthrough in spacecraft propulsion in the next 30 years.

For this PhD work two compounds of interest were identified: the pentazolate anion, which is an all nitrogen aromatic compound with a formula of  $N_5^-$ , and the cyclopentazan, which is an unknown polynitrogen compound with a formula of  $N_5H_5$ . At first, we focused our research on the synthesis of various arylpentazoles followed by oxidative or reductive ways which lead to the pentazolate anion. Secondly, we synthesised and studied the stability of polynitrogen-based compound, namely triazanes and azimines. These latter were then used in [3+2] cycloadditions in order to access the cyclopentazan scaffold. Finally, we studied the complexation behaviour of such polynitrogen-compounds with various metallic precursors.

## Keywords

Spacecraft propulsion, HEDM, Polynitrogen compounds, Arylpentazole, Pentazolate anion, Cyclopentazan, Azimines, Oxidation, Cycloaddition, Electrochemistry.



---

## Remerciements

---

Tout d'abord, je tiens à remercier M. Emmanuel LACOTE, actuellement directeur du laboratoire LHCEP, pour m'avoir permis de réaliser ma thèse au sein de ce laboratoire. De même, je remercie M. Guy JACOB, directeur adjoint du LHCEP, pour ses conseils et l'intérêt qu'il a manifesté à propos de mon sujet. Par ailleurs, je souhaite remercier l'entreprise ArianeGroup qui m'a permis de travailler sur ce sujet stratégique et ambitieux.

Je souhaite remercier M. Emmanuel LACOTE pour avoir pris en charge la direction de cette thèse et M. Lionel JOUCLA pour son encadrement au quotidien et son aide à la réalisation de ce travail.

Je remercie vivement M. Éric PASQUINET, directeur de recherche au CEA, ainsi que M. Christophe THOMAS, Professeur à l'ENSCP, qui me font l'honneur de juger ce travail et d'en être les rapporteurs.

J'exprime toute ma gratitude à Mme Chantal ANDRAUD, Directrice de recherche au CNRS, Mme Anne-Julie BOUGRINE, Maître de conférences à l'université Claude Bernard Lyon 1, M. Vincent GANDON, Professeur à l'université Paris-Sud, M. Guy JACOB, Expert sénior ArianeGroup, et M. Lionel JOUCLA, Ingénieur de recherche ArianeGroup, qui ont accepté de participer à mon jury de thèse.

J'adresse une attention toute particulière à tous les membres, actuels et passés, du laboratoire. Je remercie tout particulièrement Aurore GLOWACKI pour son aide et ses conseils au début de ma thèse et Gwenaël GASNIER pour le travail qu'il a réalisé au cours de son stage. Je remercie Daniel, Thomas, John, Emma, Alice, Anne et Débora pour la bonne ambiance au laboratoire. Enfin, je souhaite remercier M. Victorien JEUX et M. Paul DUCOS, anciens post-doctorants CNES, pour leur aide et leurs conseils.

Je remercie aussi toute l'équipe du laboratoire 1248 au Centre de Recherche du Bouchet, et tout particulièrement M. Sébastien COMTE, pour leur accueil et leurs conseils lors de ma formation au sein d'ArianeGroup.

J'ai une pensée toute particulière pour ma famille et je remercie mes parents pour m'avoir soutenu et aidé tout au long de mes études. Je souhaite aussi remercier Camille pour m'avoir soutenu au cours de ces trois années de thèse.

---

# Table des matières

---

Résumé .....	4
Abstract.....	5
<b>Table des matières .....</b>	<b>8</b>
<b>Liste des acronymes .....</b>	<b>14</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>17</b>
<b>A. La propulsion d’hier à aujourd’hui .....</b>	<b>18</b>
<b>B. Enjeux.....</b>	<b>19</b>
<b>C. Savoir-faire du LHCEP .....</b>	<b>19</b>
<b>D. L’entreprise ArianeGroup.....</b>	<b>20</b>
<b>E. Articulation de l’étude .....</b>	<b>21</b>
<b>CHAPITRE I. Généralités sur la propulsion.....</b>	<b>23</b>
<b>A. Lanceurs .....</b>	<b>24</b>
1. Principe du moteur-fusée .....	24
2. Caractéristiques techniques.....	25
<b>B. Propergols .....</b>	<b>27</b>
1. Familles de propergols.....	27
2. Propriétés des propergols.....	30
<b>C. Les HEM et HEDM.....</b>	<b>32</b>
1. Présentation.....	32
2. Généralités.....	32
3. Sélection de deux cibles.....	33
<b>CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate .....</b>	<b>35</b>

<b>A. Etude bibliographique</b> .....	<b>36</b>
1. Découvertes et analyses mécanistiques .....	36
2. Etudes des arylpentazoles .....	38
3. Analyses .....	40
4. Première détection de l'anion pentazolate .....	44
5. Synthèse de l'anion pentazolate .....	46
6. Complexation et stabilisation de l'anion pentazolate .....	54
7. Zéolites.....	64
8. Synthèse à haute pression .....	66
<b>B. Synthèse d'arylpentazoles</b> .....	<b>69</b>
1. Introduction .....	69
2. Synthèse du phénylpentazole .....	71
3. Synthèse du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole.....	82
4. Synthèse du <i>p</i> -méthoxyphénylpentazole .....	90
<b>C. Génération de l'anion pentazolate : N<sub>5</sub><sup>-</sup></b> .....	<b>92</b>
1. Réduction du phénylpentazole .....	92
2. Oxydation du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole avec le couple m-CPBA/Fe <sup>II</sup> .....	95
3. Oxydation du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole à l'iode hypervalent. ....	112
<b>D. Electrochimie</b> .....	<b>126</b>
1. Analyses des arylpentazoles par électrochimie .....	126
2. Dérivés issus de la <i>p</i> -anisidine.....	127
3. Dérivés issus de l'aniline .....	130
4. Dérivés de la 2,6-diméthyl-4-hydroxyaniline .....	134
5. Electrochimie préparative.....	141

## **CHAPITRE III. Une nouvelle molécule azotée cyclique, le cyclopentazane . 147**

### **A. Etat de l'art.....148**

1. Présentation du cyclopentazane .....148
2. Analyse rétrosynthétique et identification de la cycloaddition [3+2] .....148
3. Réaction de cycloaddition avec une azimine comme dipôle-1,3 .....149
4. Utilisation de diazodicarboxylates comme diénophiles .....150
5. Synthèse d'azimine.....150

### **B. Synthèse du cyclopentazane .....158**

1. Synthèse de triazanes .....158
2. Synthèses d'azimines par oxydation au PIDA .....160
3. Conclusion sur la synthèse d'azimines dissymétriques .....162
4. Tests de cycloaddition [3+2] .....163
5. Analyses de la structure des azimines par DRX.....173
6. Synthèse d'une azimine symétrique.....175
7. Test de cycloaddition avec l'azimine symétrique.....178
8. Conclusion.....179

## **CHAPITRE IV. Synthèse d'un azamétallacycle ..... 181**

### **A. Etude bibliographique .....182**

1. Introduction .....182
2. Complexes métalliques avec des ligands de type tétrazène.....183
3. Complexes métalliques avec des ligands pentaazadiènes.....188
4. Complexes métalliques avec des ligands hexaazadiènes .....189

### **B. Synthèse d'azamétallacycle de tétrazène .....195**

1. Synthèse d'un tétrazène par addition nucléophile d'un amidure sur un azoture .....195

2. Synthèse d'un complexe métallique de tétrazène.....	204
3. Conclusions .....	207
<b>Partie expérimentale .....</b>	<b>209</b>
<b>A. Produits chimiques et appareillages .....</b>	<b>210</b>
1. Produits chimiques .....	210
2. Appareils d'analyse.....	210
3. Electrochimie.....	212
<b>B. Synthèses d'arylpentazole .....</b>	<b>213</b>
1. Précurseur Aniline .....	213
2. Arylpentazoles.....	214
<b>C. Précurseur d'oxydation de DMHPP .....</b>	<b>218</b>
1. Glycinate de fer .....	218
<b>D. Oxydation du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole.....</b>	<b>219</b>
1. Avec le couple Fe <sup>II</sup> /m-CPBA.....	219
2. Au PIDA .....	220
3. Au PIDA-fluoré.....	220
4. Au iodosylbenzène .....	221
<b>E. Dérivés de l'iode hypervalent .....</b>	<b>222</b>
1. A partir de divers acides .....	222
2. Iodosylbenzène .....	223
<b>F. Synthèse de triazanes .....</b>	<b>224</b>
1. Par addition nucléophile.....	224
2. Par di-amination d'amine .....	226
<b>G. Oxydation des triazanes .....</b>	<b>228</b>

1. (di- <i>tert</i> -butyl-3-(4-méthoxyphényl)triaz-1-ène-1,3-dicarboxylate (2A).....	229
2. Di- <i>tert</i> -butyl-3-benzyltriaz-1-ène-1,3-dicarboxylate (2B) .....	229
3. Diisopropyl-3-benzyltriaz-1-ène-1,3-dicarboxylate (2C).....	229
4. Di- <i>tert</i> -butyl-3-(pyridin-2-ylméthyl)triaz-1-ène-1,3-dicarboxylate (2D) .....	230
5. 2-benzyl-1,3-bis( <i>tert</i> -butoxycarbonyl)triaz-2-èn-2-ium-1-ide .....	230
<b>H. Tests de cycloaddition [3+2] .....</b>	<b>230</b>
1. Conditions classiques.....	230
2. Catalyse avec des Acides de Lewis .....	231
3. Avec une azimine symétrique .....	232
<b>I. Synthèse d'azamétallacycle .....</b>	<b>232</b>
1. Azidobenzène.....	232
2. Synthèse de Tétrazènes .....	233
3. Complexe de tétrazène.....	236
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>237</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>241</b>



---

## Liste des acronymes

---

**AcOEt** : Acétate d'éthyle

**AcONa** : Acétate de sodium

**Ad** : Adamantane

**ATV** : Automatic Transfert Vehicule (station spatiale internationale)

**ASL** : Airbus Safran Launchers

**BAM** : Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung. Test standardisé de sensibilité au choc (mouton) des matériaux énergétiques.

**BTI** : Bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène

**CAN** : Nitrate de cérium et d'ammonium

**CCM** : Chromatographie sur couche mince

**CID** : Collision Induced Dissociation

**CH<sub>3</sub>CN** : Acétonitrile

**CL-20** : Hexanitrohexaazaisowurtzitane

**CNES** : Centre National d'Etudes Spatiales

**CNRS** : Centre National de la Recherche Scientifique

**DBAD** : Azidodicarboxylate de di-*tert*-butyle

**DDQ** : 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone

**DEAD** : Diéthylazodicarboxylate

**DIAD** : Azidodicarboxylate de diisopropyle

**DIB** : cf. PIDA

**Dipp** : 2,6-Diisopropylphényl

**DMAD** : Diméthylacétylènedicarboxylate

**DMAP** : 4-diméthylaminopyridine

**DME** : Diméthoxyéthane

**DMHPP** : 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole

**DMSO-*d*<sub>6</sub>** : Diméthylsulfoxyde deutéré

**E.P.** : Ether de Pétrole (40-60%)

**EAP** : Etage d'Accélération à Poudre

**EPC** : Etage Principal Cryogéniques

**ESA** : European Space Agency

**ESI** : Ionisation par électrospray

**EtOH** : Ethanol

**FOX-7** : 1,1-diamino-2,2-dinitroethene

**FOX-12** : Dinitramide de guanylurée

**HCl** : Acide chlorhydrique

**HEM** : High Energy Material

**HEDM** : High Energy Density Material

## Liste des acronymes

**HRMS** : Spectrométrie de masse haute résolution  
**IR** : Spectroscopie Infrarouge  
**ISPB** : Instituts des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques  
**LHCEP** : Laboratoire Hydrazines et Composés Energétiques Polyazotés  
**LH<sub>2</sub>** : Hydrogène liquide  
**LOX** : Oxygène liquide  
***m*-CPBA** : acide *m*-chloroperbenzoïque  
**MeOH** : Méthanol  
**Mes** : 2,4,6-triméthylphényle  
**MMH** : Monométhylhydrazine  
**MS-ESI** : Spectrométrie masse avec ionisation par électrospray  
**MPS** : Moteur à Propergol Solide  
**NASA** : National Aeronautics and Spatial Administration  
**OMePP** : *p*-méthoxyphénylpentazole  
**PA** : Perchlorate d'ammonium  
**PBHT** : PolyButadiène HydroxyTéléchélique  
**Phth** : Phtalimide  
**PIDA** : (diacétoxyiodo)benzène  
**PP** : Phénylpentazole  
**REACH** : Registration, Evaluation and Authorisation of CHemicals  
**RDX** : Cyclotriméthylènetrinitramine (ou hexogène)  
**RMN** : Résonance Magnétique Nucléaire  
**SNECMA** : Société National d'Etude et de Construction de Moteurs d'Aviation  
**SNPE** : Société Nationale des Poudres et Explosifs  
**TFA** : Acide trifluoroacétique  
**THF** : Tétrahydrofurane  
**TMEDA** : Tétraméthyléthylènediamine  
**UPLC** : Chromatographie liquide haute pression

## Introduction

## Introduction

---

## Introduction

---

## Introduction

### A. La propulsion d'hier à aujourd'hui

Dès l'antiquité, des philosophes et des romanciers évoquaient la possibilité d'envoyer des hommes dans l'espace. De tout temps, la volonté de l'être humain de voyager par-delà les cieux a toujours été importante. Les premières évocations de l'envoi d'homme dans l'espace, par l'intermédiaire de fusée, remontent à l'antiquité et ont été perpétuée au cours de l'histoire par des philosophes et des romanciers bien en avance sur leur temps. Ce rêve devient réalité pendant la deuxième moitié du XX<sup>ème</sup> siècle grâce aux immenses progrès réalisés dans le domaine de l'aéronautique, au développement de moteur-fusée adéquats à la propulsion spatiale et à la création de nouveaux matériaux pouvant supporter les contraintes drastiques auxquelles ils seront soumis pendant la sortie de l'atmosphère.

Le père de la propulsion spatiale est un professeur de mathématiques russe, K.E. Tsiolkovsky, qui est le premier à avoir publié, en 1913, les différentes équations et les grands principes régissant ce domaine, à savoir la vitesse d'éjection, la température de combustion et la faible masse molaire des gaz expulsés. De plus, il est le premier à justifier l'utilisation de fusée multi-étages et le mélange liquide oxygène/hydrogène comme propergol. Par la suite, il faudra attendre la seconde guerre mondiale pour voir l'apparition des premières fusées assemblées à une échelle industrielle par les allemands grâce au travail d'ingénierie de Von Braun. A cette époque les allemands et les russes possèdent un avantage certain sur les autres pays industrialisés. Le contexte de la guerre froide et la concurrence accrue entre les Etats-Unis et L'URSS est le principal moteur de la course à l'espace qui va déboucher sur le premier vol spatial habité par les soviétiques et les voyages sur la lune des américains. C'est à cette époque que les principales technologies propulsives, pour la plupart toujours utilisées de nos jours, sont grandement améliorées. En parallèle de ces deux géants, des puissances de moindre importance, telles que la France, la Grande-Bretagne ou le Japon, se sont elles aussi lancées dans la recherche sur la propulsion spatiale au tournant des années 50.

Aujourd'hui, les conflits idéologiques et la concurrence forcenée ont laissé place à la coopération entre les différents acteurs du domaine, aboutissant à la mise en place de navettes spatiales et même de stations spatiales cogérées. De plus, le lancement de satellites s'est largement démocratisé et il s'est ouvert au secteur privé. La conquête spatiale est toujours dominée par des agences spatiales nationales et internationales, comme l'ESA ou la NASA, mais de nouveaux acteurs privés, tels que SpaceX ou Blue Origin, ont fait leur apparition sur le marché de la mise en orbite de satellites et ces sociétés tentent de développer de nouvelles technologies pour démocratiser le tourisme spatial. Ce nouveau type de tourisme leur impose de s'équiper d'une flotte de véhicules spatiaux qui leur est propre. L'émergence de ces nouveaux acteurs remet au goût du jour les projets de voyages spatiaux habités en direction de la Lune et même de Mars.

## Introduction

### B. Enjeux

L'accès à l'espace est un enjeu stratégique majeur dans le monde actuel. L'Europe, par l'intermédiaire de l'Agence Spatiale Européenne (ESA), du Centre National d'Etude Spatiale (CNES), ainsi que de la société Ariane Group et sa filiale Arianespace, doit conserver son positionnement dans le secteur très concurrentiel des lanceurs et de la mise en orbite de satellites. Actuellement, trois acteurs majeurs, la Russie (Soyouz), les Etats-Unis (Delta et Atlas) et l'Europe (Ariane et Vega), se partagent la majorité du secteur mais il est important de noter la montée en puissance de nouveaux acteurs étatiques, tels que la Chine et l'Inde, ou privé comme SpaceX et Blue Origin. Face à cette nouvelle concurrence, il devient alors essentiel de maîtriser les coûts de fabrication et la chaîne logistique liée au lancement d'un satellite. Dans le cas de la propulsion chimique, cela se traduit par le développement de nouveaux propergols pour rester concurrentiel face aux différents acteurs mondiaux.

Concernant les ergols stockables, tels que la monométhyldiazine, la recherche ne se limite plus à des gains de performance et de coût, puisque la réglementation REACH les considère comme des substances extrêmement préoccupantes pour la santé et que leur utilisation à l'échelle industrielle est menacée. De plus, le fort tonnage de perchlorate d'ammonium utilisé dans la propulsion solide est responsable du relargage de plusieurs centaines de tonnes d'acide chlorhydrique dans l'atmosphère, ce qui pose, là aussi, de nombreux problèmes environnementaux. Enfin, l'utilisation de propergols cryogéniques présente des limitations du fait de la grande complexité des systèmes propulsifs associés et du fait de leur impact sur l'indice constructif des fusées. En conclusion, le développement de nouveaux propergols plus performants et plus respectueux de l'environnement est essentiel afin de répondre à la concurrence et aux nouvelles exigences des clients.

### C. Savoir-faire du LHCEP

Cette thèse s'est déroulée au Laboratoire Hydrazines et Composés Energétiques Polyazotés (LHCEP) qui est une unité de recherche mixte possédant quatre unités de tutelles qui sont : la société ArianeGroup (anciennement SNPE, Safran-Herakles puis ASL), l'université Claude Bernard Lyon 1, le CNRS et le CNES. La direction est assurée par M. Emmanuel LACOTE, DR CNRS, et Guy JACOB, directeur adjoint occupant la fonction d'expert sénior au sein d'ArianeGroup.

Le LHCEP a acquis, depuis de nombreuses années, une expertise internationalement reconnue dans le domaine de la chimie fondamentale des interactions N–N, ce qui inclut les hydrazines, leurs précurseurs et leurs dérivés polyazotés d'homologation. Ces recherches intéressent des domaines aussi variés que la défense, l'industrie aérospatiale et la chimie fine. Ce laboratoire

## Introduction

est à l'origine de la conception totale de plusieurs prototypes pilotes industriels et d'unités de production dans divers groupes industriels (Servier, Oril, SNECMA, SNPE), en particuliers les unités de production de MMH et d'UDMH qui ont alimenté pendant 20 ans les 3 premiers étages des fusées Ariane 1 à 4, puis Ariane 5 version ES.

Compte tenu de son expérience reconnue dans le domaine de la chimie des hydrazines spatiales, depuis quelques années, l'unité a élargi et a intensifié ses recherches vers des systèmes supérieurs  $(N-N)_n$  ( $n = 2, 3, \text{etc...}$ ), linéaires ou cycliques, à fort potentiel énergétique de la catégorie des HEM et HEDM. Il s'agit, en particulier, de l'élaboration de structure complexes polyazotées, voir strictement azotées. L'émergence de cette nouvelle thématique est une des priorités de la société ArianeGroup (Ariane 5 et 6, missile M51) et du CNES (Direction des Lanceurs et des Satellites), qui collaborent depuis plusieurs années dans le domaine des ergols du futur. Cette collaboration devrait permettre un gain de performance significatif représentant une rupture technologique avec les systèmes actuels, aussi bien du point de vue des ergols utilisés que de la conception de nouveaux systèmes propulsifs (moteurs, réservoirs, taille des fusées), d'ici à l'horizon 2050. L'unité a ainsi développé des compétences transversales et pluridisciplinaires en synthèse, en thermodynamique et en génie des procédés. Un pôle de synthèse pyrotechnique a ainsi été mis en place et l'unité dispose de tous les outils spécifiques et certifiés de caractérisation de la sensibilité de produits pyrotechniques et de calcul des performances propulsives (impulsion spécifique, enthalpies de formation et de combustion). En parallèle, un groupe d'expert a été constitué pour l'étude de ces nouvelles structures inédites au niveau toxicité et écotoxicité dans le cadre d'une collaboration étroite avec l'ISPB (Instituts des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques).

Les objectifs à court terme du LHCEP sont, d'une part, de trouver des substituts aux hydrazines spatiales en raison de leur forte toxicité (directive européenne REACH), qui sont utilisées comme ergol stockable dans les systèmes propulsifs actuels, et d'autre part, d'étudier la stabilité et de trouver de nouvelles voies de synthèse de molécules inédites possédant un squelette polyazoté.

### D. L'entreprise ArianeGroup

Cette thèse est financée par l'entreprise ArianeGroup par l'intermédiaire d'un contrat CIFRE. Cette entreprise est le leader mondial des lancements en orbite géostationnaire. ArianeGroup est une co-entreprise (50/50) issue des deux entreprises Airbus Defense&Space, reconnu comme un leader mondial de l'industrie aéronautique, et Safran Herakles, acteur majeur dans les domaines de hautes technologies et des équipements de défense et de l'aéronautique. Ce groupe emploie près de 9 000 personnes hautement qualifiées en France et en Allemagne. Son chiffre d'affaires *pro forma* estimé est supérieur à 3 milliards d'euros. De plus,

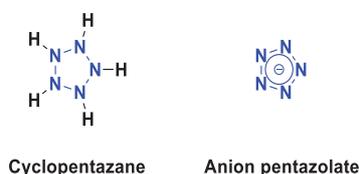
## Introduction

ArianeGroup s'appuie sur plus de 60ans d'acquis technologiques, depuis les débuts de l'aventure spatiale, avec la mise en orbite du satellite Astérix, dans les années 60, et par la suite pendant toute la saga de la fusée Ariane. Fort de cette expérience, le lanceur Ariane 5, dont ArianeGroup est le maître d'œuvre, est le plus fiable du monde avec un 101<sup>ème</sup> tir consécutif sans échec en date du 20/10/2018. Avec cette fusion, ArianeGroup *via* Arianespace est responsable de tout le cycle de vie des lanceurs, de la conception à la commercialisation. ArianeGroup est aussi responsable de la conception et de la mise en service du nouveau lanceur Ariane 6, offrant une plus grande flexibilité et une meilleure compétitivité aux lanceurs européens à partir de 2020.

En parallèle, ArianeGroup est un partenaire essentiel du secteur de la défense française car elle assure la conception et l'ensemble de la chaîne de production du missile M51, principal atout de la dissuasion nucléaire océanique française. Il s'agit d'un missile à trois étages, mer/sol, tiré depuis les sous-marins nucléaires lanceurs d'engins nucléaires (SNLE).

### E. Articulation de l'étude

Le but de ce travail de recherche est d'étudier la synthèse de composés appartenant à la famille des HEDM (High Energy Density Material) qui sont des candidats sérieux pour remplacer les propergols actuels en propulsion spatiale et militaire. Les recherches se sont orientées vers des molécules possédant un squelette polyazoté, car les calculs théoriques réalisés sur ce type de composés montrent que ce sont des produits possédant des propriétés réellement intéressantes du point de vue de la propulsion. Dans le cadre de ce travail de thèse deux cibles principales ont été retenues pour en étudier différentes voies de synthèses et pour pouvoir définir leurs principales caractéristiques. Ces deux cibles d'intérêts sont le cyclopentazane ( $N_5H_5$ ) et l'anion pentazolate ( $N_5^-$ ), ce sont toutes les deux des molécules cycliques, la première saturée et la seconde insaturée.



**Figure 1.1.** Cibles principales de cette étude

Le premier chapitre aborde les généralités sur la propulsion et les propergols, ainsi que leurs caractéristiques fondamentales. Nous détaillerons alors les HEDM en présentant une définition de ces composés ainsi que leurs principales propriétés.

Le second chapitre est consacré aux arylpentazoles et à l'anion pentazolate. Après une étude bibliographique résumant les recherches effectuées sur ces deux composés depuis la seconde

## Introduction

moitié du XX<sup>ème</sup> siècle, nous présenterons la synthèse de différents arylpentazoles et l'étude de l'oxydation et la réduction de ces derniers pour conduire à l'anion pentazolate.

Dans le troisième chapitre nous aborderons la synthèse de composés polyazotés précurseurs du cyclopentazane à savoir les triazanes, les triazènes et les azimines. Nous étudierons alors la possibilité de réaliser des réactions de cycloaddition [3+2] à partir d'un réactif de type azimine comme il a été démontré dans la littérature avec différents alcènes.

Le dernier chapitre traitera de la stabilisation des architectures polyazotées par l'intermédiaire de complexation métallique. En effet, les molécules possédant un fort pourcentage d'azote présentent une stabilité limitée dans des conditions normales et elles peuvent se dégrader violemment lorsqu'elles sont soumises à différents stress extérieurs. Dans le cadre de cette étude nous nous sommes concentrés sur la complexation de composés de type tétrazènes dont la stabilité est considérée comme faible, surtout dans le cas des tétrazènes monosubstitués, car des travaux précédents ont démontré qu'il était possible de les stabiliser par complexation métallique

## **CHAPITRE I. Généralités sur la propulsion**

---

## **CHAPITRE I. Généralités sur la propulsion**

---

## CHAPITRE I. Généralités sur la propulsion

### A. Lanceurs

#### 1. Principe du moteur-fusée

La plupart des véhicules spatiaux utilisent actuellement le même type de propulsion appelé moteur-fusée. Son fonctionnement repose sur un phénomène naturel énoncé par Newton, selon lequel à toute action correspond une réaction égale et de direction opposée. Le moteur éjecte à très grande vitesse d'importantes quantités de gaz dans une direction donnée. La force créée par l'expulsion de ces gaz s'appelle la poussée et elle doit être au minimum supérieur au poids du lanceur pour l'entraîner vers le haut, le faisant décoller.

Les moteurs-fusées chimiques sont aujourd'hui les systèmes les plus développés et ce sont les seuls capables d'arracher les lanceurs à la gravité terrestre. La poussée est produite par la réaction entre un carburant et un comburant (oxydant), ces composés sont appelés des ergols. La réaction d'oxydo-réduction peut être mise en œuvre à partir de composés séparés ou par réaction de deux parties de la même molécule. Cette réaction produit des gaz sous très haute pression et température, qui sont expulsés par l'intermédiaire d'une tuyère, pour produire la force de poussée et propulser le lanceur.

Pour optimiser ses performances, un lanceur est constitué de plusieurs étages propulsifs entrant tour à tour en action. Chaque étage est doté de son propre moteur-fusée avec des réservoirs d'ergols, adaptés au rôle bien précis qu'il va jouer au cours du lancement. L'exemple concernant cette thèse est le lanceur Ariane 5 qui a été développé par l'ESA pour placer des satellites en orbite géostationnaire (satellite de télécommunication,  $m = 10t$ ) et pour le transport de charges lourdes, tel que l'ATV ( $m = 20t$ ) en orbite basse (Figure 1.1.). Il possède deux boosters latéraux appelés Etage d'Accélération à Poudre (EAP) qui sont composés de trois cylindres métalliques contenant le propergol solide, constitué de 68 % de perchlorate d'ammonium, de 18% de poudre d'aluminium et 14% de liant polymère (PBHT). Chaque EAP est équipé d'un moteur MPS qui assure une poussée maximum de 7MN, ces deux boosters contribuent à 90% de la force nécessaire pour porter la fusée hors de l'atmosphère terrestre. Les 10% restant sont fournis par l'étage principal cryogénique (EPC), qui est mis à feu juste avant le décollage pour des raisons de fiabilité, il est constitué de deux réservoirs pour les ergols liquides, que sont l'hydrogène et l'oxygène liquide (LOX/LH<sub>2</sub>), alimentant le moteur Vulcain 2. Ce moteur assure seul la propulsion du lanceur lors de la seconde phase du vol, juste après le largage des deux boosters latéraux. Il fonctionne pendant 9 minutes fournissant une poussée de 1,35kN. L'étage supérieur, dans la version Ariane 5 ECA, comprend le moteur à ergols cryogéniques (LOX/LH<sub>2</sub>) et ses réservoirs, en plus de la charge utile, satellite ou ATV. Ce dernier étage a pour mission d'ajuster la satellisation de ces charges selon l'orbite visée, en assurant leur orientation et leur séparation.

## CHAPITRE I. Généralités sur la propulsion

Les lanceurs actuels sont limités par les performances des ergols. En effet, une très grande quantité de ceux-ci est nécessaire. Cette quantité représente 90% de la masse totale du lanceur au moment du décollage. Il est donc nécessaire d'optimiser le système au maximum. C'est dans cette optique qu'ArianeGroup a développé deux nouveaux lanceurs, Ariane 62 avec deux EAP latéraux (Figure 1.1.) et Ariane 64 avec quatre EAP latéraux. Ces nouvelles configurations offriront une plus grande flexibilité dans les lanceurs disponibles, tout en intégrant de nouvelles technologies telles que le moteur Vinci, qui est un moteur cryogénique (LOX/LH<sub>2</sub>) pouvant être arrêté et réallumé en vol Vinci (ré-allumable). En parallèle, il est tout aussi crucial de développer de nouveaux ergols plus performants que ceux disponibles à l'heure actuelle et utilisés depuis plusieurs dizaines d'années.

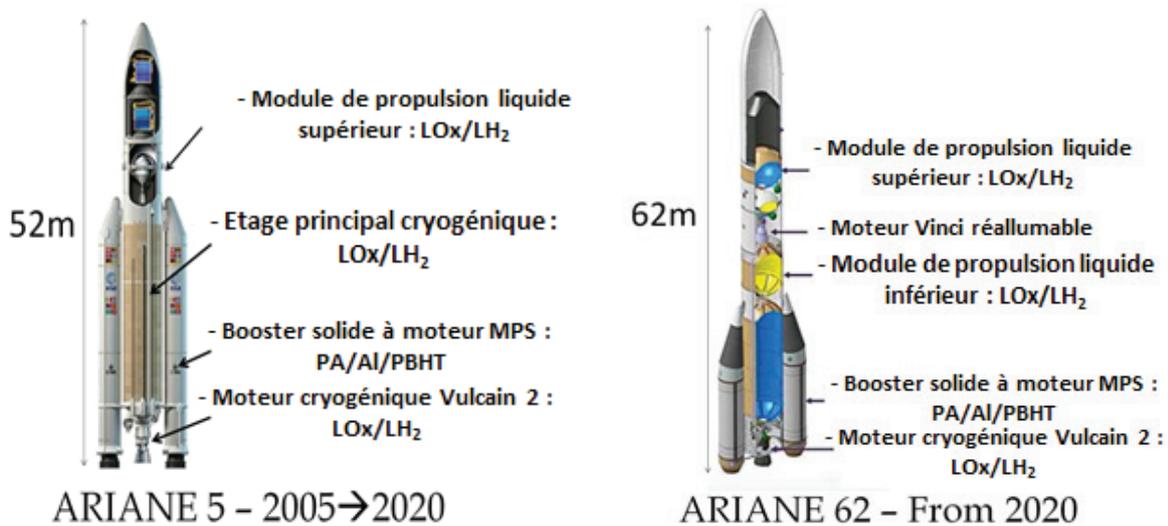


Figure 1.1. Schéma de deux lanceurs européen, Ariane 5 et Ariane 6-2

### 2. Caractéristiques techniques

Les lanceurs possèdent des grandeurs caractéristiques qui leurs sont propres et qui permettent de faire le lien entre les propriétés intrinsèques et les performances des différents ergols utilisés.

#### a) *Vitesse d'éjection*

Lors de la combustion d'un mélange de propergols des gaz sont créés. La vitesse d'éjection ( $v_s$ ) des gaz sera plus ou moins importante selon la composition du mélange. Cette vitesse d'éjection est exprimée en fonction de la température de combustion ( $T_0$ ) et de la masse molaire moyenne ( $M_0$ ) des gaz de combustion éjectés. D'après cette équation, il apparaît que la vitesse d'éjection des gaz est d'autant plus grande que leur température  $T_0$  est élevée et que leur masse molaire moyenne  $M_0$  est faible.

## CHAPITRE I. Généralités sur la propulsion

$$v_s = \sqrt{\frac{k \cdot T_0}{M_0}}$$

$T_0$  : Température de combustion

$M_0$  : Masse molaire moyenne

A titre de comparaison la vitesse d'éjection des gaz du mélange cryogénique LOX/LH<sub>2</sub> est de 4300m.s<sup>-1</sup> et celle issue des boosters solides est de 2690m.s<sup>-1</sup>.

### b) *Poussée*

La poussée (F) est définie comme le produit du débit massique des gaz éjectés Q par leur vitesse d'éjection. Cette valeur est minorée par la différence entre la pression en sortie du divergent et la pression extérieure. La poussée est une force exprimée en Newton et elle correspond à une force créée par l'éjection des gaz de combustion de la tuyère sur le sol, au décollage, puis dans l'air ambiant.

$$F = Q \cdot v_s + (P_s - P_a)A_s$$

$P_s$  : Pression en sortie du divergent

$P_a$  : Pression extérieure (atmosphérique)

$A_s$  : Aire de la sortie du divergent

La poussée est donc d'autant plus forte que le débit des gaz éjectés est important, tout comme la vitesse d'éjection. De même, elle est diminuée lorsque la pression extérieure est forte. C'est pour cela que deux forces de poussée sont définies, la première dans le vide ( $F_v$ ) et celle dite au niveau de la mer ( $F_{sl}$ ) correspondant aux conditions de décollage.

A titre d'exemple les poussées fournies par l'ancien moteur Vulcain, de la fusée Ariane 5, sont de  $F_v = 1075\text{kN}$  et de  $F_{sl} = 815\text{kN}$ .

### c) *Indice constructif*

L'indice constructif d'un lanceur correspond au rapport entre la masse structurale de la fusée ( $m_s$ ) et la masse de propergol ( $m_p$ ). Cette équation justifie l'utilisation de lanceur à plusieurs étages pour maximiser cet indice.

$$I_c = \frac{m_s}{m_p}$$

$m_s$  : masse structurale

$m_p$  : masse de propergol

## CHAPITRE I. Généralités sur la propulsion

### B. Propergols

En propulsion chimique, les carburants utilisés s'appellent des propergols pouvant être composés d'un ou plusieurs ergols avec parfois des additifs. Ces propergols sont classés plusieurs familles distinctes suivant leur état physique : solide ou liquide. Les moteurs sont alors dimensionnés en fonction de la catégorie de ces propergols.

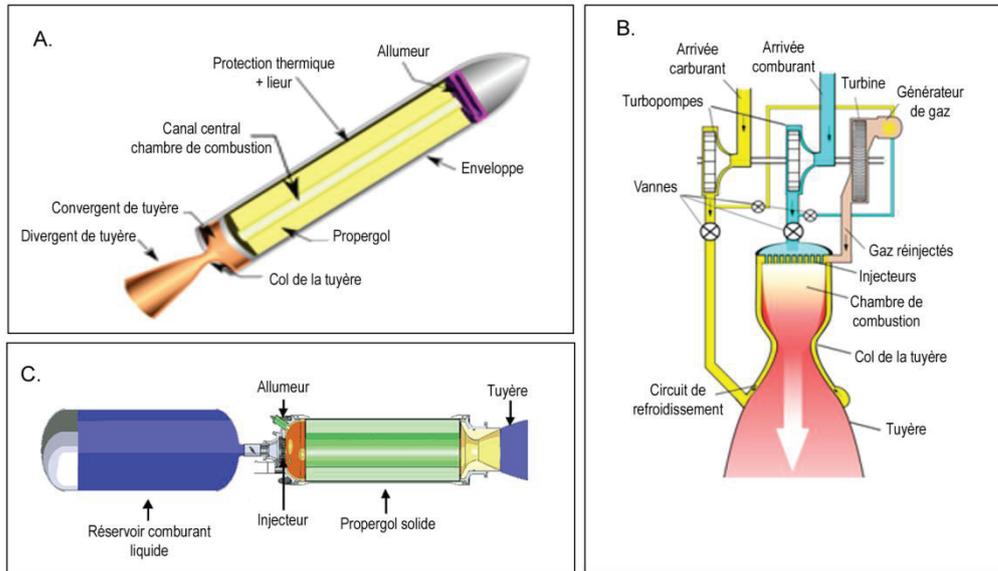


Figure 2.1. Schéma de moteurs à propulsion solide (A), liquide (B) et hybride (C)

#### 1. Familles de propergols

##### a) Propergols solides

La propulsion solide est le système le plus répandu à l'heure actuelle dans les systèmes propulsifs. Elle est aussi bien utilisée dans le domaine du spatial que dans celui de la défense (missiles). Son principe de fonctionnement est simple, le carburant et le comburant (oxydant) sont mélangés en présence d'un liant, afin de former une surface compacte cylindrique formant un pseudo-cheminée par laquelle les gaz de combustions seront évacués. Le solide est par la suite enflammé par son sommet, à l'aide d'un système pyrotechnique, puis la combustion évolue, idéalement par couche parallèle, sur toute la surface du propergol. Par la suite, les gaz issus de cette combustion s'évacuent par la tuyère d'échappement présent à sa base. Les propergols solides se divisent en deux grandes familles : les propergols homogènes et les propergols hétérogènes.

## CHAPITRE I. Généralités sur la propulsion

### (1) Propergols homogènes ou « double-bases »

Les propergols homogènes sont composés principalement de nitrocellulose et de nitroglycérine auxquelles il est possible d'ajouter d'autres additifs pour en moduler les propriétés thermodynamiques ou mécaniques. Ces additifs peuvent être des stabilisants, des plastifiants ou des modificateurs de vitesse de combustion.

### (2) Propergols hétérogènes ou « composites »

Ces propergols sont constitués d'un mélange fait d'un oxydant, tels que des nitrates ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) ou des perchlorates ( $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ), et d'un réducteur, tel que de l'aluminium (Al). L'homogénéité de cet ensemble est assurée par un liant polymérique du type des polybutadiènes (PBHT, PBCT) ou des polyuréthanes. Comme dans le cas des propergols homogènes, il est possible de moduler les propriétés thermiques, mécaniques et énergétiques de ceux-ci en ajoutant à leur formulation des additifs. L'impulsion spécifique de ces systèmes propulsifs peut être améliorée en modulant les ratios oxydant/réducteur ou alors en incorporant des métaux sous forme pulvérulente tels que l'aluminium ou le magnésium, métaux dont les températures de combustion sont extrêmement élevées.

Les boosters ou étages d'accélération à poudre de la fusée Ariane 5 sont composés de 68% de perchlorate d'ammonium (AP), 18% d'aluminium et de 14% de polybutadiène hydrotéléchélique (PBHT).

Les principaux avantages des propergols solides sont qu'ils possèdent une forte densité, qu'ils sont faciles à manipuler et surtout qu'ils fournissent une poussée très importante. Les désavantages sont quant à eux liés au fait qu'il est impossible de stopper la réaction de combustion une fois que celle-ci est initiée et que leurs impulsions spécifiques moyennes sont faibles.

### b) *Propergols liquides*

La propulsion liquide requiert une ingénierie beaucoup plus développée. En effet, le carburant et le comburant sont stockés dans des réservoirs séparés, les deux sont ensuite acheminés jusqu'à la chambre de combustion par des turbopompes. Avant l'entrée dans celle-ci ils sont nébulisés pour favoriser la réaction de combustion. Les gaz créés sont ensuite expulsés à travers la tuyère. Ces propergols sont divisés en deux catégories, les monoergols et les biergols.

## CHAPITRE I. Généralités sur la propulsion

### (1) Monoergols

Les monoergols sont des liquides dont la décomposition ne nécessite pas l'apport d'un oxydant. Ils possèdent des impulsions spécifiques faibles et ne sont utilisés que dans les cas où la poussée nécessaire est faible. Ils sont souvent utilisés dans des petits moteurs de correction de trajectoire, dans les satellites, par décomposition sur un catalyseur métallique. Ces monoergols sont généralement l'hydrazine ou le peroxyde d'hydrogène.

### (2) Biergols

Les biergols sont composés d'un carburant et d'un comburant stocké dans des réservoirs séparés et mis en contact, sous forme de fines gouttelettes, dans la chambre de combustion. Les gaz engendrés par cette réaction sont expulsés de cette chambre par la tuyère. Ces propergols sont utilisés dans les étages principaux et supérieurs des lanceurs.

Il existe deux classes de biergols : d'une part les stockables, liquides à température ambiante et d'autre part les cryogéniques, gazeux sous des conditions ambiantes de pression et de température. Les hydrazines font partie de la première classe, avec la monométhylhydrazine (MMH) comme carburant (réducteur) et le peroxyde d'azote comme comburant (oxydant). Pour la seconde classe il est nécessaire de conserver les réservoirs à basse température pour les rendre liquides. Ce type de biergols est utilisé dans les moteurs Vulcain et Vinci pour les fusées Ariane, avec le mélange LOX/LH<sub>2</sub>.

Il est possible de mixer les ergols stockables et cryogéniques avec un mélange de type LOX/kérosène utilisé par les américains dans le moteur F-1 de la fusée Saturn 1B.

L'intérêt principal de ces biergols liquide est qu'ils possèdent des impulsions spécifiques importantes et ils permettent de contrôler la poussée en modulant les débits d'ergols introduits dans la chambre de combustion. En revanche, la complexité des moteurs et la conservation de ceux-ci sous forme de liquide représentent de véritables limitations à leur utilisation.

### c) *Propergols hybrides*

Les systèmes propulsifs hybrides allient un carburant solide avec un comburant liquide. Le carburant solide est placé dans la chambre de combustion, de manière comparable au booster solide, tandis que le comburant liquide est stocké dans un réservoir annexe et son introduction dans la chambre de combustion est effectuée par un injecteur situé au sommet de celle-ci. L'allumage peut se produire de façon spontanée au contact du solide si l'ergol est hypergolique, cela signifie qu'il s'embrase instantanément au contact du réducteur, ou alors par l'intermédiaire d'un dispositif d'allumage pyrotechnique.

## CHAPITRE I. Généralités sur la propulsion

Ce mode de propulsion récent associe les avantages théoriques des propergols solides et liquides, avec la possibilité de moduler ou de stopper la propulsion en jouant sur le débit du comburant. A l'heure actuelle ce dispositif propulsif n'est utilisé que dans les navettes de tourisme spatial développées par la société Virgin Group.

### 2. Propriétés des propergols

#### a) *Enthalpie de formation*

L'enthalpie molaire de formation ( $\Delta H_f$ ) d'une molécule correspond à la variation d'enthalpie mise en jeu pour la formation d'une mole de cette molécule à partir de ces éléments constitutifs à l'état standard. Elle est directement liée à la structure chimique de la molécule et aux énergies de liaison entre les atomes la constituant. Cette grandeur est reliée à la chaleur créée lors de la combustion des propergols,  $T_0$ . Finalement, plus l'enthalpie de formation des molécules du propergol est grande, plus leur température de combustion sera élevée. L'énergie libérée au cours de la combustion provient donc de la différence entre l'enthalpie de formation du propergol et les enthalpies de formation des produits de la combustion.

#### b) *Impulsion spécifique*

L'impulsion spécifique  $I_{sp}$  correspond à la durée, en seconde, pendant laquelle un kilogramme de propergol produit une poussée permettant de déplacer une masse d'un kilogramme (soit 9,81 N) dans le champ gravitationnel terrestre. Ce paramètre est propre à chaque système propulsif et il peut être rapporté aux propriétés de celui-ci. Elle correspond au rapport entre la poussée et le débit massique des gaz éjectés multiplié par l'inverse de l'accélération de la pesanteur.

$$I_{sp} = \frac{F}{Q \cdot g} = \frac{v_s}{g} \propto \sqrt{\frac{T_0}{M_0}}$$

F : Force de poussée en N  
Q : Débit massique des gaz éjectés en  $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$   
g : Accélération de la pesanteur ( $9,81 \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ )  
 $T_0$  : Température de combustion des gaz  
 $M_0$  : Masse molaire moyenne des gaz de combustion

De plus, il est possible de relier directement l'impulsion spécifique aux propriétés intrinsèques du propergol étudiés dans le vide en considérant la poussée dans le vide.

## CHAPITRE I. Généralités sur la propulsion

### c) *Densité*

La densité d'un composé chimique ( $d$ ) est le rapport entre la masse volumique de ce composé et la masse volumique de l'eau, utilisé comme composé de référence. Cette formule est valable pour les liquides et les solides. Du point de vue structurel, elle est relative au volume molaire et à la masse molaire du composé chimique étudié. C'est une propriété fondamentale de la propulsion chimique car elle est directement liée au dimensionnement des systèmes propulsifs (réservoirs, injecteur, ...) et donc de fait à l'indice constructif du lanceur. Finalement, plus la densité d'un propergol est élevée plus le volume de son réservoir sera faible et plus la masse de la fusée sera diminuée.

### d) *Balance en oxygène*

La balance en oxygène (OB) d'un oxydant représente sa concentration en atome d'oxygène, elle est donnée en pourcentage. Cette balance est définie comme étant la quantité d'oxygène restant après l'oxydation du carburant, c'est-à-dire après la transformation de tous ses éléments constitutifs en eau, en dioxyde de carbone et en oxydes métalliques. Si de l'oxygène subsiste après la combustion, l'oxydant possède une balance en oxygène positive, tandis que si tout l'oxygène est consommé cette balance sera négative. L'OB s'exprime selon la formule détaillée ci-dessous avec la masse molaire de l'oxydant  $M$ , en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , et les paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  reliés à la formule,  $\text{C}_a\text{H}_b\text{N}_c\text{O}_d$  de celui-ci.

$$\text{OB}(\%) = 1600 \left( \frac{d - 2a - \frac{b}{2}}{M} \right)$$

## CHAPITRE I. Généralités sur la propulsion

### C. Les HEM et HEDM

#### 1. Présentation

Il existe trois grandes familles de propergols qui sont appelés solides, stockables et cryogéniques. Elles peuvent être classées selon leur impulsion spécifique ( $I_{sp}$ ) et leur densité (Figure 1.1). Les propergols solides possèdent les densités les plus élevées (Al/PA/PBHT) mais de faibles impulsions spécifiques, au contraire des propergols cryogéniques qui possèdent les  $I_{sp}$  les plus fortes mais des densités très faibles.

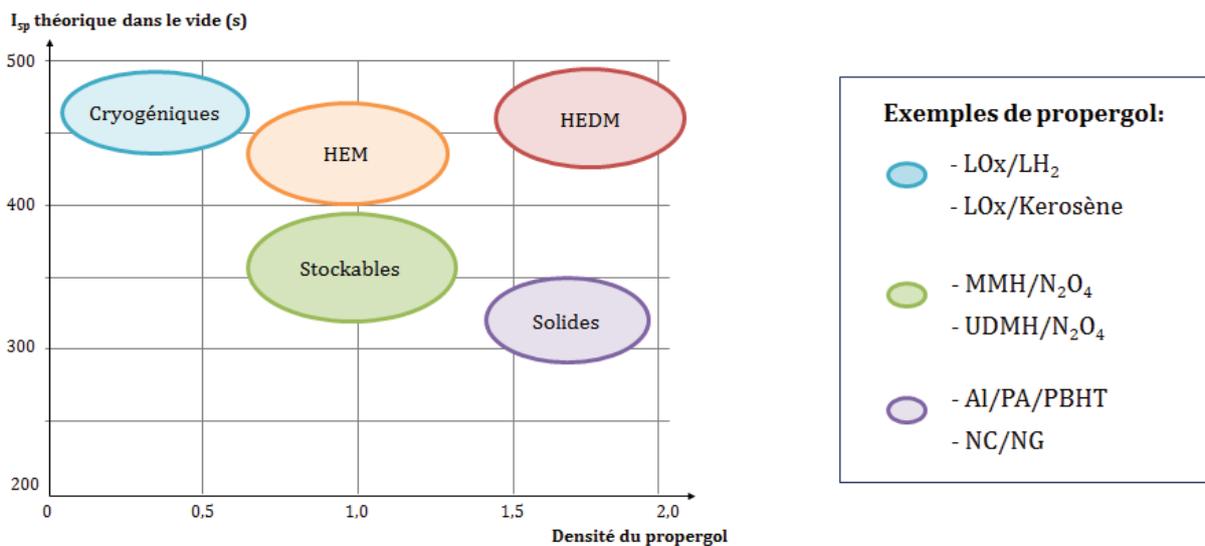


Figure 1.1. Classement des performances des HEDM et HEM par rapport aux ergols actuels

A l'heure actuelle il est possible de définir deux nouvelles familles de composés qui allient ces deux propriétés, à savoir une forte  $I_{sp}$  et une grande densité. La combinaison de ces deux paramètres représente une véritable rupture technologique car elle permet d'augmenter de façon importante leurs performances. Ces deux familles sont les HEM (High Energy Material) dont les performances peuvent être schématisées par :  $I_{sp}$  équivalente aux cryogéniques et densité égale aux stockables ; et les HEDM (High Energy Density Material) dont les performances schématisées sont :  $I_{sp}$  égale aux cryogéniques et densité équivalente aux solides.

#### 2. Généralités

Les définitions de ces deux nouvelles familles de composés ne sont pas clairement définies et elles varient suivant les équipes de recherches travaillant à leur synthèse. Au niveau européen, une première définition a été présentée en 2006 lors d'un colloque<sup>[1]</sup> sur les matériaux énergétiques : un HEDM est un matériau énergétique dont les performances propulsives sont supérieures aux propergols actuels les plus performants. Cette définition est peu restrictive et

## CHAPITRE I. Généralités sur la propulsion

elle permet de classer des molécules comme le RDX, le FOX-7 et le CL-20 comme des HEDM. Or ces molécules sont plutôt considérées comme des explosifs et ils ne sont pas en réelle adéquation avec la propulsion spatiale.

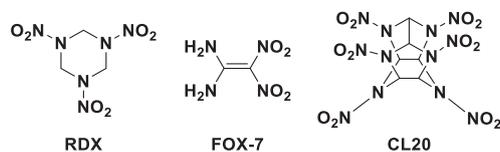


Figure 2.1. Formules du RDX, FOX-7 et CL-20

La définition des HEDM qui sera utilisée dans le cadre de cette étude est la définition utilisée au sein des laboratoires de recherche du CRB (ArianeGroup) et du LHCEP qui considère comme HEDM tout matériau énergétique possédant des performances très largement supérieures aux systèmes propulsifs actuels. Pour la suite de l'étude seuls les HEDM sont considérés.

Les molécules polyazotées, voire strictement azotées, sont des composés de choix dans la synthèse de nouveaux matériaux énergétiques pouvant appartenir à la famille des HEDM. En effet, cela provient du fait que l'énergie de liaison entre les atomes d'azote augmente considérablement avec la multiplicité ( $E(\text{N}-\text{N}) = 160\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $E(\text{N}=\text{N}) = 418\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $E(\text{N}\equiv\text{N}) = 946\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),<sup>[2]</sup> cela signifie que l'énergie libérée lors de la transition entre une liaison simple et une liaison triple est de plus de  $700\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . A titre de comparaison, l'énergie entre une liaison simple et une liaison triple pour le carbone varie entre  $347$  et  $837\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . En conséquence, la combustion de composés polyazotés libère à la fois du diazote, molécule de faible masse et stable thermodynamiquement, ainsi qu'une quantité importante d'énergie sous forme de chaleur. C'est pourquoi plusieurs équipes de recherche se sont lancées dans la synthèse de nouvelles molécules polyazotées pouvant être utilisées comme propergols.<sup>[3]</sup>

### 3. Sélection de deux cibles

Dans le cadre de cette thèse, deux molécules ont été sélectionnées comme HEDM potentiels. Il s'agit du cyclopentazane, molécule cyclique, saturée, polyazotée de formule  $\text{N}_5\text{H}_5$  et l'anion pentazolate, molécule cyclique, insaturée, strictement azotée de formule  $\text{N}_5^-$  (Figure 3.1.).

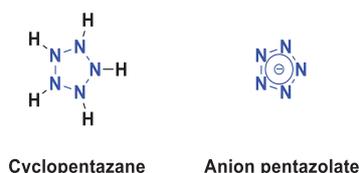


Figure 3.1. Formule du cyclopentazane et de l'anion pentazolate

Les molécules cycliques ont été favorisées par rapport à leur pendant linéaire car la tension de cycle permet d'augmenter encore les propriétés énergétiques de ceux-ci.



---

**CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate**

---

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

### A. Etude bibliographique

#### 1. Découvertes et analyses mécanistiques

##### a) *Etude de la formation des azotures de benzène*

La mise en évidence de l'existence du cycle pentazole, dernier membre de la famille des azoles, remonte au milieu XIX<sup>ème</sup> siècle lorsque Clusius<sup>[4]</sup> a démontré que la réaction de formation d'un azoture aromatique, à partir d'une aniline, n'était pas une réaction de type Sandmeyer mais qu'un autre mécanisme prenait place. Ces résultats ont été confirmés quelques années plus tard par les équipes de Huisgen et Ugi.<sup>[5]</sup>

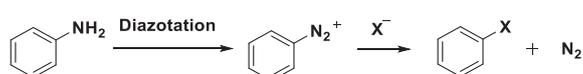


Schéma 1.1. Réaction de Sandmeyer

Les études mécanistiques de ces chercheurs ont toutes été menées suivant le même protocole en utilisant un agent de diazotation marqué à l'azote 15. En fin de réaction, au lieu d'obtenir de l'azidobenzène contenant uniquement de l'azote 14 et du diazote marqué <sup>15</sup>N, ils obtinrent un mélange de produits marqués (Schéma 1.2.) ce qui ne peut être le cas pour une réaction de type Sandmeyer.

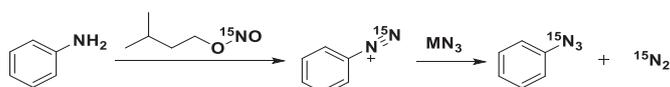


Schéma 1.2. Synthèse de Clusius

##### b) *Etude sur le mécanisme de la formation du cycle pentazole*

Des études plus poussées ont permis de déterminer la formation d'un intermédiaire réactionnel de type pentazène ou encore appelé diazo-diazène, provenant de l'addition nucléophile de l'anion azoture sur le groupement diazonium. Cet intermédiaire menant soit à la libération directe de diazote, soit à la formation d'un intermédiaire cyclique complètement azoté, le pentazole. Ce mécanisme réactionnel explique la distribution des azotes marqués, ou non, observée dans les produits<sup>[6], [7]</sup> (Schéma 1.3.).

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

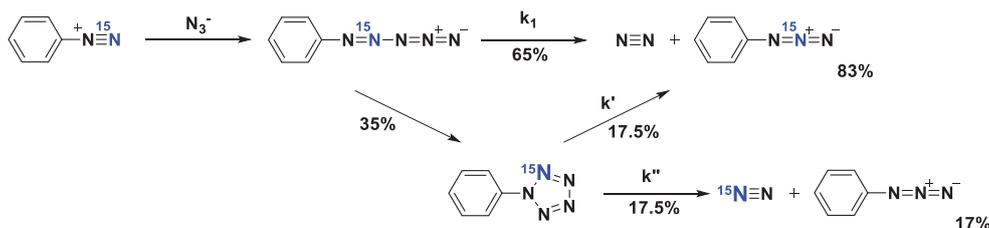


Schéma 1.3. Analyses des divers sous-produits de la réaction

Ces conclusions corroborent les premières intuitions de Curtius<sup>[8]</sup> sur la possible existence de ce type de composé cyclique exclusivement azoté ; sans avoir été en mesure de démontrer sa formation expérimentalement. En parallèle de ces résultats, la possibilité d'avoir une réaction de type cycloaddition [3+2] a été évoquée par Huisgen<sup>[9]</sup> mais il s'est confronté à plusieurs difficultés pour le démontrer avec les moyens d'analyses de l'époque. Ce mécanisme a de nouveau été étudié dans les années 90 grâce au suivi de la réaction entre le diazonium et l'azoture<sup>[10]</sup> par spectrométrie RMN. Les auteurs ont d'abord étudié la dégradation des arylpentazoles en azidobenzène à l'aide d'analyses RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C. Ils en concluent que la dégradation du cycle pentazole s'effectue en deux étapes, ouverture du cycle et extrusion de N<sub>2</sub> gazeux, et non pas par une rétrocycloaddition. Ces conclusions ont été confirmées quelque temps plus tard avec des analyses RMN de l'azote 15. Cette étude démontre la formation d'un intermédiaire réactionnel, de type pentazène,<sup>[11]</sup> précédant la formation de l'arylpentazole (Schéma 1.4.). Cet intermédiaire disparaît au cours du temps pour former le cycle azoté pentazole.

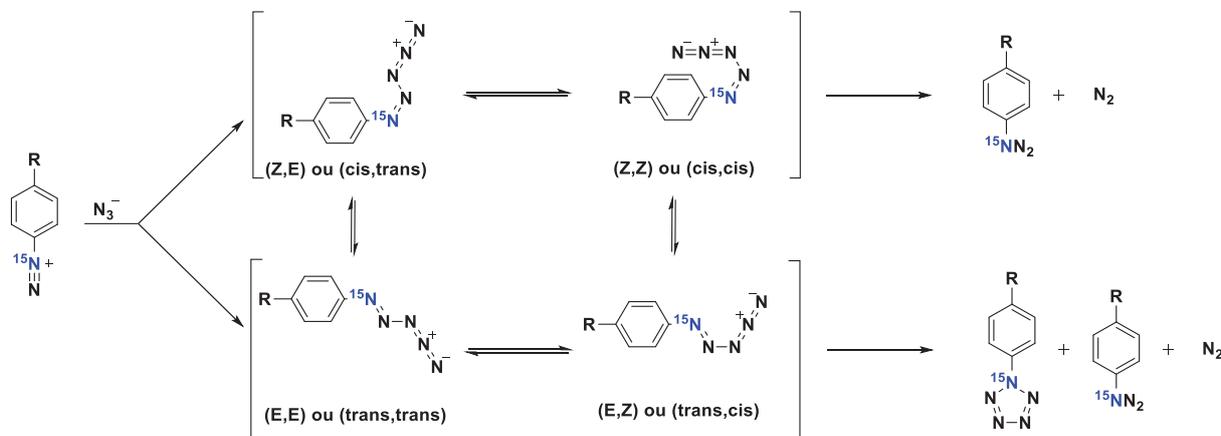


Schéma 1.4. Mécanisme de formation des arylpentazoles

La présence d'un tel intermédiaire réactionnel ne correspond pas à un processus concerté de cycloaddition [3+2] et valide l'hypothèse d'une réaction en plusieurs étapes, confirmant les premières conclusions émises par Ugi.<sup>[12]</sup> Dans la gamme de température étudiée la disparition complète de cet intermédiaire est effective après 15 minutes de réaction.

De plus, la formation de l'arylpentazole provient exclusivement de l'intermédiaire réactionnel de type E ou trans<sup>[13]</sup> vis-à-vis du cycle aromatique. En effet, il est impossible d'obtenir une

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

fermeture du cycle si l'intermédiaire réactionnel est un pentazène de conformation Z ou cis, car les centres réactionnels sont trop éloignés et ne réagissent pas entre eux.

### 2. Etudes des arylpentazoles

#### a) Stabilité

Dans un premier temps les recherches ont porté sur l'étude de la synthèse et de la stabilité de divers arylpentazoles. Après plusieurs tests, Ugi<sup>[14]</sup> conclut qu'il est nécessaire d'utiliser des diazoniums aromatiques substitués pas des groupements électrodonneurs (EDG) en position *méto*- et *para* du cycle pentazole pour le stabiliser (Tableau 1.). Au contraire, la présence de groupement électroattracteur (EWG) a tendance à diminuer la stabilité de ces composés. Cela est tout aussi vrai lorsque ces substituants sont en position *ortho* par rapport au cycle pentazole. Les groupements les plus stabilisants sont du type alcoyle, hydroxyle ou énoate, en revanche le groupement NO<sub>2</sub> est fortement déstabilisant.

Tableau 1. Stabilité de divers arylpentazoles

Composés	Dégradation Arylpentazole $k_1$ <sup>a)</sup> (.10 <sup>4</sup> sec <sup>-1</sup> )	Rendement Arylpentazole (%)	Ratio $k_1/k_2$ <sup>a)</sup> (1 <sup>er</sup> et 2 <sup>ème</sup> dégagement gazeux)
<i>o</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -N <sub>5</sub>	86,0	11	8,1
<i>p</i> -NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -N <sub>5</sub>	59,0	14	6,1
<i>o</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -N <sub>5</sub>	31,0	25	3,4
<i>m</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -N <sub>5</sub>	23,0	23	3,3
<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -N <sub>5</sub>	12,1	22	3,5
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -N <sub>5</sub>	8,4	24	3,2
<i>m</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -N <sub>5</sub>	7,6	28	2,6
<i>m</i> -OH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -N <sub>5</sub>	7,1	33	2,0
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -N <sub>5</sub>	5,6	35	1,9
<i>p</i> -OH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -N <sub>5</sub>	3,2	34	1,9
<i>p</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -N <sub>5</sub>	1,6	46	1,2
<i>p</i> -O <sup>-</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -N <sub>5</sub>	0,91	-	-

a) Les constantes de vitesses  $k_1$  et  $k_2 = k' + k''$  sont définies Schéma 1.3 dans le mécanisme de dégradation des arylpentazoles

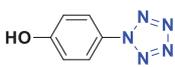
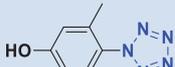
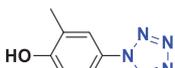
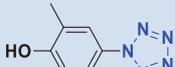
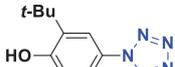
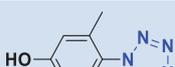
Ces conclusions sont confirmées au début des années 2000 par des calculs théoriques réalisés sur différents arylpentazoles<sup>[15]</sup> substitués en *para* ou en *ortho* et *para*. La stabilisation des arylpentazoles est augmentée lorsqu'ils sont solubilisés dans des solvants polaires et lorsqu'ils sont substitués en position *para* par un EDG. En effet, cela induit une résonance entre le cycle benzénique et le pentazole qui sont alors coplanaires. Cette conformation empêche l'extrusion d'une molécule de N<sub>2</sub> gazeux.

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

En plus de cela, Ugi démontre que l'utilisation de solvants polaires augmente la stabilité des arylpentazoles<sup>[16]</sup> en solution. Les meilleurs résultats sont obtenus avec le mélange MeOH/H<sub>2</sub>O : 1/1, ou encore avec l'acétonitrile seul. Ensuite, il conclut que lorsque la réaction est réalisée dans un mélange biphasique, méthanol aqueux et éther de pétrole, il est possible de séparer, par précipitation et filtration, l'arylpentazole pur des sous-produits formés au cours de la réaction. En effet, la phase polaire solubilise les sels issus de la réaction et la phase apolaire solubilise le dérivé azidobenzène formé, l'arylpentazole lui est insoluble dans ces deux phases. Une fois la réaction terminée il suffit de filtrer le mélange brut, sur un fritté double-enveloppe refroidi, pour récupérer seul l'arylpentazole ayant précipité.

Par la suite, les études sur les dérivés du phénol ont été approfondies et de nouveaux résultats ont été publiés en 2002<sup>[17]</sup> s'appuyant sur des analyses théoriques et expérimentales du *p*-hydroxyphénylpentazole. De plus, des analyses expérimentales complètes de divers hydroxyphénylpentazoles mono- ou poly-substitués, par Zhang<sup>[18]</sup> démontrent leurs stabilités exceptionnelles (Tableau 2). Les dérivés substitués en *-para* et en *-ortho* sont stables sur le long terme à -70°C et pendant un ou deux mois pour des températures de -30 et -20°C. Tandis que ceux substitués *méta*- le sont bien moins, voire pas du tout.

**Tableau 2.** Stabilité de divers *p*-hydroxyphénylpentazoles

Composés	Températures			
	-70 °C	-30 °C	-20°C	-10 °C
	Stable à long terme	Stable plus de 30 jours	Stable moins de 10 jours	Stable entre 2 et 6 Heures
	Stable à long terme	Stable plus de 30 jours	Stable moins de 3 jours	Stable entre 0 et 1 Heure
	Stable à long terme	Stable plus de 30 jours	Stable moins de 20 jours	Stable entre 5 et 10 Heures
	Stable à long terme	Stable plus de 60 jours	Stable plus de 30 jours	Stable entre 8 et 12 Heures
	Stable à long terme	Stable plus de 60 jours	Stable plus de 30 jours	Stable plus de 12 Heures
	Stabilité à 2 jours	Non isolable	Non isolable	Non isolable

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazole

Finalement, l'arylpentazole le plus stable synthétisé jusqu'à présent est le *p*-diméthylaminophénylpentazole qui peut être manipulé à température ambiante, sans précaution spéciale, et qui se dégrade lorsque la température dépasse 50°C.<sup>[19]</sup>

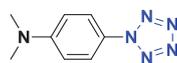


Figure 2.1. *p*-diméthylaminophénylpentazole

### b) Synthèses et extractions de nouveaux composés arylpentazoles

Ces recherches ont permis à bon nombre de chercheurs de pouvoir synthétiser et d'isoler différents type d'arylpentazoles. Les résultats les plus importants ont été obtenus par les équipes de Östmark dans les années 2010.<sup>[13]</sup> En se basant sur les conclusions et les protocoles mis au point par Ugi et Butler, ils ont pu synthétiser huit nouveaux arylpentazoles, dont cinq sont sous forme de sel. Pour finir, tous ces produits sont isolés par filtration sous forme solide. Les deux dérivés de phénol sont obtenus purs et les six autres se présentent sous forme de mélanges d'azidobenzène et d'arylpentazole (A : P) (Tableau 3.).

Tableau 3. Divers résultats d'arylpentazoles synthétisés par Östmark

Arylpentazoles							
Rdt	58 %	8 %	Ratio 1 / 0,07 (A / P)	30 % (par rapport à Ba(OH) <sub>2</sub> )	30 % (par rapport à KOH)	-	-

### 3. Analyses

En parallèle de ces études sur la synthèse et la stabilisation des arylpentazoles il était nécessaire d'obtenir des preuves directes de leurs formations telles que des analyses RMN, de masse ou autres. En effet, par le passé seuls les produits de dégradation des arylpentazoles pouvaient être analysés, ces résultats étant considérés comme des preuves indirectes de leur formation.

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

### a) RMN

Seules les analyses des arylpentazoles par RMN de l'azote,  $^{14}\text{N}$  et  $^{15}\text{N}$ , sont traitées dans ce paragraphe. L'arylpentazole utilisé pour ces analyses est le *p*-diméthylaminophénylpentazole car, comme expliqué précédemment, il est le plus stable, le plus simple à manipuler et à analyser.



Figure 3.1. *p*-diméthylaminophénylpentazole et *p*-diméthylaminoazidobenzène

Les premiers calculs effectués par Witanowski<sup>[20]</sup> prévoient, en RMN de l'azote  $^{14}\text{N}$ , les déplacements chimiques pour les atomes d'azote suivants :  $\text{N}_1 = -75\text{ppm}$ ,  $\text{N}_{2-5} = +7\text{ppm}$  et  $\text{N}_{3-4} = -13\text{ppm}$  avec le  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  comme référence. Le produit est solubilisé dans un mélange  $\text{MeOD}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$  et le spectre montre la présence d'un signal à  $-70,1\text{ppm}$  correspondant à l'azote  $\text{N}_1$ , ce résultat est en accord avec les calculs préliminaires. Son intensité diminue au cours du temps car le cycle pentazole se dégrade pendant l'analyse.

Par la suite les équipes de Wallis ont réalisé des analyses de l'azote  $^{15}\text{N}$  de cet arylpentazole et de son produit de dégradation thermique.<sup>[21]</sup> Ces spectres ont été réalisés dans le  $\text{CDCl}_3$  avec le  $\text{MeNO}_2$  comme référence (Figure 3.2.).

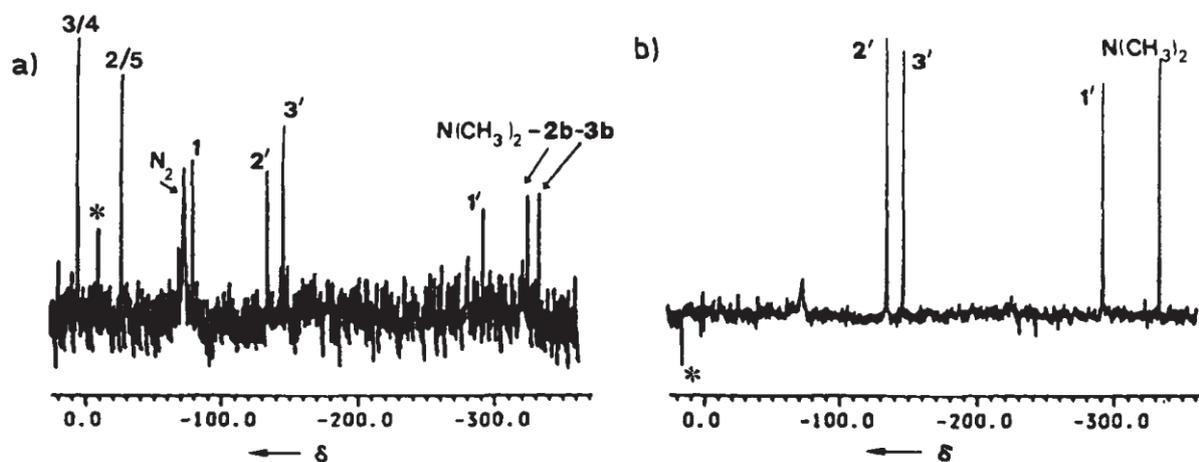


Figure 3.2. Spectres RMN  $^{15}\text{N}$  du a) *p*-diméthylaminophénylpentazole b) *p*-diméthylaminoazidobenzène.

De ces deux spectres, mesurés à 238K, il en ressort que les signaux caractéristiques du *p*-diméthylaminophénylpentazole sont les suivants :  $\text{N}_1 = -80,0\text{ppm}$ ,  $\text{N}_{2-5} = -27,1\text{ppm}$  et  $\text{N}_{3-4} = +4,9\text{ppm}$ . En comparaison, les signaux de l'azoture sont :  $\text{N}_{1'} = -292,2\text{ppm}$ ,  $\text{N}_{2'} = -134,6\text{ppm}$  et  $\text{N}_{3'} = -146,2\text{ppm}$ . Lorsque l'azote marqué est en position 2-5, pour le pentazole, et 2', pour l'azoture, les déplacements chimiques de ces azotes sont respectivement de  $-27,5$  et  $-135,3\text{ppm}$ .

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

### b) Spectroscopie UV - Raman

Le premier spectre Raman d'un arylpentazole a été publié en 2013, il s'agissait du *p*-diméthylaminophénylpentazole.<sup>[22]</sup> Ce spectre a été réalisé à froid (-193°C). Il fait apparaître deux bandes caractéristiques du pentazole à 1053 et 1184cm<sup>-1</sup>. Les signaux caractéristiques de la partie benzénique du composé étant : deux pics à 1359 et 1380cm<sup>-1</sup> et deux pics à 992 et 1109cm<sup>-1</sup>.

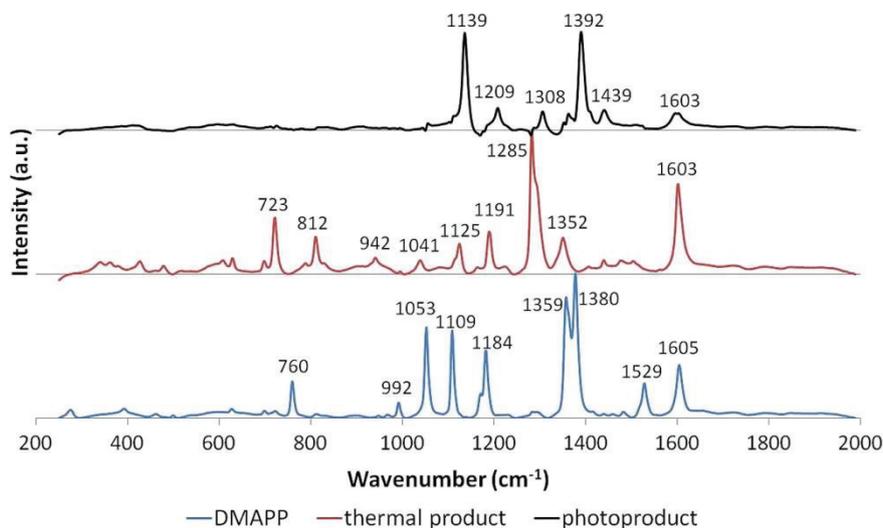


Figure 3.3. Spectre Raman du *p*-diméthylaminophénylpentazole

Après l'irradiation à 190nm du composé, les auteurs observent la formation d'un nouveau produit différent du produit de dégradation thermique. Mais ils sont dans l'incapacité de le définir formellement. Ils ont alors effectué des analyses de spectroscopie UV de ce nouveau composé. Ils se sont donc penchés sur les premiers tests d'analyses UV réalisés par Ugi sur le phénylpentazole, le *p*-éthoxyphénylpentazole et le *p*-diméthylaminophénylpentazole.<sup>[16]</sup> Ces trois composés présentent des bandes d'absorption respectives à 250, 275 et 329nm.

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

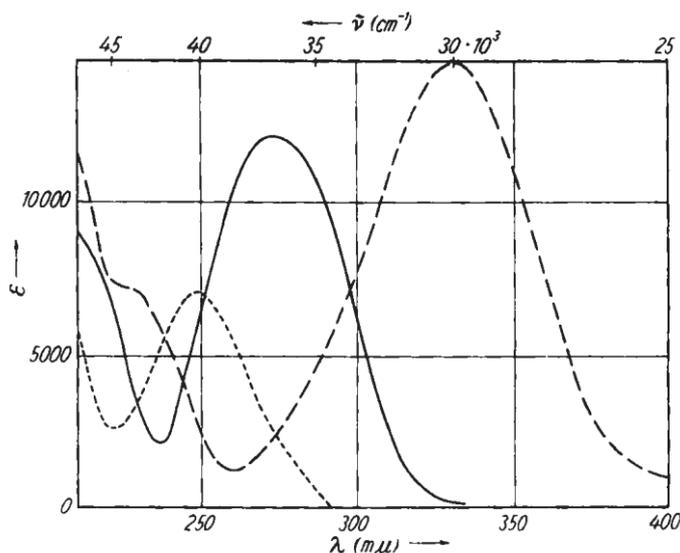


Figure 3.4. Spectre UV du phénylpentazole (···), du *p*-éthoxyphénylpentazole (—) et du *p*-diméthylaminophénylpentazole (---)

Les auteurs ont confirmé ces résultats pour les dérivés amino-<sup>[23]</sup> et méthoxy-<sup>[24]</sup> avec des bandes à 329 et 275nm et ils ont déterminé que le *p*-hydroxyphénylpentazole<sup>[25]</sup> absorbait à 368nm. Ces mesures ont été effectuées aussi pour étudier la possibilité de couper la liaison C-N des arylpentazoles par photolyse. Malheureusement aucune rupture de cette liaison n'a été observée mais plutôt la dégradation des arylpentazoles en des dérivés azidobenzènes. Puis, ces sous-produits se recombinaient en diazo-benzène car les analyses UV engendrent une recombinaison des produits par réaction photochimique.

### c) Cristallographie

La plupart des recherches menées par Ugi ont permis d'aboutir à une méthodologie de synthèse fiable pour la synthèse d'un large éventail d'arylpentazoles. Deux arylpentazoles ont été étudiés par diffraction des rayons X. Le premier est le *p*-diméthylaminophénylpentazole<sup>[26]</sup> et le second est un complexe, de formule [THF-K-18-crown-6][O<sub>3</sub>S-*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N<sub>5</sub>].THF,<sup>[27]</sup> issu du *p*-benzènesulfonatepentazole.

Le premier arylpentazole a été cristallisé dans le dichlorométhane à -15°C. Les cristaux obtenus sont des aiguilles de géométrie monoclinique de groupe d'espace P21/m. Les mesures ont été réalisées à 128K pour ne pas dégrader les cristaux car ils sont thermosensibles. Le cliché DRX était le premier d'un arylpentazole et démontre de façon irréfutable la présence d'un cycle azoté N<sub>5</sub> comme substituant. Les liaisons N–N ont une longueur moyenne de 1,32Å. Cette distance est comprise entre la longueur d'une simple liaison N–N et la longueur d'une double liaison N=N. Cela fait apparaître le caractère

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

aromatique du cycle pentazole car ces résultats sont en corrélation avec ceux obtenus pour le couple entre le benzène et le cyclohexane.

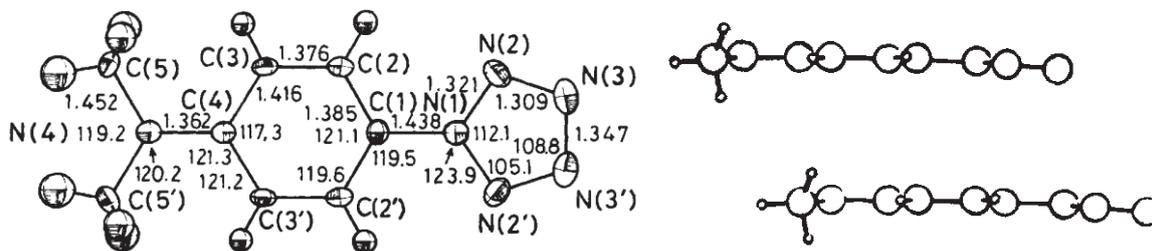


Figure 3.5. Cliché DRX *p*-Diméthylaminophénylpentazole

Le second arylpentazole a été obtenu en faisant réagir le *p*-benzènesulfonatepentazole avec de la potasse à froid et en présence de l'éther couronne 18-C-6. Le produit a été cristallisé par diffusion liquide dans un mélange THF/Ether de pétrole à  $-70^{\circ}\text{C}$  pendant trois jours. Les cristaux obtenus sont de géométrie monoclinique de groupe d'espace *Cc* et laissent de nouveau apparaître la présence du cycle pentazolate. Contrairement à l'arylpentazole précédent, le cycle  $\text{N}_5$  est légèrement distordu (Figure 3.6.) puisque la liaison N3-N4 possède une longueur de  $1,43\text{\AA}$ , correspondant à une liaison simple N–N et la longueur des autres liaisons oscille entre  $1,21$  et  $1,29\text{\AA}$ , correspondant plutôt à des liaisons doubles N=N. Il semblerait que le cycle pentazole est figé et ne présente pas de délocalisation des électrons- $\pi$  entre les différents atomes d'azotes.

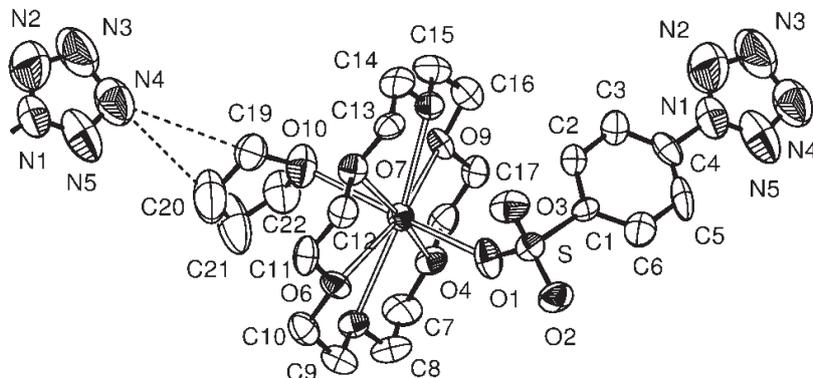


Figure 3.6. Cliché DRX du  $[\text{THF-K-18-crown-6}][\text{O}_3\text{S-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N}_5]\cdot\text{THF}$

Ces deux résultats sont la preuve de l'existence du cycle pentazole comme substituant de différents composés aromatiques. Ils cristallisent tous les deux sous forme monoclinique et ils sont stabilisés par le phénomène de  $\pi$ -stacking entre les différentes couches du cristal.

### 4. Première détection de l'anion pentazolate

#### a) *A partir du p-hydroxyphénylpentazole*

Au début des années 2000, de nouvelles études sur les arylpentazoles ont abouti à la détection de l'anion pentazolate par spectrométrie de masse. Les premières recherches étaient basées

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazole

sur l'utilisation de la spectrométrie de masse avec une ionisation par électrospray (ESI-MS) pour analyser des solutions de *p*-hydroxyphénylpentazole solubilisées dans des solvants polaires, tels que le MeOH ou le CH<sub>3</sub>CN.<sup>[28]</sup>

Après une ionisation du mélange, le pic de masse  $m/z = 162$ , correspondant au phénolate de pentazole, a été sélectionné par MS-MS puis fragmenté par CID à différents potentiels variant de -10 à -75V. Des fragments de masse  $m/z = 70$ , avec des arylpentazoles non marqués, et de masse  $m/z = 71$ , pour des mono-marqués, sont observés. De plus, il existe des pics de masse  $m/z = 42$  ou  $43$  correspondant à l'anion N<sub>3</sub><sup>-</sup> issus de la fragmentation de l'anion pentazolate. Ce type de fragmentation n'est observable que lorsque le potentiel de collision est élevé. L'anion pentazolate est observable pour un potentiel de -50V et son intensité augmente fortement lorsqu'il est de -75V. En revanche, lorsque ce potentiel est faible la rupture de la liaison C-N n'est plus observable car le cycle pentazole se fragmente en premier. Ces résultats ont été confirmés avec des arylpentazoles mono-marqués avec des masses observables de  $m/z = 71$  et  $m/z = 43$ .

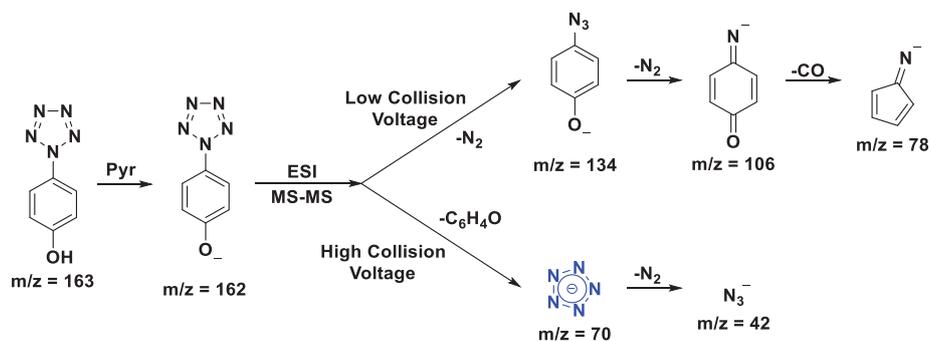


Schéma 4.1. Fragmentation du *p*-hydroxyphénylpentazole par spectrométrie de masse

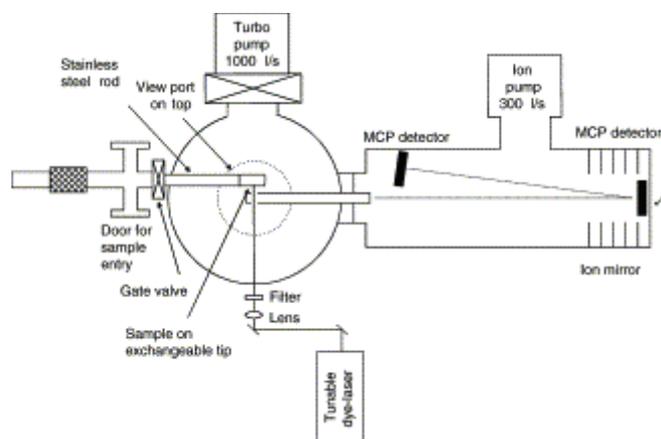
### b) A partir du *p*-diméthylaminophénylpentazole

En parallèle une autre technique a été développée : l'analyse de masse par LDI-TOF. Cette technique permettait d'ioniser directement des composés solides. Elle a été mise au point par Östmark.<sup>[29]</sup> Le système conçu par cette équipe est un passeur d'échantillon solide dont la pression peut être diminuée à 10<sup>-3</sup>mbar. Le produit est ensuite ionisé par un faisceau laser et analysé par un analyseur TOF en mode négatif.

L'arylpentazole sélectionné pour cette analyse était le *p*-diméthylaminophénylpentazole dissout dans du MeOH. Une fois que la solution était introduite dans le passeur d'échantillon, le solvant était évaporé sous vide et le solide était ionisé à l'aide du laser à une longueur d'onde de 337nm. L'anion pentazolate a été repéré sur les spectrogrammes à une masse de

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazole

$m/z = 70$ . L'azote  $N_3^-$ , provenant de la fragmentation de l'anion pentazole, présente un rapport  $m/z$  de 42. Comme dans l'étude précédente ces résultats ont été confirmés par l'utilisation d'azote  $^{15}N$ . L'augmentation de la puissance du laser engendre une augmentation du nombre de fragments mais la rupture de la liaison C-N est toujours observable.



**Figure 4.1.** Montage expérimental permettant la formation du cycle  $N_5^-$  par spectrométrie de masse

Ces deux découvertes quasi concomitantes ont été rationalisées par des calculs théoriques prouvant la validité de ces résultats expérimentaux.<sup>[30]</sup> Enfin, elles sont le point de départ de nouvelles recherches sur la synthèse et l'obtention de l'anion pentazole de manière quantitative et stable dans des conditions ambiantes de température et de pression.

### 5. Synthèse de l'anion pentazole

Les premiers tests d'obtention de l'anion pentazole remontent au tout début des recherches sur les arylpentazoles. En effet, Huisgen et Ugi ont été les premiers à tester l'oxydation des arylpentazoles avec de l'ozone<sup>[14]</sup> ou encore la réduction avec des métaux alcalins tels que le lithium ou le sodium<sup>[31]</sup>. Ces premiers tests n'ont pas abouti à des résultats concluants car dans chacun de ces cas le cycle pentazole seul n'a pu être observé. Mais au début des années 2000 un bond en avant a été effectué avec deux voies de détection de l'anion pentazole, l'une par réduction du phénylpentazole, et l'autre par oxydation du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole. Ces méthodes restent qualitatives car l'anion pentazole n'a pas été isolé.

Très récemment, des complexes de  $N_5^-$  ont été isolés ; ces méthodes seront qualifiées de « quantitatives ».

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazole

### a) Méthodes qualitatives

#### (1) Oxydation au nitrate de cérium et d'ammonium

Il a fallu attendre le début des années 2010 pour voir des avancées notables concernant la rupture de liaison C-N entre les cycles pentazole et aryle. Les premiers résultats ont été publiés par les équipes de Butler et Burke<sup>[32]</sup> qui présentaient une oxydation sélective de cette liaison en faisant réagir le 4-méthoxyphénylpentazole avec du CAN à froid. Leurs conclusions, bien qu'ils n'aient pas été en mesure d'isoler le cycle N<sub>5</sub><sup>-</sup>, étaient qu'ils avaient réussi à séparer le cycle pentazole de l'arylpentazole et qu'il se formait de la 1,4-benzoquinone.

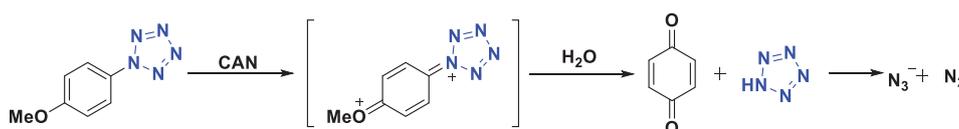


Schéma 5.1. Réaction de déarylation à l'aide du CAN

Le problème de cette étude était qu'elle ne reposait uniquement que sur des analyses RMN effectuées au cours de la réaction et que les valeurs de déplacement chimique ne correspondaient pas à celles calculées théoriquement. Ces résultats ont rapidement été réfutés par Christie<sup>[33]</sup> justifiant que les résultats RMN ne démontraient pas la formation du cycle pentazolate mais qu'ils étaient plutôt dus à la présence d'impuretés venant des réactifs utilisés. Les seuls résultats pouvant être utilisés ne sont que des preuves indirectes de la formation du produit souhaité et ces preuves ne pouvaient être irréfutables quant à la présence de l'anion pentazolate.

#### (2) Réduction au sodium métal, Na<sup>0</sup>

D'autres recherches sur la possible rupture de la liaison aryle-pentazole se sont orientées sur l'utilisation de métaux alcalins tels que le lithium ou le potassium, comme l'avait testé Ugi auparavant. Haas<sup>[34]</sup> a réussi à réduire la liaison C-N en utilisant du sodium Na<sup>0</sup> dans le THF à -40°C. Il a été démontré, à l'aide de calcul théorique,<sup>[35]</sup> que l'intermédiaire était stable à basse température mais qu'il était nécessaire d'apporter de l'énergie au système pour engendrer la rupture de cette liaison. Ils obtinrent d'abord un radical anion stable de l'arylpentazole. Puis en remontant le système à température ambiante quelques minutes la liaison se brise et en redescendant à -40°C il était possible de conserver l'anion pentazolate en solution.

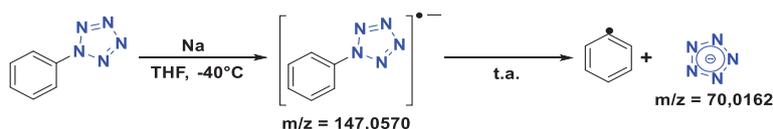


Schéma 5.2. Formation du cycle pentazolate stable en solution

Ces recherches présentent quelques zones d'ombres car les seules analyses présentées sont des analyses de masse. Contrairement aux conclusions exposées dans leur étude théorique

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazole

aucune analyse par spectrométrie RMN n'a été effectuée, ceci malgré l'utilisation d'azote  $^{15}\text{N}$ . De plus, aucun scavenger de radicaux (piège à radicaux) n'ont été utilisés pour piéger et étudier les radicaux créés par la réaction. L'unique réponse apportée sur le fait que le rendement de la réaction soit faible est que le sodium  $\text{Na}^0$  est un réducteur trop puissant et qu'il dégrade l'arylpentazole. Finalement, cette méthode d'obtention de l'anion pentazolate n'est que qualitative, car pour le moment, elle n'a pas été développée pour synthétiser des quantités suffisantes de produit pour poursuivre les études de stabilité et de réactivité de l'anion pentazolate.

### b) Méthode quantitative

#### (1) Complexe à base d'ions ammoniums et hydroniums

En parallèle une nouvelle méthode de clivage de la liaison C–N a été publiée en 2017. Cette méthode consiste à oxyder la liaison C–N d'un arylpentazole phénolique, plutôt que de la réduire avec des métaux alcalins. Cette synthèse aboutit à la formation d'un complexe de l'anion pentazolate stabilisé par liaisons hydrogènes entre le cycle  $\text{N}_5^-$  et différents contre-anions et contre-cations.<sup>[36]</sup> La formule de ce complexe est  $(\text{N}_5)_6(\text{H}_3\text{O})_3(\text{NH}_4)_4\text{Cl}$ . Le protocole de la synthèse consiste à solubiliser le 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole dans un mélange  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MeOH}$  : 1/1 à  $-45^\circ\text{C}$ , puis à ajouter 2,5 équivalents de glycinate de fer ( $\text{FeGly}_2$ ) et agiter le système pendant trente minutes. Après cette demi-heure, 4 équivalents d'acide 3-chloroperbenzoïque (*m*-CPBA) en solution dans le MeOH refroidi à  $-45^\circ\text{C}$ , sont ajoutés au goutte à goutte. A la fin de cet ajout le système est agité pendant 24h à  $-45^\circ\text{C}$ . Après une série de filtrations permettant de séparer le produit des impuretés insolubles en phase aqueuse, le brut réactionnel est purifié par chromatographie flash, en phase normale, avec un éluant  $\text{AcOEt}/\text{EtOH}$ .

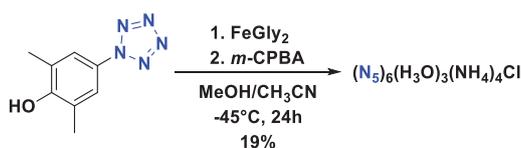


Schéma 5.3. Synthèse du complexe  $(\text{N}_5)_6(\text{H}_3\text{O})_3(\text{NH}_4)_4\text{Cl}$

Le produit pur est ensuite analysé par spectrométrie infrarouge et Raman (Figure 5.1.). Ces analyses présentent une bande à  $1224\text{cm}^{-1}$  en IR et une bande à  $1184\text{cm}^{-1}$  en Raman. Ces résultats expérimentaux sont caractéristiques du cyclopentazolate et ils sont en accord avec les bandes caractéristiques calculées théoriquement. L'analyse par spectrométrie de masse donne une valeur expérimentale  $m/z = 70,09$ . Celle-ci est proche de la valeur théorique, même si la précision paraît assez faible pour ce type d'analyse. En effet, la valeur théorique est de  $m/z = 70,0159$ .

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

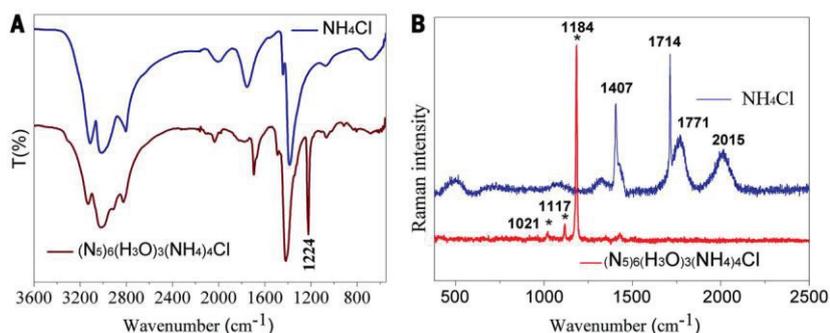


Figure 5.1. Spectre A) Infrarouge, B) Raman du complexe  $(N_5)_6(H_3O)_3(NH_4)_4Cl$

Après avoir cristallisé le complexe  $(N_5)_6(H_3O)_3(NH_4)_4Cl$  dans une solution alcoolique à 95%, les analyses par diffraction des rayons X montrent qu'il est de géométrie cubique de groupe d'espace  $Fd3-m$ . Les liaisons N–N ont une longueur moyenne de 1,315Å, cette valeur est comprise entre la longueur d'une liaison simple N–N et d'une liaison double N=N. De plus, elle est plus faible que la longueur moyenne des liaisons N–N obtenue avec les cristaux du *p*-diméthylaminophénylpentazole, 1,323Å. Il apparaît aussi que l'atome de chlore joue un rôle déterminant dans la stabilisation du complexe, au même titre que les liaisons hydrogènes entre les cations  $NH_4^+$  et les anions  $N_5^-$ .

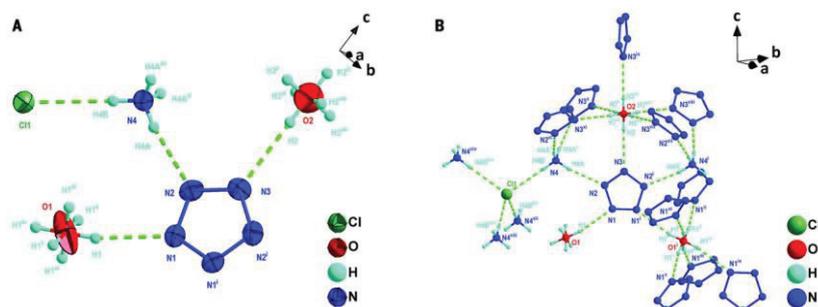


Figure 5.2. Cliché DRX du complexe  $(N_5)_6(H_3O)_3(NH_4)_4Cl$

Les analyses DSC ont aussi montré que ce complexe est stable à température ambiante et même jusqu'à 117°C, température à laquelle la perte de molécules d'eau et d'ammoniaque engendre la destruction du complexe.

Les auteurs se sont rendu compte sur certains des échantillons que le complexe  $(N_5)_6(H_3O)_3(NH_4)_4Cl$  se décompose lentement au cours du temps à température ambiante pour former de l'azoture d'ammonium,  $NH_4N_3$ . Ce résultat a été confirmé par la suite avec l'étude d'une transformation Monocristal vers Monocristal<sup>[37]</sup> (MCMC), des cristaux de  $(N_5)_6(H_3O)_3(NH_4)_4Cl$  vers des cristaux de  $NH_4N_3$  en les solubilisant dans le AcOEt et en chauffant la solution à 30°C pendant deux mois (Schéma 5.4.).

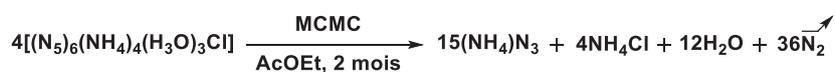


Schéma 5.4. Formation du cristal  $NH_4N_3$  par MCMC

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

Les cristaux fins sont analysés en RMN de l'azote  $^{15}\text{N}$ , un nouveau signal est enregistré à  $-133,4\text{ppm}$  attribué à l'azoture et le signal des ions ammoniums reste inchangé tandis que celui du pentazolate disparaît. Les mêmes conclusions sont supportées par l'analyse infrarouge qui montre la disparition du  $\text{N}_5^-$  et l'apparition d'une bande à  $2109\text{cm}^{-1}$  correspondant à un azoture. Pour finir, la composition du complexe a été confirmée par diffraction des rayons-X (Figure 5.3.).

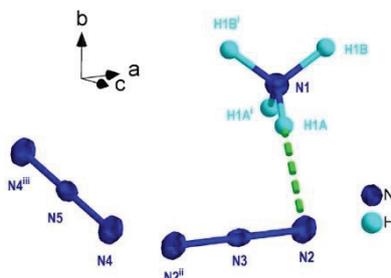


Figure 5.3. Cliché DRX du composé  $\text{NH}_4\text{N}_3$  obtenu par MCMC

### (2) Complexe à base de sodium

Une deuxième analyse de cette réaction a été publiée par la suite,<sup>[38]</sup> mais le produit obtenu n'est pas formé de l'anion pentazolate et de contre-cations ammoniums et hydroniums. Cette fois-ci, le complexe isolé a pour formule  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_5)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . L'anion pentazolate est stabilisé par chélation d'atomes de sodium et par des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau.

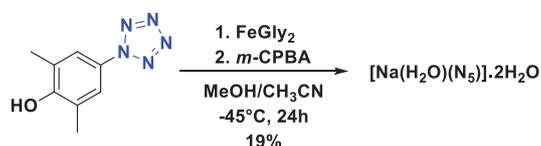


Schéma 5.5. Synthèse du complexe  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_5)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Le produit est cristallisé à température ambiante dans une solution  $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O} : 95/5$ . Les cristaux sont analysés par diffraction des rayons-X et il en ressort qu'ils sont de géométrie orthorhombique de groupe d'espace  $Cmcm$ . Les liaisons N-N, de l'anion pentazolate, ont une longueur moyenne de  $1,316\text{Å}$ . Le degré d'hapticité de ces complexes est de degré  $\eta^1$  par rapport à l'atome de sodium, les cycles et le sodium étant coplanaires, et les molécules d'eau forment des ponts entre les atomes de sodium. Les clichés par DRX (Figure 5.4.) sont en désaccord avec les calculs théoriques publiés précédemment<sup>[39], [40]</sup> qui prévoyaient un degré d'hapticité  $\eta^2$  avec le sodium et des cycles perpendiculaires, hors du plan, et de symétrie  $D_{2d}$ .

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

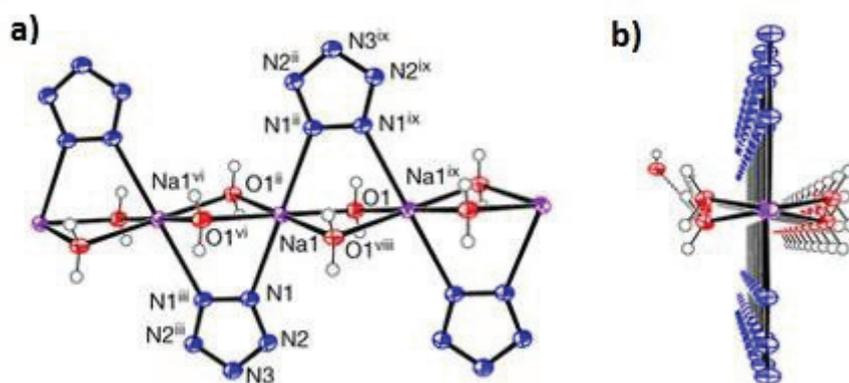


Figure 5.4. Cliché R-X du complexe  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_5)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

En ce qui concerne les autres analyses, les résultats sont en adéquation avec le premier complexe isolé. Les spectres Infrarouge et Raman présentent les mêmes bandes caractéristiques, aux alentours de  $1190\text{cm}^{-1}$  en Raman et  $1200\text{cm}^{-1}$  en IR. Il en est de même pour le spectre de masse dont la précision a été augmentée et la valeur donnée est  $m/z = 70,0156$ . Ce complexe est stable thermiquement jusqu'à  $111,3^\circ\text{C}$ .

### (3) Discussions autour des complexes $(\text{N}_5)_6(\text{H}_3\text{O})_3(\text{NH}_4)_4\text{Cl}$ et $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_5)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

En comparant les deux publications traitant de l'oxydation du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole par le couple m-CPBA/FeGly<sub>2</sub> un certain nombre de divergences apparaisse.

Tout d'abord, les auteurs obtiennent deux produits purs différents, l'un étant un complexe composé de contre-ions ammoniums et hydroniums, tandis que l'autre est un hydrate de l'anion pentazolate stabilisé par le sodium comme seul contre-ion. Ceci malgré le fait que les protocoles expérimentaux sont les mêmes ; du point de vue des réactifs et des équivalences mises en jeu, à savoir 2,5 équivalents de FeGly<sub>2</sub> et 4 équivalents de m-CPBA. Seulement la dilution du mélange réactionnel diffère, la concentration passe de  $31\text{mmol.L}^{-1}$  à  $130\text{mmol.L}^{-1}$ .

Ensuite, les auteurs présentent un schéma réactionnel erroné permettant d'expliquer la formation d'un complexe sodé à partir du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole. Il est expliqué, pour le complexe  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_5)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , que lors de la formation du diazonium, intermédiaire, le groupement hydroxyle est déprotoné et l'ion phénolate résultant est chélaté par un atome de sodium. Or ceci est fortement improbable puisque la réaction de formation des arylpentazoles est effectuée en milieu acide fort, en présence d'acide chlorhydrique. Par conséquent, aucune espèce n'est en mesure de pouvoir déprotoner le phénol.

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

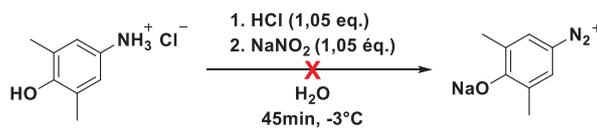


Schéma 5.6. Déprotonation du phénol

De plus, lors de leurs analyses des arylpentazoles de type phénolique aucun des produits isolés n'est un phénolate chélaté à un atome de sodium. Il n'est jamais fait mention de la formation d'un sel d'arylpentazole.<sup>[18]</sup>

Enfin, la dernière divergence notable entre ces deux produits provient de leurs analyses en RMN de l'azote  $^{15}\text{N}$ . Dans les deux cas les analyses ont été réalisées dans le même solvant, le  $\text{DMSO-}d_6$ , avec la même référence, le  $\text{MeNO}_2$ , et pourtant les déplacements chimiques observés sont très différents. Le complexe  $(\text{N}_5)_6(\text{H}_3\text{O})_3(\text{NH}_4)_4\text{Cl}$  présente deux signaux distincts, le premier à  $-358,6\text{ppm}$  appartenant aux ions  $\text{NH}_4^+$  et le second à  $-70,6\text{ppm}$  attribué à l'anion pentazolate, alors que le complexe  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_5)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  présente un seul signal à un déplacement chimique, attribué au cycle  $\text{N}_5^-$ , de  $-5,7\text{ppm}$ .

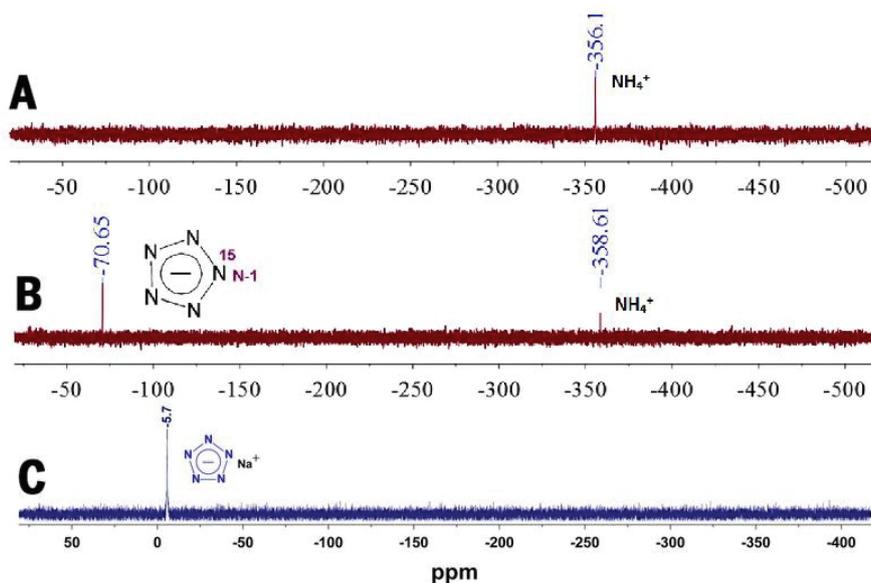


Figure 5.5. Spectre RMN  $^{15}\text{N}$  de A)  $\text{NH}_4^+$ , B)  $(\text{N}_5)_6(\text{H}_3\text{O})_3(\text{NH}_4)_4\text{Cl}$ , C)  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_5)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Ces deux résultats ne sont pas cohérents, même avec des contre-ions différents, les déplacements chimiques sont bien trop éloignés. Ceci d'autant plus que lorsque le produit est en solution les interactions entre l'anion et les contre-ions sont diminués du fait des interactions solvant-soluté. En revanche, le déplacement chimique du second complexe est en accord avec les calculs théoriques prévoyant un déplacement de  $-6,5\text{ppm}$  en solution.<sup>[41]</sup>

En parallèle de ces remarques, les équipes de Huang et Chu,<sup>[42]</sup> au début de l'année 2018, ont pointé du doigt une autre anomalie dans les analyses par DRX du complexe  $(\text{N}_5)_6(\text{H}_3\text{O})_3(\text{NH}_4)_4\text{Cl}$ . Pour les auteurs le cycle pentazolate n'existe pas sous forme anionique

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

mais plutôt sous sa forme protonée  $N_5H$ . Leur première remarque provient de la représentation ellipsoïde de l'atome O2 qu'ils considèrent plutôt provenir d'un azote. Ensuite, les calculs théoriques concernant la géométrie de la molécule correspondent à une molécule  $N_5H$  de symétrie  $C_{2v}$  plutôt que  $N_5^-$  de symétrie  $D_{5h}$ . Ils ont alors postulé deux états de stabilisation pour le cycle avec l'oxygène O2 (Schéma 5.7.).

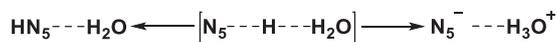


Schéma 5.7. Equilibre entre  $N_5H$  et  $N_5^-$

La conclusion de ces calculs est que l'énergie relative est la plus faible pour le cycle protoné,  $N_5H-H_2O$ , plutôt que pour l'espèce  $N_5^-H_3O^+$ . De plus, la liaison N-H dans  $N_5H$  est plus forte que la liaison O-H dans  $H_3O^+$ . Enfin, l'énergie nécessaire à déprotoner l'ion hydronium est de  $166,6 \text{Kcal.mol}^{-1}$  et l'énergie libérée par la protonation de  $N_5^-$  est de  $319,8 \text{Kcal.mol}^{-1}$ . Toutes ces analyses tendent à démontrer que la forme protonée est la plus stable et qu'elle est présente dans le complexe obtenu, plutôt que la forme anionique  $N_5^-$ .

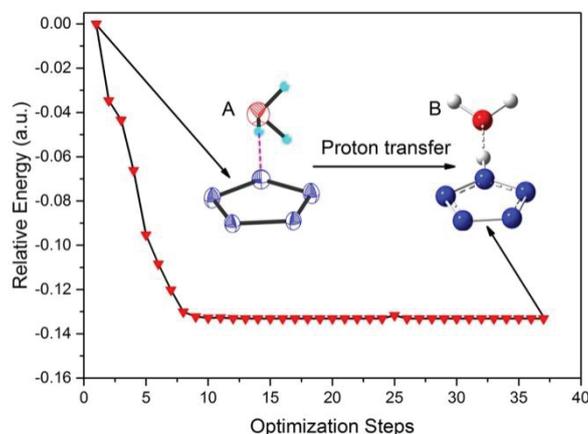


Figure 5.6. Energie de l'équilibre  $N_5H - N_5^-$

Ces recherches sont intéressantes mais elles soulèvent quelques interrogations, la première étant dans le cas de la molécule  $N_5H$ , bien que cette molécule soit aromatique, les 5 atomes d'azotes ne sont pas équivalents comme dans le cas du cycle  $N_5^-$ . La perte de cette équivalence entre les différents azotes a pour effet de diminuer la stabilité de cycle azoté.

Ces commentaires ont engendré une réponse rapide<sup>[43]</sup> justifiant l'obtention du complexe  $(N_5)_6(H_3O)_3(NH_4)_4Cl$ . Dans cette réponse les auteurs expliquent que le cycle pentazolate possède une symétrie parfaite puisque que toutes liaisons N-N sont de même longueur, il est donc sous la forme  $N_5^-$  et non  $N_5H$ . De plus, ils expliquent que la forme de l'ellipsoïde de l'oxygène O2 est dû à la présence de molécules d'eau emprisonnées dans les cristaux et non pas à une mauvaise attribution des atomes.

Finalement, après un calcul théorique d'optimisation de géométrie, leur conclusion est que lorsque le cycle pentazolate est protoné il transfère rapidement ce proton vers une molécule

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazole

d'eau pour former un ion hydronium. Cela permet de dire que le cycle  $N_5^-$  est plus stable que le cycle  $N_5H$ .

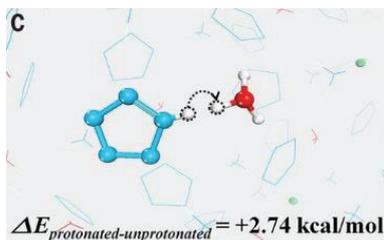


Figure 5.7. Echange de proton entre  $N_5H$  et  $N_5^-$

### 6. Complexation et stabilisation de l'anion pentazole

Les synthèses de ces premiers complexes contenant l'anion pentazole, stables à température ambiante et solubles dans des solvants polaires, ont permis d'étudier la réactivité, les modes de coordination et le potentiel énergétique de cet anion. Cela permettant par la suite de synthétiser des complexes énergétiques adaptés à la propulsion spatiale, car les premiers complexes possèdent des substituants non-énergétiques qui diminuent grandement leurs propriétés.

#### a) Réactifs : chlorures métalliques

Dans un premier temps il est question des diverses études réactionnelles réalisées entre l'hydrate sodé de pentazole  $[Na(H_2O)(N_5)] \cdot 2H_2O$  et des complexes métalliques de type  $MCl_2$  ( $M = Fe, Mg, Mn$ ) pour former des complexes d'anions pentazoles métalliques hydratés.<sup>[38]</sup> Les deux réactifs sont solubilisés dans 15mL d'éthanol à 95% et le tout est agité à température ambiante (Schéma 7.1).

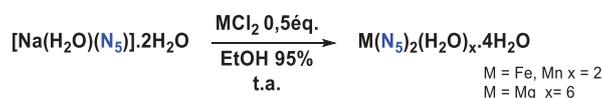


Schéma 6.1. Synthèse de complexes à partir de chlorures métalliques

Les produits sont cristallisés à température ambiante dans une solution alcoolique pendant plusieurs jours, ou purifiés par recristallisation dans une solution alcoolique. Ces cristaux sont analysés par spectrométrie, Infrarouge et Raman, par DSC et par cristallographie.

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

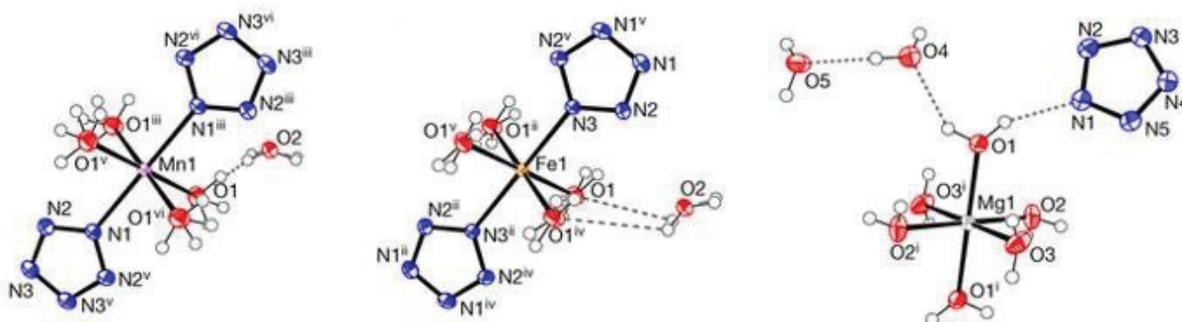


Figure 6.1. Clichés DRX des complexes  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{N}_5)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{N}_5)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{N}_5)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

D'après les analyses par diffraction des rayons-X, les complexes  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{N}_5)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{N}_5)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  sont de type orthorhombique de groupe d'espace  $Fmmm$  et le degré d'haptacité entre le métal et le cycle  $\text{N}_5^-$  est égal à  $\eta^1$ . Ces complexes sont des complexes anioniques. Ces résultats de coordination sont en désaccord avec les principaux calculs théoriques sur ce type de complexe contenant du fer<sup>[44], [45]</sup> et du manganèse.<sup>[44]</sup> Ces calculs postulaient plutôt des complexes avec un degré d'haptacité  $\eta^5$  pour le fer, et  $\eta^2$  pour le manganèse. De plus, ces résultats stipulaient que les cycles  $\text{N}_5^-$  n'étaient pas coplanaires. Pour le complexe  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{N}_5)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  le cristal est de type triclinique de groupe d'espace  $P-1$ , il est de type covalent. Dans ce cas il n'existe aucune liaison directe entre le cycle  $\text{N}_5^-$  et le magnésium. Il est plutôt stabilisé, par des liaisons hydrogènes, provenant de molécules d'eau le reliant au centre métallique. Le complexe obtenu diverge des recherches théoriques précédentes sur la complexation entre l'anion pentazolate et le magnésium,<sup>[39], [46]</sup> qui avaient conclu à une complexation d'haptacité  $\eta^2$  non-coplanaire et d'une symétrie  $D_{2d}$  pour les anions pentazolates.

Les spectres IR de ces complexes présentent deux signaux caractéristiques de l'anion pentazolate, les premiers sont compris entre  $1219$  et  $1236\text{cm}^{-1}$ , tandis que les seconds sont compris entre  $1244$  et  $1256\text{cm}^{-1}$ . Ils sont dus à l'élongation de la liaison N–N. Les analyses Raman font apparaître des signaux compris entre  $1188$  et  $1199\text{cm}^{-1}$  et chacun des complexes possède trois signaux plus faibles aux alentours de  $1000$ ,  $1120$  et  $1230\text{cm}^{-1}$ . Ces deux analyses sont en corrélation avec les résultats expérimentaux obtenus pour les complexes  $(\text{N}_5)_6(\text{H}_3\text{O})_3(\text{NH}_4)_4\text{Cl}$  et  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_5)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Comme précédemment ces complexes possèdent une relative stabilité puisque les analyses par DSC donnent des températures de dégradation supérieures à  $100^\circ\text{C}$ .

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

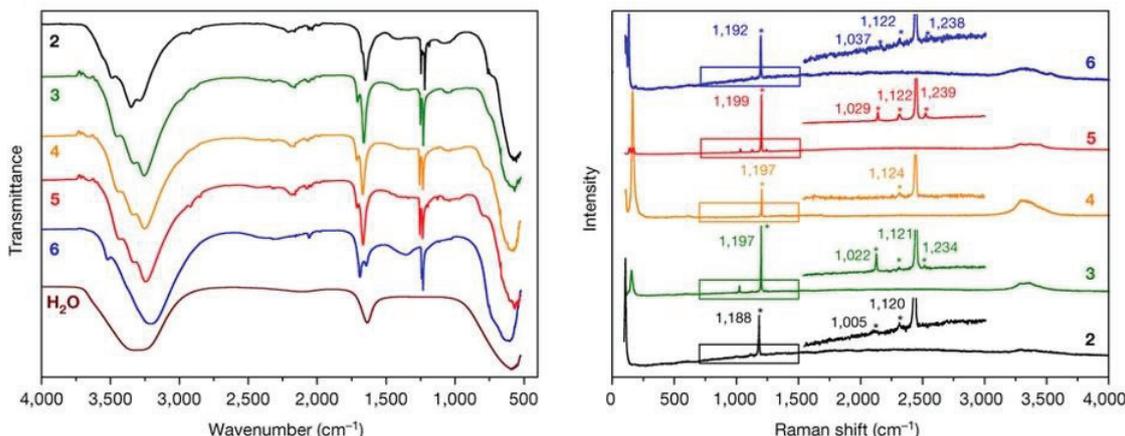


Figure 6.2. Spectres Infrarouge et Raman des complexes  $M(N_5)_2(H_2O)_x \cdot 4H_2O$

### b) Réactifs : nitrates métalliques

L'étude de la réactivité de ces deux nouveaux complexes s'est aussi ouverte aux réactifs métalliques de type  $M(NO_3)_2$  avec des métaux tels que le cobalt<sup>[47]</sup> et le zinc.<sup>[48]</sup> Là aussi les produits issus de ces réactions sont des complexes hydratés (Schéma 7.2.).

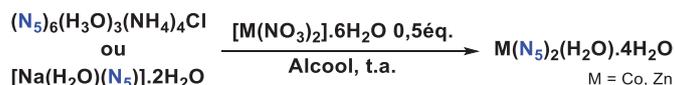


Schéma 6.2. Synthèse de complexes à partir de nitrates métalliques

Les protocoles propres à ces deux réactions, bien que donnant un produit de formule similaire  $[Co(N_5)_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$  et  $[Zn(N_5)_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ , présentent quelques différences. La première d'entre elle concerne le réactif de départ, dans le cas du cobalt ce réactif est le complexe  $(N_5)_6(H_3O)_3(NH_4)_4Cl$  alors que dans le cas du zinc il s'agit du complexe  $Na(H_2O)(N_5) \cdot 2H_2O$ . La seconde différence est le solvant utilisé pour la réaction. Le premier est un mélange MeOH/H<sub>2</sub>O et le second est de l'éthanol à 95%. En revanche le protocole réactionnel est toujours identique, les réactifs sont introduits à température ambiante et le tout est agité puis cristallisé. Dans le cas du zinc une recristallisation est nécessaire pour obtenir un produit pur.

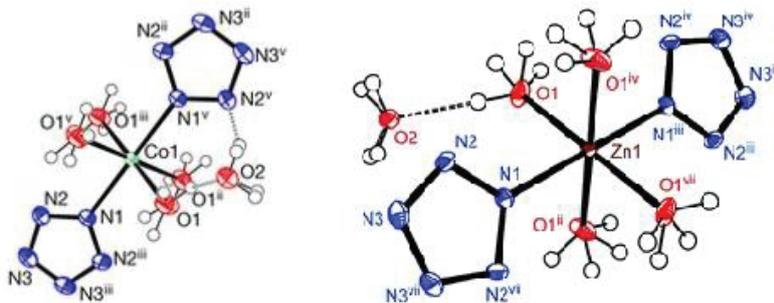


Figure 6.3. Clichés DRX des complexes  $[Mn(H_2O)_4(N_5)_2] \cdot 4H_2O$ ,  $[Fe(H_2O)_4(N_5)_2] \cdot 4H_2O$  et  $[Mg(H_2O)_6(N_5)_2] \cdot 4H_2O$

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

Les cristaux provenant de ces deux nouveaux complexes sont orthorhombiques de groupe d'espace  $F_{mmm}$ . Leur densité est de 1,694 pour  $[\text{Co}(\text{N}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et de 1,669 pour  $[\text{Zn}(\text{N}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Dans les deux complexes les cycles  $\text{N}_5^-$  sont coplanaires avec des liaisons N–N de longueur moyenne de 1,328 Å et de 1,315 Å. De plus, la coordination entre le métal et le cycle  $\text{N}_5^-$  est de degré d'haptacité  $\eta^1$ . Les calculs théoriques sur ce type de complexe avaient conclu à un degré d'haptacité  $\eta^5$  pour les complexes Co– $\text{N}_5$ <sup>[47]</sup> et  $\eta^1$  pour les complexes de zinc. De plus, dans ces cas-là les deux cycles  $\text{N}_5^-$  étaient perpendiculaires l'un par rapport à l'autre et non coplanaires.<sup>[39]</sup> Enfin, les molécules d'eau jouent un rôle important dans la stabilisation du complexe et du cycle pentazolate. Les analyses par DSC montrent que le produit à base de zinc se dégrade à partir de 107,9°C et le complexe de cobalt se dégrade après 80,1°C. Pour ce dernier il se produit en DSC une explosion violente à 151,3°C démontrant que ce produit est plus énergétique que les autres synthétisés jusqu'alors.

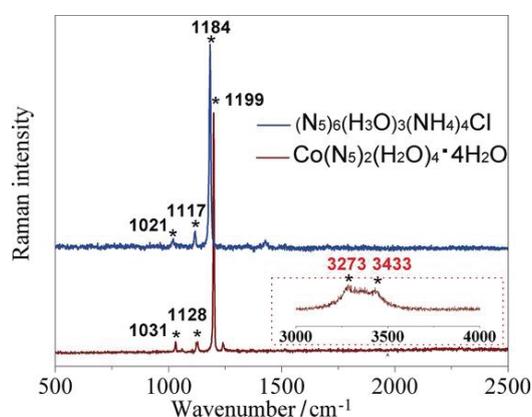


Figure 6.4. Spectre Raman du complexe  $[\text{Co}(\text{N}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Les analyses par spectrométrie Raman fournissent des résultats correspondant à ceux observés précédemment. En effet, le complexe de cobalt présente trois signaux caractéristiques, dont un très intense à  $1199\text{cm}^{-1}$ , et pour le complexe de zinc il en va de même avec un pic caractéristique à  $1064\text{cm}^{-1}$ . Ensuite, les analyses Infrarouge du premier complexe montre deux pics aux alentours de  $1200\text{cm}^{-1}$ , ce résultat est identique avec le second complexe. Ils sont en accord avec les résultats obtenus pour les complexes issus de réactions avec des chlorures métalliques.

En revanche, la réaction entre le complexe sodé et le nitrate de magnésium<sup>[49]</sup> conduit à la formation d'un complexe différent des deux précédents (Schéma 7.3.).

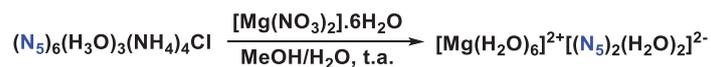


Schéma 6.3. Synthèse du complexe  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} [(\text{N}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$

Le nouveau complexe cristallise spontanément lors de la réaction, sa géométrie est de type triclinique de groupe d'espace  $P-1$  (Figure 7.5.). Le cycle pentazolate est entouré de 5

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

molécules d'eau qui le stabilisent par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes. Cependant aucune liaison ou interaction n'est observée entre le magnésium et les cycles  $N_5^-$ . Ces résultats d'analyses corroborent ceux obtenus pour le complexe  $[Mg(H_2O)_6(N_5)_2] \cdot 4H_2O$ <sup>[36], [38], [47],[48]</sup> mais ils ne supportent pas les conclusions des calculs théoriques,<sup>[39], [45]</sup> comme précédemment.

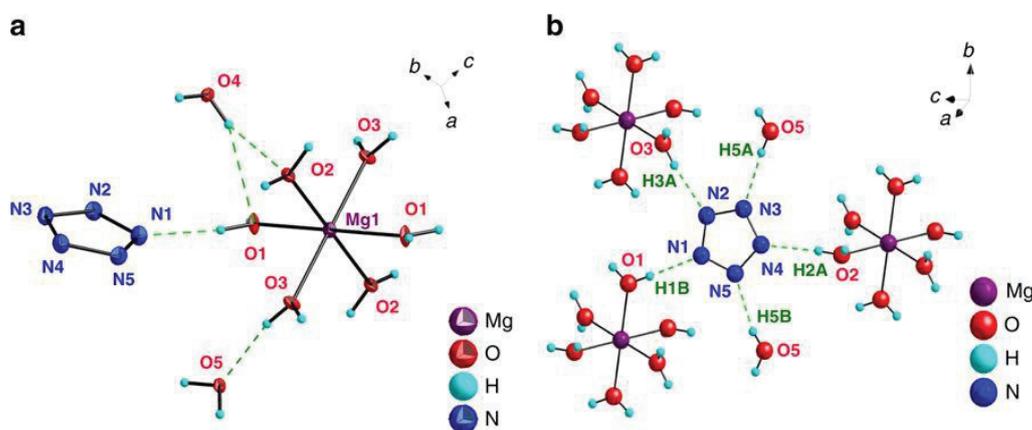


Figure 6.5. Clichés R-X du complexe  $[Mg(H_2O)_6]^{2+}[(N_5)_2(H_2O)_2]^{2-}$

Ce nouveau complexe de magnésium permet de synthétiser deux nouveaux complexes à base d'argent (Figure 7.7.).<sup>[49]</sup> Le premier des deux provient de l'ajout d'une solution aqueuse de nitrate d'argent sur le complexe  $[Mg(H_2O)_6]^{2+}[(N_5)_2(H_2O)_2]^{2-}$  en solution dans le méthanol. Le produit,  $AgN_5$ , précipite sous forme d'un solide blanc mais il est sensible à la lumière et se dégrade rapidement. Pour améliorer sa stabilité, 10 équivalents de  $NH_3$  aqueux sont ajoutés au système engendrant la formation d'un nouveau complexe de formule  $[Ag(NH_3)_2]^+[Ag_3(N_5)_4]^-$ .

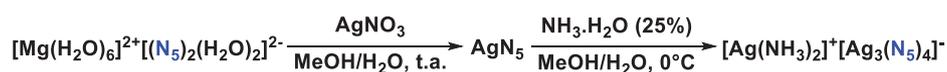


Schéma 6.4. Synthèse de complexes à base d'argent

Ces deux complexes sont analysés par spectroscopie Infrarouge et Raman, ces spectres présentent tous les deux les signaux caractéristiques du cycle pentazolate vers 1020, 1120 et 1180 $cm^{-1}$  en Raman et autour de 1220 $cm^{-1}$  en infrarouge. En revanche, le spectre infrarouge du complexe  $AgN_5$  présente les signaux caractéristiques d'un azoture à 2016 $cm^{-1}$  démontrant la dégradation rapide du complexe en  $AgN_3$ . Celui du second complexe présente des signaux attribués à de l'ammoniac à 688, 1601 et au-dessus de 3000 $cm^{-1}$ .

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

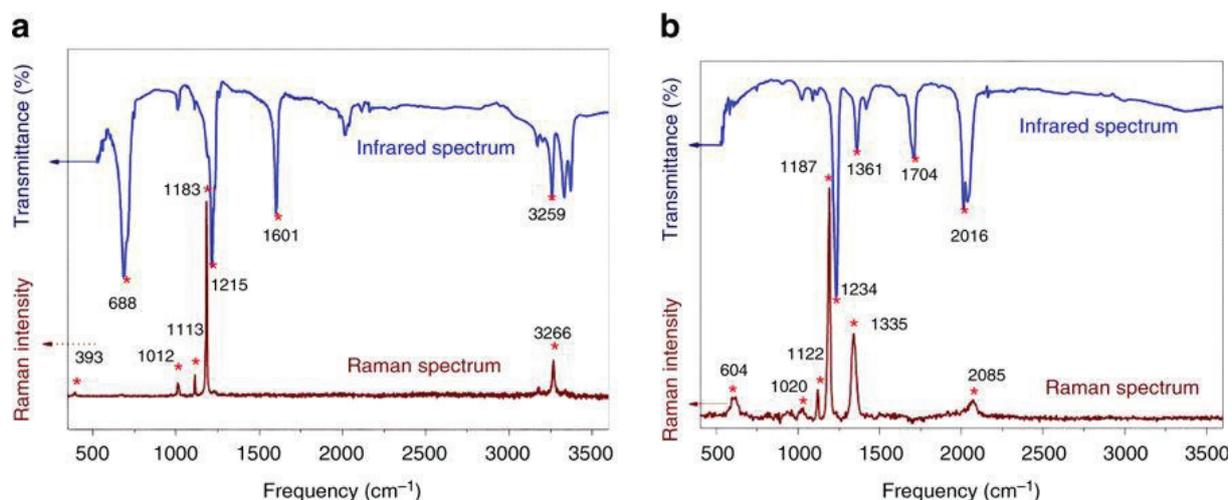


Figure 6.6. Spectres Raman des complexes a)  $\text{AgN}_5$  et b)  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+[\text{Ag}_3(\text{N}_5)_4]^-$

Seuls les cristaux du second produit sont analysés par DRX pour définir sa structure complète, car la faible stabilité du premier ne le permet pas. Ces cristaux sont de géométrie monoclinique de groupe d'espace  $P2_1/c$ , possédant une densité à 123K de 3,2. Toutes les liaisons N–N du cycle  $\text{N}_5$  ont une longueur comprise entre 1,323 et 1,336 Å. Dans ce complexe l'atome Ag1 est coordonné à six cycles pentazolates, Ag2 est coordonné à quatre cycles et le dernier atome d'argent coordonne deux molécules d'ammoniac. Ces interactions stabilisent grandement l'anion pentazolate. De plus, cette stabilité est augmentée par le phénomène de  $\pi$ -stacking entre les cycles  $\text{N}_5^-$  (Figure 7.7.). Tout cela permet au complexe d'être stable jusqu'à 90°C et, d'après les auteurs, il se décompose en Ag et  $\text{N}_2$ .

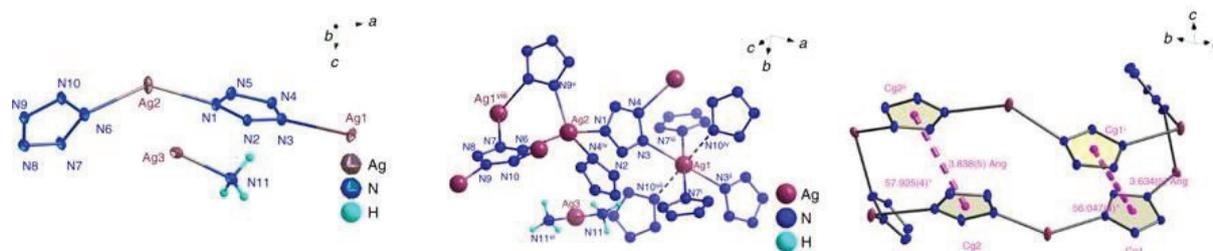


Figure 7.7. Clichés R-X du complexe  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+[\text{Ag}_3(\text{N}_5)_4]^-$

### c) Autres précurseurs métalliques

D'autres complexes métalliques à base d'anion pentazolate ont été synthétisés dernièrement à base de cuivre, d'argent et de baryum.<sup>[50]</sup> Tous ces complexes ont été analysés par diffraction des rayons-X (Figure 7.8.).

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

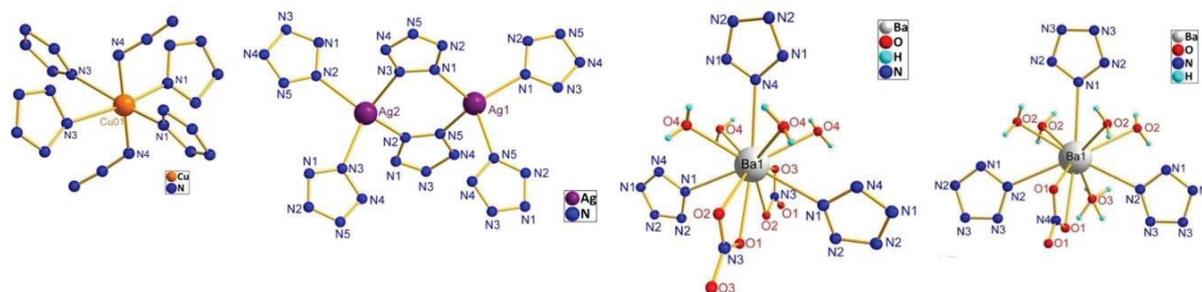


Figure 6.8. Clichés R-X des complexes  $[\text{Cu}(\text{N}_5)(\text{N}_3)]_n$ ,  $[\text{Ag}(\text{N}_5)]_n$  et  $[\text{Ba}(\text{N}_5)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]_n$

Trois de ces complexes,  $[\text{Cu}(\text{N}_5)(\text{N}_3)]_n$ ,  $[\text{Ag}(\text{N}_5)]_n$  et  $[\text{Ba}(\text{N}_5)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ , sont tous de géométrie orthorhombique mais leur groupe d'espace et leur mode de coordination diffèrent. Le complexe  $[\text{Cu}(\text{N}_5)(\text{N}_3)]_n$  est de groupe d'espace  $Ima2$  et l'atome de cuivre a une sphère de coordination octaédrique. Chaque cycle pentazolate est un ligand quadridenté servant de pont entre les atomes de cuivre. Il se décompose à  $89,5^\circ\text{C}$  d'après les analyses DSC. Pour  $[\text{Ag}(\text{N}_5)]_n$ , le cristal est de symétrie  $Fddd$  et les sphères de coordination du cuivre sont tétraédriques légèrement distordues et le complexe se dégrade à  $98,2^\circ\text{C}$ . Le complexe  $[\text{Ba}(\text{N}_5)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  cristallise en maille orthorhombique de groupe d'espace  $Pnma$ . Le baryum forme un polyèdre irrégulier car il est coordonné 11 fois. Les cycles pentazolates sont des ligands tridentés reliant trois atomes métalliques et d'haptacité  $\eta^2$  pour le cyclo  $\text{N}_5^-$ . Ce complexe est stable jusqu'à  $129,7^\circ\text{C}$ . Enfin, les cristaux de  $[\text{NaBa}_3(\text{N}_5)_6(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  sont de type hexagonal et de groupe d'espace  $P6_3m$ . Le mode de coordination du baryum et de l'anion pentazolate est identique au complexe précédent. En revanche, il est un peu moins stable car il se dégrade à  $120,5^\circ\text{C}$ . Les deux résultats de coordination sont en désaccords avec les calculs théoriques effectués par Zhang<sup>[46]</sup> qui postulaient un degré d'haptacité  $\eta^2$  avec des cyclopentazolates perpendiculaires et non coplanaires.

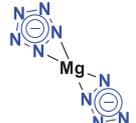
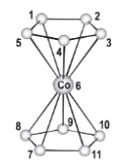
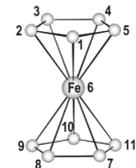
Ces quatre complexes ont aussi été analysés par spectroscopie Infrarouge. Les spectres présentent un signal de forte intensité à, respectivement,  $1248$ ,  $1235$ ,  $1227$  et  $1236\text{cm}^{-1}$  caractéristique du cyclo  $\text{N}_5^-$  comme démontré par Zhang précédemment.<sup>[36]</sup> Il en va de même pour les analyses Raman avec des signaux à  $1133$ ,  $1334$ ,  $1108$  et  $1157\text{cm}^{-1}$ . Le complexe d'argent est considéré comme « extrêmement sensible » car les tests au BAM et à la friction sont positifs pour 0,5J et 1N.

### d) *Rappel des calculs théoriques de complexation métallique*

Comme présenté précédemment, plusieurs équipes de recherches ont publié des résultats de calculs théoriques sur la possibilité de complexer l'anion pentazolate par différents atomes métalliques. Les résultats obtenus pour les métaux utilisés dans les complexes précédents sont rappelés ci-dessous (Tableau 4.).

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

**Tableau 4.** Rappel des résultats théoriques de complexation de l'anion  $N_5^-$

Métaux	Zn <sup>[39]</sup>	Mg <sup>[39]</sup>	Na <sup>[39]</sup>	Co <sup>[45]</sup>	Fe <sup>[44], [45]</sup>
Degrés d'haptacité	$\eta^1$	$\eta^2$	$\eta^2$	$\eta^5$	$\eta^5$
Complexes					

Le résultat expérimental obtenu par l'équipe de Zhang sur la complexation de l'anion pentazolate avec un dérivé de zinc<sup>[48]</sup> sont en accord avec les calculs publiés par Burke.<sup>[39]</sup> En effet, dans les deux cas le degré d'haptacité du zinc est de  $\eta^1$ , par rapport au  $N_5^-$ . En revanche, les autres résultats théoriques diffèrent de ceux obtenus expérimentalement. Pour le fer<sup>[44], [45]</sup> et le cobalt<sup>[45]</sup> les calculs théoriques avaient conclu à une haptacité de degré  $\eta^5$ , or les résultats de Lu<sup>[38], [47]</sup> montrent que la complexation est de degré  $\eta^1$ , dans chacun de ces deux cas. Enfin, dans le cas du magnésium et du sodium, la complexation théorique<sup>[39]</sup> était d'haptacité  $\eta^2$ , mais les complexes isolés sont de degré  $\eta^1$  pour le sodium<sup>[38]</sup> et les complexes de magnésium<sup>[38], [47]</sup> ne présentent pas de coordination entre l'anion pentazolate et le métal, mais plutôt par l'intermédiaire de molécules d'eau.

Ce dernier résultat montre la limite des calculs théoriques sur ces divers composés. En effet, ces calculs ne prennent en compte que les interactions entre le centre métallique et l'anion pentazolate. Or, lors de la formation de ces divers complexes, les espèces sont solubilisées et des contre-anions sont présents. Ce sont ces interactions qui sont responsables de la complexation et la stabilisation du  $N_5^-$ . Si nous nous référons à la première synthèse publiée par Zhang, l'anion pentazolate est complexé par les contre-ions  $H_3O^+$ ,  $NH_4^+$  et  $Cl^-$  présents en solution et non pas par le fer, utilisé comme réactif.

Ces résultats ont permis de mettre en lumière la nécessité, lors de calculs théoriques, de ne pas analyser seulement les interactions entre l'anion pentazolate et le métal, mais aussi de considérer les solvants de réaction, ainsi que les espèces diverses présentes en solution. En effet, la plupart des complexes publiés dans la littérature sont plutôt stabilisés par liaison hydrogène, plutôt que par complexation métallique.

### e) Complexes non métalliques

En parallèle de ces études sur les métathèses métalliques entre des complexes de l'anion pentazolate et des réactifs métalliques d'autres recherches se sont concentrées sur la synthèse de molécules ne contenant aucun atome métallique.

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazole

Lu<sup>[51]</sup> a publié la synthèse de trois nouveaux composés provenant de la réaction entre le complexe  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_5)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et des chlorhydrates de triazole, de guanidinium et d'hydrazinium (Schéma 7.5.).

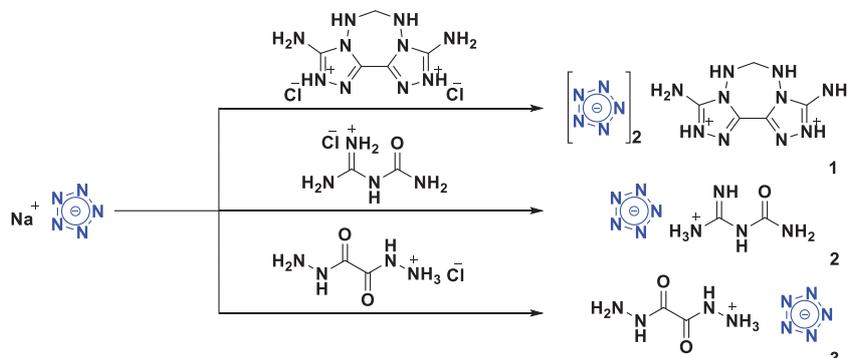


Schéma 6.5. Synthèse de complexes non métalliques contenant le cycle  $\text{N}_5^-$

Comme précédemment, les trois nouveaux produits ont été analysés par diffraction des rayons-X (Figure 7.9.). Ces nouveaux cristaux sont tous de géométrie monoclinique, seuls leurs groupes d'espaces sont différents. Le premier complexe, dérivé du triazole, est de groupe d'espace  $C2/c$  et les deux autres sont de groupe d'espace  $P2_1/c$ . Toutes ces mesures ont été effectuées à 173K et elles ont permis de définir les densités des composés qui sont égales à 1,660, 1,596 et 1,681 respectivement.

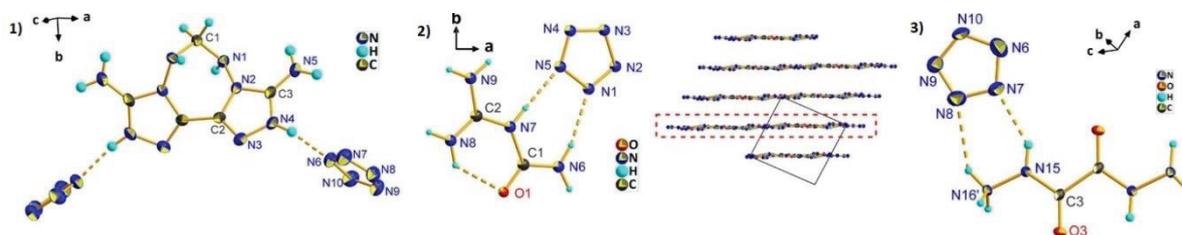


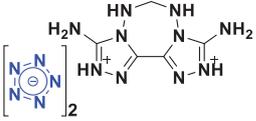
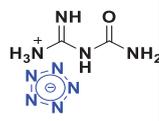
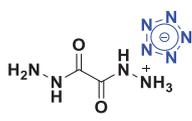
Figure 6.9. Clichés DRX des complexes non métalliques contenant le cycle  $\text{N}_5^-$

Dans le cristal **1** les liaisons N–N des cyclo  $\text{N}_5^-$  ont une longueur moyenne de 1,3096Å, ce qui est plus faible que les distances mesurées précédemment<sup>[36], [38], [47], [48]</sup>. Ces cycles sont stabilisés par des liaisons hydrogènes entre les groupements accepteurs tels que les cycles  $\text{N}_5^-$  et les groupements cationique donneurs  $-\text{NH}^+$ . Pour le cristal de guanidinium (**2**) les liaisons N–N sont longues, en moyenne, de 1,318Å et le cycle est stabilisé comme précédemment par des liaisons hydrogènes. De plus, il existe un phénomène de  $\pi$ -stacking entre deux strates adjacentes du cristal. Enfin, le dernier cristal (**3**) possède deux types de cycle  $\text{N}_5^-$  distincts. Dans le premier les distances N–N sont de 1,317Å et dans le second elles sont de 1,315Å en moyenne. Ces résultats sont plus proches de ceux observés pour les précédentes molécules<sup>[36], [38], [47], [48]</sup>. Une nouvelle fois les anions pentazolates sont fortement stabilisés par des liaisons hydrogènes dont les distances sont inférieures à deux fois le rayon de Van der Waals des

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

groupements concernés. Les propriétés physico-chimiques, thermodynamiques et énergétiques sont reportées ci-dessous (Tableau 5.).

Tableau 5. Résumé des résultats publiés par Lu

Composés				FOX - 12	RDX
Densité <sup>(a)</sup>	1.660/1.629	1.596/1.567	1.681/1.650	1.75	1.80
T. Décomposition (°C) <sup>(b)</sup>	100	110	95	201	205
$\Delta H_f$ (Kj.mol <sup>-1</sup> /Kj.g <sup>-1</sup> ) <sup>(c)</sup>	1341.2/3.83	203.4/1.18	388.1/2.05	-355.0/-1.70	80.0/0.36
V. détonation (ms <sup>-1</sup> ) <sup>(d)</sup>	7615	6920	8320	8323	8748
P. détonation (GPa) <sup>(e)</sup>	23.6	18.9	27.1	26.6	34.9
Sensibilité à l'impact (N) <sup>(f)</sup>	10	14	6	30	7
Sensibilité à la friction (J) <sup>(g)</sup>	120	160	80	350	120
Balance oxygène (%) <sup>(h)</sup>	-45,7	-41,6	-29,6	-3,8	0,0

(a) : masse volumique à 173 K et corrigé à température ambiante, (b) : température de décomposition, (c) : enthalpie de formation calculée, (d) : célérité de détonation, (e) : pression de détonation, (f) : sensibilité à l'impact, (g) : sensibilité à la friction, (h) : balance en oxygène par rapport à CO.

Ces composés présentent une bonne stabilité thermique puisqu'ils se décomposent respectivement à 100, 110 et 95°C. Le calcul théorique de leur enthalpie de formation montre qu'elles sont toutes positives. Les sensibilités aux tests d'impact et de friction sont dans la gamme des explosifs secondaires usuels. Les célérités et pression de détonation ont été calculées avec le code Explo5. Elles sont limitées, comparable au FOX-12 pour le composé **3** et au TNT pour le composé **1**. Les faibles densités et balances en oxygène en sont la cause. D'après les calculs théoriques effectués au laboratoire, lorsque le perchlorate d'aluminium est substitué par le composé **3**, dans une formulation de propergol Butalane<sup>®</sup>, les impulsions spécifiques et volumiques calculées restent inférieures à cause de la balance en oxygène négative (cf. Chapitre I. B.2.d)).

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

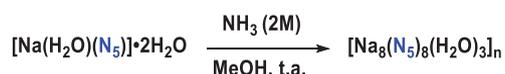
### 7. Zéolites

#### a) *Présentation*

A partir des résultats de Lu<sup>[36]</sup> de nouveaux complexes composés d'anions pentazolates ont été synthétisés, il s'agit de composés avec une architecture de type zéolite. Les zéolites sont des solides tridimensionnels constitués d'aluminosilicates cristallins. Ce type de composé peut aussi bien se trouver dans la nature, avec des matériaux d'origine volcanique, qu'être synthétisé dans des laboratoires pour des applications industrielles. Ils sont formés de tétraèdres de  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  et de  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  reliés entre eux par des atomes d'oxygènes pontants. Cet arrangement forme un réseau de pores uniformes et de tailles inférieures à 2 nm. Cette structure, de faible densité avec un grand volume poreux, renferme de l'eau adsorbée et des cations compensateurs, possédant plusieurs degrés de mobilités. Au vu de ces propriétés les zéolites sont utilisées pour plusieurs applications industrielles telles que la catalyse, les échanges d'ions ou encore l'adsorption de gaz ou de liquide.

#### b) *Complexes $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_5)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et MPF-1*

Deux équipes différentes se sont penchées sur ces nouvelles synthèses. Lu<sup>[52]</sup> a présenté la synthèse d'un composé de formule  $[\text{Na}_8(\text{N}_5)_8(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  à partir du  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_5)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Le complexe,  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_5)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , est mis à réagir avec une solution d'ammoniac à 2M, dans le méthanol, à température et pression ambiante. Ce produit est cristallisé en laissant le mélange réactionnel évoluer à température ambiante.



**Schéma 7.1** Synthèse du complexe d'architecture zéolite  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_5)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

La seconde zéolite, MPF-1, a été synthétisée par Zhang<sup>[53]</sup> en utilisant la synthèse classique du complexe sodé mais cristallisant le produit pur dans une solution EtOH/H<sub>2</sub>O, avec un ratio massique de 85/15, et non plus 95/5 comme précédemment. Cette cristallisation permet d'obtenir deux nano-cages différentes, l'une de formule Na<sub>20</sub>N<sub>60</sub> et l'autre de formule Na<sub>24</sub>N<sub>60</sub> (Figure 8.1.).

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

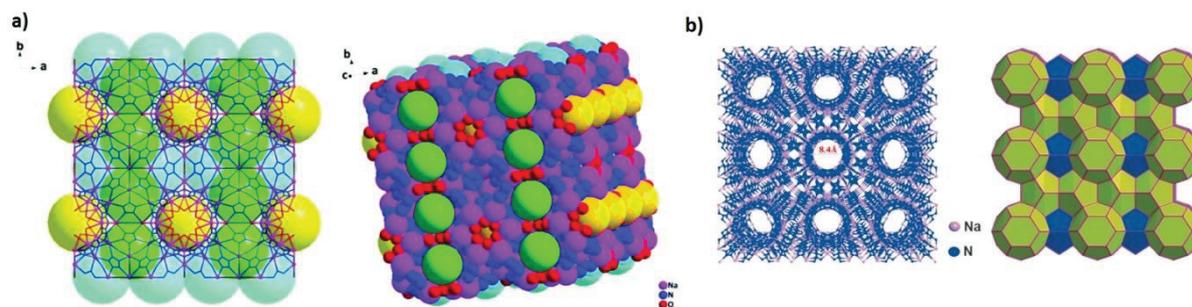


Figure 7.1 Zéolite a)  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_5)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et b) MPF-1

Les analyses cristallographiques de ces deux cristaux montrent qu'ils sont tous les deux de géométrie cubique et de groupe d'espace  $Pm-3n$ . Dans le cristal  $[\text{Na}_8(\text{N}_5)_8(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  chaque cycle pentazolate est lié à cinq atomes de sodium coplanaires et les liaisons N–N ont une longueur moyenne de  $1,323\text{\AA}$ . Ces résultats sont identiques pour la seconde nano-cage. Leurs différences proviennent du mode de coordination des atomes de sodium. Pour la première il en existe deux types, un est lié à 2 atomes d'oxygène et à 2 cycles  $\text{N}_5^-$ , l'autre à 3 cycles pentazolates. Pour le seconde il y en a trois types, chacun coordonne respectivement 3, 4, 5 anions, avec des liaisons N–N de longueur égale à  $1,316\text{\AA}$ , ces deux résultats confirment ceux déjà présentés<sup>[36], [38], [47], [48]</sup>.

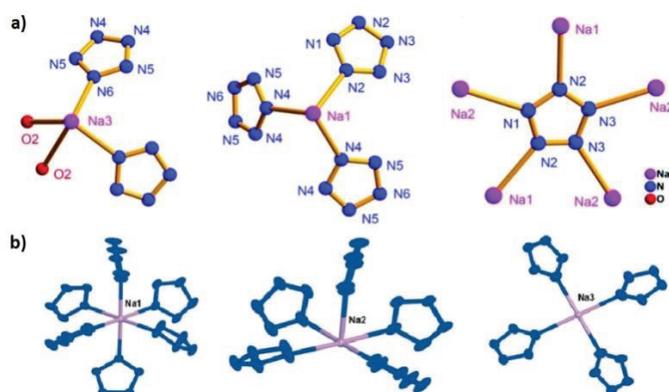


Figure 7.2 Cliché DRX des mailles élémentaires des zéolites a)  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_5)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et b) MPF-1

De plus, les analyses infrarouges des deux zéolites présentent chacun le signal caractéristique du cycle pentazolate à  $1231\text{cm}^{-1}$  et  $1232\text{cm}^{-1}$ . Les spectres de  $[\text{Na}_8(\text{N}_5)_8(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  présentent aussi des signaux appartenant à l'eau à  $1615\text{cm}^{-1}$  et à  $3704\text{cm}^{-1}$ . Ils se décomposent à des températures respectives de  $129$  et  $147^\circ\text{C}$ , prouvant leurs bonnes stabilités thermiques. Ces résultats sont toujours en accord avec les précédents<sup>[36], [38], [47], [48]</sup>.

En parallèle, les propriétés thermodynamiques et énergétiques du composé  $[\text{Na}_8(\text{N}_5)_8(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  ont été calculées. Si la température de détonation correspond à celles d'autres molécules énergétiques telle que le TNT, sa faible densité de  $1,27$ , diminue ses autres paramètres de détonation. Enfin, son enthalpie de formation est égale à  $879\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

### 8. Synthèse à haute pression

#### a) Présentation

D'autres recherches concomitantes ont été effectuées pour trouver de nouvelles voies de synthèse de complexes métalliques avec des ligands polyazotés. Elles ont abouti à l'utilisation d'une cellule à enclume de diamants, ou Diamond anvil cell en anglais (DAC). Les calculs théoriques ont montré la possible formation de complexe  $MN_5$  à chaud, sous des pressions pouvant aller jusqu'à 75 GPa.<sup>[54]</sup> Ces conditions peuvent être atteintes avec une cellule à enclume de diamants ou DAC (Figure 9.1.).

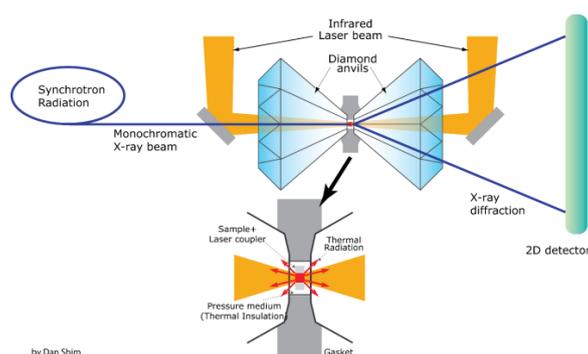


Figure 8.1. Représentation d'une cellule à enclume de diamant (DAC)

Le principe de ces nouvelles synthèses est d'introduire un azoture métallique,  $MN_3$ , et de l'azote liquide dans une DAC. Puis de soumettre ce mélange à une pression de 75 GPa tout en chauffant la cellule avec un laser. Sous de telles conditions de pression et de température les atomes d'azote se recombinent autour du centre métallique pour former de nouveaux complexes de formule  $M_xN_y$ , dans le cadre de notre étude nous nous limiterons aux cas où  $y=5$ .

#### b) Complexe $CsN_5$

Le premier complexe à être synthétisé avec ce nouveau protocole est le  $CsN_5$ . Il a été synthétisé à partir de  $CsN_3$  et de l'azote liquide à une pression de 60 GPa.<sup>[55]</sup>

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

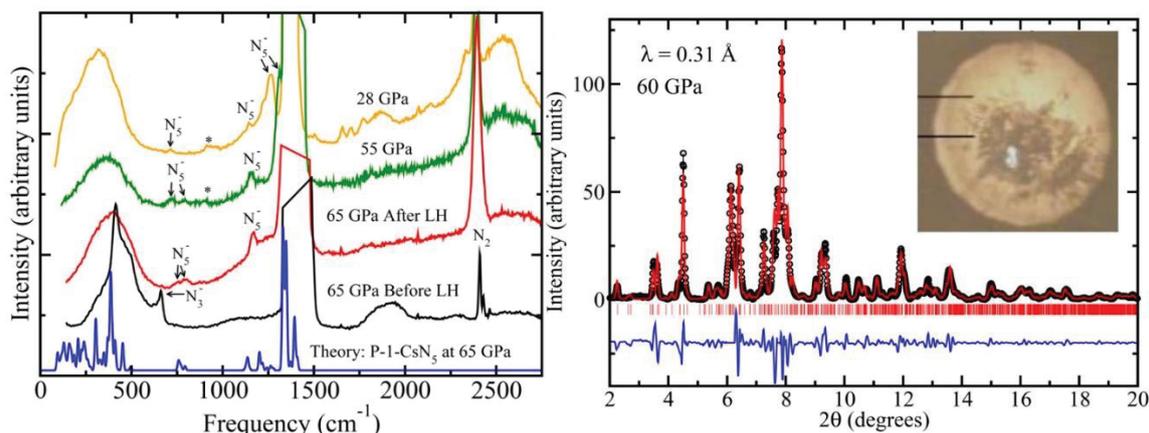


Figure 8.2. Spectres Infrarouge et Raman du complexe CsN<sub>5</sub>

Les analyses expérimentales, en spectroscopie Raman, présentées par les auteurs font état de la forte atténuation des signaux caractéristiques du composé de départ CsN<sub>3</sub> à 656, 1490 et entre 1750 et 2000cm<sup>-1</sup> et de l'apparition de nouveaux signaux entre 700 et 800, 1170 et 1320cm<sup>-1</sup>. De même, pour les analyses de diffraction des rayons-X, les pics caractéristiques du produit de départ semblent décroître tandis que de nouveaux signaux apparaissent, correspondant à ceux attribués par les calculs théoriques réalisés en amont. La plupart de ces signaux, aussi bien pour l'analyse Raman que DRX diminuent en intensité lorsque la pression diminue dans le système. Les auteurs concluent que lors du retour à pression atmosphérique le complexe CsN<sub>5</sub> se transforme en un solide amorphe, gênant alors les diverses analyses. Ce phénomène a déjà été observé avec des synthèses à haute pression.

### c) Complexe LiN<sub>5</sub>

Une deuxième synthèse de ce type a été publiée, peu de temps après, démontrant la formation d'un complexe lithié<sup>[56]</sup> de formule LiN<sub>5</sub>. Il a été synthétisé à partir de morceaux de lithium et d'azote placés dans un équipement identique au précédent, à une pression de 45GPa, en le chauffant au laser. Contrairement au résultat précédent, cette nouvelle molécule est stable aussi bien sous forte pression que dans des conditions ambiantes standards. Les analyses par spectroscopie Raman présentent trois signaux, une bande à 1148,9 et deux bandes à 1239,6 et 1251,0cm<sup>-1</sup>, caractéristiques de l'anion pentazolate en accord avec les résultats précédents de Zhang pour le complexe (N<sub>5</sub>)<sub>6</sub>(H<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Cl.<sup>[36]</sup> De même, les analyses par spectrométrie de masse montrent que le produit a une masse avec un ratio m/z correspondant au cycle N<sub>5</sub><sup>-</sup>, compris entre 69,5 et 70,5. Enfin, l'utilisation de diffraction des rayons-X a permis aux auteurs de définir que le réseau du cristal était de type monoclinique et de groupe d'espace P2. Avec ces résultats, ils ont calculé le volume du LiN<sub>5</sub> à 34,70Å<sup>3</sup> à 73,6GPa. Cette valeur est proche de la valeur théorique, à 80GPa de 35,84Å<sup>3</sup>, ce qui correspond à un ratio atomique Li/N de 1/5 validant la formule du produit obtenu. Le manque

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

de produit disponible ne leur a pas permis de réaliser d'autres analyses plus complexes sur les produits obtenus.

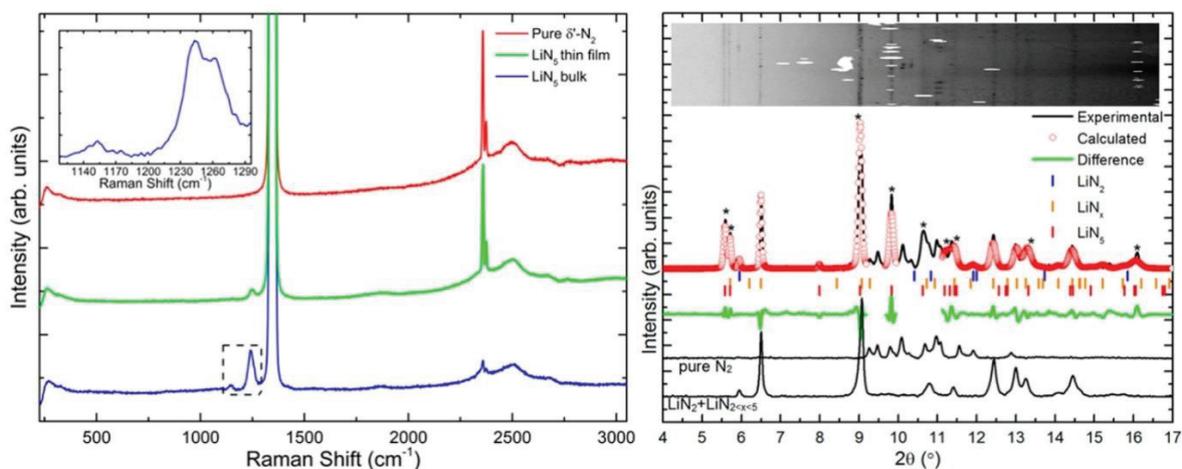


Figure 8.3. Spectres Infrarouge et Raman du complexe LiN<sub>5</sub>

Cette nouvelle voie de synthèse à très haute pression à l'aide de cellule à enclume de diamants fourni des résultats très intéressants mais certaines limites à cette méthode apparaissent. L'une d'entre elles est que les produits sont formés et certains ne sont stables que dans des conditions extrêmes de pression et de température. En effet, les recherches des équipes de Steele ont montré que le complexe CsN<sub>5</sub> se dégrade rapidement quand la pression diminue. Au contraire du LiN<sub>5</sub> développé par Loubeyre qui reste stable lors du retour à des conditions normales de pression et de température. Enfin, le type d'appareil utilisé ne permet de synthétiser que de faibles quantités de produit final, bien que celui-ci semble présenter une relative pureté. Ce type de méthode de synthèse de complexe d'anion pentazolate reste pour l'instant difficile à mettre en place à une échelle industrielle.

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

### B. Synthèse d'arylpentazoles

#### 1. Introduction

Ce chapitre décrit la synthèse des divers arylpentazoles utilisés par la suite soit pour la synthèse de l'anion pentazolate, soit pour être analysés par voltammétrie cyclique. Ces arylpentazoles sont le phénylpentazole (PP), le 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole (DMHPP) et le *p*-méthoxyphénylpentazole (OMePP). Ces trois synthèses suivent un schéma réactionnel classique composé de deux étapes distinctes : la première est la formation du chlorhydrate de diazonium à partir d'un dérivé d'une amine aromatique, puis le cycle pentazole est formé par l'addition de l'azoture de sodium.

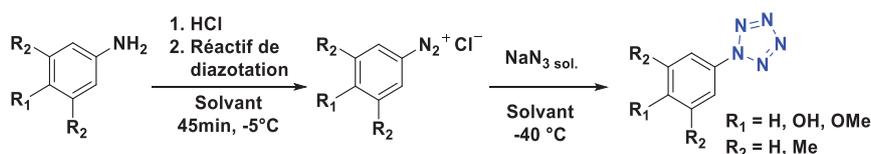


Schéma 1.1. Synthèse des arylpentazoles

La formation du sel de diazonium est effectuée en milieu acide, à l'aide de deux réactifs de diazotation, le nitrite de sodium ou le nitrite d'isopentyle, en conservant la température du système en dessous de -2°C. Après la conversion totale de l'amine, le mélange réactionnel est refroidi à -40°C et il est dilué à l'aide d'un mélange composé d'un solvant polaire, tel que le méthanol ou l'eau, et de solvants apolaires, principalement des alcanes, éther de pétrole ou heptane. Ces alcanes ont une fonction de dissipateur calorifique ayant pour but d'absorber au maximum les variations de température engendrées par l'ajout de l'azoture de sodium. De plus, ces alcanes permettent de diminuer les impuretés présentes dans le produit final en solubilisant les dérivés organiques azotures formés au cours de la réaction. De même, les solvants polaires permettent de solubiliser les sels inorganiques. Après l'introduction de l'azoture de sodium la formation des arylpentazoles est rapide, de l'ordre de 5 à 10 minutes, ceci est facilement identifiable car ils précipitent. Cela est dû à leur faible solubilité à froid dans les solvants utilisés.

Finalement le produit est purifié par simple filtration du mélange brut sur un fritté double-enveloppe (Figure 1.1.) refroidi à -45°C avec des mélanges cryogéniques : solvants/CO<sub>2</sub>(solide) ou solvant/N<sub>2</sub>(liquide).

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate



Figure 1.1. Fritté double-enveloppe

Par la suite, les arylpentazoles solides sont placés dans des flacons en plastiques, conditionnés à l'azote liquide et ils sont tous conservés dans un Dewar refroidi à l'azote liquide (Figure 1.2.). Cela permet de les conserver sans dégradation sur le long terme comme le montre les analyses RMN réalisées à plusieurs semaines d'intervalle. Elles permettent de calculer le ratio molaire  $ArN_5/ArN_3$ , caractéristique de la pureté des arylpentazoles. Ce ratio reste constant entre les analyses démontrant la stabilité des produits formés.



Figure 1.2. Dewar de conservation

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

### 2. Synthèse du phénylpentazole

#### a) Présentation

Le phénylpentazole est le plus simple des arylpentazoles car il est directement dérivé de l'aniline (Figure 2.1.) et servira de modèle pour étudier la possible formation de l'anion pentazolate par réduction au sodium solide et son comportement électrochimique en voltammétrie cyclique.

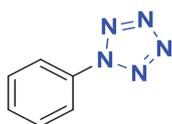


Figure 2.1. Phénylpentazole (PP)

#### b) Comparaison de protocoles

Dans le cadre de cette étude deux protocoles expérimentaux ont été analysés pour définir lequel est le plus adapté à la formation du phénylpentazole avec une pureté suffisante pour effectuer les études futures.

##### (1) Travaux présentés par Zhang

Les premières synthèses ont été effectuées en suivant le protocole mis au point par l'équipe de Zhang.<sup>[18]</sup> Dans ce cas de figure, le THF est utilisé comme solvant et l'agent de diazotation est le nitrite de sodium. La température du système est abaissée de  $-5^{\circ}\text{C}$  à  $-40^{\circ}\text{C}$  lors de l'ajout de l'azoture de sodium. A cette étape, le mélange réactionnel est dilué avec une solution MeOH/E.P. : 1/2. Cette synthèse est assez classique (Schéma 2.1.) et elle est très proche de celles déjà publiées dans le passé par Ugi<sup>[6]</sup> ou encore Östmark.<sup>[29]</sup>

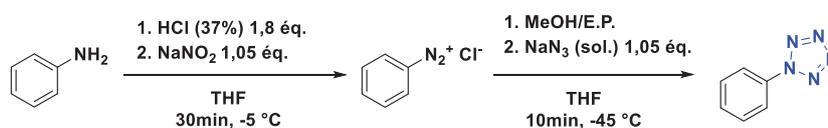


Schéma 2.1. Synthèse du PP avec  $\text{NaNO}_2$

Le principal avantage de ce protocole est qu'il limite l'utilisation d'eau comme solvant. En effet, l'eau est utilisée uniquement pour solubiliser les réactifs sodés,  $\text{NaN}_3$  et  $\text{NaNO}_2$ , ajoutés au système, et elle est présente dans l'acide chlorhydrique concentré. Cette quantité est par conséquent très faible par rapport au volume réactionnel total. Cela représente par exemple 5mL d'eau pour 85mL de solvant pour une réaction à l'échelle de 20mmol. Or, il est nécessaire d'avoir un produit final le plus sec possible pour pouvoir l'étudier en électrochimie ou encore pour effectuer des réactions de réduction au sodium métallique, il est donc nécessaire

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

d'introduire un minimum d'eau au système réactionnel ou nous serons obligés de mettre en place des méthodes de séchage de notre produit brut.

Enfin, l'éther de pétrole, utilisé ici comme solvant caloporteur, est très intéressant vis-à-vis de la filtration car il est miscible dans le THF et le MeOH. Cela a pour effet de rendre le mélange réactionnel plus fluide. Par conséquent, le passage à travers le fritté s'effectue sans obstructions majeures. En revanche cet aspect est nuancé par le fait que cette bonne miscibilité engendre une baisse de la solubilité des sels de sodium dans le THF et le méthanol, que l'on retrouve par la suite dans le produit solide.

Le produit final isolé après la filtration est un solide blanc avec de nombreux reflets jaunâtres. Lorsqu'il est laissé à température ambiante, il se dégrade lentement pour se transformer en azidobenzène. Ce produit de dégradation se présente sous la forme d'une huile de couleur jaune-orangée. Il est aussi pollué, dans le cas de l'utilisation de l'éther de pétrole, par la présence de sel contenu dans ce produit de dégradation, apparaissant sous la forme d'un précipité de couleur blanc contenu dans l'azidobenzène.

### (2) Synthèse développée au CRB

Nous avons reproduit au sein de notre laboratoire de Lyon une synthèse développée par notre équipe de Vert-le-Petit. Cette synthèse présente quelques différences avec celle précédemment étudiée. Le THF a été substitué par le méthanol comme solvant. Ensuite, l'agent de diazotation utilisé est le nitrile d'isopentyle et non plus le nitrite de sodium. Enfin, le solvant apolaire ajouté à la place de l'éther de pétrole est l'heptane (Schéma 2.2.).



Schéma 2.2. Synthèse du PP avec le nitrite d'isopentyle

Le méthanol est un solvant intéressant car il permet de solubiliser à la fois l'aniline et le sel de diazonium formé. Comme précédemment, la réaction est effectuée à une température de -5°C et la température est conservée en-dessous de -2°C lors de l'ajout du nitrite d'isopentyle, de nouveau pour préserver l'intégrité du diazonium.

Le point positif de cette synthèse est l'utilisation du nitrite d'isopentyle car ce réactif est un liquide. Par conséquent le mélange réactionnel reste complètement homogène et aucun sel n'est créé comme sous-produit. En effet, le sous-produit dérivé du nitrite est le 3-méthylbutanol qui est soluble dans le méthanol. Il sera ainsi complètement éliminé du produit final lors de l'étape de filtration. Ceci représente une véritable amélioration en comparaison de l'utilisation de NaNO<sub>2</sub>. En revanche, il faut être attentif à un échauffement du mélange réactionnel avec un effet retard, cet échauffement pouvant engendrer la

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

dégradation du diazonium intermédiaire par extrusion de  $N_2$ . Il est donc impératif d'ajouter ce réactif au goutte à goutte en contrôlant attentivement les variations de température.

Enfin, l'autre avantage de cette synthèse est apporté par l'utilisation de l'heptane en tant que solvant apolaire, malgré le fait que la quantité ajoutée soit largement plus importante que dans l'exemple précédent. L'heptane est complètement miscible dans le méthanol et l'eau. Cela signifie qu'il n'y aura aucune baisse de la solubilité des sels dans le solvant. De plus, le mélange réactionnel est biphasique et la formation d'une émulsion permet une meilleure diffusion de l'exothermie générée par l'addition de  $NaN_3$ . Cependant, cette émulsion peut engendrer des difficultés avant la filtration du mélange et il est donc recommandé de pipeter l'heptane surnageant pour faciliter cette filtration. Le produit obtenu après filtration est un solide de couleur jaunâtre.

### c) *Analyses RMN*

#### (1) *Etude du phénylpentazole*

Pour caractériser les arylpentazoles la méthode de choix est la spectroscopie RMN  $^1H$ , car les déplacements chimiques des protons caractéristiques de ces composés sont faciles à identifier. Il existe des différences notables entre ces signaux caractéristiques et ceux des sous-produits, des azotures de benzène, formés lors de la réaction. Toutefois, les analyses étant réalisées à  $-45\text{ }^\circ\text{C}$ , le signal de lock a été difficile à stabiliser, ce qui nuit à la qualité du réglage des shims. Il en ressort que les pics RMN apparaissent sous forme de larges signaux dont la multiplicité est parfois difficile à définir et bien souvent ils apparaissent même sous la forme de simples singulets.

Le premier spectre ci-dessous (Figure 2.1.) provient de l'analyse à froid du phénylpentazole synthétisé suivant le protocole développé par l'équipe de Zhang,<sup>[18]</sup> avec le méthanol comme solvant et le  $NaNO_2$  comme agent de diazotation.

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

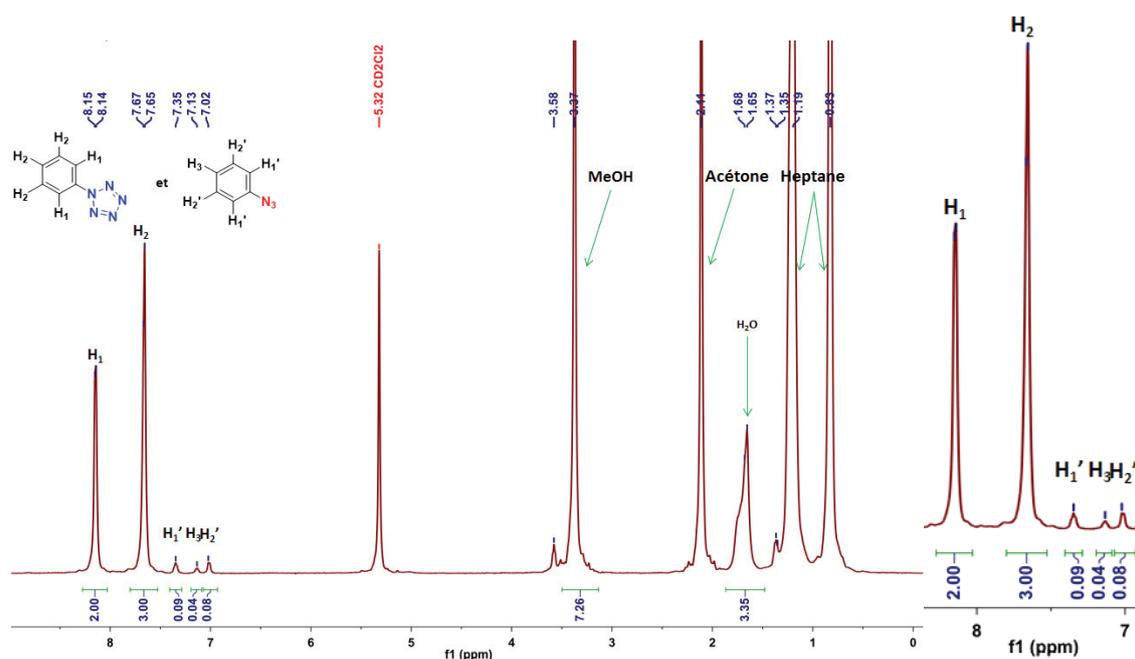


Figure 2.1. Spectre RMN  $^1\text{H}$  du PP synthétisé avec le nitrite d'isopentyle dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

Ce spectre RMN présente deux groupes de protons aromatiques distincts. Le premier groupe est constitué de deux pics fortement déblindés, un singulet à 7,66ppm intégrant pour 3 protons, attribués au groupe  $\text{H}_2$ , et un doublet à 8,15ppm, appartenant aux protons  $\text{H}_1$  en *-ortho* du substituant pentazole. Le second groupe possède trois signaux multiplets à 7,02, 7,13 et 7,35ppm appartenant à  $\text{PhN}_3$ , dont les attributions sont données ci-dessus (Figure 2.2.). Le fort déblindage des protons aromatiques du phénylpentazole est dû au fait que le substituant pentazole est fortement électroattracteur, ses effets inductifs sont équivalents à ceux du groupement  $-\text{NO}_2$ <sup>[26]</sup>.

Les analyses montrent, en parallèle, la présence de grandes quantités de solvants résiduels dans le solide obtenu. Les signaux à 1,79 et 3,66ppm appartiennent au THF, ceux aux alentours de 1ppm sont dus à l'éther de pétrole. De plus, il y a la présence d'une quantité non négligeable d'acétone, dont le pic caractéristique a un déplacement chimique de 2,11ppm, provenant du mélange cryogénique utilisé pour refroidir le fritté double enveloppe (lors de l'addition de carboglace l'acétone est projetée sur le fritté). Le signal à 2,33ppm démontre aussi la présence d'eau dans le solide final.

Le spectre RMN du phénylpentazole brut, synthétisé à l'aide du protocole « maison », avec le méthanol comme solvant et utilisant le nitrite d'isopentyle est présenté ci-dessous (Figure 2.2.).

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

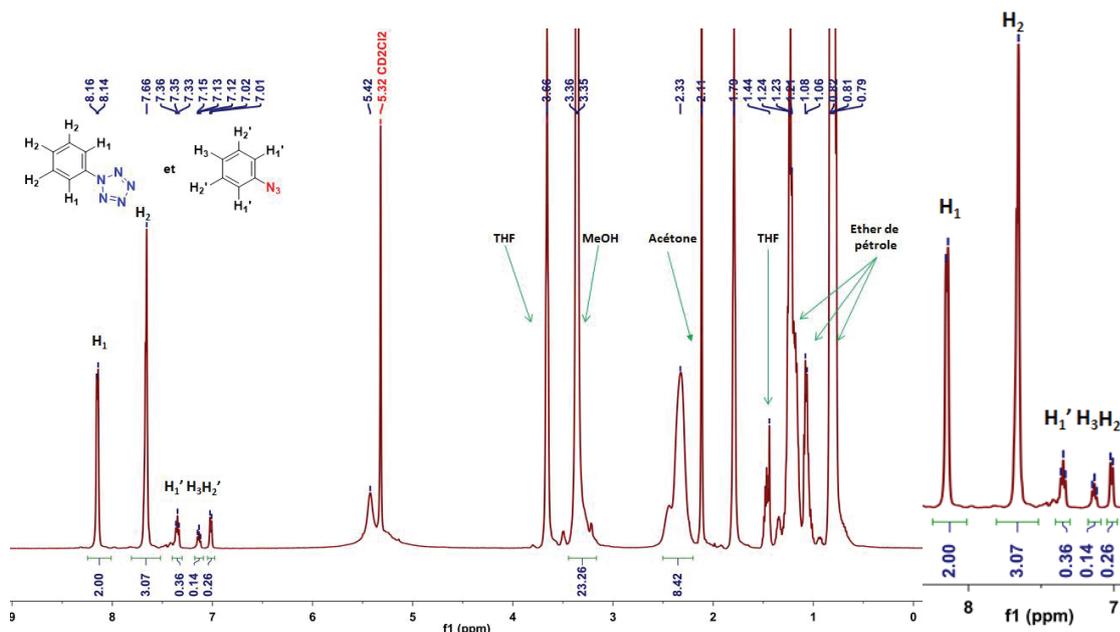


Figure 2.2. Spectre RMN  $^1\text{H}$  du PP synthétisé avec  $\text{NaNO}_2$  dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

Il possède deux signaux caractéristiques du phénylpentazole, le premier est un singulet à 7,66ppm et le second est un doublet à 8,15ppm avec une constante  $^3J = 8,1\text{Hz}$ . Au contraire, l'azidobenzène possède trois signaux caractéristiques : un doublet à 7,01ppm et deux singulets à 7,14 et 7,35ppm. Les déplacements chimiques des arylpentazoles observés sur ces deux spectres confirment ceux publiés précédemment par Butler<sup>[10]</sup> et Müller.<sup>[21]</sup>

Ces analyses RMN montrent de nouveau que la filtration et les lavages au méthanol ne sont pas suffisants pour éliminer tous les solvants résiduels. L'heptane est présent en grande quantité et on retrouve de l'eau, du méthanol et même de l'acétone. Pour limiter la présence d'acétone il est possible de le substituer dans le mélange cryogénique par du méthanol qui est déjà le solvant de réaction.

### (2) Etude de l'azidobenzène : produit de dégradation

Pour compléter ces analyses, le produit est laissé évoluer à température ambiante pour analyser les nouveaux produits formés. Pour cela, le tube RMN est réchauffé à température ambiante pendant une heure. Cette analyse permet de confirmer la formation de  $\text{PhN}_3$ , par dégradation thermique, et de repérer ses signaux caractéristiques sans ambiguïté. Lors de ce passage à température ambiante le cycle pentazole se dégrade par extrusion de  $\text{N}_2$  gazeux, matérialisé par un fort dégagement gazeux observé dans le tube RMN.

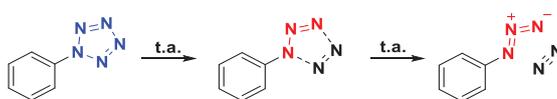


Schéma 2.3. Dégradation du PP en azidobenzène

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

Le spectre de cette analyse, réalisée à température ambiante, est présenté ci-dessous (Figure 2.3.).

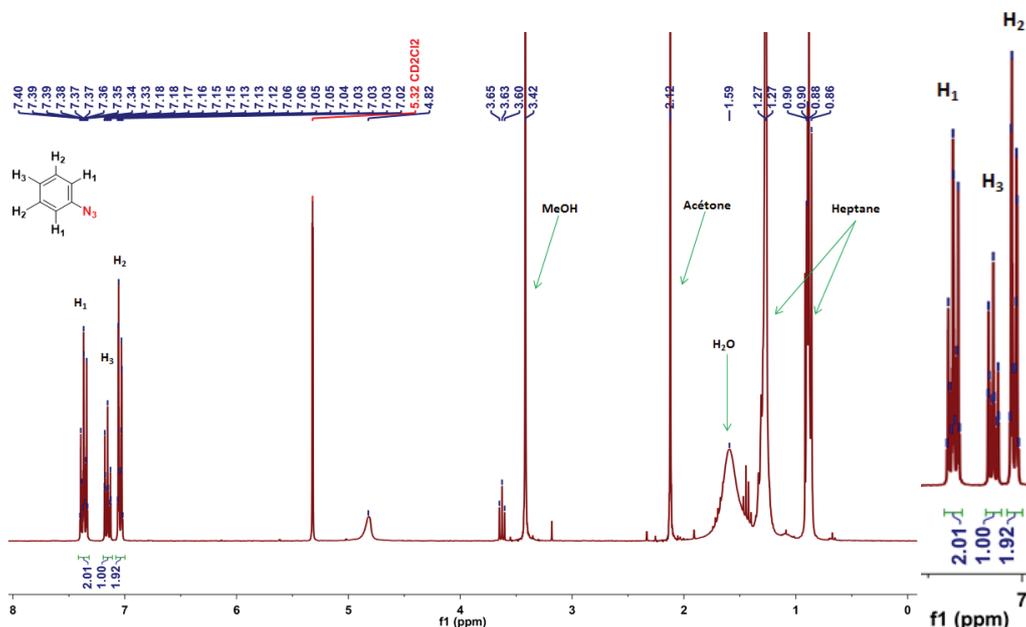


Figure 2.3. Spectre du PP laissé évoluer à température ambiante dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

Ce spectre RMN présente les trois signaux caractéristiques de l'azoture de phényle. Ces signaux sont tous des multiplets, le premier à 7,04ppm, le second à 7,15ppm et le dernier à 7,37ppm. Ces trois signaux correspondent à ceux observés sur les analyses du brut réactionnel à froid. Cette analyse permet de confirmer cependant que la dégradation du cycle pentazole,  $\text{N}_5$ , conduit bien à la formation de l'azidobenzène expliquant au moins partiellement sa présence dans le solide brut.

Par l'intermédiaire de ces analyses RMN il est possible de définir la qualité du produit synthétisé en calculant le ratio molaire entre le PP et l'azidobenzène :  $\text{PhN}_5/\text{PhN}_3$ . La pureté des arylpentazoles est ainsi définie car le dérivé azoture est le seul sous-produit organique contaminant le produit brut réactionnel.

Dans le cas de la synthèse utilisant le protocole développé par l'équipe de Zhang,<sup>[18]</sup> ce ratio est de  $\text{ArN}_5/\text{ArN}_3 = 85/15$ . Lorsque la synthèse est réalisée avec notre protocole, le ratio est augmenté à  $\text{ArN}_5/\text{ArN}_3 = 96/4$ . Cette seconde synthèse fournit donc un produit avec une pureté plus importante.

### (3) Analyse Infrarouge du produit de dégradation

Il est possible de réaliser une analyse infrarouge du solide obtenu en fin de synthèse après l'avoir laissé évoluer à température ambiante. Cela permet de confirmer la présence du groupement azoture car il possède plusieurs bandes caractéristiques intenses comprises entre

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

2120 et 2160 $\text{cm}^{-1}$ . Le spectre obtenu expérimentalement (Figure 2.4.) possède deux bandes intenses à 2129 $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques.

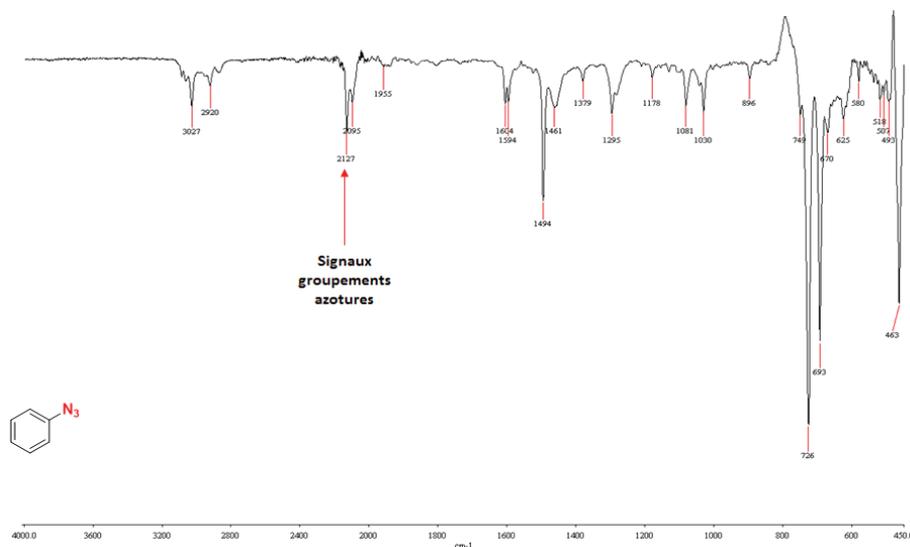


Figure 2.4. Spectre infrarouge du PP laissé évoluer à température ambiante

### d) Conclusions

Ces résultats montrent que le second protocole est le plus adéquat car il limite la présence d'impuretés organiques pouvant engendrer des réactions parasites et fausser les résultats dans la suite de notre étude. En revanche, des améliorations doivent encore être apportées pour diminuer au maximum la présence de méthanol et d'eau dans le produit solide. En effet, ces deux solvants ne peuvent être utilisés lors de réaction avec le sodium solide et ils peuvent modifier les résultats de voltammétrie cyclique. Dans cette optique, deux tests différents seront réalisés. Le premier consiste à diminuer les solvants protiques au maximum. Puis le second est de sécher l'arylpentazole soit au contact de tamis moléculaire dans le THF, soit en le séchant par lyophilisation.

### e) Méthodologie

#### (1) Diminution de la quantité d'heptane

L'heptane utilisé pendant la réaction peut engendrer de grandes difficultés lors de la filtration, car il est compliqué de le faire passer au travers du produit solide et du fritté. De plus, lors du pipetage du surnageant il arrive que le produit solide soit lui aussi aspiré, provoquant sa dégradation instantanée dans la pipette. Les premiers tests réalisés ont consisté à en diminuer

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

progressivement la quantité introduite et à réaliser l'ajout d'azoture de sodium au goutte à goutte et non en une seule portion.

A la fin de ces réactions, les produits filtrés sur le fritté double enveloppe sont de couleur blanc-jaunâtre comme précédemment. D'après l'analyse RMN du proton des bruts réactionnels, réalisée à  $-45^{\circ}\text{C}$ , les ratios  $\text{PhN}_5/\text{PhN}_3$  sont compris entre 96/4 et 90/10 et ceci jusqu'à une quantité d'heptane divisée par trois. En conclusion, le fait de réduire au tiers la quantité d'heptane et d'ajouter le  $\text{NaN}_3$  à la seringue n'a pas d'influence sur la pureté du produit final tout en rendant l'étape de purification par filtration plus facile.

Au contraire, lorsque la quantité d'heptane diminue jusqu'à être nulle et que seuls des solvants polaires sont utilisés, le produit brut isolé est toujours de couleur blanche mais les reflets jaunes sont beaucoup plus prononcés. Les analyses RMN montrent que le produit majoritairement présent dans le brut est l'azidobenzène et non le phénylpentazole. Le nouveau ratio calculé est de 40/60 en faveur de l'azoture, lorsque la quantité d'heptane est nulle.

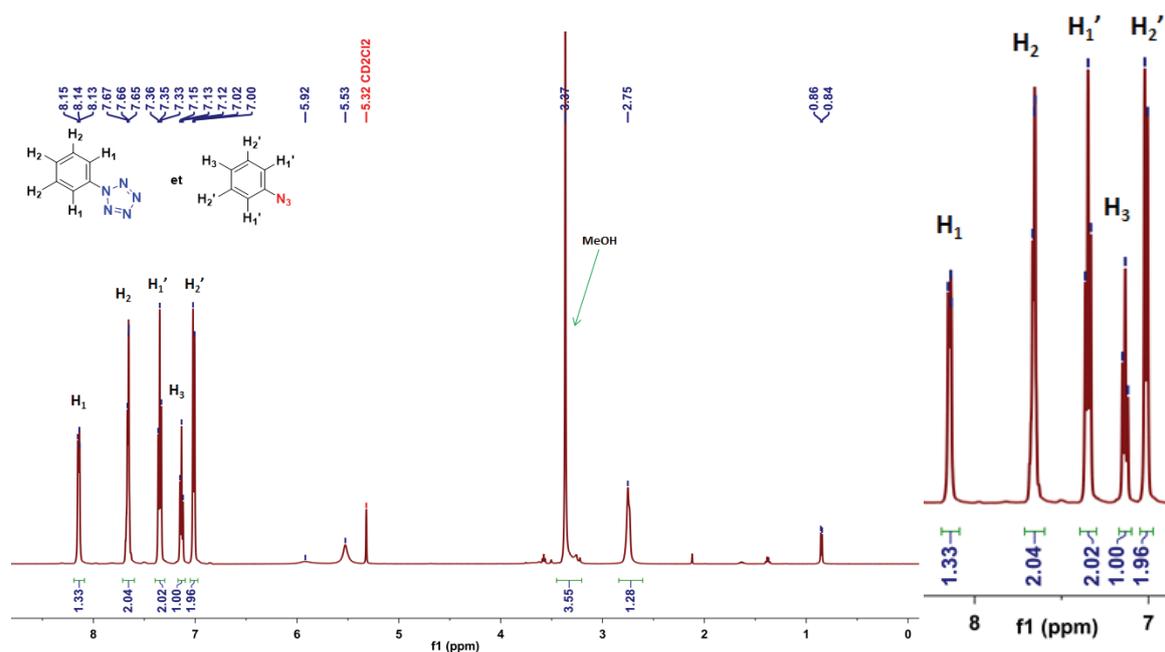


Figure 2.5. Spectre du PP lyophilisé dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

De ces tests, il ressort que l'ajout d'une quantité importante de solvant apolaire est nécessaire lors de la synthèse des arylpentazoles, sans altérer la qualité du produit obtenu. Cela confirme les premières conclusions concernant la solubilisation du sous-produit azoture dans l'heptane. De plus, la capacité thermique de l'heptane permet de dissiper plus facilement la chaleur créée par la réaction entre le diazonium et le  $\text{NaN}_3$ , limitant la présence de point chaud dans le mélange réactionnel et donc la dégradation partielle de l'intermédiaire pentazène.

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

### (2) Diminution de la quantité d'eau

La seconde modification importante vise à diminuer fortement la quantité d'eau servant à solubiliser les réactifs et à diluer le mélange réactionnel. Ces tests consistaient à ajouter au système uniquement du méthanol lors de la baisse de la température à  $-40^{\circ}\text{C}$  au lieu d'une solution de MeOH/H<sub>2</sub>O et de solubiliser le NaN<sub>3</sub> uniquement dans le méthanol. De cette façon, la quantité d'eau présente dans le système serait limitée au maximum.

Contrairement aux réactions précédentes, pour lesquelles le cycle pentazole était formé en quinze à vingt minutes, lors de ces tests la formation de ce cycle a été contrôlée par le suivi de la disparition des ions azotures libre en solution à l'aide d'un test colorimétrique au Fe<sup>III</sup>.<sup>[57]</sup> En effet, les ions azotures réagissent avec le fer pour former de l'azoture de fer, Fe(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, ce complexe est discernable car il est de couleur rouge sang cela rendant possible le contrôle de la réaction.



Schéma 2.4. Révélation des ions azotures au Fe<sup>III</sup>

Pour suivre cette réaction une fraction du mélange réactionnel est prélevée, puis dissoute dans un petit volume de MeOH et quelques cristaux de FeCl<sub>3</sub> sont ajoutés à cette solution. Si la solution se colore en rouge, ou brunit fortement, cela signifie qu'il reste des ions N<sub>3</sub><sup>-</sup> en solution n'ayant pas réagi.

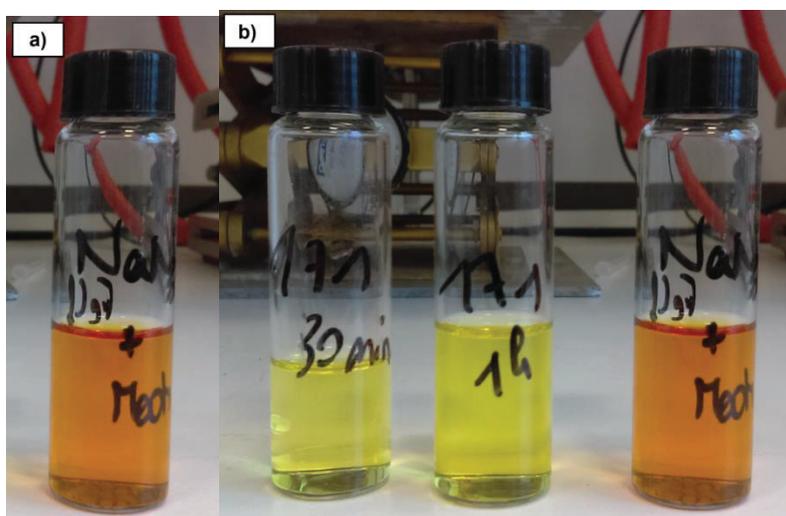


Figure 2.6. Suivi de réaction au Fe<sup>III</sup>

La fiole de la photo **a)** contient un mélange de NaN<sub>3</sub> et de FeCl<sub>3</sub> dans le méthanol, cette fiole correspond à la référence pour la formation du complexe Fe(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Une fois l'ajout du NaN<sub>3</sub> au système contenant le diazonium, il apparaît un dégagement gazeux provenant de la dégradation de l'intermédiaire réactionnel pentazène (Chapitre II.1.b.). Par la suite, deux prélèvements ont été réalisés après 30min et 1h de réaction. Ces deux tests sont négatifs **b)**,

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

il ne reste plus d'ions azotures dans le mélange, la réaction est terminée. Malheureusement lors de la filtration aucun produit solide n'est récupéré. Pour dissoudre l'azoture de sodium, nous avons dû utiliser un grand volume de méthanol qui a certainement dissout le phénylpentazole.

Un nouveau test a été réalisé en solubilisant l'azoture de sodium dans une solution de méthanol et d'eau en proportions égales. Toutes les autres conditions sont identiques au protocole précédent ; c'est-à-dire avec le méthanol comme solvant et avec l'ajout d'une portion d'heptane. Le suivi réactionnel est de nouveau effectué avec le test au  $\text{FeCl}_3$ .

Après 1h de réaction, le test indique la consommation totale des ions azotures et un produit solide est récupéré après filtration sur le fritté double enveloppe, ce produit est de couleur blanc cassé et après les analyses RMN à froid le calcul du ratio  $\text{PhN}_5/\text{PhN}_3$  indique que le brut réactionnel est constitué de 88% de pentazole et 12% d'azoture. Ce ratio est certes moins bon que les précédents mais reste convenable.

En revanche, après avoir laissé évoluer le produit à température ambiante pendant plusieurs heures, il apparaît que ce solide contient une grande partie de sels inorganiques ( $\text{NaCl}$ ). Ceci est flagrant avec le flacon de conditionnement dans lequel la quantité de sels résiduels est importante comme le montre la photo ci-dessous (Figure 2.7.). Le fait d'avoir diminué la quantité d'eau de façon aussi importante a fortement diminué la solubilité de ces sels qui se retrouvent dans le produit brut.



Figure 2.7. Résidus de PP laissés évoluer à température ambiante

En conclusion, il est donc impossible de synthétiser du phénylpentazole sans ajouter un minimum d'eau car elle est nécessaire à la solubilisation des sels résiduels. En conséquence, pour pouvoir réduire la liaison C–N du phénylpentazole, par électrochimie ou en réaction avec le sodium solide, il faut le sécher auparavant, soit par lyophilisation soit sur tamis moléculaire.

### (3) Séchage par lyophilisation ou sur tamis moléculaire

Pour les premiers tests de séchage, le brut réactionnel est séché à  $-40^\circ\text{C}$  sous vide pendant 48h. Au cours de ce séchage une grande quantité de l'heptane résiduel est évaporée et il en va de même pour l'eau. Cependant, l'acétone et le méthanol sont toujours présents en grande quantité. Cette technique n'a eu pour effet que de soustraire le solvant apolaire, n'ayant que peu d'incidence sur la réaction de réduction au sodium, mais il reste toujours des résidus de

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

solvants. De plus, il apparaît qu'au cours du séchage une partie du phénylpentazole s'est dégradé en azidobenzène. Le ratio  $\text{PhN}_5/\text{PhN}_3$ , calculé à partir des analyses RMN  $^1\text{H}$ , est passé de 96/4 à 74/26. Cette technique de séchage présente donc l'inconvénient de détruire le phénylpentazole en faveur de son pendant azoture.

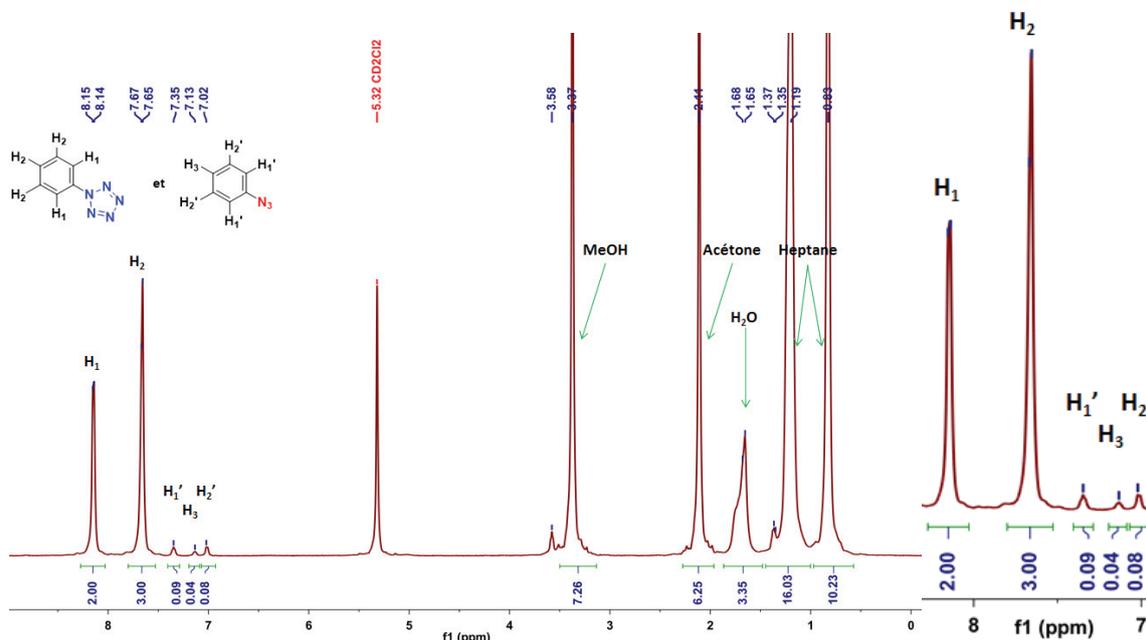


Figure 2.8. Spectre du PP avant séchage dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

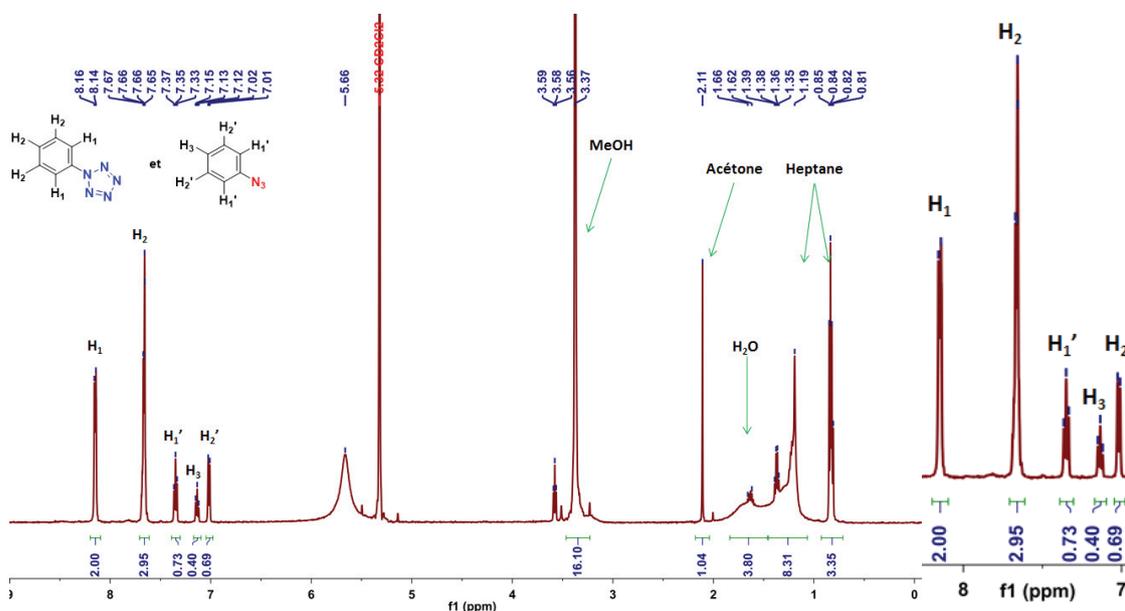


Figure 2.9. Spectre du PP après 5h de lyophilisation dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

La seconde technique de séchage testée est le séchage sur tamis moléculaire. Pour ce faire le phénylpentazole est introduit dans un ballon schlenk contenant du THF sec et du tamis

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

moléculaire 4Å. La verrerie et le tamis ont été, respectivement, séchés et activés au pistolet chauffant. Puis le système est saturé en argon. Le tamis moléculaire avec des pores de 4Å a été choisi car il permet d'adsorber aussi bien l'eau que le méthanol. La solution est séchée pendant trois jours à -40°C, après cela une RMN est effectuée pour contrôler l'état de l'arylpentazole et la présence ou non des solvants résiduels. Elle montre la bonne conservation du phénylpentazole, le produit ne s'est pas dégradé au contact du tamis. De plus, les signaux de l'eau, du méthanol et de l'acétone ont vu leurs intensités diminuer fortement après séchage. Enfin, cette solution est dosée par la méthode de Karl-Fischer et la quantité d'eau résiduelle est de 55ppm en moyenne.

Cette méthode sera donc celle retenue pour sécher le phénylpentazole en vue de l'utiliser pour plusieurs tests de réduction de la liaison C-N et l'obtention de l'anion pentazolate en solution.

### 3. Synthèse du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole

#### a) Synthèse de précurseur : 3,5-diméthyl-4-hydroxyaniline

Dans un premier temps il était nécessaire de synthétiser l'aniline de départ car elle n'est disponible commercialement qu'en faible quantité et à un coût élevé. Deux protocoles expérimentaux ont été testés pour la synthétiser, ces deux protocoles consistent à réduire le groupement NO<sub>2</sub> du 2,6-diméthyl-4-nitrophénol soit avec du tétrahydruroborate de sodium en présence d'une quantité catalytique de palladium sur charbon<sup>[58]</sup> ou soit avec de l'acide formique en présence de palladium sur charbon.<sup>[59]</sup> Ce dérivé de l'aniline est le réactif de départ permettant de synthétiser le 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole (Figure 3.1.) précurseur dans la formation de l'anion pentazolate.

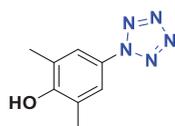


Figure 3.1. 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole (DMHPP)

#### (1) Réduction au NaBH<sub>4</sub>

La synthèse de la 3,5-diméthyl-4-hydroxyaniline (Schéma 3.1.) est effectuée par la réduction au NaBH<sub>4</sub> en présence de palladium sur charbon d'un nitrophénol en hydroxyaniline en milieu basique.

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

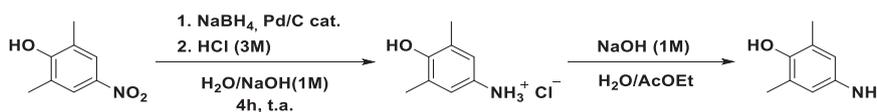


Schéma 3.1. Synthèse de la 3,5-diméthyl-4-hydroxyaniline avec  $\text{NaBH}_4$

Le produit final est purifié par simples échanges acido-basiques entre la forme chlorhydrate et aniline. L'aniline ainsi obtenue permet de synthétiser l'arylpentazole correspondant, mais deux problèmes majeurs ont été rencontrés.

Le premier provient du fait que la purification par échange acido-basique ne permet pas de se débarrasser de toutes les impuretés. En effet, lors des analyses par spectrométrie de masse et RMN il apparaît que le produit est contaminé, en quantité non négligeable, par un sous-produit provenant de la réaction. Ce sous-produit présente une masse  $m/z = 255,1$ , il a donc un nombre impair d'atomes d'azote. Ses protons aromatiques possèdent un déplacement chimique de 6,51ppm correspondant à un produit ne pouvant pas contenir une fonction nitro car ils sont plutôt blindés. Ce produit est par la suite chlorhydraté lors de l'ajout d'acide au mélange brut et il n'est pas éliminé lors du lavage à l'acétate d'éthyle. Nous en déduisons que ce produit est une amine aromatique. Nous n'avons pas poussé plus en avant les analyses pour identifier ce sous-produit.

Les diverses purifications par chromatographie flash n'ont pas donné de meilleurs résultats, au vu du caractère fortement polaire de cette hydroxyaniline. En effet, la purification était longue et une grande partie des fractions isolées présentait aussi un fort pourcentage d'impuretés. Ce problème était d'autant plus flagrant lors de la montée en échelle, cela limitait les synthèses à des ordres de grandeur de 5mmol avec un rendement de 20%.

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

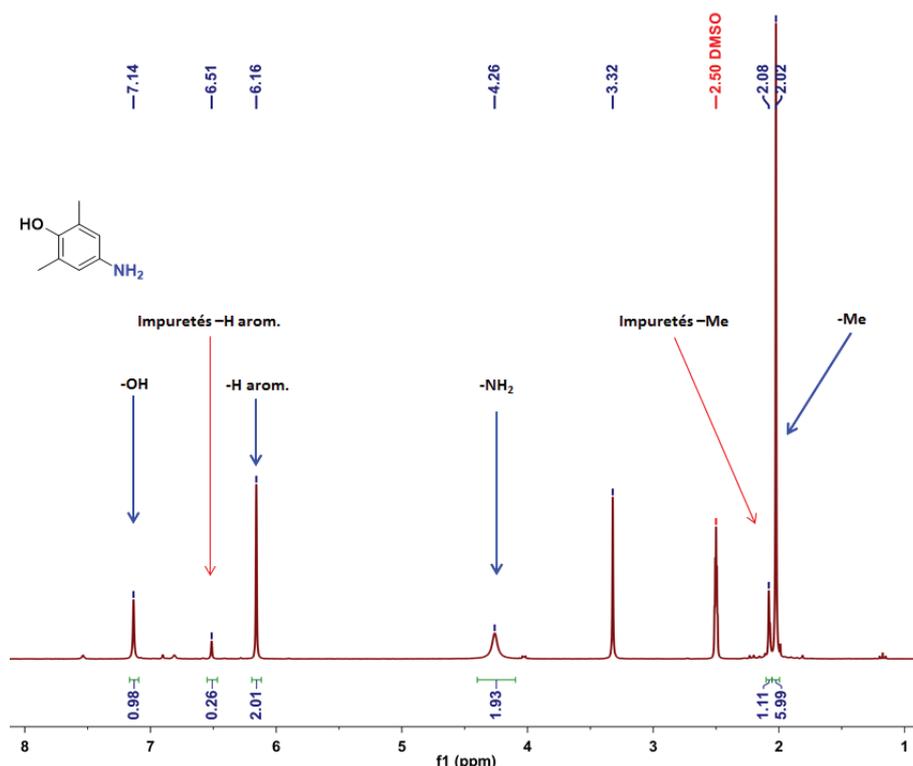


Figure 3.2. Spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'aniline contaminée dans le  $\text{DMSO-}d_6$

### (2) Réduction à l'acide formique

Pour remédier à ce problème une seconde synthèse a été testée pour comparer leur efficacité respective (Schéma 3.2.). Elle aboutit à la formation du chlorhydrate de l'hydroxyaniline, cette molécule est plus stable vis-à-vis de l'oxydation à l'air ambiant et donc stockable sur une période plus longue.

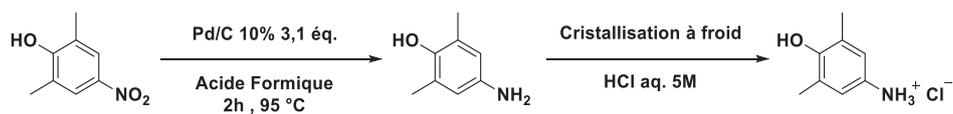
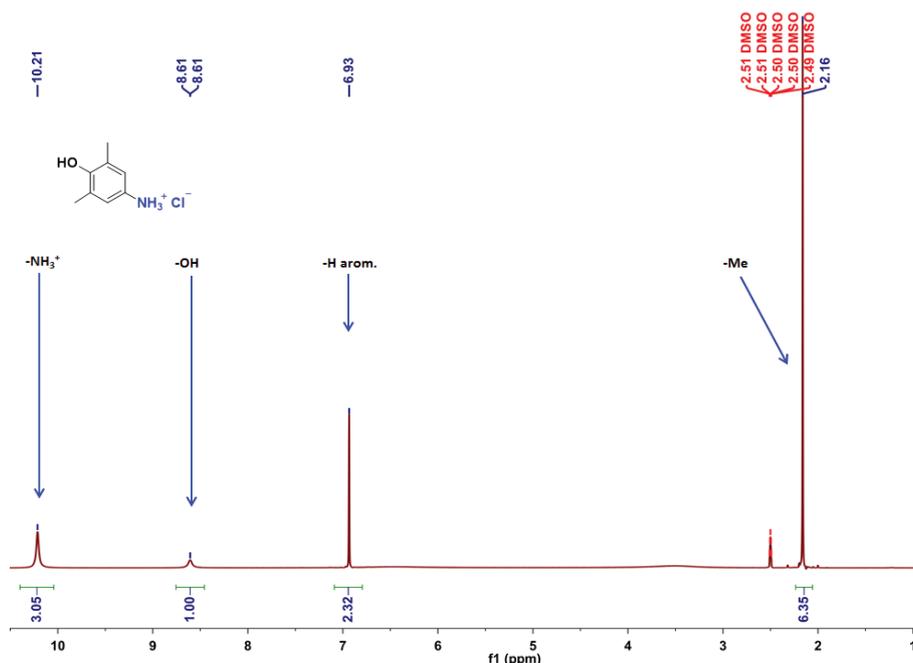


Schéma 3.2. Synthèse de la 3,5-diméthyl-4-hydroxyaniline à l'acide formique

Cette synthèse classique de réduction d'un nitrobenzène en chlorhydrate d'aniline est intéressante car la purification du produit brut par cristallisation à froid évite d'avoir recours à la chromatographie flash. Le chlorhydrate est obtenu pur (Figure 3.3.) avec un rendement de 47 %.

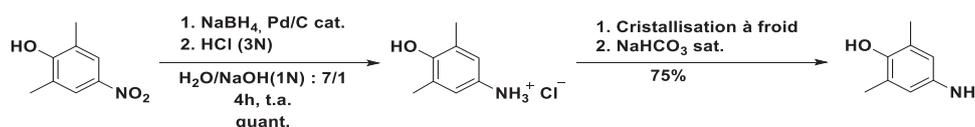
## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate



La synthèse directe du chlorhydrate est donc la plus intéressante des deux méthodes. En revanche, l'utilisation d'un excès de palladium sur charbon, ainsi que l'utilisation d'acide formique comme solvant représentent des limitations à cette méthode lors de la montée en échelle.

### (3) Protocole définitif

En conséquence, la synthèse choisie pour disposer de la 2,6-diméthyl-4-hydroxyaniline, en quantité suffisante, pour étudier la réactivité du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole est une combinaison des deux protocoles précédemment étudiés.



Par la suite, avant chaque utilisation, le chlorhydrate est solubilisé dans un minimum d'eau et cette solution est basifiée avec une solution de  $\text{NaHCO}_3$  saturée. L'aniline précipite lorsque le pH est neutre, elle est extraite à l'acétate d'éthyle, pour éliminer les sels de bore résiduels, et obtenir l'hydroxyaniline pure pouvant être utilisée dans la synthèse du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole. Le spectre de cette aniline (Figure 3.4.) présente les quatre signaux caractéristiques du produit, ces signaux correspondent à ceux de la littérature.<sup>[60]</sup>

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

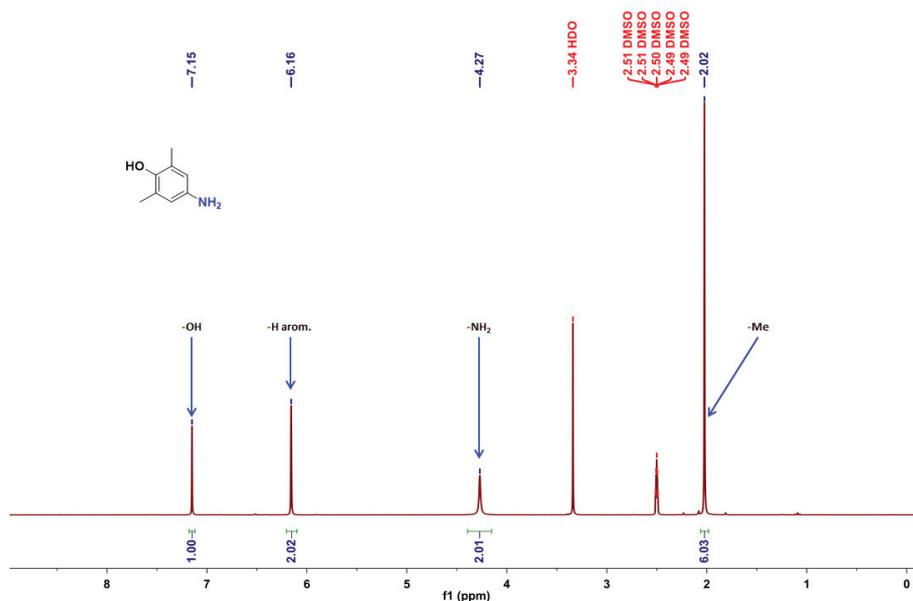


Figure 3.4. Spectre de la 3,5-diméthyl-4-hydroxyaniline pure dans le DMSO- $d_6$

Ce protocole amélioré permet de synthétiser le chlorhydrate de 4-hydroxy-3,5-diméthylbenzènaminium stockable à l'étuve pendant une longue période de temps, sur une échelle de 10g avec une excellente pureté et de le convertir rapidement en aniline nécessaire à la synthèse du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole.

### b) Synthèse du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole (1) Protocole développé par notre équipe

Après l'obtention de la 2,6-diméthyl-4-hydroxyaniline, la synthèse du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole (DMHPP) a été effectuée suivant le protocole utilisé pour la synthèse du phénylpentazole ; c'est-à-dire avec le nitrite d'isopentyle comme agent de diazotation, avec une quantité d'heptane limitée comme solvant apolaire et en ajoutant l'azoture de sodium au goutte à goutte en solution dans un mélange MeOH/H<sub>2</sub>O. En revanche le THF est utilisé comme solvant en lieu et place du méthanol car le sel de diazonium y est plus soluble.

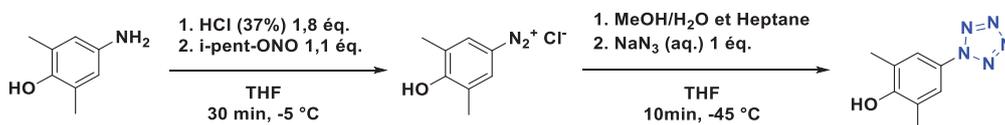


Schéma 3.4. Synthèse du DMHPP avec le nitrite d'isopentyle

Le produit obtenu après filtration est un solide violet clair mais les analyses RMN à froid du brut montrent que ce produit n'est pas l'arylpentazole recherché mais le composé diazo issu de la condensation du diazonium intermédiaire sur le 2,6-diméthylphénol provenant de la dégradation du diazonium.

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

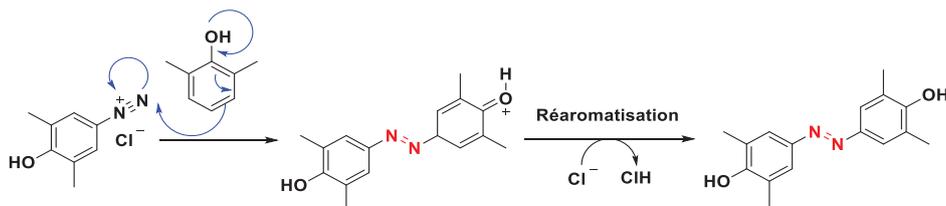


Schéma 3.5. Formation du 4,4'-dihydroxy-3,5,3',5'-tétraméthylazobenzol

Cette réaction parasite provient de la dégradation d'une partie du diazonium récemment formé, certainement à cause d'un mauvais contrôle de la température lors de l'ajout du nitrite d'isopentyle et pendant la formation du diazonium. Les spectres RMN  $^1\text{H}$  présentent un signal fortement déblindé à un déplacement chimique de 8,29ppm, attribué aux deux protons en position *-ortho* par rapport au groupement diazo. Ce déplacement chimique, fortement déblindé, des protons en *-ortho* se retrouve généralement dans les composés de type diazo.<sup>[61]</sup> De plus, l'analyse de masse de ce produit, réalisé en mode positif, présente un pic à  $m/z = 257,1$  correspondants à l'adduit  $[\text{M}+\text{H}]$  du composé diazo.

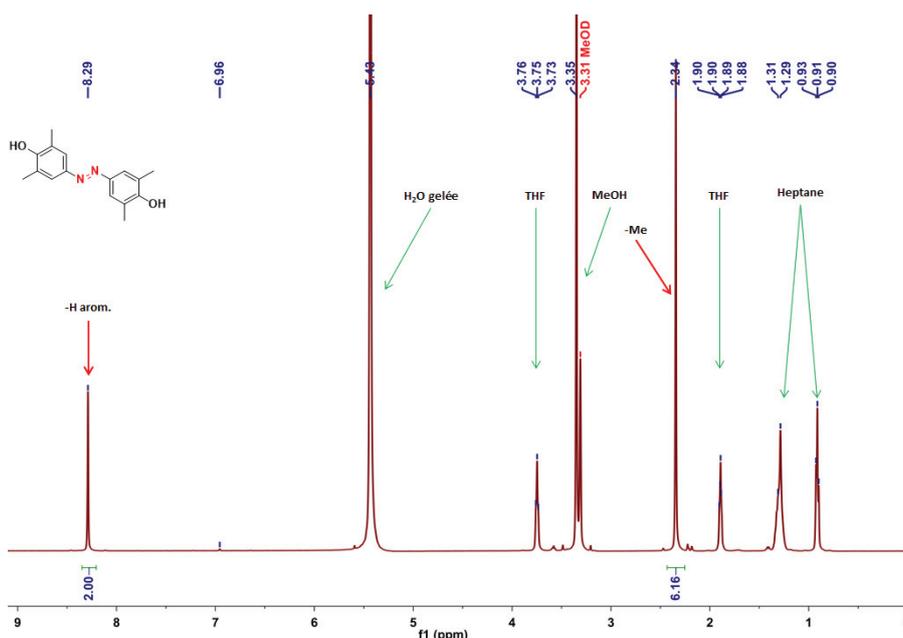


Figure 3.5. Spectre RMN  $^1\text{H}$  du 4,4'-dihydroxy-3,5,3',5'-tétraméthylazobenzol dans le MeOD

### (2) Protocole publié par Zhang

Par la suite, le protocole utilisé pour synthétiser l'arylpentazole est celui décrit par Zhang<sup>[18]</sup> avec le THF comme solvant, car c'est le solvant qui solubilise le mieux la 2,6-diméthyl-4-hydroxyaniline, et avec le nitrite de sodium comme agent de diazotation. Une légère modification sera apportée au niveau du solvant apolaire ajouté lors du refroidissement à savoir l'utilisation d'heptane à la place de l'éther de pétrole. Cette modification limite la

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

formation du 2,6-diméthyl-4-azidophénol. Après filtration, le produit isolé est un solide de couleur violette avec des reflets gris.

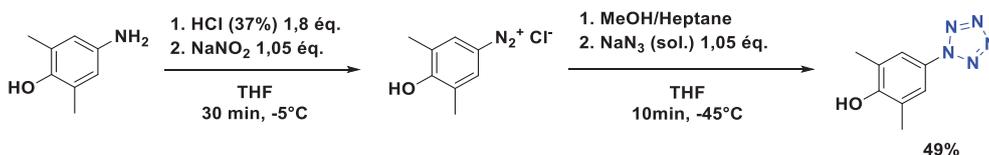


Schéma 3.6. Synthèse du DMHPP avec NaNO<sub>2</sub>

Les analyses RMN <sup>1</sup>H, à froid, font apparaître deux signaux caractéristiques du DMHPP, un à 2,32ppm pour les deux substituants méthyles et un à 7,77ppm pour les protons aromatiques et ceux du produit de dégradation thermique, le 4-azido-2,6-diméthylphénol, dont les signaux apparaissent à 2,18ppm, pour les -CH<sub>3</sub> et à 6,63ppm pour les protons aromatiques. Cette analyse RMN nous permet de calculer le ratio ArN<sub>5</sub>/ArN<sub>3</sub> = 9/1.

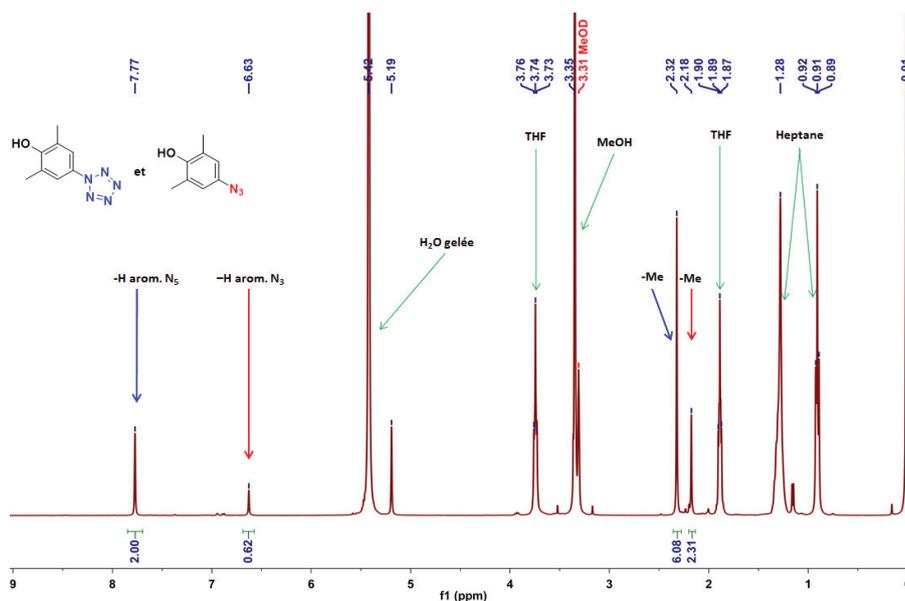


Figure 3.6. Spectre RMN <sup>1</sup>H du DMHPP dans le MeOD

De plus, il est possible de marquer la position 2 du cycle pentazole par du <sup>15</sup>N en utilisant du nitrite de sodium marqué comme réactif de diazotation. Les analyses RMN présentent un singulet caractéristique à 354,9ppm, avec l'ammoniac comme référence, correspondant au déplacement chimique de ce type d'azote référencé dans la littérature.<sup>[20]</sup>

Finalement, lors du retour à température du fritté double enveloppe et la dégradation complète de l'arylpentazole, le produit dégradé est analysé en RMN à température ambiante. Le spectre proton présente un singulet à 6,61ppm, pour les protons aromatiques, et un autre à 2,19ppm appartenant aux groupements méthyles. Pour le spectre de l'azote <sup>15</sup>N, il n'y a qu'un seul singulet à 244,7ppm, ce résultat est aussi en accord avec les travaux de

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

Witanowski.<sup>[20]</sup> Cette analyse montre que lorsque l'hydroxyphénylpentazole est laissé évoluer à température ambiante il se transforme uniquement en azoture de phénol et qu'aucun autre produit ne contamine le solide extrait.

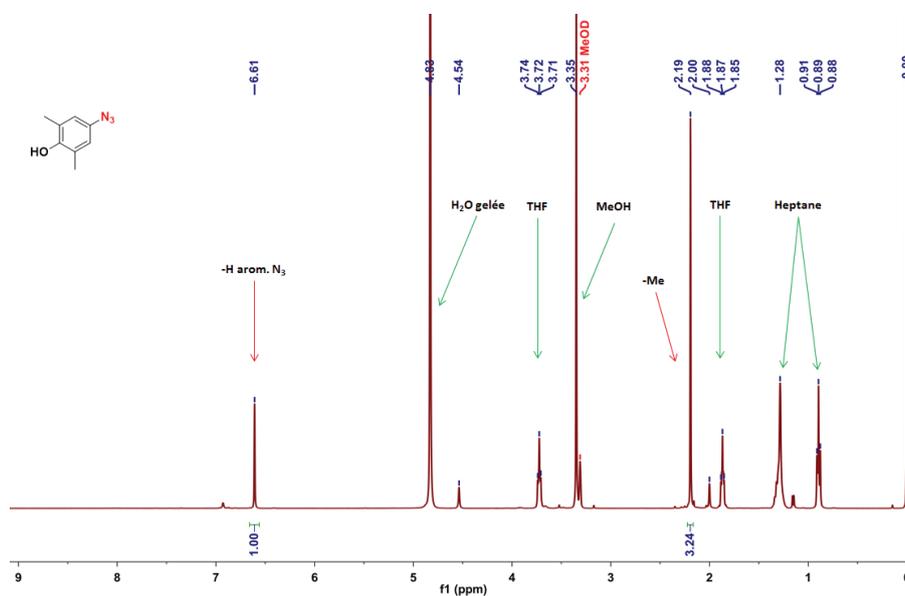


Figure 3.7. Spectre RMN <sup>1</sup>H du DMHPP dans le MeOD

L'analyse en Infrarouge présente une bande de faible intensité à 2107cm<sup>-1</sup> correspondant à un groupement azoture.

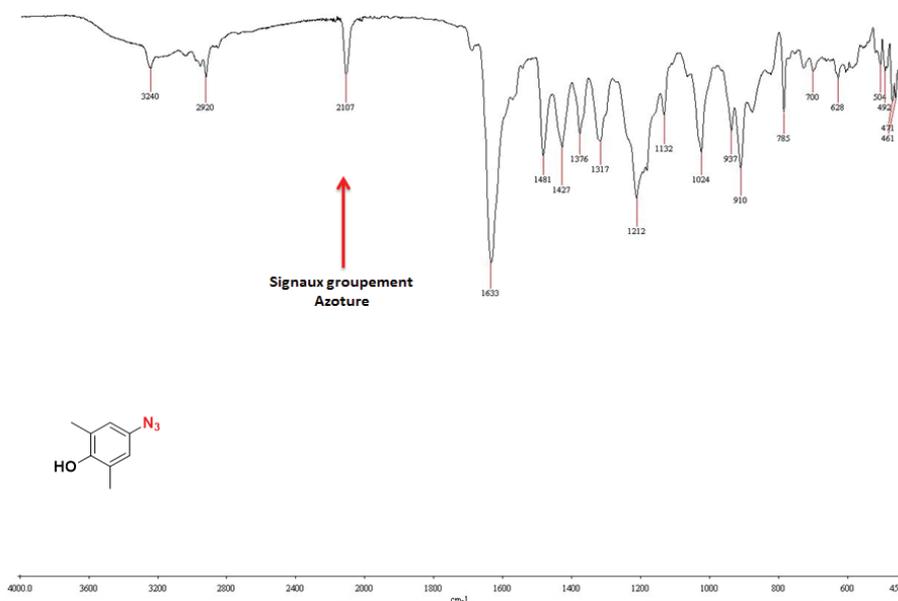


Figure 3.8. Spectre Infrarouge du 3,5-diméthyl-4-hydroxyazidobenzène

En conclusion, l'utilisation du protocole édicté par l'équipe de Zhang,<sup>[18]</sup> amélioré par l'utilisation d'heptane comme solvant apolaire caloporteur, permet de synthétiser plusieurs

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

grammes de 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole pour étudier son comportement électrochimique et pour tester différentes conditions d'oxydation amenant à la formation de l'anion pentazolate.

### 4. Synthèse du *p*-méthoxyphénylpentazole

La synthèse du *p*-méthoxyphénylpentazole (OMePP) repose sur les conditions proposées par Ugi et d'autres chercheurs du début des années 2000, avec quelques améliorations provenant des conclusions de nos équipes à Vert-le-Petit.

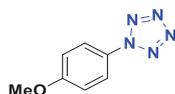


Figure 4.1. *p*-méthoxyphénylpentazole

Dans ce cas, le solvant de réaction est le méthanol et l'agent de diazotation utilisé est le nitrite d'isopentyle, ajouté à une température de  $-5^{\circ}\text{C}$  et en conservant le mélange réactionnel sous  $-2^{\circ}\text{C}$ , car l'exothermie est forte et peut engendrer la destruction du sel de diazonium. La formation de ce sel dure 45 minutes.

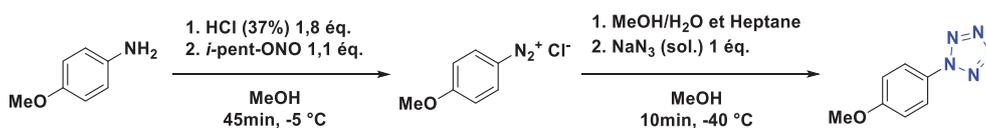


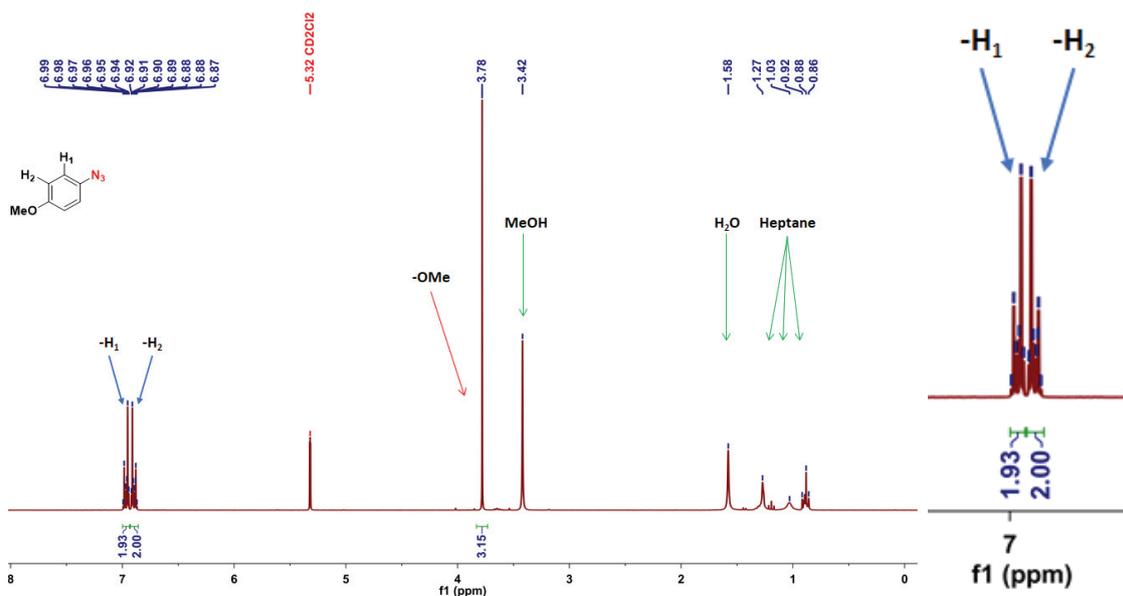
Schéma 4.1. Synthèse du OMePP

A ce stade les solvants polaires MeOH/H<sub>2</sub>O et de l'heptane sont introduits, puis l'azoture de sodium. Après 10min d'agitation, le mélange réactionnel est filtré à l'aide d'un fritté double-enveloppe refroidi avec un mélange composé de dichlorométhane et de glace carbonique ou d'azote liquide. Le précipité est récolté sur le fritté à l'aide de spatules plastiques et il est conservé dans un Dewar refroidi à l'azote liquide en s'assurant que la température ne dépasse pas  $-50^{\circ}\text{C}$  afin d'assurer une conservation du produit pendant plusieurs mois.

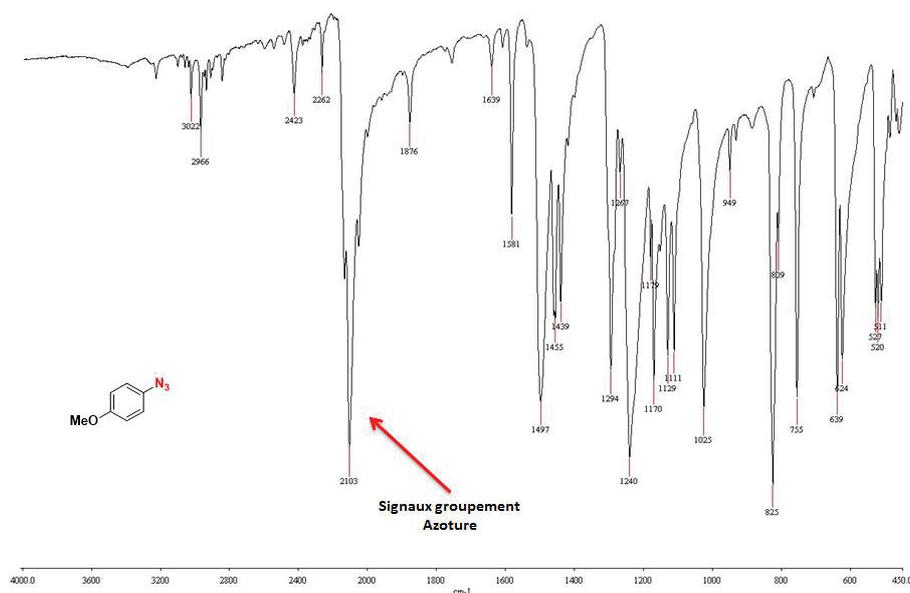
Ce produit a été lui aussi étudié par spectrométrie RMN à froid. L'analyse du proton présente deux doublets, un à 7,25ppm et le second à 8,10ppm et elle permet de déterminer le ratio  $\text{ArN}_5/\text{ArN}_3 = 8/2$ .

Enfin, le spectre RMN <sup>1</sup>H du 4-méthoxyazidobenzène, produit de dégradation du pentazole, possède deux multiplets autour de 7ppm.

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate



Enfin, l'analyse par spectroscopie Infrarouge de ce produit de dégradation montre la présence d'un pic intense à  $2103\text{ cm}^{-1}$ , ce signal est caractéristique du groupement azoture. Cela démontre la dégradation du *p*-méthoxyphénylpentazole en *p*-méthoxyazidobenzène.



Cet arylpentazole sera par la suite utilisé pour des analyses électrochimiques.

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

### C. Génération de l'anion pentazolate : $N_5^-$

#### 1. Réduction du phénylpentazole

##### a) Réaction en milieu hétérogène : $Na^0$

Les premiers tests de réduction du phénylpentazole ont consisté à reproduire les travaux publiés par Haas<sup>[34]</sup> avec le  $Na^0$  dans le THF. Le sodium solide est connu pour être un réactif permettant de réduire des composés aromatiques fonctionnalisés, principalement la déchloration<sup>[62]</sup> de chlorobenzène ou encore le clivage d'éthers d'aryle.<sup>[63]</sup>

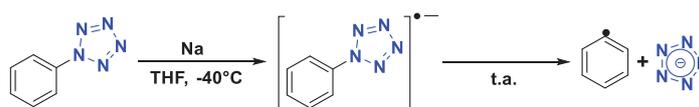


Schéma 1.1. Réduction du phénylpentazole au  $Na^0$

Comme présenté dans le paragraphe précédent, une solution de phénylpentazole dans le THF, à une concentration de  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , a été préparée et séchée pendant 3 jours à  $-40^\circ\text{C}$  avec du tamis moléculaire  $4\text{\AA}$ . A une fraction de cette solution sont ajoutés des petits copeaux de sodium solide. Après 48h de réaction l'aspect du sodium solide a changé, il se présente maintenant sous forme de fines paillettes. Par la suite, plusieurs échantillons du mélange réactionnel sont prélevés et traités de deux façons différentes avant d'être analysés par spectrométrie de masse. Une moitié des échantillons est conservée à froid ( $-40^\circ\text{C}$ ) et l'autre moitié est laissée remonter à température ambiante jusqu'à l'analyse, soit en somme 5 à 10 minutes.

Sur la seconde moitié les analyses par spectrométrie de masse ne montrent aucun signal à  $m/z = 70,02$ , ni le pic du radical phénylpentazole. Ces résultats sont les mêmes pour le mélange réactionnel conservé à  $-40^\circ\text{C}$  après le prélèvement.

D'après les analyses par spectrométrie de masse deux questions se posent. Tout d'abord, est-ce que le sodium solide est un réactif adéquat à ce type de réaction ? En effet, les auteurs de ces publications concluent que le sodium est un réducteur trop puissant<sup>[34]</sup> et qu'il limite le rendement de la réaction. De plus, il est possible que l'utilisation d'un réactif solide et non soluble dans le mélange réactionnel diminue grandement la réactivité de celui-ci. Les copeaux métalliques coupés au couteau possèdent une faible surface spécifique ce qui limite l'efficacité de la réaction. Enfin, la méthode d'analyse de spectrométrie de masse, avec une ionisation par électrospray de composé thermolabile, n'est pas la plus conseillée car ces molécules peuvent être complètement dégradées lors de leur ionisation.

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

### b) Réaction en milieu homogène : naphthaléniure de sodium

Les recherches d'un nouveau réactif permettant la réduction du phénylpentazole ont permis de sélectionner, parmi les différentes solutions de la littérature, le naphthalène-sodium.<sup>[64]</sup> Cet agent réducteur est efficace pour réduire des composés aromatiques chlorés, même lorsque le  $\text{Na}^0$  ne présente aucune réactivité et cela malgré son caractère réducteur plus faible que le sodium solide. Le naphthaléniure de sodium est soluble dans les solvants organiques ce qui augmente fortement sa réactivité du fait de l'homogénéité des mélanges réactionnels, en opposition avec le sodium solide et sa faible surface spécifique.

Les nouvelles synthèses reposent toujours sur le même principe, une solution de phénylpentazole à  $10^{-2}\text{M}$  dans le THF est séchée sur tamis moléculaire ( $4\text{\AA}$ ) avant d'être utilisée. La préparation du naphthalène-sodium est effectuée en parallèle suivant un protocole classique<sup>[65]</sup> consistant à faire réagir le sodium solide et le naphthalène à température ambiante pendant 2h dans le THF. Lors de cette réaction le mélange se colore en vert foncé. Pour finir, ces deux solutions sont refroidies à  $-60^\circ\text{C}$  et 1mL de chacune d'elle est prélevé et introduit dans un tube fermé hermétiquement puis placé dans un mélange cryogénique à  $-40^\circ\text{C}$ . Après ces deux ajouts, le mélange est agité pendant 48h à  $-40^\circ\text{C}$  et les produits formés sont analysés par spectrométrie de masse.

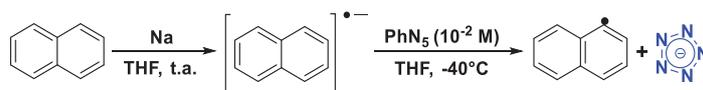


Schéma 1.2. Réduction du phénylpentazole au naphthaléniure de sodium

Les échantillons apportés en analyses de masse ont été traités de la même façon que lors des précédents tests de réduction, c'est-à-dire que l'un d'eux est laissé revenir à température ambiante et le second est conservé à  $-40^\circ\text{C}$ . Le spectre de l'échantillon réchauffé à température ambiante ne présente aucun signal caractéristique de l'anion pentazolate ou du radical anion de l'arylpentazole, contrairement à ce qui est décrit dans la littérature. De même le produit d'évolution à température ambiante n'a pu être observé alors que les analyses sont effectuées avec des modes de détection positive ou négative.

En revanche, lors de l'analyse de l'échantillon conservé à froid (Figure 1.1.), il apparaît le pic caractéristique du radical anion de l'arylpentazole avec une masse  $m/z = 147,0$ .

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

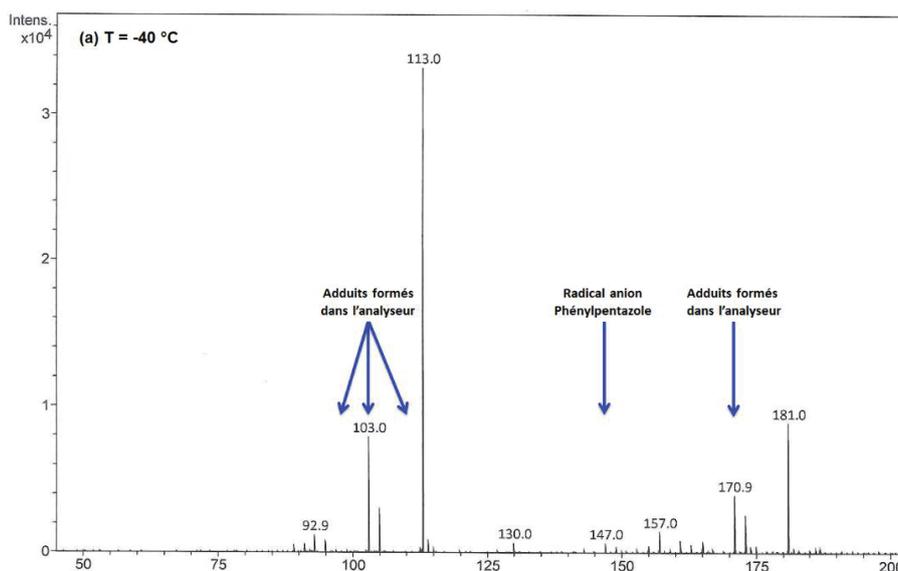


Figure 1.1. Spectre de masse de la réduction au naphthaléniure de sodium, échantillon conservé à froid

Lors de la remontée en température de ces échantillons aucun clivage de la liaison C–N, nécessaire à la formation de l’anion pentazolate, n’est observé (Figure 1.2.).

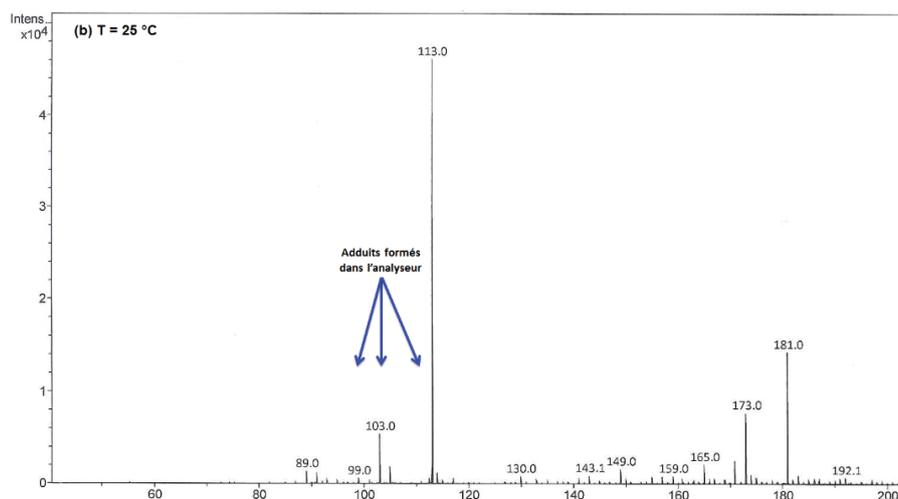


Figure 1.2. Spectre de masse de la réduction au naphthaléniure de sodium, échantillon laissé évoluer à température ambiante.

En conclusion, les travaux de la littérature n’ont pas pu être reproduits au laboratoire car l’anion pentazolate n’a pas été détecté en solution dans le THF, conservé à froid, après réduction du phénylpentazole par le sodium solide ou la naphthaléniure de sodium. Après discussion avec des experts en spectrométrie de masse il apparaît que la méthode d’ionisation en électrospray n’est pas adaptée à ce type de produit thermolabile. Une partie du produit peut être perdu pendant l’ionisation de celui-ci, diminuant grandement la puissance d’analyse. De plus, il apparaît que le  $\text{Na}^0$  n’est pas un réactif adéquat pour ce type de réduction car aucune réduction n’est observée. En revanche, le naphthaléniure de sodium donne un

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

résultat plus encourageant car il permet de générer le radical anion du phénylpentazole, mais lors de la remontée en température l'anion pentazolate n'est pas observé.

Finalement, cette méthode présente plusieurs zones d'ombres concernant les résultats d'analyses obtenus. Cette voie de synthèse n'est pas viable pour synthétiser des quantités d'anion pentazolate suffisante pour réaliser des analyses poussées sur sa stabilité et étudier de façon complète sa réactivité ou de possibles modes de coordination.

### 2. Oxydation du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole avec le couple *m*-CPBA/Fe<sup>II</sup>

#### a) Synthèse à température variable

##### (1) Protocole expérimental

Les travaux réalisés au laboratoire concernant la génération de l'anion pentazolate reposent sur l'oxydation du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole (DMHPP) par le couple *m*-CPBA/Fe<sup>II</sup>. Ces travaux ont été publiés par l'équipe de Zhang<sup>[36], [38]</sup> et ils permettent d'obtenir un complexe stable, à température ambiante, de l'anion pentazolate.

Dans un premier temps, avant que le laboratoire ne s'équipe d'un cryoplongeur, les tests ont été effectués avec une température de -45°C sur 8h puis à température ambiante pendant la fin des 16h de réaction. Pour rappel, les conditions décrites dans la littérature prévoient une température constante à -45°C pendant 24h. Mise à part cette divergence, le reste du protocole a été suivi à la lettre (Schéma 2.1.). L'arylpentazole a été solubilisé, à -45°C, dans un mélange MeOH/CH<sub>3</sub>CN. Puis le glycinat de fer a été ajouté en plusieurs portions et après 30 min de réaction le *m*-CPBA commercial, en solution dans le MeOH, a été introduit au goutte à goutte. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à -45°C pendant 8h, puis la température est remontée progressivement jusqu'à température ambiante pendant les 18 dernières heures.

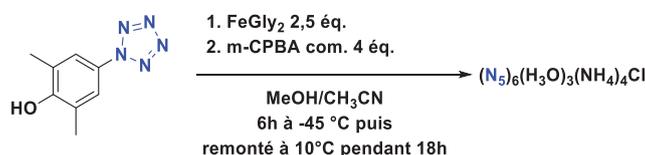


Schéma 2.1. Oxydation du DMHPP à température variable

Comme décrit dans les deux publications étudiées, le mélange réactionnel brut est filtré et solubilisé en phase aqueuse. L'eau est alors éliminée à l'évaporateur rotatif pour donner des produits bruts solides, de couleurs marron clair.

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

### (2) Analyses du produit brut

Les analyses des produits bruts ne présentent aucun élément caractéristique de l'anion pentazolate et ceci aussi bien en IR qu'en Raman.

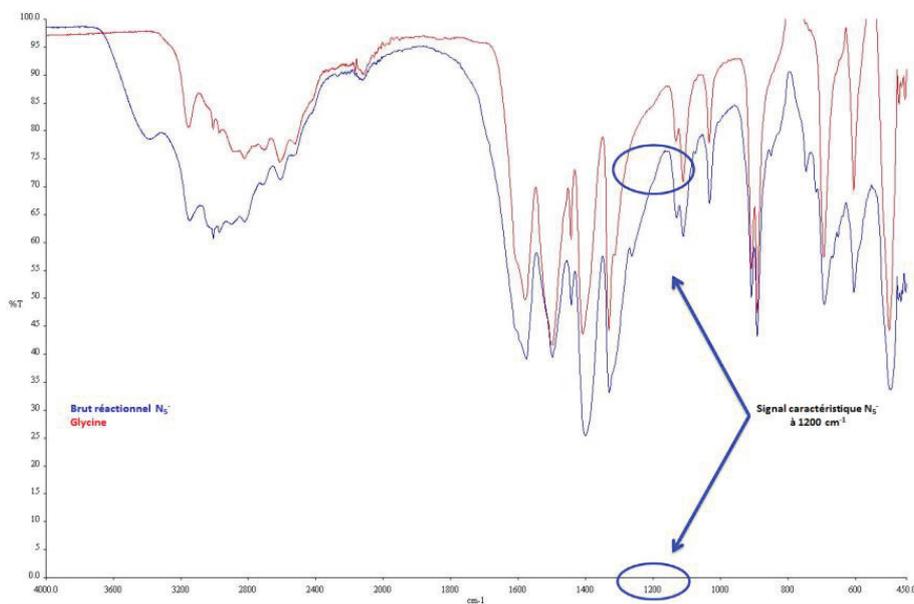


Figure 2.1. Spectre Infrarouge du produit d'oxydation du DMHPP

Le spectre infrarouge ne présente aucun signal autour de  $1200\text{cm}^{-1}$ , caractéristique de l'anion pentazolate, mais au contraire ce spectre est superposable à celui de la glycine. Il ne semble pas y avoir d'autres produits présents dans la phase aqueuse brute. Si l'anion  $\text{N}_5^-$  est présent, la quantité formée est trop faible pour être détectée en IR. Par conséquent, il est possible que les pics du  $\text{N}_5^-$  sont recouverts par ceux de la glycine.

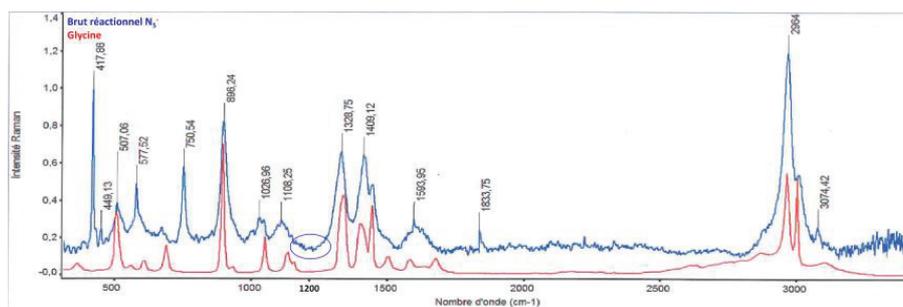


Figure 2.2. Spectre Raman du produit d'oxydation du DMHPP

L'analyse Raman ne permet pas non plus de détecter l'anion  $\text{N}_5^-$  car les spectres du produit brut et celui de la glycine sont identiques. Lorsque les signaux du saphir, à  $417\text{-}577\text{-}750\text{cm}^{-1}$ , sont soustraits de celui-ci aucun signal caractéristique du produit souhaité n'est observé vers  $1200\text{cm}^{-1}$ . Finalement, au vu des deux analyses réalisées les signaux observés sont superposables à ceux de la glycine. Il apparaît, a priori, que ces réactions n'engendrent pas le produit escompté mais plutôt la dégradation des réactifs. En revanche, nous n'observons pas

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

de signaux pouvant appartenir au *m*-CPBA, ou à un produit dérivé de type acide 3-chlorobenzoïque.

Les analyses RMN du produit brut, dans le DMSO-*d*<sub>6</sub>, font apparaître plusieurs pics dans la zone des aromatiques mais aucun d'eux à un déplacement chimique de 7,17ppm correspondant aux ions ammoniums, ces ions étant un constituant important et nécessaire à la stabilisation du complexe de l'anion pentazolate. Nous observons logiquement la présence d'un pic à 3,69ppm appartenant à la glycine<sup>[66]</sup> et deux multiplets à 7,52 et 8,05ppm pouvant provenir de l'acide 3-chlorobenzoïque.<sup>[67]</sup>

En parallèle de ces analyses, une partie du produit brut a été utilisé pour effectuer des tests de cristallisation en le solubilisant dans une solution EtOH/H<sub>2</sub>O : 95/5, à température ambiante. Ces tests n'ont pas donné le résultat escompté puisqu'aucun cristal n'a pu être formé.

### (3) Purifications

Les conditions de purification sont exposées dans les publications de Zhang<sup>[36]</sup> et Lu.<sup>[38]</sup> La purification du complexe de N<sub>5</sub><sup>-</sup> est réalisée par chromatographie flash en phase normale. Les diverses purifications réalisées avec cette technique ne nous ont pas permis d'obtenir le complexe souhaité. En utilisant un éluant AcOEt/EtOH le principal produit récupéré est l'acide 3-chlorobenzoïque. Nous n'avons pas été en mesure de détecter tout autre produit organique ou sel. L'analyse RMN présente les signaux caractéristiques de l'acide, confortée par une analyse par spectrométrie de masse (*m/z* = 155,0).

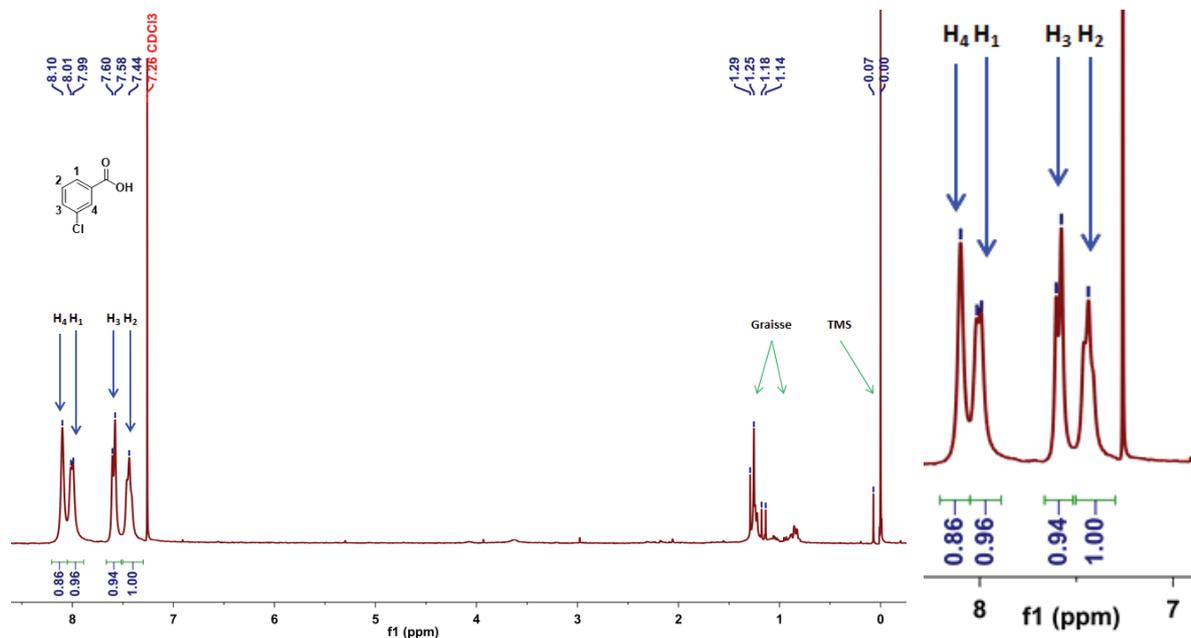


Figure 2.3. Spectre RMN <sup>1</sup>H du produit pur issu de l'oxydation du DMHPP dans le CDCl<sub>3</sub>

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

### (4) Techniques de suivi *in-situ*

Le fait de ne pas être capable de purifier l'anion pentazolate comme décrit par Zhang soulève de nouvelles questions. La principale étant de savoir si nous formons cet anion au cours de la réaction ou non. Pour cela deux techniques de suivi *in-situ* de la réaction ont été utilisées.

Tout d'abord, les recherches se sont orientées vers des analyses Raman *in-situ*. Pour ce faire, les réactifs et les principaux sous-produits identifiés ont été analysés par spectroscopie Raman sous forme solide puis solubilisés dans le solvant réactionnel, MeOH/CH<sub>3</sub>CN : 1/1. Le but de ces travaux était de savoir si les réactifs et les sous-produits possédaient des signaux caractéristiques dans la même zone que ceux de l'anion pentazolate, c'est-à-dire aux alentours de 1200cm<sup>-1</sup>, mais aussi de savoir si la spectroscopie Raman est suffisamment sensible pour suivre cette réaction en temps réel. Des spectres ont été enregistrés à des concentrations oscillant entre 0,01 à 1M. Ces études ont montré que cette analyse ne peut pas être utilisée lorsque le mélange réactionnel est trop dilué car seules les analyses des solutions possédant une concentration de 1M peuvent être exploitées.<sup>[68]</sup> En effet, en deçà de 0,1M seuls les signaux des solvants sont observables, et le protocole utilisé stipule que le mélange réactionnel est fortement dilué à 0,03M.

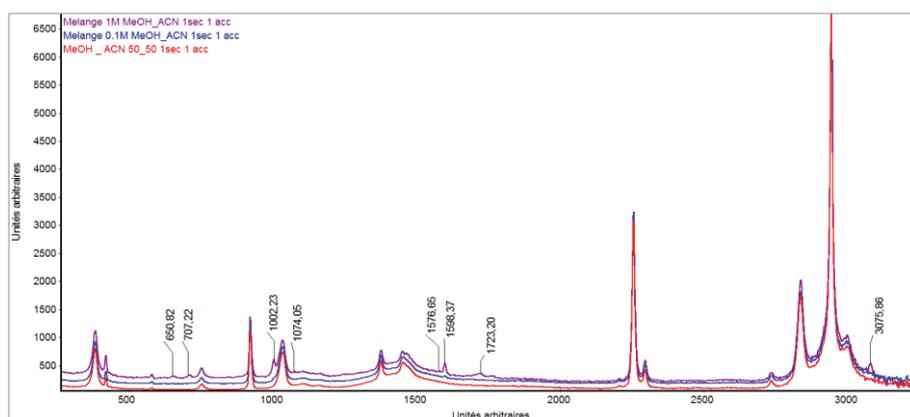


Figure 2.4. Spectres Raman des mélanges réactionnels à des concentrations de 1, 0,1 et 0,01M

La seconde méthode de suivi *in-situ* envisagée est le suivi par spectrométrie de masse, cette méthode est suffisamment sensible pour détecter la formation du cyclopentazolate. Les suivis de synthèse réalisés n'ont cependant pas mis en évidence la formation du cycle N<sub>5</sub><sup>-</sup>. Aucun pic de valeur m/z = 70,01 n'est observé en mode négatif. Seul le pic caractéristique de l'acide 3-chlorobenzoïque, m/z = 155,0 étant observé.

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

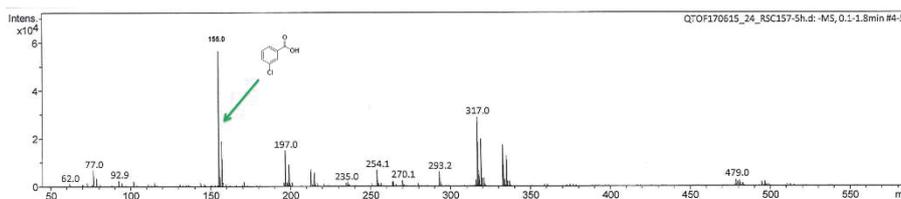


Figure 2.5. Suivi *in-situ* par spectrométrie de masse

En conclusion, après ces différents tests, le complexe  $(N_5)_6(H_3O)_3(NH_4)_4Cl$  n'a pu être isolé et surtout la formation de l'anion pentazolate n'a pas été observée. Il semblerait que le *m*-CPBA et le glycinate de fer n'oxydent pas le DMHPP dans notre cas, car seuls leurs sous-produits sont isolés en fin de réaction, et il ne reste pas de DMHPP ni d'azoture de phényle. En conséquence, nous avons équipé le laboratoire avec un cryoplongeur pour maintenir une température constante à  $-45^\circ C$  pendant les 24h que dure cette réaction.

### b) Réaction à la température fixe de $-45^\circ C$

#### (1) Synthèse et analyse du produit brut

Nous avons entrepris plusieurs modifications par rapport aux conditions précédentes (Schéma 2.2.) afin de reproduire le plus fidèlement possible les conditions décrites dans la littérature.

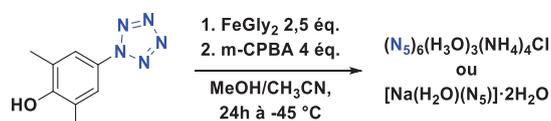


Schéma 2.2. Oxydation du DMHPP à  $-45^\circ C$

La première modification est de réaliser la réaction à une température constante de  $-45^\circ C$  pendant toute la réaction, grâce à l'utilisation d'un cryoplongeur permettant de maintenir indéfiniment ces conditions de température. C'est seulement après ces 24h de réaction que le mélange réactionnel est filtré à température ambiante avant d'évaporer les solvants à l'évaporateur rotatif.

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate



Figure 2.6. Cryoplongeur

Ensuite, il a été décidé de ne plus utiliser de *m*-CPBA commercial, car il est constitué à 77% de peracide et le produit commercial inclut un mélange d'environ 10% d'acide dérivé et d'eau, à comparer avec celui utilisé par l'équipe de Zhang<sup>[36]</sup> qui est annoncé à 81%.

Enfin, la seconde publication sur la génération de complexes d'anions pentazolates, publiée par l'équipe de Lu,<sup>[38]</sup> a apporté plus de précisions sur le traitement de la réaction avec l'ajout d'une seconde filtration pour éliminer les résidus organiques présents dans le mélange brut. Cette filtration a lieu après la solubilisation du brut réactionnel dans l'eau, ce brut provenant de l'évaporation des solvants organiques, à savoir l'acétonitrile et le méthanol.

A la suite de ces modifications le produit obtenu est un solide dont l'analyse par spectrométrie de masse révèle la présence de l'anion pentazolate avec un pic à un rapport  $m/z = 70,0156$ .

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

### Phase aqueuse

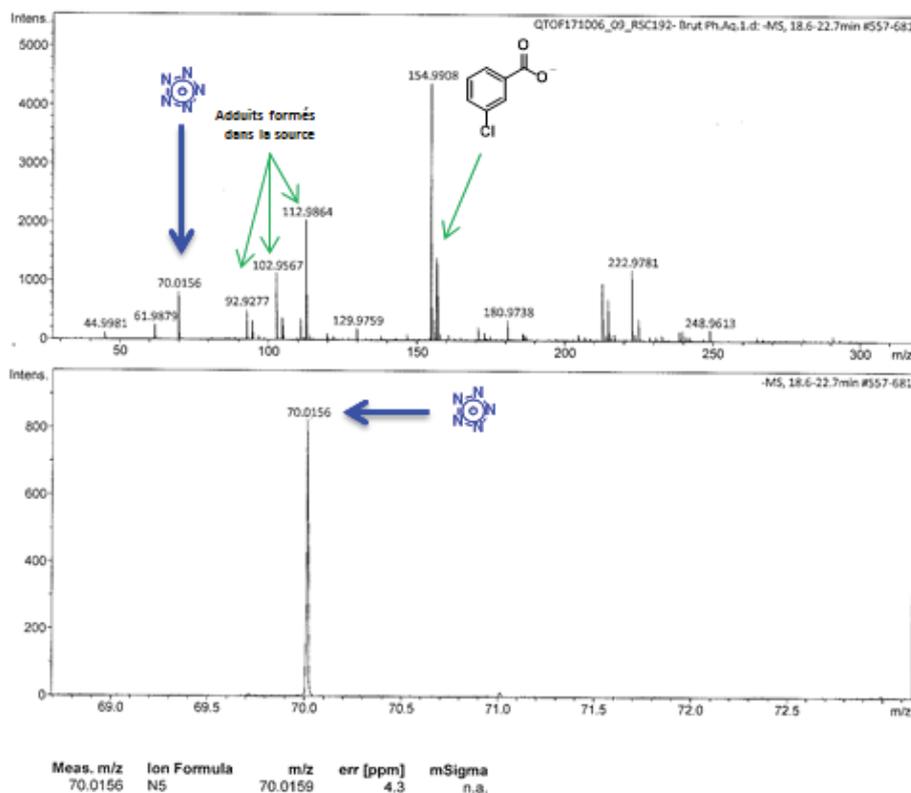


Figure 2.7. Spectre de masse de la phase aqueuse post-oxydation

Cette analyse met aussi en lumière la présence d'un contaminant, il s'agit de l'acide 3-chlorobenzoïque provenant du *m*-CPBA. Il est présent en quantité importante dans la phase aqueuse, comme le démontre les analyses complémentaires par spectroscopie Infrarouge et Raman. Cependant, ces deux nouveaux spectres ne montrent aucun signal caractéristique de l'anion pentazolate autour de  $1200\text{cm}^{-1}$ .

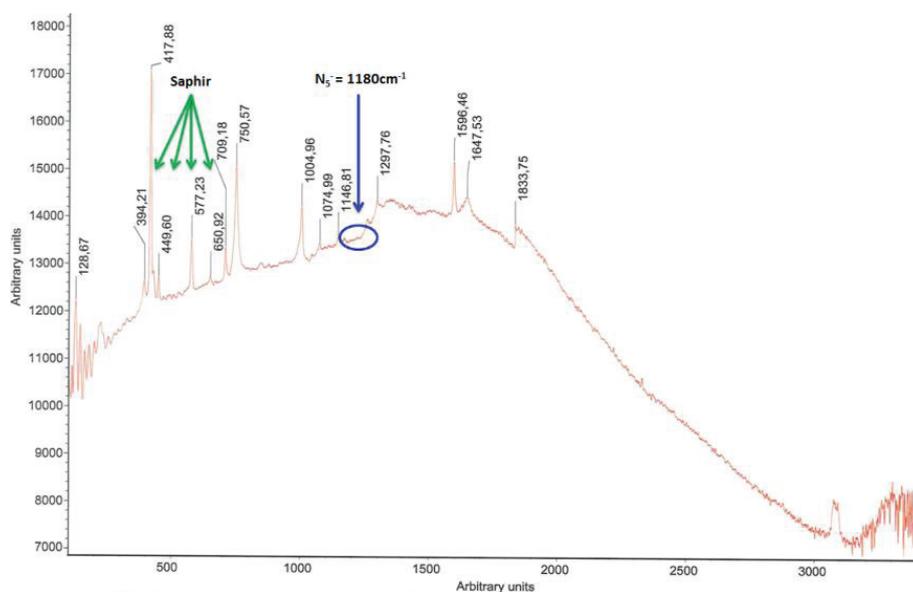


Figure 2.8. Spectre Raman de la phase aqueuse post-oxydation

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

Le spectre Raman de la phase aqueuse brute a été effectué avec une longueur d'onde de  $765\text{cm}^{-1}$ . Un important phénomène de fluorescence apparaît. En effet, la ligne de base du signal n'est pas rectiligne mais particulièrement bombée. En revanche, une fois les signaux du saphir éliminés, les seuls pics restants correspondent à ceux du 3-chlorobenzoate, formé au cours de la réaction. Ces observations sont en accord avec le spectre infrarouge de cette phase aqueuse (Figure 2.9.).

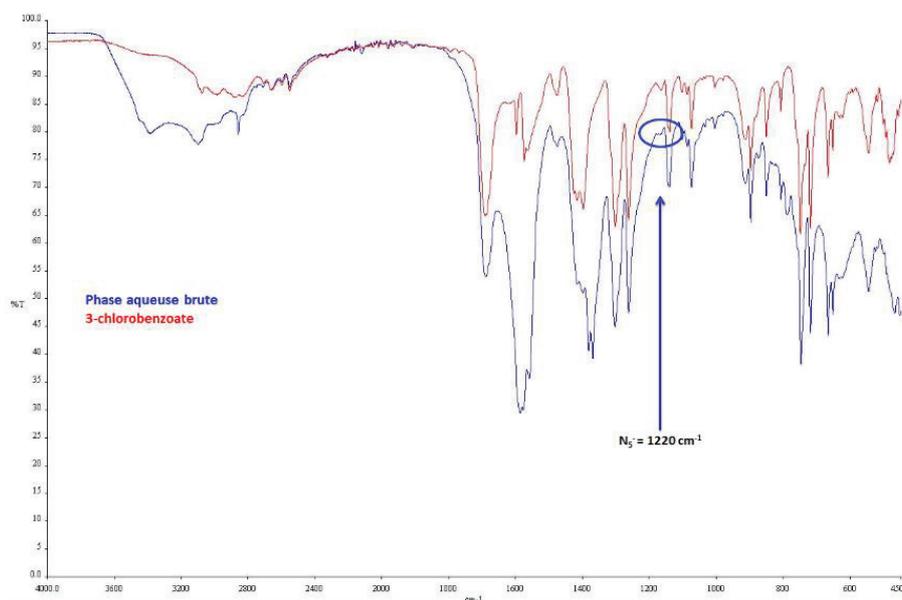


Figure 2.9. Spectre Infrarouge de la phase aqueuse post-oxydation

La zone autour de  $1200\text{cm}^{-1}$  ne présente aucun pic alors que le signal caractéristique de l'anion pentazolate se situe vers  $1220\text{cm}^{-1}$ . Ce spectre issu de la phase aqueuse et celui de l'acide 3-chlorobenzoïque sont eux aussi superposables comme pour les analyses Raman. La bande d'absorption la plus intense à  $1586\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration de valence  $\nu_{\text{C=O}}$  d'un carboxylate. Les auteurs des deux articles étudiés ne font jamais état de la formation de ce sous-produit. Finalement, au vu de cette contamination importante il est nécessaire de purifier le mélange brut obtenu.

### (2) Purification

#### (a) Révélateurs

Pour suivre ces purifications deux méthodes de suivi colorimétrique ont été mises en œuvre. La première consiste à repérer les ions azotures à l'aide du réactif  $\text{FeCl}_3$  et la seconde consiste à utiliser le réactif de Nessler pour révéler les ions ammoniums constituant le complexe d'anion pentazole.

Le principe de la détection des ions azotures avec le  $\text{FeCl}_3$  a été présenté précédemment. Dans ce cas-là, il s'agissait de révéler la présence d'ions  $\text{N}_3^-$  provenant de la dégradation thermique

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

de l'anion pentazolate. Il était donc probable d'avoir en solution ces deux types d'anions,  $N_3^-$  et  $N_5^-$ , dans les mêmes fractions provenant de la purification.

Pour le réactif de Nessler, il s'agissait de repérer les ions ammoniums présents dans le complexe décrit par Zhang,<sup>[36]</sup>  $(N_5)_6(H_3O)_3(NH_4)_4Cl$ . Ce réactif, de formule  $K_2(HgI_4)$ ,<sup>[69]</sup> est un révélateur spécifique et très sensible des ions ammoniums,<sup>[70]</sup> ceci même à faible concentration (Schéma 2.3.). En effet, lors de la réaction entre le mercure et les ions ammoniums il apparaît un précipité, de couleur jaune ou brune, en solution.



Schéma 2.3. Révélation des ions ammoniums par complexation au mercure

### (b) Chromatographie flash en phase normale

En suivant les conclusions exposées par Zhang<sup>[36]</sup> les premiers tests de purification ont été réalisés par chromatographie flash en phase normale. L'éluant utilisé est un mélange AcOEt/EtOH dont la composition varie de 10/1 à 3/1.

Cette purification est suivie à l'aide des deux révélateurs présentés précédemment mais aucun de ces tests ne sont positifs. Après des analyses par spectrométrie de masse, l'anion pentazolate n'a été repéré dans aucune des fractions obtenues pendant la purification.

Finalement, les seuls produits séparés du mélange réactionnel par purification sur gel de silice sont l'acide 3-chlorobenzoïque, en grande quantité, et des traces de 2,6-diméthylbenzoquinone visible en RMN, dans le  $CDCl_3$ , avec des signaux à 2,05 et 6,56ppm. Ces deux produits organiques sortent en tête de colonne du fait de la forte polarité de l'éluant.

Cette méthode de purification par chromatographie flash en phase normale n'est pas adaptée pour ce type de composé. En effet, l'anion pentazolate se présente sous la forme de sel inorganique aussi bien sous la forme  $(N_5)_6(H_3O)_3(NH_4)_4Cl$ ,<sup>[36]</sup> que sous la forme  $[Na(H_2O)(N_5)] \cdot 2H_2O$ .<sup>[38]</sup> Ces sels ne peuvent pas être purifiés en phase normale car leur affinité avec la silice apparaît trop importante. Il nous a semblé plus adapté d'utiliser une purification par chromatographie en phase inverse afin d'isoler le complexe de  $N_5^-$ .

### (c) Chromatographie flash en phase inverse

Dans ce paragraphe, nous détaillerons les tests de purification du mélange réactionnel contenant l'anion pentazolate par chromatographie flash en phase inverse. La phase mobile est constituée d'un mélange  $CH_3CN/H_2O$  tandis que la phase stationnaire est de la silice greffée C18.

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

Le principal éluant testé est constitué de deux solvants fortement polaires,  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  : 1/1, permettant de solubiliser les divers produits constituant le mélange brut. Cela permet de séparer les sels inorganiques des sous-produits organiques (acide 3-chlorobenzoïque et benzoquinone). Cette fois, le test colorimétrique de Nessler donne des résultats positifs. Lorsque celui-ci est ajouté aux fractions sorties en tête de colonne un précipité brunâtre est observé.

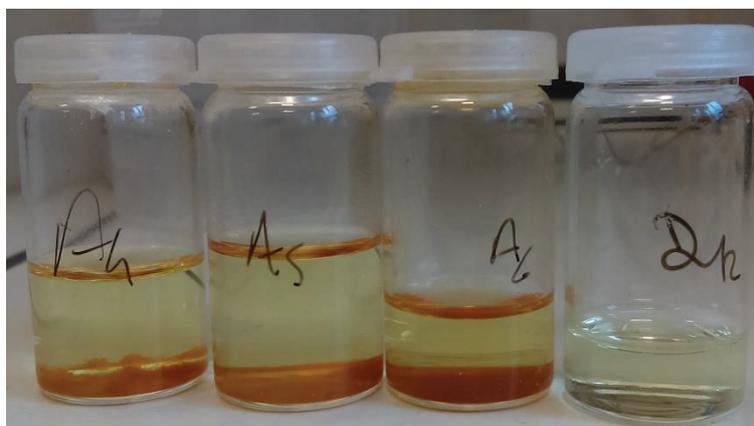


Figure 2.10. Tests colorimétriques au réactif de Nessler

De plus, les analyses par spectrométrie de masse de ces fractions montrent la présence de l'anion pentazolate ( $m/z = 70,0145$ ) et du sous-produit de réaction le 3-chlorobenzoate ( $m/z = 154,9902$ ).

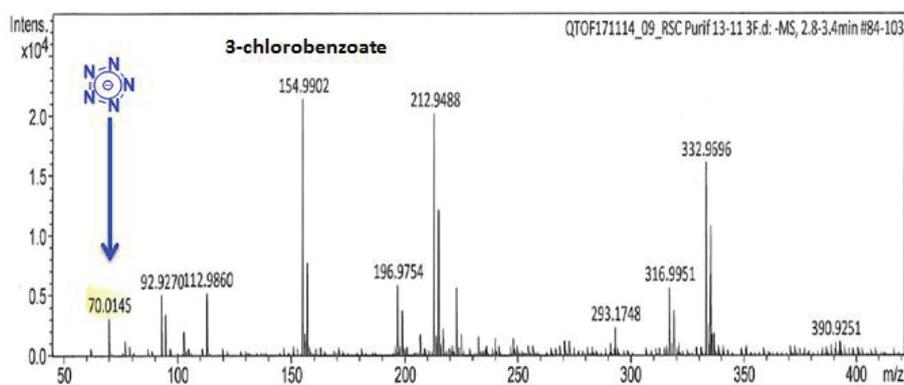


Figure 2.11. Spectre de masse post-purification sur C18

Ces résultats sont confirmés par les analyses infrarouges (Figure 2.12.). Nous attribuons le pic intense à  $1262\text{cm}^{-1}$  à l'anion pentazolate, compris entre les résultats publiés précédemment ( $1224\text{cm}^{-1}$ ) et les calculs théoriques ( $1284\text{cm}^{-1}$ ).<sup>[71]</sup> En revanche, le 3-chlorobenzoate est présent en grande quantité. Ses signaux caractéristiques sont très intenses à  $1303$ ,  $1404$ ,  $1596\text{cm}^{-1}$ .

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazole

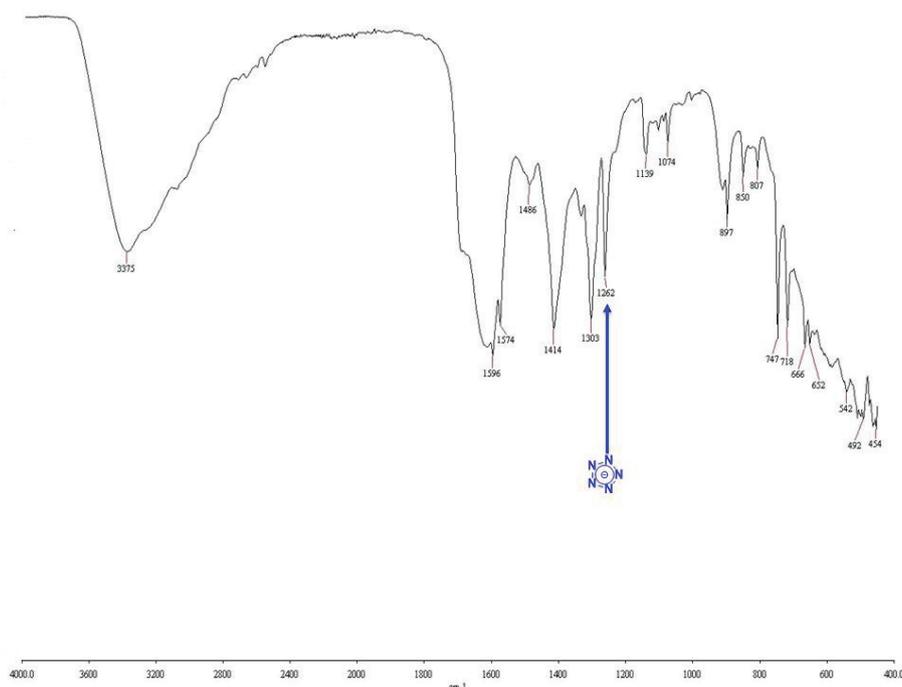


Figure 2.12. Spectre Infrarouge post-purification sur gel de silice C18

Afin d'améliorer la séparation de ces deux composés, nous avons testé différentes variations de polarité de l'éluant. Lorsque la proportion d'acétonitrile est augmentée jusqu'à CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O : 9/1 aucune séparation entre l'anion pentazole et le 3-chlorobenzoate n'est observée. De plus, cela a pour effet d'entraîner les sous-produits organiques car leur affinité avec l'éluant est augmentée et cela diminue la qualité de la séparation. Dans le sens inverse, avec un éluant CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O évoluant de 1/1 à 1/9, l'efficacité de séparation des deux sels n'est pas augmentée. Le même mélange est obtenu en tête de colonne et aucune fraction ne contient le complexe pur. Finalement cela a pour seul effet de bloquer les produits organiques (acide 3-chlorobenzoïque et benzoquinone) sur le gel de silice greffée C18.

Après avoir buté sur la purification en phase normale, l'utilisation d'une phase inverse a permis d'isoler le complexe N<sub>5</sub><sup>-</sup>, toutefois présent en quantité minoritaire dans le 3-chlorobenzoate. Cet anion a été mis en évidence par spectrométrie de masse ( $m/z = 70,0145$ ) et par IR ( $\nu = 1262\text{cm}^{-1}$ ). Mais il est nécessaire de mettre au point une méthode de purification complémentaire.

Il est nécessaire de trouver une autre méthode de purification que l'utilisation de gel de silice car nous n'avons pas pu reproduire le résultat de la littérature. De plus, les purifications par chromatographie en phase inverse n'ont pas permis de séparer le complexe d'anion pentazole des diverses impuretés présentes en phase aqueuse.

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

### (d) Lavage Acide/Base

Nous avons alors développé une nouvelle technique de purification reposant sur la différence de pKa entre les deux produits présents dans la phase aqueuse. En effet, l'acide 3-chlorobenzoïque a un pKa de 3,83 et celui de l'anion pentazolate, d'après des calculs théoriques,<sup>[72]</sup> est équivalent à celui de l'acide nitrique qui a un pKa égal à -1,3. Dans cette optique plusieurs acides ont été testés (Tableau 1.) pour purifier le complexe en faisant précipiter sélectivement l'acide 3-chlorobenzoïque en phase aqueuse.

Tableau 1. pKa des différents acides testés

Acides	HCl	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	HF <sub>4</sub>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
pKa	-5	2,12	1,80	1,99

Cette purification consiste à solubiliser le brut réactionnel dans un minimum d'eau (pH d'environ 4) puis les solutions acides, diluées à 0,1 M, sont ajoutées au goutte à goutte jusqu'à obtenir un pH d'environ 1. Au cours de ces ajouts l'acide 3-chlorobenzoïque précipite et il est extrait par l'intermédiaire de lavage avec de l'acétate d'éthyle.

De tous ces tests, seul celui avec l'acide chlorhydrique engendre la dégradation de l'anion pentazolate car celui-ci est un acide trop fort (pKa = -5). Il protone donc cet anion pour former l'espèce N<sub>5</sub>H, cette espèce possède une stabilité moins grande que l'anion pentazolate N<sub>5</sub>. Ceci est dû au fait que les atomes d'azotes ne sont plus tous identiques, ce qui limite la résonance de l'ensemble et donc sa stabilité.

Nous avons sélectionné l'acide phosphorique comme acide de choix pour purifier cette phase aqueuse brute. Les analyses par spectrométrie de masse montrent la présence de l'anion pentazolate avec un pic intense à m/z = 70,0155. De plus, avec l'augmentation de la pureté du produit il a été possible de réaliser des analyses par spectrométrie de masse MS-MS. Il en ressort que la fragmentation de ce produit engendre la formation d'un ion de masse m/z = 42,0091 attribué à l'ion azoture (N<sub>3</sub><sup>-</sup>). Ce dernier résultat démontre sans équivoque la formation de l'anion pentazolate à l'aide de ce procédé.

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

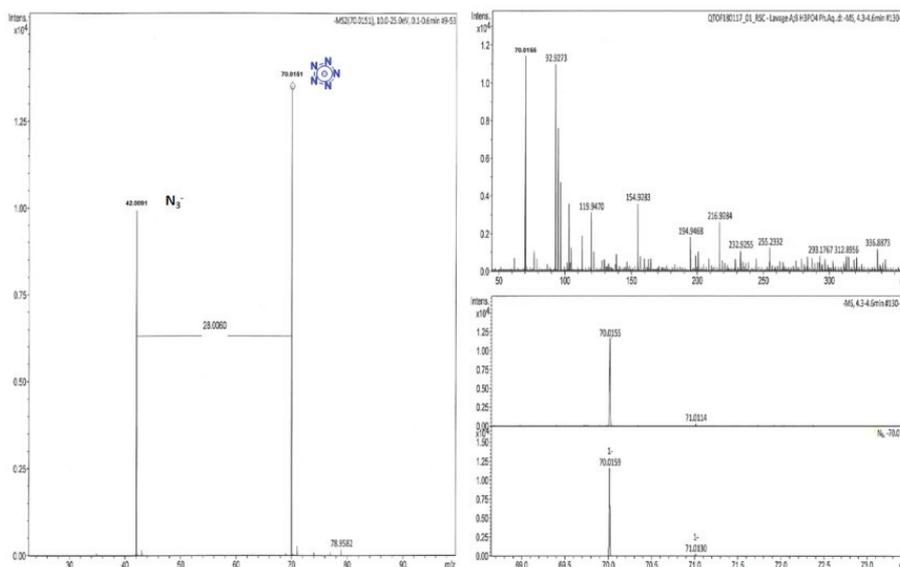


Figure 2.13. Spectre de masse post lavage par précipitation sélective de l'acide

L'analyse MS-ESI montre également la présence dans le produit solide des ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  avec un pic caractéristique à  $m/z = 96,9695$ , dont les bandes caractéristiques sont identifiables par IR ( $925, 1031, 2352$  et  $2781\text{cm}^{-1}$ ) et recouvrent la bande autour de  $1200\text{cm}^{-1}$ , associée au cycle  $\text{N}_5^-$ .

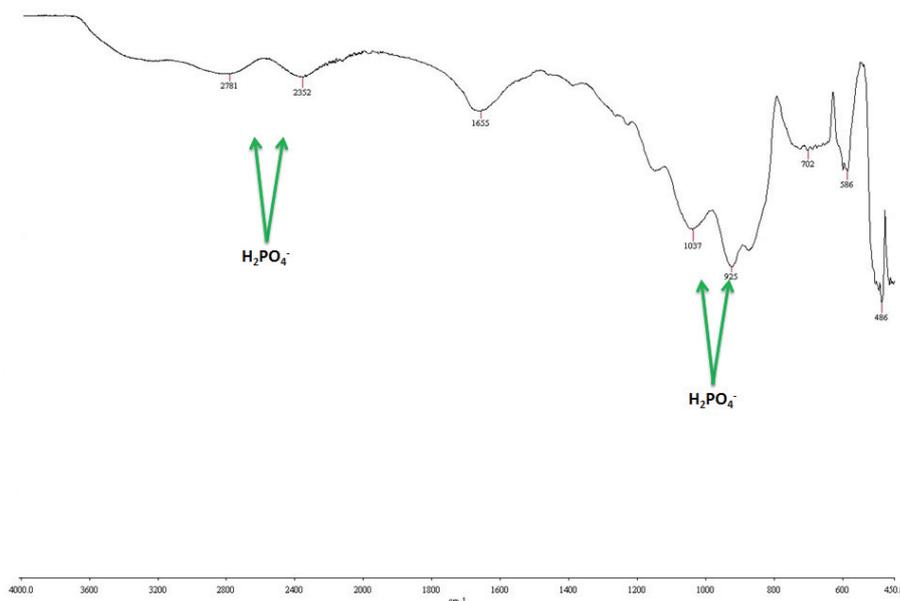


Figure 2.14. Spectre Infrarouge post lavage par précipitation sélective de l'acide

Notre purification permet ainsi de séparer l'anion pentazolate du 3-chlorobenzoate sans le dégrader. Toutefois, ce contaminant est remplacé par un autre issu de l'acide utilisé lors de cette purification. Malgré toutes les techniques de purification, il est donc très compliqué

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

d'isoler le cycle  $N_5^-$  pur. La dernière technique mise en œuvre pour isoler ce composé est alors de le faire cristalliser pour le séparer du reste des impuretés.

Des analyses élémentaires ont été effectuées sur le brut réactionnel et sur le produit après purification par cette méthode à l'acide phosphorique pour déterminer la quantité d'azote contenue dans les différents produits obtenus et isolés (Tableau 2.).

**Tableau 2.** Analyses élémentaires

	%C	%H	%N
<b>Produit brut</b>	27,05	2,82	7,22
<b>Lavage acide <math>H_3PO_4</math></b>	2,99	1,51	3,86

L'analyse d'un échantillon de 1,62g de mélange réactionnel brut montre qu'il est composé à 27% de carbone, provenant presque exclusivement du 3-chlorobenzoate au vu des analyses précédentes, et qu'il est composé à 7% d'azote, que nous supposons provenir de l'anion pentazolate. Cela signifie que cet échantillon brut contient 5,3mmol de sous-produit benzoate et 1,7mmol d'anion pentazolate, le ratio molaire benzoate/ $N_5^-$  est donc égal à 3. Avec ces résultats expérimentaux et nos hypothèses, nous sommes en mesure de calculer un rendement pour cette réaction d'oxydation qui est de 16%. Dans le cas de l'analyse du produit purifié par lavage acide ce ratio a diminué jusqu'à être de 1, bien que le pourcentage d'azote diminue, cela étant dû à la présence d'ion  $H_2PO_4^-$ . En effet, un échantillon de 0,25g de produit lavé renferme 0,14mmol d'anion pentazolate et 0,1mmol de résidu benzoate.

### (e) Cristallisations successives

Nous avons utilisé deux techniques de cristallisation, la cristallisation par évaporation lente d'un solvant et la cristallisation par diffusion de vapeur. Dans les deux cas ces cristallisations ont été effectuées en parallèle à température ambiante et au réfrigérateur.

Pour la cristallisation par évaporation d'un solvant différents mélanges ont été utilisés et ceux permettant la formation de cristaux sont :

- Acétone/MeOH : 9/1,  $CH_3CN/H_2O$  : 1/1
- EtOH/ $H_2O$  : 95/5

Après l'analyse par diffraction des rayons-X tous les cristaux obtenus ne sont pas ceux d'un complexe d'anion pentazolate mais ce sont des cristaux de 3-chlorobenzoate (Figure 2.15.).

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

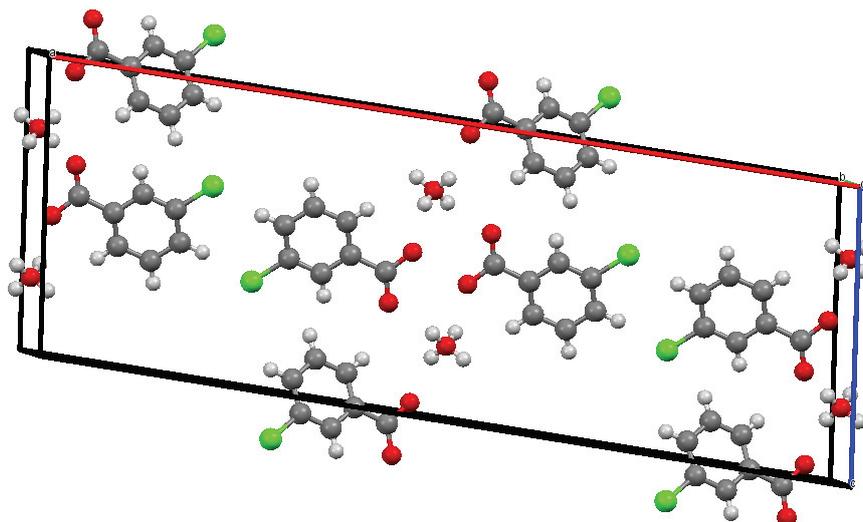


Figure 2.15. Cliché DRX du produit issu des cristallisations successives

Dans le cas de la cristallisation par diffusion de vapeur un seul mélange donne des résultats positifs. Ce mélange est constitué d'un minimum de MeOH ( $T_{\text{éb}} = 64^{\circ}\text{C}$ ) pour solubiliser le solide brut, et d'acétone ( $T_{\text{éb}} = 56^{\circ}\text{C}$ ) comme solvant volatil. Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque la cristallisation est effectuée au réfrigérateur pendant 48h. Comme précédemment cependant, nous obtenons uniquement des cristaux du 3-chlorobenzoate.

Une dernière technique de purification a été entreprise en faisant des cristallisations successives du benzoate et en remettant à cristalliser la solution mère après l'avoir reconcentré. Ces résultats ont conduit à la formation de cristaux successifs du 3-chlorobenzoate et nous n'avons jamais observé de cristaux du complexe  $\text{N}_5^-$ .

En conclusion, aucun cristal du complexe de l'anion pentazolate n'a pu être obtenu malgré le large spectre de mélanges et de techniques utilisés. Le seul produit obtenu sous forme cristalline est le 3-chlorobenzoate. Des analyses par spectrométrie de masse ont été effectuées sur les solutions post-cristallisation et elles contiennent toutes le pic caractéristique du cycle  $\text{N}_5^-$  ( $m/z = 70,0156$ ) confirmant la stabilité de cet anion en solution à froid et aussi à température ambiante.

### c) *Discussion réaction de Fenton/mécanisme*

L'utilisation du couple oxydant  $\text{Fe}^{\text{II}}/m\text{-CPBA}$  pour rompre la liaison C-N du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole se rapproche étroitement d'une réaction d'oxydation de Fenton, qui met en jeu le couple  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}_2$ . Cette réaction a été découverte par Fenton<sup>[73]</sup> à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle, elle est de type radicalaire et engendre la formation de radicaux hydroxyles ( $\cdot\text{OH}$ ) qui sont extrêmement réactifs. Ils sont donc en mesure de réagir avec le DMHPP pour libérer

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazole

l'anion pentazole. Ce processus radicalaire est favorisé en milieu acide ( $2 < \text{pH} < 4$ ),<sup>[74]</sup> ce qui est notre cas puisqu'il reste du HCl, provenant de la synthèse de l'arylpentazole. De plus, le pH de la solution aqueuse brute est égal à 4.

Le consensus autour du mécanisme réactionnel est qu'il est de type radicalaire dans des conditions acides.<sup>[75]</sup> Les radicaux hydroxyles peuvent réagir avec des composés organiques suivant trois mécanismes différents : par abstraction d'un atome d'hydrogène, par addition radicalaire sur une liaison insaturée ou par transfert d'électrons.

En s'appuyant sur ces conclusions il est possible de proposer un mécanisme réactionnel (Schéma 2.4.) justifiant la formation de l'anion pentazole dans de telles conditions ( $\text{Fe}^{\text{II}}/m\text{-CPBA}$ ).

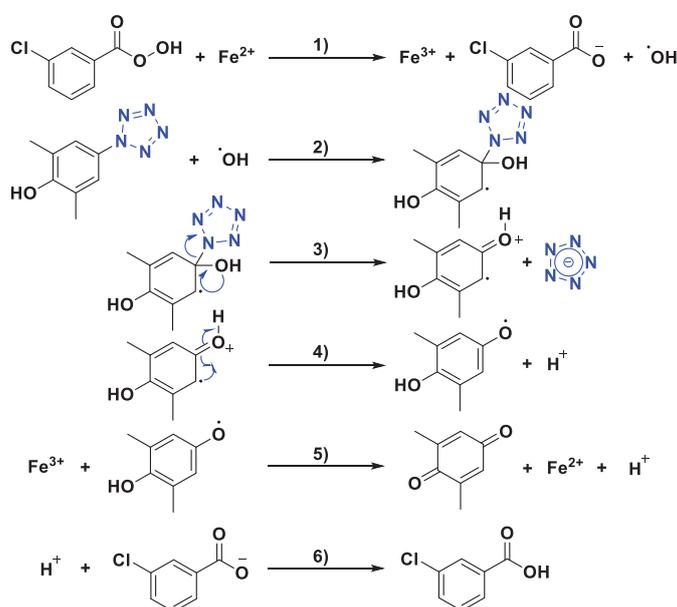


Schéma 2.4. Mécanisme d'oxydation du DMHPP

Les radicaux hydroxyles proviennent de l'oxydation du *m*-CPBA par les ions ferreux, dont la réaction avec l'arylpentazole génère l'anion pentazole et la *p*-hydroquinone. Ce diol est oxydé en benzoquinone lors de la régénération des ions ferreux. Enfin, l'acidité résiduelle créée par la réaction protone le 3-chlorobenzoate pour former de l'acide 3-chlorobenzoïque. Nous observons la formation de ces deux composés organiques lors de la purification de l'anion pentazole.

Il semblerait que le fer ne soit pas le premier responsable de la stabilisation de l'anion pentazole comme stipulé par l'équipe de Zhang.<sup>[36]</sup> En effet, si cela était le cas le complexe final devrait contenir du fer comme contre ion. En revanche, il peut stabiliser les différents intermédiaires réactionnels par transfert de charge.

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

De plus, la présence des ions chlorures ne provient pas du *m*-CPBA car il est peu probable d'avoir une rupture de la liaison Ar-Cl comme décrit par Zhang<sup>[76]</sup> en s'appuyant sur les travaux de Briggs.<sup>[77]</sup> Cette réaction de déchloration est une dégradation métabolique du chlorobenzène, ce qui ne peut pas être transposé à cette réaction car elle fait appel à des enzymes issues de bactérie. De plus, lors de cette réaction le chlore est remplacé par un groupement -OH. Or aucun acide 3-hydroxybenzoïque n'est mentionné par l'équipe de Zhang et nous ne l'avons pas été observé au laboratoire lors des diverses purifications. Il est plus probable que ces ions chlorures proviennent du mélange réactionnel brut issu de la synthèse du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole en raison de l'utilisation de HCl. Cela permettrait aussi d'expliquer la formation d'un complexe de formule  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_5)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  alors qu'aucun réactif sodé n'est ajouté. Cette explication semble plus logique que la formation d'un phénolate d'arylpentazole en milieu acide comme expliqué par Zhang.<sup>[36]</sup>

### d) *Conclusions*

Nous avons donc démontré que l'oxydation du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole à l'aide du couple  $\text{Fe}^{\text{II}}/m\text{-CPBA}$  engendre la formation de l'anion pentazolate, observé par analyse MS-ESI et IR. De plus, l'anion créé est stable en mélange.

En revanche, sa purification représente un réel défi car le mélange brut contient seulement une fraction minoritaire du complexe  $\text{N}_5^-$  et de nombreux contaminants difficiles à éliminer. Nous avons démontré la grande difficulté à reproduire la méthode de purification issue de la littérature, à savoir par chromatographie en phase normale. En effet, elle ne nous a pas permis de le séparer des contre-ions créés par la réaction. Toutefois, l'utilisation de la chromatographie en phase inverse a permis d'isoler un mélange contenant l'anion pentazolate, bien qu'encore majoritairement contaminé par l'acide 3-chlorobenzoïque.

Nous avons alors imaginé une technique de purification nouvelle basée sur la différence de pKa entre le  $\text{N}_5^-$  et l'acide 3-chlorobenzoïque. Malheureusement, malgré de nombreuses tentatives de cristallisation, nous n'avons pas été en mesure d'obtenir des cristaux du complexe de  $\text{N}_5^-$ .

Par conséquent, il était nécessaire de trouver d'autres agents d'oxydation des composés phénoliques pouvant engendrer la rupture de la liaison C-N et la libération de l'anion pentazolate. Le tout en limitant les contre-ions formés pouvant contaminer le produit final.

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazole

### 3. Oxydation du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole à l'iode hypervalent.

#### a) *Umpolung aromatique*

En se basant sur les travaux d'oxydation du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole publiés par Zhang, d'autres réactifs d'oxydation ont été testés compte tenu de la réactivité spéciale de ce type de cycle aromatique. En effet, les composés phénoliques sont considérés comme étant des réactifs ayant un caractère nucléophile aussi bien pour des réactions de O-alkylation, par l'intermédiaire du groupement hydroxyle, que des réactions de C-alkylation, avec les carbones en position *-ortho/-para*. Cette réactivité provient du fait que le phénol est considéré comme un tautomère stable d'énol, spécialement en milieu basique (Schéma 3.1.).

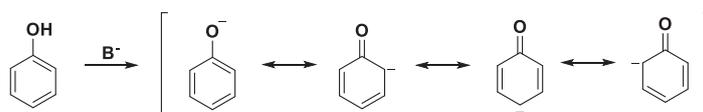


Schéma 3.1. Mésonères de l'anion phénolique

Il est aussi possible d'inverser cette réactivité, en transformant le caractère nucléophile du phénol en un caractère électrophile. Cette modification de la réactivité a été démontrée pendant les années 80 avec la réaction entre des dérivés de phénols et des oxydants métalliques de type Thallium (III)<sup>[78]</sup> et Bismuth (V).<sup>[79]</sup> Cette inversion de réactivité s'appelle l'umpolung aromatique.

#### b) *Oxydation avec des réactifs à l'iode hypervalent*

Cette réactivité peut aussi être obtenue par l'utilisation de réactifs halogénés tels que les dérivés d'iode hypervalent.<sup>[80]</sup> Les réactifs de choix sont le (diacétoxyiodo)benzène (DIB = PIDA) ou le (bis(trifluoroacétoxy)iodo)benzène (BTI). Ces nouvelles stratégies de synthèse permettent de former de nouvelles liaisons Carbone – Oxygène,<sup>[81]</sup> Carbone – Azote<sup>[82]</sup> ou encore Carbone – Carbone,<sup>[83]</sup> tout en déaromatisant le phénol en benzoquinone. Cette réaction a été largement employée dans la synthèse de produits naturels aux structures complexes.<sup>[84]</sup> Plusieurs mécanismes réactionnels ont été proposés pour expliquer la réactivité de structures phénoliques vis-à-vis de l'iode hypervalent. Dans le cadre de cette étude le mécanisme le plus plausible est le mécanisme dissociatif (Schéma 3.2.).

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazole

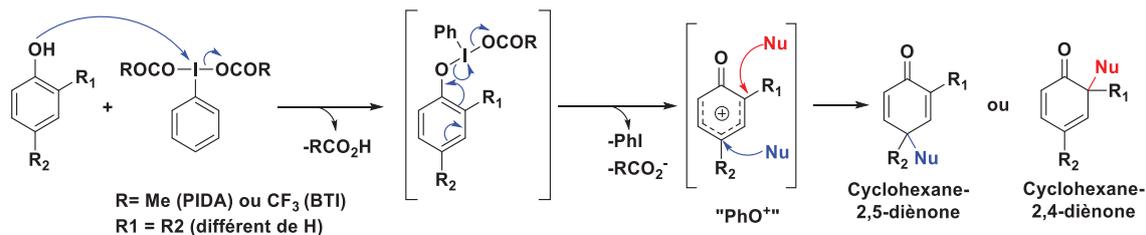


Schéma 3.2. Oxydation des phénols par l'iode hypervalent

Ces résultats présentés dans la littérature laissent entrevoir la possibilité de déaromatiser le DMHPP et d'expulser l'anion pentazole grâce à l'emploi d'un dérivé d'iode hypervalent comme le PIDA. En revanche, il faut éviter d'utiliser le BTI car le TFA résiduel est susceptible de protoner et dégrader l'anion pentazole créé. Pour aller plus loin dans l'étude de la réactivité de cet arylpentazole de type phénol, il serait intéressant de tester la DDQ et la possibilité d'oxyder ce composé par transfert de charge.

### c) Tests expérimentaux d'oxydation au PIDA

#### (1) Synthèse de l'anion pentazole

Au vu des résultats décrits dans la littérature et présentés plus haut il était intéressant d'essayer d'oxyder le 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole au PIDA et d'étudier la formation de l'anion pentazole.

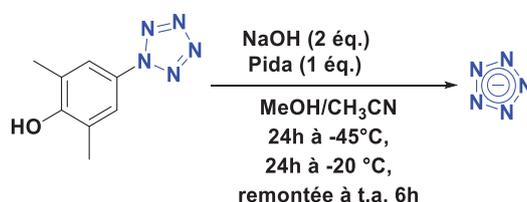


Schéma 3.3. Oxydation du DMHPP au PIDA

La réaction est de nouveau conduite à une température de -45°C pour préserver l'intégrité du DMHPP. Le mélange réactionnel est basifié avec du NaOH (2 éq.) afin de neutraliser l'acidité résiduelle présente dans le mélange pouvant protoner et détruire l'anion N<sub>5</sub><sup>-</sup>. La seconde utilité de ce réactif est d'introduire des sels de sodium pouvant complexer l'anion pentazole et former l'hydrate sodé, [Na(H<sub>2</sub>O)(N<sub>5</sub>)]·2H<sub>2</sub>O, décrit dans les travaux de Lu.<sup>[38]</sup> Enfin, la soude permet de former des ions alcoolates, issus du méthanol, beaucoup plus nucléophiles que les alcools.

Le solvant de la réaction est un mélange de MeOH et de CH<sub>3</sub>CN, comme celui utilisé lors de l'oxydation avec le couple Fe<sup>II</sup>/*m*-CPBA, car il permet de solubiliser parfaitement le DMHPP même à basse température. De plus, le méthanol a pour effet de stabiliser les intermédiaires

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

réactionnels créés par l'oxydation de composés phénoliques et devront servir de nucléophiles lors de la substitution nucléophile du cycle pentazole.

Après la solubilisation du pentazole à  $-45^{\circ}\text{C}$ , la soude et le PIDA sont ajoutés et le mélange est laissé sous agitation pendant 24h. Instantanément après l'ajout de ces réactifs le mélange se colore en bleu cyan. Cette coloration pourrait être attribuée à la formation du phénolate, dérivé de l'arylpentazole, sous l'effet de la réaction avec la soude. Cette couleur persiste pendant les 24h de réaction. Par la suite, le mélange est réchauffé lentement à  $-20^{\circ}\text{C}$ , puis il est agité 24h supplémentaires. Lors de cette remontée en température la couleur vire au jaune (Figure 3.1.) cette couleur peut être attribuée à l'évolution du pentazole ce qui laisse supposer une température idéale pour la réaction comprise entre  $-45$  et  $-20^{\circ}\text{C}$ .

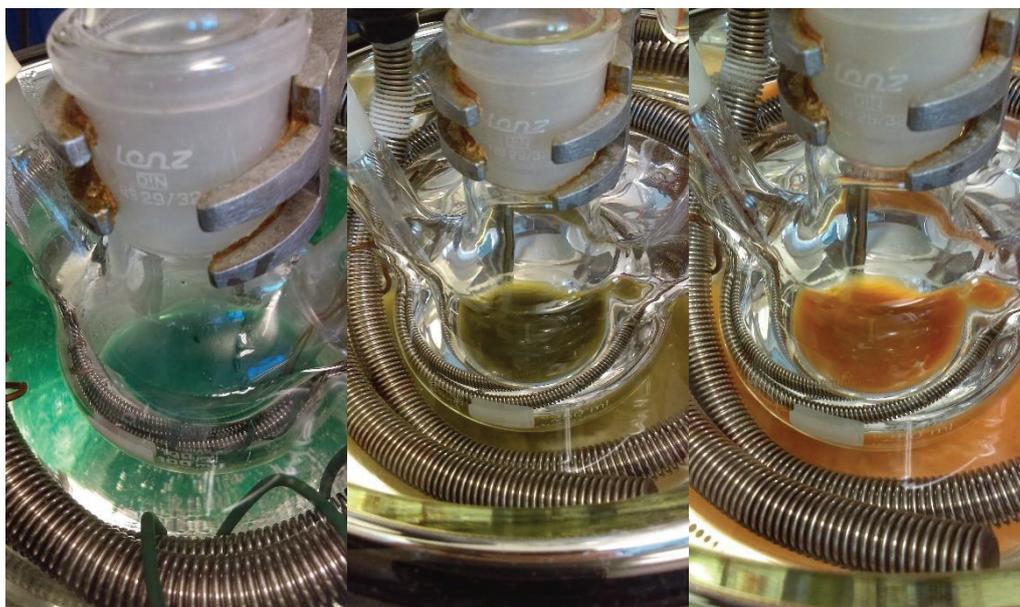


Figure 3.1. Evolution du mélange réactionnel entre  $-45$ ,  $-30$  et  $-20^{\circ}\text{C}$

### (2) Analyses diverses des bruts réactionnels

Après 24h de réaction à  $-20^{\circ}\text{C}$  un échantillon du mélange réactionnel est prélevé et il est analysé en spectrométrie de masse. Nous observons la formation de l'anion pentazolate puisque cette analyse présente le pic caractéristique de celui-ci à  $m/z = 70,0139$ .

De même, l'analyse par spectrométrie Raman, avec un laser réglé sur une longueur d'onde de  $473\text{nm}$ , présente un pic à  $1174\text{cm}^{-1}$  (Figure 3.2.). Cette longueur d'onde est proche de celle décrite dans les travaux précédents référencés dans la littérature, à savoir  $1180\text{cm}^{-1}$ , pour des complexes de  $\text{N}_5^-$ . Par conséquent nous attribuons ce pic à la formation de l'anion pentazolate. En revanche, ces spectres mettent aussi en évidence la forte contamination de la phase aqueuse par de l'acétate de sodium issu du PIDA. En effet, les bandes à  $481$ ,  $653$ ,  $924$ ,  $1448$  et  $2953\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques de ce produit.

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazole

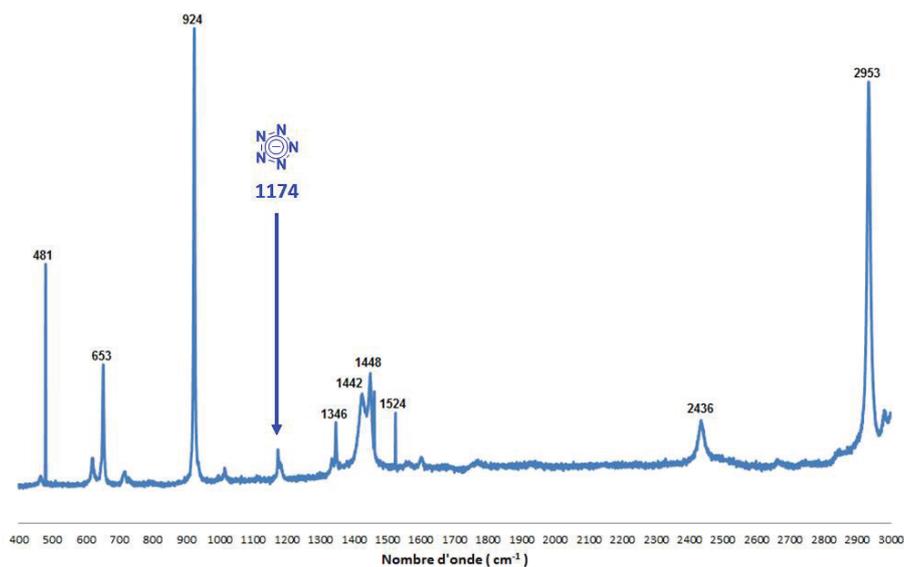


Figure 3.2. Spectre Raman de la phase aqueuse post-oxydation

Ces résultats sont confirmés par l'analyse IR pour laquelle les bandes caractéristiques de l'acétate de sodium sont prédominantes (Figure 3.3.). La bande caractéristique de l'anion  $\text{N}_5^-$  est observable à  $1177\text{cm}^{-1}$  mais son intensité est très faible. Pour rappel, les complexes décrits dans la littérature possèdent des bandes caractéristiques aux alentours de  $1200\text{cm}^{-1}$ .

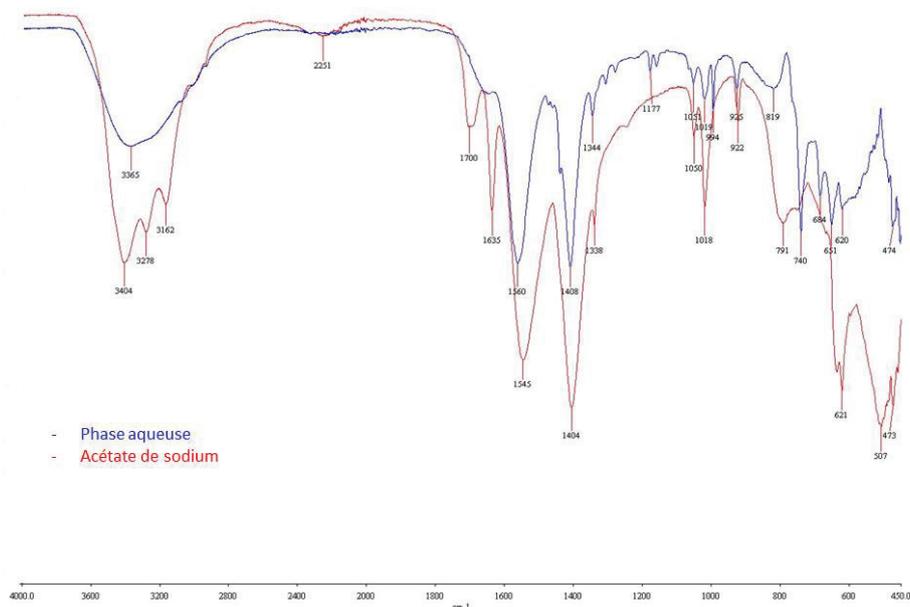


Figure 3.3. Spectre Infrarouge de la phase aqueuse post-oxydation

Enfin, l'analyse RMN  $^1\text{H}$  de la phase aqueuse, réalisée dans le  $\text{D}_2\text{O}$ , présente un unique singulet à 1,88ppm attribué de nouveau à l'acétate de sodium. En effet, le spectre de l'acétate de sodium pur, effectué lui aussi dans le  $\text{D}_2\text{O}$ , montre que l'unique signal caractéristique de ce produit possède un déplacement chimique à 1,90ppm. D'autre part, l'analyse RMN  $^1\text{H}$  de la phase organique présente les signaux caractéristiques du PIDA, au-dessus de 7ppm et ceux de

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

la 4,4-diméthoxy-2,6-diméthylcyclohexa-2,5-diène dont les déplacements chimiques apparaissent à 1,91ppm pour les groupements -CH<sub>3</sub>, à 3,35 ppm pour les groupements méthoxy et à 6,59 ppm pour les protons H<sub>1</sub>. Ces valeurs sont en accord avec la littérature.<sup>[85]</sup>

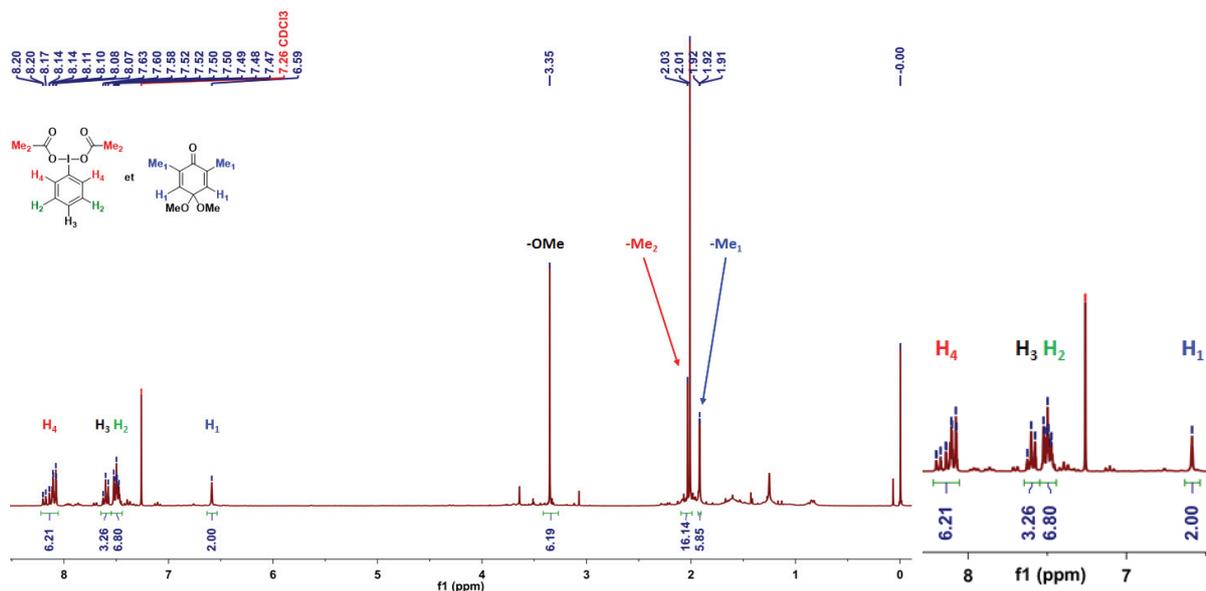


Figure 3.4. Spectre RMN <sup>1</sup>H de la phase organique dans le CDCl<sub>3</sub>

Comme lors de l'oxydation du DMHPP avec le couple Fe<sup>II</sup>/*m*-CPBA nous avons analysé le mélange réactionnel brut par analyse élémentaire (Tableau 3).

Tableau 3. Analyse élémentaire

	%C	%H	%N
Produit brut	22,65	3,01	2,81

L'analyse élémentaire d'un échantillon d'une masse de 0,32g de mélange réactionnel brut montre qu'il est composé à 23% de carbone, que nous supposons, d'après les analyses précédentes, provenir uniquement de l'acétate, et qu'il est composé à 3% d'azote, que nous supposons provenir de l'anion pentazolate. Cela signifie que cet échantillon brut contient 3mmol d'acétate et 0,13mmol d'anion pentazolate. Avec ces résultats expérimentaux et nos hypothèses nous sommes en mesure de calculer un rendement pour cette réaction d'oxydation qui est de 12%.

En comparaison des résultats obtenus au paragraphe 2.b)(2)(d), les rendements obtenus sont du même ordre de grandeur, à savoir de 12% et de 16% précédemment. Dans le cas de l'oxydation au PIDA, la quantité de contaminant est très importante mais cela est dû au fait que l'oxydation d'un équivalent de DMHPP engendre la formation de deux équivalents d'acétate qu'il est difficile d'éliminer.

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

### (3) Tests de purification

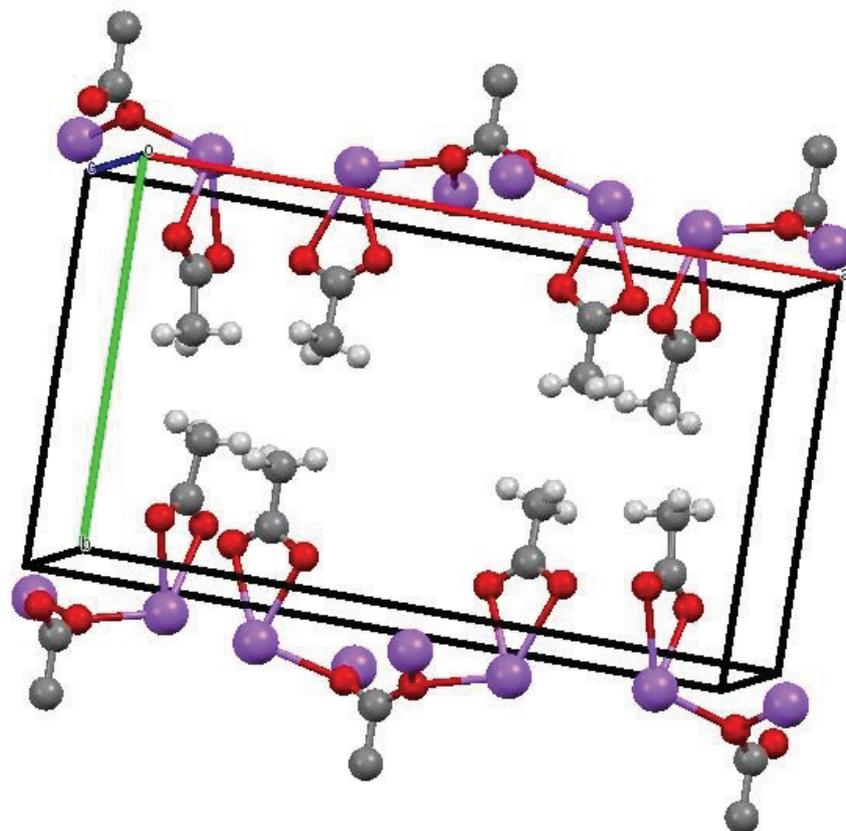
Les techniques de purification utilisées lors de ces synthèses sont identiques à celle présentées précédemment lors de l'oxydation avec le couple  $\text{Fe}^{\text{II}}/m\text{-CPBA}$  ; chromatographie en phase inverse, lavage acido-basique et cristallisations successives des impuretés.

Les résultats obtenus avec la purification en phase inverse ne diffèrent pas de ceux obtenus précédemment. En effet, les divers tests réalisés n'ont pas permis de séparer l'anion pentazolate de l'acétate de sodium. Ces deux composés sont contenus tous les deux dans les fractions issues de la purification.

La purification par lavage acido-basique avec de l'acide phosphorique à 0,1M permet d'éliminer les résidus d'acétate de sodium, mais engendre une nouvelle contamination aux ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . De plus, l'anion  $\text{N}_5^-$  contenu dans la phase aqueuse traitée avec du  $\text{H}_3\text{PO}_4$  se dégrade au cours du temps lorsqu'il est conservé en solution acide. En effet, les analyses réalisées par spectrométrie de masse montrent la disparition du pic  $m/z = 70,0139$  au cours du temps. Cela n'avait pas été observé précédemment, la conclusion de cette observation est que le mode de complexation de l'anion pentazolate, obtenu avec cette méthode d'oxydation, est moins stabilisant que ceux obtenus précédemment avec les protocoles de Zhang<sup>[36]</sup> et Lu.<sup>[38]</sup>

Enfin, les purifications par cristallisations successives ont été réalisées de la même façon que pour les autres bruts obtenus avec l'oxydation au  $m\text{-CPBA}$ . Cela signifie que des cristallisations par évaporation de solvant et par diffusion de vapeur ont été effectuées en parallèle. Les solvants utilisés sont les mêmes que les précédents car ce sont ceux qui donnent les résultats les plus probants. De plus ces cristallisations ont été réalisées aussi bien à température ambiante qu'au réfrigérateur, pour avoir des phénomènes de cristallisation plus lents et limiter la formation de solides amorphes ne pouvant être analysés par DRX. Les cristallisations par évaporation d'un mélange de EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$  : 1/1 ont mené à l'obtention de cristaux d'acétate de sodium. Ceci est valable aussi pour les tests réalisés par diffusion de vapeur d'acétone dans le méthanol, solvant dans lequel est solubilisé le mélange brut. De plus, nous avons observé la cristallisation de NaCl. Ces sels proviennent en majorité de la synthèse du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole.

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate



**Figure 3.5.** Cliché DRX du produit issu des cristallisations successives (PIDA)

Au vu de ces résultats expérimentaux, de nouvelles stratégies de synthèse ont été mise en place en utilisant des réactifs dérivés du PIDA pour limiter le sous-produit majoritaire (*i.e.* AcONa) créé par ce réactif.

### d) Proposition de mécanisme réactionnel

D'après la réactivité du PIDA vis-à-vis des composés phénoliques, nous avons réfléchi à une proposition de mécanisme réactionnel expliquant la formation de l'anion pentazolate par oxydation du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole (Schéma 3.4.).

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

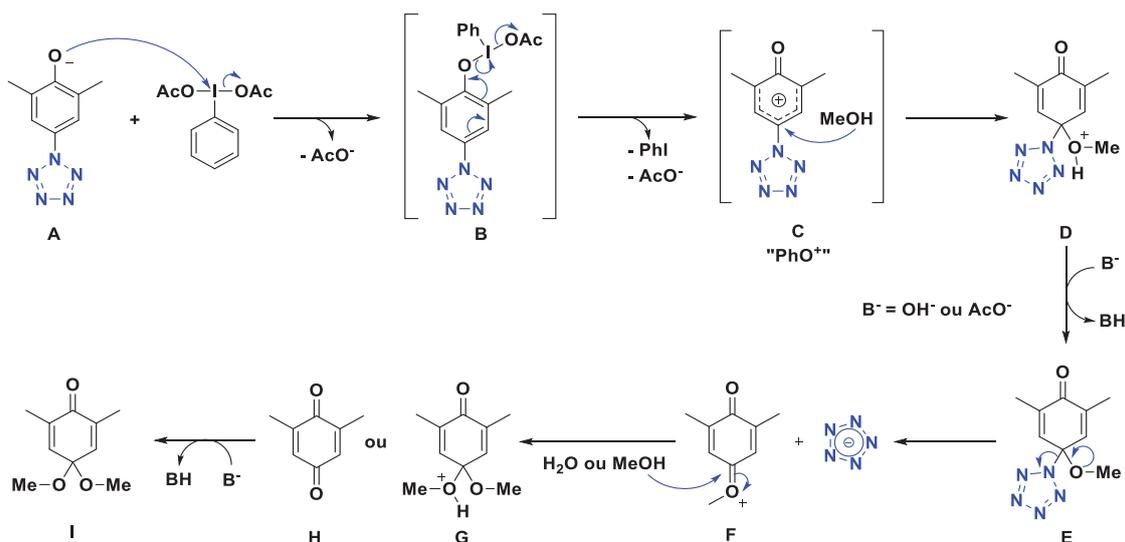


Schéma 3.4. Mécanisme d'oxydation du DMHPP au PIDA

Le phénolate **A** généré par l'addition de soude sur l'arylpentazole substitué un ligand  $\text{AcO}^-$  du PIDA pour former l'intermédiaire **B**. L'élimination réductrice sur l'iode implique l'oxydation du système phénolique pour conduire à l'intermédiaire cationique **C**. L'attaque nucléophile du MeOH sur ce dernier conduit, après prototropie, à la génération de **E** susceptible de générer l'anion pentazolate selon un mécanisme proche d'une déacétalisation (Schéma 3.5.). Cette étape est favorisée par le fait que l'anion pentazolate est une molécule aromatique donc elle est favorisée thermodynamiquement. Enfin, la quinone **F** ainsi créée est soit hydrolysée, soit méthanolisée pour former la 2,6-diméthyl-1,4-benzoquinone ou la 4,4-diméthoxy-2,6-diméthylcyclohexa-2,5-diène.

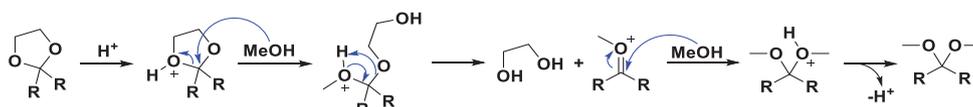


Schéma 3.5. Mécanisme supposé de déacétalisation

Les diverses déprotonations observées au cours de cette réaction peuvent être à la fois réalisées par les équivalents d'acétates libérés ou par la soude introduite en début de réaction. En effet, du fait de la difficulté des pesées des arylpentazoles, la masse introduite est contaminée par des contaminants tels que du méthanol ou de l'eau provenant de la réaction précédente. C'est pourquoi ces deux réactifs sont introduits en excès.

Enfin, le méthanol attaque en position *-para* car les positions *-ortho* sont toutes les deux bloquées par des groupement méthyles qui diminuent la réactivité de ces sites. Cette réactivité a déjà été observée lors de l'oxydation de 2,6-diméthylphénol au PIDA<sup>[85]</sup> engendrant la formation de ce type de benzoquinone avec des positions *-ortho* bloquées.

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

### e) Utilisation de nouveaux oxydants iodés

Ces nouvelles voies de synthèse ont abouti à l'utilisation d'un dérivé de PIDA dont les groupements acétates sont substitués par des chaînes perfluorées et ensuite par l'utilisation d'iodosylbenzène.

#### (1) PIDA avec une chaîne fluorée

##### (a) Etude bibliographique

Depuis le début des années 2000 la chimie du fluor a connu un essor sans précédent. La synthèse de nouveaux réactifs fluorés a permis l'émergence de réactivités inconnues. Le plus souvent, l'utilisation de composés fluorés en présence de solvants perfluorés ont permis de faciliter les étapes de purification des produits formés.

En effet, ces réactifs possèdent des chaînes perfluorées se retrouvant par la suite dans les sous-produits formés. Il est alors possible de les éliminer des mélanges réactionnels bruts par simples lavages à l'aide de solvants perfluorés<sup>[86]</sup> ou encore à l'aide de gels de silice fluorés<sup>[87]</sup> du type fluor Flash™.

Les réactifs à base d'iode hypervalent n'ont pas échappé à ce nouveau champ de recherche et plusieurs réactifs de ce type ont vu le jour. Ces chaînes sont attachées au cycle aromatique et elles permettent de se débarrasser des sous-produits dérivés du iodobenzène.<sup>[86], [88]</sup> Deux de ces réactifs et un exemple de synthèse sont présentés ci-dessous (Schéma 3.6.).

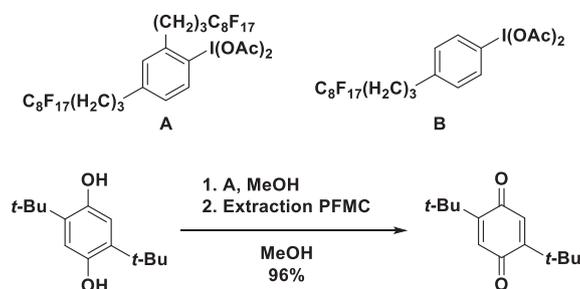


Schéma 3.6. Oxydation de phénols par des réactifs fluorés

Dans le cadre de notre étude la chaîne fluorée doit être portée non pas par le cycle aromatique mais plutôt par les substituants carboxylates pour que nous soyons en mesure d'éliminer les sels résiduels créés lors de la réaction. Ces réactifs sont décrits dans la littérature et leur préparation consiste en une transestérification entre le PIDA et divers acides fluorés.<sup>[89]</sup>

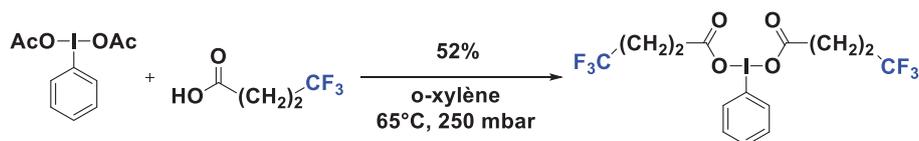


Schéma 3.7. Fonctionnalisation du PIDA

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

Il est nécessaire d'avoir au minimum deux groupements méthylènes (-CH<sub>2</sub>) entre la fonction acide carboxylique et la chaîne fluorée pour limiter la force des acides fluorés relargués. En effet, ceux-ci seront relargués dans le mélange réactionnel au cours de la réaction et ils peuvent protoner et détruire le cycle N<sub>5</sub><sup>-</sup>. Par comparaison, le pKa de l'acide trifluoroacétique est égal à 0,3 alors que celui de l'acide 4,4,4-trifluorobutanoïque est calculé à 4,1.

### (b) Synthèse du réactif fluoré

Après une recherche rapide des acides fluorés vendus dans le commerce et possédant des groupements méthyles intercalés entre la fonction acide et le groupement fluoré, l'acide 4,4,5,5,6,6,6-heptafluorohexanoïque a été sélectionné. La synthèse du réactif d'oxydation est effectuée suivant le protocole décrit par Wang (Schéma 3.8.).<sup>[89]</sup>

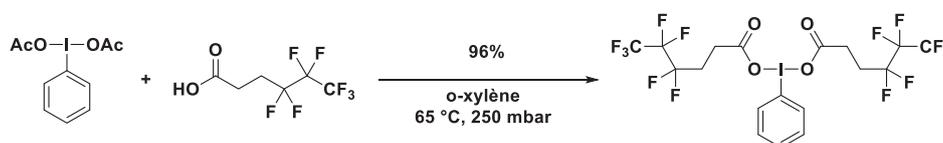


Schéma 3.8. Synthèse de PIDA avec copule fluorée

Cette synthèse est suivie d'une purification du produit brut par recristallisation à froid dans un mélange DCM/Hexane. Le produit final est un liquide incolore et le rendement de cette synthèse est de 87 %.

### (c) Oxydation avec le dérivé fluoré de PIDA

L'oxydation du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole par le réactif d'oxydation fluoré a été effectuée suivant le protocole précédent (Schéma 3.9.). Une fois le composé solubilisé dans le mélange de solvants MeOH/CH<sub>3</sub>CN, refroidi à -45°C, l'oxydant et la soude ont été ajoutés et le mélange réactionnel a été agité pendant 24h à -45°C puis pendant 24h à -20°C. L'évolution des couleurs du mélange réactionnel est la même que celle observée précédemment.

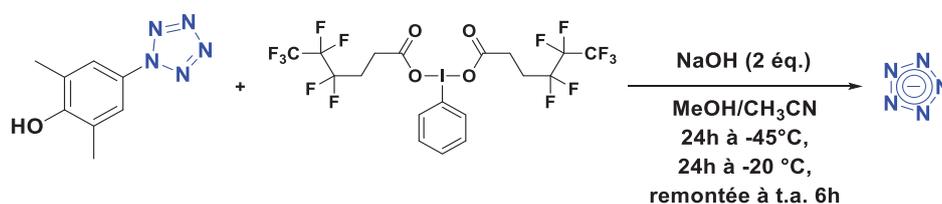


Schéma 3.9. Oxydation du DMHPP au « PIDA-fluoré »

En fin de réaction, le brut est concentré et les composés fluorés sont extraits du brut réactionnel avec du méthylcyclohexane perfluoré, puis le brut est solubilisé dans de l'acétate d'éthyle et le produit est extrait à l'eau pour être concentré. Ce produit est par la suite analysé par spectrométrie de masse et infrarouge.

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

Le spectre de masse présente le pic caractéristique de l'anion pentazolate à  $m/z = 70,0154$  (Figure 3.6.).

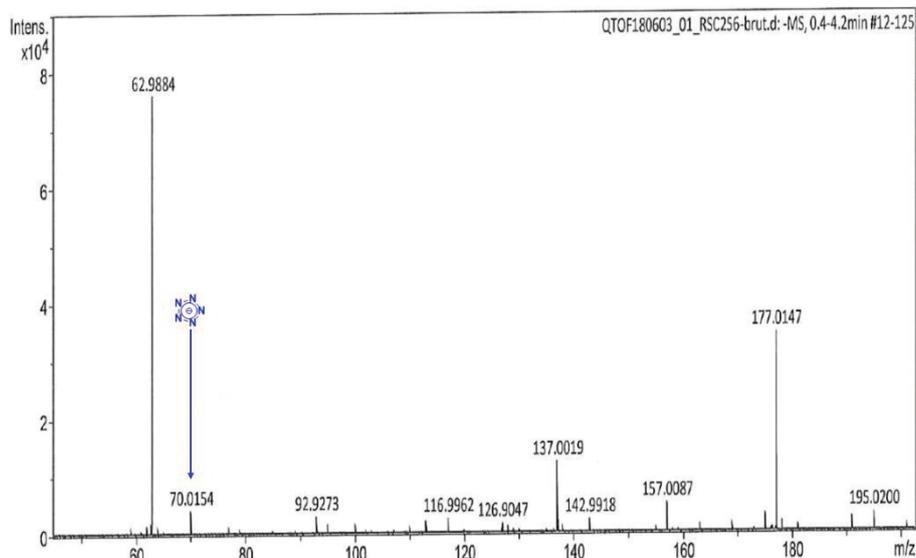


Figure 3.6. Spectre de masse post-oxydation au « PIDA-fluoré »

L'analyse IR de la phase aqueuse présente des bandes intenses caractéristiques du composé fluoré, dont la liste, non exhaustive, est :  $1578-1591\text{cm}^{-1}$  pour le groupement carboxylate,  $1215\text{cm}^{-1}$  pour les groupements  $-\text{CF}_2$  et  $1167\text{cm}^{-1}$  pour le groupement  $-\text{CF}_3$ . Ces signaux sont si intenses qu'ils recouvrent celui de l'anion pentazolate vers  $1200\text{cm}^{-1}$ .

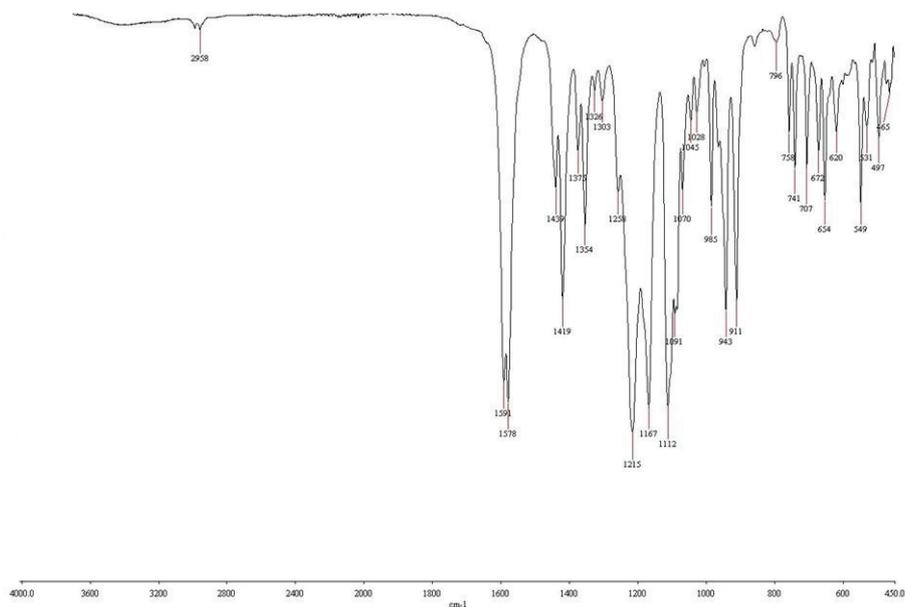


Figure 3.7. Spectre IR post-oxydation au « PIDA-fluoré »

L'analyse MS-ESI montre que l'anion pentazolate est généré par l'oxydation du DMHPP par un dérivé d'iode hypervalent fluoré. Malheureusement, le fait de simplement laver le brut réactionnel avec un solvant perfluoré n'est pas suffisant pour éliminer les sous-produits

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

fluorés créés au cours de la synthèse, comme démontré par l'analyse IR du produit. De plus, les tentatives de purification par chromatographie en phase inverse n'ont pas permis d'augmenter cette pureté. Les résidus fluorés sont toujours présents en grande quantité, c'est pour cela qu'il est nécessaire de tester des purifications à l'aide de cartouches fluorées de chromatographie.

Il apparaît que la chaîne fluorée utilisée n'est pas suffisamment chargée en atomes de fluor. En conséquence, sa solubilité dans la phase aqueuse reste trop importante. C'est pourquoi il reste une quantité non-négligeable d'impuretés présentes dans la phase aqueuse. Il serait intéressant de synthétiser de nouveaux réactifs fluorés possédant une charge fluorée plus importante, tel qu'un dérivé de l'acide 2,2,3,3-perfluorooctanoïque (Schéma 3.10.), ou d'utiliser des colonnes de chromatographie fluorées retenant exclusivement cette famille de composés.

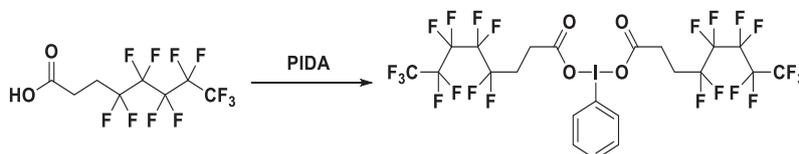


Schéma 3.10. Vers de nouveaux réactifs fluorés

### (d) Oxydation au iodosylbenzène

Le dernier réactif d'oxydation testé, lors de l'oxydation du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole, est le iodosylbenzène. Ce réactif présente l'avantage de ne relarguer que de l'eau et aucun sel résiduel lors des réactions d'oxydation. Le protocole expérimental est de nouveau identique au précédent (Schéma 3.11.) à savoir une réaction conduite à deux températures différentes de  $-45^{\circ}\text{C}$  puis  $-20^{\circ}\text{C}$  avec des plages de 24h chacune.

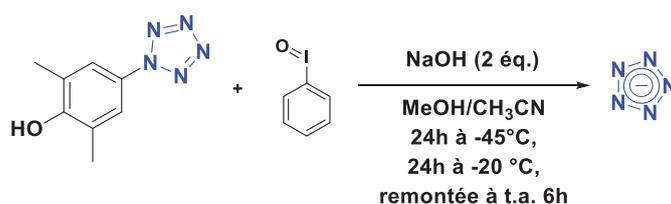


Schéma 3.11. Oxydation du DMHPP au iodosylbenzène

Le produit est isolé après le lavage de la phase aqueuse par plusieurs volumes d'acétate d'éthyle. Par la suite, des analyses de spectrométrie de masse et infrarouge sont effectuées sur le produit brut obtenu.

Cette fois-ci, les analyses sont beaucoup moins probantes que lors de l'oxydation avec le réactif fluoré ou avec le PIDA. En effet, le spectre Infrarouge ne présente pas la bande caractéristique de l'anion pentazolate aux alentours de  $1200\text{cm}^{-1}$ . En revanche, les bandes principales apparaissent à  $1570$  et à  $1420\text{cm}^{-1}$  et l'analyse par spectrométrie de masse fait

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazole

apparaître un pic à  $m/z = 70,0151$  mais l'intensité de ce pic est très faible, ce dernier étant presque confondu avec le bruit du signal (Figure 3.8.).

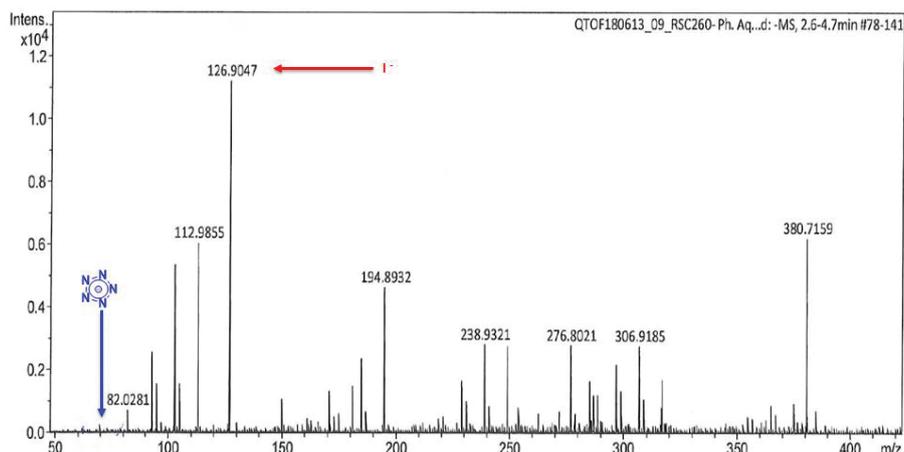


Figure 3.8. Spectre de masse post-oxydation au iodosylbenzène

Cette méthode d'oxydation donne des résultats beaucoup moins satisfaisants que les deux précédentes. Cela peut être expliqué par la faible solubilité du iodosylbenzène dans les solvants organiques utilisés et ce surtout à des températures aussi basses que  $-45^{\circ}\text{C}$ . En effet, ce réactif se présente sous la forme d'un polymère (Figure 3.9.) entraînant une baisse de sa réactivité. Malgré l'addition d'un solvant comme le méthanol, qui a tendance à rompre ces chaînes oligomériques.

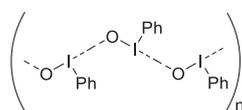


Figure 3.9. Polymère de iodosylbenzène en solution

### f) Conclusions

Nous avons démontré qu'il était possible de générer l'anion pentazole par oxydation du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole à l'aide de réactifs à l'iode hypervalent. Toutefois, le défi réside toujours dans le développement d'une méthode de purification du complexe de  $\text{N}_5^-$  car ce dernier est contaminé par des sels résiduels, empêchant son obtention sous forme de composé pur.

D'après les analyses élémentaires réalisées sur les mélanges bruts obtenus lors de l'oxydation du DMHPP avec le couple  $\text{Fe}^{\text{II}}/m\text{-CPBA}$  et avec le PIDA, nous avons été en mesure de calculer le rendement de ces deux réactions. Dans le cas de l'oxydation issue de la littérature nous obtenons un rendement de 16%, ce rendement est légèrement plus faible que celui publié par

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

Lu.<sup>[36]</sup> Dans le cas de l'oxydation au PIDA, notre rendement calculé est de 12%, ce rendement est proche du précédent. Avec cette nouvelle méthodologie de synthèse nous sommes proches des résultats de la littérature et cela nous donne l'espoir de pouvoir les dépasser en effectuant des recherches de méthodologie plus approfondies sur l'oxydation par action de PIDA.

De plus, il a été possible de mettre en lumière des différences de réactivité entre les différents réactifs iodés utilisés. Ainsi, le iodosylbenzène est le moins réactif des trois dans les conditions testées, malgré son intérêt certain afin d'éliminer la formation de sels correspondants. Les deux autres présentent une bonne réactivité vis-à-vis de l'arylpentazole mais ils relarguent des sous-produits de réaction qui polluent de façon considérable le produit obtenu. Les diverses techniques de purification mises en œuvre n'ont pas permis d'aboutir à l'isolement de l'anion pentazolate recherché. Cette différence de réactivité laisse entrevoir la possibilité de moduler l'activité de tels dérivés d'iode hypervalent afin d'accroître la sélectivité et le rendement de cette réaction.

Ces résultats sont prometteurs mais il est nécessaire de moduler les températures de réaction. En effet, les observations réalisées lors de la réaction tendent à montrer que la température optimale se trouve entre -45°C et -20°C. La faible quantité d'anion pentazolate observée peut être due à une faible cinétique d'oxydation de DMHPP, il serait nécessaire de laisser évoluer la réaction pendant un temps plus long que les 2 fois 24h utilisées jusqu'à maintenant.

En parallèle, il serait intéressant de retirer la base du protocole pour diminuer la quantité de sels résiduels présent dans le produit brut. En effet, dans le cas du PIDA, il serait possible de se débarrasser de l'acide acétique, créé *in-situ*, par une simple évaporation.

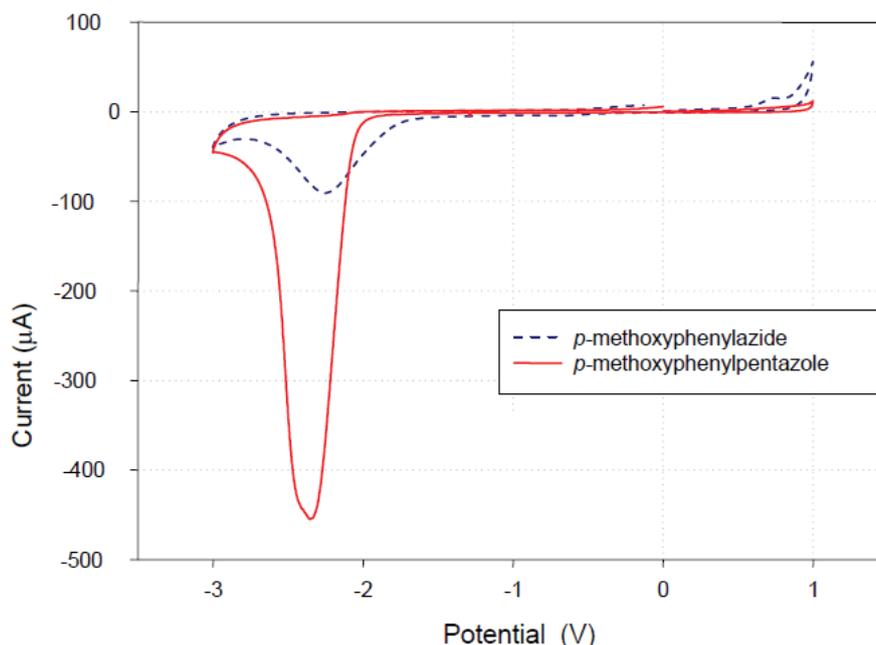
Enfin, le dernier axe de modification pourrait concerner le design de nouveaux réactifs iodés permettant de simplifier les étapes de purification tout en conservant une bonne réactivité vis-à-vis de l'arylpentazole. La principale modification serait d'augmenter encore la longueur de la partie fluorée formant la copule, car cela aurait pour effet de diminuer sa solubilité dans l'eau et augmenterait grandement son affinité avec les solvants perfluorés.

## D. Electrochimie

### 1. Analyses des arylpentazoles par électrochimie

L'analyse par électrochimie (voltampérométrie) des arylpentazoles est assez peu étudiée, et pourtant, il semble possible de générer l'anion pentazolate par réduction ou oxydation électrochimique de ces précurseurs en alternative aux études de réduction et d'oxydation chimique présentées au paragraphe C du chapitre II. Les premiers travaux effectués sur ce type d'analyse proviennent d'une équipe suédoise du FOI dirigée par Östmark. Des calculs théoriques d'affinité électronique de divers arylpentazoles leur a permis de choisir le *p*-méthoxyphénylpentazole, car c'est celui qui possède la meilleure affinité électronique, contrairement au *p*-diméthylaminophénylpentazole qui est plus stable mais dont l'affinité électronique est plus faible.<sup>[1], [90]</sup>

Les résultats de ces analyses montrent que cet arylpentazole est réduit à un potentiel de -2,35V et cette réduction est irréversible, ce résultat est obtenu avec l'arylpentazole solubilisé dans de l'acétonitrile. Ce potentiel de réduction est plus cathodique que celui du *p*-méthoxyphénylazide.

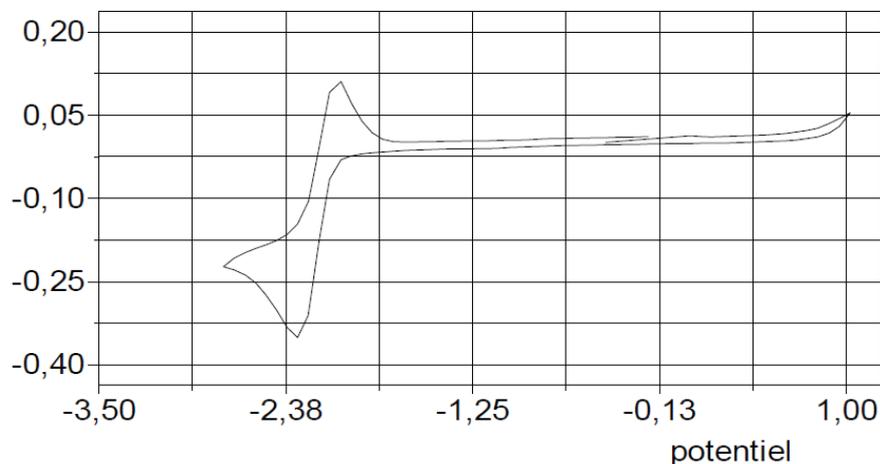


**Figure 1.1.** Voltamogramme de la réduction électrochimique irréversible du *p*-méthoxyphénylpentazole

Ces chercheurs présupposent que cette réduction engendre la formation de l'anion pentazolate, mais aucune analyse Infrarouge ou Raman n'a permis de l'identifier avec certitude. Des tests de complexation avec des métaux ont été tentés par la suite sans résultat probant.

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

Ces travaux de recherche ont été reproduits par la suite par notre équipe du CRB et les résultats expérimentaux obtenus diffèrent sur le fait de la réversibilité de cette réduction. En effet, la réduction de cet arylpentazole apparaît bien aux alentours de -2,35V. En revanche, notre équipe a démontré que cette réduction est réversible.<sup>[91]</sup>



**Figure 1.2.** Voltamogramme de la réduction électrochimique réversible du *p*-méthoxyphénylpentazole

Les auteurs expliquent cette différence par l'absence de *p*-méthoxyphénylazide dans le pentazole utilisé. En effet, puisque l'azoture de *p*-méthoxybenzène se réduit avant le pentazole, le radical anion de ce dernier transfère immédiatement un électron sur l'azoture et rend donc la réduction irréversible. Si le composé est très pur et ne contient pas d'azoture, cette réaction ne peut pas avoir lieu et la réduction réversible est observée. Les résultats de complexation métallique, suivant cette réduction, n'ont pas permis de chélater l'anion pentazolate.

Nous présentons successivement les analyses électrochimiques réalisées sur les dérivés de la *p*-anisidine, de l'aniline et de la 2,6-diméthyl-4-hydroxyaniline. Au vu des publications chinoises récentes mentionnées au paragraphe C du chapitre II, nous avons étudié le comportement à la fois en réduction et en oxydation.

### 2. Dérivés issus de la *p*-anisidine

#### a) *p*-méthoxyphénylpentazole (OMePP)

##### (1) Oxydation

Le potentiel d'oxydation de ce dérivé de la *p*-anisidine, déterminé par analyse électrochimique, est 1,86V avec une électrode de Platine et de 1,79V avec une électrode de Carbone Vitreux. Dans les deux cas l'oxydation du 4-méthoxyphénylpentazole est irréversible. Le radical-cation créé est donc instable, il évolue vers un nouveau composé non isolé durant l'étude du fait des faibles quantités utilisées dans l'analyse voltampérométrique.

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

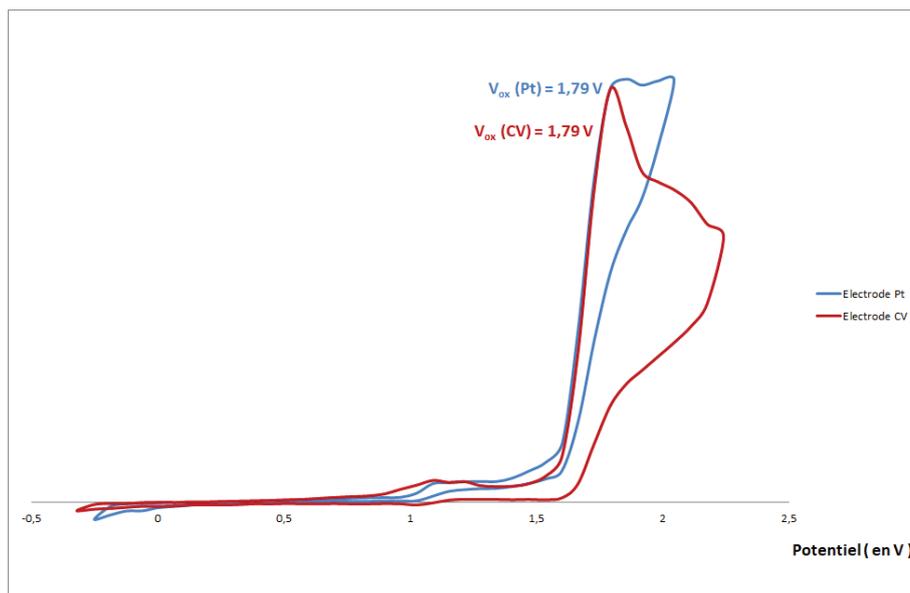


Figure 2.1. Voltammogramme de l'oxydation du *p*-méthoxyphénylpentazole

### (2) Réduction

Cette réduction intervient à un potentiel de -2,30V avec l'électrode de Carbone Vitreux et -2,37V avec l'électrode de Platine. Dans les deux cas, le radical anion créé est stable en solution à -25°C et nous pouvons supposer que cette réduction peut permettre la formation de l'anion pentazolate et de la benzoquinone en tant que sous-produit. En effet, il est possible que la réduction électrochimique du *p*-méthoxyphénylpentazole puisse être la première étape vers le clivage de la liaison C–N et que le fait de placer ce radical à température ambiante permette d'obtenir le cycle pentazolate et par la suite de le conserver à froid.



Schéma 2.1. Réduction électrochimique du *p*-méthoxyphénylpentazole

Comme précédemment lors de la réduction au sodium métallique, ces résultats sont en accord avec les manipulations réalisées précédemment au sein d'Ariane Group mettant en évidence cette réduction réversible à un potentiel de -2,38V.

### b) *p*-méthoxyazidobenzène

#### (1) Oxydation

L'azoture de *p*-anisidine est obtenu en laissant la solution d'arylpentazole revenir à température ambiante pendant 45 minutes. Ensuite, l'analyse électrochimique est réalisée à

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

l'aide d'une électrode de Platine et une de Carbone vitreux. Pour chacune de ces mesures le produit subit deux oxydations successives quasi réversibles. La première oxydation, quelle que soit l'électrode de travail utilisée, intervient à un potentiel de 1,22V. Le potentiel de la seconde oxydation est de 1,60V pour le Platine et de 1,54V pour le Carbone Vitreux.



Schéma 2.2. Oxydation électrochimique du *p*-méthoxyazidobenzène

Cette oxydation intervient à des potentiels moins cathodiques que ceux de l'oxydation du *p*-méthoxyphénylpentazole.

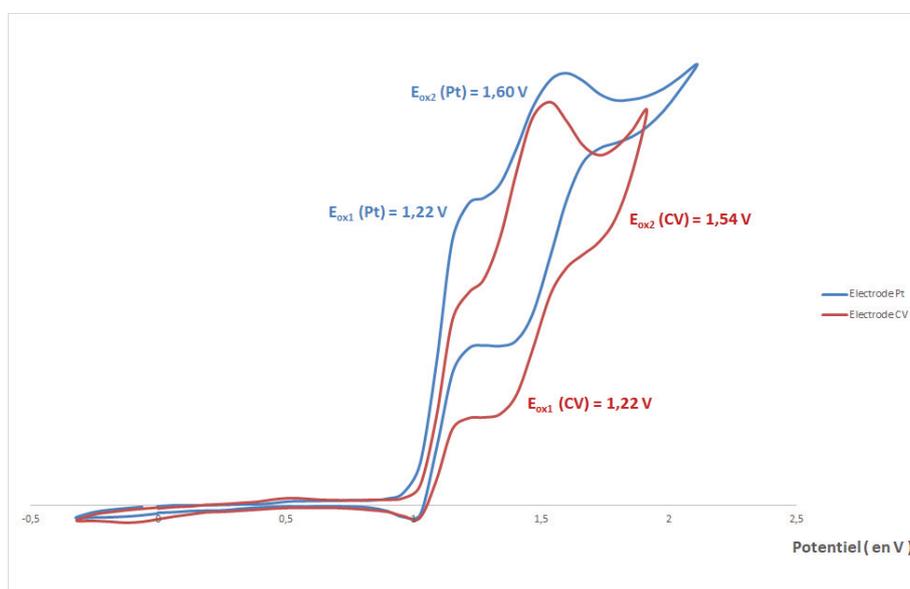


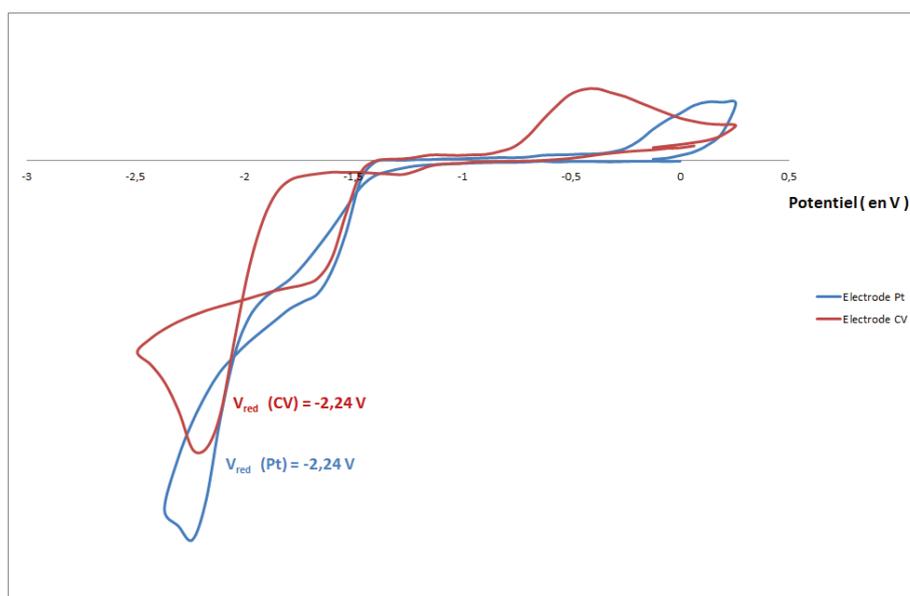
Figure 2.2. Voltamogramme de l'oxydation du *p*-méthoxyazidobenzène

### (2) Réduction

L'analyse de la réduction du *p*-méthoxyazidobenzène est assez difficile car, malgré l'utilisation de deux électrodes de travail différentes, les voltampérogrammes présentent un croisement dans les mesures de l'intensité, ce phénomène faisant apparaître une vague à -1,54V n'étant pas représentative de la réduction du composé est attribué à une forte adsorption du composé sur les électrodes. Malgré cela, les mesures effectuées avec l'électrode de Platine, donnent un potentiel de réduction de -2,24V tandis qu'avec l'électrode de Carbone vitreux ce potentiel est de -2,23V. Dans les deux cas ces réductions sont irréversibles.

Comme pour l'azidobenzène précédent la réduction de ce composé intervient avant celle de l'arylpentazole correspondant. De plus, le radical anion ainsi créé n'est pas stable en solution.

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate



### c) Conclusion

Les différents composés issus de la *p*-anisidine étudiés présentent des comportements variés face aux phénomènes d'oxydation et de réduction électrochimiques. Seuls le radical-anion du *p*-méthoxyphénylpentazole et le radical-cation du *p*-méthoxyazidobenzène sont stables en solution. Les premiers tests de formation de l'anion pentazolate à partir de ce radical n'ont pas apporté les résultats escomptés. Mais au vu des dernières conclusions publiées par les équipes de Hass,<sup>[34]</sup> il serait possible de le créer par un simple apport de chaleur au système. Tous les autres dérivés subissent des transitions non réversibles. En revanche, les dérivés substitués par le cycle pentazole s'oxydent à des potentiels plus cathodiques et se réduisent à des potentiels plus anodiques.

## 3. Dérivés issus de l'aniline

### a) Phénylpentazole (PP)

#### (1) Oxydation

Les analyses ont démontré, quelle que soit l'électrode utilisée, que l'oxydation du phénylpentazole est irréversible. Le radical cation issu de cette oxydation n'est pas stable en solution, même à basse température (-25°C). Le potentiel d'oxydation varie légèrement suivant l'électrode de travail utilisée, il est de 1,60V avec une électrode de Platine et de 1,54V avec l'électrode de Carbone Vitreux.

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

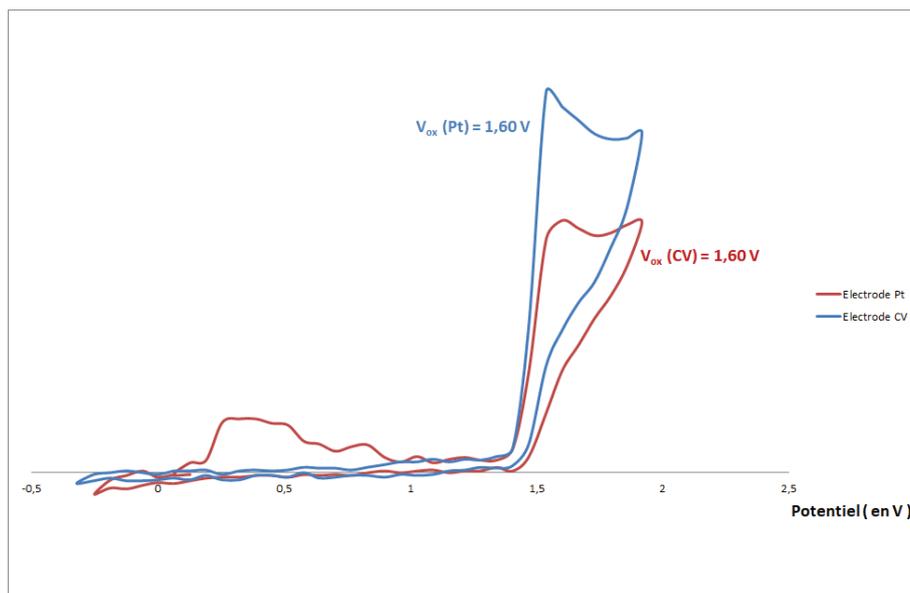


Figure 3.1. Voltammogramme de l'oxydation du phénylpentazole

### (2) Réduction

Les analyses électrochimiques du phénylpentazole ont permis de définir les potentiels de réduction du phénylpentazole, ces potentiels sont de -2,24V avec l'électrode de platine et de -2,23V pour l'électrode de carbone vitreux. De plus, ces analyses montrent que cette réduction est quasi-réversible. En effet, la différence de potentiel entre les deux maximums d'intensité est de 0,2V quelle que soit l'électrode utilisée. Le radical anion créé (Schéma 3.1.) est stable en solution à -25°C.

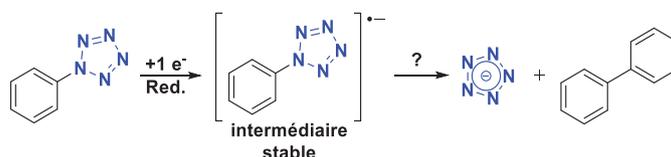


Schéma 3.1. Réduction électrochimique du Phénylpentazole

Ces résultats corroborent les travaux de Haas<sup>[34]</sup> qui démontrent la stabilité en solution, dans le THF, du radical anion issu de la réduction du phénylpentazole au sodium solide. Ce résultat démontre que le radical anion est stable en solution dans l'acétonitrile aussi.

Le clivage de la liaison C–N, pour obtenir le cycle pentazolate, nécessite donc un apport d'énergie supplémentaire. D'après les recherches menées sur ce composé, un apport de chaleur, en faisant remonter le mélange réactionnel à température ambiante pendant quelques minutes, suffirait à cliver cette liaison. Ces recherches peuvent être menées en utilisant l'électrochimie préparative. Cette méthode permet de créer une quantité suffisante du radical anion, puis d'effectuer la remontée en température pour observer la rupture de la liaison C–N et être en mesure d'analyser les produits formés suivant cette méthode.

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

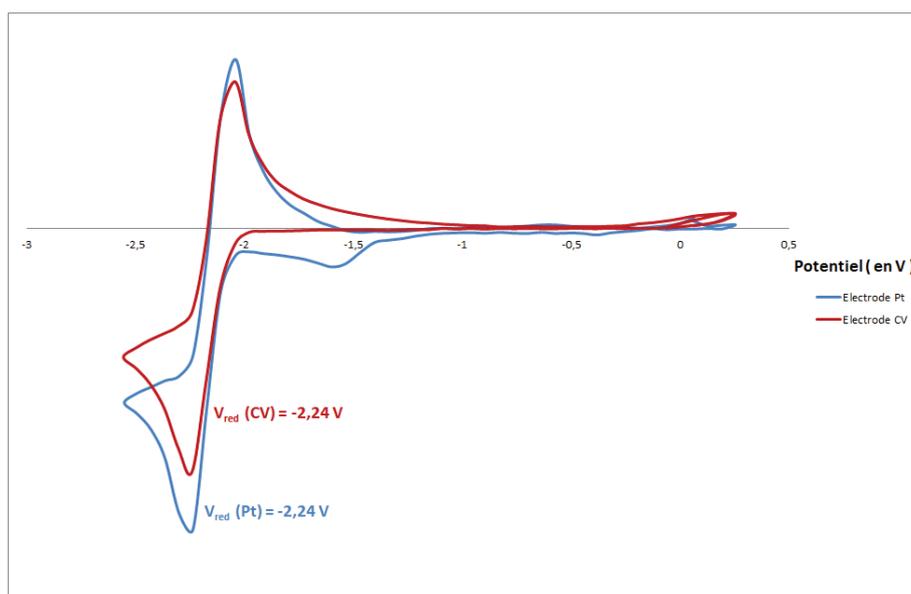


Figure 3.2. Voltammogramme de la réduction du phénylpentazole

### b) Azidobenzène (1) Oxydation

Contrairement aux recherches précédentes, les potentiels d'oxydation relevés avec les électrodes de Platine et de Carbone Vitreux sont différents. En effet, avec le Platine, ce potentiel est de 1,75V et avec le Carbone Vitreux il augmente à 1,91V. En revanche, dans les deux cas, cette oxydation est irréversible. Le potentiel d'oxydation de l'azidobenzène est plus important que celui du phénylpentazole de 0,2V.

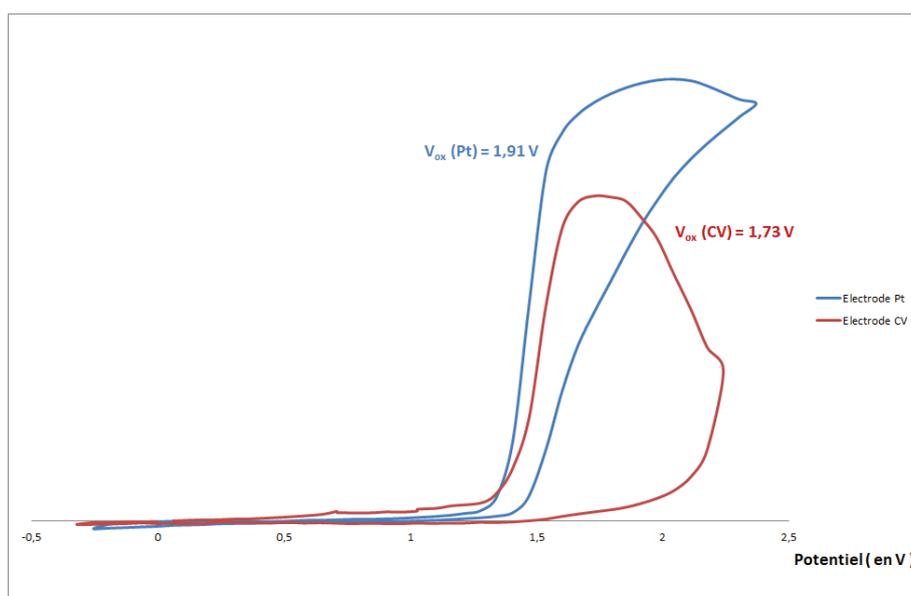


Figure 3.3. Voltammogramme de l'oxydation de l'azidobenzène

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

Ces oxydations interviennent à des potentiels plus anodiques que ceux de l'oxydation du phénylpentazole. Ces résultats sont en opposition avec ceux obtenus pour les dérivés de la *p*-anisidine, pour lesquels l'oxydation du dérivé azoture intervenait à des potentiels moins anodiques que ceux du dérivé arylpentazole.

### (2) Réduction

Les résultats issus des voltampérogrammes donnent un potentiel de réduction de l'azidobenzène de -1,91V, lorsque l'analyse est effectuée avec une électrode de Platine, et il est de -1,85V, avec une électrode le Carbone Vitreux. La réduction de l'azidobenzène est irréversible, le radical anion n'est pas stable et il évolue vers une autre espèce.

Il apparaît que les espèces créées par la réduction de l'azidobenzène sont oxydées à des potentiels de -0,51V et -0,12V. Ces deux oxydations sont elles aussi irréversibles. Les faibles quantités de produits utilisées lors de ces tests ne permettent pas d'effectuer des analyses pour déterminer les divers produits formés.

Dans les deux cas étudiés les différences dans les potentiels d'oxydation et de réduction sont assez différentes en fonction des électrodes de mesure utilisées.

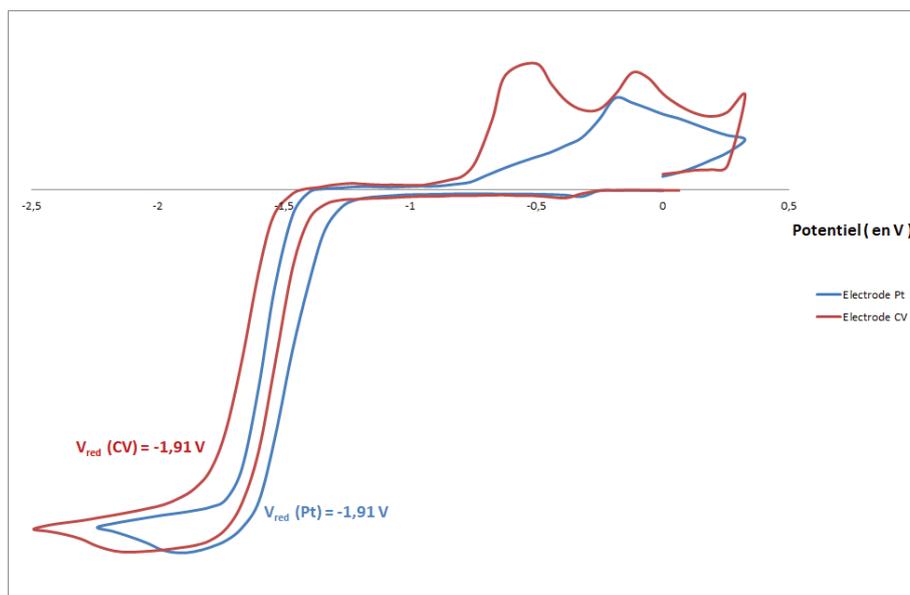


Figure 3.4. Voltamogramme de la réduction de l'azidobenzène

### c) Conclusion

L'analyse électrochimique des différents dérivés de l'aniline, azidobenzène et phénylpentazole, ont mis en lumière des comportements différents suivant les groupements fonctionnels présents. Dans un premier temps, il apparaît que le seul radical stable est obtenu

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

par la réduction du phénylpentazole et du *p*-méthoxyphénylpentazole. Toutes les autres espèces présentent des vagues électrochimiques non-réversibles. De plus, les potentiels d'oxydations sont plus élevés pour l'azidobenzène que pour le dérivé pentazole. Cela s'inverse lors de la réduction de ces deux composés puisque les potentiels de réduction sont les plus cathodiques pour les arylpentazoles que pour les azotures.

### 4. Dérivés de la 2,6-diméthyl-4-hydroxyaniline

#### a) 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole (DMHPP)

##### (1) Oxydation

Le potentiel d'oxydation de cet arylpentazole, défini par voltampérométrie cyclique, est de 1,54V avec l'électrode de Platine et de 1,60V avec le carbone vitreux. Dans les deux cas ces oxydations sont irréversibles. Les analyses avec une électrode de Platine donne des résultats plus concluants puisque la vague d'oxydation est clairement définie. Pour les tests ultérieurs il semble qu'elle soit la plus adaptée. Les deux potentiels d'oxydation mesurés sont voisins de ceux du phénylpentazole et un peu plus éloignés de ceux du *p*-méthoxyphénylpentazole.

Après les travaux publiés par les équipes de Zhang<sup>[36]</sup> et Lu<sup>[38]</sup> sur la génération de l'anion pentazolate par l'oxydation de cet arylpentazole, il est impératif d'étudier cette oxydation électrochimique par voltammétrie préparative. En effet, il serait intéressant de pouvoir identifier les produits créés lors de cette oxydation pour voir s'il n'y aurait pas la création *in-situ* de l'anion pentazolate, là aussi stable à basse température. De plus, cela permettra aussi de déterminer le nombre de Coulombs nécessaire à oxyder une quantité définie de produit pour mieux comprendre ce mécanisme d'oxydation.

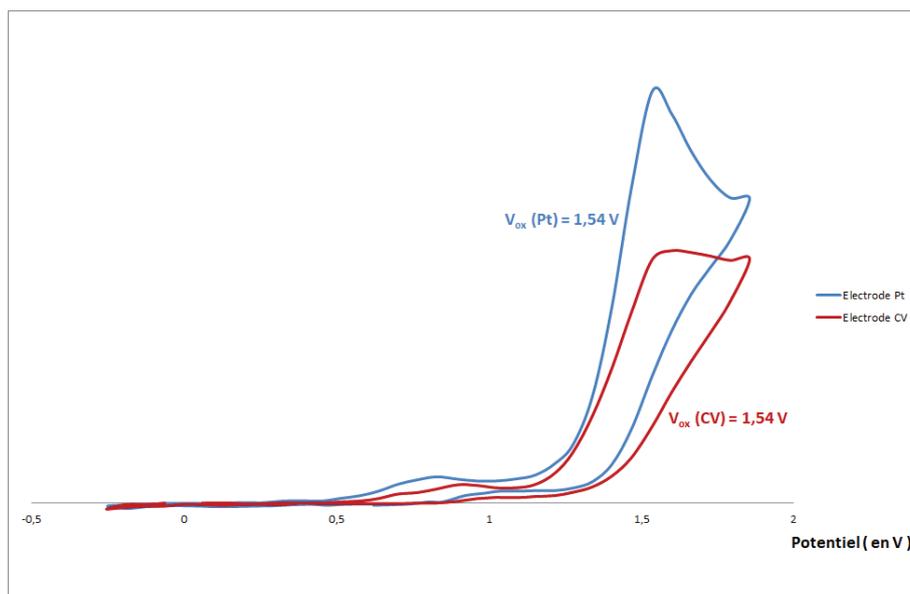


Figure 4.1. Voltammogramme de l'oxydation du DMHPP

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

### (2) Réduction

Le dérivé 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole est réduit à un potentiel de -2,36V. Ce potentiel de réduction est le même quelle que soit l'électrode de mesure utilisée. Dans les deux cas cette réduction est irréversible, l'intermédiaire formé n'est pas stable en solution.

Ces résultats de mesure sont en accord avec les réductions réalisées précédemment sur divers arylpentazoles. Ces trois composés sont tous réduits à des potentiels inférieurs à -2,20V, il semblerait que les substituants autres que le cycle pentazole ne jouent pas un rôle important dans les valeurs de ces vagues d'oxydation, au contraire de la stabilité des radicaux créés dont leur stabilité diffère.

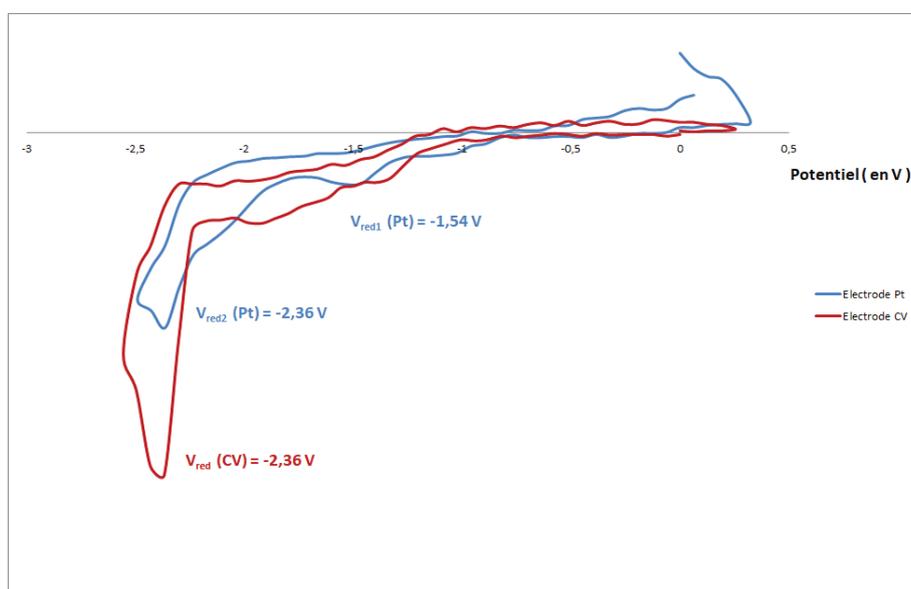


Figure 4.2. Voltamogramme de la réduction du DMHPP

### b) 4-azido-2,6-diméthylphénol

#### (1) Oxydation

Comme précédemment, les analyses électrochimiques ont été effectuées avec une des électrodes de mesure soit en Platine ou soit en Carbone Vitreux. Dans le cas de cet azoture ces deux potentiels sont égaux, respectivement, à 0,76 et 0,77V ; ces deux oxydations sont irréversibles. Comme pour le *p*-méthoxyazidobenzène ce potentiel d'oxydation est plus faible que celui de l'arylpentazole associé. Dans ce cas il est quasiment divisé par deux.

Ce dérivé azoture possède le potentiel d'oxydation le plus faible des trois étudiés. En revanche, le radical cation créé est instable en solution comme pour l'azidobenzène.

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

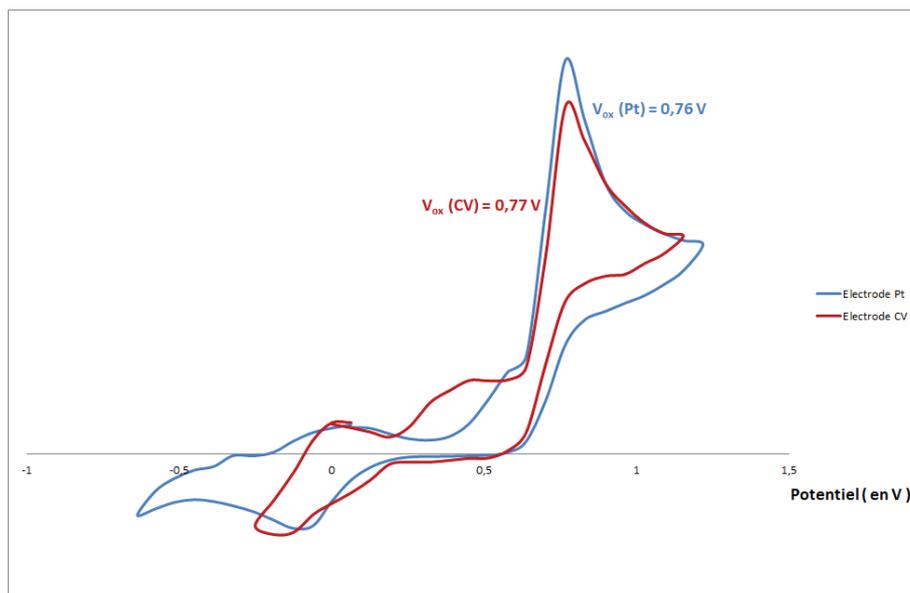


Figure 4.3. Voltammogramme de l'oxydation du 4-azido-2,6-diméthylphénol

### (2) Réduction

Les voltampérométries du 4-azido-2,6-diméthylphénol présentent deux vagues de réduction successives et ceci quelle que soit l'électrode de mesure utilisée. La première réduction est quasi-réversible et elle a lieu à un potentiel de -0,96V, avec l'électrode de Carbone Vitreux, et à -1,09V, avec l'électrode de Platine. La seconde intervient à un potentiel de -2,18V dans le premier cas et à -2,11V dans le second. Cette seconde réduction est irréversible.

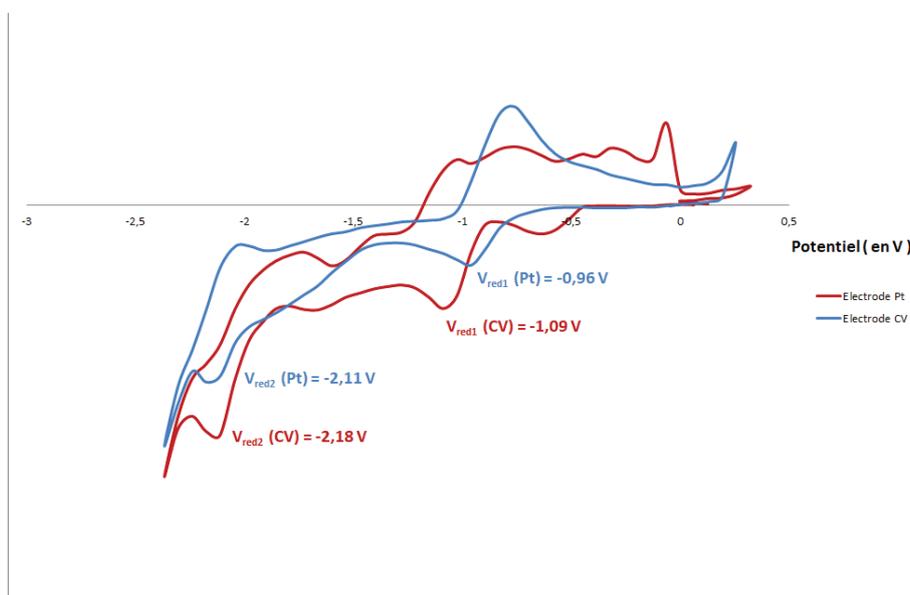


Figure 4.4. Voltammogramme de la réduction du 4-azido-2,6-diméthylphénol

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

### c) Conclusion

Les conclusions précédentes sont encore valables, la réduction du dérivé azoture est effective avant celle du dérivé pentazole. En revanche, dans les deux cas les réductions intervenant à des potentiels inférieurs à -2V sont irréversibles. Pour la première vague de réduction aux alentours de -1V, elle est quasi-réversible lorsque la manipulation est effectuée avec une électrode en Carbone vitreux et irréversible lorsqu'elle est effectuée avec une électrode en Platine.

### d) 4-nitro-2,6-diméthylphénol

#### (1) Oxydation

Les analyses par voltampérométrie cyclique, mesurées avec des électrodes de travail en Platine et en Carbone Vitreux, ont permis de déterminer les deux potentiels d'oxydation du 4-nitro-2,6-diméthylphénol en solution dans l'acétonitrile. Ces potentiels sont respectivement de 1,85V et de 1,80V. Ces deux oxydations sont irréversibles, démontrant que le radical cation créé n'est pas stable dans ces conditions de mesure.

Dans les deux cas, les potentiels mesurés sont plus élevés que ceux mesurés lors de l'oxydation du dérivé azoture ou du dérivé pentazole. Ce sont les deux potentiels les plus élevés de toute la série des dérivés du phénol. Le substituant *p*-nitro, le plus électroattracteur de la série, augmente le potentiel d'oxydation de ce phénol.

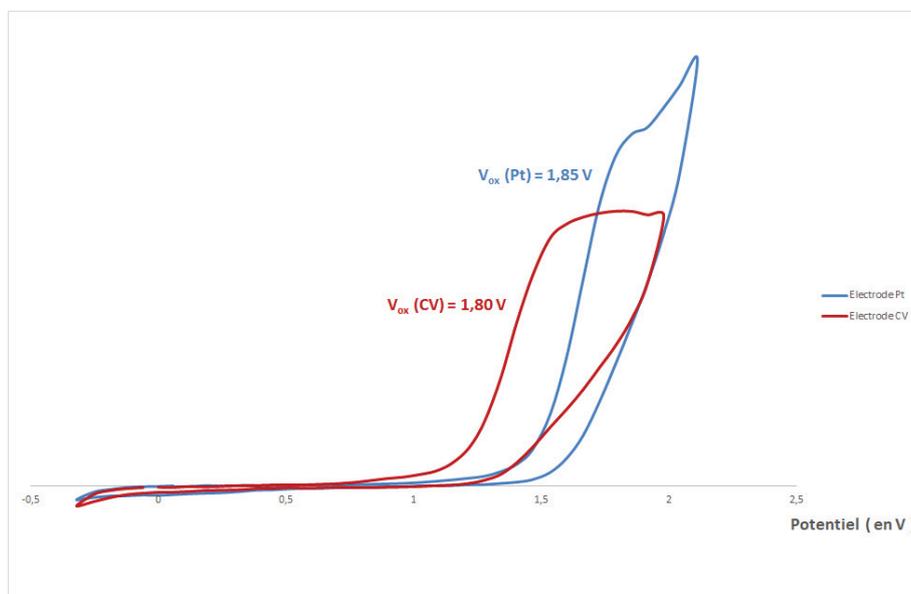


Figure 4.5. Voltamogramme de l'oxydation du 4-nitro-2,6-diméthylphénol

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazole

### (2) Réduction

Les voltampérogrammes du 4-nitro-2,6-diméthylphénol ont révélé la présence de deux vagues de réduction. Ce phénomène est observable que les mesures aient été réalisées avec une électrode de travail en Platine ou avec une électrode en Carbone Vitreux. Le potentiel cathodique de la première vague est de -1,34V, avec l'électrode de platine, et de -1,47V, avec le carbone vitreux. Ensuite, une seconde vague de réduction apparaît à -2,24V et ce quelle que soit l'électrode utilisée pour la mesure. Cette seconde réduction est quasi-réversible contrairement aux réductions étudiées précédemment avec les dérivés pentazole et azoture, les effets mésomères forts du substituant nitro- ont un fort effet stabilisant pour le radical anion.

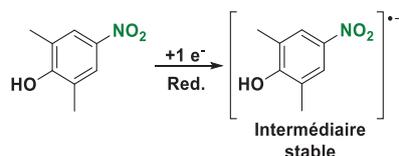


Schéma 4.1. Réduction électrochimique du 4-nitro-2,6-diméthylphénol

Enfin, la comparaison des potentiels de réduction avec les dérivés précédents montre que le potentiel de la seconde vague de réduction est compris entre ceux de l'arylpentazole et de l'azidophénol, tandis que la première vague apparaît avant celle du dérivé azoture.

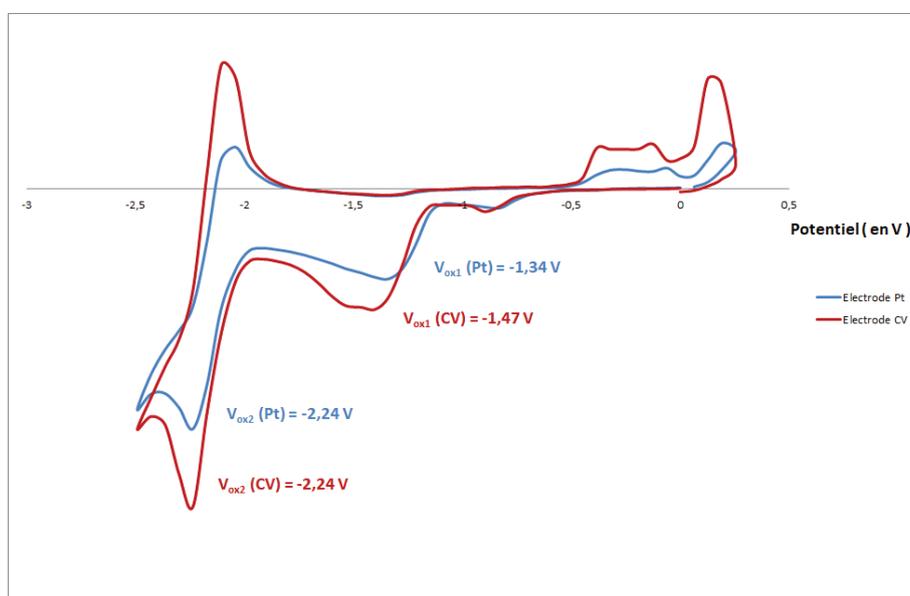


Figure 4.6. Voltamogramme de la réduction du 4-nitro-2,6-diméthylphénol

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

### e) *Conclusion*

Finalement, l'étude de trois dérivés du phénol, un pentazole, un azoture et un nitro, ont permis de faire émerger plusieurs comportements électrochimiques différents en fonction de ces substituants.

Tout d'abord, l'oxydation de chacun de ces dérivés est irréversible. Le potentiel d'oxydation est le plus faible pour le dérivé azoture et le plus élevé pour le nitro.

Les résultats en réduction sont légèrement différents. Si les voltampérogrammes de l'azoture et du nitro ont la même allure, c'est à dire une réduction irréversible entre -1 et -1,4V suivi d'un réversible entre -2,15 et -2,24V, celui du dérivé pentazole présente une seule vague de réduction irréversible à -2,36V. L'arylpentazole possède le potentiel de réduction le plus important et l'azoture est toujours le plus faible.

Les valeurs obtenues au cours de ces analyses montrent que les potentiels d'oxydation et de réduction des dérivés pentazole et nitro sont du même ordre de grandeur et que ceux de l'azoture sont toujours beaucoup plus faibles. Cela signifie que ces deux substituants ont des effets électroattracteurs comparables, confirmant les résultats de calculs théoriques même s'il apparaît que ceux du groupement nitro ont une plus forte influence sur le potentiel d'oxydation. Cet effet se trouve inversé lors des analyses en réduction de ces composés.

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

Tableau 1. Résumé de tous les tests de voltammétrie cyclique

	Electrodes	Molécules	Oxydation		Réduction	
			Potentiel	Réversible	Potentiel	Réversible
Pentazoles	Pt	Phényl-	1,60V	non	-2,24V	quasi $\Delta=0,2V^a$
		<i>p</i> -méthoxyphényl-	1,86V	non	-2,37V	quasi $\Delta=0,2V^a$
		3,5-diméthyl-4-hydroxyphényl-	1,54V	non	-2,36V	Non
	CV	Phényl-	1,54V	non	-2,23V	quasi $\Delta=0,2V^a$
		<i>p</i> -méthoxyphényl-	1,79V	non	-2,30V	quasi $\Delta=0,19V^a$
		3,5-diméthyl-4-hydroxyphényl-	1,60V	non	-2,36V	non
Azotures	Pt	Benzène	1,75V	non	-1,91V	non
		<i>p</i> -méthoxybenzène	1,22V & 1,60V	quasi $\Delta=0,2V^a$ & quasi $\Delta=0,25V^a$	-2,24V	non
		3,5-diméthyl-4-hydroxybenzène	0,76V	non	-1,09V & -2,11V	quasi $\Delta=0,07V^a$ & non
	CV	Benzène	1,91V	non	-1,85V	non
		<i>p</i> -méthoxybenzène	1,22V & 1,54V	quasi $\Delta=0,2V^a$ & quasi $\Delta=0,2V^a$	-2,23V	non
		3,5-diméthyl-4-hydroxybenzène	0,77V	non	-0,96V & -2,18V	quasi $\Delta=0,2V^a$ & quasi $\Delta=0,21V^a$
Nitro	Pt	2.6-diméthylphénol	1,85V	non	-1,34V & -2,24V	non & quasi $\Delta=0,2V^a$
	CV		1,80V	non	-1,47V & -2,24V	non & quasi $\Delta=0,2V^a$

a) Calcul de  $\Delta$  :  $\text{Abs}(E(i_{\text{max}})-E(i_{\text{min}}))$

### f) Oxydation en présence de MeOH :

Les analyses ont été réalisées à  $-25^\circ\text{C}$ , dans l'acétonitrile, en utilisant le  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  comme sel de fond à une concentration de  $0,1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Dans cette solution, quelques milligrammes de 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole sont solubilisés et son oxydation est étudiée entre  $-0,3$  et  $2\text{V}$ . Après chaque cycle,  $0,1\text{mL}$  de méthanol a été ajouté au système pour étudier son influence sur l'oxydation de l'arylpentazole. Au total, six ajouts de MeOH ont été effectués et sept voltampérogrammes enregistrés.

Le 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole est oxydé seul lors du premier cycle à un potentiel de  $1,54\text{V}$ . Le potentiel mesuré précédemment était de  $1,60\text{V}$  avec l'électrode de Platine. Après

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

le premier ajout de 0,1mL, le potentiel d'oxydation diminue de plus de 0,1V à 1,44V. Le second ajout de MeOH engendre, de nouveau, la modification de ce potentiel. Il est abaissé à 1,18V, mais la courbe enregistrée présente une anomalie à 1,40V avec un phénomène de désorption brusque sur la surface sur l'électrode. En effet, il apparaît une diminution brutale du courant. Lors des trois ajouts suivants le potentiel d'oxydation se décale à 1,28V et reste constant jusqu'à la fin de l'ajout de 0,5mL de MeOH. Puis, lors du dernier ajout il diminue encore à 1,22V.

L'ajout de méthanol au système engendre une diminution du potentiel d'oxydation de l'arylpentazole étudié mais il ne semble pas engendrer de nouvelle oxydation. Par conséquent, aucune interaction entre le DMHPP ou les sous-produits de son oxydation avec le MeOH n'apparaît.

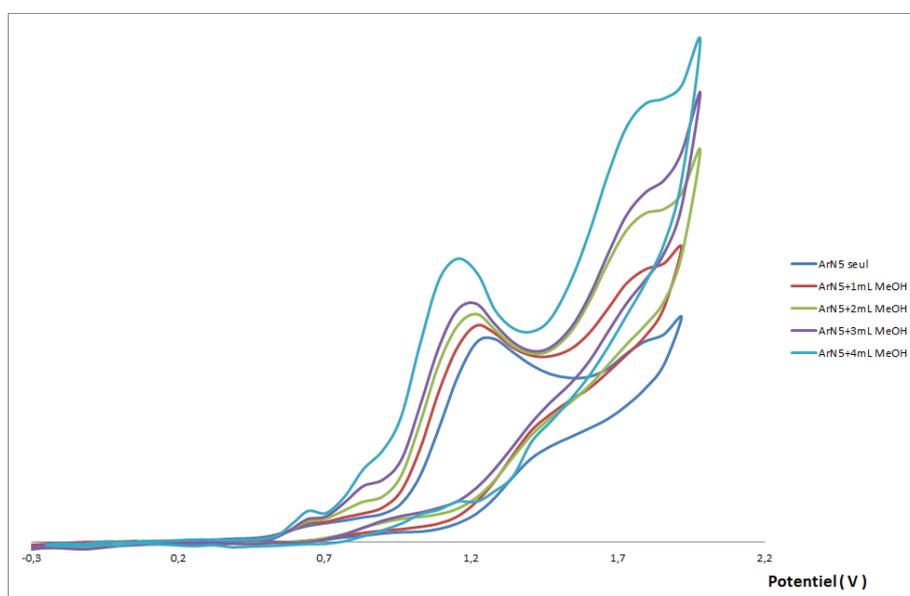


Figure 4.7. Voltamogramme de l'oxydation du DMHPP en présence de méthanol

### 5. Electrochimie préparative

#### a) Méthodologie de mesure

Le montage utilisé pour effectuer les analyses d'électrochimie préparative est issu de la littérature, il a été publié dans les années 1980 par Jacob.<sup>[92]</sup> Ce montage permet de réaliser des oxydations préparatives de divers composés chimiques sur une échelle de 200mg et avec des volumes de mélange réactionnel de 80mL (Figure 5.1.).

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

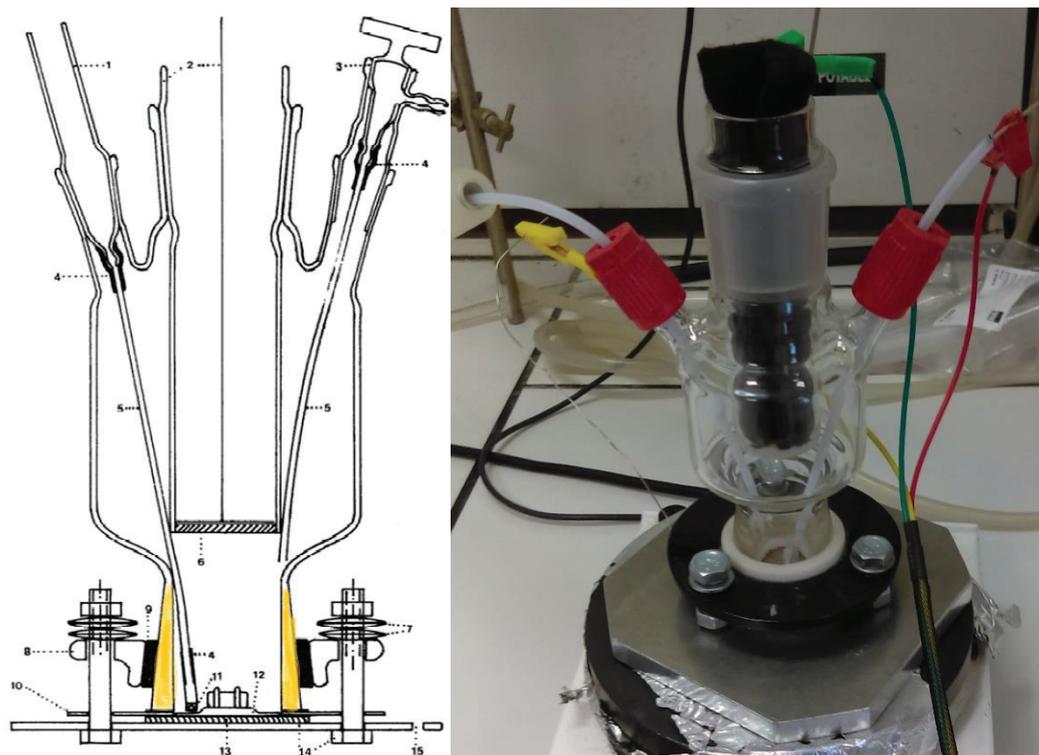


Figure 5.1. Montage d'électrochimie préparative

### b) *Analyses des produits formés*

Au vu des difficultés à pouvoir peser le composé arylpentazoles lorsque la température ambiante est élevée, les premiers tests réalisés consistaient à définir si l'anion pentazolate est créé lors de l'oxydation du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole (DMHPP) de façon qualitative.

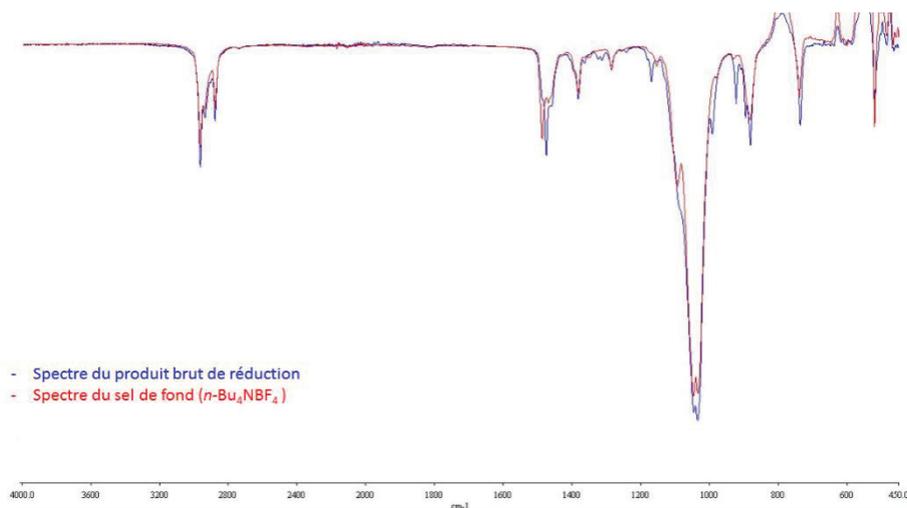
L'oxydation de cet arylpentazole est suivi pendant des plages de 4h, au cours desquels l'intensité circulant dans le système diminue de façon exponentielle en fonction du temps. A la fin de ces 4h plusieurs échantillons du mélange sont prélevés pour être analysés par spectrométrie de masse. Ces échantillons sont soit laissés évoluer à température ambiante, pour observer la formation du  $N_5^-$ , soit conservés à froid,  $-80^\circ\text{C}$ , pour observer les produits présents à froid.

L'analyse par spectrométrie de masse ne donne aucun résultat probant, car la présence, en grande quantité, du sel de fond  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  sature l'analyseur. Le seul pic remarquable sur les analyses en mode négatif, est un pic à  $m/z = 87,0009$ , pour l'échantillon laissé remonter à température ambiante et  $m/z = 87,0010$  pour l'échantillon conservé à froid. Ce signal est attribué à la molécule  $\text{BF}_4^-$  provenant du sel de fond. Aucun signal ne pouvant être attribué à l'anion pentazolate n'est présent sur les spectres de masse, tout comme pour le sous-produit

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

benzoquinone ( $M = 136 \text{ g.mol}^{-1}$ ) ou celui du produit de dégradation, le dérivé azoture ( $M = 163 \text{ g.mol}^{-1}$ ).

A la fin de cette oxydation, le solvant est évaporé pour conduire à l'obtention d'un produit brut sous forme d'un solide de couleur marron. Le résultat de l'analyse de masse précédente se retrouve au travers de l'analyse infrarouge de ce produit brut : seules les bandes caractéristiques du  $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$  sont visibles et celles-ci recouvrent celles pouvant être attribuées à l'anion pentazolate (Figure 5.2.). De nouveau, aucune bande n'est observée entre  $2000$  et  $2200\text{cm}^{-1}$  pouvant être associée à un groupement fonctionnel azoture.



**Figure 5.2.** Spectre infrarouge du produit issu de l'oxydation préparative de DMHPP

Pour limiter l'impact de ce sel de fond nous avons décidé d'en limiter la quantité dans le mélange réactionnel. Nous avons abaissé cette quantité à  $0,01\text{mol.L}^{-1}$  mais à cette concentration aucune oxydation du DMHPP n'est observée. La quantité de sel de fond est trop faible et la circulation des électrons au sein du mélange n'est pas suffisante pour réduire les espèces en présence. Il est nécessaire d'augmenter cette concentration en sel de fond à  $0,03\text{mol.L}^{-1}$  pour observer la vague d'oxydation de cet arylpentazole.

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

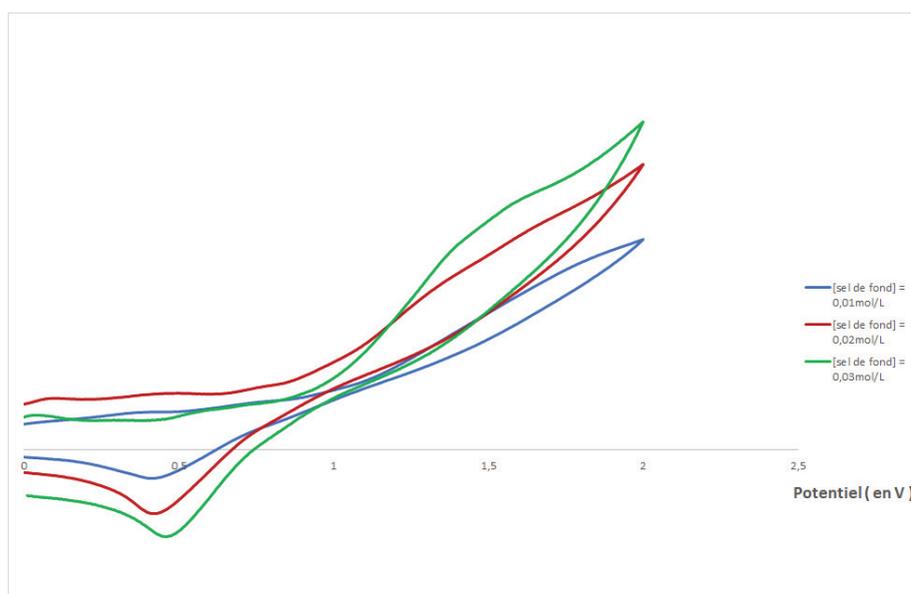


Figure 5.3. Voltammogramme de l'oxydation du DMHPP avec une concentration de sel de fond variable

Une fois que la vague d'oxydation du DMHPP est observée avec une concentration de sel de fond de  $0,03\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , un nouveau test d'oxydation électrochimique préparative est entrepris. Après 4h d'oxydation le produit est de nouveau analysé par spectroscopie infrarouge et par spectrométrie de masse. Les résultats de ces deux analyses sont identiques à ceux observés précédemment. Le spectre de masse ne présente que le pic caractéristique des ions  $\text{BF}_4^-$ . A la fin de ces 4h, le solvant est évaporé pour obtenir un produit solide de couleur marron. Le spectre infrarouge réalisé sur ce solide est superposable à celui du  $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$  seul.

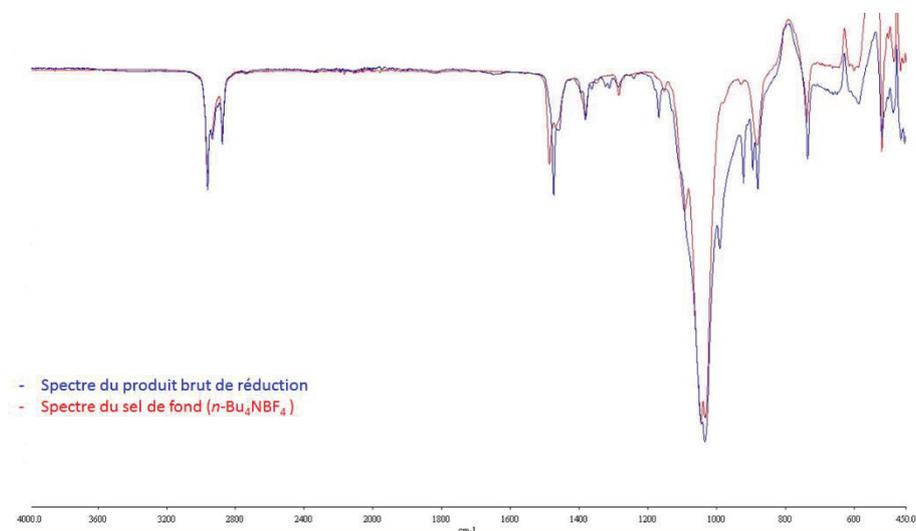


Figure 5.4. Spectre infrarouge du produit issu de l'oxydation préparative de DMHPP avec une concentration en sel de fond de  $0,03\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

## CHAPITRE II. Arylpentazoles et Anion pentazolate

### c) *Conclusion*

Ces deux tests d'oxydation électrochimique du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole n'ont pas permis d'observer la formation de l'anion pentazolate, ni même de pouvoir identifier les produits créés lors de cette oxydation. La présence du sel de fond est responsable des difficultés rencontrées lors des analyses. De plus, en cas de formation de l'anion *in-situ*, pendant l'oxydation, ce sel de fond engendrera des problèmes de purification comme ceux rencontrés lors de l'oxydation par voie chimique de cet arylpentazole. Nous nous trouverons à nouveau dans le cas de figure où il faut séparer deux sels inorganiques avec les difficultés que cela présente.

### CHAPITRE III. Une nouvelle molécule azotée cyclique, le cyclopentazane

---

**CHAPITRE III. Une nouvelle molécule azotée cyclique, le  
cyclopentazane**

---

## CHAPITRE III. Une nouvelle molécule azotée cyclique, le cyclopentazane

### A. Etat de l'art

#### 1. Présentation du cyclopentazane

Le cyclopentazane est une molécule cyclique saturée contenant cinq atomes d'azote inconnue à ce jour. Dans le cadre de cette étude le produit final recherché est une molécule pentasubstituée, dont quatre de ces substituants sont des groupements électroattracteurs de types -Boc ou -CO<sub>2</sub>*i*-Pr. Le fait de décorer cette molécule avec ce type de groupements permet d'augmenter sa stabilité en diminuant la balance Azote/Carbone. Par la suite ces groupements pourront être retirés à l'aide de réaction de déprotection classique.



Figure 1.1. Cyclopentazane

#### 2. Analyse rétrosynthétique et identification de la cycloaddition [3+2]

La synthèse de ce type de cycle à cinq atomes est envisageable par une réaction de cycloaddition [3+2], dont le principe a été présenté par Huisgen.<sup>[93]</sup> Dans le cadre de cette étude le réactif jouant le rôle du dipôle-1,3 est une azimine et le diénophile est un diazodicarboxylate (Schéma 2.1.).

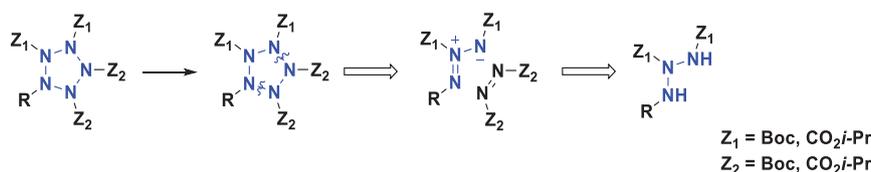


Schéma 2.1. Analyse rétrosynthétique du cyclopentazane

Les azimines, du fait de leur structure comparable, sont considérés comme des dipôles proches des composés azotures. Ces réactifs sont considérés comme étant des dipôles amphiphiles, cela signifie qu'ils peuvent réagir aussi bien avec des dipolarophiles enrichis ou appauvris car les interactions peuvent avoir lieu entre la HOMO du dipôle et la LUMO du diénophile ou inversement. Le processus de cycloaddition [3+2] s'effectue par le recouvrement des orbitales entre les deux réactifs de manière concertée.

## CHAPITRE III. Une nouvelle molécule azotée cyclique, le cyclopentazane

### 3. Réaction de cycloaddition avec une azimine comme dipôle-1,3

Le premier exemple de cycloaddition 1,3-dipolaire a été présenté par Challand<sup>[94]</sup> en 1975 entre une azimine cyclique et un alcyne, substitué par des groupements électroattracteurs (Schéma 3.1.). Les auteurs de cette publication n'ont pas isolé l'intermédiaire supposé **C** mais l'imine **D**, issue du réarrangement de **C** par un processus de rétrocycloaddition.

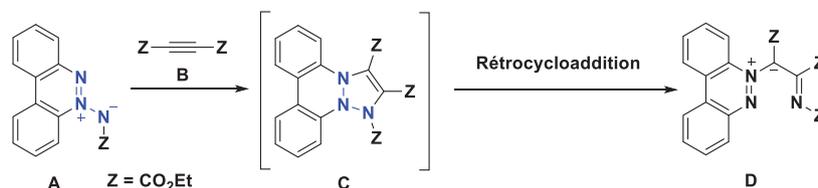


Schéma 3.1. Réaction entre une azimine cyclique et un alcyne

Par la suite Dreiding<sup>[95]</sup> a décrit la cycloaddition [3+2] d'azimines en les mettant en réaction avec des alcènes enrichis pour former des produits de type triazolidines avec cependant des rendements faibles de l'ordre de 15 à 35% (Schéma 3.2.). Ces réactions sont effectuées à température ambiante dans le chloroforme deutéré, dans le cas de la vinylpyrrolidine et du vinyl(méthyl)sulfane, ou en utilisant le cyclopentadiène comme réactif et solvant.

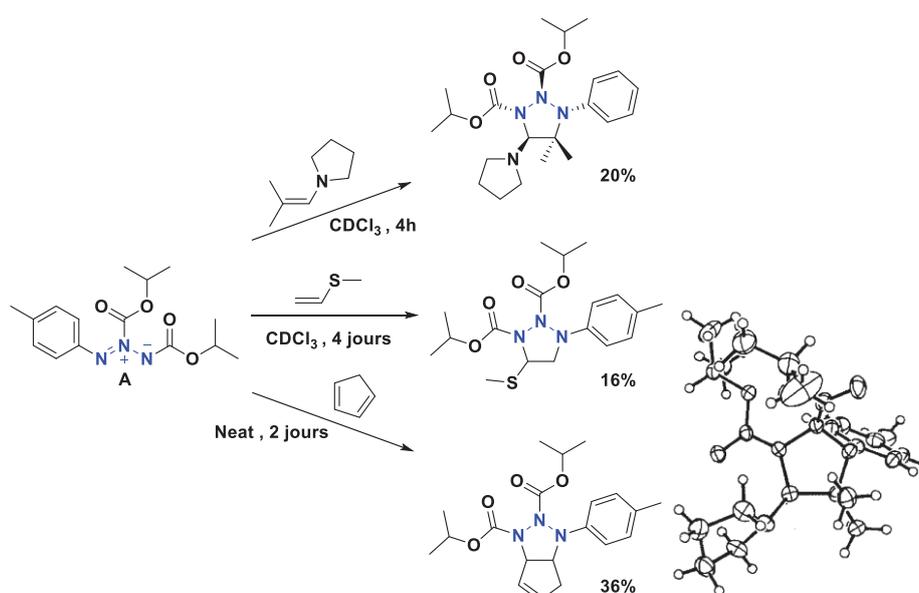


Schéma 3.2. Réactions de cycloaddition [3+2] entre une azimine et des alcènes riches

L'analyse par DRX du dérivé, issu de la réaction entre la vinylpyrrolidine et l'azimine **A**, a permis de confirmer la structure de type triazolidine du produit obtenu.

### CHAPITRE III. Une nouvelle molécule azotée cyclique, le cyclopentazane

#### 4. Utilisation de diazodicarboxylates comme diénophiles

Afin d'obtenir une molécule cyclique possédant 5 atomes d'azotes, nous avons décidé d'utiliser des diénophiles de type diazodicarboxylate, comme l'azodicarboxylate de di-*tert*-butyle (DBAD) et l'azodicarboxylate de diisopropyle (DIAD). Les composés de type diazodicarboxylate sont d'excellents diénophiles, largement utilisés dans des réactions de Diels-Alder,<sup>[96]</sup> avec par exemple le DEAD, le DIAD ou le DBAD (Schéma 3.3.).<sup>[97]</sup>

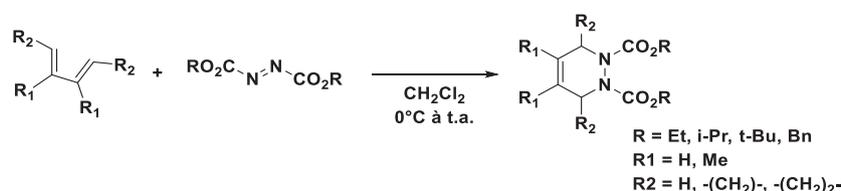


Schéma 4.1. Réaction de Diels-Alder avec un composé diazodicarboxylate comme diénophile

#### 5. Synthèse d'azimine

Ces composés azotés spécifiques ont intéressé plusieurs groupes de recherches depuis la deuxième moitié du XX<sup>ème</sup> siècle. Il existe deux grandes familles d'azimine dans la littérature, la première est constituée d'azimines cycliques et la seconde d'azimines linéaires. Leurs synthèses, détaillées par la suite, sont variées et font appel à différents aspects des réactifs azotés.

##### a) Via nitrènes

L'utilisation des nitrènes est très intéressante car elle permet l'homologation des chaînes azotées d'une ou deux unités. Cette méthode permet d'accéder aux azimines et aux aminoazimines, molécules ayant respectivement 3 et 4 atomes d'azotes consécutifs formant un dipôle-1,3. Pour cela il suffit de former le nitrène et de le faire réagir *in-situ* sur des composés de type diazo.

##### (1) Formation d'aminoazimine

Dreiding<sup>[98]</sup> a décrit pour la première fois l'utilisation de nitrènes pour synthétiser des aminoazimines linéaires. En effet, l'oxydation du N-aminophtalimide par de l'acétate de plomb permet de former le nitrène, puis ce dernier est mis en réaction avec divers composés diazo.

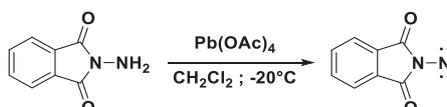


Schéma 5.1. Formation d'un nitrène par oxydation d'une hydrazine au Pb(OAc)<sub>4</sub>

### CHAPITRE III. Une nouvelle molécule azotée cyclique, le cyclopentazane

Les composés diazos utilisés sont variés tels qu'un diazo bicyclique donnant un rendement de 90% et des diazo linéaires dont les rendements oscillent entre 0 et 93%.

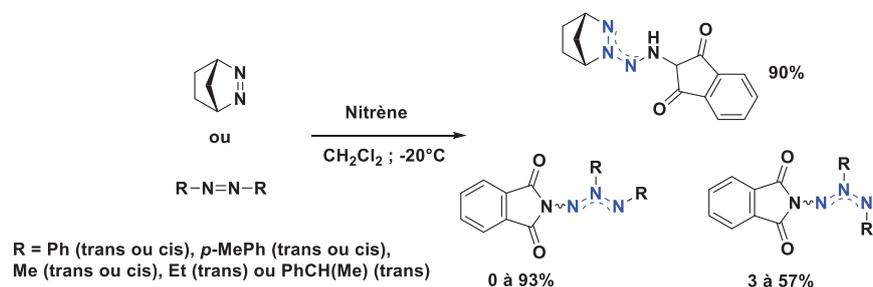


Schéma 5.2. Synthèse d'azimine par addition d'un nitrène sur des composés diazos

Plus récemment, Tomilov<sup>[99]</sup> a décrit la synthèse de nouvelles azimines cycliques à partir du nitrène, formé par l'oxydation du N-aminophthalimide à l'acétate de plomb, et de différents diazos cycliques, avec des rendements moyens compris entre 30 et 60% (Schéma 5.3.).

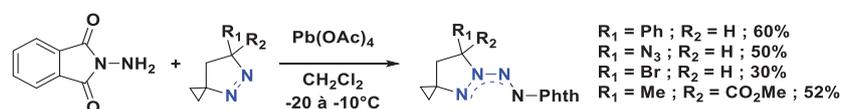


Schéma 5.3. Synthèses d'azimines publiées par Tomilov

Il est aussi possible de former des nitrènes à partir d'azoture formé par la réaction d'azoture de tosyloxy sur une hydrazine déprotonée.<sup>[100]</sup> L'azoture évolue à -10°C par extrusion d'une molécule de diazote vers la formation du nitrène dont la réaction avec un composé diazo de type triazolinedione conduit à la formation d'une azimine avec un rendement de 65%.

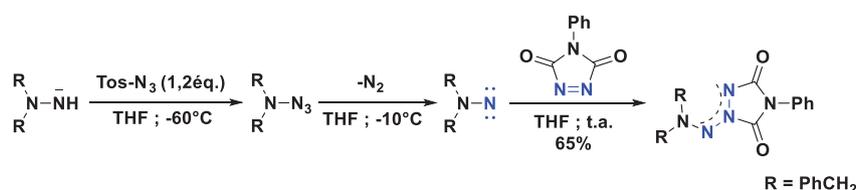


Schéma 5.4. Synthèse d'azimine à partir d'un nitrène formé par dégradation d'un azoture

#### (2) Formation d'azimine

Une méthode de synthèse originale a été publiée par Dreiding<sup>[101]</sup> en 1982. Cette méthode consiste à générer un nitrène par action de la triéthylamine sur une hydroxylamine correctement activée (Schéma 5.5.). Ce nitrène permet de synthétiser des azimines simples, c'est-à-dire ne comportant que 3 atomes d'azotes consécutifs.

### CHAPITRE III. Une nouvelle molécule azotée cyclique, le cyclopentazane

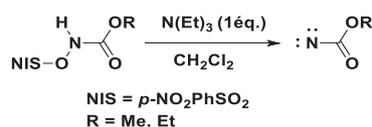


Schéma 5.5. Synthèse d'un nitrène de type carbamate

Ce nitrène permet d'accéder à un large spectre d'azimines, aussi bien cycliques que linéaires, à l'aide de composés diazos substitués par des groupements alkyles ou aryles avec des rendements oscillants entre 3 et 54% (Schéma 5.6.).

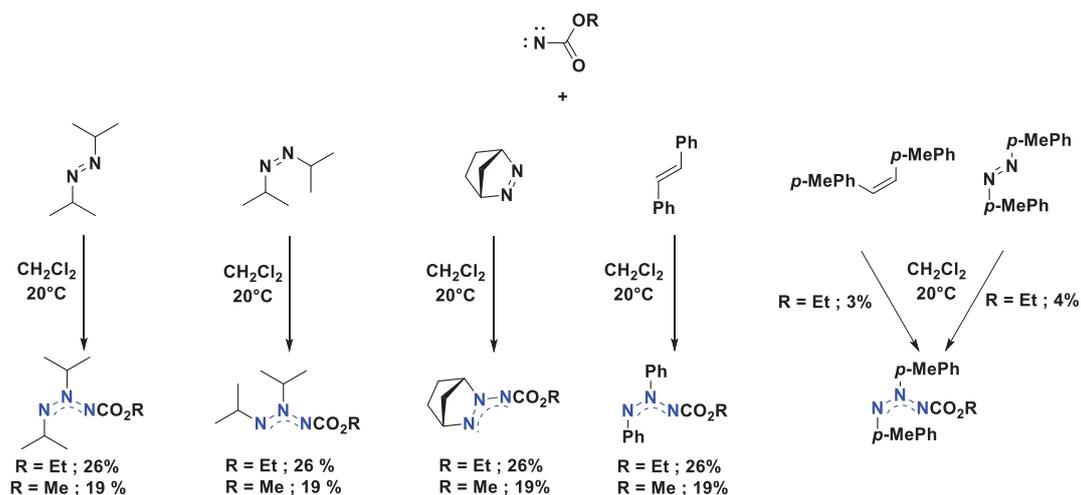


Schéma 5.6. Synthèses d'azimines à partir d'un nitrène de type carbamate

#### b) Azimines cycliques

Les premières azimines présentées sont les azimines cycliques, cela signifie qu'au moins deux atomes d'azotes constituant leur squelette forment un cycle dont la taille oscille entre 5 et 6 atomes (Figure 5.1.).

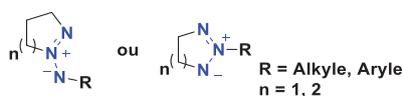


Figure 5.1. Azimines cycliques

#### (1) A partir de composé nitroso

La méthode la plus répandue pour synthétiser des azimines cycliques est une synthèse réalisée à partir de composés de type nitroso -NO.

La première synthèse d'azimine cyclique a été décrite par Kerber (Schéma 5.7.).<sup>[102]</sup> Il s'agit d'une cyclisation intramoléculaire entre un groupement diazo et un nitroso porté par un cycle aromatique. Cela conduit à la formation d'un intermédiaire cyclique dont la réduction par

### CHAPITRE III. Une nouvelle molécule azotée cyclique, le cyclopentazane

action de chlorure d'étain (II) en présence d'un mélange d'acide chlorhydrique et acétique permet d'accéder à l'azimine correspondante avec un rendement de 57%.

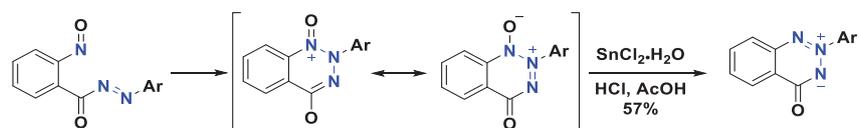


Schéma 5.7. Synthèse intramoléculaire d'azimine cyclique à partir de groupement nitroso

Cette voie de synthèse a par la suite inspiré d'autres équipes de recherches qui ont synthétisé des azimines cycliques à partir d'imine azométhine ou d'hydrazines et de composés nitroso. Ainsi Tipping<sup>[103]</sup> a décrit la préparation d'azimines par rétrocycloaddition [3+2] avec d'excellents rendements (Schéma 5.8.).

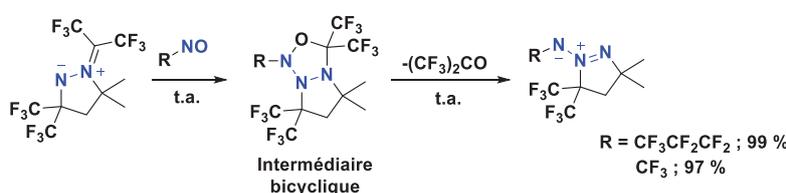


Schéma 5.8. Synthèse d'azimine à partir de nitroso et d'imine azométhine

Cette réactivité est basée sur des travaux publiés par Dengler<sup>[104]</sup> qui avait décrit la synthèse d'azimines analogues substituées par des groupements R = C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> et Ph avec toutefois des rendements faibles. Une approche originale a été présentée par Boulton<sup>[105]</sup> par condensation d'indazole-3-one avec des nitrosoaryles donnant des rendements oscillants entre 50 et 70% (Schéma 5.9.).

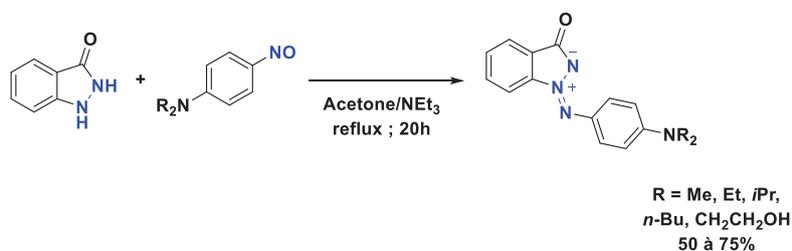
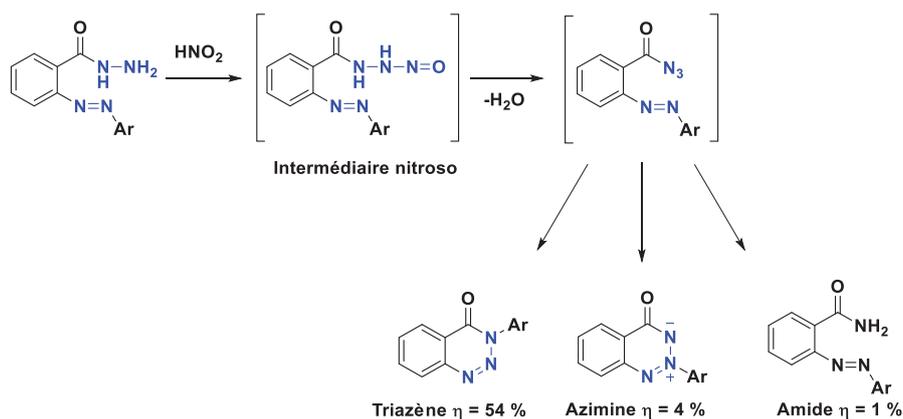


Schéma 5.9. Synthèse d'azimine à partir d'hydrazine et de nitroso

Enfin, Kerber<sup>[106]</sup> a décrit, en 1972, une méthode de synthèse d'azimine par condensation intramoléculaire entre une fonction diazo et une hydrazine, activée sous la forme d'un azote.

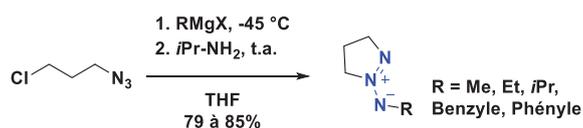
### CHAPITRE III. Une nouvelle molécule azotée cyclique, le cyclopentazane



**Schéma 5.10.** Synthèse d'azimine par réaction intramoléculaire entre des fonctions hydrazine et nitroso

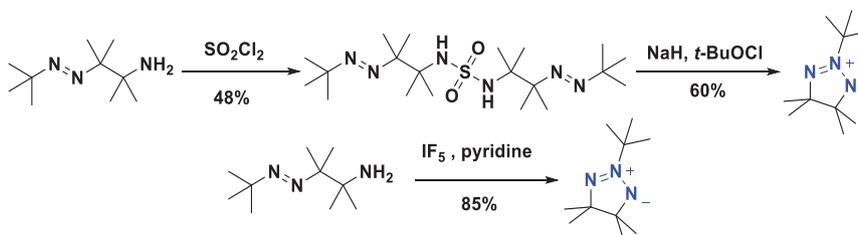
#### (2) Autres réactifs

En 1992, Smith<sup>[107]</sup> a décrit fortuitement la synthèse d'azimines cycliques par réaction entre des organomagnésiens, alkyle et aryles, et le 1-azido-3-chloropropane avec des rendements allant de 79 à 85%.



**Schéma 5.11.** Synthèses d'azimines par réaction entre un azoture et un organomagnésien

Enfin, Engel a décrit la synthèse d'azimines par addition intramoléculaire d'un nitrène sur une fonction diazo (Schéma 5.12.).<sup>[108]</sup>



**Schéma 5.12.** Synthèses d'azimine par cyclisation intramoléculaire

#### c) Azimines linéaires provenant de l'oxydation de triazanes

Dans la littérature, une stratégie originale de synthèse d'azimines linéaires fait intervenir l'oxydation de triazanes, possédant un enchaînement de trois atomes d'azotes liés par des liaisons  $\sigma$ . Les oxydants présentés dans ces travaux sont soit l'acétate de plomb, soit le (diacétoxyiodo)benzène.

### CHAPITRE III. Une nouvelle molécule azotée cyclique, le cyclopentazane

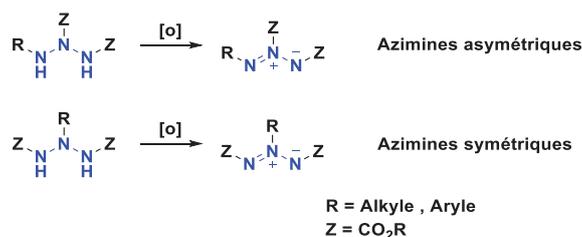


Schéma 5.13. Oxydation des triazanes

#### (1) Synthèses de triazanes

Les triazanes sont des composés très peu référencés dans la littérature pour lesquels seulement deux voies de synthèse ont pu être identifiées. La première fait appel à un agent aminant appelé oxaziridine et permet l'amination d'hydrazines ou la di-amination d'amines. La seconde voie de synthèse est l'addition nucléophile d'une amine sur des composés diazodicarboxylates.

##### (a) Via un agent aminant : Oxaziridine

Les premiers exemples de synthèse de triazanes ont été publiés par l'équipe de Schmitz,<sup>[109]</sup> en 1966, et ils consistent à faire réagir une oxaziridine sur la monométhylhydrazine ou la cyclohexylhydrazine afin d'obtenir les triazanes correspondants avec des rendements respectifs de 70 et 30%.

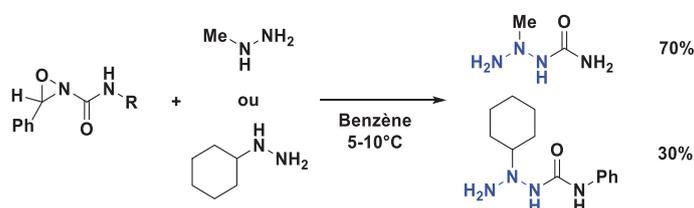


Schéma 5.14. Synthèses de triazanes à partir d'hydrazines et d'un agent aminant

Dernièrement, Armstrong<sup>[110]</sup> a utilisé cette méthodologie pour la synthèse de triazane et d'azimine à partir de différentes amines primaires substituées par des groupements aryles et alkyles, et de nouvelles oxaziridines substituées par des groupements électroattracteurs (*p*-CNPh, -CCl<sub>3</sub> et -CO<sub>2</sub>Et) (Schéma 5.15.). Ces oxaziridines sont ici utilisées fortuitement comme agent de di-amination d'amine pour former des triazanes avec des rendements oscillants entre 5 et 41 %.

### CHAPITRE III. Une nouvelle molécule azotée cyclique, le cyclopentazane

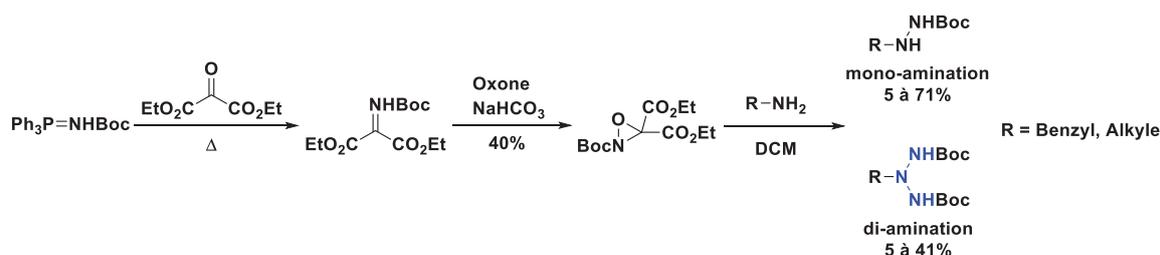


Schéma 5.15. Synthèses de triazanes par di-amination d'amine

Les auteurs ont démontré que l'utilisation de l'éther de pétrole permettait de favoriser la formation de triazanes par rapport à la formation d'hydrazines.

#### (b) Via des composés diazodicarboxylates

L'autre méthode de synthèse permettant la formation de triazanes repose sur l'addition nucléophile d'une amine, primaire ou secondaire, sur des composés diazodicarboxylates.

Cette stratégie a été décrite par le groupe de Linke<sup>[111]</sup> à partir d'amines secondaires d'un diazodicarboxylate, de formule  $\text{EtO}_2\text{CN}=\text{NCO}_2\text{Et}$ . Les triazanes sont ainsi obtenus avec des rendements allant de 7 à 61% (Schéma 5.16.).

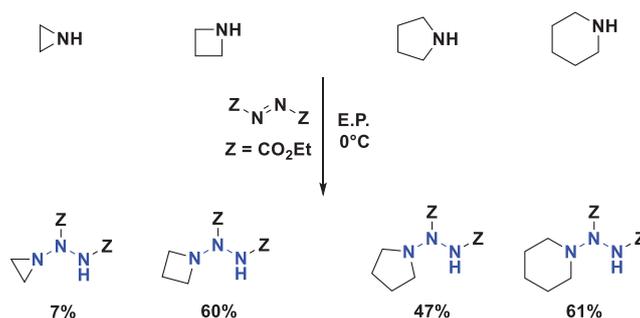


Schéma 5.16. Synthèse de triazanes par addition nucléophile d'une amine secondaire sur un composé diazodicarboxylate

Ces composés sont stabilisés par la présence de deux groupements électroattracteurs sur les atomes d'azote, cela permet d'avoir des composés stables à température ambiante même avec l'enchaînement de plusieurs liaisons  $\sigma$  entre les atomes d'azote.

Dreiding<sup>[112]</sup> a décrit la synthèse de triazanes à partir d'amines secondaires alkyles cycliques ou linéaires, et de deux composés diazos, le DIAD et le DEAD, avec des rendements compris entre 36 et 86 %.

### CHAPITRE III. Une nouvelle molécule azotée cyclique, le cyclopentazane

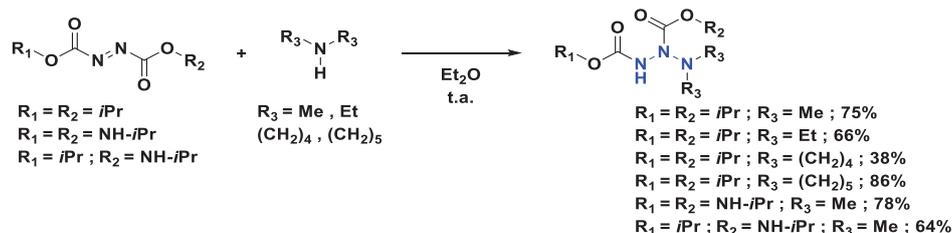


Schéma 5.17. Synthèse de triazanes publiées par Dreiding

En complément de cette étude Dreiding a publié la même année<sup>[113]</sup> la synthèse de trois nouveaux triazanes à partir de dérivés d'anilines et du diisopropyle diazodicarboxylate (DIAD) dans l'éther diéthylique. Ces nouveaux composés sont synthétisés avec des rendements variant entre 35 et 85% (Schéma 5.18.).

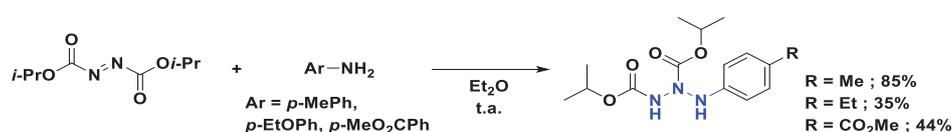


Schéma 5.18. Synthèse de triazanes aryles

Une étude complémentaire a été publiée par l'équipe de Mayr 2000<sup>[97(f)]</sup> à partir d'amines secondaires cycliques et de composés diazodicarboxylates tels que le DIAD et le DBAD. Les triazanes correspondants sont ainsi obtenus avec d'excellents rendements variant entre 76 et 93% (Schéma 5.19.).

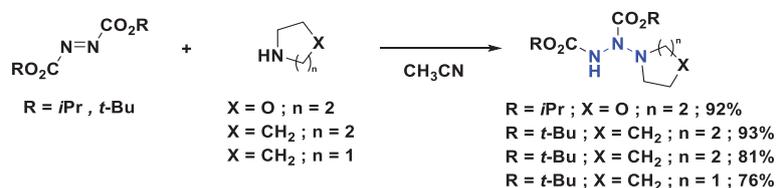


Schéma 5.19. Synthèse de triazanes par addition nucléophile d'une amine secondaire sur un composé diazodicarboxylate dans le  $CH_3CN$

#### (2) Oxydations des triazanes en azimines

En plus de la synthèse de triazanes de type aryle, Dreiding présente une méthode d'oxydation de ces composés par l'acétate de plomb dans le dichlorométhane.<sup>[113]</sup> Les azimines correspondantes sont obtenues avec des rendements compris entre 45 et 71%.

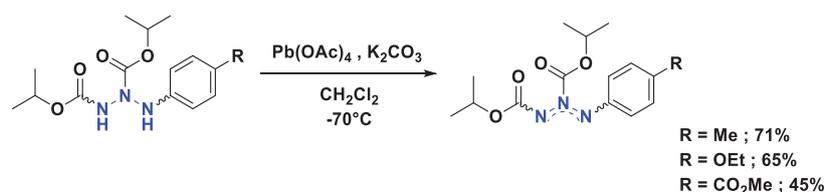


Schéma 5.20. Oxydation des triazanes aryles en azimines

## CHAPITRE III. Une nouvelle molécule azotée cyclique, le cyclopentazane

### B. Synthèse du cyclopentazane

#### 1. Synthèse de triazanes

Ce paragraphe traite de la synthèse des divers triazanes nécessaires à la synthèse des azimines qui seront utilisées par la suite pour des tests de cycloaddition. Ces triazanes sont préparés par l'addition nucléophile d'amines primaires, de type benzyle ou aryle, sur deux diazodicarboxylates différents, le DIAD et le DBAD.

##### a) Triazanes dissymétriques de type aryle

Tout d'abord, un triazane de type aryle a été obtenu par l'addition nucléophile de la *p*-anisidine sur le DBAD à température ambiante, reposant sur le protocole publié par Dreiding en 1983,<sup>[112], [113]</sup> auquel nous avons substitué le solvant de réaction par l'éthanol (Schéma 1.1.), car cela améliore le rendement de cette réaction en limitant la formation de sous-produits indésirables.

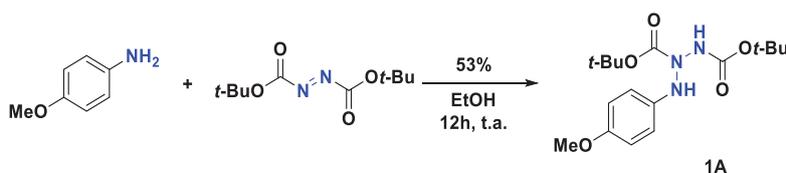


Schéma 1.1. Synthèse du triazane aryle

Nous avons décidé de nous concentrer en premier lieu sur la synthèse d'un triazane à partir d'une amine de type aryle, car la présence du substituant aromatique permet d'augmenter la stabilité du squelette azoté du triazane final. En effet, Dreiding a démontré que les triazanes alkyles, obtenus par addition nucléophile d'une amine alkyle sur un composé diazodicarboxylate, étaient moins stables que ses dérivés aryles. Dans le premier cas les températures de dégradation des triazanes sont inférieures à 100°C tandis que pour les dérivés aryles elles oscillent entre 117 et 228°C. De plus, notre équipe de recherche a remarqué que les triazanes aryles se dégradent sur le long terme lorsqu'ils sont conservés en présence de traces d'eau.<sup>[114]</sup>

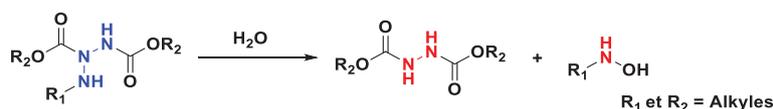


Schéma 1.2. Dégradation des triazanes alkyles au cours du temps

L'amine aromatique utilisée pour cette étude est la *p*-anisidine. La substitution en position *-para* par le groupement -OMe, groupement électrodonneur, présente un avantage certain car cela permet d'augmenter fortement la nucléophilie de cette amine. En conséquence, la

### CHAPITRE III. Une nouvelle molécule azotée cyclique, le cyclopentazane

réactivité de cette amine vis-à-vis d'un diazodicarboxylate est augmentée et cette addition nucléophile est favorisée.

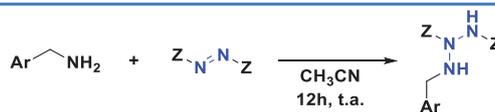
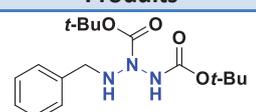
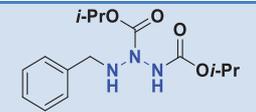
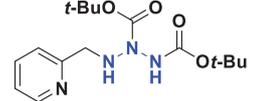
La réaction est réalisée à température ambiante dans l'éthanol, sous atmosphère d'argon, et le produit est obtenu avec un rendement de 53% après une purification sur gel de silice. Le scale-up de cette réaction n'a aucune incidence sur son rendement.

#### b) *Triazanes dissymétriques de type benzylique*

Le LHCEP a récemment développé la synthèse de triazanes de type benzylique. Des régioisomères de ces composés ont déjà été obtenus par Armstrong, comme sous-produit d'une réaction d'amination d'amine,<sup>[110]</sup> mais aucune synthèse par addition nucléophile d'une amine benzylique primaire sur un composé diazodicarboxylate n'est référencée dans la littérature. Dans le cadre de cette étude nous avons réalisé la synthèse de trois triazanes, faisant apparaître des dérivés de la benzylamine.

La synthèse de ces trois composés repose sur les conclusions établies au cours d'une thèse précédente réalisée au sein du LHCEP.<sup>[114]</sup> Le solvant de réaction utilisé est l'acétonitrile car les tests réalisés dans notre laboratoire confirment les conclusions de Mayr<sup>[97(f)]</sup> sur son efficacité pour les réactions d'addition nucléophile d'une amine sur un diazodicarboxylate. La réaction est effectuée sur une nuit, à température ambiante et sous une atmosphère de gaz inerte (Tableau 1.).

Tableau 1. Synthèse des triazanes benzyliques

				
Ar	Z	N°	Produits	Rendement (%)
Ph	-CO <sub>2</sub> <i>t</i> -Bu	1B		60
Ph	-CO <sub>2</sub> <i>i</i> -Pr	1C		36
Pyridine	-CO <sub>2</sub> <i>t</i> -Bu	1D		16

Les triazanes sont obtenus avec des rendements satisfaisants excepté dans le cas de la pyridine **1D** pour lequel un faible rendement de 16% est obtenu. Deux sous-produits majeurs

### CHAPITRE III. Une nouvelle molécule azotée cyclique, le cyclopentazane

sont formés au cours de ces réactions, une hydrazine provenant de la réduction du diazodicarboxylate et un aldéhyde découlant de l'hydrolyse d'une imine intermédiaire (Schéma 1.3.).<sup>[114]</sup> Ainsi, la différence de rendement entre ces trois substrats s'explique par les difficultés de purification dans le cas de la pyridine **1D**.

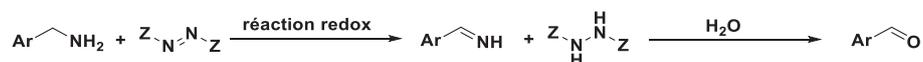


Schéma 1.3. Réaction de formation des sous-produits de synthèse des triazanes

En effet, dans les trois cas, la conversion du diazodicarboxylate est totale mais les analyses par CCM font apparaître ces sous-produits qui engendrent des problèmes de purification. Dans le cas du triazane **1B**, provenant de la benzylamine, la grande différence de polarité entre ce triazane et le benzaldéhyde facilite leur séparation. En revanche la différence de polarité entre le triazane **1D** et le picolinaldéhyde est très faible. Il en résulte une séparation difficile limitant grandement le rendement dans ce cas précis.

Ces trois triazanes seront oxydés par la suite pour fournir les azimines correspondantes, qui seront engagées dans des tests de cycloaddition [3+2].

## 2. Synthèses d'azimines par oxydation au PIDA

### a) Oxydation des triazanes aryles

Dans la littérature il n'existe que de rares exemples de réaction d'oxydation de triazanes. La seule référence que nous avons réussi à trouver a été publiée par Dreiding.<sup>[112], [113]</sup> Les triazanes aryles sont oxydés à l'aide de tétraacétate de plomb ( $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ ) en présence d'une base ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) à une température de  $-80^\circ\text{C}$  (Schéma 2.1.) et les azimines correspondantes sont isolées avec des rendements oscillants de 45 à 71%.

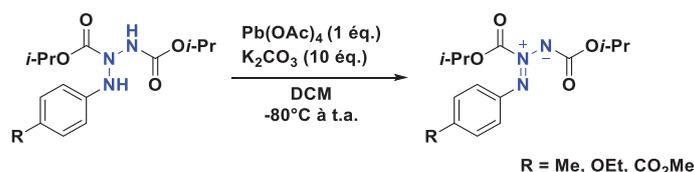


Schéma 2.1. Oxydation des triazanes au  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$

Lors de la mise en œuvre de ce protocole au sein de notre laboratoire aucune azimine n'a pu être obtenue, cette réaction d'oxydation n'engendrant que la dégradation du réactif de départ. En conséquence, nous avons développé une nouvelle méthodologie de synthèse.

Le réactif d'oxydation choisi est le PIDA, à la suite des résultats obtenus par notre équipe quant à l'oxydation de triazanes alkyles.<sup>[114]</sup> Ces recherches ont permis de mettre au point un protocole d'oxydation avec le PIDA à  $0^\circ\text{C}$  dans l'éthanol pendant 30min (Schéma 2.2.).

### CHAPITRE III. Une nouvelle molécule azotée cyclique, le cyclopentazane

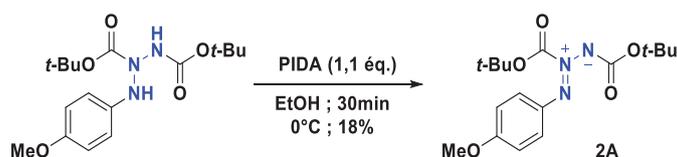


Schéma 2.2. Oxydation du triazane aryle au PIDA

L'azimine **2A** est isolée avec un faible rendement de 18%. Le fait d'augmenter le temps de réaction ne permet pas d'augmenter le rendement de la réaction, la conversion du triazane étant complète au bout de 30 minutes. De plus, un temps de réaction prolongé entraîne la dégradation de l'azimine. Toutefois, cette méthodologie permet une montée en échelle facile et de disposer de l'azimine correspondante sur une échelle du gramme.

#### b) *Oxydation des triazanes benzyles*

Comme expliqué précédemment, il n'existe pas de problème d'oxydation de triazanes benzyles dans la littérature. En revanche, notre équipe de recherche est la première à présenter la synthèse de ces azimines par oxydation des triazanes correspondants à l'aide du PIDA. Ces conditions d'oxydation ont été utilisées pour oxyder les trois triazanes que nous avons obtenus précédemment.

Ces conditions conduisent à la formation de deux produits, l'azimine souhaitée et un sous-produit inattendu (Schéma 2.3.). Ce sous-produit est présent en quantité légèrement plus faible que l'azimine mais il a été identifié par des analyses RMN et HRMS. Il s'agit d'un dérivé imine que nous appellerons par la suite triazone.

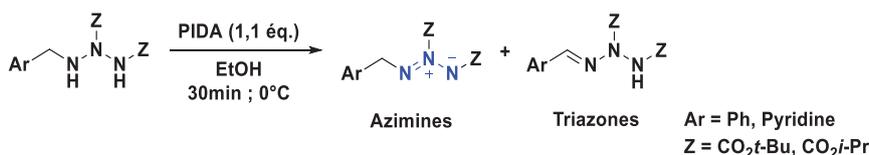


Schéma 2.3. Oxydation des triazanes benzyles au PIDA

La formation de ce sous-produit peut s'expliquer par le fait que le triazane peut s'additionner sur le PIDA soit par l'atome d'azote terminal N1 formant l'intermédiaire réactionnel **A**, soit par l'atome d'azote benzyle N3 créant l'intermédiaire **B** (Schéma 2.4.). Dans le cas de l'intermédiaire **A**, un réarrangement intramoléculaire faisant intervenir la déprotonation du carbone benzyle par un groupement acétate appartenant au PIDA mène à la formation de la triazone. Pour l'intermédiaire **B**, la déprotonation de l'azote N1 s'accompagne de l'expulsion de PhI par assistance du doublet libre de N2 afin de générer l'azimine.

## CHAPITRE III. Une nouvelle molécule azotée cyclique, le cyclopentazane

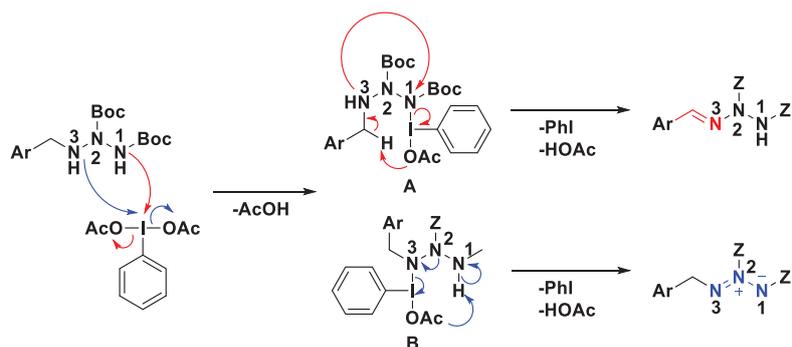


Schéma 2.4. Mécanisme de formation des azimines et des triazones

Les rendements de synthèse, vis-à-vis des azimines, oscillent entre 13 et 47% après la purification du mélange brut sur gel de silice (Tableau 2.).

Tableau 2. Oxydation des triazanes benzyles au PIDA

$\text{Ar-CH}_2\text{-N}_2\text{-N(H)-Z} \xrightarrow[\text{EtOH, 30min; 0}^\circ\text{C}]{\text{PIDA (1,1 \text{ \u00e9q.)}} \text{Ar-CH=N=N}^+\text{-N(H)-Z} + \text{Ar-CH=N-N(H)-Z}$							
Ar	Z	N <sup>o</sup>	Azimines	Rdt (%)	N <sup>o</sup>	Triazones	Rdt (%)
Ph	CO <sub>2</sub> <i>t</i> -Bu	2B		47	2B'		35
Ph	CO <sub>2</sub> <i>i</i> -Pr	2C		34	2C'		25
Pyridine	CO <sub>2</sub> <i>t</i> -Bu	2D		13	2D'		17

Les rendements de ces réactions d'oxydation ne sont pas impactés lors de la montée en échelle, nous permettant de disposer des azimines correspondantes à l'échelle du gramme.

### 3. Conclusion sur la synthèse d'azimines dissymétriques

Ces travaux ont permis de synthétiser plusieurs triazanes aryliques et benzyles avec des rendements oscillants entre 13 et 60%. L'oxydation de ces différents triazanes par le PIDA a mis en évidence une double réactivité. En effet, cette oxydation engendre la formation de

### CHAPITRE III. Une nouvelle molécule azotée cyclique, le cyclopentazane

deux produits distincts, des azimines et des triazones. Le sous-produit triazone n'est observé qu'avec les azimines benzyliques, au contraire, l'oxydation menant à **2A** engendre uniquement la formation de l'azimine correspondante. Dans les deux cas, les rendements de ces oxydations varient entre 13 et 40%, vis-à-vis des azimines. Enfin, les rendements de ces deux étapes ne sont pas impactés lors des différentes montées en échelle, nous permettant d'accéder à de grandes quantités de ces produits (1 à 2g).

#### 4. Tests de cycloaddition [3+2]

Comme présenté au début de ce chapitre, notre objectif est de synthétiser le cyclopentazane à l'aide d'une réaction de cycloaddition [3+2] entre une azimine et des diazodicarboxylates. Nous avons trouvé dans la littérature un exemple de cycloaddition [3+2] entre des azimines aryle et des dipolarophiles riches de type alcène (Schéma 4.1.),<sup>[115]</sup> illustrant le potentiel de telles azimines vis-à-vis de cette réaction.

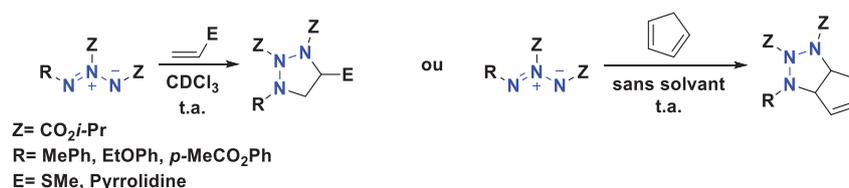


Schéma 4.1. Réaction de cycloaddition [3+2] entre des azimines et des alcènes riches

##### a) Cycloaddition avec des azimines dissymétriques

Au cours de cette étude nous avons utilisé trois azimines différentes, l'azimine aryle **2A** et les deux azimines benzyles **2B-2C**, pour les divers tests de cycloaddition [3+2]. Le composé diazodicarboxylate utilisé dans ces tests est le DIAD car il présente plusieurs avantages vis-à-vis du DBAD. Ce réactif est intéressant car avec un diazodicarboxylate de type isopropyle et avec des azimines substituées par des groupements -Boc il est plus facile d'identifier les produits formés sur les spectres RMN <sup>1</sup>H issus de ces réactions. En effet, en RMN <sup>1</sup>H, les groupements -NBoc se présentent sous la forme d'un singulet aux alentours de 1,5ppm, tandis que les groupements -NCO<sub>2</sub>*i*-Pr se présentent sous la forme d'un doublet à 1,5ppm et un multiplet vers 5ppm. Enfin, cela nous permettra d'identifier un éventuel processus de rétrocycloaddition (Schéma 4.2.). Dans ce cas-là nous serions en mesure d'isoler trois composés diazodicarboxylates différents : le DBAD (vert), le DIAD (rouge) et un diazo substitué à la fois par un groupement -Boc et un groupement -CO<sub>2</sub>*i*-Pr(bleu) et trois azimines différentes : deux azimines « dissymétriques » avec des groupements soit -CO<sub>2</sub>*i*-Pr (vert) ou soit -Boc (rouge) et une azimine « symétrique » avec l'azote central substitué par des groupements aryles ou benzyles (bleu).

### CHAPITRE III. Une nouvelle molécule azotée cyclique, le cyclopentazane



Schéma 4.2. Formation de diazodicarboxylates à partir du cyclopentazane

Les deux azimines « dissymétriques » ne sont pas stables, elles se dégradent par réarrangement intramoléculaire pour former deux nouveaux triazènes (Schéma 4.3.), ceci n'est pas le cas pour l'azimine « symétrique » (sqq. 175).



Schéma 4.3. Réarrangement intramoléculaire des azimines « dissymétriques »

De plus, l'utilisation du DIAD nous permettra de déprotéger au choix, soit les groupements  $-CO_2i\text{-Pr}$ , soit les groupements  $-Boc$ , présents sur le cyclopentazane, de façon sélective. De plus, il est possible que le fait de retirer, en une seule étape, tous les groupements électroattracteurs du cyclopentazane diminue fortement la stabilité de celui-ci et engendre sa dégradation, il est donc nécessaire de la déprotéger en plusieurs étapes et d'analyser sa stabilité à la fin de chacune de ces étapes.

Les tests de cycloaddition ont été réalisés dans des tubes à hémolyse en solubilisant 0,15mmol d'azimine dans 1mL de solvant, puis le DIAD est ajouté au goutte à goutte. Par la suite, le système est agité à température ambiante. Si aucune évolution du système n'est observée, la température est augmentée progressivement jusqu'au reflux du solvant en question (Schéma 4.4.)

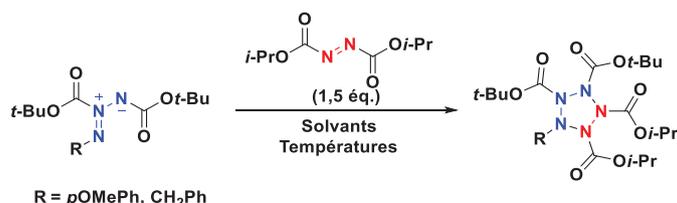


Schéma 4.4. Tests de cycloaddition entre les azimines et le diazodicarboxylate

#### b) Cycloaddition avec l'azimine aryle : 2A

La première azimine à être utilisée en cycloaddition [3+2] est l'azimine aryle **2A** car sa structure est la plus proche de celles décrites dans la littérature par Dreiding en cycloaddition [3+2].<sup>[115]</sup> Deux solvants différents ont été testés, le dichlorométhane et l'acétonitrile.

### CHAPITRE III. Une nouvelle molécule azotée cyclique, le cyclopentazane

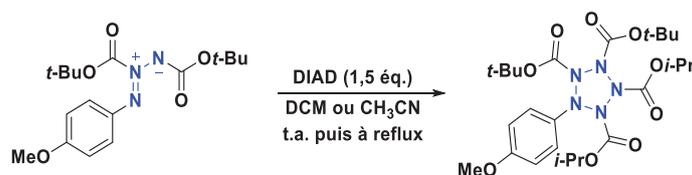


Schéma 4.5. Tests de cycloaddition avec l'azimine aryle **2A**

Lorsque la réaction est effectuée dans le dichlorométhane, il n'y a pas d'évolution du système à température ambiante. Au bout de 48h de réaction, l'analyse RMN  $^1\text{H}$  du mélange brut montre que le ratio entre l'azimine et le DIAD est toujours de 1/1,5 et les pics caractéristiques appartenant aux deux réactifs restent inchangés.

Après 48h de réaction, le mélange est porté au reflux du dichlorométhane pendant 18h. Nous n'observons aucune évolution du système ce qui laisse à supposer que cette azimine n'est pas réactive dans ces conditions en cycloaddition [3+2].

Nous avons utilisé de l'acétonitrile afin de pouvoir envisager des conditions de température plus élevées. Après 48h à température ambiante, aucune évolution du système n'est observée par analyses RMN  $^1\text{H}$  du mélange brut.

Lorsque la température du système est augmentée jusqu'au reflux de l'acétonitrile (81-82°C) nous remarquons la formation d'un nouveau produit par analyse CCM. Après 4h de réaction, la conversion de l'azimine est totale et nous observons la formation d'un nouveau produit plus polaire.

Après purification de ce mélange brut, l'analyse RMN  $^1\text{H}$  permet d'identifier ce produit comme étant le tert-butyl(4-méthoxyphényl)carbamate (Schéma 4.1.). En effet, le spectre présente les signaux caractéristiques de la *p*-anisidine protégée par un groupement -Boc (Figure 4.1.). Cette analyse est concordante avec celle publiée dans la littérature.<sup>[116]</sup>

### CHAPITRE III. Une nouvelle molécule azotée cyclique, le cyclopentazane

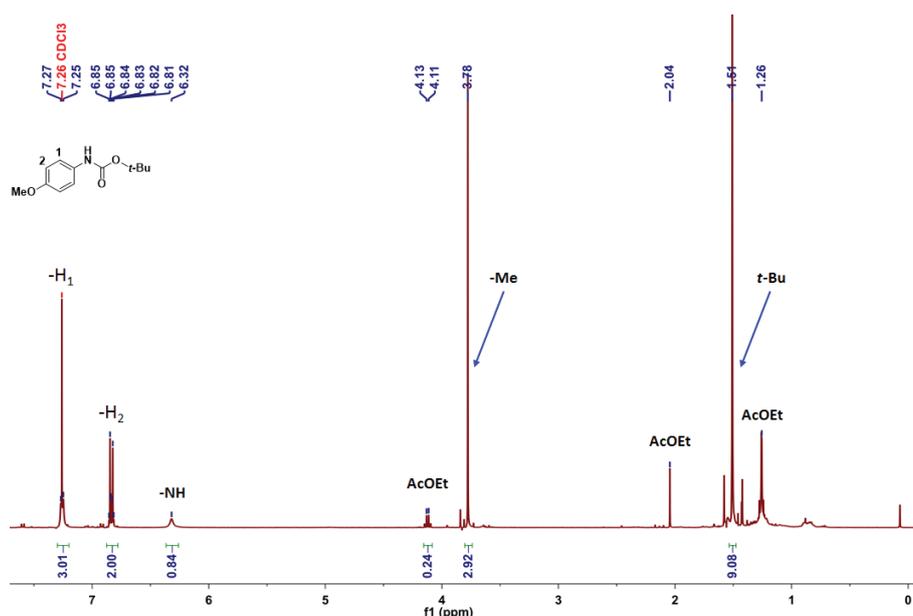


Figure 4.1. Spectre RMN  $^1\text{H}$  du produit de dégradation de l'azimine **2A** dans le  $\text{CDCl}_3$

Il n'y a donc pas de cyclisation entre l'azimine et le DIAD dans l'acétonitrile à température ambiante, mais lorsque le système est porté à une température de  $80^\circ\text{C}$ , l'azimine aryle se dégrade rapidement.

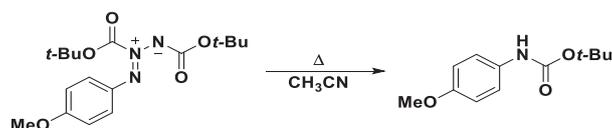


Schéma 4.6. Dégradation thermique de l'azimine **2A**

Au vu des résultats expérimentaux obtenus lors de ces premiers tests, l'azimine aryle **2A** n'est pas réactive vis-à-vis du DIAD. Aucune réaction de cycloaddition [3+2] n'est observée. En revanche, nous avons pu déterminer que cette azimine est stable en solution dans le dichlorométhane jusqu'au reflux. L'utilisation d'acétonitrile n'a pas changé la réactivité de ce composé vis-à-vis du DIAD, mais cela a permis de mettre en évidence sa dégradation au reflux de l'acétonitrile.

#### c) Cycloaddition avec les azimines benzyles : **2B** et **2C**

Au vu des résultats obtenus avec une azimine aryle, deux nouvelles azimines de type benzyles ont été testées (Schéma 4.7.).

### CHAPITRE III. Une nouvelle molécule azotée cyclique, le cyclopentazane

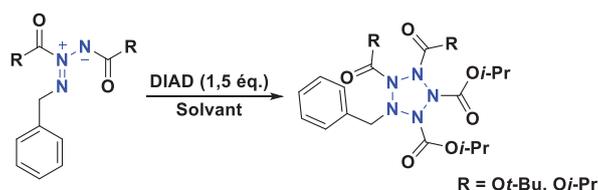


Schéma 4.7. Tests de cycloaddition avec les azimines benzyles **2B** et **2C**

Comme pour l'azimine aryle le premier solvant testé est le dichlorométhane. Dans le cas des deux azimines benzyles aucune évolution du système n'est observée pendant 48h. Les analyses par CCM ne montrent aucune évolution et le spectre RMN  $^1\text{H}$  du mélange brut indique un ratio azimine/diazo inchangé à 1/1,5. Ce résultat est identique lorsque la température du mélange est portée au reflux du DCM pendant 18h. Les azimines sont donc stables en solution dans le dichlorométhane mais ne sont pas réactives en cycloaddition [3+2] dans ces conditions.

Lorsque l'acétonitrile est utilisé aucune évolution du système n'est observée lors des suivis par RMN  $^1\text{H}$  et par CCM après 48h de réaction à température ambiante. Le mélange est donc porté au reflux de l'acétonitrile mais aucun nouveau produit n'est observé. En revanche, contrairement à l'azimine aryle, ces deux azimines sont stables dans ces conditions.

Nous avons donc testé en dernier lieu le toluène afin d'augmenter la température de réaction. Après 48h à température ambiante aucune évolution du mélange réactionnel n'est observée par analyse CCM et RMN  $^1\text{H}$ .

Malheureusement, lorsque le système est porté au reflux du toluène, nous n'avons pas identifié la formation d'un nouveau produit. En revanche les azimines benzyles sont stables thermiquement en comparaison de l'azimine aryle. En effet, aucune dégradation thermique de celles-ci n'est observée au reflux du toluène, car l'analyse RMN  $^1\text{H}$  fait apparaître un ratio azimine/diazo de 1/1,5.

Ces divers tests ont permis de mettre en évidence le manque de réactivité en cycloaddition [3+2] des azimines de types benzyles vis-à-vis du DIAD, et ceci quels que soient le solvant ou la température de réaction utilisés (température ambiante à 110°C). En revanche, cela nous a permis de démontrer leur grande stabilité thermique car aucune dégradation n'a été observée même au reflux du toluène. Il serait donc intéressant d'utiliser une méthode d'activation de ces composés afin d'augmenter la réactivité des partenaires diazodicarboxylates et promouvoir la cycloaddition [3+2], tout particulièrement par l'utilisation d'acide de Lewis.

### CHAPITRE III. Une nouvelle molécule azotée cyclique, le cyclopentazane

#### d) Utilisation d'acides de Lewis

##### (1) Etat de l'art

Dans la littérature il existe plusieurs exemples d'activation de composés de type diazo, principalement pour des réactions de Diels-Alder hétéroatomiques ou des aza-ène-réactions. Dans les deux cas, cette activation est effectuée par l'intermédiaire d'un acide de Lewis utilisé en quantité catalytique.

Les premières recherches menées sur cette méthode d'activation concerne essentiellement les ène-réactions, comme décrit par Heathcock<sup>[117]</sup> en 1993 par l'activation du DEAD à l'aide de SnCl<sub>4</sub>, engendrant la formation d'hydrazines par réaction sur divers alcènes substitués. Cette approche est utilisée quelques années plus tard par l'équipe de Jorgensen<sup>[118]</sup> avec différents acides de Lewis de type triflate, aussi bien avec des alcènes cyclique ou linéaire (Schéma 4.8).

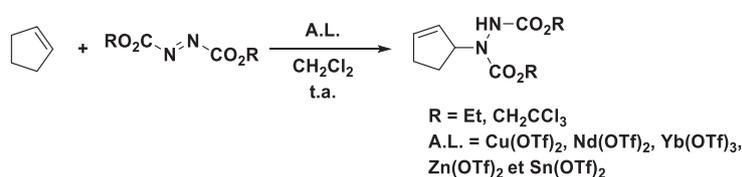


Schéma 4.8. Utilisation d'acide de Lewis pour catalyser des ène-réactions

Ces mêmes auteurs ont décrit l'efficacité d'une réaction d'hétéro-Diels-Alder catalysée par le Cu(OTf)<sub>2</sub>. Similairement, il existe des exemples de réaction de Diels-Alder catalysées par des acides de Lewis à base d'argent (Schéma 4.9)<sup>[119]</sup> ou encore avec de l'or.<sup>[120]</sup>

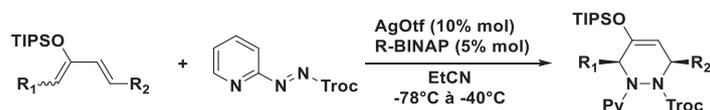


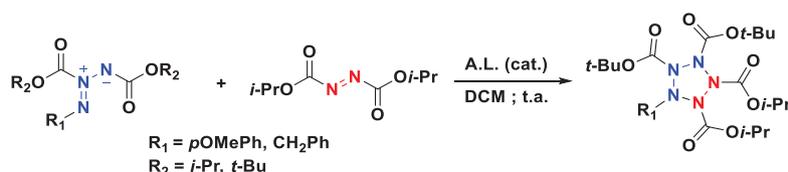
Schéma 4.9. Utilisation d'acide de Lewis pour catalyser des réactions de aza-Diels-Alder

#### (2) Cycloaddition [3+2] catalysée par des acides de Lewis

##### (a) Premiers tests de cycloaddition

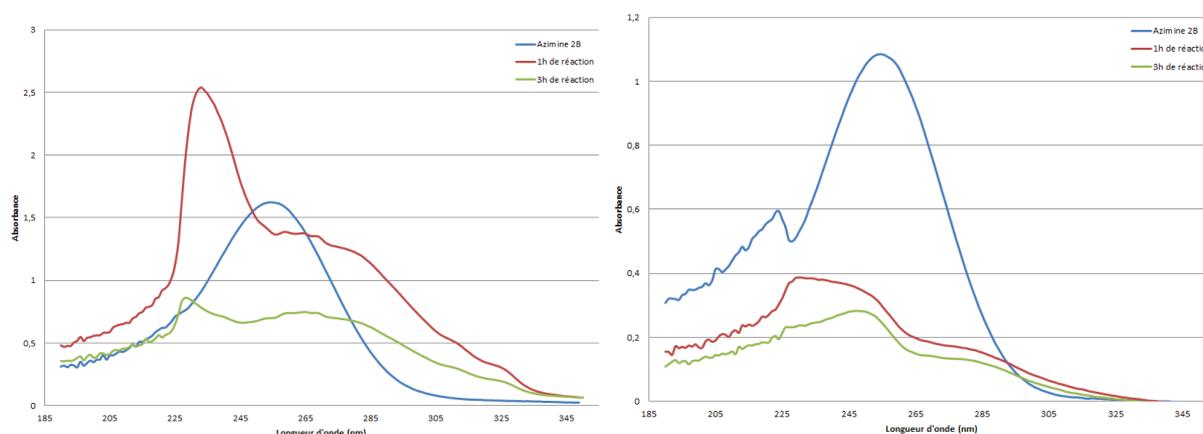
Nous avons sélectionné les acides de Lewis suivant : BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O, CuCl<sub>2</sub>, Cu(OTf)<sub>2</sub>, Sc(OTf)<sub>3</sub> et Yb(OTf)<sub>3</sub> et nous avons reproduit dans un premier temps les conditions utilisées précédemment.

### CHAPITRE III. Une nouvelle molécule azotée cyclique, le cyclopentazane



**Schéma 4.10.** Tests de cycloaddition en présence d'acide de Lewis

Dans le cas des deux azimines -NBoc, **2A** et **2B**, lors de l'ajout des divers acides de Lewis nous observons un fort dégagement gazeux. Les analyses effectuées par CCM, par spectroscopie UV (dans le cas de **2B**) et par RMN  $^1\text{H}$  montrent la conversion totale de ces deux azimines. Les analyses CCM montrent la formation d'un produit plus polaire que ces deux azimines, les analyses par spectroscopie UV (de **2B**) montrent la disparition rapide de la bande d'absorbance à 250nm, caractéristique de cette azimine, et l'apparition d'une nouvelle bande à 230nm, appartenant au produit de dégradation de celles-ci (Figure 4.2.).



**Figure 4.2.** Suivi par spectroscopie UV de la stabilité des azimines **2B** vis-à-vis des acides de Lewis  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  et  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$

Enfin, les analyses par RMN  $^1\text{H}$  montrent que le produit engendré par la dégradation de ces azimines ne possède qu'un seul et unique groupement -NBoc (Figure 4.3.), pour l'azimine **2B**, et pour **2A** (cf. Chapitre III.4.(2)(a)). Pour **2B**, ce résultat est confirmé par l'analyse de masse ( $[\text{M}+\text{H}] = 208,1$ ) correspondant au *tert*-butylbenzylcarbamate. Pour les réactions avec l'azimine **2A**, le produit de dégradation isolé correspond au même produit que celui de dégradation thermique, le *tert*-butyl(4-méthoxyphényl)carbamate.

### CHAPITRE III. Une nouvelle molécule azotée cyclique, le cyclopentazane

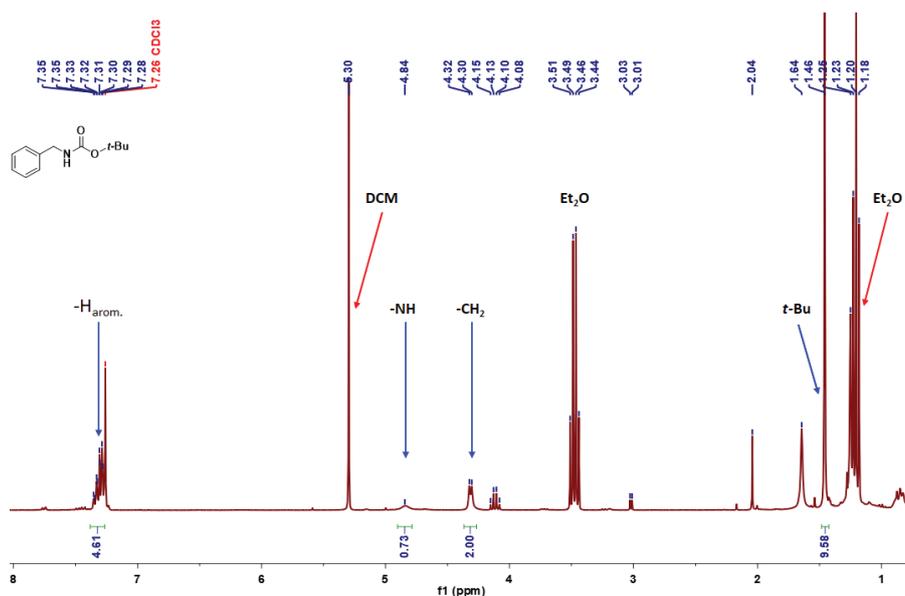
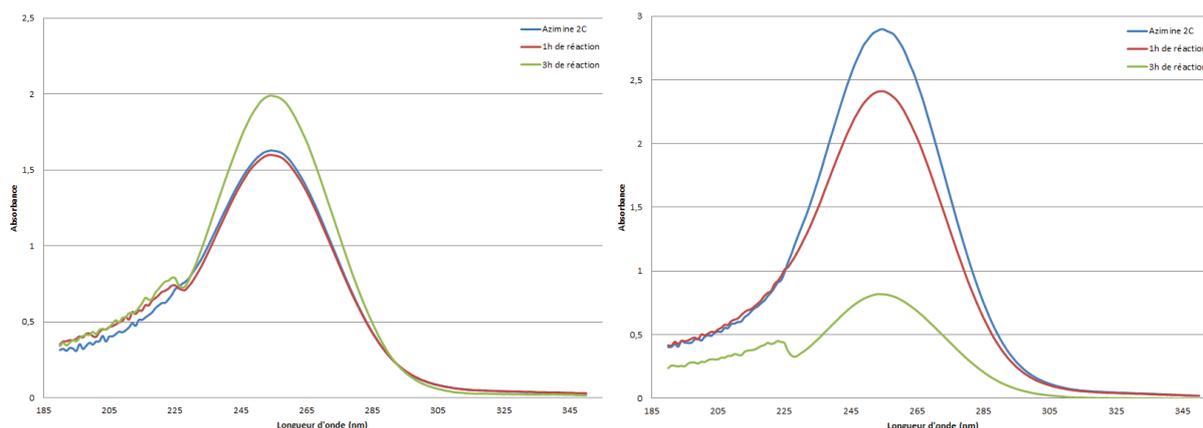


Figure 4.3. Spectre RMN  $^1\text{H}$  du produit de dégradation de l'azimine **2B** dans le  $\text{CDCl}_3$

Dans le cas des catalyseurs à base de scandium et d'ytterbium, il ne suffit que d'une quantité de 10% molaire de ce catalyseur pour dégrader complètement les azimines et dans le cas des autres catalyseurs, avec le cuivre et le bore, cette dégradation est totale lorsqu'une quantité de 50% molaire de catalyseur a été ajoutée au système. Cette perte de stabilité selon la nature du catalyseur suggère que l'acidité résiduelle (de Brønsted) de ces réactifs est responsable de la dégradation des azimines, sans pour autant réfuter que l'acide de Lewis puisse dégrader les azimines.

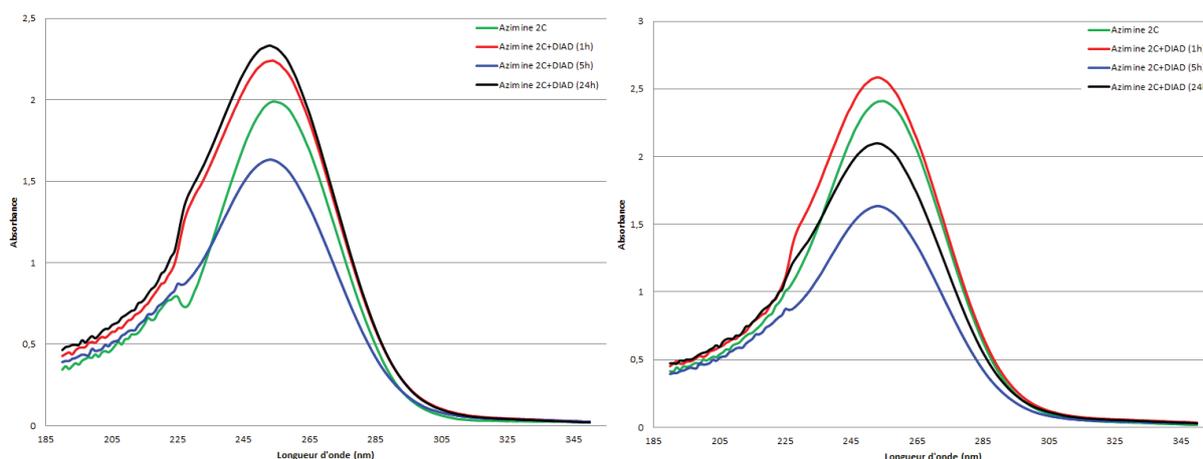
Par la suite, nous avons souhaité tester la stabilité de l'azimine **2C** en présence de divers acides de Lewis, tels que le  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  et  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ . Ces tests ont été suivis par CCM et par spectrométrie UV. Les spectres UV ne présentent aucune modification de la bande d'absorbance de l'azimine **2C** au cours du temps (Figure 4.4.) et les analyses par CCM ne montrent aucune évolution du système. Cela signifie que cette azimine est stable en présence de ces acides de Lewis ( $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  et  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ ) dans le DCM.

### CHAPITRE III. Une nouvelle molécule azotée cyclique, le cyclopentazane



**Figure 4.4.** Suivi par spectroscopie UV de la stabilité de l'azimine 2C vis-à-vis des acides de Lewis ( $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  et  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ )

A la vue de ces résultats nous avons souhaité tester la réactivité de cette azimine en cycloaddition [3+2] avec le DIAD. Pour ce faire, nous avons ajouté 1,1 équivalent de DIAD à ces deux mélanges réactionnels pour observer la formation du cyclopentazane. Pour ces deux réactions le suivi par spectroscopie UV ne montre pas la formation d'un nouveau produit et la bande d'absorbance de l'azimine **2C** n'est pas modifiée dans les deux cas (Figure 4.5.).



**Figure 4.5.** Suivi par spectroscopie UV de la réaction entre l'azimine 2C et le DIAD en présence d'acides de Lewis ( $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  et  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ )

Finalement, l'azimine **2C** est stable en présence de différents acides de Lewis. La nature des groupements protecteurs de cette azimine,  $-\text{CO}_2i\text{-Pr}$  au lieu de  $-\text{CO}_2t\text{-Bu}$ , explique raisonnablement sa plus grande stabilité dans ces conditions. Après 48h de réaction et en augmentant le taux catalytique jusqu'à 50% molaire, aucune évolution du système n'est observée et les deux réactifs sont intégralement retrouvés en fin de réaction. Cette différence de réactivité selon la nature du groupement protecteur confirme notre stratégie de déprotection sélective du cyclopentazane.

### CHAPITRE III. Une nouvelle molécule azotée cyclique, le cyclopentazane

#### (b) Conclusion

Les tests de cycloaddition [3+2] réalisés en présence d'acides de Lewis n'ont pas permis d'isoler le cyclopentazane recherché. Les azimines de type aryle et de type benzyle ne sont pas réactives vis-à-vis des diazodicarboxylates et cela même en présence d'acide de Lewis. En revanche, ces recherches ont permis de mettre en lumière la différence de réactivité entre les azimines de type -Boc et celles de type -CO<sub>2</sub>*i*-Pr. Les dérivés de type -Boc sont sensibles à l'acidité provenant des réactifs utilisés, cette acidité pouvant être due à l'acidité de Lewis des catalyseurs ou alors à l'acidité résiduelle (de Brønsted) de ces réactifs, ce qui n'est pas le cas de l'azimine **2C**.

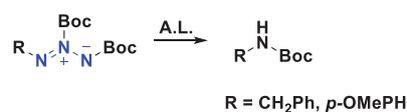


Schéma 4.11. Dégradation des azimines

Ce résultat est somme toute intéressant car, en cas d'obtention du cyclopentazane, il démontre a priori la possibilité de déprotéger de façon sélective entre les groupements -Boc et les groupements -CO<sub>2</sub>*i*-Pr.

#### e) Cycloaddition avec des diénophiles carbonés

Pour poursuivre ces recherches sur la réactivité des azimines et au vu des résultats publiés par Dreiding,<sup>[115]</sup> nous avons décidé de faire réagir les azimines benzylques **2B** et **2C** avec différents alcènes (Schéma 4.12.) aussi bien électroniquement riches, comme le *n*-butylvinyléther (**3**), ou appauvris, tel l'acrylate de méthyle (**4**) ou encore un puissant diénophile, le diméthylacétylènedicarboxylate (**5**) et cela car les diénophiles de type diazodicarboxylates ne semblent pas réactifs vis-à-vis de ces azimines en cycloaddition [3+2].

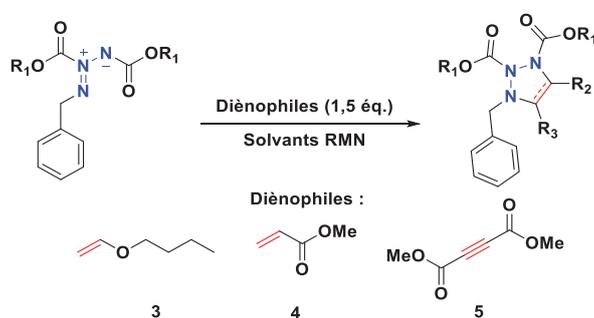


Schéma 4.12. Tests de cycloaddition [3+2] entre des azimines benzylques et des alcènes et alcynes

### CHAPITRE III. Une nouvelle molécule azotée cyclique, le cyclopentazane

Afin de suivre l'avancement de ces réactions nous avons mené l'ensemble des tests directement dans des solvants deutérés (DMSO- $d_6$ ,  $CDCl_3$ ,  $CD_3CN$ ,  $C_6D_6$ ) pendant 24h à température ambiante puis à nouveau pendant 24h à chaud (jusqu'à 100°C). Ces conditions n'ont pas permis d'observer de cycloaddition [3+2], les azimines et les alcènes étant récupérés en fin de réaction avec le même ratio que lors de leur introduction (à savoir 1/1,5).

L'absence de réactivité entre les diverses azimines synthétisées et ces différents diénophiles nous interpelle fortement et laisse planer le doute quant à la structure exacte des azimines.

#### 5. Analyses de la structure des azimines par DRX

À la suite de ces résultats, nous avons tenté d'obtenir des cristaux des azimines **2A** et **2B** afin de valider leurs structures par analyse de diffraction des rayons-X.

##### a) *Azimine 2A*

Des cristaux de l'azimine **2A** ont été obtenus par évaporation lente d'une solution concentrée de **2A** dans l'éther diéthylique à température ambiante.

Précédemment, nous avons supposé que l'oxydation au PIDA du triazane **1A** était un produit de type azimine. Ce type de molécule possède un squelette azoté qui est entièrement conjugué, donc nous sommes en mesure d'avoir  $d(N_1-N_2) \approx d(N_2-N_3)$ . Or d'après cette analyse (Figure 5.1.), la liaison entre  $N_1$  et  $N_2$  a une longueur de 1,36Å, ce qui signifie que c'est une liaison simple raccourcie ( $d_{\text{Théo}} = 1,45\text{Å}$ ) et la liaison entre  $N_2$  et  $N_3$  possède une longueur égale à 1,26Å, cette longueur correspond à la longueur d'une double liaison  $N=N$  ( $d_{\text{Théo}} = 1,25\text{Å}$ ). Nous sommes donc en présence d'un enchaînement liaison simple, liaison double correspondant à une molécule de type triazène plutôt qu'azimine. Notre première conclusion, sur la structure de **2A**, issue de l'étude des spectres RMN  $^1H$  et  $^{13}C$  ainsi que HRMS, était donc erronée. De plus, cette analyse par DRX montre la migration d'un groupement -Boc de l'azote  $N_2$  vers l'azote  $N_1$ .

### CHAPITRE III. Une nouvelle molécule azotée cyclique, le cyclopentazane

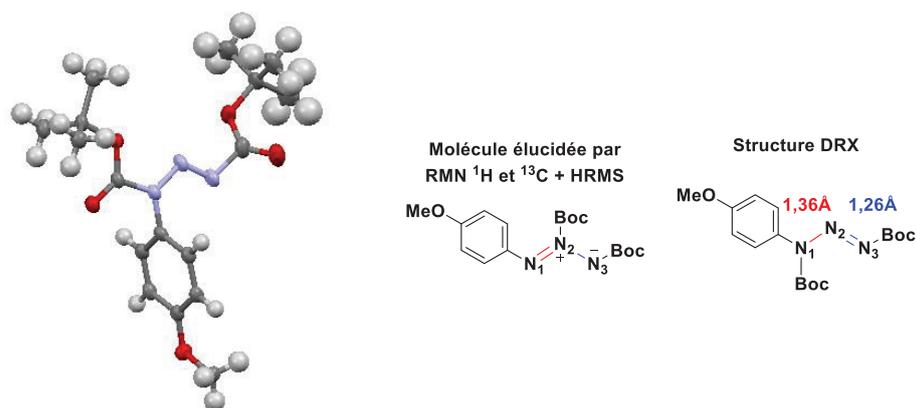


Figure 5.1. Analyse DRX de l'azimine **2A**

Ces résultats contredisent nos premières conclusions sur la structure des produits obtenus par l'oxydation des triazanes au PIDA, mais la structure triazène permet de comprendre la non réactivité de ces réactifs en cycloaddition [3+2].

#### b) Azimine **2B**

Des cristaux de l'azimine **2B** ont été obtenus par évaporation lente d'une solution concentrée de l'azimine **2B** dans l'éther diéthylique à température ambiante. De nouveau, les distances de liaison calculées correspondent à un triazène plutôt qu'à une azimine ( $d(\text{N}_1\text{—N}_2) = 1,35\text{Å}$  et  $d(\text{N}_1\text{—N}_3) = 1,26\text{Å}$ ) (Figure 5.2.).

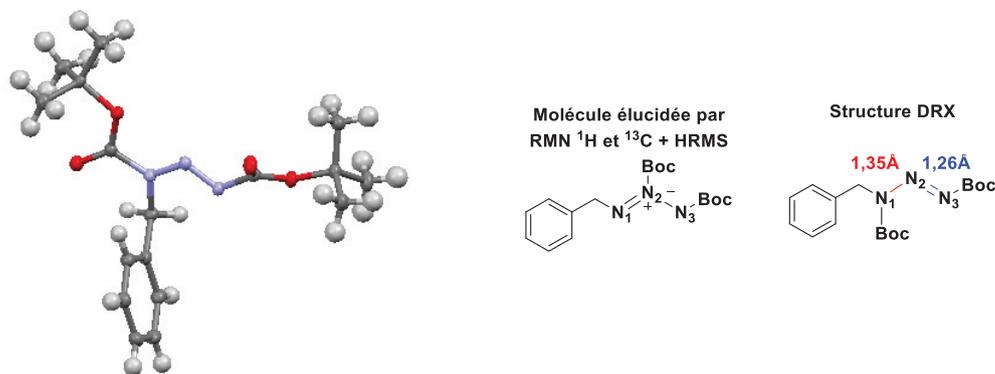


Figure 5.2. Analyse DRX de l'azimine **2B**

En conclusion, ces analyses par DRX ont permis de nous rendre compte que nous n'avons pas synthétisé d'azimines par oxydation des triazanes avec le PIDA, mais que nous obtenions des dérivés de type triazène. Cela peut s'expliquer par la migration intramoléculaire du groupement -Boc, porté par l'azote central, sur l'atome d'azote terminal (Schéma 5.1.). Ce squelette triazène semble être favorisé. En effet, si la réaction passe par l'azimine le groupement -Boc est « activé » (comme avec DMAP et -Boc) et il devient très électrophile, ce

### CHAPITRE III. Une nouvelle molécule azotée cyclique, le cyclopentazane

qui pourrait expliquer ce réarrangement (intra- ou intermoléculaire). Mais un autre mécanisme réactionnel lors de l'oxydation au PIDA n'est pas à exclure.

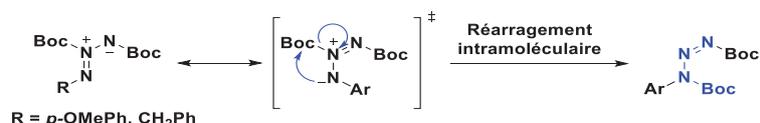


Schéma 5.1. Mécanisme de formation des triazènes

Nous avons été en mesure d'obtenir uniquement des cristaux de nos composés substitués par des groupements -Boc, mais nous pouvons présupposer que ces conclusions sont identiques pour le composé **2C**, substitué par des groupements -CO<sub>2</sub>*i*-Pr. Tous les résultats d'oxydation de triazanes au PIDA ont tous été réévalués et ces travaux sur l'oxydation des triazanes benzyliques ont été publiés par la suite.<sup>[121]</sup>

## 6. Synthèse d'une azimine symétrique

Compte-tenu de ces résultats nous avons développé une nouvelle stratégie de synthèse vers une azimine dite « symétrique ». En effet, l'introduction d'un groupement donneur sur l'atome d'azote central devrait stabiliser la structure de type azimine (effet +I sur N+). L'analyse rétrosynthétique que nous avons réalisée a mis en lumière la nécessité d'utiliser un agent aminant pour former un triazane symétrique (Schéma 6.1.).

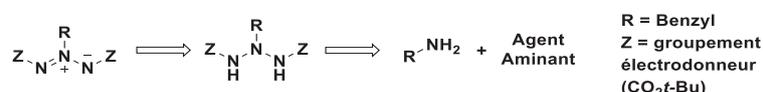


Schéma 6.1. Analyse rétrosynthétique de la synthèse d'une azimine « symétrique »

Dans le cadre de notre étude nous souhaitons utiliser un agent aminant capable de transférer un ou plusieurs groupements -NBoc sur une amine primaire (R-NH<sub>2</sub>). Dans la littérature il n'existe qu'un seul exemple de ce type de synthèse, il a été publié par Armstrong en 2005.<sup>[110]</sup> Cet exemple présente la formation de triazane, engendré par la di-amination d'une amine primaire. Cette réaction de di-amination est réalisée par l'action d'un agent aminant appelé oxaziridine, dont la synthèse a été décrite au début des années 1990 par Collet.<sup>[122]</sup>

### a) Synthèse de l'oxaziridine

La première étape de cette synthèse est la condensation du *tert*-butylcarbamate sur le 4-cyanobenzaldhéhyde par activation au benzènesulfinate de sodium en milieu acide. L'intermédiaire, isolé avec un rendement de 86%, est alors traité en milieu basique afin

### CHAPITRE III. Une nouvelle molécule azotée cyclique, le cyclopentazane

d'éliminer le sulfinate pour former l'imine correspondante avec un rendement de 90% (Schéma 6.2.).

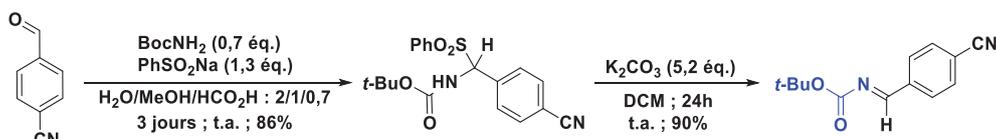


Schéma 6.2. Synthèse de l'imine intermédiaire

La dernière étape de cette synthèse est l'époxydation de l'imine par l'action du *m*-CPBA préalablement déprotoné au *n*-BuLi (Schéma 6.3.). Elle est réalisée dans le DCM, à -78°C pendant 3h. La purification de l'oxaziridine est compliquée puisque cette dernière oxaziridine a tendance à se dégrader et il est nécessaire d'utiliser des colonnes de type C18. Nous avons obtenu ainsi un rendement maximal de 38%.

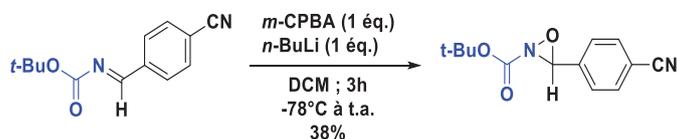


Schéma 6.3. Synthèse de l'oxaziridine à partir de l'imine intermédiaire

#### b) Formation du triazane par di-amination d'amine

L'avant dernière étape consiste à réaliser la di-amination de la benzylamine pour former le triazane symétrique. Nous nous sommes inspirés des travaux d'Armstrong<sup>[110]</sup> auxquels nous avons apporté de légères modifications afin de favoriser la formation de triazanes. Ainsi, l'utilisation d'un excès d'oxaziridine est logiquement préconisé afin de s'assurer de la di-amination pour obtenir le triazane en produit majoritaire (Schéma 6.4.).

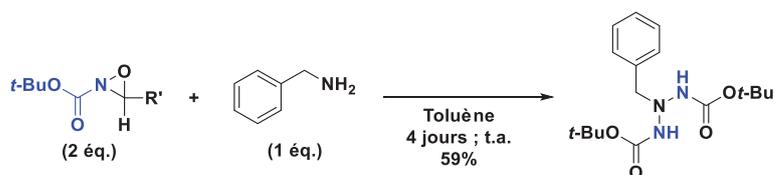


Schéma 6.4. Réaction de di-amination de la benzylamine

Le triazane est obtenu avec un bon rendement de 59% après 4 jours de réaction à température ambiante.

### CHAPITRE III. Une nouvelle molécule azotée cyclique, le cyclopentazane

#### c) *Oxydation au PIDA du triazane symétrique*

La dernière étape de cette synthèse repose sur l'oxydation du triazane par le PIDA réalisée dans l'éthanol, pendant 30min à 0°C (Schéma 6.5.).

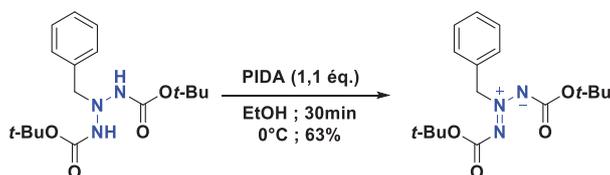


Schéma 6.5. Oxydation du triazane symétrique au PIDA

L'azimine symétrique est obtenue avec un rendement de 63%. L'analyse par RMN  $^1\text{H}$  présente un singulet à 1,52ppm appartenant aux groupements -Boc et un singulet à 5,50ppm attribué au méthylène benzylque, ce qui laisse supposer que la structure azimine est bien obtenue.<sup>[123]</sup>

#### d) *Analyse DRX préalable*

Des cristaux de l'azimine ont été obtenus par évaporation lente d'une solution concentrée de celle-ci dans l'acétate d'éthyle (Figure 6.1.). L'analyse par DRX indique des distances de liaisons  $\text{N}_1\text{—N}_2$  et  $\text{N}_2\text{—N}_3$  identiques d'environ 1,30Å. Cette distance indique des liaisons à caractère double et suggère donc un système conjugué dipolaire.

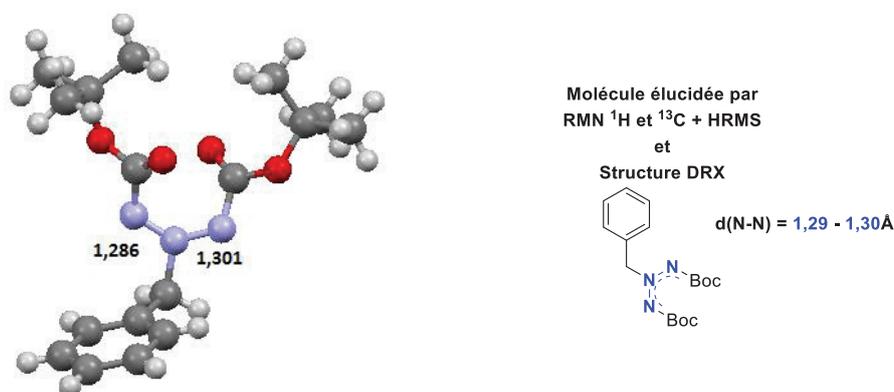


Figure 6.1. Analyse DRX de l'azimine symétrique

Nous pouvons conclure avec certitude que nous disposons d'une azimine qui peut être utilisée par la suite pour des tests de cycloaddition [3+2] avec différents dipolarophiles de type alcène, alcyne ou encore diazodicarboxylate.

## CHAPITRE III. Une nouvelle molécule azotée cyclique, le cyclopentazane

### 7. Test de cycloaddition avec l'azimine symétrique

Nous avons effectué un test de cycloaddition [3+2] entre l'azimine symétrique **A** et le diméthylacétylènedicarboxylate **B** dans le chloroforme deutéré, à température ambiante (Schéma 7.1). Cette réaction est suivie par spectrométrie RMN  $^1\text{H}$ , avec comme étalon interne le 3,5-dichloroanisole. Au bout de 2 jours de réaction nous observons une conversion de 92% de l'azimine symétrique et la formation d'un nouveau produit.

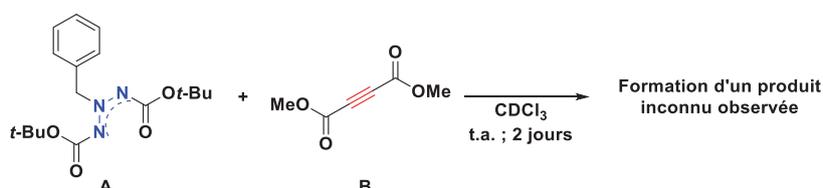


Schéma 7.1 Test de cycloaddition [3+2] entre l'azimine **A** et l'alcyne **B**

L'analyse RMN  $^1\text{H}$  effectuée sur le produit purifié (Figure 7.1.) montre que celui-ci possède deux groupements  $-\text{Boc}$  distincts avec des déplacements chimiques à 1,41 et 1,53ppm. De plus, les deux singulets à 3,70 et 3,99ppm attribués aux deux groupements  $-\text{CO}_2\text{Me}$  suggèrent un environnement électronique très distinct. Un large singulet est observé à 6,75ppm que nous avons attribué au proton d'un groupement  $-\text{NH}\text{Boc}$ . Nous observons dans la zone des déplacements chimiques aromatiques les signaux correspondants aux protons du phényle accompagnés d'un singulet intégrant pour un proton couplé à la disparition du signal du  $\text{CH}_2$  benzylique.

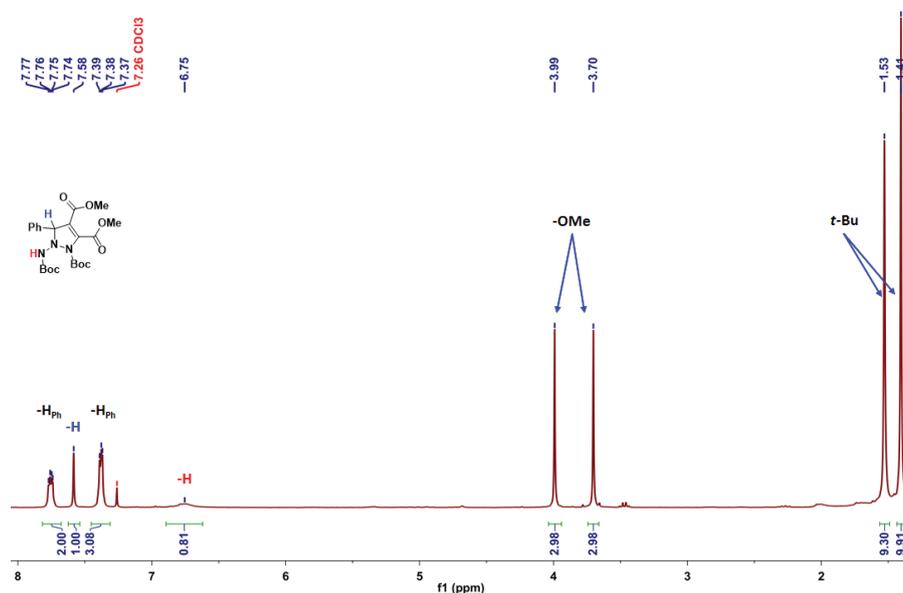


Figure 7.1. Spectre RMN  $^1\text{H}$  du produit de la réaction entre l'azimine symétrique et le diméthylacétylènedicarboxylate dans le  $\text{CDCl}_3$

Nous pouvons en déduire que le méthylène benzylique est impliqué, et donc transformé, dans ce processus de cycloaddition [3+2]. Ces observations suggèrent que l'azimine symétrique **A**

### CHAPITRE III. Une nouvelle molécule azotée cyclique, le cyclopentazane

réagit avec l'alcyne **B** *via* un processus de aza-ène-réaction pour former le produit cyclique **C** de type pyrazole (Figure 7.2.)

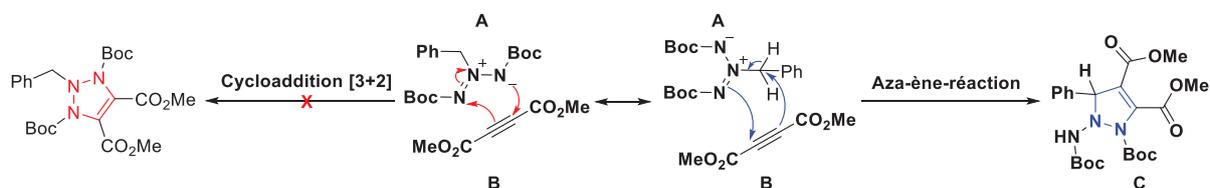


Figure 7.2. Mécanisme supposé de formation du produit de type pyrazole

La réactivité observée n'est pas celle attendue d'après les résultats publiés dans la littérature. Cette différence de réactivité peut s'expliquer par la présence d'un groupement  $-CH_2$  benzylique « activé » favorisant l'aza-ène-réaction. Afin de s'affranchir de cette réactivité parasite, il serait intéressant de développer la synthèse d'azimines symétriques de type aryle ou intégrant un groupement alkyle simple ( $-Me$ ,  $-Et$ , ...)

## 8. Conclusion

Finalement, nous avons été en mesure de synthétiser plusieurs azimines par oxydation au PIDA de triazane correspondant. Avec ces divers azimines nous avons effectué divers tests de cycloaddition [3+2] qui n'ont pas abouti au produit recherché, et ce malgré l'utilisation de divers diénophiles, ou encore de catalyseurs de type acides de Lewis.

Cette non-réactivité a soulevé quelques questions, dont les réponses sont venues de l'analyse par DRX de nos diverses azimines. En effet, ces analyses nous ont permis de nous rendre compte que la structure supposée de nos azimines était erronée et qu'il s'agissait plutôt d'une structure triazène, ces dernières n'étant pas réactives en cycloaddition [3+2].

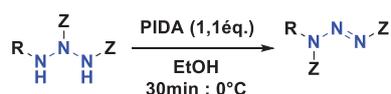


Schéma 8.1. Formation de triazène par oxydation de triazanes « dissymétriques » au PIDA

A la vue de cette divergence nous nous sommes tournés vers une azimine « symétrique », obtenue par oxydation au PIDA d'un triazane symétrique, formé par la di-amination de la benzylamine avec une oxaziridine. Cet azimine est considérée comme étant plus stable que les premières étudiées et dont le réarrangement en triazène par migration d'un groupement  $-Boc$  n'est pas possible.

Lors de la mise en réaction de cette azimine « symétrique » avec le diméthylacétylènedicarboxylate (diénophile puissant), nous avons observé la formation d'un produit cyclique, malheureusement ce produit n'est pas celui attendu. En effet, d'après l'analyse par RMN  $^1H$  et par spectrométrie de masse, nous avons conclu que ce produit était

### CHAPITRE III. Une nouvelle molécule azotée cyclique, le cyclopentazane

un dérivé de pyrazole provenant d'une aza-ène-réaction et non pas d'une cycloaddition [3+2] comme il était envisagé.

A la suite de ce résultat expérimental, nous avons mis en lumière que l'utilisation d'une azimine « symétrique », substituée par un groupement benzylique, engendre une réactivité parasite. Il serait donc intéressant de synthétiser de nouvelles azimines dont l'azote central ne possède pas de groupement-CH<sub>2</sub> activé en  $\alpha$ , comme par exemple des groupements aryles ou alkyles simples. Ces azimines seront utilisées par la suite en réaction avec l'alcyne précédent pour vérifier leur réactivité en cycloaddition [3+2]. En cas de résultat positif, elles seront mises en présence de DIAD pour observer la formation du cyclopentazane souhaité.

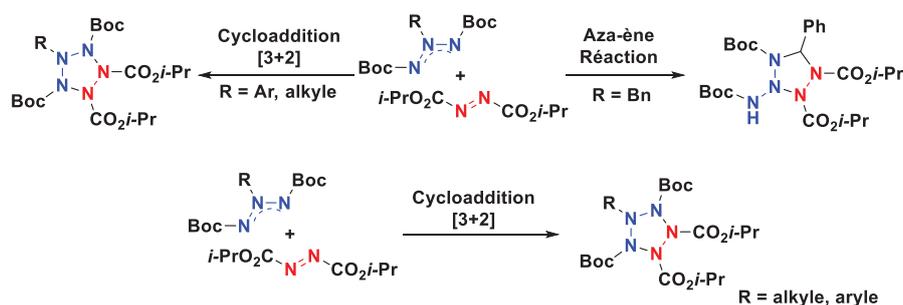


Schéma 8.2. Nouveaux tests de réactivité entre des azimines et le DIAD

---

**CHAPITRE IV. Synthèse d'un azamétallacycle**

---

## CHAPITRE IV. Synthèse d'un azamétallacycle

### A. Etude bibliographique

#### 1. Introduction

Dans la littérature il existe deux méthodologies distinctes de synthèse d'azamétallacycle. La première consiste à former les ligands azotés *in-situ* au contact d'un centre métallique et la seconde consiste à synthétiser les ligands azotés en amont et par la suite de les chélater sur un métal de transition.

Les réactions présentant la formation des ligands azotés *in-situ* utilisent des réactifs dérivés d'azotures organiques de type aryle. Ces réactifs sont mis en réaction avec des complexes de métaux de transition engendrant soit la formation de ligands de type tétrazène ou des ligands de type hexaazadiène.

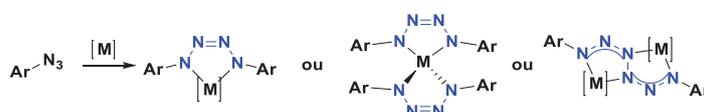


Schéma 1.1. Synthèse de complexes métalliques avec génération de ligands azotés *in-situ*

Dans la seconde méthodologie, les ligands sont synthétisés en amont, dans le cas des tétrazènes, par addition nucléophile de l'amidure d'aniline sur l'azidobenzène, et dans le cas des pentaazadiènes, par addition nucléophile de l'ammoniac sur des sels de diazonium. Ces composés sont ensuite mis en réaction avec des métaux de transition engendrant la formation d'azamétallacycle.

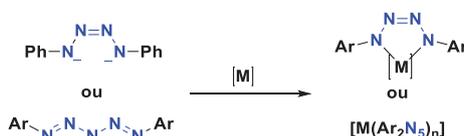


Schéma 1.2. Synthèse de complexes métalliques par chélation de ligands azotés synthétisés en amont

Ces complexes métalliques possédant des ligands azotés sont intéressants pour la propulsion chimique pour deux raisons. La première est due au fait que certains de ces complexes possèdent des densités supérieures à 1,5 avec un fort pourcentage d'azote. En conséquence, ces complexes peuvent présenter de bonnes propriétés énergétiques lorsqu'ils sont composés de métaux adéquats, comme l'aluminium par exemple. La seconde raison provient du fait que la complexation métallique de composés polyazotés permet d'en augmenter la stabilité. Cette propriété peut être intéressante pour nous dans l'optique de stabiliser des architectures polyazotées fortement instables.

## CHAPITRE IV. Synthèse d'un azamétallacycle

### 2. Complexes métalliques avec des ligands de type tétrazène

Les recherches bibliographiques effectuées sur les diverses synthèses de complexes métalliques à base de ligands de type tétrazène ont permis de mettre en lumière les deux méthodologies de synthèses présentées ci-dessus.

#### a) Complexation à partir de dérivés $N_4^{2-}$

L'équipe de Trogler est la seule à décrire une méthode de synthèse de composés tétrazènes dianioniques ( $RN^--N=N--NR$ ), par addition nucléophile d'un amidure, dérivé de l'aniline, sur l'azidobenzène dans le THF (Schéma 1.1.).<sup>[124]</sup>

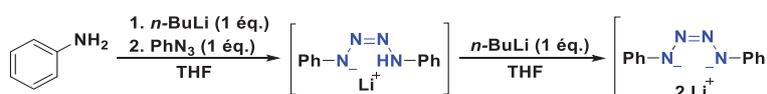


Schéma 2.1. Synthèse du ligand de type  $(N_4^{2-})Li^{2+}$

Cette méthodologie est la première à faire état de la formation de ce type de tétrazène disubstitué, fortement instable. Plus généralement, les tétrazènes synthétisés sont tétrasubstitués car ils proviennent de l'oxydation d'une hydrazine disubstituée. Les oxydants les plus répandus pour ce type de réaction sont : la chloramine,<sup>[125]</sup> des halogènes ( $I_2$ ,  $Br_2$ ,  $Cl_2$ ),<sup>[126]</sup> des oxydes d'argent ( $Ag_2O$ ,  $AgNO_3$ )<sup>[125]</sup> ou de mercure ( $HgO$ )<sup>[125]</sup> et enfin des réactifs à base de sélénium ( $PhSeOOH$ ).<sup>[127]</sup> Ceci est aussi possible par action de réactifs silylés sur la 1-méthyl-1-phénylhydrazine, en milieu basique, permettant de former le tétrazène associé avec des rendements allant de 46% avec le  $(Me_3Si)_2$  à 95% avec le réactif  $(Ph_2MeSi)_2$ . Enfin, Le plomb ( $Pb(OAc)_4$ ) peut aussi être utilisé comme oxydant, en milieu acide, de la phtalhydrazine<sup>[128]</sup> pour synthétiser le tétrazène correspondant avec un rendement de 55%.

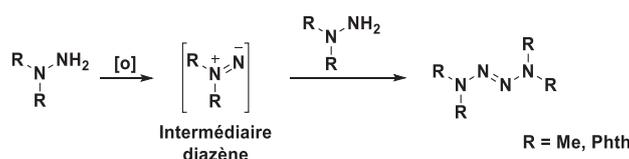


Schéma 2.2. Synthèse de tétrazènes tétrasubstitués

Les ligands de type  $[(RN^--N=N--NR)(Li^{2+})]$  présentés par Trogler ont été utilisés par la suite pour complexer divers métaux de transition. Au cours de ces tests, des différences de réactivité ont été observées. En effet, dans le cas du nickel, du palladium et du platine, ce ligand dianionique se comporte comme un ligand bidenté engendrant la formation de complexes de formule  $M(Ph_2N_4)R_2$  (Schéma 1.3.).

## CHAPITRE IV. Synthèse d'un azamétallacycle

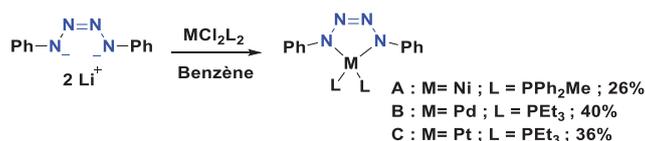


Schéma 2.3. Synthèse de complexes métalliques à partir de ligands  $(\text{N}_4^{2-})\text{Li}^{2+}$

Ces trois complexes ont été obtenus avec des rendements oscillant entre 26 et 40% et ils ont été cristallisés par diffusion liquide/liquide entre le benzène et le pentane. Les analyses par DRX et la mesure des distances entre atomes d'azote ont permis de montrer que le ligand tétrazène, dans le cas du nickel et du platine, présente une délocalisation des électrons  $\pi$  entre les azotes et que dans le cas du palladium, la conformation du ligand est bloquée.

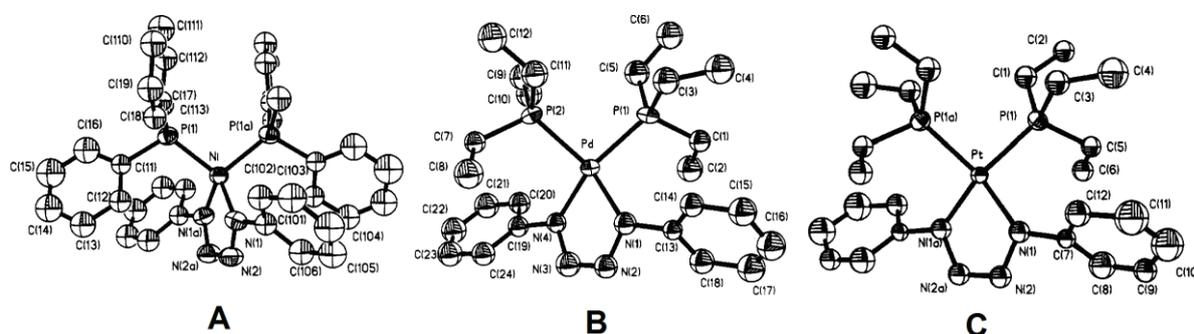


Figure 2.1. Clichés DRX des complexes de nickel (A), de palladium (B) et de platine (C)

Des complexes similaires sont obtenus lorsque le ligand tétrazène dianionique est mis en réaction avec différents complexes de molybdène et de tungstène (Schéma 1.4.).<sup>[129]</sup>

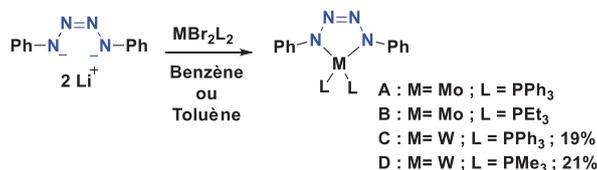


Schéma 2.4. Synthèse de complexes métalliques de tétrazènes de molybdène et de tungstène

Les réactions sont toutes réalisées à température ambiante dans des solvants de type alcane et les complexes sont isolés par cristallisation par diffusion liquide/liquide. Dans le cas du tungstène, les rendements de réaction oscillent autour de 20%.

Enfin, ce nouveau type de ligand a été utilisé aussi pour former des complexes de germanium et de silice.<sup>[130]</sup> Ces réactions de complexation aboutissent à la formation de nouveaux complexes, présentant la complexation de deux métaux de transition par ligand tétrazène.

## CHAPITRE IV. Synthèse d'un azamétallacycle



Schéma 2.5. Synthèse de complexes métalliques de silicium et de germanium

Dans le cas du silicium, si la réaction est effectuée dans le THF ou le DME, le produit majoritaire (60%) est le dérivé de l'aniline silylée (A) et lorsque la réaction est effectuée dans le toluène, le produit majoritaire (42%) sera alors le complexe possédant le ligand tétrazène (B).

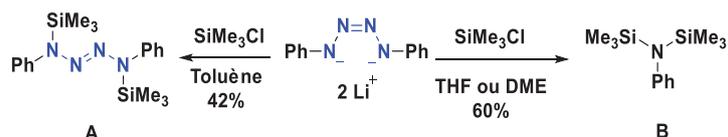


Schéma 2.6. Différence de réactivité entre un ligand tétrazène dianionique et un réactif silylé

En revanche, la réaction entre le ligand polyazoté et le réactif silylé,  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ , dans le pentane engendre la formation d'un autre complexe de type tétrazène, de formule  $(\text{SiMe}_3)_4\text{N}_4\text{Ph}_2$ , isolé avec un rendement de 20% (Schéma 1.7.).<sup>[124 (a)]</sup>

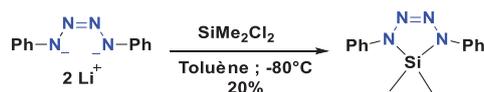


Schéma 2.7. Synthèse de complexes à base de silicium

Le produit de cette réaction est purifié par cristallisation par diffusion liquide/liquide entre le benzène et le pentane. Ce complexe est analysé par DRX (Figure 2.2.) et ces analyses montrent que le ligand tétrazène présente un enchaînement liaison simple, double et simple car les liaisons N—N mesurent respectivement 1,39Å (équivalent à une liaison simple courte) et 1,26Å (équivalent à une liaison double).

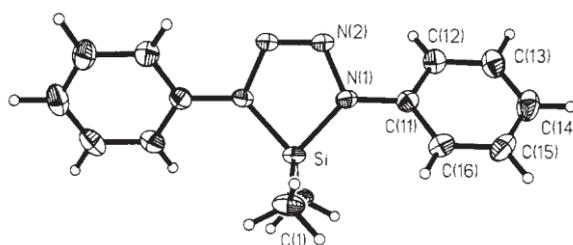


Figure 2.2. Cliché DRX d'un complexe de silicium avec un degré d'haptacité  $\eta^2$

### b) Complexation à partir de dérivés azotures

#### (1) Complexes avec un unique ligand tétrazène

Les réactions de formation de complexes métalliques possédant un ligand de type tétrazène ont été largement étudiées et il existe un grand nombre de publications dans la littérature.<sup>[131]</sup>

## CHAPITRE IV. Synthèse d'un azamétallacycle

Ces complexes, avec un rapport tétrazène/métal : 1/1, sont obtenus par la mise en réaction de 2 équivalents d'azoture, soit substitué par un groupement alkyle, soit par un groupement aryle, avec un métal de transition. Le mécanisme réactionnel supposé de cette réaction est le suivant (Schéma 1.8.) : la première étape consiste à former un composé de type imido-métal par addition oxydante de l'azoture sur le centre métallique (éq. 1), suivie par l'addition d'un second équivalent d'azoture, sur cette imido-métal (éq. 2), pour former le ligand de type tétrazène.

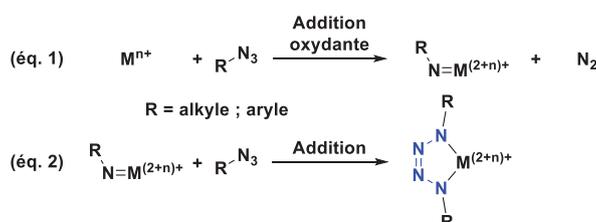


Schéma 2.8. Synthèses de complexes métalliques à partir de dérivés azotures

Dans le cas de ces réactions de complexation de ligand tétrazène nous avons décidé de nous intéresser principalement à la formation de complexes possédant deux ligands tétrazènes, car il en existe peu d'exemples dans la littérature et le rapport tétrazène/métal : 2/1 de ces complexes peut représenter un réel avantage pour la propulsion spatiale.

### (2) Complexes avec deux ligands tétrazènes

#### (a) Complexes de nickel

Le premier exemple de synthèse d'un complexe de type  $\text{M}(\text{N}_4\text{R})_2$  a été publié dans les années 80 par Overbeek.<sup>[132]</sup> Cet article présente la synthèse de deux complexes de nickel, coordonnés avec deux ligands de type tétrazène, par couplage réductif de 4,1 équivalents d'azotures aromatiques dans le toluène (Schéma 2.1.).

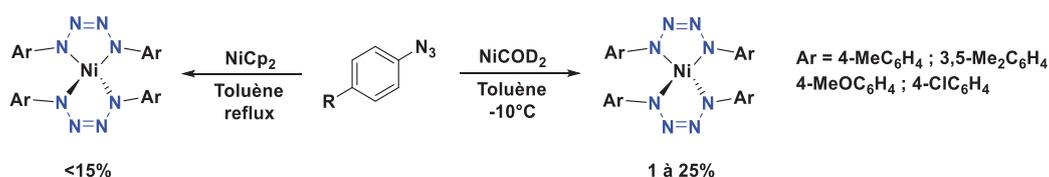


Schéma 2.9. Synthèse de complexes métalliques de nickel avec deux ligands tétrazènes

Les rendements de ces réactions sont tous inférieurs à 15% lorsque le réactif métallique est le  $\text{NiCp}_2$  et ils oscillent entre 1 et 25% pour les complexes formés à partir du  $\text{NiCOD}_2$ . Le rendement le plus élevé de toutes ces synthèses est obtenu avec l'azoture 3,5-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Lors des montées en échelle, les auteurs observent une chute des rendements de réaction. Les conditions réactionnelles sont beaucoup plus douces en utilisant le  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  par rapport au  $\text{NiCp}_2$ . Dans le second cas, ces conditions peuvent s'avérer problématiques lorsque les dérivés azotures utilisés sont plus énergétiques avec une part carbonée plus faible. Les deux azamétallacycles formés sont perpendiculaires l'un par rapport à l'autre, conférant au

## CHAPITRE IV. Synthèse d'un azamétallacycle

complexe une forme de huit. D'après les analyses par DRX (Figure 2.3.), les liaisons N–N possèdent toutes une longueur quasi identique d'environ 1,31Å, suggérant que le ligand azoté est complètement conjugué.

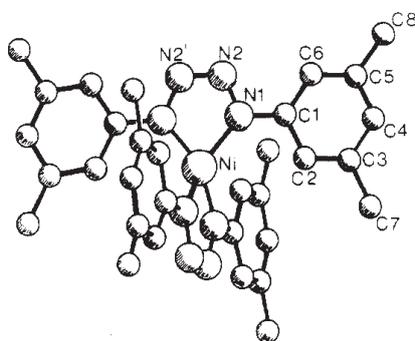


Figure 2.3. Cliché DRX du complexe de nickel coordonné par deux ligands tétrazène

### (b) Complexes de manganèse

Le second exemple de complexation de deux ligands tétrazènes sur un centre métallique a été publié ces dernières années par Zdilla.<sup>[133]</sup> Cette équipe présente la synthèse de trois complexes à base de manganèse coordonné par deux ligands tétrazènes en faisant réagir de l'azoture d'adamantane sur un réactif  $MnR_2$  en présence de  $LiNHt-Bu$ . Ces réactions ont été effectuées dans deux solvant différents, le THF et le DME, et elles engendrent la formation de deux complexes différents (Schéma 2.2.). Le premier complexe est obtenu sous la forme d'un polymère (A) et le second complexe est de type ionique (B). Dans le cas du complexe A, un léger chauffage de celui-ci dans l'acétonitrile engendre la rupture de la structure polymérique et la formation d'un nouveau complexe C, de formule  $Mn(N_4Ad_2)_2$ . Ce composé est le produit majoritaire de cette réaction mais il est en équilibre avec un autre complexe (D), de formule  $AdN=Mn(N_4Ad_2)N_3Ad$ , pour lequel un des deux azamétallacycles s'est ouvert pour former un azoture métallique et un imino-métal. Les rendements de ces différentes synthèses sont compris entre 12 et 35%. La solubilisation de D dans l'acétonitrile, à température ambiante, engendre la formation du complexe E possédant deux ligands tétrazènes stables.

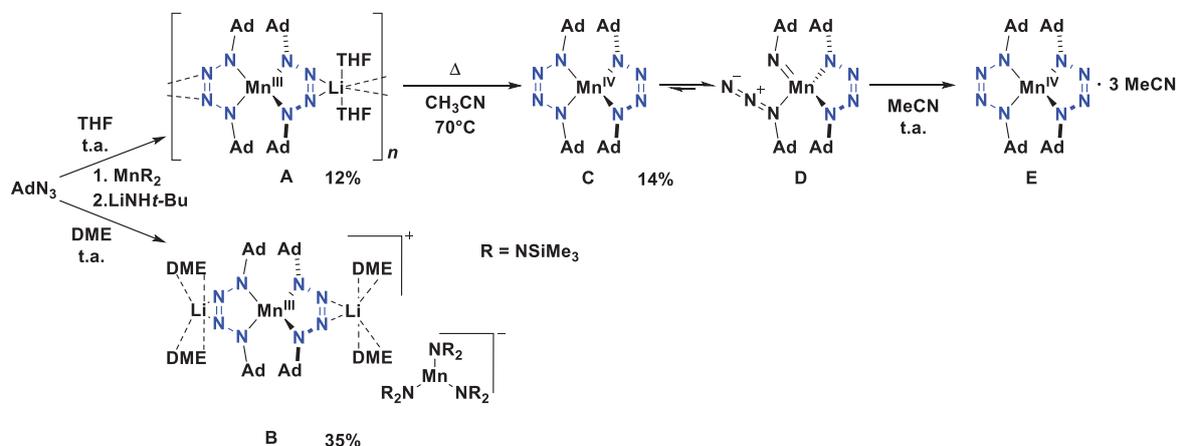


Schéma 2.10. Synthèse de complexes métalliques de manganèse avec deux ligands tétrazènes

## CHAPITRE IV. Synthèse d'un azamétallacycle

Comme pour les complexes *bis*-tétrazènes précédents les ligands azotés sont perpendiculaires l'un par rapport à l'autre et cela confère une conformation en forme de huit du complexe. Les longueurs de liaison mesurées par DRX (Figure 1.1.) montrent que celles entre les atomes d'azotes centraux sont comprises entre 1,28 et 1,30Å, tandis que les deux autres sont d'environ 1,35Å. Cela signifie que les divers ligands obtenus possèdent deux liaisons simples N–N, pour une double liaison.

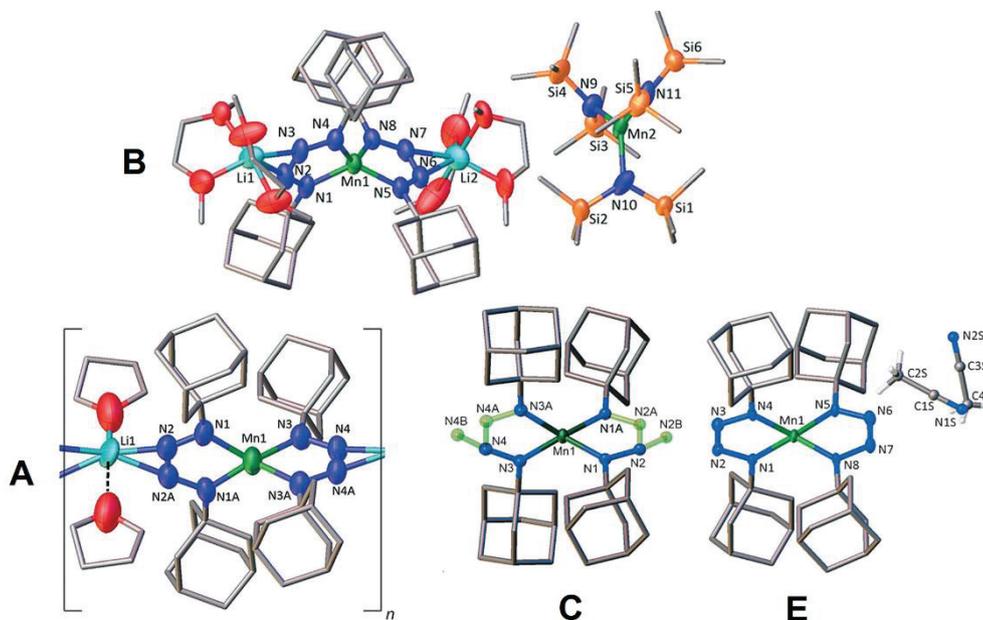


Figure 2.4. Clichés DRX des différents complexes de manganèse publié par Zdilla

### 3. Complexes métalliques avec des ligands pentaazadiènes

Les complexes métalliques utilisant des ligands polyazotés, de type pentaazadiène, sont très peu référencés dans la littérature. Ceci est dû principalement au fait que ces pentaazadiènes possèdent une faible stabilité, ce qui rend leur manipulation complexe et dangereuse. En effet, lorsque ces produits sont soumis à une légère augmentation de la température, ils se dégradent violemment, allant parfois jusqu'à l'explosion des échantillons. Ces pentaazadiènes sont obtenus par réaction d'une amine primaire sur différents sels de diazonium,<sup>[134]</sup> engendrant la formation d'un pentaazadiène substitué sur l'atome d'azote central (**2**) (Schéma 2.3.). Il est aussi possible de synthétiser des pentaazadiènes (**1**) de type -NH en faisant réagir de l'ammoniac sur des diazoniums aromatiques,<sup>[135]</sup> ce sont ces dérivés-là qui seront utilisés par la suite pour des réactions de complexation avec des métaux de transition.

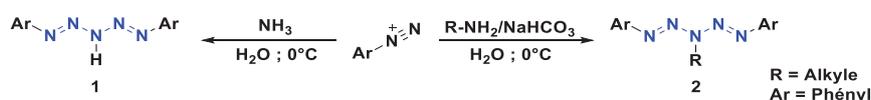


Schéma 3.1. Synthèses de pentaazadiènes

## CHAPITRE IV. Synthèse d'un azamétallacycle

Le composé pentaazadiène **1** présente des propriétés acides, il est possible de le déprotoner en le solubilisant dans une solution ammoniacale. L'anion obtenu dans ce cas est utilisé par la suite pour des réactions de complexation en ajoutant des dérivés d'amines métalliques à cette solution basique (Schéma 2.4.).

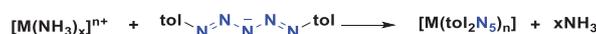


Schéma 3.2. Synthèse de complexes de pentaazadiène

Les auteurs ont été en mesure d'isoler 10 complexes métalliques de pentaazadiènes (Figure 2.1.),<sup>[136]</sup> se présentant sous la forme de dimères, de trimères et même d'un hexamère.

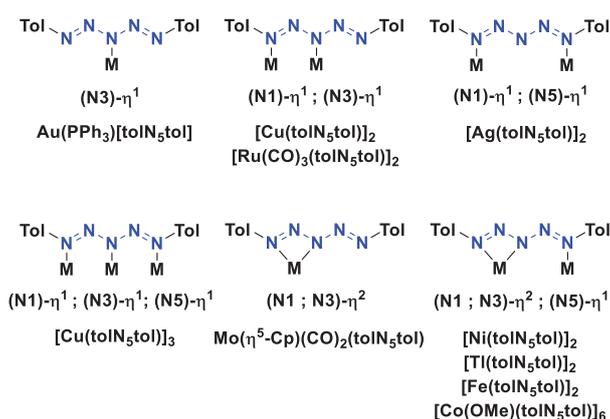


Figure 3.1. Différents complexes métalliques de pentaazadiènes synthétisés par Beck

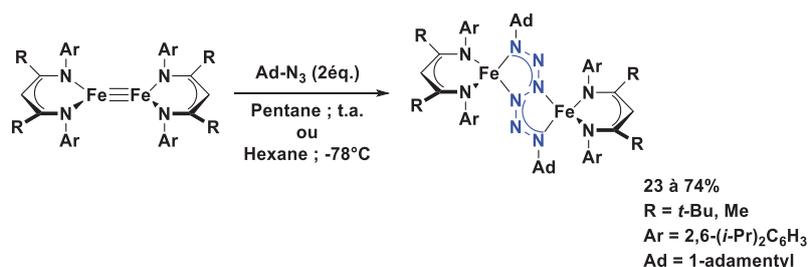
Les analyses par DRX de ces composées montrent que les ligands azotés sont de type pentaazadiène puisque les liaisons terminales possèdent une longueur moyenne de 1,28Å, équivalente à une liaison double N—N, et les deux autres liaisons ont une longueur moyenne de 1,37Å, équivalente à une liaison simple raccourcie. Ces résultats montrent une délocalisation des électrons  $\pi$ . De plus, ces complexes de pentaazadiène possèdent une bonne stabilité, car par exemple, le complexe  $[Ni(\text{tolN}_5\text{tol})_2]$  se décompose à 120°C et le complexe  $[Cu(\text{tolN}_5\text{tol})_3]$  se dégrade à 160°C. En revanche, le second complexe se dégrade de façon violente générant un phénomène d'explosion.

### 4. Complexes métalliques avec des ligands hexaazadiènes

#### a) Complexes à base de fer

La synthèse de complexes métalliques possédant un ligand de type hexaazadiène est récente. En effet, les hexaazadiènes sont des molécules azotées particulièrement instables car elles sont sensibles à la chaleur, aux chocs, à la lumière et elles peuvent se décomposer de façon violente. Le premier exemple de complexe métallique possédant un ligand de type hexaazadiène a été publié en 2008 par Holand.<sup>[137]</sup> Ce complexe est obtenu par couplage réductif de 2 équivalents de Ad-N<sub>3</sub> sur un complexe de fer, de formule  $L^RFeN\equiv NFeL^R$  avec  $L = HC[C(Me)N(2,6-i-Pr_2C_6H_3)]_2$  (Schéma 4.1.).

## CHAPITRE IV. Synthèse d'un azamétallacycle

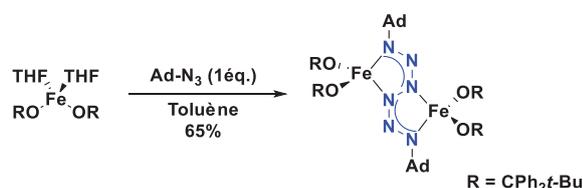


**Schéma 4.1.** Première synthèse de complexes métalliques à base de fer et de ligands hexaazadiènes

D'après les analyses par DRX (Figure 4.1.), chaque azamétallacycle FeN<sub>4</sub> est plan et les longueurs de liaison N–N ( $d = 1,35\text{\AA}$ , compris entre  $d_{(N-N)}$  et  $d_{(N=N)}$ ) montrent que les électrons  $\pi$  sont délocalisés entre les trois atomes d'azotes extérieurs (N1-N2-N3 et N1'-N2'-N3').

De plus, ces deux complexes présentent une forte stabilité contrairement aux hexaazadiènes simples. En effet, ils se décomposent sans exploser à des températures élevées, par exemple pour le complexe avec R = Me la température de décomposition de ce complexe est de 140°C.

Quelques années plus tard, Groysman<sup>[138]</sup> a présenté la synthèse d'un second complexe de fer coordiné par un ligand hexaazadiène. Le protocole expérimental correspond au précédent, à savoir le couplage réductif d'un équivalent d'azidoadamantane sur un complexe Fe(OR)<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> (Schéma 4.2.).



**Schéma 4.2.** Synthèse d'un complexe métallique de fer avec des ligands hexaazadiène à partir du Fe(OR)<sub>2</sub>THF<sub>2</sub>

Comme précédemment la distance moyenne entre les atomes d'azotes terminaux est de 1,29Å, ce qui prouve qu'il existe un phénomène de résonance entre ces trois atomes. Ce nouveau complexe présente lui aussi une forte stabilité puisqu'il ne présente aucun signe de dégradation lorsqu'il est soumis à du stress extérieur de type impact, friction, décharge électrostatique ou encore sous l'effet de la chaleur.

## CHAPITRE IV. Synthèse d'un azamétallacycle

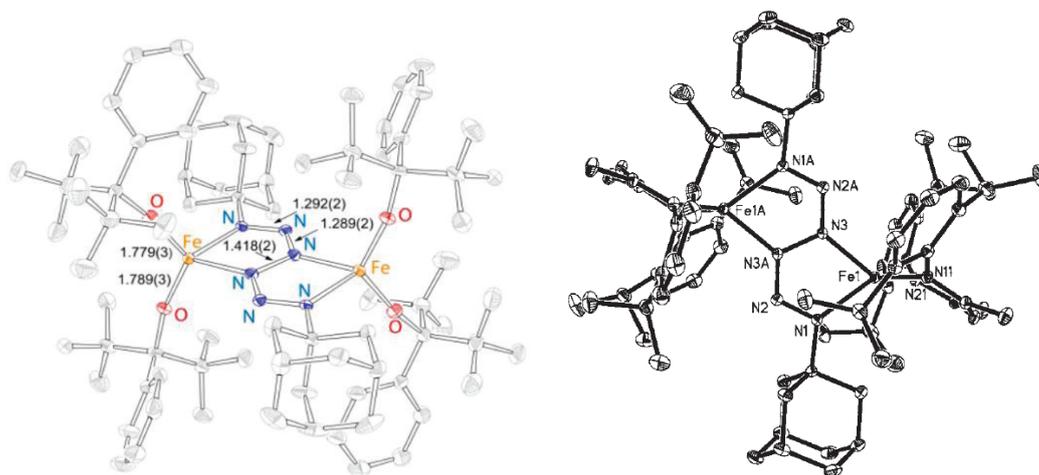


Figure 4.1. Clichés DRX de complexes de fer avec des ligands hexaazadiènes

Ces nouvelles découvertes sur la synthèse de complexes métalliques à base de ligands hexaazadiènes ont ouvert un nouvel axe de recherche vers lequel plusieurs équipes de recherches se sont orientés pour étudier la complexation d'autre métaux avec ces ligands polyazotés.

### b) Complexes à base de magnésium

A la suite de ces premiers résultats, l'équipe de Bonyhady<sup>[139]</sup> s'est penchée sur la réactivité des complexes métalliques formés de dimère de magnésium. Ces recherches ont conduit à la synthèse de trois nouveaux complexes d'hexaazadiènes coordonnés à deux atomes de magnésium. Ces complexes sont obtenus en suivant un protocole similaire à ceux présentés précédemment, c'est-à-dire en faisant réagir deux équivalents d'azidoadamantane sur un complexe métallique à base de magnésium, à froid et dans le toluène (Schéma 4.3.).

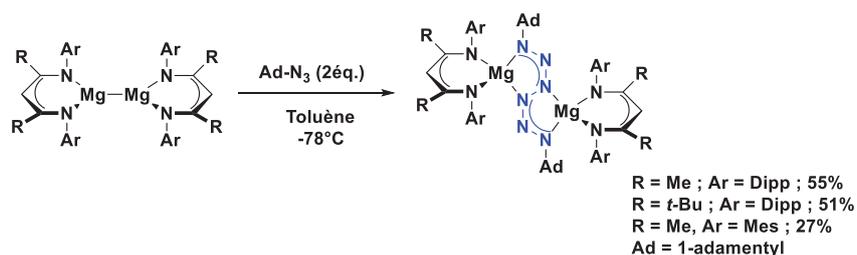


Schéma 4.3. Synthèses de complexes métalliques de magnésium avec un ligand hexaazadiène

Les meilleurs rendements sont obtenus avec le complexe de manganèse le moins encombré des deux. Ces complexes ont été soumis à plusieurs tests de stabilité qui sont tous revenus négatifs démontrant une nouvelle fois la forte stabilité de ces complexes. Leur température de fusion est respectivement de 305, 292 et 180°C, lors de ce changement d'état les complexes métalliques sont dégradés.

## CHAPITRE IV. Synthèse d'un azamétallacycle

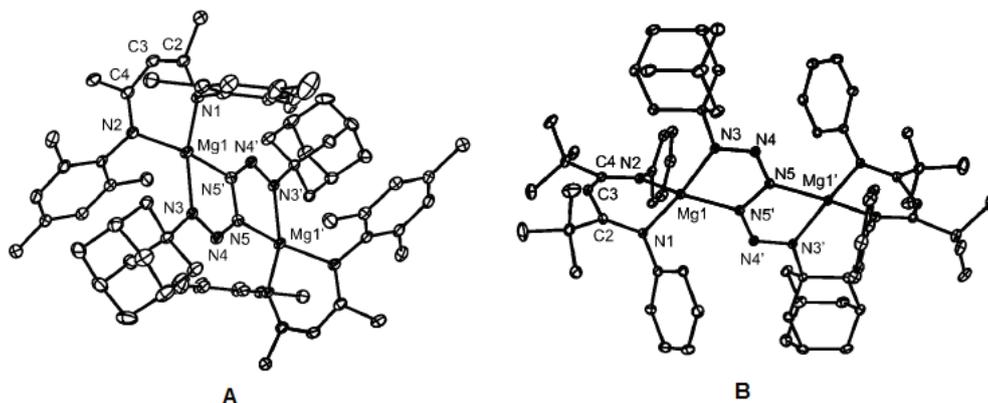


Figure 4.2. Clichés DRX de deux complexes de magnésium avec des ligands hexaazadiènes

### c) Complexes à base de zinc

Par la suite, plusieurs complexes à base de zinc et de ligands hexaazadiènes ont été publiés par l'équipe de Schultz.<sup>[140]</sup> Ces deux premiers complexes ont été synthétisés en suivant le même protocole que précédemment, à savoir le couplage réductif d'un azidoalkane sur un dimère de zinc (Schéma 4.4.).

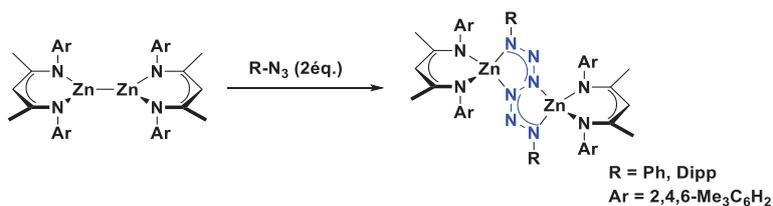


Schéma 4.4. Synthèse de complexes à base de zinc et de ligand hexaazadiène

Les spectres infrarouges montrent qu'il existe deux bandes d'absorptions, caractéristiques du ligand hexaazadiène, intenses à 1220 et 1259cm<sup>-1</sup> et une plus faible à 953cm<sup>-1</sup>.

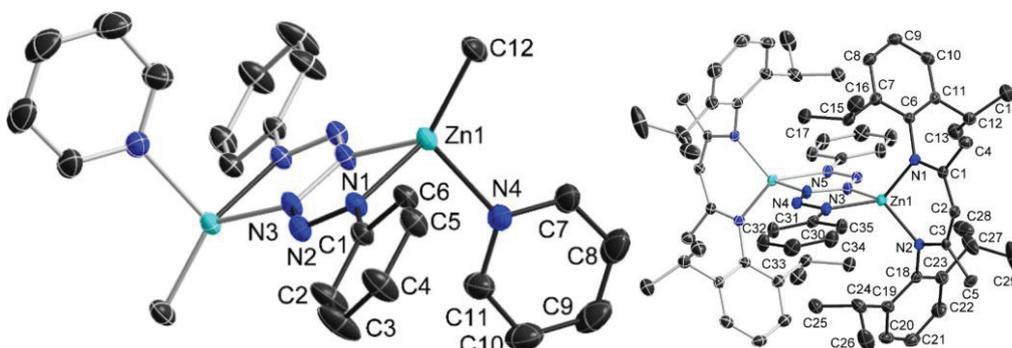


Figure 4.3. Clichés DRX de deux complexes de zinc coordonnés avec des ligands hexaazadiènes

Par la suite, les auteurs ont utilisé ces complexes comme réactifs dans des réactions de métathèses métalliques pour former d'autres complexes avec des ligands hexaazadiènes. Ils ont été en mesure de synthétiser de nouveaux produits : <sup>[141]</sup> deux nouveaux complexes

## CHAPITRE IV. Synthèse d'un azamétallacycle

possédant des atomes de zinc, un complexe bimétallique de Li et Zn, et enfin deux autres complexes d'aluminium qui seront présentés plus tard.

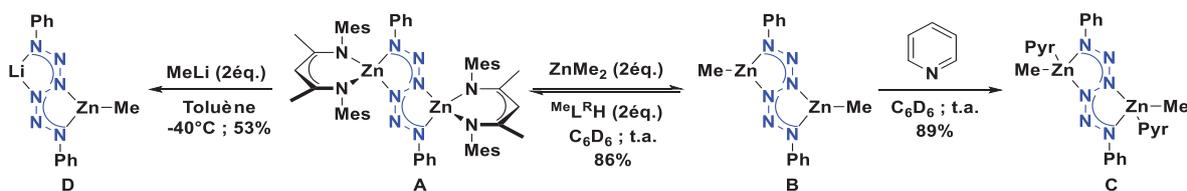


Schéma 4.5. Synthèse de différents complexes métalliques à partir d'un complexe de type  $Zn_2(N_6Ph_2)$

Le premier complexe **B** a été obtenu par action du  $ZnMe_2$  sur le complexe **A**, à température ambiante dans le  $C_6D_6$ . Ce complexe est ensuite mis en présence de pyridine, à température ambiante, pour former le complexe **C**. Enfin, la réaction entre le complexe **A** et 2 équivalents de  $MeLi$  engendre la formation d'un complexe di-métallique Zn-Li et la modification du ligand carboné présent sur le zinc.

Les analyses par DRX montrent à nouveau une forte conjugaison entre les azotes terminaux du ligand azoté. De plus, ces produits ont été analysés par infrarouge, nous permettant de disposer de références pour les bandes caractéristiques des hexaazadiènes (Tableau 1.). Une fois de plus, ces complexes présentent de bonnes stabilités thermiques.

Tableau 1. Récapitulatif des différentes bandes caractéristiques des complexes de zinc coordonnés par des ligands hexaazadiènes

Complexes	N1—N2—N3		N1—N2		N1—C-Ph		N2—N3	
	Expé.	Théo.	Expé.	Théo.	Expé.	Théo.	Expé.	Théo.
<b>A</b>	947	949	1198	1209	1259	1278	1300 1323 1349	1302 1333 1356
<b>B</b>	954	947	1197	1204	1257	1264	1300 1323 1343	1294 1324 1347
<b>C</b>	942	941	1187	1200	1256	1266	1303 1324 1346	1299 1328 1353

### d) Complexes à base d'aluminium

Enfin, un dernier complexe métallique constitué d'un ligand hexaazadiène a été publié par Layh.<sup>[142]</sup> Ce complexe est synthétisé à partir d'un dimère de germanium et du 1-(azidométhyl)-4-(*tert*-butyle)benzène par une réaction de couplage réductif, dans le *n*-Hexane, à 65°C (Schéma 4.6.).

## CHAPITRE IV. Synthèse d'un azamétallacycle

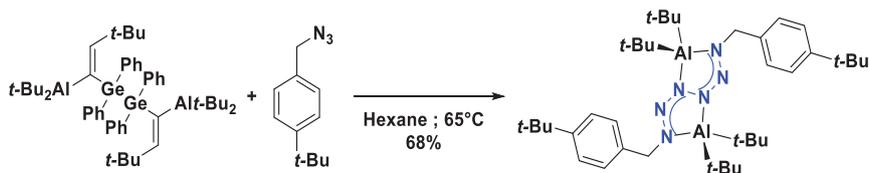


Schéma 4.6. Synthèse d'un complexe d'aluminium coordonné à un ligand de type hexaazadiène

Les analyses par DRX montrent de nouveau qu'il existe une conjugaison entre les atomes d'azotes extérieurs et que la liaison centrale est une liaison simple N–N (Figure 4.4.).

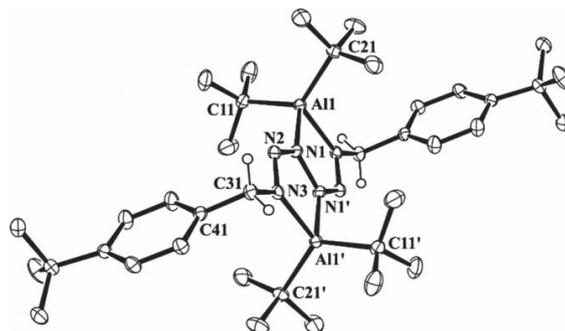


Figure 4.4. Cliché DRX d'un complexe d'aluminium publié par Layh

Deux complexes d'hexaazadiènes coordonnant deux atomes d'aluminium ont été publiés précédemment par Schulz. Ces complexes sont obtenus par des réactions de métathèses métalliques à partir de deux complexes zinc (**A** et **B**).<sup>[140]</sup> Ces deux complexes sont mis à réagir avec respectivement 2 équivalents de Me<sub>3</sub>Al dans le C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> à froid (-40°C) ou 2 équivalents Me<sub>2</sub>AlCl dans le THF à température ambiante (Schéma 4.7.).

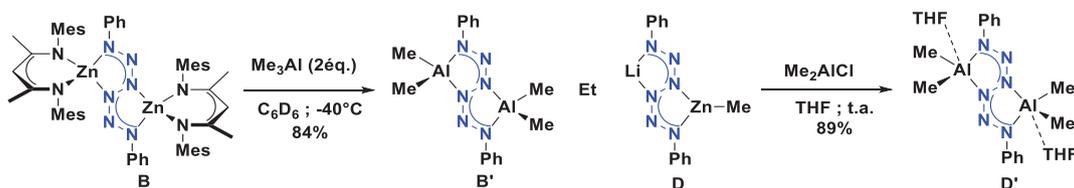


Schéma 4.7. Synthèse de complexe d'aluminium à partir de complexes métalliques d'hexaazadiènes

## CHAPITRE IV. Synthèse d'un azamétallacycle

### B. Synthèse d'azamétallacycle de tétrazène

#### 1. Synthèse d'un tétrazène par addition nucléophile d'un amidure sur un azoture

##### a) *Rappel bibliographique*

A la fin des années 80, Trogler<sup>[124(a)], [130]</sup> a publié une nouvelle voie de synthèse de tétrazène, avec un squelette  $RN=N-NR$ , par addition nucléophile d'un amidure, issu de l'aniline, sur l'azidobenzène. Ce tétrazène peut être par la suite complexé avec des métaux, tels que le Ni ou le Pt, ou il peut être méthylé par du iodométhane et isolé.

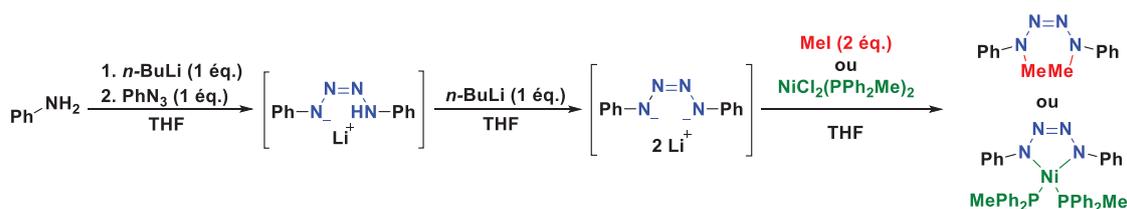


Schéma 1.1. Synthèse de tétrazène et d'azamétallacycle

L'étape de chélation ou de méthylation du tétrazène dianionique a pour effet de le stabiliser, car ce composé est pyrophorique et qu'il se dégrade rapidement. Le but de ce chapitre est d'isoler le tétrazène méthylé et par la suite d'étudier la possibilité de chélater le dianion de tétrazène par divers métaux dont les propriétés sont plus en adéquation avec les caractéristiques de la propulsion que les métaux présentés dans les publications de Trogler.

##### b) *Synthèse de l'azidobenzène*

Pour étudier la synthèse de ce tétrazène, par addition nucléophile de l'amidure d'aniline sur l'azidobenzène, il est nécessaire de disposer de ces deux réactifs avec une grande pureté. L'azidobenzène commercial est en solution dans le toluène. Par conséquent, afin de le purifier nous avons décidé de le synthétiser nous-même et par la suite de le solubiliser dans le toluène avant de stocker cette solution au congélateur. De ce fait, nous étions sûrs de la pureté de nos divers réactifs. De même, le *n*-BuLi était dosé par la méthode de Jones à l'aide du *N*-benzylbenzamide,<sup>[143]</sup> avant chaque réaction.

Pour synthétiser l'azidobenzène, nous avons analysé deux protocoles différents de la littérature. Le premier de ces protocoles a été publié par Liu.<sup>[144]</sup> Cette synthèse est une réaction classique (Schéma 1.2.), elle consiste à créer le diazonium d'aniline par action du nitrite de sodium en milieu acide, puis d'ajouter l'azoture de sodium pour former l'azidobenzène, le tout à 0°C.

## CHAPITRE IV. Synthèse d'un azamétallacycle

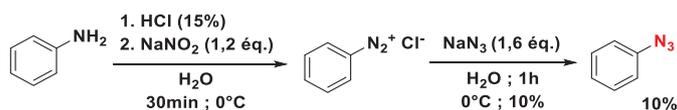


Schéma 1.2. Synthèse de l'azidobenzène à partir de l'aniline

Cette synthèse présente des risques pour la sécurité lors de la montée en échelle à cause de l'utilisation d'un excès d'azoture de sodium (1,6éq.) qui plus est en milieu acide, c'est à dire dans des conditions pouvant entraîner la formation non négligeable de HN<sub>3</sub> qui est un explosif primaire. Pour des raisons de sécurité, nous avons décidé de laisser évaporer le solvant au cours de la nuit sous la sorbonne et non pas de l'évaporer au rotavapor pour éviter tout risque. Malheureusement, l'azidobenzène est volatil et il s'évapore en même temps que le solvant, limitant le rendement de cette réaction à 10% au maximum.

Pour éviter tout risque, nous avons donc décidé de synthétiser l'azidobenzène à partir de la phénylhydrazine et du nitrite de sodium, cela ayant pour but de ne pas utiliser d'azoture de sodium et ainsi de limiter les risques. Pour ce faire, nous avons reproduit le protocole publié par Lindsay<sup>[145]</sup> (Schéma 1.3.). Le produit brut est ensuite purifié sur gel de silice et il est conservé au congélateur en solution dans le toluène. Les rendements obtenus avec ce nouveau protocole sont de l'ordre de 70%.

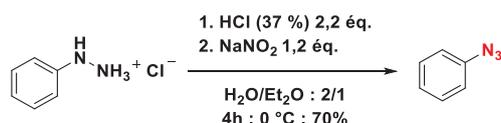


Schéma 1.3. Synthèse de l'azidobenzène à partir du chlorhydrate de la phénylhydrazine

Finalement, à la vue de ces résultats expérimentaux, nous avons décidé de synthétiser notre azidobenzène en suivant le second protocole avec la phénylhydrazine comme réactif de départ. Après avoir obtenu ces deux réactifs avec une quantité et une pureté satisfaisante, nous avons étudié leur réaction afin de reproduire ce qui était décrit dans la littérature.

### c) Synthèse du tétrazène par réaction de l'aniline sur l'azidobenzène

#### (1) Rappel des travaux de Trogler

Pour étudier cette synthèse, nous nous sommes référés à la publication de l'année 1987 de Trogler<sup>[124(a)]</sup> dans laquelle les auteurs présentent la possibilité d'isoler le dianion de tétrazène en le méthylant par l'intermédiaire de 2 équivalents de iodométhane (Schéma 1.4.).

## CHAPITRE IV. Synthèse d'un azamétallacycle

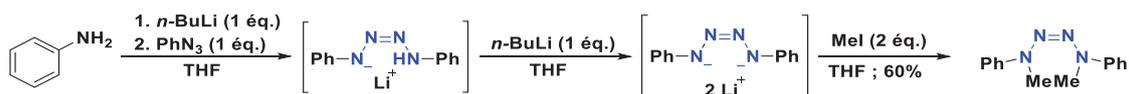


Schéma 1.4. Synthèse d'un tétrazène diméthylé

Dans le cas de cette réaction avec le iodométhane, les auteurs obtiennent un rendement de 60% et le produit est analysé par RMN <sup>1</sup>H et IR.

### (2) Synthèse à différentes températures

Tout d'abord, nous avons essayé de reproduire ces résultats en effectuant la réaction à -80°C dans le THF, mais les résultats expérimentaux que nous avons obtenus ne sont pas les mêmes que ceux publiés dans la littérature. En effet, nous n'avons pas été en mesure d'isoler le tétrazène méthylé mais plutôt un mélange entre des dérivés méthylés de l'aniline et de l'azidobenzène résiduel.

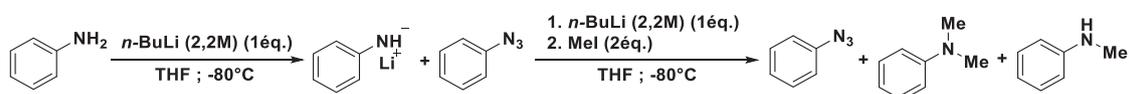


Schéma 1.5. Synthèse de tétrazène réalisée au laboratoire

A la vue de ce résultat expérimental, nous avons conclu que l'amidure d'aniline n'est pas assez nucléophile pour s'additionner sur l'azidobenzène à une température de -80°C. Pour remédier à ce problème, nous avons décidé d'effectuer cette réaction à différentes températures, comprises entre -80°C et 66°C (reflux du THF). Nous pensons que cette augmentation de la température aurait pour effet d'augmenter la réactivité de l'amidure vis-à-vis de l'azidobenzène.

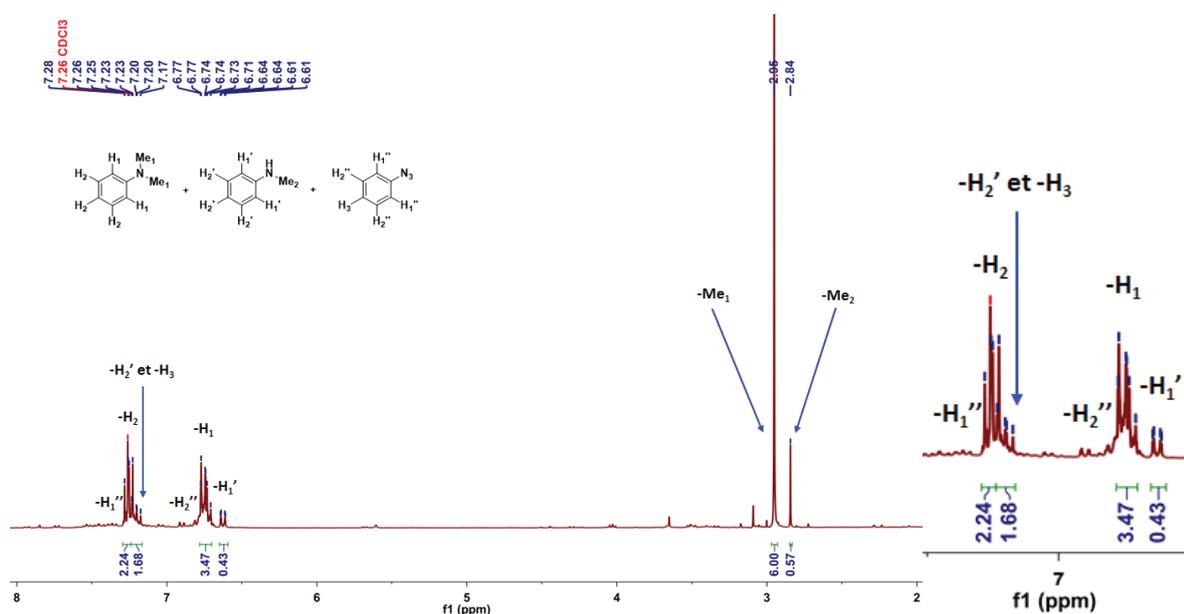
Le tétrazène n'a pas pu être isolé. Comme lors de la réaction à -80°C, les seuls produits obtenus ne sont que des dérivés de l'aniline et de l'azidobenzène dans des proportions assez proches les unes des autres (Tableau 1.).

## CHAPITRE IV. Synthèse d'un azamétallacycle

**Tableau 1.** Sous-produits isolés après les réactions entre l'amidure d'aniline et l'azidobenzène

<chem>Nc1ccccc1</chem> $\xrightarrow[\text{THF}]{n\text{-BuLi (2,2M) (1\acute{e}q.)}$ <chem>[NH-]c1ccccc1.[Li+]</chem> + <chem>N=[N+]=[N-]c1ccccc1</chem> $\xrightarrow[\text{THF}]{\begin{matrix} 1. n\text{-BuLi (2,2M) (1\acute{e}q.) \\ 2. MeI (2\acute{e}q.) \end{matrix}}$ Produits			
Produits	<chem>N=[N+]=[N-]c1ccccc1</chem>	<chem>CN(C)c1ccccc1</chem>	<chem>CNc1ccccc1</chem>
Températures (°C)	Rendement (%)		
-80	20	55	10
-40	18	52	12
-20	16	56	15
20	24	55	18
66	22	53	10
Analyses			
RMN <sup>1</sup> H (ppm) CDCl <sub>3</sub>	7,03 - 7,06 7,13 - 7,17 7,34 - 7,39	2,95 6,71-6,78 7,23-7,28	2,37 6,61-6,64 7,13-7,17
Masse	[M] <sup>+</sup> = 119,0480	[M+H] <sup>+</sup> = 122,0966	[M+H] <sup>+</sup> = 108,0810

Les différents produits ont été isolés après la réaction à -80°C pour disposer d'échantillons de référence des différents produits obtenus et d'être capable d'identifier les signaux RMN <sup>1</sup>H et de les attribuer à chaque produit lors de l'analyse des mélanges réactionnels bruts.



**Figure 1.1.** Spectre RMN <sup>1</sup>H du mélange brut issu de la réaction entre l'amidure d'aniline et l'azidobenzène dans le CDCl<sub>3</sub>

Aucun de ces tests réalisés à des températures croissantes ne nous a permis d'isoler le tétrazène diméthylé. Etant donné que les premiers tests ont été effectués à une température de -80°C, nous pensons que la stabilité de notre espèce intermédiaire n'est pas en cause, mais qu'il s'agit plutôt d'un problème de réactivité entre l'anion amidure et l'azidobenzène.

## CHAPITRE IV. Synthèse d'un azamétallacycle

Lorsque la température est augmentée jusqu'à l'ambiante, voire au reflux du THF, la stabilité de cet intermédiaire n'est plus garantie et les produits se dégradent.

Pour remédier à ces difficultés, nous avons décidé d'orienter nos recherches vers des solutions visant à augmenter la nucléophilie de l'amidure intermédiaire, espérant ainsi former le tétrazène recherché.

### (3) Synthèse avec du TMEDA

Pour augmenter la nucléophilie de l'amidure, nous avons utilisé un équivalent de tétraméthyléthylènediamine (TMEDA). L'utilisation de ce réactif a pour effet de chélater le lithium et donc d'augmenter la réactivité de l'amidure intermédiaire. Le TMEDA a été ajouté juste après le premier ajout de 1 équivalent de *n*-BuLi, puis après cela, l'azidobenzène a été introduit au système.

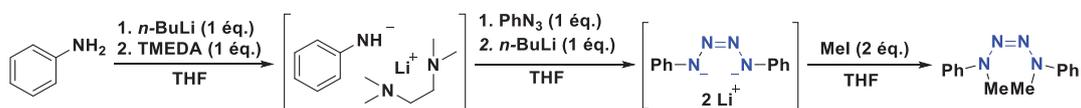


Schéma 1.6. Synthèse du tétrazène méthylé en utilisant du TMEDA

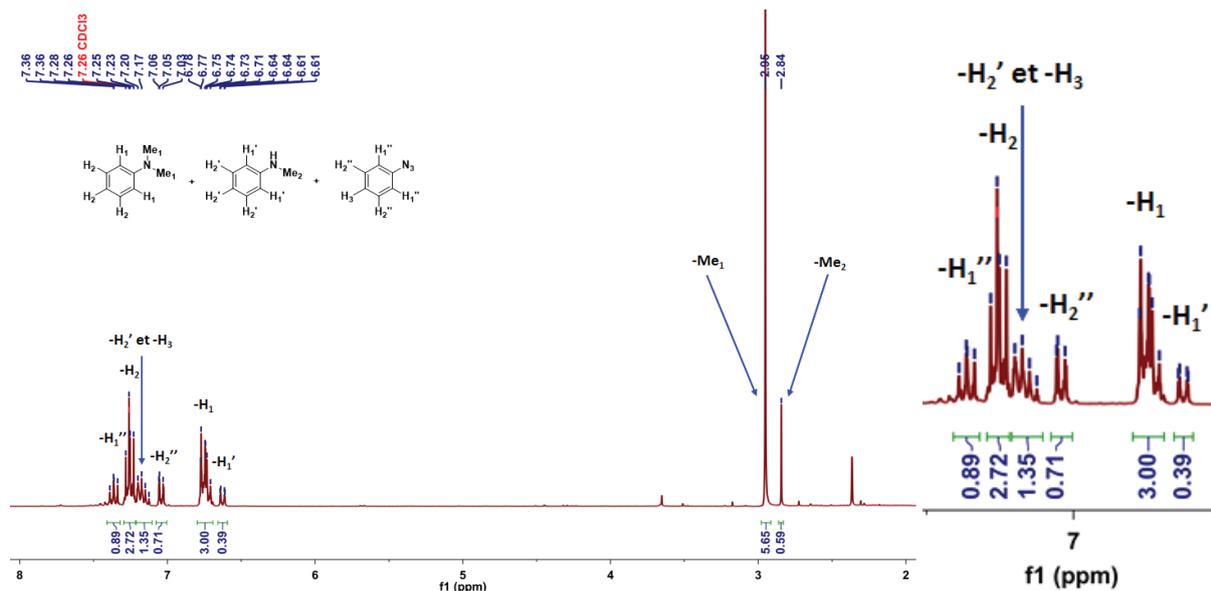
La réaction est effectuée à  $-80^{\circ}\text{C}$ , pour éviter toute dégradation du tétrazène intermédiaire avant l'étape de méthylation. L'ajout de l'iodométhane est réalisé 1h après l'introduction du second équivalent de *n*-BuLi. A la fin de la réaction, un spectre RMN  $^1\text{H}$  du mélange (Figure 1.2.) est réalisé, puis par la suite, les produits de la réaction sont isolés par chromatographie sur gel de silice (Tableau 2).

Tableau 2. Sous-produits formés lors de la réaction avec le TMEDA

Produits			
Rendement (%)	28	59	13

Comme lors des réactions précédentes, aucun composé de type tétrazène n'a pu être obtenu. Nous avons été en mesure de purifier les deux produits provenant de la mono- et la di-méthylation de l'aniline. De plus, le fait d'avoir réalisé les diverses évaporations sous un vide peu poussé nous a permis d'isoler le  $\text{PhN}_3$ . Finalement, l'ajout d'un équivalent de TMEDA n'a pas permis d'augmenter la réactivité de l'amidure d'aniline vis-à-vis de l'azidobenzène.

## CHAPITRE IV. Synthèse d'un azamétallacycle



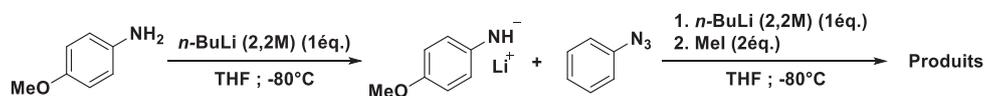
**Figure 1.2.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  du mélange brut issu de la réaction entre l'amidure d'aniline et l'azidobenzène, en présence de TMEDA, dans le  $\text{CDCl}_3$

### d) Synthèse du tétrazène par réaction de la *p*-anisidine sur l'azidobenzène

#### (1) Synthèse à $-80^\circ\text{C}$

L'utilisation du TMEDA n'ayant pas donné le résultat escompté, nous nous sommes tournés vers l'utilisation de la *p*-anisidine, en lieu et place de l'aniline. La présence du groupement méthoxy en position *-para* augmente la nucléophilie de cette amine aromatique par rapport à l'aniline, du fait de son effet donneur fort.

Le protocole expérimental reste inchangé par rapport à celui utilisant l'aniline, la *p*-anisidine est solubilisée dans le THF, puis la température est diminuée et les différents ajouts sont réalisés par la suite à  $-80^\circ\text{C}$ . Les réactions sont suivies par analyses CCM et RMN  $^1\text{H}$ .



**Schéma 1.7.** Synthèse de tétrazène par réaction de la *p*-anisidine sur l'azidobenzène

Le premier test réalisé à une température de  $-80^\circ\text{C}$  n'a pas permis d'isoler le tétrazène souhaité mais plutôt une multitude de sous-produits. Contrairement aux résultats obtenus au paragraphe précédent, lors de l'utilisation de la *p*-anisidine le nombre de sous-produits a été augmenté. Après évaporation du solvant, nous observons plusieurs produits : quatre produits sont dérivés de la *p*-anisidine puisque l'analyse RMN  $^1\text{H}$  montre la présence de quatre signaux attribués au groupement -méthoxy, à des déplacements chimiques compris entre 3,76 et

## CHAPITRE IV. Synthèse d'un azamétallacycle

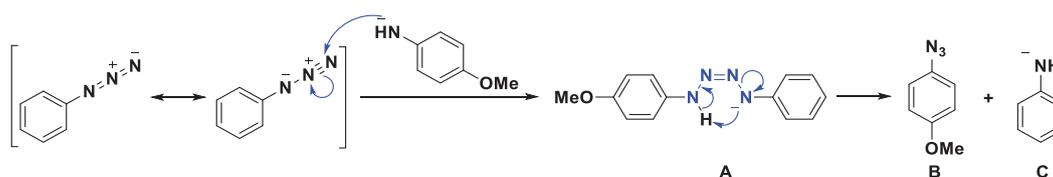
3,82ppm. De plus, nous avons identifié quatre produits méthylés différents, deux provenant de l'aniline et deux provenant de la *p*-anisidine.

Après analyse en spectrométrie de masse, nous avons été capables de déterminer la plupart de ces sous-produits (Tableau 3.).

**Tableau 3.** Sous-produits isolés après la réaction entre la *p*-anisidine et l'azidobenzène

Produits	      
Masse (m/z)	[M] <sup>+</sup> = 149    [M] <sup>+</sup> = 151    [M] <sup>+</sup> = 137    [M] <sup>+</sup> = 123    [M] <sup>+</sup> = 121    [M] <sup>+</sup> = 107    [M] <sup>+</sup> = 119
RMN <sup>1</sup> H (ppm) CDCl <sub>3</sub>	3,80 6,86-6,91 6,94-6,98    2,87 3,76 6,74-6,78 6,82-6,61    2,81 3,75 6,58-6,61 6,79-6,82    3,77 6,62-6,68 6,72-6,77    2,95 6,72-6,76 7,22-7,27    2,84 6,61-6,64 6,74-6,96 7,17-7,23    7,02-7,05 7,12-7,17 7,33-7,38
IR (cm <sup>-1</sup> )	2091    -    -    -    -    -    2095 - 2120

Ces résultats expérimentaux mettent en lumière la présence d'un nouveau dérivé azoture, le 1-azido-4-méthoxybenzène **B**. Cela signifie que la réaction entre l'amidure, issu de la *p*-anisidine, et l'azidobenzène est effective et que nous formons bien un tétrazène intermédiaire **A**. Par la suite, ce dernier se réarrange par un processus de « trans-azoturation » menant aux composés **B** et **C** (Schéma 1.8.). En effet, la formation du 1-azido-4-méthoxybenzène provient de la composition du dianion tétrazène vers le composé azoture **B**.



**Schéma 1.8.** Réarrangement de l'intermédiaire tétrazène

Ce résultat confirme l'une des hypothèses que nous avons stipulées précédemment, à savoir que l'amidure issu de la *p*-anisidine est suffisamment nucléophile pour s'ajouter sur l'azidobenzène. Le véritable problème vient plutôt de la stabilité de l'intermédiaire tétrazène **A** qui se réarrange pour libérer d'un côté l'azoture **B**, supposé le plus stable du fait du caractère électrodonneur du groupement -OMe, et un amidure d'aniline **C**. Ce dernier réagit par la suite avec le iodométhane, expliquant la formation des produits méthylés correspondants. Après la purification de ce mélange complexe, le produit obtenu en majorité est un des produits

## CHAPITRE IV. Synthèse d'un azamétallacycle

provenant de la réaction de « trans-azoturation » B. L'azidobenzène est volatil et son rendement est nécessairement minoré.

Tableau 4. Sous-produits issus de la réaction entre la *p*-anisidine et l'azidobenzène

Produits							
T (°C)	Rendement (%)						
-80	36	9	18	5	8	4	4

Après avoir étudié cette réactivité à  $-80^{\circ}\text{C}$ , il nous a semblé judicieux de réaliser une nouvelle synthèse à une température encore plus basse que cela pour contrôler s'il est possible d'éviter toute dégradation thermique de l'intermédiaire tétrazène A.

### (2) Synthèse à $-105^{\circ}\text{C}$

Pour ce nouveau test, le protocole expérimental est quasi-identique au précédent, sauf pour la température de réaction. En effet, juste après la fin de la solubilisation de la *p*-anisidine dans le THF, la température est diminuée à  $-105^{\circ}\text{C}$ . Par la suite, les divers ajouts de réactif sont tous effectués à cette température. Le système est ensuite laissé remonter à température ambiante au cours de la nuit.

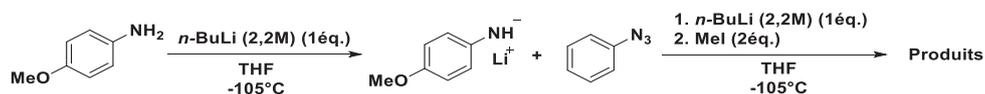


Schéma 1.9. Synthèse entre la *p*-anisidine et l'azidobenzène à  $-105^{\circ}\text{C}$

Le suivi de la réaction par CCM ne fait apparaître qu'un seul nouveau produit par rapport aux synthèses précédentes. Nous retrouvons un chapelet de tâches, qui correspondent aux produits identifiés au cours des autres réactions. Après le retour à température ambiante, le solvant est évaporé et un spectre RMN  $^1\text{H}$  du mélange brut est effectué.

Cette analyse RMN  $^1\text{H}$  montre la présence des différents produits identifiés précédemment, plus de la *N*-butylaniline provenant de la butylation de l'azidobenzène par l'anion provenant du *n*-BuLi (Schéma 1.10.). Nous avons identifié ce produit par spectrométrie de masse,  $m/z = 149$ , et en RMN  $^1\text{H}$ , nous observons quatre signaux caractéristiques de ce produit : un triplet à 0,96ppm, intégrant 3H, deux multiplets à 1,41 et 1,69 ppm, intégrant chacun pour 2H et enfin un autre triplet à 3,67ppm.

## CHAPITRE IV. Synthèse d'un azamétallacycle

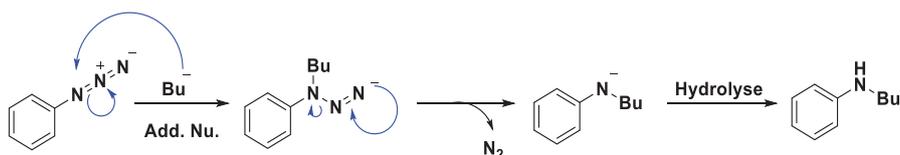


Schéma 1.10. Mécanisme de formation de la N-butylaniline

En plus de cette analyse par RMN  $^1\text{H}$ , une analyse par spectrométrie de masse en UPLC-HRMS nous a permis d'identifier les masses de ces 7 produits différents. Ce dernier test montre la faible stabilité du dianion intermédiaire, qui se réarrange vers l'azoture le stable et un dérivé d'aniline. Les divers tests réalisés dans notre laboratoire tendent à prouver que les anions dérivés des tétrazènes formés par l'addition nucléophile d'un amidure, d'aniline ou de *p*-anisidine, ne sont pas stables en solution. Il nous a malheureusement été impossible de les isoler ou de les utiliser dans des réactions de complexation métallique.

### e) Conclusions sur la réactivité entre les amidures et l'azidobenzène

A la vue des différents tests réalisés au cours de cette étude, nous pouvons conclure que les deux tétrazènes intermédiaires que nous avons synthétisés ont une faible stabilité. En effet, les analyses par spectrométrie de masse et par RMN  $^1\text{H}$  montrent la formation de plusieurs sous-produits provenant d'une réaction de « trans-azoturation » et par la suite de méthylation des sous-produits créés, par le iodométhane.

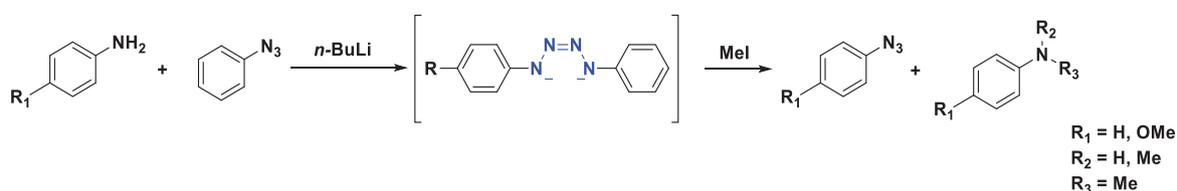


Schéma 1.11. Réactions réalisées au laboratoire entre des amidures et l'azidobenzène

Ces résultats nous ont amené à la conclusion que la formation de ce tétrazène sous la forme d'un dianion n'est pas reproductible comme le décrit la publication. Nous supposons plutôt que les auteurs isolent un mélange de produits constitué de l'azidobenzène et de *n*-BuLi n'ayant pas réagi. Par la suite, ce mélange est ajouté à une solution de  $\text{NiCl}_2(\text{Ph}_2\text{Me})_2$  dans le benzène. C'est à ce moment que l'excès de *n*-BuLi réagit avec le complexe métallique pour réduire le métal d'un degré d'oxydation  $\text{M}^{+II}$  à un degré d'oxydation  $\text{M}^0$  (Schéma 1.12.). Enfin, l'azidobenzène présent en solution subit un couplage oxydant sur le centre métallique, alors à un degré d'oxydation de 0, pour former un tétrazène chélaté au métal. Cette réactivité entre des composés azotures et des métaux est bien connue et elle est très largement décrite dans la littérature.<sup>[146]</sup>

## CHAPITRE IV. Synthèse d'un azamétallacycle

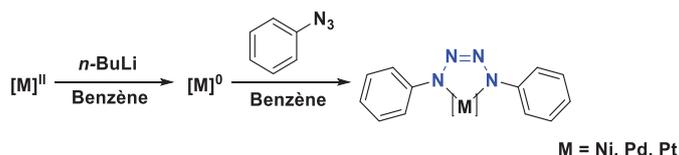


Schéma 1.12. Condensation d'un azoture sur un centre métallique

Ces observations peuvent aussi justifier les faibles rendements obtenus par l'équipe de Trogler lors de la réaction de chélation du dianion sur les complexes métalliques. En effet, ces rendements oscillent entre 26 et 40%. Ces réactions de condensation de composé azoture sur un centre métallique nécessitent 2 équivalents de dérivé  $N_3$ . Or, pour les réactions présentées dans les publications étudiées, le composé issu de la réaction entre l'aniline et l'azidobenzène est ajouté en défaut par rapport au complexe métallique. De fait, ceci limite le rendement de ces réactions au maximum à 50%.

### 2. Synthèse d'un complexe métallique de tétrazène.

Après ces conclusions préliminaires, nous avons décidé de réaliser une condensation de l'azidobenzène sur le complexe de  $NiCl_2(PPh_2Me)_2$  pour vérifier s'il était possible d'obtenir le même complexe que celui décrit dans la littérature.

#### a) Synthèse du complexe de nickel

Pour réaliser cette synthèse, nous avons solubilisé le complexe métallique,  $NiCl_2(PPh_2Me)_2$ , dans le toluène puis nous l'avons réduit au degré d'oxydation  $Ni^0$  par l'action du  $n-BuLi$ . Par la suite, 2 équivalents d'azidobenzène, en solution dans le toluène, ont été ajoutés au mélange (Schéma 2.1.).

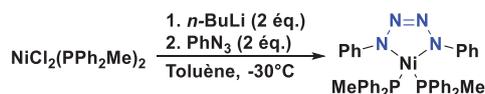


Schéma 2.1. Synthèse d'un complexe métallique par condensation de l'azidobenzène sur un complexe de nickel

Au cours de l'ajout des 2 équivalents de  $n-BuLi$ , nous remarquons la décoloration du mélange réactionnel qui vire du bordeaux au noir. Par la suite, un fort dégagement gazeux est observé lors de l'introduction de l'azidobenzène. Ce dégagement est dû à la formation de diazote provenant de la condensation de 2 molécules d'azidobenzène sur le centre métallique et la formation du tétrazène en expulsant une molécule de  $N_2$ . Le produit final se présente sous la forme d'un solide de couleur noir et avec un rendement brut de 90%.

## CHAPITRE IV. Synthèse d'un azamétallacycle

### b) Analyses du produit brut

A la fin de la réaction, des analyses par spectroscopie RMN du produit brut présentent un doublet de doublet à 1,56ppm attribué aux deux groupements -PMe et elles possèdent plusieurs signaux aromatiques que nous avons attribué aux différents groupements phényles portés par le complexe. De plus, l'analyse RMN  $^{31}\text{P}$  présente un unique singulet à un déplacement chimique de 26,2ppm.

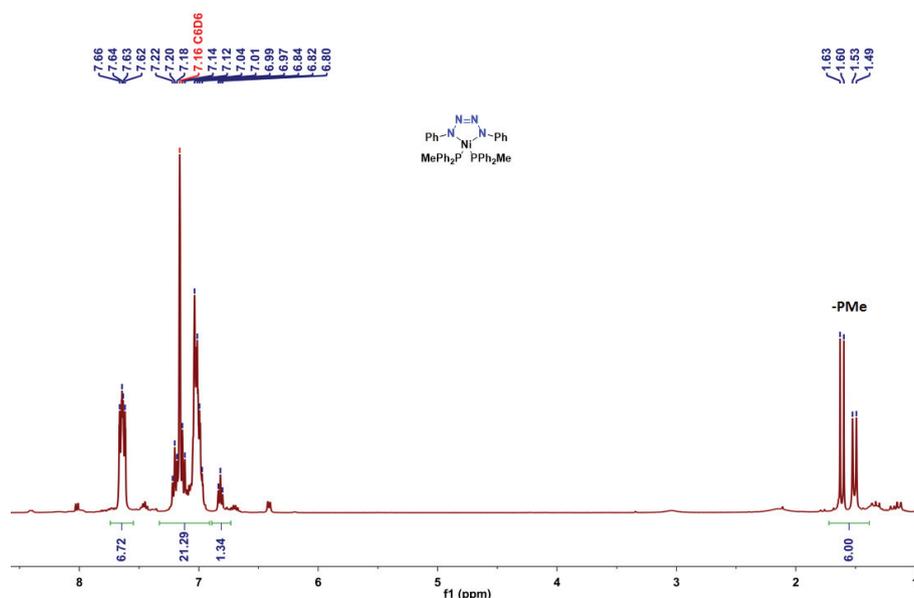


Figure 2.1. Spectre RMN  $^1\text{H}$  de produit brut issu de la condensation de l'azidobenzène sur le  $\text{NiCl}_2(\text{Ph}_2\text{Me})_2$  dans le  $\text{C}_6\text{D}_6$

Dans la publication de Trogler, les signaux attribués à ce complexe sont : un doublet à 1,43ppm et un singulet à 7,13ppm. Nos résultats expérimentaux présentent une plus grande précision car nous avons effectué ces analyses RMN avec un appareil possédant un champ magnétique de 400MHz, ce qui est bien supérieur à celui utilisé par l'équipe de Trogler. Ceci nous permet d'accéder à l'intégration des différents signaux et surtout, nous sommes en mesure d'identifier plusieurs signaux attribués aux protons aromatiques et nous sommes en mesure de définir la multiplicité de certains d'entre eux.

### c) Purification du complexe de nickel sur gel de silice

A la fin de la réaction, nous avons essayé de purifier ce mélange brut par chromatographie sur gel de silice, en utilisant le toluène pur comme éluant, mais le produit n'est pas stable sur silice.

## CHAPITRE IV. Synthèse d'un azamétallacycle

### d) *Purification par cristallisations*

Au cours de ces tests de cristallisation, trois méthodes différentes ont été entreprises. Ces trois méthodes sont : la cristallisation par évaporation lente d'une solution concentrée du complexe, la cristallisation par diffusion liquide et enfin la cristallisation par diffusion de vapeur.

#### (1) *Evaporation lente*

Les premiers tests ont été réalisés en solubilisant une partie du complexe métallique dans différents solvants organiques. Les tests ont été réalisés dans des solvants de type alcane tels que le toluène, le benzène, le pentane et l'hexane. Dans le cas des deux derniers solvants, la solubilité du complexe est faible et les volumes de solvant sont supérieurs à ceux utilisés dans le cas du toluène et du benzène. En effet, cela varie de 1mL dans les deux premiers cas à 5mL dans les seconds. Malheureusement, nous n'avons pas été en mesure d'extraire des cristaux pouvant être analysés par DRX. Ces résultats sont identiques lorsque nous avons essayé de cristalliser ce complexe dans le THF, le DCM et l'acétonitrile. Dans ces trois cas, le complexe est parfaitement soluble dans ces solvants, nous avons réussi à solubiliser 50mg de ce composé dans des volumes de solvant de 2mL, mais aucun cristal n'a pu être obtenu par ce procédé. Tous les produits solides que nous avons obtenu en fin d'évaporation des différents solvants sont des solides amorphes ne pouvant pas être utilisés en DRX.

#### (2) *Diffusion liquide*

Dans un second temps, nous avons essayé de reproduire la méthode de cristallisation exposée dans la publication de Trogler. Nous avons donc solubilisé le mélange réactionnel brut dans un minimum de toluène et de benzène. De nouveau, nous avons solubilisé 50mg de produit dans 1mL de solvant. Ce mélange est placé dans un tube à hémolyse, pour former une première phase contenant le mélange brut. Par la suite, 2mL de pentane ou d'hexane sont ajoutés au-dessus de cette première phase pour créer une seconde phase séparée pouvant diffuser dans la première (Figure 2.2.). Ces tubes à hémolyse sont ensuite laissés évoluer soit à température ambiante, soit au réfrigérateur, pendant plusieurs jours pour cristalliser le complexe métallique par diffusion liquide.



**Figure 2.2.** Tubes à hémolyse utilisés par la cristallisation par diffusion liquide

## CHAPITRE IV. Synthèse d'un azamétallacycle

De nouveau, aucun cristal pouvant être analysé par DRX n'a pu être isolé. Les produits solides que nous avons récupérés étaient amorphes, quoique les analyses réalisées *a posteriori* sur ces solides soient identiques à celles réalisées sur le mélange brut.

### (3) Diffusion de vapeur

Enfin, nous avons essayé de cristalliser ce complexe métallique par diffusion de vapeur entre un solvant, dans lequel est solubilisé le complexe, et un second solvant plus volatil que le premier et pouvant diffuser dans la cellule pour faire cristalliser le complexe. Deux groupes de tests ont été effectués. Le premier avec le complexe solubilisé dans 1mL de toluène (111°C) et les solvants volatils utilisés étaient le pentane (36°C) et l'hexane (69°C), avec des volumes respectifs de 5mL (Figure 2.3.). Dans le second cas, les binômes de solvant utilisés sont les suivants : benzène (1mL/80°C) - pentane (5mL/36°C) et benzène (1mL/80°C) – hexane (5mL/69°C). Tous ces tests ont été réalisés à la fois à température ambiante et au réfrigérateur.



Figure 2.3. Pilulier utilisé lors de la cristallisation par diffusion de vapeur

Les derniers résultats de cristallisation sont malheureusement identiques aux précédents, à savoir qu'aucun cristal pouvant être analysé par diffraction des rayons-X n'a été obtenu. Dans les différents cas traités, nous avons été en mesure d'isoler uniquement des composés solides amorphes ne répondant pas en DRX.

### 3. Conclusions

Les études sur la formation d'un complexe métallique à base de nickel avec un ligand bidenté de type tétrazène nous ont permis de mettre en lumière l'impossibilité de synthétiser des tétrazènes par addition nucléophile d'un amidure issu d'une amine aromatique sur l'azidobenzène. En effet, si l'attaque nucléophile a bien lieu et le tétrazène est créé, celui-ci n'est pas stable et se fragmente vers les deux réactifs de départ, si le tétrazène est symétrique. Dans le cas de la *p*-anisidine, c'est l'azoture vraisemblablement le plus stable qui est formé ce qui nous a permis d'observer une réaction de « trans-azoturation » et la formation du 1-azido-4-méthoxybenzène. Finalement, le résultat présenté dans la littérature ne correspond pas à

#### CHAPITRE IV. Synthèse d'un azamétallacycle

un dianion de tétrazène mais plutôt un mélange d'azidobenzène et de *n*-BuLi. Aucune autre synthèse de tétrazène n'a été publiée suivant ce protocole expérimental. Ceci peut soulever quelques interrogations sur cette méthode. L'accès à cette fonction tétrazène est plutôt réalisée par l'oxydation de composés de type hydrazine.

Par la suite, nous avons synthétisé le même complexe que celui présenté par Trogler par une réaction de condensation de l'azidobenzène sur un complexe de nickel, préalablement réduit au *n*-BuLi au degré d'oxydation Ni<sup>0</sup>. Les analyses RMN nous permettent de conclure sur la formation de ce complexe, bien que nous n'ayons pas été en mesure d'obtenir des cristaux pouvant être analysés par diffraction des rayons-X. Nous n'avons pas poussé plus loin l'étude, afin de nous concentrer sur la synthèse de l'anion pentazolate.

**Partie expérimentale**

---

**Partie expérimentale**

---

## Partie expérimentale

### A. Produits chimiques et appareillages

#### 1. Produits chimiques

L'eau permutée utilisée dans les manipulations, est générée au laboratoire, à partir d'eau de ville passant au travers d'un système de filtres et d'une résine échangeuse d'ions (Aquadem de Veolia Water). La résine est remplacée quand la conductivité de l'eau permutée atteint une valeur maximale de  $8\mu\text{S}$ .

Les gaz utilisés sont fournis par la société Air Liquide et sont de pureté scientifique.

Tous les autres produits chimiques, y compris les solvants deutérés, proviennent des fournisseurs Sigma-Aldrich, Acros Organics, Fluka, TCI Europe ou Carlo Erba. Ils ont été utilisés sans purification préalable, sauf indication particulière.

#### 2. Appareils d'analyse

##### a) *Spectrométrie UV-Visible*

Le spectrophotomètre utilisé est un appareil Agilent technologies Cary 100 à double faisceau, muni du système d'acquisition de données Cary WinUV. Il permet un balayage répétitif des spectres entre 180 et 900nm, programmable en fonction du temps, et des mesures de la densité optique ou de ses dérivées à une longueur d'onde donnée. Les mesures ont été réalisées avec des cellules en quartz de trajet optique 10mm (modèle 100-QS de la marque Hellma).

##### b) *Spectrométrie par résonance magnétique nucléaire (RMN)*

Les analyses RMN ont été effectuées au centre commun de RMN (UCBL) et au laboratoire « Master Analyse et Contrôle » de l'UCBL, tous deux situés sur le campus de la Doua. Les échantillons ont été placés dans des tubes de diamètre 5 mm et les spectromètres qui ont été utilisés sont des Bruker Avance II 400 (400MHz). Les déplacements chimiques ont été référencés par rapport au TMS pour  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ , par rapport au  $\text{NH}_3$  pour  $^{15}\text{N}$ , par rapport au  $\text{CCl}_3\text{F}$  pour  $^{19}\text{F}$  et par rapport au  $\text{H}_3\text{PO}_4$  pour  $^{31}\text{P}$ .

## Partie expérimentale

### c) *Spectroscopie Infrarouge*

Les spectres infrarouges (IR) ont été réalisés sur un spectromètre à transformée de Fourier (FT-IR) de type Spectrum 100, distribué par Perkin Elmer. Les mesures ont été réalisées sur un système de réflexion totale atténuée (ATR) de marque Specac- distribué par Eurolabo- composé d'une platine ATR Diamant MkII reposant sur une unité optique Golden Gate équipée de lentilles KRS-5 (bromure de thallium). Le couple de serrage de la platine est calibré à 50N à l'aide d'une clé dynamométrique. Chaque spectre est le résultat de huit scans de 4000 à  $450\text{cm}^{-1}$  à la vitesse de  $0,20\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ . La résolution par défaut est de  $4\text{cm}^{-1}$ .

### d) *Spectrométrie de masse par ionisation (MS-ESI)*

Des analyses de spectrométrie de masse par introduction directe ont été effectuées au Centre commun de spectrométrie de masse de l'Université Lyon 1 (UMR 5086). Les mesures ont été effectuées sur un spectromètre de masse haute résolution hybride de type Quadripôle – Temps de vol (MicroTOF QII, Bruker) qui fonctionne sur une gamme de masses allant de 50 à 20 000m/z. Les composés ont été ionisés par électrospray (ESI).

### e) *Diffraction des rayons-X*

Les analyses DRX ont été effectuées au Centre de diffractométrie situé sur le campus de l'Université Lyon 1. Un diffractomètre Gemini à géométrie kappa, fourni par Agilent Technologies a été utilisé. Il est équipé d'un détecteur CCD Atlas et utilise la radiation du molybdène ( $\lambda = 0,71073\text{\AA}$ ) ou celle du cuivre ( $\lambda = 1,5418\text{\AA}$ ). Le logiciel CrysAlisPro sert à collecter les intensités, à indexer les réflexions, à affiner les paramètres de maille, à appliquer la correction de Lorentz-Polarisation, à intégrer les pics et à déterminer le fond continu (background).

Le logiciel Diamond a été utilisé pour produire les représentations tridimensionnelles, dans lesquelles les atomes autres que l'hydrogène sont représentés par des ellipsoïdes à 50% de probabilité.

### f) *Spectrométrie Raman*

Les spectres Raman ont été réalisés avec un spectromètre Kaiser RXN1, équipé d'une sonde à immersion avec un laser de longueur d'onde 785nm et une puissance de 400mW. La sonde à immersion est constituée d'une focal courte avec une fenêtre saphir et elle est reliée par fibre

## Partie expérimentale

optique. Les mesures ont été réalisées sur des échantillons liquides et solides avec un temps d'excitation de 1 seconde et 1 accumulation.

### 3. Electrochimie

#### a) *Voltammétrie cyclique*

Les analyses électrochimiques des divers arylpentazoles et des azotures de phényle, ont été réalisées par voltampérométrie cyclique. Les produits ont été solubilisés dans une solution d'acétonitrile sec avec comme sel de fond le  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  ( $0,1\text{mol.L}^{-1}$ ). L'électrode de référence est un fil d'argent immergé dans une solution de  $\text{AgNO}_3$  ( $0,1\text{mol.L}^{-1}$ ) dans l'acétonitrile sec et la contre-électrode est un fil de Platine. Les analyses des arylpentazoles ont été effectuées à  $-25^\circ\text{C}$ , pour éviter toute dégradation de ces produits pendant l'analyse. Les analyses des dérivés azotures ont été effectuées à température ambiante, après dégradation totale des arylpentazoles correspondant. Deux types d'électrodes de travail ont été utilisées, une électrode de Platine et une électrode de carbone vitreux.

Le potentiostat est de la marque Wenkin MP04 avec une entrée externe de potentiel, la conversion voltampérométrique est contrôlée par un générateur construit au sein de notre laboratoire et le signal est piloté et enregistré par l'intermédiaire d'une interface écrite avec le logiciel Dasylab.

#### b) *Oxydation préparative*

Pour l'électrolyse préparative, le 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole est solubilisé dans 60mL d'une solution d'acétonitrile sec, à  $-25^\circ\text{C}$ , avec du  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  comme sel de fond à une concentration de  $0,1\text{mol.L}^{-1}$ . L'électrode de référence utilisée est un fil d'argent immergé dans une solution à  $0,1\text{mol.L}^{-1}$  de  $\text{AgNO}_3$  dans l'acétonitrile sec. La contre électrode est matérialisée par du feutre de carbone plongé aussi dans une solution à  $0,1\text{mol.L}^{-1}$  de  $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$  dans l'acétonitrile. Le compartiment de cette électrode est séparé de celui de l'électrode de travail par un verre fritté qui empêche la diffusion des espèces. Enfin, l'électrode de mesure est constituée d'une plaque carrée de platine de 5cm de côté. Comme précédemment, les analyses ont été effectuées à  $-25^\circ\text{C}$ .

Le potentiostat utilisé est le potentiostat ER466 de la marque EDAQ. Les analyses de voltampérométrie cyclique ont été réalisées avec le logiciel Echem et les oxydations préparatives sont suivies avec le programme Echart de ce même fournisseur.

## Partie expérimentale

### B. Synthèses d'arylpentazole

#### 1. Précurseur Aniline

##### a) Chlorhydrate de 3,5-diméthyl-4-hydroxyaniline

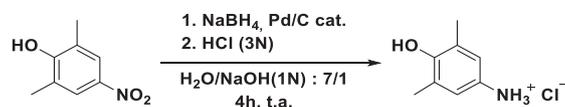
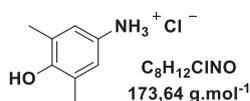


Schéma 1.1. Synthèse du chlorhydrate de 3,5-diméthyl-4-hydroxyaniline

Dans un monocol de 500mL, solubiliser le 2,6-diméthyl-4-nitrophénol (3,34g, 20 mmol, 1éq.) dans 120mL de soude à 1M. En parallèle, dans un tricol de 500mL, solubiliser le catalyseur Pd/C 10% (0,08g, 0,75mmol, 0,03éq.) dans 15mL d'eau. Placer le système sous un flux d'argon. Solubiliser le NaBH<sub>4</sub> (1,51g, 40mmol, 2éq.) dans 35mL d'eau et placer cette solution dans une ampoule de coulée. Ajouter cette solution au goutte à goutte à la solution de Pd/C, sous flux d'argon. Introduire la solution de nitrophénol/NaOH dans une ampoule de coulée et l'ajouter au goutte à goutte. Après 4h de réaction, filtrer le brut réactionnel sur Büchner et acidifier le filtrat avec 200mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 3M. Laver le filtrat avec 3 volumes de 50mL d'acétate d'éthyle. Concentrer la phase aqueuse à l'évaporateur rotatif jusqu'à avoir 40mL de solution, ajouter à celle-ci 50mL d'acide chlorhydrique concentré (37%). Placer cette solution au réfrigérateur pendant 24h pour cristalliser le produit pur. Ensuite, filtrer le produit sur Büchner et le sécher à l'étuve (65°C) pendant 24h.



Rendement : quantitatif.

Purification : Cristallisation à froid.

Aspect : Solide blanc cassé.

<sup>1</sup>H RMN (400MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ (ppm) = 2,16 (s, 6H, -Me) ; 6,93 (s, 2H, -CH<sub>arom.</sub>) ; 8,61 (s, 1H, -OH) ; 10,21 (s, 3H, -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>).

<sup>13</sup>C RMN (100MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ (ppm) = 16,7 (C<sup>I</sup>, -Me) ; 122,5 (C<sup>IV</sup>, arom.) ; 122,7 (C<sup>III</sup>, arom.) ; 125,6 (C<sup>IV</sup>, arom.) ; 152,9 (C<sup>IV</sup>, arom.).

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) ν = 1189, 1211, 1483, 2906.

##### b) 3,5-diméthyl-4-hydroxyaniline

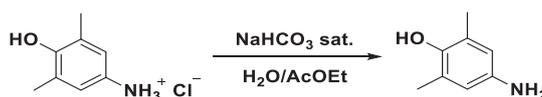
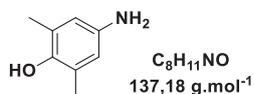


Schéma 1.2. Synthèse de 3,5-diméthyl-4-hydroxyaniline

Solubiliser le chlorhydrate de 3,5-diméthyl-4-hydroxyaniline (5g, 29mmol, 1éq.) dans 150mL d'eau, le pH de cette solution est de 2. Ajouter une solution de NaHCO<sub>3</sub> saturée jusqu'à avoir

## Partie expérimentale

une solution à pH neutre. Extraire le produit organique ayant précipité avec 3 volumes de 40mL d'acétate d'éthyle. Les phases organiques sont regroupées et séchées sur  $\text{MgSO}_4$ , puis le tout est filtré et le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif.



Rendement : 75% (2,96g).

Purification : aucune.

Aspect : Solide violet.

$^1\text{H}$  RMN (400MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  (ppm) = 2,04 (s, 6H, -Me) ; 4,27 (s, 2H,  $-\text{NH}_2$ ) ; 6,17 (s, 2H,  $-\text{CH}_{\text{arom.}}$ ) ; 7,18 (s, 1H, -OH).

$^{13}\text{C}$  RMN (100MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  (ppm) = 16,9 ( $\text{C}^I$ , -Me) ; 114,4 ( $\text{C}^{II}$ , arom.) ; 125,3 ( $\text{C}^{IV}$ , arom.) ; 140,8 ( $\text{C}^{IV}$ , arom.) ; 144,0 ( $\text{C}^{IV}$ , arom.).

HRMS (ESI) :  $[\text{M}]_{\text{mesuré}} = 137,0836$  et  $[\text{M}]_{\text{calculé}} = 137,0835$ .

## 2. Arylpentazoles

### a) Phénylpentazole

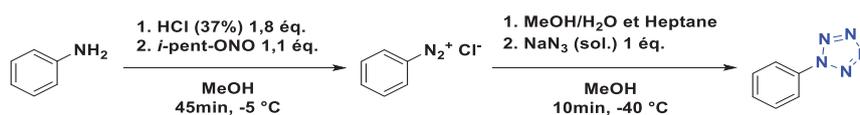


Schéma 2.1. Synthèse du phénylpentazole

Dans un tricol de 500mL, solubiliser l'aniline (2,28mL, 25mmol, 1éq.) dans 15mL de MeOH. Diminuer la température du système à  $-5^\circ\text{C}$ . Ajouter, au goutte à goutte, l'acide chlorhydrique concentré (37 %) (3,70mL, 45mmol, 1,8éq.) en conservant la température en dessous de  $-2^\circ\text{C}$ . Après 10min d'agitation, ajouter le nitrite d'isopentyle (3,69mL, 27,5mmol, 1,1éq.), au goutte à goutte, en conservant la température sous  $-2^\circ\text{C}$ . Attention, le phénomène d'exothermie est retardé de quelques minutes. Une fois l'ajout terminé laisser le système sous agitation pendant 40min à  $-5^\circ\text{C}$ . En parallèle préparer trois solutions et les refroidir à  $-30^\circ\text{C}$  :

- Solution A : MeOH/H<sub>2</sub>O : 20/20mL
- Solution B : 100mL d'heptane
- Solution C : solubiliser le NaN<sub>3</sub> (1,62g, 25 mmol, 1éq.) dans MeOH/H<sub>2</sub>O : 4/6mL

A la fin des 45min, diminuer la température du système à  $-40^\circ\text{C}$  et ajouter, en une seule portion, les solutions A et B puis augmenter l'agitation pour créer une émulsion. Ajouter la solution C à la seringue au goutte à goutte en conservant la température à  $-40^\circ\text{C}$ . Laisser la réaction sous agitation pendant 15min à  $-40^\circ\text{C}$ .

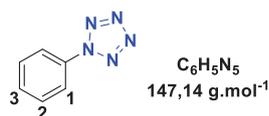
Pendant ce temps, refroidir un fritté double enveloppe à  $-40^\circ\text{C}$  avec un mélange cryogénique constitué de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et de glace carbonique. En plus, refroidir deux spatules et un flacon plastique avec de l'azote liquide. Filtrer le brut réactionnel sur le fritté double enveloppe et si

## Partie expérimentale

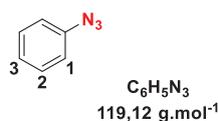
nécessaire, pipeter l'heptane surnageant pour la favoriser. Prélever le solide à l'aide des spatules et le placer dans le flacon plastique. Puis, introduire ce flacon dans un Dewar refroidi à l'azote liquide pour conserver le phénylpentazole à long terme.

Le produit est un solide de couleur jaune. Une masse  $m = 0,63\text{g}$  de produit brut a été récupérée soit un rendement brut de 17% avec un ratio  $\text{PhN}_5/\text{PhN}_3 = 9/1$ .

### Analyses à froid ( $-45^\circ\text{C}$ ) :

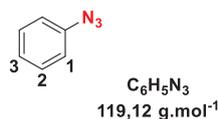


$^1\text{H}$  RMN (400MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  (ppm) = 7,66 (d,  $^3J = 6,1$  Hz, 3H,  $\text{H}_{2-3}$ ) ; 8,14 (d,  $^3J = 8,1$  Hz, 2H,  $\text{H}_1$ ).



$^1\text{H}$  RMN (400MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  (ppm) = 7,01 (d,  $^3J = 8,0$  Hz, 2H,  $\text{H}_1$ ) ; 7,13 (t,  $^3J = 7,4$  Hz, 1H,  $\text{H}_3$ ) ; 7,35 (t,  $^3J = 7,9$  Hz, 2H,  $\text{H}_2$ ).

### Analyses à température ambiante :



$^1\text{H}$  RMN (400MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  (ppm) = 7,00 – 7,07 (m, 2H,  $\text{H}_1$ ) ; 7,15 (tt,  $^3J = 7,1$  et  $^4J = 1,1$  Hz, 1H,  $\text{H}_3$ ) ; 7,32 – 7,42 (m, 2H,  $\text{H}_2$ ).

$^{13}\text{C}$  RMN (100MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  (ppm) = 119,5 ( $\text{C}^{\text{III}}$ , arom.) ; 125,4 ( $\text{C}^{\text{III}}$ , arom.) ; 130,3 ( $\text{C}^{\text{III}}$ , arom.).

IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu = 693, 726, 1494, 1604, 1594, 2095, 2127, 2920, 3027$ .

HRMS (ESI) :  $[\text{M}]_{\text{mesuré}} = 119, 0477$  et  $[\text{M}]_{\text{calculé}} = 119, 0478$ .

### b) *p*-méthoxyphénylpentazole

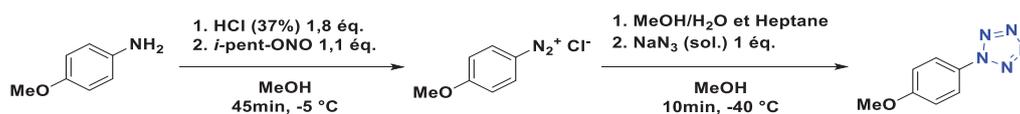


Schéma 2.2. Synthèse du *p*-méthoxyphénylpentazole

Dans un tricol de 500mL, solubiliser la *p*-anisidine (2,06g, 23mmol, 1éq.) dans 10mL de MeOH. Diminuer la température du système à  $-5^\circ\text{C}$ . Ajouter, au goutte à goutte, l'acide chlorhydrique concentré (37%) (3,60mL, 45mmol, 1,87éq.) en conservant la température en dessous de  $-2^\circ\text{C}$ . Après 10min d'agitation, ajouter le nitrite d'isopentyle (3,40mL, 25mmol, 1,1éq.), au goutte à goutte, en conservant la température sous  $-2^\circ\text{C}$ . Attention le phénomène d'exothermie est retardé de quelques minutes. Une fois l'ajout terminé, laisser le système sous agitation pendant 40min à  $-5^\circ\text{C}$ . En parallèle préparer trois solutions et les refroidir à  $-30^\circ\text{C}$  :

- Solution A : MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$  : 20/20mL
- Solution B : 100mL d'heptane
- Solution C : solubiliser le  $\text{NaN}_3$  (1,50g, 23mmol, 1éq.) dans MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$  : 4/6mL

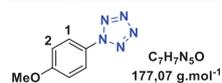
## Partie expérimentale

A la fin des 45min, diminuer la température du système à  $-40^{\circ}\text{C}$  et ajouter, en une seule portion, les solutions A et B puis augmenter l'agitation pour créer une émulsion. Ajouter la solution C à la seringue, au goutte à goutte, en conservant la température à  $-40^{\circ}\text{C}$ . Laisser la réaction sous agitation pendant 15min à  $-40^{\circ}\text{C}$ .

Pendant ce temps, refroidir un fritté double enveloppe à  $-40^{\circ}\text{C}$  avec un mélange cryogénique constitué de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et de glace carbonique. En plus, refroidir deux spatules et un flacon plastique avec de l'azote liquide. Filtrer le brut réactionnel sur le fritté double enveloppe et si nécessaire, pipeter l'heptane surnageant pour la favoriser. Prélever le solide à l'aide des spatules et le placer dans le flacon plastique. Puis, introduire ce flacon dans un Dewar refroidi à l'azote liquide pour conserver le *p*-méthoxyphénylpentazole à long terme.

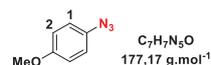
Le produit est un solide de couleur violette avec un ratio  $\text{ArN}_5/\text{ArN}_3 = 8/2$ .

### Analyses à froid ( $-45^{\circ}\text{C}$ ) :



$^1\text{H}$  RMN (400MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  (ppm) = 7,25 (d,  $^3J = 6,1 \text{ Hz}$ , 2H,  $-\text{H}_2$ ) ; 8,10 (d,  $^3J = 8,1 \text{ Hz}$ , 2H,  $-\text{H}_1$ ).

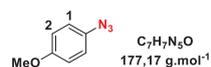
$^{15}\text{N}$  RMN (40MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  (ppm) = 355,3 (s, 1N) ; 386,7 (s, 1N).



$^1\text{H}$  RMN (400MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  (ppm) = 6,95 – 6,99 (m, 2H,  $-\text{H}_2$ ) ; 7,07 – 7,11 (m, 2H,  $-\text{H}_1$ ).

$^{15}\text{N}$  RMN (40MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  (ppm) = 232,0 (s, 1N) ; 309,6 (s, 1N).

### Analyse à température ambiante :



$^1\text{H}$  RMN (400MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  (ppm) = 3,78 (s, 3H,  $-\text{OMe}$ ) ; 6,86 – 6,92 (m, 2H,  $-\text{H}_2$ ) ; 6,93 – 7,01 (m, 2H,  $-\text{H}_1$ ).

$^{13}\text{C}$  RMN (100MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  (ppm) = 56,1 ( $\text{C}^I$ ,  $-\text{OMe}$ ) ; 115,6 ( $\text{C}^{III}$ , arom.) ; 120,5 ( $\text{C}^{III}$ , arom.) ; 132,8 ( $\text{C}^{IV}$ , arom.) ; 157,1 ( $\text{C}^{IV}$ , arom.).

IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu = 910, 1024, 1212, 1633, 2107, 2920, 3240$ .

HRMS (ESI) :  $[\text{M}]_{\text{mesuré}} = 149,0595$  et  $[\text{M}]_{\text{calculé}} = 149,0584$ .

### c) 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole

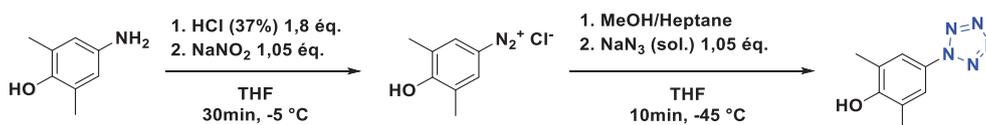


Schéma 2.3. Synthèse du DMHPP

Dans un tricol de 250mL, solubiliser la 3,5-diméthyl-4-hydroxyaniline (3,00g, 22mmol, 1éq.) dans 17mL de THF. Diminuer la température du système à  $-5^{\circ}\text{C}$ . Ajouter, au goutte à goutte,

## Partie expérimentale

l'acide chlorhydrique concentré (37%) (3,25mL, 40mmol, 1,8éq.) en conservant la température en dessous de -2 °C. Après 10min d'agitation ajouter, au goutte à goutte, une solution aqueuse de nitrite de sodium (1,59g, 23mmol, 1,05éq.) dans un mélange MeOH/H<sub>2</sub>O : 4/4mL. Conserver la température sous -2°C tout au long de l'ajout. Attention forte exothermie. Une fois l'ajout terminé laisser le système sous agitation pendant 30min à -5°C. En parallèle préparer deux solutions et les refroidir à -30°C :

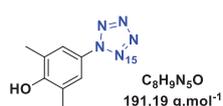
- Solution A : MeOH/heptane : 25/50mL.
- Solution B : solubiliser le NaN<sub>3</sub> (1,50g, 23mmol, 1éq.) dans MeOH/H<sub>2</sub>O : 4/4mL.

A la fin des 30min, diminuer la température du système à -40°C et ajouter, en une seule portion, la solution A puis augmenter l'agitation pour créer une émulsion. Ajouter la solution B à la seringue, au goutte à goutte, en conservant la température à -40°C. Laisser la réaction sous agitation pendant 15min à -40°C.

Pendant ce temps, refroidir un fritté double enveloppe à -40°C avec un mélange cryogénique constitué de MeOH et de glace carbonique. En plus, refroidir deux spatules et un flacon plastique avec de l'azote liquide. Filtrer le brut réactionnel sur le fritté double enveloppe et si nécessaire, pipeter l'heptane surnageant pour la favoriser. Prélever le solide à l'aide des spatules et le placer dans le flacon plastique. Puis, introduire ce flacon dans un Dewar refroidi à l'azote liquide pour conserver le DMHPP à long terme.

Le produit final est un solide violet-grisâtre. Une masse m = 2,06g de produit brut a été récupérée soit un rendement brut de 49% avec un ratio ArN<sub>5</sub>/ArN<sub>3</sub> = 9/1.

### Analyses à froid (-45 °C) :

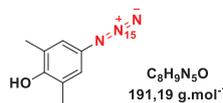


<sup>1</sup>H RMN (400MHz, MeOD) δ (ppm) = 2,32 (s, 6H -Me) ; 7,77 (s, 2H, -CH<sub>arom.</sub>).

<sup>13</sup>C RMN (100MHz, MeOD) δ (ppm) = 17,1 (C<sup>I</sup>, -Me) ; 122,0 (C<sup>III</sup>, arom.) ; 127,0 (C<sup>III</sup>, arom.) ; 131,4 (C<sup>IV</sup>, arom.) ; 157,7 (C<sup>IV</sup>, arom.).

<sup>15</sup>N RMN (40MHz, MeOD) δ (ppm) = 354,9 (s, N<sub>1</sub>).

MS (ESI) : [M-H]<sup>-</sup> mesuré = 190,1 et [M-H]<sup>-</sup> calculé = 190,1.



<sup>1</sup>H RMN (400MHz, MeOD) δ (ppm) = 2,18 (s, 6H, -Me) ; 6,63 (s, 2H, -CH<sub>arom.</sub>).

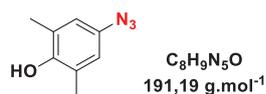
<sup>13</sup>C RMN (100MHz, MeOD) δ (ppm) = 17,1 (C<sup>I</sup>, -Me) ; 119,5 (C<sup>III</sup>, arom.) ; 126,5 (C<sup>III</sup>, arom.) ; 130,6 (C<sup>IV</sup>, arom.) ; 152,0 (C<sup>IV</sup>, arom.).

<sup>15</sup>N RMN (40 MHz, MeOD) δ (ppm) = 244,8 (s, N<sub>1</sub>).

MS (ESI) : [M-H]<sup>-</sup> mesuré = 162,1 et [M-H]<sup>-</sup> calculé = 163,1.

## Partie expérimentale

### Analyses à température ambiante :



<sup>1</sup>H RMN (400MHz, MeOD) δ (ppm) = 2,19 (s, 6H, -Me) ; 6,62 (s, 2H, -CH<sub>arom.</sub>).

<sup>13</sup>C RMN (100MHz, MeOD) δ (ppm) = 17,1 (C<sup>I</sup>, -Me) ; 119,5 (C<sup>II</sup>, arom.) ; 126,5 (C<sup>III</sup>, arom.) ; 130,6 (C<sup>IV</sup>, arom.) ; 152,0 (C<sup>V</sup>, arom.).

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) = 899, 918, 1179, 1612, 1649, 2118, 2927, 2967, 3042, 3264.

MS (ESI) : [M-H]<sup>-</sup><sub>mesuré</sub> = 162,1 et [M-H]<sup>-</sup><sub>calculé</sub> = 163,1.

## C. Précurseur d'oxydation de DMHPP

### 1. Glycinate de fer

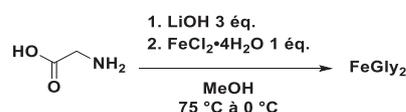


Schéma 1.1. Synthèse du glycinate de fer

Dans un monocol de 500mL, équipé d'un condenseur, solubiliser le LiOH (3,59g, 0,15mol, 3éq.) dans 150mL de MeOH, puis chauffer le mélange à 75°C. Ajouter en 4 portions la glycine (9,38g, 0,12mol, 2,5éq.) et agiter le système à cette température pendant 45min. Refroidir le système à température ambiante puis le filtrer sur Büchner. Refroidir le filtrat à 0°C. Ajouter le FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (9,94g, 0,05mol, 1éq.), solubilisé dans 75mL de MeOH, au filtrat. Le produit précipite en partie. Filtrer la solution et la concentrer à l'évaporateur rotatif en ajoutant 4 volumes successifs d'acétate d'éthyle pour finir de faire précipiter le complexe. Evaporer pendant 1h avec un bain à 35°C et sous une pression de 250mbar. Filtrer cette solution d'acétate d'éthyle sur Büchner. Récupérer Le produit solide et le sécher à l'étuve pendant la nuit.

FeGly<sub>2</sub> Rendement : 90% (9,21g).

C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>FeN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Purification : aucune.

203,96 g.mol<sup>-1</sup> Aspect : Solide brun

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) = 643, 1043, 1108, 1330, 1381, 1570, 3261.

## Partie expérimentale

### D. Oxydation du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole

#### 1. Avec le couple Fe<sup>II</sup>/m-CPBA

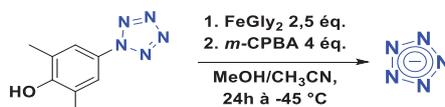


Schéma 1.1. Oxydation du DMHPP par le couple Fe<sup>II</sup>/m-CPBA

Dans un tricol de 500mL, solubiliser le 3,5-diméthylphénylpentazole (2,0g, 10,5mmol, 1éq.) dans 120mL d'un mélange de solvant MeOH/CH<sub>3</sub>CN : 1/1, refroidi à -45°C. Ajouter le glycinate de fer (5,33g, 26,2mmol, 2,5éq.), en plusieurs portions en conservant la température à -45°C. Agiter le système pendant 30min. En parallèle, purifier le *m*-CPBA<sub>commercial</sub> :

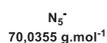
Solubiliser le *m*-CPBA commercial (9,37g, 65mmol, 4éq.) dans 50mL de DCM. Ajouter à cette solution 80mL d'une solution tampon (5,35g de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> et 2,6g de K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> dans 50mL d'eau). Extraire la phase organique et la sécher sur MgSO<sub>4</sub>. Evaporer le DCM à l'évaporateur rotative jusqu'à observer un précipité blanc de *m*-CPBA<sub>pur</sub>. Ajouter 20mL de MeOH et continuer l'évaporation du DCM, pendant 1h à 30°C sous une pression de 330mBar.

Ajouter au goutte à goutte le *m*-CPBA<sub>pur</sub> (7,22g, 41,8mmol, 4éq.), préalablement solubilisé dans 20mL de MeOH. Pendant l'ajout, contrôler la température pour la conserver sous -45°C. Agiter le système pendant 24h à -45°C. A la fin de la réaction, filtrer le mélange brut sur Büchner. Concentrer le filtrat et le solubiliser dans un volume d'eau. Filtrer sur Büchner ce nouveau mélange puis évaporer la phase aqueuse à l'évaporateur rotatif, avec la température du bain à 25°C. Le produit obtenu est un mélange d'anion pentazolate et de 3-chlorobenzoate.



Masse de produit brut : 1,64g.

Purification : Plusieurs techniques entreprises.



70,0355 g.mol<sup>-1</sup>

Aspect : Solide blanc cassé.

HRMS : [M]<sub>mesuré</sub> = 70,0156 et [M]<sub>calculé</sub> = 70,0159.



C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>  
155,56 g.mol<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H RMN (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 7,43 (t, <sup>3</sup>J = 7,9Hz, 1H, H<sub>4</sub>) ; 7,59 (ddd, <sup>3</sup>J = 8,0Hz, <sup>3</sup>J = 2,2Hz, <sup>4</sup>J = 1,1Hz, 1H, H<sub>3</sub>) ; 7,99 (dt, <sup>3</sup>J = 7,8, <sup>4</sup>J = 1,4Hz, 1H, H<sub>2</sub>) ; 8,09 (t, <sup>4</sup>J = 1,9Hz, 1H, H<sub>1</sub>).

<sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 123,5 (C<sup>III</sup>, C<sub>arom.</sub>) ; 129,6 (C<sup>III</sup>, C<sub>arom.</sub>) ; 131,3 (C<sup>IV</sup>, C<sub>arom.</sub>) ; 133,1 (C<sup>III</sup>, C<sub>arom.</sub>) ; 135,6 (C<sup>IV</sup>, C<sub>arom.</sub>) ; 137,9 (C<sup>IV</sup>, C<sub>arom.</sub>) ; 164,1 (C<sup>IV</sup>, -CO).

HRMS : [M]<sub>mesuré</sub> = 154,9908 et [M]<sub>calculé</sub> = 154,9905.

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) ν = 666, 747, 1074, 1140, 1262, 1303, 1369, 1381, 1586, 1688, 2857, 3098, 3387.

Raman (laser 785 nm, cm<sup>-1</sup>) = 750, 1004, 1148, 1297, 1596, 1647, 1833.

## Partie expérimentale

### 2. Au PIDA

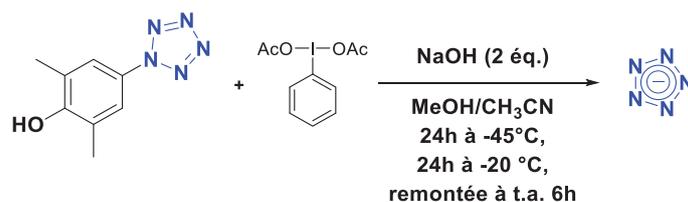


Schéma 2.1. Oxydation du DMHPP au PIDA

Dans un tricol de 100mL, solubiliser le 3,5-diméthylphénylpentazole (0,38g, 2mmol, 1éq.) dans 24mL d'un mélange de solvant MeOH/CH<sub>3</sub>CN : 1/1, refroidi à -45°C. Ajouter en une portion la PIDA (0,71g, 2,0mmol, 1,1éq.) et la soude (0,16g, 4mmol, 2éq.). Agiter le mélange pendant 24h à -45°C. Au bout des 24h, remonter la température à -20°C et agiter le système pendant encore 24h. Enfin, laisser remonter à température ambiante pendant 6h. Filtrer le mélange sur Büchner et le concentrer. Solubiliser le mélange brut dans un volume d'eau et laver la phase aqueuse avec 3 volumes d'acétate d'éthyle. Evaporer l'eau à l'évaporateur rotatif, avec la température du bain à 25°C. Le produit brut obtenu est un mélange d'anion pentazolate et d'acétate de sodium.



$N_5^-$   
70,0355 g.mol<sup>-1</sup>

Masse de produit brut : 0,32g.

Purification : Plusieurs techniques entreprises.

Aspect : Solide blanc.

HRMS : [M]<sub>mesuré</sub> = 70,0139 et [M]<sub>calculé</sub> = 70,0159.

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>)  $\nu$  = 1177.

Raman (laser 473 nm, cm<sup>-1</sup>) = 1174.



$C_2H_3O_2^-$   
59,04 g.mol<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, MeOD)  $\delta$  (ppm) : 1,89 (s, 3H, -Me).

<sup>13</sup>C RMN (100 MHz, MeOD)  $\delta$  (ppm) : 24,2 (C<sup>I</sup>, -Me) ; 180,5 (C<sup>IV</sup>, -CO).

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>)  $\nu$  = 740, 925, 994, 1019, 1051, 1408, 1560, 3365.

### 3. Au PIDA-fluoré

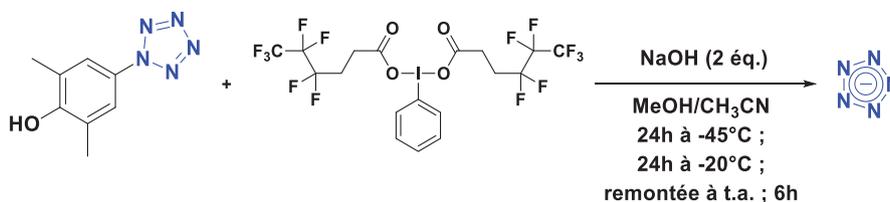


Schéma 3.1. Oxydation du DMHPP au PIDA-fluoré

Dans un tricol de 100mL, solubiliser le 3,5-diméthylphénylpentazole (0,38g, 2mmol, 1éq.) dans 24mL d'un mélange de solvant MeOH/CH<sub>3</sub>CN : 1/1, refroidi à -45°C. Ajouter en une portion la

## Partie expérimentale

PIDA à chaîne fluorée (1,51g, 2,2mmol, 1,1éq.) et la soude (0,16g, 4mmol, 2éq.). Agiter le mélange pendant 24h à -45°C. Au bout des 24h remonter la température à -20°C et agiter le système pendant encore 24h. Enfin, laisser remonter à température ambiante pendant 6h. Filtrer le mélange sur Büchner et le concentrer. Solubiliser le mélange brut dans un volume de méthanol et laver la phase organique avec trois volumes de cyclohexane perfluoré. Evaporer le solvant de la phase organique et solubiliser le produit dans un volume d'eau. Laver la phase aqueuse avec 3 volumes d'acétate d'éthyle. Evaporer l'eau à l'évaporateur rotatif, avec la température du bain à 25°C. Le produit brut obtenu est un mélange d'anion pentazolate et de 4,4,5,5,6,6,6-heptafluorohexanoate.



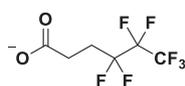
$\text{N}_5^-$   
70,0355 g.mol<sup>-1</sup>

Masse de produit brut : 0,35g.

Purification : Plusieurs techniques entreprises.

Aspect : Solide blanc.

HRMS :  $[\text{M}]_{\text{mesuré}} = 70,0154$  et  $[\text{M}]_{\text{calculé}} = 70,0159$ .



$\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_7\text{O}_2^-$   
241,09 g.mol<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) : 2,57 – 2,29 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>) ; 2,89 – 2,65 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>)

HRMS :  $[\text{M}]_{\text{mesuré}} = 245,0110$  et  $[\text{M}]_{\text{calculé}} = 245,0105$ .

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>)  $\nu = 740, 925, 994, 1019, 1051, 1408, 1560, 3365$ .

### 4. Au iodosylbenzène

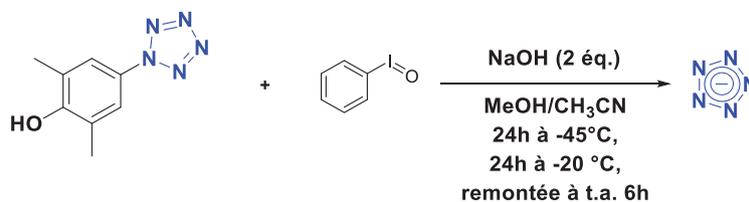


Schéma 4.1. Oxydation du DMHPP au Iodosylbenzène

Dans un tricol de 100mL, solubiliser le 3,5-diméthylphénylpentazole (0,38g, 2mmol, 1éq.) dans 24mL d'un mélange de solvant MeOH/CH<sub>3</sub>CN : 1/1, refroidi à -45°C. Ajouter en une portion le iodosylbenzène (1,51g, 2,2mmol, 1,1éq.) et la soude (0,16g, 4mmol, 2éq.). Agiter le mélange pendant 24h à -45°C. Au bout des 24h remonter la température à -20°C et agiter le système pendant encore 24h. Enfin, laisser remonter à température ambiante pendant 6h. Filtrer le mélange sur Büchner et le concentrer. Solubiliser le mélange brut dans un volume d'eau et laver la phase aqueuse avec 3 volumes d'acétate d'éthyle. Evaporer la phase aqueuse à l'évaporateur rotatif, avec la température du bain à 25°C.

## Partie expérimentale



$\text{N}_5^-$   
70,0355 g.mol<sup>-1</sup>

Masse de produit brut : 0,35g.

Purification : Plusieurs techniques entreprises.

Aspect : Solide blanc.

HRMS :  $[\text{M}]_{\text{mesuré}} = 70,0154$  et  $[\text{M}]_{\text{calculé}} = 70,0159$ .

### E. Dérivés de l'iode hypervalent

#### 1. A partir de divers acides

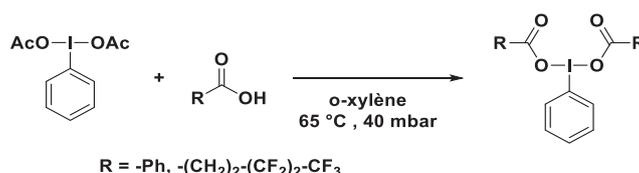
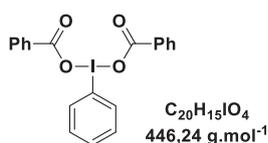


Schéma 1.1. Synthèse de dérivés de l'iode hypervalent

Dans un monocol de 25mL, solubiliser le PIDA (0,32g, 1mmol, 1éq.) dans 5mL de o-xylène. Introduire, en plusieurs portions, l'acide (0,27g, 2,2mmol, 2,2éq.). Placer le ballon à l'évaporateur rotatif pour évaporer o-xylène à une température de 65°C sous une pression de 40mbar. Une fois le solvant évaporé, purifier le mélange brut par recristallisation dans un mélange DCM/Hexane.



##### a) Phényl-13-iodanediyl dibenzoate

Rendement : 82% (0,37g).

Purification : recristallisation DCM/Hexane : 1/3, à température ambiante

Aspect : Solide Blanc.

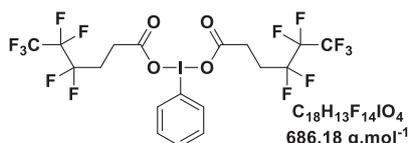
<sup>1</sup>H RMN (400MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 7,32 – 7,44 (m, 4H, -CH<sub>arom.</sub>) ; 7,46 – 7,53 (m, 3H, -CH<sub>arom.</sub>) ; 7,54 – 7,59 (m, 1H, -CH<sub>arom.</sub>) ; 7,59 – 7,67 (m, 1H, -CH<sub>arom.</sub>) ; 8,84 – 7,00 (m, 4H, -CH<sub>arom.</sub>) ; 8,17 – 8,27(m,2H, -CH<sub>arom.</sub>).

<sup>13</sup>C RMN (100MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 122,3 (C<sup>IV</sup>, arom.) ; 128,3 (C<sup>III</sup>, arom.) ; 130,1 (C<sup>III</sup>, arom.) ; 130,2 (C<sup>IV</sup>, arom.) ; 134,9 (C<sup>III</sup>, arom.) ; 131,0 (C<sup>III</sup>, arom.) ; 131,8 (C<sup>III</sup>, arom.) ; 132,6 (C<sup>III</sup>, arom.) ; 171,4 (C<sup>IV</sup>, -CO).

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) = 678, 706, 1098, 1263, 1321, 1611, 1651, 3067.

## Partie expérimentale

### b) Phényl-13-iodanediyl bis(4,4,5,5,6,6,6-heptafluorohexanoate)



Rendement : 87% (0,60g).

Purification : recristallisation DCM/Hexane : 2/5, à -5°C.

Aspect : Liquide incolore.

$^1H$  RMN (400MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm) = 2,28 – 2,51 (m, 4H,  $-CH_2$ ) ; 2,50 – 2,64 (m, 4H,  $-CH_2$ ) ; 7,46 – 7,57 (m, 2H,  $-CH_{arom.}$ ) ; 7,59 – 7,70 (m, 1H,  $-CH_{arom.}$ ) ; 8,03 – 8,14 (m, 2H,  $-CH_{arom.}$ ).

$^{13}C$  RMN (100MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm) = 25,1 ( $C^{II}$ ,  $-CH_2$ ) ; 27,1 ( $C^{II}$ ,  $-CH_2$ ) ; 100,1 ( $C^{III}$ , arom.) ; 117,3 ( $C^{IV}$ , arom.) ; 121,9 ( $C^{IV}$ ,  $-CF_2$ ) ; 125,9 ( $C^{IV}$ ,  $-CF_3$ ) ; 131,2 ( $C^{III}$ , arom.) ; 132,2 ( $C^{III}$ , arom.) ; 134,9 ( $C^{III}$ , arom.) ; 175,7 ( $C^{IV}$ ,  $-CO$ ).

$^{19}F$  RMN ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm) = -127,9 (s,  $-CF_3$ ), -115,8 (m,  $-CF_2$ ), -80,6 (t,  $^3J = 9,6Hz$ ,  $-CF_2$ ).

## 2. Iodosylbenzène

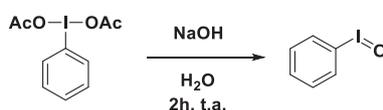
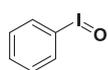


Schéma 2.1. Synthèse du iodosylbenzène

Dans un ballon de 25mL, solubiliser le PIDA (1,61g, 5mmol, 1éq.) dans 3mL d'une solution aqueuse de NaOH (0,44g, 11mmol, 2,2éq.). Placer le mélange sous forte agitation pendant 2h à température ambiante, au cours de cette réaction un précipité jaune apparaît. Filtrer le mélange brut sur Büchner et le laver avec de l'eau jusqu'à avoir des eaux de lavage ayant un pH neutre. Sécher le solide avec une pompe à palette pendant 12h, puis le conserver au congélateur.



Rendement : 85% (0,93g).

Purification : aucune.

$C_6H_5IO$   
220,01 g.mol<sup>-1</sup>

Aspect : Solide brun

IR (ATR,  $cm^{-1}$ )  $\nu$  = 487, 589, 688, 733, 996, 1434, 1566, 3039.

## Partie expérimentale

### F. Synthèse de triazanes

#### 1. Par addition nucléophile

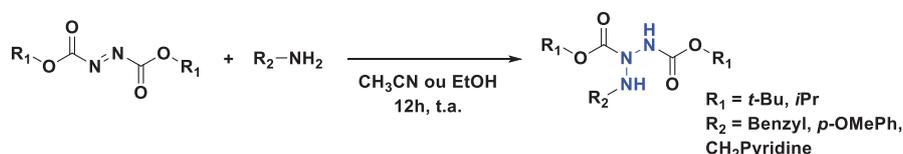
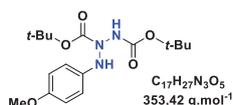


Schéma 1.1. Synthèses de triazanes par addition nucléophile d'amines sur des diazos

Dans un monocol de 250mL, solubiliser le di-*tert*-butyl-(E)-diazene-1,2-dicarboxylate (2,3g, 10mmol, 1éq.) dans 100mL de CH<sub>3</sub>CN ou 100mL de EtOH. Ajouter à cette solution les anilines (1,61g, 15mmol, 1,5éq.) en une portion. Agiter le mélange réactionnel pendant 12h sous argon et à température ambiante. Puis évaporer le solvant à l'évaporateur rotatif et purifier le brut réactionnel sur gel de silice.

#### a) *Di-tert-butyl 3-(4-methoxyphényl)triazane-1,2-dicarboxylate (1A)*



Rendement : 53% (1,10g).

Purification : gel de silice, éluant Cyclohexane/AcOEt : 8/2.

Aspect : Solide rouille.

<sup>1</sup>H RMN (400MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ (ppm) : 1,46 (s, 9H, *t*-Bu) ; 1,47 (s, 9H, *t*-Bu) ; 3,79 (s, 3H, -OMe) ; 5,10 (s, 1H, -NH) ; 6,96 – 7,04 (m, 1H, -CH<sub>arom.</sub>) ; 7,08 – 7,18 (m, 1H, -CH<sub>arom.</sub>).

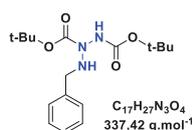
<sup>13</sup>C RMN (100MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ (ppm) : 28,2 (C<sup>I</sup>, -Me) ; 28,4 (C<sup>I</sup>, -Me) ; 56,1 (C<sup>I</sup>, -OMe) ; 81,8 (C<sup>IV</sup>, *t*-Bu) ; 82,7 (C<sup>IV</sup>, *t*-Bu) ; 115,3 (C<sup>III</sup>, arom.) ; 115,8 (C<sup>III</sup>, arom.) ; 142,1 (C<sup>IV</sup>, arom.) ; 155,2 (C<sup>IV</sup>, arom.) ; 156,0 (C<sup>IV</sup>, -CO) ; 156,6 (C<sup>IV</sup>, -CO).

HRMS (ESI) : [M+H]<sup>+</sup><sub>mesuré</sub> = 354,1 et [M+H]<sup>+</sup><sub>calculé</sub> = 354,2.

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) ν = 824, 1147, 1244, 1366, 1701, 3300.

## Partie expérimentale

### b) *Di-tert-butyl 3-benzyltriazone-1,2-dicarboxylate (1B)*



Rendement : 60% (2,04g)

Purification : gel de silice, éluant Cyclohexane/AcOEt : 9/1.

Aspect : Huile jaune.

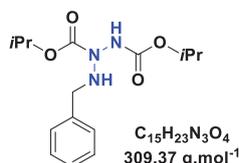
$^1\text{H RMN}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : 1,47 (s, 18H, 2 *t*-Bu) ; 4,08 (s, 2H,  $-\text{CH}_2$ ) 4,93 (s, 1H,  $-\text{NH}$ ) ; 7,27 – 7,35 (m, 3H,  $-\text{CH}_{\text{arom.}}$ ) ; 7,37 – 7,41 (m, 2H,  $-\text{CH}_{\text{arom.}}$ ).

$^{13}\text{C RMN}$  (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : 28,2 ( $\text{C}^I$ ,  $-\text{Me}$ ) ; 28,4 ( $\text{C}^I$ ,  $-\text{Me}$ ) ; 54,0 ( $\text{C}^{II}$ ,  $-\text{CH}_2$ ) ; 82,3 ( $\text{C}^{IV}$ , *t*-Bu) ; 127,5 ( $\text{C}^{III}$ , arom.) ; 128,5 ( $\text{C}^{III}$ , arom.) ; 129,0 ( $\text{C}^{III}$ , arom.) ; 137,8 ( $\text{C}^{IV}$ , arom.) ; 154,9 ( $\text{C}^{IV}$ ,  $-\text{CO}$ ).

HRMS (ESI) :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  mesuré = 338,2074 et  $[\text{M}+\text{H}]^+$  calculé = 338,2074.

IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$  = 1455, 1478, 1710, 2978, 3314.

### c) *Diisopropyl-3-benzyltriazone-1,2-dicarboxylate (1C)*



Rendement : 36% (1,10g).

Purification : gel de silice, éluant Cyclohexane/AcOEt : 8/2.

Aspect : Huile jaune.

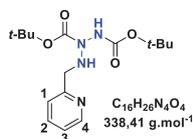
$^1\text{H RMN}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : 1,26 (dd,  $^3J$  = 2,5 et 6,3 Hz, 12H,  $-\text{CH}_3$ ) ; 4,09 (s, 2H,  $-\text{CH}_2$ ) ; 5,11 – 4,82 (m, 2H,  $-\text{CH}$ ) ; 7,35 – 7,27 (m, 3H,  $-\text{CH}_{\text{arom.}}$ ) ; 7,41 – 7,35 (m, 2H,  $-\text{CH}_{\text{arom.}}$ ).

$^{13}\text{C RMN}$  (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : 22,1 ( $\text{C}^I$ ,  $-\text{Me}$ ) ; 53,8 ( $\text{C}^{II}$ ,  $-\text{CH}_2$ ) ; 71,2 ( $\text{C}^{III}$ ,  $-\text{CH}$ ) ; 127,6 ( $\text{C}^{III}$ , arom.) ; 128,5 ( $\text{C}^{III}$ , arom.) ; 129,0 ( $\text{C}^{III}$ , arom.) ; 137,6 ( $\text{C}^{IV}$ , arom.) ; 155,5 ( $\text{C}^{IV}$ ,  $-\text{CO}$ ).

HRMS (ESI) :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  mesuré = 310,1755 et  $[\text{M}+\text{H}]^+$  calculé = 310,1761.

IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$  = 1467, 1709, 2981, 3302.

### d) *Di-tert-butyl 3-(pyridin-2-ylmethyl)triazone-1,2-dicarboxylate (1D)*



Rendement : 16% (0,27g)

Purification : gel de silice, éluant DCM/MeOH : 95/5.

Aspect : Huile jaune.

$^1\text{H RMN}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : 1,43 (s, 9H, *t*-Bu) ; 1,47 (s, 9H, *t*-Bu) ; 4,21 (s, 2H,  $-\text{CH}_2$ ) ; 7,16 (ddd,  $^3J$  = 7,5 Hz,  $^3J$  = 4,9 Hz et  $^4J$  = 1,2 Hz, 1H,  $\text{H}_3$ ) ; 7,48 (d,  $^3J$  = 7,8 Hz, 1H,  $\text{H}_1$ ) ; 7,65 (td,  $^3J$  = 7,7 Hz et  $^4J$  = 1,8 Hz, 1H,  $\text{H}_2$ ) ; 8,53 (dd,  $^3J$  = 4,9 Hz et  $^4J$  = 0,9 Hz, 1H,  $\text{H}_4$ ).

$^{13}\text{C RMN}$  (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : 28,2 ( $\text{C}^I$ ,  $-\text{Me}$ ) ; 28,4 ( $\text{C}^I$ ,  $-\text{Me}$ ) ; 54,8 ( $\text{C}^{II}$ ,  $-\text{CH}_2$ ) ; 81,6 ( $\text{C}^{IV}$ , *t*-Bu) ; 82,3 ( $\text{C}^{IV}$ , *t*-Bu) ; 122,3 ( $\text{C}^{III}$ , arom.) ; 123,0 ( $\text{C}^{III}$ , arom.) ; 136,7 ( $\text{C}^{III}$ , arom.) ; 149,2 ( $\text{C}^{III}$ , arom.) ; 154,9 ( $\text{C}^{IV}$ ,  $-\text{CO}$ ) ; 155,7 ( $\text{C}^{IV}$ ,  $-\text{CO}$ ) ; 158,2 ( $\text{C}^{IV}$ , arom.).

HRMS (ESI) :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  mesuré = 339,2027 et  $[\text{M}+\text{H}]^+$  calculé = 339,2029.

IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$  = 1478, 1721, 2930, 2978, 3300  $\text{cm}^{-1}$ .

## Partie expérimentale

### 2. Par di-amination d'amine

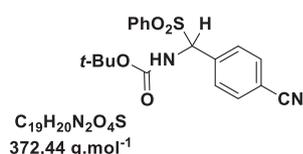
#### a) Synthèse de la sulfone



Schéma 2.1. Synthèse de la sulfone

Dans un monocol de 1L, solubiliser le 4-cyanobenzaldehyde (19,6g, 150mmol, 1éq.) dans un mélange H<sub>2</sub>O/MeOH/HCO<sub>2</sub>H (210/110/80mL). Ajouter au système le benzènesulfonate de sodium (32,8g, 195mmol, 1,3éq.), puis le *tert*-butyle de carbamate (11,7g, 105mmol, 0,7éq.). Agiter le mélange à température ambiante pendant 3 jours. Filtrer le précipité sur Büchner et le laver avec une solution Et<sub>2</sub>O/pentane (80/80mL) puis sécher le solide sous vide.

#### (1) *tert*-butyl((4-cyanophényl)(phénylsulfonyl)méthyl)carbamate



Rendement : 86% (48g).

Purification : Lavage Et<sub>2</sub>O/pentane (80/80mL).

Aspect : Poudre blanche.

<sup>1</sup>H RMN (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 1,26 (s, 9H, 3 -Me) ; 5,73 (d, <sup>3</sup>J = 11Hz, 1H) ; 5,98 (d, <sup>3</sup>J = 11Hz, 1H) ; 7,56 – 7,93 (m, 9H, -CH<sub>arom.</sub>).

<sup>13</sup>C RMN (100MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 27,9 (C<sup>I</sup>, -Me) ; 113,7 (C<sup>IV</sup>, *t*-Bu) ; 118,1 (C<sup>III</sup>, -CH) ; 129,3 ; 129,4 ; 129,7 ; 130,2 ; 132,4 ; 134,4 (9C<sup>III</sup>, arom. et 3 C<sup>IV</sup>, arom.) ; 134,9 (C<sup>V</sup>, arom.) ; 136,2 (C<sup>IV</sup>, arom.) ; 153,3 (C<sup>IV</sup>, -CO).

HRMS (ESI) : [M+Na]<sup>+</sup> mesuré = 395,1029 et [M+Na]<sup>+</sup> calculé = 395,1036.

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) ν = 1447, 1506, 1522, 1702, 2234, 3373.

#### b) Synthèse de l'imine

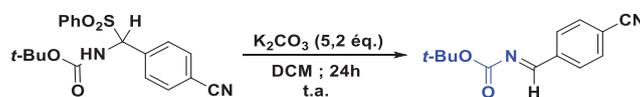
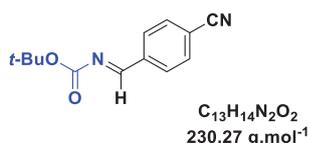


Schéma 2.2. Synthèse de l'imine

Dans un monocol de 500mL, solubiliser la sulfone (10g, 26,9mmol, 1éq.) dans 50mL de DCM puis ajouter une solution de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (19,3g, 140mmol, 5,2éq.). Agiter le mélange à température ambiante pendant la nuit. Extraire la phase organique avec 3 volumes de DCM. Réunir les phases organiques et les sécher sur MgSO<sub>4</sub>. Engager le produit brut directement dans les synthèses suivantes.

## Partie expérimentale

### (1) *tert*-butyl (E)-(4-cyanobenzylidène)carbamate



Rendement : 90% (5,57g).

Purification : Utilisation du produit brut.

Aspect : Solide blanc.

<sup>1</sup>H RMN (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 1,59 (s, 9H, 3 -Me) ; 7,77 (d, <sup>3</sup>J = 8Hz, 2H, -CH<sub>arom.</sub>) ; 8,01 (d, <sup>3</sup>J = 8Hz, 2H, -CH<sub>arom.</sub>) ; 8,82 (s, 1H, -CH=N).

<sup>13</sup>C RMN (100MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 27,6 (C<sup>I</sup>, -Me) ; 82,8 (C<sup>IV</sup>, *t*-Bu) ; 116,1 (C<sup>IV</sup>, arom.) ; 117,7 (C<sup>IV</sup>, -C=N) ; 129,7 (C<sup>III</sup>, arom.) ; 132,3 (C<sup>III</sup>, arom.) ; 137,5 (C<sup>IV</sup>, arom.) ; 161,6 (C<sup>IV</sup>, -CO) ; 166,5 (C<sup>III</sup>, -CH=N).

HRMS (ESI) : [M+Na]<sup>+</sup> mesuré = 253,0947 et [M+Na]<sup>+</sup> calculé = 253,0947.

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) ν = 1633, 1699, 2229, 2989.

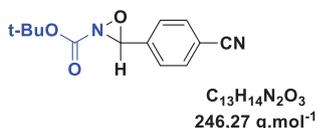
### c) Synthèse de l'oxaziridine



Schéma 2.3. Synthèse de l'oxaziridine

Dans un schlenk ballon de 250mL, solubiliser le *m*-CPBA<sub>pur</sub> (2,24g, 13mmol, 1éq.) dans 12mL de DCM (purification identique que précédemment sans évaporation du DCM) et diminuer la température à -15°C. Ajouter au goutte à goutte une solution à 2,2M de *n*-BuLi (5,92mL, 13mmol, 1éq.). Après 15min, ajouter au goutte à goutte une solution d'imine (1,3g, 13mmol, 1éq.) solubilisée dans 25mL de DCM, préparée dans un schlenk ballon séché au pistolet chauffant. Agiter le système pendant 3h. Ajouter un volume d'eau, séparer la phase organique et la laver avec 2 volumes d'une solution saturée de NaHCO<sub>3</sub> et sécher la sur MgSO<sub>4</sub>. Evaporer le solvant à l'évaporateur rotatif et purifier le mélange brut sur gel de silice.

### (1) *tert*-butyl 3-(4-cyanophényl)-1,2-oxaziridine-2-carboxylate



Rendement : 38% (1,21g).

Purification : gel de silice, éluant DCM.

Aspect : Huile Jaune.

<sup>1</sup>H RMN (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 1,15 (s, 9H, *cis*, 3 -Me) et 1,55 (s, 9H, *trans*, 3 -Me) ; 5,07 (s, 1H, *trans*, O-CH-N) et 5,36 (s, 1H, *cis*, O-CH-N.) ; 7,59 – 7,73 (m, 4H, *cis* et *trans*, -CH<sub>arom.</sub>).

## Partie expérimentale

### d) Di-amination de la benzylamine

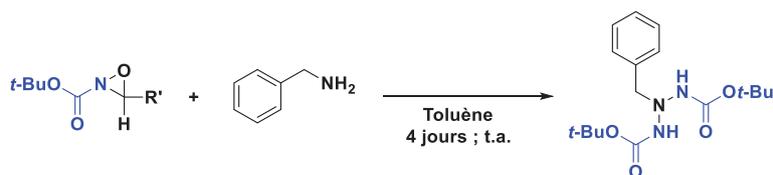


Schéma 2.4. Synthèse de triazanes par di-amination de la benzylamine

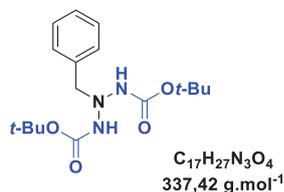
Dans un monocol de 25mL, introduire l'oxaziridine (1,21g, 4,92mmol, 2,2éq.). En parallèle solubiliser la benzylamine (0,24g, 2,24mmol, 1éq.) dans 2,25mL de toluène. Introduire cette solution sur l'oxaziridine et agiter le mélange pendant 4 jours à température ambiante sous argon. A la fin, évaporer le solvant et purifier le produit brut sur gel de silice.

#### (1) Di-tert-butyl 2-benzyltriazane-1,3-dicarboxylate

Rendement : 59% (0,45g).

Purification : gel de silice, éluant DCM/Cyclohexane : 4/6.

Aspect : Huile jaune.



<sup>1</sup>H RMN (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 1,43 (s, 18H, 2 t-Bu) ; 4,42 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>) ; 5,10 (s, 2H, -NH) ; 7,28 –7,40 (m, 5H, -CH<sub>arom.</sub>).

<sup>13</sup>C RMN (100MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 28,4 (C<sup>I</sup>, -Me) ; 62,9 (C<sup>IV</sup>, t-Bu) ; 80,9 (C<sup>II</sup>, -CH<sub>2</sub>) ; 127,7 (C<sup>III</sup>, arom.) ; 128,3 (C<sup>III</sup>, arom.) ; 129,5 (C<sup>IV</sup>, arom.) ; 136,2 (C<sup>IV</sup>, arom.) ; 154,8 (C<sup>IV</sup>, -CO).

HRMS (ESI) : [M+H]<sup>+</sup> mesuré = 360.1898 et [M+H]<sup>+</sup> calculé = 360.1900.

## G. Oxydation des triazanes

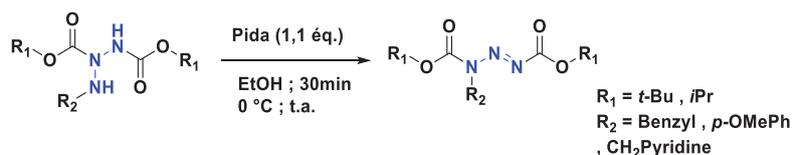
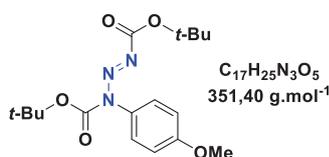


Schéma 1.1. Oxydation de triazanes par le PIDA conduisant à des triazènes

Dans un monocol de 100mL, solubiliser le triazane (0,35g, 1mmol, 1éq.) dans 20mL de EtOH sous argon. Diminuer la température du système à 0°C et ajouter le PIDA (0,35g, 1,1mmol, 1,1éq.). Agiter le mélange pendant 30min. A la fin de la réaction, introduire un volume d'eau et laver la phase aqueuse avec 3 volumes d'acétate d'éthyle. Réunir les phases organiques et laver les avec un volume d'une solution de NaCl saturée, puis sécher les sur MgSO<sub>4</sub>. Evaporer le solvant à l'évaporateur rotatif et purifier le brut réactionnel sur gel de silice.

## Partie expérimentale

### 1. (di-*tert*-butyl-3-(4-méthoxyphényl)triaz-1-ène-1,3-dicarboxylate (2A)



Rendement : 18% (0,06g).

Purification : gel de silice, éluant Cyclohexane/AcOEt : 9/1.

Aspect : Solide brun.

<sup>1</sup>H RMN (400MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ (ppm) : 1,47 (d, *J* = 5.2 Hz, 18H, 2 *t*-Bu) ; 3,79 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>) ; 6,97 – 7,06 (m, 2H, 2 -CH<sub>arom.</sub>) ; 7,08 – 7,13 (m, 2H, 2 -CH<sub>arom.</sub>).

<sup>13</sup>C RMN (100MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ (ppm) : 27,3 (C<sup>I</sup>, -Me) ; 27,5 (C<sup>I</sup>, -Me) ; 55,3 (C<sup>I</sup>, -OCH<sub>3</sub>) ; 83,8 (C<sup>IV</sup>, *t*-Bu) ; 83,9 (C<sup>IV</sup>, *t*-Bu) ; 114,5 (C<sup>III</sup>, arom.) ; 122,8 (C<sup>IV</sup>, arom.) ; 127,9 (C<sup>IV</sup>, arom.) ; 129,6 (C<sup>III</sup>, arom.) ; 158,6 (C<sup>IV</sup>, -CO) ; 159,5 (C<sup>IV</sup>, -CO).

HRMS (ESI) : [M+Na]<sup>+</sup> mesuré = 374,1689 et [M+Na]<sup>+</sup> calculé = 374,1686.

### 2. Di-*tert*-butyl-3-benzyltriaz-1-ène-1,3-dicarboxylate (2B)



Rendement : 47% (0,17g)

Purification : gel de silice, éluant Cyclohexane/AcOEt : 95/5.

Aspect : Solide blanc

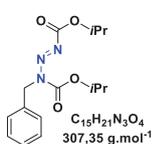
<sup>1</sup>H RMN (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 1,56 (d, <sup>3</sup>*J* = 6,2 Hz, 18H, 2 *t*-Bu) ; 5,18 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>) ; 7,20 – 7,33 (m, 5H, -CH<sub>arom.</sub>).

<sup>13</sup>C RMN (100MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 27,8 (C<sup>I</sup>, -Me) ; 28,9 (C<sup>I</sup>, -Me) ; 46,1 (C<sup>II</sup>, -CH<sub>2</sub>) ; 83,7 (-C<sup>IV</sup>, *t*-Bu) ; 84,7 (C<sup>IV</sup>, *t*-Bu) ; 127,4 (C<sup>III</sup>, arom.) ; 128,0 (C<sup>III</sup>, arom.) ; 128,4 (C<sup>III</sup>, arom.) ; 135,2 (-C<sup>IV</sup>, arom.) ; 151,6 (C<sup>IV</sup>, -CO) ; 158,8 (C<sup>IV</sup>, -CO).

HRMS (ESI) : [M+Na]<sup>+</sup> mesuré = 358,1739 et [M+Na]<sup>+</sup> calculé = 358,1737.

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) ν = 1455, 1478, 1727, 2978.

### 3. Diisopropyl-3-benzyltriaz-1-ène-1,3-dicarboxylate (2C)



Rendement : 34 % (0,10g).

Purification : gel de silice, éluant Cyclohexane/AcOEt : 9/1.

Aspect : Solide blanc.

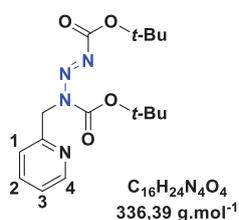
<sup>1</sup>H RMN (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 1,36 (d, <sup>3</sup>*J* = 3Hz, 6H, 2 -Me) ; 1,38 (d, <sup>3</sup>*J* = 3Hz, 6H, 2 -Me) ; 5,09 – 5,22 (m, 2H, 2 -CH<sub>i</sub>-Pr) ; 5,23 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>) ; 7,22 – 7,33 (m, 5H, 5 -CH<sub>arom.</sub>).

<sup>13</sup>C RMN (100MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 21,7 (C<sup>I</sup>, -Me) ; 21,8 (C<sup>I</sup>, -Me) ; 46,5 (C<sup>II</sup>, -CH<sub>2</sub>) ; 72,2 (C<sup>III</sup>, -CH<sub>i</sub>-Pr) ; 72,9 (C<sup>III</sup>, -CH<sub>i</sub>-Pr) ; 127,6 (C<sup>III</sup>, arom.) ; 128,3 (C<sup>III</sup>, arom.) ; 128,5 (C<sup>III</sup>, arom.) ; 134,9 (C<sup>IV</sup>, arom.) ; 152,8 (C<sup>IV</sup>, -CO) ; 159,7 (C<sup>IV</sup>, -CO).

HRMS (ESI) : [M+Na]<sup>+</sup> mesuré = 330,1412 et [M+Na]<sup>+</sup> calculé = 330,3398.

## Partie expérimentale

### 4. Di-*tert*-butyl-3-(pyridin-2-ylméthyl)triaz-1-ène-1,3-dicarboxylate (2D)



Rendement : 13% (0,04 g)

Purification : gel de silice, éluant DCM/MeOH : 90/10.

Aspect : Huile jaune

<sup>1</sup>H RMN (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 1,54 (s, 18H, 2 *t*-Bu) ; 5,33 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>) ; 7,02 (d, <sup>3</sup>J = 7,8 Hz, 1H, H<sub>1</sub>) ; 7,15 (ddd, <sup>3</sup>J = 7,5 Hz, <sup>3</sup>J = 4,9 Hz et <sup>4</sup>J = 1,1 Hz, 1H, H<sub>3</sub>) ; 7,61 (td, <sup>3</sup>J = 7,7, <sup>4</sup>J = 1,8 Hz, 1H, H<sub>2</sub>) ; 8,51 (dd,

<sup>3</sup>J = 4,9, <sup>3</sup>J = 0,9 Hz, 1H, H<sub>4</sub>).

<sup>13</sup>C RMN (100MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 27,7 (C<sup>I</sup>, -Me) ; 27,9 (C<sup>I</sup>, -Me) ; 47,6 (C<sup>II</sup>, -CH<sub>2</sub>) ; 83,7 (-C<sup>IV</sup>, *t*-Bu) ; 84,7 (-C<sup>IV</sup>, *t*-Bu) ; 120,5 (C<sup>III</sup>, arom.) ; 122,1 (C<sup>III</sup>, arom.) ; 136,6 (C<sup>III</sup>, arom.) ; 149,3 (C<sup>III</sup>, arom.) ; 151,6 (C<sup>IV</sup>, arom.) ; 154,6 (C<sup>IV</sup>, -CO) ; 158,6 (C<sup>IV</sup>, -CO).

HRMS (ESI) : [M+H]<sup>+</sup> mesuré = 337,1875 et [M+H]<sup>+</sup> calculé = 337,870.

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) ν = 1474, 1590, 1729, 2925, 2979.

### 5. 2-benzyl-1,3-bis(*tert*-butoxycarbonyl)triaz-2-ène-2-ium-1-ide



Rendement : 63% (0,22g).

Purification : gel de silice, éluant Cyclohexane/AcOEt : 8/2.

Aspect : Solide jaunâtre.

<sup>1</sup>H RMN (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 1,52 (s, 18H, 2 *t*-Bu) ; 5,50 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>), 7,36 – 7,51 (m, 5H, -CH<sub>arom.</sub>).

<sup>13</sup>C RMN (100MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 28,2 (C<sup>I</sup>, -Me) ; 74,3 (C<sup>IV</sup>, *t*-Bu) ; 82,8 (C<sup>II</sup>, -CH<sub>2</sub>) ; 128,8 (C<sup>III</sup>, arom.) ; 129,0 (C<sup>III</sup>, arom.) ; 129,2 (C<sup>III</sup>, arom.) ; 132,3 (C<sup>IV</sup>, arom.) ; 156,8 (C<sup>IV</sup>, -CO).

HRMS (ESI) : [M+H]<sup>+</sup> mesuré = 358,1728 et [M+H]<sup>+</sup> calculé = 358,1743.

## H. Tests de cycloaddition [3+2]

### 1. Conditions classiques

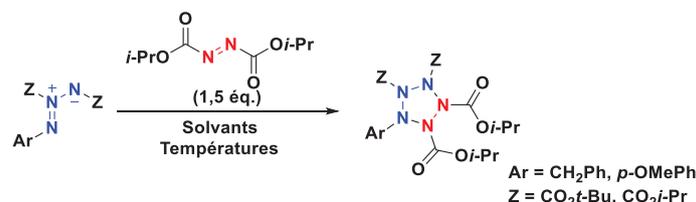


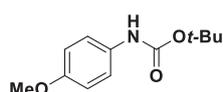
Schéma 1.1. Cycloaddition [3+2] entre les azimines dissymétriques et le DIAD

Dans un tube à hémolyse avec un bouchon à vis, solubiliser l'azimine **2A** (0,10g, 0,29mmol, 1éq.) dans 1mL de solvant (DCM, CH<sub>3</sub>CN ou Toluène). Agiter le système à température

## Partie expérimentale

ambiante et ajouter au goutte à goutte le DIAD (0,09g, 0,43mmol, 1,5 éq.). Agiter le système à température ambiante pendant 24h. En cas de non évolution du système augmenter la température au reflux du solvant. Après 24h, évaporer le solvant et purifier le mélange brut sur gel de silice.

Avec les azimines **2B** et **2C**, aucune évolution n'est observée quel que soit le solvant utilisé ou la température de la réaction. Une évolution est observée dans le cas de l'azimine **2A** dans le CH<sub>3</sub>CN à 80°C.



C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub>  
223,27 g.mol<sup>-1</sup>

Rendement : 39% (0,025g).

Purification : gel de silice, éluant Cyclohexane/AcOEt : 8/2.

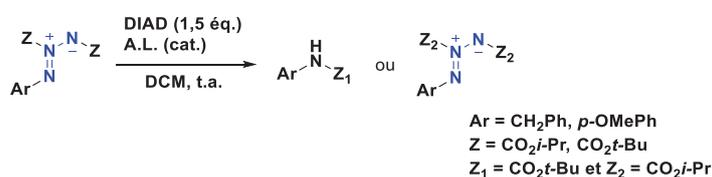
Aspect : Solide brun.

<sup>1</sup>H RMN (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 1,51 (s, 9H, *t*-Bu) ; 3,78 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>) ; 6,75 – 6,92 (m, 2H, 2 -CH<sub>arom.</sub>) ; 7,26 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H).

<sup>13</sup>C RMN (100MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 28,5 (C<sup>I</sup>, -Me) ; 55,7 (C<sup>I</sup>, -OMe) ; 80,4 (C<sup>IV</sup>, *t*-Bu) ; 120,7 (C<sup>III</sup>, arom.) ; 123,9 (C<sup>III</sup>, arom.) ; 131,3 (C<sup>IV</sup>, arom.) ; 153,3 (C<sup>IV</sup>, arom.) ; 156,8 (C<sup>IV</sup>, -CO).

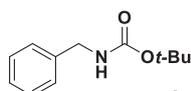
MS (ESI) : [M+H]<sup>+</sup> mesuré = 224,1 et [M+H]<sup>+</sup> calculé = 224,1.

## 2. Catalyse avec des Acides de Lewis



**Schéma 2.1.** Cycloaddition [3+2] entre les azimines dissymétriques et le DIAD, catalysée par des acides de Lewis

Dans un tube à hémolyse avec un bouchon à vis, solubiliser l'azimine **2B** (0,08g, 0,25mmol, 1éq.) dans 1mL de DCM. Ajouter le DIAD (0,09g, 0,43mmol, 1,5 éq.) en une portion et agiter le système à température ambiante. Introduire l'acide de Lewis en quantité catalytique (0,012g, 0,025mmol, 10%mol). Agiter le système à température ambiante et suivre la réaction par CCM. Au bout de 24h, évaporer le solvant et purifier le mélange brut sur gel de silice.



C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>  
207,27 g.mol<sup>-1</sup>

Rendement : 40% (0,020g).

Purification : gel de silice, éluant Cyclohexane/AcOEt : 95/5 à 9/1.

Aspect : Solide brun.

<sup>1</sup>H RMN (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 1,51 (s, 9H, *t*-Bu) ; 3,78 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>) ; 6,75 – 6,92 (m, 2H, 2 -CH<sub>arom.</sub>) ; 7,26 (d, J = 8.7 Hz, 2H).

## Partie expérimentale

$^{13}\text{C}$  RMN (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : 14,3 ( $\text{C}^I$ , -Me) ; 79,6 ( $\text{C}^{IV}$ , *t*-Bu) ; 126,9 ( $\text{C}^{III}$ , arom.) ; 127,5 ( $\text{C}^{III}$ , arom.) ; 128,7 ( $\text{C}^{III}$ , arom.) ; 139,0 ( $\text{C}^{IV}$ , arom.) ; 156,0 ( $\text{C}^{IV}$ , -CO).

MS (ESI) :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  mesuré = 208,1 et  $[\text{M}+\text{H}]^+$  calculé = 208,1.

$[\text{M}+\text{Na}]^+$  mesuré = 230,1 et  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  calculé = 230,1.

### 3. Avec une azimine symétrique

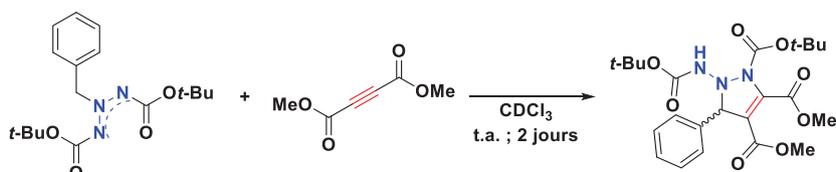
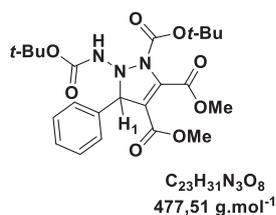


Schéma 3.1. Cycloaddition [3+2] entre une azimine symétrique et un alcyne pauvre

Dans un tube RMN de Young inerté à l'argon, solubiliser l'azimine (74mg, 0,22mmol, 1éq.) et l'alcyne (0,041mL, 0,33mmol, 1,5éq.) dans 1mL de  $\text{CDCl}_3$  et agiter le système à température ambiante. Après 2 jours de réaction évaporer le solvant à l'évaporateur et purifier le produit brut sur gel de silice.



Conversion : 92%.

Purification : gel de silice, éluant Cyclohexane/AcOEt : 8/2.

Aspect : Solide brun.

$^1\text{H}$  RMN (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : 1,41 (s, 9H, *t*-Bu) ; 1,53 (s, 9H, *t*-Bu) ; 3,70 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>) ; 3,99 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>) ; 7,27 – 7,46 (m, 1H) ; 7,58 (s, 1H, -H<sub>1</sub>) ; 7,75 (dd,  $^3J = 6,5\text{Hz}$  et  $^4J = 2,8\text{Hz}$ , 2H).

HRMS (ESI) :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  mesuré = 478,2160 et  $[\text{M}+\text{H}]^+$  calculé = 478,2180.

$[\text{M}+\text{Na}]^+$  mesuré = 500,1980 et  $[\text{M}+\text{H}]^+$  calculé = 500,2003.

## I. Synthèse d'azamétallacycle

### 1. Azidobenzène

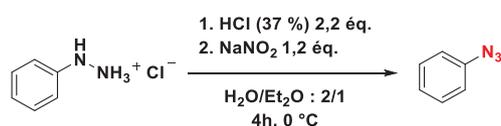
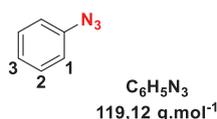


Schéma 1.1. Synthèse d'azidobenzène à partir du chlorhydrate de la phénylhydrazine

Dans un tricol de 100mL, solubiliser le chlorhydrate de phénylhydrazine (2,89g, 20mmol, 1éq.) dans 20mL d'eau. Diminuer la température à 0°C et ajouter l'acide chlorhydrique (37%) (1,60g, 44mmol, 2,2éq.) en conservant la température sous 2°C. Agiter le système pendant 15min à

## Partie expérimentale

0°C. Introduire 7mL de Et<sub>2</sub>O et 3mL d'une solution aqueuse de NaNO<sub>2</sub> (1,66g, 24mmol, 1,2éq.) au goutte à goutte. Faire attention à la forte exothermie pendant cet ajout. Agiter le système pendant 1h à 0°C puis 1h à température ambiante. A la fin de la réaction, ajouter un volume de Et<sub>2</sub>O au système et extraire la phase organique. Laver la phase aqueuse avec 3 volumes de Et<sub>2</sub>O. Réunir les phases organiques et laver le tout avec un volume d'une solution de NaCl saturée, sécher le tout sur MgSO<sub>4</sub> et concentrer le tout à l'évaporateur rotatif puis purifier le mélange brut.



Rendement : 71% (1,70g).

Purification : gel de silice, éluant pentane pur.

Aspect : Huile jaune.

<sup>1</sup>H RMN (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 6,99 – 7,08 (m, 2H, H<sub>1</sub>) ; 7,14 (tt, <sup>3</sup>J = 7,0 Hz et <sup>4</sup>J = 1,1 Hz, 1H, H<sub>3</sub>) ; 7,30 – 7,44 (m, 2H, H<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C RMN (100MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 119,1 (C<sup>III</sup>, arom.) ; 124,9 (C<sup>III</sup>, arom.) ; 129,8 (C<sup>III</sup>, arom.) ; 140,1 (C<sup>IV</sup>, arom.).

HRMS (ESI) : [M+H]<sup>+</sup><sub>mesuré</sub> = 119,0483 et [M+H]<sup>+</sup><sub>calculé</sub> = 119,0478.

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) ν = 463, 693, 726, 1494, 2095, 2127, 2920, 3027.

## 2. Synthèse de Tétrazènes

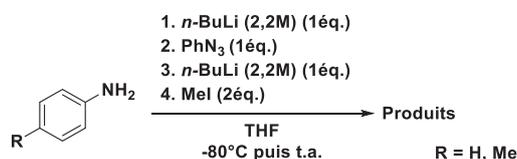


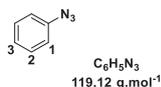
Schéma 2.1. Synthèse de tétrazène par addition nucléophile d'un amidure sur l'azidobenzène

Dans un schlenk de 25mL, séché au pistolet chauffant et inerté à l'argon, solubiliser l'aniline (0,091mL, 1,00mmol, 1éq.) dans 5mL de THF sec. Diminuer la température à -80°C et ajouter le *n*-BuLi à 2,2M (0,455mL, 1,00mmol, 1éq.) au goutte à goutte. Agiter le mélange pendant 15min et introduire l'azidobenzène (0,12g, 1,00mmol, 1éq.), solubilisé dans du toluène, au goutte à goutte. Agiter le système pendant 1h30 puis introduire le *n*-BuLi à 2,2M (0,455mL, 1mmol, 1éq.) au goutte à goutte. Agiter le système pendant 1h puis ajouter le iodométhane (0,137mL, 2,20mmol, 2éq.). Après cet ajout, agiter le système pendant 1h à -80°C, puis 1h à température ambiante. A la fin de la réaction, concentrer le mélange à l'évaporateur rotatif puis purifier le brut par chromatographie préparative.

## Partie expérimentale

### a) Dérivé de l'aniline ( $R = H$ )

#### (1) Azidobenzène



Rendement : 20% (24mg).

Purification : chromatographie préparative, éluant Cyclohexane/AcOEt : 98/2.

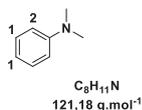
Aspect : Huile jaune.

<sup>1</sup>H RMN (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 7,03 – 7,06 (m, 2H, -H<sub>1</sub>) ; 7,13 – 7,17 (m, 1H, -H<sub>3</sub>) ; 7,34 – 7,39 (m, 2H, -H<sub>2</sub>).

HRMS (ESI) : [M]<sup>+</sup><sub>mesuré</sub> = 119,0480 et [M+H]<sup>+</sup><sub>calculé</sub> = 119,0478.

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) ν = 2101.

#### (2) *N,N*-diméthylaniline



Rendement : 55% (67mg).

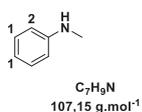
Purification : chromatographie préparative, éluant Cyclohexane/AcOEt : 98/2.

Aspect : Huile jaune.

<sup>1</sup>H RMN (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 2,95 (s, 6H, -Me) ; 6,71 – 6,78 (m, 3H, -H<sub>1</sub>) ; 7,23 – 7,28 (m, 2H, -H<sub>2</sub>).

HRMS (ESI) : [M+H]<sup>+</sup><sub>mesuré</sub> = 122,0966 et [M+H]<sup>+</sup><sub>calculé</sub> = 122,0964.

#### (3) *N*-méthylaniline



Rendement : 10% (11mg).

Purification : chromatographie préparative, éluant Cyclohexane/AcOEt : 98/2.

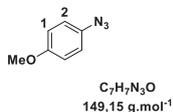
Aspect : Huile jaune.

<sup>1</sup>H RMN (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 2,37 (s, 3H, -Me) ; 6,63 (dd, <sup>3</sup>J = 8,7 Hz et <sup>4</sup>J = 1,1 Hz, 2H, -H<sub>1</sub>) ; 7,13 – 7,20 (m, 3H, -H<sub>2</sub>).

HRMS (ESI) : [M+H]<sup>+</sup><sub>mesuré</sub> = 108,0810 et [M+H]<sup>+</sup><sub>calculé</sub> = 108,0808.

### b) Dérivé de la *p*-anisidine ( $R = -OMe$ )

#### (1) *p*-méthoxyazidobenzène



Rendement : 36% (54mg).

Purification : chromatographie préparative, éluant Cyclohexane/AcOEt : 98/2.

Aspect : Solide violet.

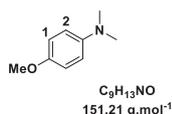
<sup>1</sup>H RMN (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 3,80 (s, 3H, -OMe) ; 6,86 – 6,91 (m, 2H, -H<sub>1</sub>) ; 6,94 – 6,98 (m, 2H, -H<sub>2</sub>).

MS (ESI) : [M]<sup>+</sup><sub>mesuré</sub> = 149 et [M+H]<sup>+</sup><sub>calculé</sub> = 149,15.

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) ν = 2091.

## Partie expérimentale

### (2) 4-méthoxy-*N,N*-diméthylaniline



Rendement : 9% (14mg).

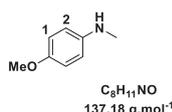
Purification : chromatographie préparative, éluant Cyclohexane/AcOEt : 98/2.

Aspect : Solide brun.

<sup>1</sup>H RMN (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 2,87 (s, 6H, -NMe) ; 3,76 (s, 3H, -OMe) ; 6,74 – 6,78 (m, 2H, H<sub>1</sub>) ; 6,82 – 6,88 (m, 2H, H<sub>2</sub>).

MS (ESI) : [M]<sup>+</sup> mesuré = 151 et [M]<sup>+</sup> calculé = 115,21.

### (3) 4-méthoxy-*N*-méthylaniline



Rendement : 16% (22mg).

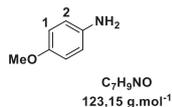
Purification : chromatographie préparative, éluant Cyclohexane/AcOEt : 98/2.

Aspect : Solide brun.

<sup>1</sup>H RMN (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 2,81 (s, 3H, -NMe) ; 3,75 (s, 3H, -OMe) ; 6,58 – 6,61 (m, 2H, H<sub>1</sub>) ; 6,79 – 6,82 (m, 2H, H<sub>2</sub>).

MS (ESI) : [M]<sup>+</sup> mesuré = 137 et [M]<sup>+</sup> calculé = 137,18.

### (4) *p*-anisidine



Rendement : 5% (6mg).

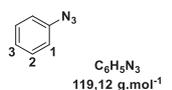
Purification : chromatographie préparative, éluant Cyclohexane/AcOEt : 98/2.

Aspect : Solide brun.

<sup>1</sup>H RMN (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 3,77 (s, 3H, -OMe) ; 6,62 – 6,68 (m, 2H, -H<sub>1</sub>) ; 6,72 – 6,77 (m, 2H, -H<sub>2</sub>).

MS (ESI) : [M]<sup>+</sup> mesuré = 123 et [M]<sup>+</sup> calculé = 123,15.

### (5) Azidobenzène



Rendement : 4% (5mg).

Purification : chromatographie préparative, éluant Cyclohexane/AcOEt : 98/2.

Aspect : Huile jaune.

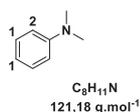
<sup>1</sup>H RMN (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 7,02– 7,05 (m, 2H, -H<sub>1</sub>) ; 7,12 – 7,17 (m, 1H, -H<sub>3</sub>) ; 7,33 – 7,38 (m, 2H, -H<sub>2</sub>).

MS (ESI) : [M+H]<sup>+</sup> mesuré = 119 et [M+H]<sup>+</sup> calculé = 119,12.

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) ν = 2095, 2120.

## Partie expérimentale

### (6) *N,N*-diméthylaniline



Rendement : 8% (10mg).

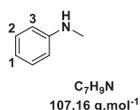
Purification : chromatographie préparative, éluant Cyclohexane/AcOEt : 98/2.

Aspect : Huile jaune.

<sup>1</sup>H RMN (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 2,95 (s, 6H, -NMe) ; 6,72 – 6,76 (m, 3H, -H<sub>1</sub>) ; 7,22 – 7,27 (m, 2H, -H<sub>2</sub>).

MS (ESI) : [M]<sup>+</sup><sub>mesuré</sub> = 121 et [M]<sup>+</sup><sub>calculé</sub> = 121,18.

### (7) *N*-méthylaniline



Rendement : 4% (4mg).

Purification : chromatographie préparative, éluant Cyclohexane/AcOEt : 98/2.

Aspect : Huile jaune.

<sup>1</sup>H RMN (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 2,84 (s, 3H, -NMe) ; 6,61 – 6,64 (m, 2H, -H<sub>3</sub>) ; 6,74 – 6,96 (m, 1H, -H<sub>1</sub>) ; 7,17 – 7,23 (m, 2H, -H<sub>2</sub>)

MS (ESI) : [M]<sup>+</sup><sub>mesuré</sub> = 106 et [M+H]<sup>+</sup><sub>calculé</sub> = 107,16.

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) ν = 463, 693, 726, 1494, 2095, 2127, 2920, 3027.

## 3. Complexe de tétrazène

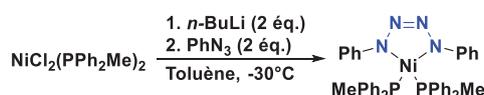


Schéma 3.1. Synthèse d'un complexe par condensation de l'azidobenzène sur un complexe de nickel

Dans un schlenk de 25mL, séché au pistolet chauffant et inerté à l'argon, solubiliser le complexe métallique  $NiCl_2(PPh_2Me)_2$  (0,53g, 1,00mmol, 1éq.) dans 20mL de benzène et diminuer la température à  $-30^\circ C$ . Ajouter le *n*-BuLi à 2,2M (0,83mL, 2,00mmol, 2éq.) au goutte à goutte. Agiter le système à  $-30^\circ C$  pendant 1h30. Ajouter l'azidobenzène (0,24g, 2,00mmol, 2éq.), solubilisé dans du toluène, au goutte à goutte. Agiter pendant 2h à  $-30^\circ C$  et laisser la température du système remonter à température ambiante au cours de la nuit. Filtrer le mélange brut sur Büchner et le concentrer à l'évaporateur rotatif.



Masse de produit brut : 0,35 g.

Purification : Plusieurs techniques entreprises.

Aspect : Solide noir.

<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ (ppm) : 1,56 (dd, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 41,9Hz, <sup>4</sup>J = 12,8 Hz, 6H, -PMe) ; 6,94 – 7,07 (m, 12H, -CH<sub>arom.</sub>) ; 7,08 – 7,26 (m, 10H, -CH<sub>arom.</sub>) ;

7,57 – 7,72 (m, 8H, -CH<sub>arom.</sub>).

<sup>31</sup>P (161MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ (ppm) : 26,2 (s, -PMePh<sub>2</sub>).

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) ν = 502, 694, 739, 886, 1102, 1435, 3030

## Conclusion générale et perspectives

---

## Conclusion générale et perspectives

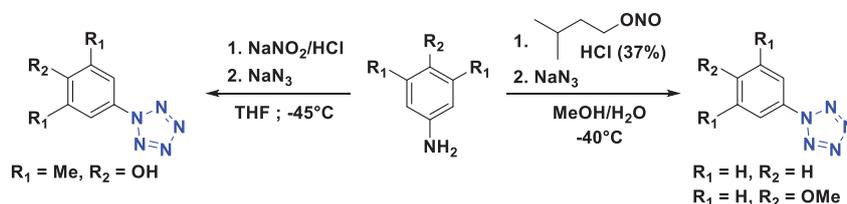
---

## Conclusion générale et perspectives

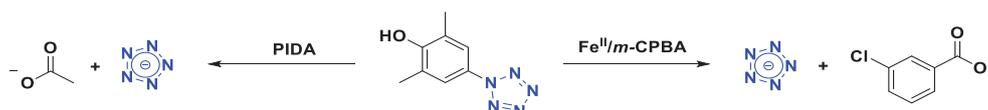
Les recherches menées au cours de cette thèse concernaient le développement et la synthèse de nouveaux composés polyazotés énergétiques, appartenant à la famille des HEDM, pour la propulsion chimique. L'objectif principal est d'accéder à des composés dont les performances sont en rupture technologique avec ceux utilisés actuellement et n'ayant pas d'impact pour la santé humaine en satisfaisant à la réglementation européenne REACH.

Ce travail a été orienté suivant 3 axes de recherche principaux. Le premier de ces axes concerne la synthèse de divers arylpentazoles et l'étude de leur réactivité par oxydo-réduction, en vue d'isoler l'anion pentazolate. Le second axe de recherche traitait de la synthèse de précurseurs polyazotés menants à la formation d'une nouvelle molécule polyazotée, le cyclopentazane, par un processus de cycloaddition [3+2]. Enfin, le dernier axe de recherche se concentrait sur la possibilité de synthétiser des composés tétrazènes dianioniques pouvant servir à la synthèse de divers azamétallacycles possédant un ou plusieurs ligands de type tétrazène.

Nous avons réalisé la synthèse de trois arylpentazoles avec des ratios  $\text{ArN}_5/\text{ArN}_3$  oscillants entre 8/2 et 95/5, en suivant deux protocoles expérimentaux différents.



Par la suite, les tests de réduction du phénylpentazole en présence de sodium solide et de naphthaléniure de sodium ont été menés sans engendrer la formation de l'anion pentazolate. Enfin, le DMHPP a été oxydé par deux méthodes différentes, la première déjà publiée avec le couple  $\text{Fe}^{\text{II}}/m\text{-CPBA}$  et la seconde novatrice, par l'action du PIDA. Ces deux voies permettent de générer l'anion pentazolate en solution. Cet anion s'est révélé stable en solution dans le temps, mais le produit obtenu lors de ces réactions est contaminé par des sels organiques dérivés des différents oxydants.

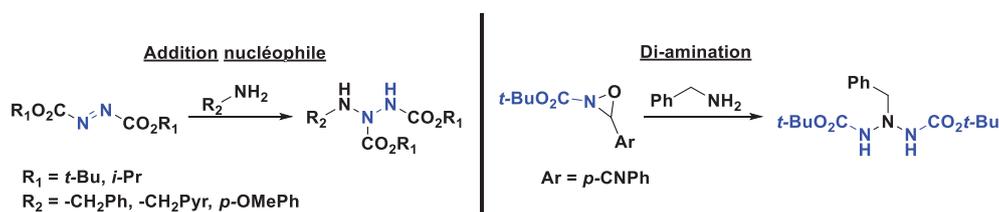


De nouvelles recherches sont nécessaires sur la purification de ces mélanges bruts car les divers tests réalisés au laboratoire n'ont pas permis d'isoler l'anion pentazolate pur, tout

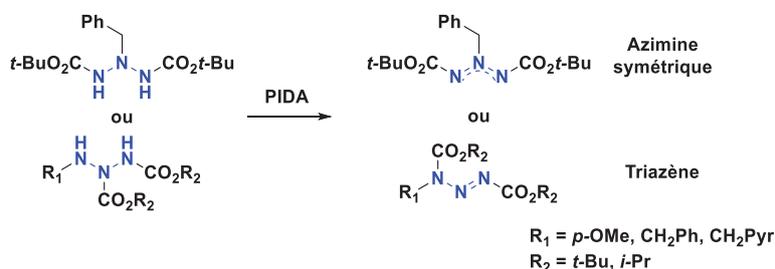
## Conclusion générale et perspectives

particulièrement *via* l'utilisation de résines échangeuses d'ions afin d'éliminer facilement l'acétate de sodium issu du protocole au PIDA. De plus, une étude approfondie de méthodologie doit être effectuée sur l'oxydation au PIDA pour augmenter le rendement de la réaction.

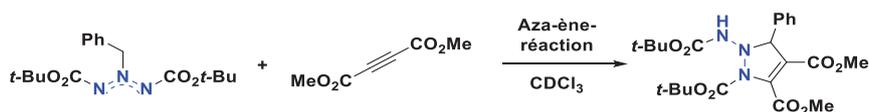
Le deuxième axe de recherche concernait la synthèse du système cyclopentazane selon un procédé de cycloaddition [3+2]. Nous avons synthétisé plusieurs triazanes précurseurs d'azimine suivant deux voies de synthèse différentes. La première, menant à la formation de triazanes dissymétriques, est l'addition nucléophile d'une amine sur un composé diazodicarboxylate et la seconde menant à la formation de triazanes symétriques est la di-amination d'une amine.



L'oxydation de ces triazanes, réalisée par action du PIDA, a mis en lumière une différence de réactivité notable selon leur structure. Dans le cas des triazanes dissymétriques, nous avons observé la formation de composés de type triazène, avec migration d'un groupement -Boc, alors que les triazanes symétriques engendrent la formation d'une azimine.



Nous avons pu vérifier la grande réactivité de cette dernière en cycloaddition [3+2] avec le DMAD, mais nous avons toutefois mis en évidence une réactivité de type aza-ène provenant de la présence d'un groupement méthylène activé en  $\alpha$  de l'atome d'azote central.

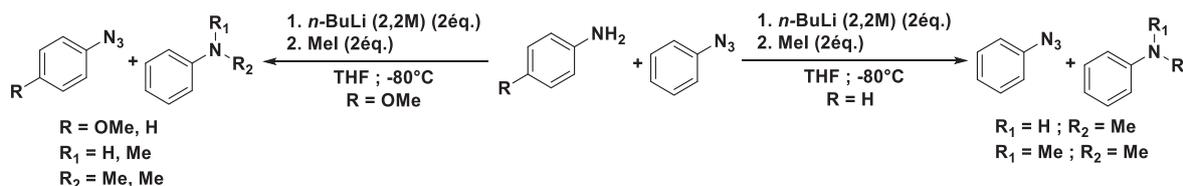


Par conséquent, il sera nécessaire de synthétiser de nouvelles azimines symétriques ne présentant pas ce type de groupement activé, comme par exemple des groupements aryles ou alkyles simples, afin d'observer la formation du produit de cycloaddition [3+2] attendu,

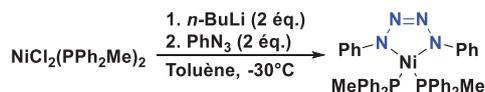
## Conclusion générale et perspectives

tout particulièrement dans le cas d'un diénophile de type diazodicarboxylate, pour former le cyclopentazane souhaité.

Le dernier axe de recherche était orienté vers la synthèse d'azamétallacycles avec des ligands de type tétrazène. Les études menées au laboratoire n'ont pas permis d'obtenir le précurseur tétrazène dianionique nécessaire à ces synthèses. Nous avons mis en évidence un équilibre conduisant à la formation d'espèces trans-azidées.



Au vu de ces résultats, nous avons décidé de synthétiser un azamétallacycle par condensation de l'azidobenzène sur un complexe de Nickel réduit par l'action du  $n\text{-BuLi}$ . Nous avons pu identifier ce complexe par RMN  $^1\text{H}$  mais une preuve structurale par analyse DRX reste souhaitable.



Par la suite, il serait intéressant de diminuer la part carbonée de ces ligands en substituant les groupements phényles par des groupements alkyles possédant un pourcentage de carbone toujours plus faible. En revanche, de nouveaux résultats décrits dans la littérature sur la synthèse de complexes avec des ligands hexaazadiène, ouvrent un nouveau champ de synthèse de complexes polyazotés intéressants du fait de leurs forts pourcentages d'azote et de la stabilisation d'espèces à six atomes d'azote linéaire.

## Références bibliographiques

- [1] H. Östmark, New trends in research of Energetic Materials, **2006**, *Pardubice*, République Tchèque.
- [2] H.H. Michels, *The Journal of Physical Chemistry*, **1995**, p.187.
- [3] (a) S.E.A Dharavath, *Chemical Communications*, **2016**, p.816. (b) T.M. Klapötke, T.G. Witkowski, *Propellants, Explos., Pyrotech.*, **2016**, p.410.
- [4] K. Clusius et M. Barsh, *Helv. Chim. Acta*, **1954**, 37, p.798.
- [5] K. Clusius, M. Vecchi, R. Huisgen et I. Ugi, *Angew. Chem.*, **1956**, 23, p.753.
- [6] (a) R. Huisgen et I. Ugi, *Angew. Chem.*, **1956**, 22, p.705. b) I. Ugi et R. Huisgen, *Chem. Ber.*, **1957**, 90, p.2914.
- [7] I. Ugi, H. Perlinger et L. Behringer, *Chem. Ber.*, **1959**, 92, p. 1864.
- [8] T. Curtius, A. Darapsky, E. Muller, *Chem. Ber.*, **1915**, 48, p.1614.
- [9] R. Huisgen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1963**, Vol.2, 10, p.565.
- [10] R.N. Butler, S. Collier et A.F.M Fleming, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1996**, p.801.
- [11] R.N. Butler, A. Fox, S. Collier et L.A. Burke, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1998**, p.2243.
- [12] I. Ugi, *Tetrahedron*, **1963**, 19, p.1801.
- [13] S. Ek, S. Rehn, L.Y. Wahlström et H. Östmark, *J. Heterocyclic Chem.*, **2013**, 50, p.261.
- [14] I. Ugi et R. Huisgen, *Chem. Ber.*, **1958**, 91, p.531.
- [15] P. Carlqvist, H. Östmark et T. Brinck, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, 108, p.7463.
- [16] I. Ugi, H. Perlinger et L. Behringer, *Chem. Ber.*, **1958**, 91, p. 2324.
- [17] V. Benin, P. Kazynski et J.G. Radziszewski, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, p.1354.
- [18] C. Zhang, C. Sun, B. Hu et M. Lu, *Journal of Energetic Materials*, **2016**, 34, p.103.
- [19] Y.-Z. Yang, Y.-C. Li, R-B. Zhang, C.-H Sun, S.-P. Pang, *RSC adv.*, **2014**, 4, p.57629.
- [20] M. Witanowski, L. Stefaniak, H. Januszewski et K. Bahadur, *J. Cryst. Mol. Struct.*, **1975**, 5, p.137.
- [21] V.R. Müller, J.D. Wallis et W.V. Philipsborn, *Angew. Chem.*, **1985**, 6, p.515.
- [22] U. Geiger, A. Elyashiv, R. Fraenkel, S. Zilberg et Y. Haas, *Chemical Physics Letters*, **2013**, 556, p.127.
- [23] B. Bazanov et Y. Haas, *J. Phys. Chem. A*, **2015**, 119, p.2661.
- [24] U. Geiger et Y. Haas, *J. Phys. Chem. B*, **2015**, 119, p.7338.
- [25] U. Geiger, Y. Haas et D. Grinstein, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, **2014**, 277, p.53.
- [26] J.D. Wallis et J.D. Dunitz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1983**, 16, p.910.
- [27] F. Biesemeier, K. Harms et U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, 630, p.787.
- [28] A. Vij, J.G. Pavlovich, W.W. Wilson, V. Vij et K.O. Christe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, p.3051.
- [29] H. Östmark, S. Wallin, T. Brinck, P. Carlqvist, R. Claridge, E. Hedlund et L. Yudina, *Chemical Physics Letters*, **2003**, 379, p.539.
- [30] L. Belau, Y. Haas et S. Zilberg, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, 108, p.11715.
- [31] I. Ugi, *Angew. Chem.*, **1961**, 5, p.172.
- [32] (a) R.N. Butler, J.C. Stephens, L.A. Burke, *Chem. Commun.*, **2003**, p.1016. (b) R.N. Butler, J.M. Hanniffy, J.C. Stephens, L.A. Burke, *J. Org. Chem.*, **2008**, 73, p.1354.
- [33] T. Schroer, R. Haiges, S. Schneider et K.O. Christe, *Chem. Commun.*, **2005**, p.1607.
- [34] (a) B. Bazanov, U. Geiger, R. Carmieli, D. Grinstein, S. Welner et Y. Haas, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, p.13233. (b) B. Bazanov, U. Geiger, D. Grinstein, S. Welner et Y. Haas, *J. Phys. Chem. A*, **2017**, 212, p.6727.
- [35] U. Geiger et Y. Haas, *J. Phys. Chem. B*, **2016**, 120, p.6208.
- [36] C. Zhang, C. Sun, B. Hu, C. Yu et M. Lu, *Science*, **2017**, 355, p.374.
- [37] C. Yang, C. Sun, C. Zhang et B. Hu, *Inorg. Chim. Acta*, **2018**, 474, p.144.
- [38] Y. Xu, Q. Wang, C. Shen, Q. Lin, P. Wang et M. Lu, *Nature*, **2017**, 549, p.78.
- [39] L.A. Burke, R.N. Butler et J.C. Stephens, *J. Chem. Soc. Perkins Trans. 2*, **2001**, p.1679.

## Références bibliographiques

---

- [40] I. Kang, S.G. Cho, H.W. Lee et K. Yang, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2017**, Vol.38, p.1475.
- [41] S.A. Perera, A. Gregušová et R.J. Bartlett, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, 113, p.3197.
- [42] R.-Y. Huang et H. Xu, *Science*, **2018**, 359.
- [43] C. Jiang, L. Zhang, C. Sun, C. Zhang, C. Yang, J. Chen et B. Hu, *Science*, **2018**, 359.
- [44] M. Lein, J. Frunkze, A. Timoshkin et G. Frenking, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 19, p.4155.
- [45] A.C. Tsipis et A.T. Chaviara, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, p. 1273.
- [46] X. Zhang, J. Yang, M. Lu et X. Gong, *RSC adv.*, **2005**, 5, p.21823.
- [47] C. Zhang, C. Yang, B. Hu, C. Yu, Z. Zheng et C. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, p.4512.
- [48] Y. Xu, P. Wang, Q. Lin et M. Lu, *Dalton Trans.*, **2017**, 46, p.14088.
- [49] C. Sun, C. Zhang, C. Jiang, C. Yang, Y. Du, Y. Zhao, B. Hu, Z. Zheng, K.O. Christe, *Nature Communications*, **2018**, 9, p.1.
- [50] Y. Xu, Q. Lin, P. Wang et M. Lu, *Chem. Asian J.*, **2018**, 13, p.1669.
- [51] Y. Xu, Q. Lin, P. Wang et M. Lu, *Chem. Asian J.*, **2018**, 13, p.924.
- [52] Y. Xu, P. Wang, Q. Lin, X. Mei et M. Lu, *Dalton Trans.*, **2018**, 47, P.1398.
- [53] W. Zhang, K. Wang, J. Li, Z. Lin, S. Song, S. Huang, Y. Liu, F. Nie et Q. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57, p.2592.
- [54] (a) B.A. Steel et I.I. Oleynik, *Chemical Physics Letters*, **2016**, 643, p.21. (b) B.A. Steele et I.I. Oleynik, *J. Phys. Chem. A*, **2017**, 121, p.1808. (c) A.S. Williams, B.A. Steele et I.I. Oleynik, *The Journal of Chemical Physics*, **2017**, 147, p.234791.
- [55] B.A. Steele, E. Stavrou, J.C. Crowhurst, J. Zaug, V.B. Prakapenka et I.I. Oleynik, *Chem. Mater.*, **2017**, 29, p.735.
- [56] D. Laniel, G. Weck, G. Gaiffe, G. Garbarino et P. Loubeyre, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2018**, 9, p.1600.
- [57] H.D. Fair et R.F. Walker, *Energetic Materials. Plenum Press : New York and London*, **1977**.
- [58] T.E. Walker, C. Matheny, C.B. Storm et H. Hayden, *J. Org. Chem.*, **1986**, Vol.51, 8, p.568.
- [59] M.S. Paley et J.M. Harris, *J. Org. Chem.*, **1991**, Vol.56, 2, p.568.
- [60] S.M. Johnson, S. Connelly, I.A. Wilson et J.W. Kelly, *J. Med. Chem.*, **2008**, 51, p.6348.
- [61] S.M. Johnson, S. Connelly, I.A. Wilson et J.W. Kelly, *J. Mater. Chem. C*, **2017**, 5, p.3306.
- [62] J. Hawari, *J. Organometallic Chem.*, **1992**, 437, p.91.
- [63] U. Azzena, M. Carraro, C. Meloni, I. Murgia, L. Pisano, M. Pittalis, R. Luisi, B. Musio et Leonardo Degennaro, *Tetrahedron Asymmetry*, **2014**, 25, p.1550.
- [64] (a) T.C. Cheng, L. Headley et A.F. Halasa, *Journal of the American Chemical Society*, **1971**, p.1502. (b) V.P. Boyarskiia, M.V. Sangaranarayananb, T.Sh. Khaibulovaa et I.A. Boyarskayaa, *Russian Journal of General Chemistry*, **2010**, Vol.80, 4, p. 800. (c) U. Azzena et M. Pittalis, *Tetrahedron*, **2011**, 67, p.3360. (d) U. Azzena, G. Dettori, L. Pisano, M. Pittalis, G. Mangano, G. Petretto et G. Pintore, *Monatsh Chem*, **2012**, 143, p.601.
- [65] (a) S. Tsushima, Y. Yamada, T. Onami, K. Oshima, M.O. Chaney, N.D. Jones et J.K. Swartzendruber, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1989**, 62, p.1167. (b) J.M. Bauer, W. Frey et R. Peters, *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, p. 5767.
- [66] (a) D.P. Ašanin, M.D. Zivkovic, S. Rajkovic, B. Warzajtis, U. Rychlewska et M.I. Djuran, *Polyhedron*, **2013**, 51, p.255. (b) S.-I. Aizawa, M. Okano et T. Kidani, *Chirality*, **2017**, 29, p.273.
- [67] A. Maity, S.-M. Hyun, A.K. Wortman et D.C. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57, p.7205.
- [68] Rapport d'analyse N° 17/00118, A. Bonhomme, *ISA*, **2017**.
- [69] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th edition*, **2005**, 8-2.
- [70] G. Shvela, *Vogel's - 5th edition*, **1979**, London & New York.
- [71] M. T. Nguyen, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 244, p.93.
- [72] C. Chen, *International Journal of Quantum Chemistry*, **2000**, Vol.80, p.27.
- [73] H.J.H. Fenton, *J. Chem. Soc.*, **1894**, 65, p.899.
- [74] H. Gallard, J. DeLaat et B. Legube, *New J. Chem.*, **1998**, 22, p.263.
- [75] C. Walling, *Chem. Res.*, **1975**, 8, p.125.
- [76] C. Jiang, L. Zhang, C. Sun, C. Zhang, C. Yang et B. Hu, *Science*, **2018**, 359.
- [77] H.W. Johnston, G.G. Briggs et M. Alexander, *Soil Biol. Biochem.*, **1972**, 4, p.187.

## Références bibliographiques

---

- [78] A. McKillop, B.P. Swann et E.C. Taylor, *Tetrahedron*, **1970**, Vol.26, p.4031.
- [79] (a) D.H.R. Barton, N. Yadav-Bhatnagar, J.-P. Finet, J. Khamsi, W.B. Motherwell et S.P. Stanforth, *Tetrahedron*, **1987**, Vol.43, p.323. (b) D.H.R. Barton, J.-P. Finet, C. Ciannotti et F. Halley, *Tetrahedron*, **1988**, Vol.44, 14, p.4483.
- [80] (a) A.E. Fleck, J.A. Hobart et G.W. Morrow, *Synth. Commun.*, **1992**, 22, 179. (b) A.S. Mitchell et R.A. Russell, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 34, p.545. (c) A. Pelter et S.M.A. Elgendy, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1993**, p.1891. (d) A. McKillop, L. McLaren et R.J.K. Taylor, *Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1994**, p.2047. (e) V.V. Zhdankin et P.J. Stang, *Chem. Rev.*, **2008**, 108, p.5299. (f) T. Wirth, *Hypervalent Iodine Chemistry – Modern Developments in Organic Synthesis*, **2003**, Springer.
- [81] (a) S. Urban et R.J., *J. Nat. Prod.*, **1996**, 59, p.900. (b) J.L. Frie, C.S. Jeffrey, E.J. Sorensen, *J. Org. Lett.*, **2009**, 11, p. 5394.
- [82] H. Mizutani, J. Takayama, J. Soeda et Y. Honda, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, 43, p.2411.
- [83] (a) T. Honda et H. Shigehisa, *Org. Lett.*, **2006**, 8, p.657. (b) H. Shigehisa, J. Takayama et T. Honda, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, 47, p.7301.
- [84] (a) A. Burgett, Q. Li, Q. Wei et P.G. Harran, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, p.4961. (b) S.P. Cook, A. Polara, S.J. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, p.16440. (c) J.L. Frie, C.S. Jeffrey, E.J. Sorensen, *Org. Lett.*, **2009**, p.5394. (d) L. Pouysegu, D. Deffieux, S. Quideau, *Tetrahedron*, **2010**, p.2235.
- [85] P. Camps, A. González, D. Muñoz-Torrero, M. Simon, A. Zúñiga, M.A. Martins, M. Font-Bardia et X. Solans, *Tetrahedron*, **2000**, 56, p.8141.
- [86] C. Rocaboy et J.A. Gladysz, *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, p.88.
- [87] D.P. Curran, *Synlett*, **2001**, p.1488.
- [88] W. Lindsey, L.K. Chan, B.C. Goess et R. Joseph, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, p.422.
- [89] Z. Wang, M. Kanai et Y. Kuninobu, *Org. Lett.*, **2017**, 19, p.2398.
- [90] S. Wallin, H. Ostmark, T. Brinck, M. Norrefeldt et S. Rehn, Rapport FOI-R-2048-SE, *High Energy Density Materials – Effort to synthesize the pentazolone anion: Part 2*, **2006**, ISSN 1650-1942.
- [91] G. Jacob et J. Renouard, New progress in pentazolone chemistry, 43<sup>rd</sup> International Annual Conference of the Fraunhofer ICT, P 79, June 26- June 29, **2012**, Karlsruhe, Germany
- [92] G. Jacob, C. Moinet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1983**, (11-12), p.291.
- [93] (a) R. Huisgen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1963**, Vol.2, p.565. (b) R. Huisgen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1963**, Vol.2, p.633.
- [94] S.R. Challand, S.F. Gait, M.J. Rance, C.W. Rees et R.C. Storr, *J. Chem. Soc. Perkins 1*, **1975**, p.26.
- [95] N. Egger, R. Prewo, J.H. Bieri, L. Hoesch et A.S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta*, **1983**, Vol.66, n° 154, p.816.
- [96] O. Diels, J. H. Blom et W. Koll, *Liebigs Ann. Chem.*, **1925**, 443, p.242.
- [97] (a) G. Desimoni, G. Faita, P.P. Righetti et L. Toma, *Tetrahedron*, **1990**, Vol. 46, n° 23, p.7951. (b) G. Jenner et R. Ben Salem, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1990**, p.1961. (c) M.R. Gholami et A.H. Yangjet, *J. Phys. Org. Chem.*, **2000**, p.468. (d) J. Panteleev, F. Menard et M. Lautens, *Adv. Synth. And Catalysis*, **2008**, 350, p. 2893. (e) J. John, U. Indu, E. Suresh et K.V. Radhakrishnan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, p.5042. (f) T. Kanzian et H. Mayr, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, p.11670. (g) B.A. Banhu Prasad, A.E. Buechele et S.R. Gilbertson, *Org. Lett.*, **2010**, 12, p. 5422.
- [98] (a) C. Leuenberger, M. Karpf, L. Hoesch et A.S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta*, **1977**, Vol.60, n° 85, p.816. (b) C. Leuenberger, L. Hoesch et A.S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta*, **1981**, Vol.64, n° 113, p.1219.
- [99] (a) Y.V. Tomilov, I.V. Kostyuchenko, E.V. Shulishov, B.B. Averkiev, M.Y. Antipin et O.M. Nefedov, *Russ. Chem. Bull.*, **1999**, Vol.48, n° 7, p.1316. (b) Y.V. Tomilov, I.V. Kostyuchenko, E.V. Shulishov, B.B. Averkiev et M.Y. Antipin, *Russ. Chem. Bull Int. Ed.*, **2000**, Vol.49, n° 11, p.1919.
- [100] R. Ahmed et J.-P. Anselme, *Can. J. Chem.*, **1972**, 50, p.1778.
- [101] C. Leuenberger, L. Hoesch et A.S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta*, **1982**, Vol.65, n° 18, p.217.
- [102] R.C. Kerber, *J. Org. Chem.*, **1972**, 37, p.1587.
- [103] D. Bell et A.E. Tipping, *J. Fluorine Chem.*, **1994**, 66, p.279.
- [104] K. Burger et O. Dengler, *Chem.-Ztg.*, **1982**, 106, p.408.

## Références bibliographiques

- [105] A.J. Boulton, N. Henderson, A.K. Powell, B.R.F. Bracke, A.T.H. Lenstra et L.J. Vanmaele, *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, p.5278.
- [106] R.C. Kerber et P.J. Heffron, *J. Org. Chem.*, **1972**, 37, p.1592.
- [107] R.H. Smith Jr., B. Pruski, C.S. Day, T.D. Pfaltzgraff et C.J. Michejda, *Tetrahedron Lett.*, **1992**, Vol.33, n° 33, p.4683.
- [108] P.S. Engel, L. Pan, K.H. Whitmire, I. Guzman-Jimenez, M.R. Willcott et W.B. Smith, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, p.1016.
- [109] E. Schmitz, S. Schramm et H. Simon, *Angew. Chem.*, **1966**, 78, p.587.
- [110] A. Armstrong, L.H. Jones, J.D. Knight et R.D. Kelsey, *Org. Lett.*, **2005**, 7, p.713.
- [111] K.H. Linke et H.J. Goehausen, *Chem. Ber.*, **1971**, 104, p.301.
- [112] N. Egged, L. Hoesch et A.S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta*, **1983**, Vol.66, n° 134, p.1416.
- [113] N. Egged, L. Hoesch et A.S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta*, **1983**, Vol.66, n° 153, p.1599.
- [114] Thèse UCBL, A. Glowacki, **2017**.
- [115] N. Egger, L. Hoesch et S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta*, **1983**, Vol.66, p.1608.
- [116] (a) A. Sarkar, S.R. Roy, N. Parikh et A.K. Chakraborti; *J. Org. Chem.*, **2011**, 76, p.7132. (b) F. Jahani, M. Tajbakhsh, H. Golchoubian, S. Khaksar, *Tetrahedron Letters*, **2011**, p.1260.
- [117] M.A. Brimble et C.H. Heathcock, *J. Org. Chem.*, **1993**, Vol.58, p.5261.
- [118] P.S. Aburel, W. Zhuang, R.G. Hazell et K.A. Jørgensen, *Org. Biomol. Chem.*, **2005**, Vol.3, p.2344.
- [119] M. Kawasaki et H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, p.16482.
- [120] B. Liu, K.-N. Li, S.-W. Luo, J.-Z. Huang, H. Pang et L.Z. Gong, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, p.3323.
- [121] A. Glowacki, V. Jeux, G. Gasnier, L. Joucla, G. Jacob et E. Lacôte, *Synlett*, **2018**, 29, p.566.
- [122] J. Vidal, L. Guy, S. Sterin et A. Collet, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, p.4791.
- [123] N. Egger, L. Hoesch et S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta*, **1983**, Vol.66, p.1599.
- [124] (a) S.W. Lee, G.A. Miller, C.F. Campana, M.L. Maciejewski et W.C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, p.5050. (b) S.W. Lee, G.A. Miller, C.F. Campana et W.C. Trogler, *Inorg. Chem.*, **1988**, p.1215.
- [125] (a) H.H. Sisler, M.A. Mathur, S.R. Jain et R. Greengard, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1981**, 20, p.181. (b) A. Dhenain, C. Darwich, C.M. Sabaté, D.-M. Le, A.-J. Bougrine, H. Delalu, E. Lacôte, L. Payen, J. Guitton, E. Labarthe et G. Jacob, *Chem. Eur. J.*, **2017**, 23, p.9897.
- [126] W.R. McBride and H.W. Kruse, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, p.6568.
- [127] T.G. Back et R.G. Kerr, *Can. J. Chem.*, **1982**, 60, p.2711.
- [128] L. Hoesch et A.S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta*, **1975**, Vol.55, Fasc.4, p.980.
- [129] S.W. Lee et W.C. Trogler, *Organometallics*, **1990**, Vol.9, n° 5, p.1470.
- [130] G.A. Miller, S.W. Lee et W.C. Trogler, *Organometallics*, **1989**, 8, p.738.
- [131] (a) S. Otsuka et A. Nakamura, *A. Inorg. Chem.*, **1968**, Vol.7, n° 12, p. 2542. (b) C. Cui, H.W. Roesky, H.G. Schmidt et M. Noltemeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, n° 24, p.4531. (c) L. Barloy, R.M. Gauvin, J.A. Osborn, C. Sizun, R. Graff et N. Kyritsakas, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, p.13967. (d) K.E. Meyer, P.J. Walsh et R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, p.974. (e) N.J. Hardman et P.P. Power, *Chem. Commun.*, **2001**, p.1184. (f) H. Zhu, Z. Yang, J. Magull, H.W. Roesky, H.-G. Schmidt et M. Noltemeyer, *Organometallics*, **2005**, 24, p.6420. (g) W.H. Monillas, G.P.A. Yap, K.H. Theopold, *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, 369, p.103. (h) A.M. Geer, C. Tejel, J.A. López et M.A. Ciriano, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, p.5614. (i) S.A. Cramer, R.H. Sanchez, D.F. Brakhagea et D.M. Jenkins, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, p.13967.
- [132] P. Overbosch, G. VanKoten et O.K. Overbeek, *Inorg. Chem.*, **1982**, Vol.21, n° 6, p.2373.
- [133] Vaddypally, I.G. McKendry, W. Tomlinson, J.P. Hooper et M.J. Zdilla, *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, p.10548.
- [134] A. Baidl, O. Nuyken, C. Scherer et B. Volt, *Polymer Preprints - American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry*, **1996**, 37, p.605.
- [135] H. v. Pechmann et L. Frobenius, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **1894**, 27, p.898.
- [136] (a) J. Beck et J. Strähle, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1985**, n°5, p.409. (b) J. Beck et J. Strähle, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1988**, n°27, p.891.

## Références bibliographiques

---

- [137] R.E. Cowley, J. Elhaïk, N.A. Eckert, W.W. Brennessel, E. Bill et P.L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, p.6074.
- [138] J.A. Bellow, P.D. Martin, R.L. Lord et S. Groysman, *Inorg. Chem*, **2013**, 52, p.12335.
- [139] (a) S.J. Bonyhady, S.P. Green, C. Jones, S. Nembenna et A. Stasch, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, p.2973. (b) S.J. Bonyhady, C. Jones, S. Nembenna, A. Stasch, A.J. Edwards et G.J. McIntyre, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, p.938.
- [140] S. Gondzik, S. Schulz, D. Bläser, C. Wölper, R. Haack et G. Jansen, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, p.927.
- [141] (a) S. Gondzik, C. Wölper, R. Haack et S. Schulz, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, p.15703. (b) S. Stienen, S. Gondzik, A. Gehlhaar, R. Haack, C. Wölper, G. Jansen et S. Schulz, *Organometallics*, **2016**, 35, p.1022.
- [142] W. Uhl, C. Honacker, N. Lawrence, A. Hepp, L. Schürmann et M. Layh, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2018**, 644, p.945.
- [143] B.E. Love et E.G. Jones, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, p.3755.
- [144] M. Liu, Y. Hou, W. Yin, S. Zhou, P. Qian, Z. Gou, L. Xu et Y. Zhao, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **2016**, 119, p. 96.
- [145] R.O. Lindsay et C.F. H. Allen., *Organic Syntheses*, **1955**, Vol.3, p.710.
- [146] (a) P. Overbosch, G. VanKoten et O.K. Overbeek, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, p.2313. (b) P. Overbosch, G. VanKoten, D.M. Grove, A.L. Spek et A.J.M. Duisenberg, *Inorganic Chemistry*, **1982**, Vol.21, n° 9, p.3253. (c) S. Vaddypally, I.G. McKendry, W. Tomlinson, J.P. Hooper et M.J. Zdilla, *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, p.10548. (d) H. Zhu, Z. Yang, J. Magull, H.W. Roesky, H.-G. Schmidt et M. Noltemeyer, *Organometallics*, **2005**, 24, p.6420.