



**HAL**  
open science

# Matériaux énergétiques polyazotés : synthèse de l'anion pentazole par oxydation à l'iode hypervalent et réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire

Gwénaél Gasnier

► **To cite this version:**

Gwénaél Gasnier. Matériaux énergétiques polyazotés : synthèse de l'anion pentazole par oxydation à l'iode hypervalent et réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire. Génie chimique. Université de Lyon, 2022. Français. NNT : 2022LYSE1043 . tel-04544720

**HAL Id: tel-04544720**

**<https://theses.hal.science/tel-04544720>**

Submitted on 13 Apr 2024

**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 : 2022LYSE1043



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

opérée au sein de  
**l'Université Claude Bernard Lyon 1**

**Ecole Doctorale N° 206  
(Chimie, Procédés, Environnement)**

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

Soutenue à huis clos le 21/03/2022, par :  
**Gwénaél GASNIER**

---

# **Matériaux énergétiques polyazotés : synthèse de l'anion pentazolate par oxydation à l'iode hypervalent et réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire**

---

Devant le jury composé de :

GRIMAUD Laurence, Professeure, Univ. PSL  
PASQUINET Eric, Directeur de recherche, CEA  
DARWICH-OLLAGNIER Chaza, Maître de conférences, Univ. Lyon 1  
MARTIN David, Directeur de recherche, Univ. Grenoble Alpes  
AMGOUNE Abderrahmane, Professeur, Univ. Lyon 1  
JOUCLA Lionel, Ingénieur de recherche, ArianeGroup  
COMTE Sébastien, Ingénieur de recherche, ArianeGroup  
LACÔTE Emmanuel, Directeur de recherche CNRS, Univ. Lyon 1

*Rapporteuse*  
*Rapporteur*  
*Examinatrice*  
*Examineur*  
*Examineur*  
*Directeur de thèse*  
*Invité*  
*Invité*



# Université Claude Bernard – Lyon 1

Administrateur provisoire de l'Université	M. Frédéric FLEURY
Président du Conseil Académique	M. Hamda BEN HADID
Vice-Président du Conseil d'Administration	M. Didier REVEL
Vice-Président Commission formation et Vie Universitaire	M. Philippe CHEVALLIER
Vice-Président de la Commission de Recherche	M. Petru MIRONESCU
Directeur Général des Services	M. Pierre ROLLAND

## Composantes santé

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directrice : Mme Anne-Marie SCHOTT
Faculté d'Odontologie	Doyenne : Mme Dominique SEUX
Faculté de Médecine et Maïeutique Lyon Sud - Charles Mérieux	Doyenne : Mme Carole BURILLON
Faculté de Médecine Lyon-Est	Doyen : M. Gilles RODE
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation (ISTR)	Directeur : M. Xavier PERROT
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques (ISBP)	Directeur : M. Claude DUSSART

## Composantes & départements de sciences & technologie

Département Génie Electrique et des Procédés (GEP)	Directrice : Mme Rosaria FERRIGNO
Département Informatique	Directeur : M. Behzad SHARIAT
Département Mécanique	Directeur M. Marc BUFFAT
Ecole Supérieure de Chimie, Physique, Electronique (CPE Lyon)	Directeur : Gérard PIGNAULT
Institut de Science Financière et d'Assurances (ISFA)	Directeur : M. Nicolas LEBOISNE
Institut National du Professorat et de l'Education	Administrateur Provisoire : M. Pierre CHAREYRON
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. Christophe VITON
Observatoire de Lyon	Directrice : Mme Isabelle DANIEL
Polytechnique Lyon	Directeur : Emmanuel PERRIN
UFR Biosciences	Administratrice provisoire : Mme Kathrin GIESELER
UFR des Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives (STAPS)	Directeur : M. Guillaume BODET
UFR Faculté des Sciences	Directeur : M. Bruno ANDRIOLETTI



---

# Matériaux énergétiques polyazotés : synthèse de l'anion pentazolate par oxydation à l'iode hypervalent et réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire

---

## Résumé

Depuis le début des années 2000, l'émergence de nouveaux acteurs dans le domaine du spatial a engendré une concurrence féroce sans précédent à l'échelle mondiale. Afin de rendre l'accès à l'espace plus compétitif et dans une logique de réduction des coûts, la performance des propergols joue un rôle majeur. Aussi, le développement de nouveaux matériaux énergétiques dénommés HEDM (High Energy Density Materials) a connu un essor remarquable ces dernières années. Au sein de cette nouvelle classe de composés, les dérivés polyazotés possèdent des performances théoriques en rupture avec les technologies actuelles, jusqu'à 50% supérieures aux ergols classiques.

Ces travaux de recherche s'inscrivent précisément dans cette thématique et concernent l'accès à deux types de structures cycliques strictement azotées : l'anion pentazolate et le cyclopentazane. Nous avons ainsi développé un nouveau procédé d'oxydation phénolique à l'iode hypervalent de dérivés du type arylpentazole afin de préparer l'anion pentazolate. L'originalité de ce procédé réside dans une plus grande efficacité comparée aux travaux de la littérature et offre également la possibilité de préparer directement des dérivés énergétiques d'intérêt intégrant l'anion pentazolate. D'autre part, nous avons étudié la réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire afin d'accéder au motif cyclopentazane recherché. Nous avons démontré pour la première fois la possibilité d'activer cette réaction entre un dérivé azoïque de choix et des azimines enrichies.

**Mots clés :** matériaux énergétiques, HEDM, propulsion, anion pentazolate, arylpentazole, iode hypervalent, azimine.

*Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire Hydrazines et Composés Energétiques Polyazotés (LHCEP) – UMR 5278 dépendant de l'Université Claude Bernard Lyon 1 (UCBL) et situé au 2 rue Victor Grignard, bâtiment Raulin (5<sup>ème</sup> étage), 69622 Villeurbanne.*

---

## Polynitrogen energetic materials: hypervalent iodine-mediated synthesis of the pentazolate anion and reactivity of azimines in 1,3-dipolar cycloaddition

---

### Abstract

Since the beginning of the 2000s, the emergence of new actors in the space sector has generated a worldwide unprecedented fierce competition. So as to make space more accessible, with a logic of cost reduction, the propellants performance is playing a major role. Thus, the development of new energetic materials known as HEDM (High Energy Density Material) has significantly grown on these last years. Among this new class of compounds, polynitrogen derivatives have theoretical performance at odds with current technologies up to 50% larger than classical propellants.

These research works precisely fit this subject and relate to 2 types of strictly nitrogen cyclic structures: pentazolate anion and cyclopentazane. Thus, we have developed a new process of arylpentazoles oxidation mediated by hypervalent iodine reagents so as to prepare the pentazolate anion. What makes this process original is a greater efficiency compared to literature works and also offers the possibility of directly prepare interesting energetic derivatives integrating pentazolate anion. Also, we have studied the reactivity of azimines in 1,3-dipolar cycloaddition so as to reach the targeted cyclopentazane. For the first time, we have demonstrated that activating this reaction between an appropriate azo derivate and enriched azimines was possible.

**Key words:** energetic materials, HEDM, propulsion, pentazolate anion, arylpentazole, hypervalent iodine, azimine.

*This work was conducted at the Laboratoire Hydrazines et Composés Energétiques Polyazotés (LHCEP) – UMR 5278 under the authority of the Université Claude Bernard Lyon 1 (UCBL) located at 2 rue Victor Grignard, Raulin building (5<sup>th</sup> floor), 69622 Villeurbanne.*

# Remerciements

Je tiens à remercier Emmanuel Lacôte, directeur de recherches CNRS pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et avoir accepté de relire ce manuscrit.

Je tiens également à remercier tout particulièrement Lionel Joucla, ingénieur ArianeGroup, pour avoir cru en moi et pour m'avoir offert l'opportunité de profiter de son savoir. Je le remercie aussi de m'avoir encadré et soutenu au cours de ces travaux de thèse et de mon stage de Master 2 ainsi que pour son implication dans ce travail et la correction du présent manuscrit.

Je remercie également Laurence Grimaud, professeure à l'université de Paris Sciences & Lettres ainsi que Eric Pasquinet, directeur de recherche CEA, d'avoir accepté le rôle de rapporteur pour ce manuscrit.

J'exprime également ma gratitude à Abderrahmane Amgoune, professeur à l'UCBL, à David Martin, directeur de recherche CNRS, et à Chaza Darwich, maître de conférences à l'UCBL, d'avoir accepté d'être mes examinateurs.

Je tiens à remercier les différents laboratoires partenaires ayant contribué à ce travail à savoir, l'ICBMS, le laboratoire DEEP, le SPCMIB, et l'ISA.

J'exprime ma profonde gratitude à l'équipe du 1248, ainsi qu'à Sébastien Comte (ex 1248) du CRB à Vert-Le-Petit pour leur accueil ainsi que leur patience lors de mes excursions et formations à la campagne.

Je remercie également tout le personnel du laboratoire, Virginie, Olivier, François, Jennifer, Anne, Chaza, Lionel (pour ne citer que les meilleurs !) pour leur soutien au cours de ces trois années passées trop vite. Merci pour l'ambiance et votre bonne humeur mais aussi pour la patience dont vous avez pu faire preuve à mon contact (il en faut).

Merci tout particulièrement à l'équipe de doctorants et post-doc du laboratoire : Louis, Romane, Antoine, Maxime, Laetitia, Pierre et les anciens Emma, John et Debora pour leur folie ainsi que leur bonne humeur (Team by the lake forever).

Je tiens à remercier tout particulièrement mes amis Jean, Alexandre et John pour leur soutien tout au long de ces trois années ainsi que tous mes amis de cheval pour les petites soirées passées après de dures semaines de labeur !

Enfin je souhaite conclure en remerciant toute ma famille pour leur soutien et leur aide au cours de ces trois dernières années.





# Table des matières

<b>Résumé .....</b>	<b>1</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>2</b>
<b>Introduction : Généralités sur la propulsion et identification des cibles .....</b>	<b>25</b>
I. Les systèmes propulsifs.....	27
I.A. La propulsion solide.....	28
I.B. La propulsion liquide .....	29
I.B.1. Les monoergols.....	30
I.B.2. Les biergols.....	30
I.C. La propulsion hybride.....	31
I.D. Conclusion sur les systèmes propulsifs .....	31
II. Caractéristiques et performances des systèmes propergols-lanceurs.....	33
II.A. L'impulsion spécifique .....	33
II.B. La poussée.....	34
III. Les HEM et HEDM .....	36
IV. Sélection de cibles d'intérêt pour la propulsion spatiale.....	38
V. Références.....	40
<b>Chapitre 1 : Synthèse d'arylpentazoles.....</b>	<b>41</b>
I. Etat de l'art .....	42
I.A. Historique.....	42
I.B. Etude de la stabilité des arylpentazoles.....	43
I.C. Mécanisme de formation des arylpentazoles.....	47
I.D. Analyses des arylpentazoles.....	49
I.D.1. RMN de l'azote.....	49
I.D.2. RMN du proton et du carbone 13.....	50
I.D.3. Spectrométrie de masse .....	50
I.D.4. Spectres FTIR, Raman et UV du p-diméthylaminophénylpentazole .....	52
I.D.5. Diffraction des rayons X.....	53
I.E. Synthèses de nouveaux arylpentazoles .....	54
II. Synthèse du 4-hydroxy-3,5-diméthylphénylpentazole et optimisation.....	57

II.A.	Vers la synthèse du 4-hydroxy-3,5-diméthylphénylpentazole.....	57
II.A.1.	Synthèse de l'aniline de départ.....	57
II.A.2.	Synthèse du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole selon l'équipe de Zhang.....	58
II.A.3.	Optimisations préalables.....	59
II.B.	Estimation d'un rendement de synthèse de l'arylpentazole.....	62
II.C.	Optimisation du ratio $ArN_5/ArN_3$ .....	63
II.C.1.	Variation des acides utilisés.....	63
II.C.2.	Variation de l'agent de diazotation.....	65
II.C.3.	Variation de l'azoture .....	66
II.C.4.	Suivi <i>in situ</i> de la réaction.....	67
II.C.5.	Influence de la température du milieu .....	72
II.D.	Synthèse du 4-méthoxy-3,5-diméthylphénylpentazole .....	73
II.E.	Synthèse de naphtylpentazoles .....	76
II.E.1.	Synthèse du 1-naphtylpentazole .....	76
II.E.2.	Synthèse du 2-naphtylpentazole .....	77
III.	Conclusion.....	78
IV.	Partie expérimentale .....	80
IV.A.	Synthèse d'arylpentazole .....	80
IV.A.1.	Précurseurs.....	80
IV.A.2.	Arylpentazoles.....	83
IV.B.	Synthèse de naphthylpentazoles.....	85
IV.B.1.	1-naphthylpentazole.....	85
IV.B.2.	2-naphthylpentazole.....	86
V.	Références.....	88
<b>Chapitre 2 : Génération de l'anion pentazolate et matériaux énergétiques dérivés - Analyse de la littérature.....</b>		
I.	Génération de l'anion pentazolate.....	92
I.A.	Génération de l'anion pentazolate à très haute pression .....	92
I.A.1.	Génération de $NaN_5$ .....	93
I.A.2.	Génération de $CsN_5$ .....	93
I.A.3.	Génération de $LiN_5$ .....	94
I.B.	Génération de l'anion pentazolate par rupture de la liaison C-N des arylpentazoles.....	95
I.B.1.	Détection de l'anion pentazolate .....	95

I.B.2.	<i>Tentatives d'isolement de l'anion pentazolate</i> .....	97
I.B.3.	<i>Conclusion sur l'accès à l'anion pentazolate par rupture de la liaison C-N des arylpentazoles</i> .....	114
II.	<b>Obtention de nouveaux complexes énergétique de N<sub>5</sub> par métathèse</b> .....	115
II.A.	<b>Complexes métalliques</b> .....	115
II.A.1.	<i>Synthèse de Co(N<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>.4H<sub>2</sub>O</i> .....	115
II.A.2.	<i>Synthèse de complexes de Mn, Fe, Co, Mg et Zn par Xu</i> .....	117
II.A.3.	<i>Synthèse de complexes de Cu et Ba par Xu</i> .....	120
II.A.4.	<i>Synthèse d'un complexe de Ba par Tian</i> .....	122
II.A.5.	<i>Synthèse d'un complexe d'argent</i> .....	123
II.A.6.	<i>Complexes métalliques non hydratés synthétisés à partir de AgN<sub>5</sub></i> .....	128
II.B.	<b>Complexes intégrant un cation organique</b> .....	130
II.B.1.	<i>A partir de complexes de type NaN<sub>5</sub></i> .....	130
II.B.2.	<i>A partir de complexes de type BaN<sub>5</sub></i> .....	132
II.B.3.	<i>A partir de complexes de type AgN<sub>5</sub></i> .....	133
II.C.	<b>Bilan sur les complexes métalliques et organiques intégrant l'anion pentazolate</b> .....	136
III.	<b>Références</b> .....	139
<b>Chapitre 3 : Génération de l'anion pentazolate - Développement d'une méthodologie d'oxydation à l'iode hypervalent</b> .....		<b>143</b>
I.	<b>Accès à l'anion pentazolate</b> .....	144
I.A.	<b>Elaboration de méthodes de quantification de l'anion pentazolate</b> .....	144
I.A.1.	<i>L'analyse élémentaire du taux d'azote</i> .....	144
I.A.2.	<i>Dosage par RMN de l'azote</i> .....	145
I.A.3.	<i>Chromatographie ionique quantitative</i> .....	148
I.A.4.	<i>Comparaison des résultats de dosage par la RMN <sup>14</sup>N et la chromatographie ionique</i> <i>150</i>	
I.B.	<b>Optimisation des conditions d'oxydation de l'arylpentazole</b> .....	150
I.B.1.	<i>Variation de l'oxydant utilisé</i> .....	151
I.B.2.	<i>Variation des solvants utilisés</i> .....	153
I.B.3.	<i>Etude du rôle de la base et étude mécanistique</i> .....	154
I.C.	<b>Caractérisation des bruts réactionnels obtenus</b> .....	157
I.C.1.	<i>Spectrométrie infrarouge</i> .....	157
I.C.2.	<i>Analyse DSC</i> .....	158
I.D.	<b>Tentatives de purification de l'anion pentazolate</b> .....	159

I.D.1.	<i>Purification par résine échangeuse d'ions</i> .....	159
I.D.2.	<i>Purification par lavages à l'éthanol</i> .....	161
I.D.3.	<i>Modification du protocole initial pour modifier la nature des polluants.</i> .....	161
I.D.4.	<i>Purification par solubilisation dans des solvants polaires</i> .....	165
I.D.5.	<i>Purification par chromatographie ionique semi-préparative</i> .....	169
I.E.	Accès à de nouveaux complexes de pentazolate.....	169
I.E.1.	<i>Accès à un complexe du type <math>NH_4N_5</math></i> .....	169
I.E.2.	<i>Généralisation du protocole expérimental à d'autres bases</i> .....	175
I.F.	Synthèse d'un complexe à haute teneur en anion pentazolate. ....	180
II.	Conclusion.....	183
III.	Partie expérimentale .....	184
III.A.	Rupture liaisons C-N .....	184
III.A.1.	<i>Synthèse d'oxydants</i> .....	184
III.A.2.	<i>Synthèse du pentazolate</i> .....	185
IV.	Références.....	188
<b>Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane .....</b>		
<b>191</b>		
I.	Etat de l'art .....	192
I.A.	Présentation du cyclopentazane .....	192
I.B.	Analyse rétrosynthétique.....	192
I.C.	La cycloaddition 1,3-dipolaire.....	193
I.C.1.	<i>Historique</i> .....	193
I.C.2.	<i>Synthèse d'azimines</i> .....	194
I.C.3.	<i>Les azimines en cycloaddition</i> .....	206
II.	Etude de la réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire.....	208
II.A.	Sélection d'azimines pour la cycloaddition 1,3-dipolaire .....	208
II.B.	Synthèse d'azimines.....	209
II.B.1.	<i>Synthèse d'azimines symétriques</i> .....	209
II.B.2.	<i>Synthèse d'une azimine dissymétrique</i> .....	211
II.B.3.	<i>Synthèse d'une azimine cyclique</i> .....	213
II.B.4.	<i>Synthèse de l'aza-sydnone <b>A4</b></i> .....	216
II.C.	Cycloaddition 1,3-dipolaire .....	217
II.C.1.	<i>Etude de réactivité sur l'azimine <b>A1</b></i> .....	217
II.C.2.	<i>Etude de réactivité sur l'azimine <b>A2</b></i> .....	220

II.C.3. Etude de réactivité sur l'azimine <b>A3</b> .....	221
II.D. Cycloadditions 1,3-dipolaires entre azimines et dérivés azos .....	222
II.D.1. Cyclisation avec l'azimine <b>A1</b> .....	223
II.D.2. Cyclisation avec l'azimine <b>A3</b> .....	224
II.D.3. Cyclisation avec l'aza-sydnone <b>A4</b> .....	225
III. Conclusion.....	226
IV. Partie expérimentale .....	227
IV.A. Synthèse d'azimines et d'azo.....	227
IV.A.1. Synthèse de précurseurs.....	227
IV.A.2. Synthèse d'azimines.....	237
IV.A.2.b. Synthèse de l'azimine <b>A5</b> .....	238
IV.A.3. Synthèse de l'ENDC.....	242
IV.B. Cycloadditions .....	243
IV.B.1. Avec l'azimine <b>A1</b> .....	243
IV.B.2. Avec l'azimine <b>A3</b> .....	244
V. Références.....	246
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>251</b>
<b>Méthodes Expérimentales .....</b>	<b>255</b>
I. Produits chimiques .....	256
II. Appareils d'analyse.....	256
II.A. Spectrométrie par résonance magnétique nucléaire (RMN) .....	256
II.B. Spectroscopie Infrarouge.....	257
II.C. Spectrométrie de masse par ionisation (MS-ESI).....	257
II.D. Diffraction des rayons X.....	257
II.E. Mesure de points de fusion (Büchi) .....	258
II.F. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC).....	258
II.G. Chromatographie Flash Automatique .....	258
<b>Annexe Pyrotechnique .....</b>	<b>261</b>
I. Législation sur les manipulation pyrotechniques .....	262
II. Synthèse d'un nouveau composé pyrotechnique.....	262
III. Equipements de protection .....	263
III.A. Equipements de protection collective (EPC) .....	264

III.B. Equipements de protection individuelle (EPI).....	265
IV. Appareillage et Mesures ISI et ISF .....	265
IV.A. Appareil de mesure de sensibilité à l'impact .....	265
IV.B. Appareil de mesure de sensibilité à la friction.....	268
V. Références.....	272

# Liste des figures

## Introduction : Généralités sur la propulsion et identification des cibles

Figure I.1 : moteur à propergol solide (crédit SNPE, Tauzia (2003) <i>A propos des matériaux énergétiques</i> ).....	28
Figure I.2 : moteur à propergols liquides.....	29
Figure I.3 : moteur à propergols hybride.....	31
Figure I.4 : lanceur Ariane 5 actuellement en service (à gauche) et lanceur Ariane 6 prévu pour 2022 (à droite).....	32
Figure II.1 : principe du moteur à réaction.....	33
Figure III.1 : densité de différents types de propergols en fonction de leur $I_{sp}$ .....	36
Figure III.2 : formules du RDX, du FOX-7 et du CL-20 .....	37
Figure III.3 : énergies internes des liaisons diatomiques homonucléaires du carbone et de l'azote (à gauche) / Energies internes des liaisons diatomiques homonucléaires du carbone et de l'azote normalisées par le nombre de paires d'électrons engagées dans la liaison (à droite) <sup>[1]</sup> .....	37
Figure III.4 : coût énergétique du passage d'une à une triple liaison passage pour l'azote et le carbone.....	38
Figure IV.1 : Composés polyazotés énergétiques .....	38
Figure IV.2 : cibles de recherche de cette étude .....	39

## Chapitre 1 : Synthèse d'arylpentazoles

Figure I.1 : répartition des azotes dans les produits de réaction formés après marquage à l'azote 15 d'après K. Clusius.....	42
Figure I.2 : synthèse d'un Arylpentazole selon Ugi .....	42
Figure I.3 : arylpentazole stabilisé par des groupements BH <sub>2</sub> ou CH <sub>2</sub> BH <sub>2</sub> en <i>ortho</i> ....	46
Figure I.4 : suivi de la synthèse du <i>p</i> -chlorophénylpentazole par RMN <sup>1</sup> H.....	47
Figure I.5 : schéma réactionnel pour la formation des arylpentazoles selon Butler....	48
Figure I.6 : <i>p</i> -diméthylaminophénylpentazole et <i>p</i> -diméthylaminoazidophényle. 49	
Figure I.7 : spectre <sup>15</sup> N (40,556 MHz) en abondance naturelle d'un mélange <i>p</i> -diméthylaminophénylpentazole et <i>p</i> -diméthylaminoazidophényle (gauche) et spectre du <i>p</i> -diméthylaminophénylpentazole marqué en position 2-5 (droite).....	49
Figure I.8 : spectre du <i>p</i> -diméthylaminophénylpentazole en impact électronique (Haut : énergie d'ionisation = -70eV ; Bas : énergie d'ionisation = -20 eV).....	51
Figure I.9 : spectre IR du <i>p</i> -diméthylaminophénylpentazole (en haut à gauche) <sup>[18]</sup> ; spectres Raman du <i>p</i> -diméthylaminophénylpentazole (à droite) <sup>[19]</sup> ; spectre UV du	



phénylpentazole (···), du <i>p</i> -éthoxyphénylpentazole (---), et du <i>p</i> -diméthylaminophénylpentazole (- - -) (en bas à gauche) <sup>[5]</sup> .....	52
Figure I.10 : cliché DRX du <i>p</i> -diméthylaminophénylpentazole .....	53
Figure I.11 : cliché DRX du [THF-K-18-crown-6][O <sub>3</sub> S-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -N <sub>5</sub> ] .....	54
Figure I.12 : synthèse du <i>p</i> -diméthylaminophénylpentazole selon Ugi.....	55
Figure I.13 : synthèse de différents arylpentazoles selon Ek .....	55
Figure II.1 : synthèse de la 3,5-diméthyl-4-hydroxyaniline effectuée au laboratoire ..	58
Figure II.2 : synthèse du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole selon Zhang.....	58
Figure II.3 : de gauche à droite : photo du cryoplongeur (groupe froid) ; photo du cryoplongeur (sonde + bain + canne) ; photo du système de filtration avec verre fritté à double-enveloppe ; photo du Dewar de stockage des arylpentazoles. ....	59
Figure II.4 : mécanisme de la réaction de couplage azo .....	60
Figure II.5 : spectre RMN <sup>1</sup> H du composé azo issu de la dégradation de l'aryldiazonium (CD <sub>3</sub> OD, 500 MHz) .....	60
Figure II.6 : spectre RMN <sup>1</sup> H du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole effectué à -40°C (CD <sub>3</sub> OD, 500 MHz) .....	61
Figure II.7 : spectre RMN <sup>1</sup> H du résidu obtenu après retour à température ambiante du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole (CD <sub>3</sub> CN, 300 MHz) .....	62
Figure II.8 : synthèse du sel de tétrafluoroborate de 3,5-diméthyl-4-hydroxyphényldiazonium .....	64
Figure II.9 : variation de de l'agent nitrosant pour la synthèse de l'aryldiazonium ...	65
Figure II.10 : spectre RMN <sup>1</sup> H démontrant une incompatibilité avec le 3,5-dichloroanisole .....	68
Figure II.11 : spectres RMN <sup>1</sup> H dans le CD <sub>3</sub> OD à -40°C avec diglyme en étalon interne du sel d'aryldiazonium (en noir) et du mélange arylpentazole/azoture correspondant (en bleu) .....	69
Figure II.12 : préparation d'un tube RMN pour vérifier l'efficacité de l'étalon choisi	70
Figure II.13 : spectres RMN <sup>1</sup> H dans le CD <sub>3</sub> OD à -40°C du chlorhydrate (en noir), du sel d'aryldiazonium (vert) et de l'arylpentazole et de l'azoture correspondant (bleu) en présence de l'étalon interne CH <sub>3</sub> CN.....	71
Figure II.14 : voie de synthèse pour l'obtention du 4-méthoxy-3,5-diméthylphénylpentazole .....	74
Figure II.15 : Spectre RMN <sup>1</sup> H du 4-méthoxy-3,5-diméthylphénylpentazole et de l'azoture correspondant.....	75
Figure II.16 : réduction d'un arylpentazole au naphthaléniure de sodium .....	76
Figure II.17 : synthèse du 1-naphtylpentazole .....	76
Figure II.18 : spectre RMN <sup>1</sup> H du 1-naphtylpentazole et du 1-azidopentazole .....	77
Figure II.19 : structure supposée des composés analysés par GC couplée à la masse.	78

## Chapitre 2 : Génération de l'anion pentazolate et matériaux énergétiques dérivés - Analyse de la littérature

Figure I.1 : schéma d'une cellule à enclume de diamant (DAC) .....	92
Figure I.2 : Fragmentation du 4-pentazolyphénolate selon la méthode de Vij <i>et al</i> ...	95
Figure I.3 : fragmentation du <i>p</i> -diméthylaminophénylpentazole en LDI-TOF-MS à basse énergie d'ionisation (20 $\mu$ J) selon Östmark .....	97
Figure I.4 : mécanisme proposé pour la génération de l'anion pentazolate par formation d'un intermédiaire benzyne .....	97
Figure I.5 : formation de l'anion pentazolate par réduction du phénylpentazole au sodium (en haut), HPLC-MS (à gauche) et spectre RPE (à droite) après agitation dans le THF du phénylpentazole en présence de sodium métallique à -40°C .....	98
Figure I.6 : rupture de la liaison C-N par voie électrochimique et formation de l'hydroquinone .....	100
Figure I.7 : réactivité décrite par Geiger <i>et al</i> lors de l'irradiation du 4-pentazolyphénolate (HOPP = 4-hydroxyphénylpentazole; OPP = 4-pentazolyphénolate) .....	103
Figure I.8 : tentative de synthèse de l'anion pentazolate par oxydation au CAN .....	104
Figure I.9 : RMN $^{15}\text{N}$ du milieu (a) avant réaction (b) après réaction à -40°C pendant 2 semaines (c) après réaction à -40°C pendant 1 semaine puis à -20°C pendant 68 h ...	105
Figure I.10 : synthèse de l'anion pentazolate par oxydation au glycinate de fer (II). 106	
Figure I.11 : structure du complexe $(\text{N}_5)_6(\text{H}_3\text{O})_3(\text{NH}_4)_4\text{Cl}$ obtenue par diffraction des rayons X .....	107
Figure I.12 : spectre TG-DSC-DTG du complexe pentazolate obtenu .....	108
Figure I.13 : cliché DRX du complexe $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_5)].2\text{H}_2\text{O}$ .....	109
Figure I.14 : voie de synthèse de $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_5)].2\text{H}_2\text{O}$ selon Xu .....	110
Figure I.15 : résultats de l'optimisation de géométrie pour la forme déprotonée/protonée du cycle $\text{N}_5$ . .....	110
Figure I.16 : spectre RMN $^{15}\text{N}$ de l'arylpentazole en abondance naturelle (A) et marqué à l'azote 15 (B) .....	111
Figure I.17 : mécanisme proposé par Shao pour l'oxydation de l'arylpentazole par le couple <i>m</i> -CPBA/Fe(Gly) $_2$ .....	114
Figure II.1 : voie de synthèse et cliché DRX du complexe $\text{Co}(\text{N}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4.4\text{H}_2\text{O}$ .....	116
Figure II.2 : analyse TG-DSC du complexe $\text{Co}(\text{N}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4.4\text{H}_2\text{O}$ .....	117
Figure II.3 : voie de synthèse et clichés DRX des complexes $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{N}_5)_2].4\text{H}_2\text{O}$ , $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{N}_5)_2].4\text{H}_2\text{O}$ , $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{N}_5)_2].4\text{H}_2\text{O}$ , $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{N}_5)_2].4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{N}_5)_2.4\text{H}_2\text{O}$ . .....	118
Figure II.4 : analyses TG-DSC ou DSC (pour $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{N}_5)_2].4\text{H}_2\text{O}$ ) de différents complexes synthétisés par Xu <i>et al</i> . .....	119
Figure II.5 : voie de synthèse et clichés DRX des complexes $[\text{Cu}(\text{N}_5)(\text{N}_3)]_n$ , $[\text{Ba}(\text{N}_5)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ , et $[\text{NaBa}_3(\text{N}_5)_6((\text{NO})_3(\text{H}_2\text{O})_3)]_n$ .....	121

Figure II.6 : Courbes TGA et DSC des complexes $[\text{Cu}(\text{N}_5)(\text{N}_3)]_n$ , $[\text{Ba}(\text{N}_5)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ et $[\text{NaBa}_3(\text{N}_5)_6((\text{NO})_3(\text{H}_2\text{O})_3)]_n$ .....	121
Figure II.7 : voie de synthèse et cliché DRX de $[\text{Ag}(\text{N}_5)]_n$ .....	123
Figure II.8 : analyse thermogravimétrique (à gauche) et DSC (à droite) du complexe $[\text{Ag}(\text{N}_5)]_n$ .....	124
Figure II.9 : voie de synthèse et cliché DRX du complexe $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ [(\text{N}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ .....	125
Figure II.10 : voie de synthèse et cliché DRX de $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ [\text{Ag}_3(\text{N}_5)_4]^-$ .....	126
Figure II.11 : spectres infrarouge et Raman (gauche) ainsi que courbe TG-DSC du complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ [\text{Ag}_3(\text{N}_5)_4]^-$ .....	127
Figure II.12 : Voie de décomposition proposée du complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ [\text{Ag}_3(\text{N}_5)_4]^-$ .....	127
Figure II.13 : voie de synthèse et clichés DRX de $\text{KN}_5$ et $\text{LiN}_5$ .....	128
Figure II.14 : Analyse TG-DSC de $\text{KN}_5$ (à gauche) et $\text{LiN}_5$ (à droite) .....	129
Figure II.15 : voie de synthèse et clichés DRX de 4 complexes non métalliques à partir de $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_5)].2\text{H}_2\text{O}$ selon Xu <i>et al</i> .....	130
Figure II.16 : spectre RMN $^{15}\text{N}$ du sel 2 dans le DMSO avec $\text{CH}_3\text{NO}_2$ comme étalon externe .....	131
Figure II.17 : voie de synthèse de 4 complexes de pentazolate non métalliques à partir de $\text{Ba}(\text{N}_5)_2$ .....	132
Figure II.18 : courbe DSC des complexe 1 à 4 .....	133
Figure II.19 : voie de synthèse et structures de complexes de pentazolate intégrant un cation énergétique à partir de $\text{AgN}_5$ .....	134
Figure II.20 : comparaison des densités mesurées et des températures de décomposition de plusieurs complexes non métalliques de pentazolate .....	135
Figure II.21 : structure de différents complexes énergétiques de pentazolate synthétisés .....	136

### **Chapitre 3 : Génération de l'anion pentazolate et matériaux énergétiques dérivés - Développement d'une méthodologie d'oxydation à l'iode hypervalent**

Figure I.1 : spectre RMN $^{14}\text{N}$ d'un échantillon brut contenant de l'anion pentazolate et des ions azotures .....	146
Figure I.2 : FID non traité (à gauche) et FID traitée (à droite) .....	146
Figure I.3 : spectre RMN $^{14}\text{N}$ de l'anion pentazolate après traitement .....	147
Figure I.4 : chromatogramme d'un échantillon brut analysé en chromatographie ionique .....	148
Figure I.5 : spectre de chromatographie ionique couplée à la spectrométrie de masse de l'anion pentazolate .....	149

Figure I.6 : oxydation du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole par le PIDA.....	151
Figure I.7 : synthèse du iodosylbenzène et du (diméthoxyiodo)benzène à partir du PIDA.....	151
Figure I.8 : oxydation de l'arylpentazole par différents oxydants .....	152
Figure I.9 : nature polymérique du iodosylbenzène .....	153
Figure I.10 : liaison hydrogène entre l'iodosylbenzène et le HFIP.....	153
Figure I.11 : oxydation du 4-méthoxy-3,5-diméthylphénylpentazole par le PIDA dans différents mélanges de solvants .....	155
Figure I.12 : proposition de mécanisme d'oxydation des arylpentazoles par l'iodosylbenzène .....	156
Figure I.13 : RMN <sup>1</sup> H du composé H obtenu .....	157
Figure I.14 : spectre infrarouge du complexe de N <sub>5</sub> <sup>-</sup> obtenu par Zhang <i>et al</i> (à gauche), spectre infrarouge du brut réactionnel obtenu au LHCEP (à droite) .....	158
Figure I.15 : thermogramme DSC du complexe de type NaN <sub>5</sub> obtenu par Xu <i>et al</i> (à gauche), thermogramme DSC du brut réactionnel obtenu au LHCEP (à droite).....	158
Figure I.16 : élimination de l'acétate de sodium par résine échangeuse d'ions .....	160
Figure I.17 : synthèse et oxydation de l'arylpentazole en présence de AgCl .....	164
Figure I.18 : synthèse et oxydation de l'arylpentazole en présence de BaSO <sub>4</sub> .....	165
Figure I.19 : voie de synthèse de l'anion pentazolate utilisée lors de l'étape de purification par solubilisation dans l'acétone ou l'acétonitrile .....	165
Figure I.20 : comparaison du spectre infrarouge obtenu après purification d'un brut réactionnel dans l'acétone (à droite) avec le spectre infrarouge du complexe de type NaN <sub>5</sub> présenté par Xu (à gauche) .....	167
Figure I.21 : comparaison du thermogramme DSC obtenue au LHCEP après purification d'un brut réactionnel dans l'acétone (à droite) avec le thermogramme DSC du complexe de type NaN <sub>5</sub> présentée par Xu <i>et al</i> (à gauche).....	168
Figure I.22 : thermogramme DSC du brut réactionnel d'un complexe de type NaN <sub>5</sub> (à gauche), thermogramme d'un complexe de type NaN <sub>5</sub> purifié dans l'acétone (à droite) .....	168
Figure I.23 : oxydation de l'arylpentazole en présence d'ammoniaque.....	170
Figure I.24 : RMN <sup>14</sup> N du brut réactionnel obtenu en utilisant le NH <sub>4</sub> Cl en étalon interne dans le D <sub>2</sub> O (en haut à gauche) ou le nitrométhane dans le DMSO (en haut à droite) et RMN <sup>1</sup> H du brut réactionnel dans le DMSO deutéré (en bas) .....	171
Figure I.25 : condensation du benzoate d'ammonium sur l'acétone <sup>[29]</sup> .....	172
Figure I.26 : dosage de l'anion pentazolate par RMN <sup>14</sup> N (à gauche) et <sup>1</sup> H (à droite) .....	172
Figure I.27 : spectre infrarouge du complexe de type NH <sub>4</sub> N <sub>5</sub> obtenu par Xu <i>et al</i> (à gauche) et au LHCEP (à droite) .....	173
Figure I.28 : comparaison des thermogrammes DSC obtenues pour le complexe de type NH <sub>4</sub> N <sub>5</sub> par Xu <i>et al</i> (à gauche) et au LHCEP (à droite).....	174

Figure I.29 : utilisation de différentes bases azotées lors de l'oxydation de l'arylpentazole .....	175
Figure I.30 : Spectre RMN <sup>14</sup> N du brut réactionnel obtenu après utilisation de (nBu) <sub>4</sub> NOH.....	175
Figure I.31 : analyse infrarouge du complexe supposé de type (nBu) <sub>4</sub> NN <sub>5</sub> .....	176
Figure I.32 : analyse DSC du brut réactionnel lors de la tentative de synthèse de (nBu) <sub>4</sub> NN <sub>5</sub> .....	177
Figure I.33 : spectre RMN <sup>14</sup> N du complexe de type NH <sub>3</sub> OHN <sub>5</sub> obtenu après purification dans l'acétonitrile.....	178
Figure I.34 : comparaison entre le spectre infrarouge obtenu par Xu <i>et al</i> (à gauche) et au LHCEP (à droite) pour le complexe de type NH <sub>3</sub> OHN <sub>5</sub> .....	179
Figure I.35 : comparaison entre les thermogrammes de DSC obtenu pour le complexe de type NH <sub>3</sub> OHN <sub>5</sub> par Xu (à gauche) et au LHCEP (à droite).....	179
Figure I.36 : voie de synthèse d'un complexe à haute teneur en anion pentazolate .	181
Figure I.37 : thermogrammes de DSC obtenus pour le complexe de type NH <sub>4</sub> N <sub>5</sub> avec l'arylpentazole généré à -40°C (à gauche) et à 0°C (à droite).....	182

## Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire - Vers la synthèse du système cyclopentazane

Figure I.1 : cyclopentazane.....	192
Figure I.2 : analyse rétrosynthétique .....	192
Figure I.3 : contrôle orbitalaire de la cycloaddition 1,3-dipolaire par la théorie des orbitales frontières.....	193
Figure I.4 : définition de la cycloaddition 1,3-dipolaire par Huisgen <sup>[12]</sup> .....	193
Figure I.5 : méthodes d'accès aux azimines.....	194
Figure I.6 : synthèse d'une azimine par addition d'un nitrène sur un composé azo	195
Figure I.7 : addition d'un aminonitrène sur un composé azo par Koch et Fahr .....	195
Figure I.8 : addition du phtalimidonitrène sur différents composés azo par l'équipe de Dreiding.....	196
Figure I.9 : synthèse d'azimines d'après Tomilov .....	196
Figure I.10 : synthèse d'azimines par addition de C-nitrènes sur différents azos par Dreiding.....	197
Figure I.11 : thermolyse d'une azimine alkyle par Dreiding .....	197
Figure I.12 : synthèse d'azimines par addition d'un nitrène sur un dérivé azo en version intramoléculaire.....	198
Figure I.13 : synthèse d'azimines par oxydation de triazanes au tétraacétate de plomb .....	198
Figure I.14 : oxydation au laboratoire d'un triazane par le Pb(OAc) <sub>4</sub> et le PIDA.....	199
Figure I.15 : synthèse d'une azimine symétrique effectuée au laboratoire.....	200

Figure I.16 : synthèse d'une azimine par Gait.....	200
Figure I.17 : synthèse d'une azimine par Bell.....	200
Figure I.18 : synthèse d'une azimine d'après Boulton .....	201
Figure I.19 : Structure des sydnones et aza-sydnones .....	201
Figure I.20 : synthèse d'aza-sydnones à partir des sels d'aryldiazonium.....	203
Figure I.21 : synthèse d'aza-sydnones par nitrosation de semicarbazides .....	203
Figure I.22 : synthèse d'une aza-sydnone d'après Hashimoto .....	204
Figure I.23 : formation d'une nouvelle azimine après extrusion de CO <sub>2</sub> .....	204
Figure I.24 : synthèse d'un azimine par alkylation d'un triazène selon Perkins .....	205
Figure I.25 : synthèse d'une azimine par alkylation d'un triazène par Luk'yanov ...	205
Figure I.26 : synthèse d'une azimine par addition d'un organomagnésien sur un azoture selon Smith.....	205
Figure I.27 : synthèse d'une azimine symétrique selon Ohsawa.....	206
Figure I.28 : première cycloaddition 1,3-dipolaire décrite impliquant une azimine.	206
Figure I.29 : cycloaddition 1,3-dipolaire entre une azimine et des diénophiles riches selon Dreiding.....	207
Figure I.30 : réactivité originale d'une azimine en cycloaddition d'après Gait.....	207
Figure II.1 : azimines sélectionnées pour l'étude de réactivité en cycloaddition 1,3-dipolaire.....	208
Figure II.2 : synthèse initiale du triazane T1 .....	210
Figure II.3 : synthèse optimisée de l'azimine A1 .....	210
Figure II.4 : synthèse d'une azimine symétrique moins encombrée.....	211
Figure II.5 : synthèse d'une azimine linéaire A2 par alkylation d'un sel d'argent ...	211
Figure II.6 : autres voies de synthèse étudiées pour la synthèse de l'azimine A2 .....	212
Figure II.7 : suivi RMN <sup>1</sup> H de l'azidation du 1-bromo-3-chloropropane.....	213
Figure II.8 : méthodologies pour l'obtention du 1-azido-3-chloropropane .....	214
Figure II.9 : azidation du 3-chloropropan-1-ol au DPPA .....	214
Figure II.10 : différentes tentatives de synthèse du 1-azido-3-chloropropane .....	215
Figure II.11 : synthèse de l'azimine A3 .....	216
Figure II.12 : méthodologies de synthèse de l'aza-sydnone A4 .....	216
Figure II.13 : synthèse de aza-sydnone A4 .....	217
Figure II.14 : suivi RMN <sup>1</sup> H après 1 jour de réaction entre l'azimine A1 et le DMAD (à gauche) ; analyse RMN <sup>1</sup> H du produit de cycloaddition obtenu (à droite).....	218
Figure II.15 : mécanisme suggéré de type aza-ène .....	218
Figure II.16 : synthèse d'une azimine symétrique avec un groupement phényle .....	219
Figure II.17 : réactivité de l'azimine A1 vis-à-vis de l'acrylate de méthyle .....	219
Figure II.18 : spectre RMN <sup>1</sup> H du composé d'addition obtenu .....	220
Figure II.19 : réactivité de l'azimine A2 avec le DMAD .....	221
Figure II.20 : cycloaddition 1,3-dipolaire entre l'azimine A3 et le DMAD .....	221
Figure II.21 : dérivés azos utilisés pour l'étude .....	222

Figure II.22 : synthèse de l'ENDC .....	223
Figure II.23 : tentatives de cyclisation de l'azimine A1.....	223
Figure II.24 : tentative de cycloaddition d'une azimine moins encombrée stériquement .....	224
Figure II.25 : réaction 1,3-dipolaire entre l' azimine A3 et l'ENDC .....	224
Figure II.26 : produit de cyclisation potentiel .....	225
Figure II.27 : tentatives de cyclisation de l'aza-sydnone A4 .....	225

## **Annexe Pyrotechnique**

Figure II.1 : logigramme dictant la mise en œuvre d'une étude sur une molécule potentiellement explosible .....	263
Figure III.1 : Accès à l'enceinte pyrotechnique .....	264
Figure III.2 : signalisation spécifique pour le stockage et la manipulation de compositions pyrotechniques .....	264
Figure III.3 : exemple des différents EPI utilisés lors d'une opération pyrotechnique .....	265
Figure IV.1 vue d'ensemble du dispositif BFH 10 de mesure de la sensibilité à l'impact .....	266
Figure IV.2 : vue en coupe verticale de l'enclume sur laquelle est placé l'échantillon .....	267
Figure IV.3 : vue d'ensemble du dispositif FSKM 10 de mesure de la sensibilité à la friction .....	268
Figure IV.4 : vue détaillée de la zone de friction de l'échantillon .....	269

# Liste des tableaux

## **Introduction : Généralités sur la propulsion et identification des cibles**

Tableau I.1 : avantages et inconvénients des propergols solide et liquides .....	32
Tableau II.1 : valeurs d'Isp et de poussée associées à différents systèmes propulsifs.	34

## **Chapitre 1 : Synthèse d'arylpentazoles**

Tableau I.1 : rendement et température de décomposition des différents arylpentazoles obtenus par Ugi .....	43
Tableau I.2 : stabilité du phénylpentazole à 0°C en fonction du solvant. ....	44
Tableau I.3 : stabilité des arylpentazoles en fonction de leurs substituants. ....	45
Tableau I.4 : stabilité d'une série de <i>p</i> -hydroxyphénylpentazole selon Zhang.....	46
Tableau I.5 : déplacements chimiques RMN <sup>1</sup> H et <sup>13</sup> C de plusieurs Arylpentazoles dans un mélange CD <sub>3</sub> OD/CD <sub>2</sub> OD : 1/1 à -30°C .....	50
Tableau II.1 : ratio ArN <sub>5</sub> /ArN <sub>3</sub> obtenu en variant l'acide utilisé .....	63
Tableau II.2 : ratio ArN <sub>5</sub> /ArN <sub>3</sub> obtenu en variant l'azoture utilisé .....	66
Tableau II.3 : ratio ArN <sub>5</sub> /ArN <sub>3</sub> en fonction de la température de synthèse de l'arylpentazole .....	72

## **Chapitre 2 : Génération de l'anion pentazolate et matériaux énergétiques dérivés - Analyse de la littérature**

Tableau I.1 : résumé des résultats obtenus en électrochimie .....	102
Tableau II.1 : comparaison des performances énergétiques des différents complexes de pentazolate synthétisés.....	138

## **Chapitre 3 : Génération de l'anion pentazolate et matériaux énergétiques dérivés - Développement d'une méthodologie d'oxydation à l'iode hypervalent**

Tableau I.1 : comparaison des résultats entre le dosage par RMN <sup>14</sup> N et l'analyse par chromatographie ionique de l'anion pentazolate.....	150
Tableau I.2 : résultats d'oxydation d'un arylpentazole en faisant varier l'oxydant en présence de HFIP et de TFE .....	154
Tableau I.3 : résultats d'oxydation d'un arylpentazole en faisant varier la base en présence de HFIP et de TFE .....	155



Tableau I.4 : remplacement de NaCl par d'autres sels résiduels au cours de la synthèse de l'arylpentazole et de son oxydation .....	162
Tableau I.5 : étude de solubilité de différents sels dans plusieurs solvants en g/L <sup>[19,20]</sup> .....	162
Tableau I.6 : comparaison des résultats entre la purification dans l'acétone et dans l'acétonitrile.....	166
Tableau III.1 : rendements obtenus pour la synthèse de l'anion pentazolate selon les conditions .....	186

## **Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire - Vers la synthèse du système cyclopentazane**

Tableau I.1 : comparaison des déplacements chimiques entre une azimine et un triazène similaire .....	199
Tableau I.2 : comparaison des performances entre les tétrazoles, les azotures et les aza-sydnonnes <sup>[68]</sup> .....	202
Tableau II.1 : calculs des niveaux d'énergies des HOMO et LUMO des azimines et des diénophiles .....	209

# Liste des abréviations

- AIMD** : *Ab Initio* Molecular Dynamics
- APCP** : Ammonium Perchlorate Composite Propellant
- APTS** : Acide ParaToluèneSulfonique
- ATR** : Attenuated Total Reflection
- CAN** : Ceric Ammonium Nitrate
- CID** : Collision Induced Dissociation
- CL-20** : HexaNitrohexaazaIsoWurtzitane (HNIW)
- CNES** : Centre National d'Etudes Spatiales
- CNSA** : China National Space Administration
- CNTP** : Conditions Normales de Température et de Pression
- CRB** : Centre de Recherche du Bouchet
- DAC** : Diamond Anvil Cell
- DBU** : 1,8-DiazaBicyclo[5.4.0]Undéc-7-ène
- DIAD** : Diisopropyl AzoDicarboxylate
- DMAD** : Dimethyl AcetyleneDicarboxylate
- DMF** : DiMéthylFormamide
- DMSO** : DiMéthylSulfOxyde
- DPPA** : DiPhenylPhosphoryl Azide
- DPPCl** : DiPhenylPhosphoryl Chloride
- DRX** : Diffraction par les Rayons X
- DSC** : Differential Scanning Calorimetry
- DTBAD** : Di-Tert-Butyl AzoDicarboxylate
- EAP** : Etage d'Accélération à Poudre
- ELSD** : Evaporative Light Scattering Detector

**ENDC** : Ethyl-2-(4-Nitrophenyl)Diazène-1-Carboxylate

**ESA** : European Space Agency

**ESI** : ElectroSpray Injection

**EST** : Etude de Sécurité au Travail

**FIA** : Flow Injection Analysis

**FID** : Free Induction Decay

**FOI** : Totalförsvarets forskningsinstitut = total defense research institut

**FOX-7** : 1,1-DiAmino-2,2-DiNitroEthène (DADNE)

**FTIR** : Fourier-Transform Infrared

**GCMS** : Gaz Chromatography-Mass Spectrometry

**HEDM** : High Energy Density Material

**HEM** : High Energy Material

**HOMO** : Highest Occupied Molecular Orbital

**HPLC** : High Performance Liquide Chromatography

**HRMS** : High Resolution Mass Spectrometry

**IE** : Impact Electronique

**ISF** : Indice de Sensibilité à la Friction

**ISI** : Indice de Sensibilité à l'Impact

**I<sub>sp</sub>** : Impulsion Spécifique

**ISRO** : Indian Space Research organisation

**LCMS** : Liquid Chromatography-Mass Spectrometry

**LDI-TOF** : Laser Desorption/Ionization- Time Of Flight

**LH<sub>2</sub>** : Liquid Hydrogen

**LHCEP** : Laboratoire Hydrazines et Composés Energétiques Polyazotés

**LOX** : Liquid Oxygen

**LUMO** : Highest Unoccupied Molecular Orbital

**MMH** : MonoMéthylHydrazine

**NASA** : National Aeronautics and Space Administration

**OTTLE** : Optically Transparent Thin-Layer Electrochemical Cell

**PBHT** : PolyButadiène HydroxyTéléchélique

**PTAD** : 4-Phenyl-1,2,4-Triazole-3,5-Dione

**RDX** : Research Department eXplosive ou Royal Demolition eXplosive

**RMN** : Résonance Magnétique Nucléaire

**RP-1** : Rocket Propellant-1 ou Refined Petroleum-1

**RPE** : Résonance Paramagnétique Electronique

**TBAH** : TetraButylAmmonium Hydroxide

**TGA** : ThermoGravimetric Analysis

**THF** : TétraHydroFurane

**UCBL** : Université Claude Bernard

**UDMH** : Unsymmetrical DiMethylHydrazine

**UMR** : Unité Mixte de Recherche

**URSS** : Union des Républiques Socialistes Soviétiques

**UV** : UltraViolet



---

Introduction : Généralités sur la propulsion et  
identification des cibles

---

## Introduction : Généralités sur la propulsion et identification des cibles

L'espace est une source d'intérêt scientifique pour l'homme depuis l'antiquité. Aristote posa dès le IV<sup>ème</sup> siècle après Jésus-Christ ce qui allait être les bases de l'étude du spatial dans le livre IV de *Physique*. Il faudra attendre l'arrivée de Copernic, Kepler, ou encore Galilée pour voir apparaître les premiers théorèmes modernes de l'astronomie. Ce n'est qu'en 1913 que K. E. Tsiolkovsky publia les équations permettant de développer la propulsion spatiale. En utilisant la conservation de la quantité de mouvement, il mit en relation la vitesse d'éjection des gaz, la masse initiale et la masse finale du corps propulsé pour poser le principe de la propulsion à réaction. Cependant la technologie de l'époque ne permettait pas encore de se soustraire à la gravité terrestre : la poudre noire, considérée comme le premier ergol et apparue vers le VII<sup>ème</sup> siècle après Jésus-Christ, n'étant pas assez performante. Il fallut attendre 1942 pour observer le premier vol extra-atmosphérique effectué par le missile V2 de Von Braun avec un mélange oxygène liquide (LOX)/éthanol/eau.

La guerre froide et l'émergence des deux super puissances, l'URSS et les États-Unis, a marqué un tournant dans la course à la propulsion spatiale. Différents propergols ont été conçus et sont encore utilisés de nos jours. Nous pouvons citer les couples LOX/LH<sub>2</sub> (oxygène liquide/dihydrogène liquide), UDMH/N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (N,N-diméthylhydrazine/peroxyde d'azote) ou encore le composite APCP (propergol composite au perchlorate d'ammonium).

Aujourd'hui, le paysage spatial est marqué par la domination de différents acteurs. La NASA (National Aeronautics and Space Agency) est en concurrence directe avec l'ESA (Agence Spatiale Européenne) et plus récemment avec la CNSA (China National Space Administration) ainsi que l'ISRO (Indian Space Research Organisation). Dans le domaine des lanceurs, l'émergence de nouveaux acteurs comme SpaceX ou Blue Origin face à ArianeGroup rend le monde de la recherche spatiale très compétitif.

Les enjeux actuels dans le domaine de la propulsion sont directement liés à l'émergence de ces acteurs. Il devient aujourd'hui nécessaire d'utiliser des lanceurs compétitifs en réduisant leurs coûts de production et en améliorant leurs performances. Sachant que 90% de la masse d'un lanceur est allouée au stockage des ergols.

Dans ce contexte, une UMR a été créée en 2011 en partenariat avec ArianeGroup, le CNES (Centre national d'Etudes Spatiales), le CNRS et l'UCBL (Université Claude Bernard Lyon 1). Le LHCEP (Laboratoire Hydrazines et Composés Energétiques Polyazotés) labellisé UMR 5278 a pour but d'intégrer à l'échelle académique la chimie pyrotechnique inhérente à la propulsion spatiale.

## Introduction : Généralités sur la propulsion et identification des cibles

La thématique de recherche principale du laboratoire est l'élaboration de nouveaux ergols pour la propulsion spatiale du type HEDM (High Energy Density Materials). Le laboratoire est à l'origine de procédés industriels comme les unités de production de MMH (MonoMéthylHydrazine) et d'UDMH qui alimentaient les réservoirs d'ergols stockables des lanceurs d'Ariane 1 à 4 et 5 ES. Aujourd'hui, il se tourne vers la génération de nouveaux ergols en rupture technologique avec les composés actuels, notamment pour les futurs lanceurs Ariane Next et Ariane Ultimate. L'axe développé en ce sens est la synthèse de composés polyazotés voire strictement azotés. D'après les calculs théoriques, ils présenteraient jusqu'à 50% de gain de performance par rapport aux technologies actuelles. Pour ce faire, le laboratoire possède des compétences dans plusieurs disciplines à savoir : la chimie de synthèse, les procédés, la chimie théorique, la réactivité fondamentale des liaisons N-N ou encore la chimie pyrotechnique.

Les objectifs du laboratoire sont la synthèse de dérivés énergétiques azotés viables pour la propulsion spatiale, dont les performances théoriques sont en rupture avec les technologies actuelles, en remplacement des boosters solides utilisés aujourd'hui représentant plus de 90% de la poussée au décollage.

Pour comprendre ce qui est évoqué ici comme une rupture technologique en termes de performances, nous allons d'abord introduire les systèmes propulsifs utilisés actuellement ainsi que présenter les grandeurs physiques attenantes au domaine de la propulsion.

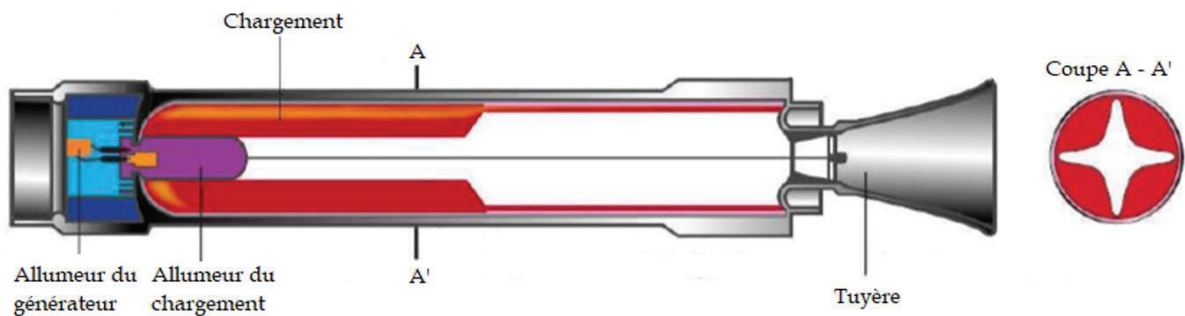
### I. Les systèmes propulsifs.

Les systèmes propulsifs utilisés actuellement dans les lanceurs mettent en jeu le moteur-fusée chimique. Il s'agit du seul moteur actuel capable de se soustraire à la gravité terrestre. Un lanceur est formé de plusieurs étages correspondant chacun à un type de moteur dont le but sera de fournir une poussée optimale en fonction de l'altitude prévue pour son fonctionnement. Chaque moteur possédera un type de propergol adapté à son utilisation et à sa fonction. Il existe 3 types de propulsion chimiques différentes présentant chacune leurs avantages et leurs inconvénients : la propulsion solide, la propulsion liquide et la propulsion hybride.



## I.A. La propulsion solide.

La propulsion solide est le système le plus répandu et le plus ancien (poudre noire). Le moteur à propulsion solide, généralement appelé booster, est composé d'une enveloppe en acier, d'un bloc de propergol solide possédant une cavité en son centre servant de chambre de combustion, d'un allumeur et d'une tuyère (Figure I.1). Ils produisent la poussée principale au décollage (~90%), concernent les premiers étages des lanceurs et sont les premiers à être largués après le décollage. Le moteur est généralement allumé par le haut via un système d'allumage pyrotechnique. La combustion du bloc de propergol se fera par couches successives de l'intérieur vers l'extérieur. Plus la pression et la température seront élevées, plus le propergol brûlera rapidement. En revanche, le moteur-fusée solide ne permet pas de stopper la poussée.



**Figure I.1 :** moteur à propergol solide (crédit SNPE, Tazua (2003) *A propos des matériaux énergétiques*)

Les propergols solides se partagent en deux classes distinctes : les **propergols homogènes** et les **propergols hétérogènes**.

Les **propergols homogènes** aussi appelés colloïdaux ou double-base sont composés en majorité de nitroglycérine et de nitrocellulose. Ils sont formulés dans la forme souhaitée soit par extrusion, soit par moulage. Différents composants peuvent être ajoutés afin de contrôler les propriétés du produit souhaité comme des plastifiants, des stabilisants, des lubrifiants... Ces propergols sont largement utilisés dans les missiles antichars.

Les **propergols hétérogènes** et plus particulièrement les propergols composites sont formulés avec un liant et un oxydant. Le liant est fortement responsable des propriétés physico-chimiques du matériau et constitue la matrice dans laquelle est contenu l'oxydant qui agit comme une charge énergétique. Le propergol le plus utilisé comprend le liant PBHT (PolyButadiène HydroxyTéléchélique) en combinaison avec du perchlorate d'ammonium (c'est le cas dans l'APCP). D'autres ingrédients sont également ajoutés comme des plastifiants afin de moduler les propriétés

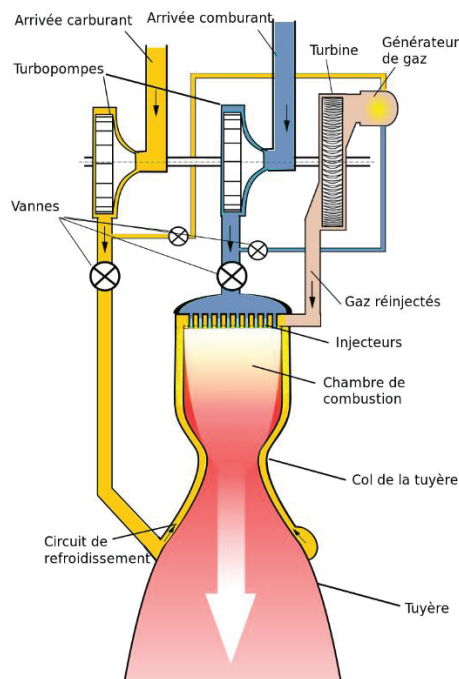
## Introduction : Généralités sur la propulsion et identification des cibles

physicochimiques, ceux-ci pouvant être énergétiques. Aussi, des métaux sous forme pulvérulente peuvent être ajoutés afin d'augmenter la température de combustion.

Les propergols solides ont l'avantage d'être stables et donc stockables, ils sont faciles à transporter et capables de fournir une forte poussée dès leur allumage.

### I.B. La propulsion liquide

Les moteurs à propulsion liquide sont composés d'un système d'alimentation (turbopompes) en ergols liquides, d'une chambre de combustion, d'injecteurs pour diffuser les ergols liquides dans la chambre de combustion, d'un système d'allumage, d'une tuyère et d'un système de refroidissement de la tuyère et de la chambre de combustion (Figure I.2). Les ergols liquides conservés à très basse température sont injectés sous pression dans la chambre de combustion puis sont allumés. Les gaz produits sont ensuite éjectés par la tuyère. Une partie des ergols cryogéniques sont alors détournés pour refroidir le système. Ces moteurs sont réallumables et permettent de moduler la poussée au cours du vol. Ils sont allumés en même temps que le moteur à propergols solides mais fonctionnent à pleine puissance seulement lorsque les boosters solides sont largués. Ils sont beaucoup plus complexes que les moteurs à propulsion solide et sont donc plus onéreux.



**Figure I.2 :** moteur à propergols liquides

## Introduction : Généralités sur la propulsion et identification des cibles

Les propergols liquides sont répartis en 2 familles distinctes : les monoergols et les biergols.

### I.B.1. Les monoergols

Les monoergols sont des liquides qui peuvent se décomposer de manière contrôlée. Ce sont des réactions qui ne nécessitent pas l'apport d'oxygène mais d'un catalyseur ou d'une source de chaleur initiale. On peut citer pour exemple les hydrazines, le peroxyde d'hydrogène ou encore le nitrate d'isopropyle. Ce sont des ergols de faible énergie aux performances réduites utilisés historiquement pour la correction de trajectoire des satellites mais aujourd'hui abandonnés.

### I.B.2. Les biergols

Les biergols sont les ergols liquides les plus utilisés. Ils sont constitués d'un oxydant et d'un combustible tous deux liquides. Ils sont stockés dans deux réservoirs séparés puis sont ensuite mélangés sous forme de fines gouttelettes dans une chambre de combustion avant d'être brûlés. Les biergols peuvent aussi être hypergoliques. Cela signifie qu'ils n'ont pas besoin de dispositif d'allumage pour brûler, ils brûlent spontanément lorsqu'on les mélange. On distingue deux types de biergols. Les biergols **stockables** et les biergols **cryogéniques**.

Les biergols **stockables** sont des mélanges conservés et utilisés à température ambiante. Les mélanges UDMH/ $N_2O_4$  et MMH/ $N_2O_4$  ont été parmi les plus utilisés et sont des mélanges hypergoliques.

Les biergols **cryogéniques** sont des ergols gazeux dans les CNTP. Il est donc nécessaire de les refroidir afin de les liquéfier et ainsi optimiser leur stockage et leur combustion. On peut citer le mélange LOX/ $LH_2$  utilisé sur Ariane 5 et 6 ou encore le metalox, mélange de méthane et de dioxygène, prévu pour les futurs lanceurs Starship ou Ariane Next de SpaceX et ArianeGroup. On trouve aussi des biergols à base d'un ergol cryogénique et d'un autre non cryogénique comme le LOX/RP-1 qui est un mélange entre l'oxygène liquide (cryogénique) et le RP-1 (Rocket Propellant 1) qui est une forme de kérosène spécialement raffiné, désulfuré et appauvri en fractions insaturées. Ce dernier est par exemple utilisé par SpaceX dans la Falcon 9.

Les biergols possèdent des performances supérieures aux monoergols. Ils ont l'avantage de fournir une poussée modulable par régulation du flux d'ergol envoyé dans la chambre de combustion. De plus, la combustion des biergols résultant de leur mélange, elle peut être stoppée et redémarrée au gré des nécessités de la mission. En revanche, la température de conservation et d'utilisation de ces ergols représente une

forte contrainte technique. Ils ont néanmoins l'avantage de posséder des  $I_{sp}$  très élevées mais possèdent des densités très faibles ( $\rho_{H_2 \text{ liq}} = 0,07097 \text{ g/mL}$ ), ce qui pose des problèmes de dimensionnement du réacteur.

Leur utilisation est réservée pour des missions longues ou pour de grandes architectures.

### I.C. La propulsion hybride.

Le moteur à propulsion hybride représente un compromis entre la propulsion solide et la propulsion liquide. Les propergols hybrides sont composés d'ergols solides et liquides. En général le système utilisé consiste en un combustible solide et un oxydant liquide stockable. Le propergol solide est stocké dans la chambre de combustion alors que le propergol liquide est injecté à partir d'un réservoir situé en tête de chambre. Le système, s'il n'est pas hypergolique dispose d'un système d'allumage (Figure I.3).

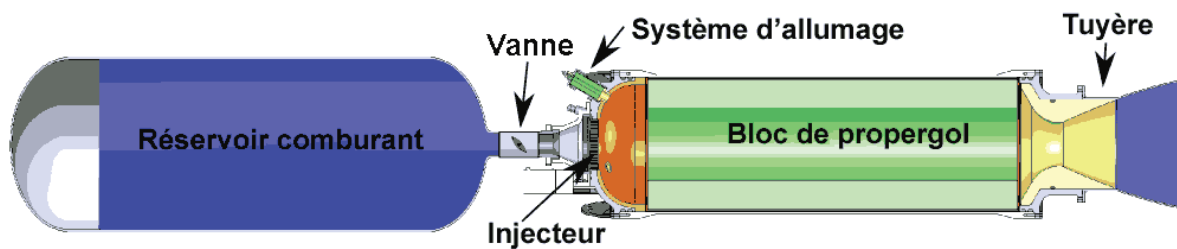


Figure I.3 : moteur à propergols hybride

Ce système est peu utilisé car il présente parfois des problèmes d'ingénierie ou de combustion même s'il présente un bon compromis entre propergols solides et propergols liquides.

### I.D. Conclusion sur les systèmes propulsifs

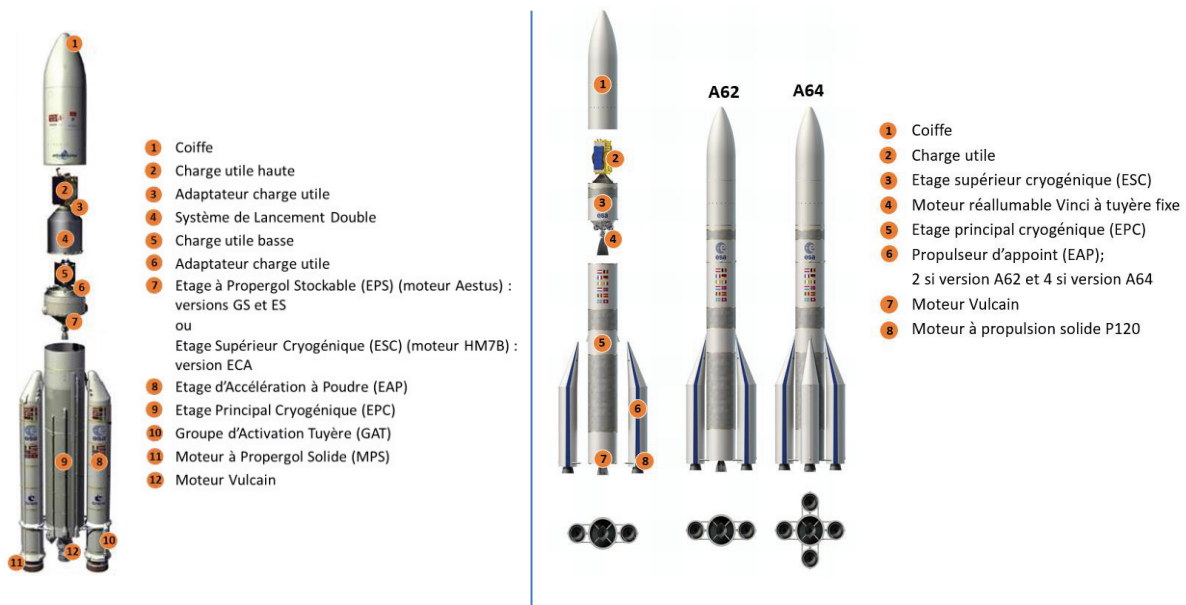
La propulsion, qu'elle soit solide ou liquide, présente différents avantages et inconvénients qui définissent les différents domaines d'utilisation de ces deux types de propulsion et leur donne une complémentarité technologique. Le Tableau I.1 permet de comparer ces deux technologies.

## Introduction : Généralités sur la propulsion et identification des cibles

Propergols	Propulsion solide	Propulsion liquide
Avantages	Peu onéreux Stables Forte poussée Faciles à transporter Moteur simple Haute densité	Poussée modulable  Isp élevée  Hypergolicité possible
Inconvénients	Poussée non modulable  Isp faible	Onéreux Densité faible Moteur complexe Non Stockable

**Tableau I.1 : avantages et inconvénients des propergols solide et liquides**

Ces deux types de propulsion sont donc complémentaires et sont en général utilisés sur un même lanceur. Le lanceur Ariane 5 et prochainement le lanceur Ariane 6 dans ses deux versions utilisent ces deux technologies pour le lancement de satellites (Figure I.4).

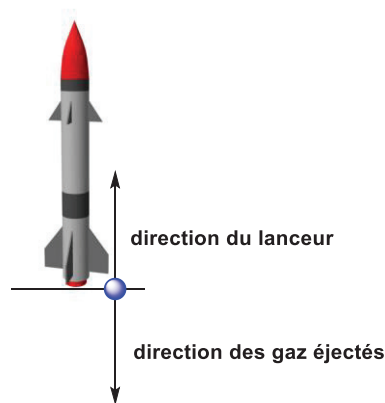


**Figure I.4 : lanceur Ariane 5 actuellement en service (à gauche) et lanceur Ariane 6 prévu pour 2022 (à droite)**

Ces lanceurs possèdent tous les deux des boosters solides (EAP) pour se soustraire à la gravité terrestre et un moteur à propergols liquides cryogéniques afin d'offrir une poussée modulable à  $I_{sp}$  élevée. Les différents étages sont largués successivement (du bas vers le haut) à chaque étape du lancement afin d'optimiser la masse du lanceur au fur et à mesure du vol.

## II. Caractéristiques et performances des systèmes propergols-lanceurs.

La première approche moderne de la propulsion par réaction a été présentée par Konstantin Edouardovitch Tsiolkovsky en 1903. En effet, celui-ci pose les bases du moteur à réaction en utilisant la troisième loi de Newton qui indique que les actions de deux corps l'un sur l'autre sont toujours égales et de sens contraire. Ainsi l'éjection de gaz à très grande vitesse par un moteur-fusée dans une direction donnée propulse le lanceur dans la direction opposée (Figure II.1). Cependant, la force produite par l'éjection de ces gaz doit être supérieure au poids du lanceur afin de générer un mouvement.



**Figure II.1 : principe du moteur à réaction**

Ces moteurs sont les seuls aujourd'hui à disposer de la puissance nécessaire pour se soustraire à la gravité terrestre. Les gaz chauds sont produits par la réaction de combustion rapide d'un propergol. La performance du système propulsif utilisé dépend autant de la nature du propergol utilisé que de l'architecture du lanceur.

Ainsi, ce sujet s'inscrit dans un contexte d'amélioration des performances des propergols et différents paramètres sont ainsi définis afin de pouvoir comparer les performances de différentes compositions propergoliques entre elles.

### II.A. L'impulsion spécifique

Le facteur principal permettant de définir la performance d'un propergol est l'impulsion spécifique ( $I_{sp}$ ). Cette grandeur permet de comparer l'efficacité de différents propergols au sein d'un même système propulsif. Elle se mesure en seconde

## Introduction : Généralités sur la propulsion et identification des cibles

et correspond à la durée pendant laquelle 1kg de propergol produit une poussée permettant de déplacer une masse de 1 kg dans le champ gravitationnel terrestre. L'impulsion spécifique dépend de la pression et ses valeurs sont ainsi données à pression atmosphérique ou dans le vide. Elle dépend de la masse volumique des gaz éjectés  $q_m$ , de l'accélération de la pesanteur  $g$  et est proportionnelle à la poussée  $F$ .

$$I_{sp} = \frac{F}{q_m \cdot g} \quad (I.1)$$

On trouve dans la littérature un grand nombre d'impulsions spécifiques dans le vide pour différents systèmes propulsifs, adaptés pour des utilisations variées.

Type de propulsion	Isp (s)	F (N)
Propergol solide composite d'Ariane 5	265	$1,5 \times 10^7$
Oxygène liquide/Hydrogène liquide	450	$2 \times 10^6$
Propulsion nucléaire	925	$3,33 \times 10^5$
Propulsion électrique	3000	0,0001-20
Moteur Boeing 747-400 long courrier <sup>a</sup>	5950	64 000
VASIMR (propulsion plasma) <sup>b</sup>	3000-12000	40-1200

<sup>a</sup>dans ce cas la masse d'oxydant n'est pas prise en compte dans le calcul car le moteur profite de l'oxygène de l'air.

<sup>b</sup>Système propulsif en développement n'ayant jamais fait l'objet d'un vol d'essai.

**Tableau II.1 : valeurs d' $I_{sp}$  et de poussée associées à différents systèmes propulsifs.**

Plus l'impulsion spécifique est élevée et plus le propergol sera performant. Toutefois, il ne faut pas confondre l'impulsion spécifique et la poussée car si la propulsion chimique possède les  $I_{sp}$  les plus faibles, elle est la seule qui produit aujourd'hui une poussée suffisante pour arracher un système propulsif à l'attraction terrestre (Tableau II.1).

### II.B. La poussée.

La poussée est la force  $\vec{F}$  résultant de l'éjection des gaz produits en sortie de tuyère. Elle dépend de la vitesse d'éjection des gaz  $v_s$ , du débit massique des gaz éjectés  $q_m$ , de l'aire de sortie du divergent  $A_s$ , de la pression en sortie du divergent  $P_s$  et de la pression extérieure  $P_e$  selon l'équation I.2.

$$F = q_m \cdot v_s + A_s(P_s - P_e) \quad (I.2)$$

## Introduction : Généralités sur la propulsion et identification des cibles

On observe que la poussée est d'autant plus grande que la vitesse d'éjection des gaz et le débit massique des gaz éjectés sont élevés. Il est intéressant de remarquer que le débit massique  $q_m$  des gaz éjectés dépend lui-même de la densité du propergol selon l'équation I.3.

$$q_m = v_s \cdot \rho \cdot A_s \quad (I.3)$$

Ainsi, plus la densité du propergol utilisé sera élevée, plus le débit massique des gaz éjectés sera grand et donc la poussée sera forte. Un propergol performant aura donc une densité élevée.

La densité joue aussi un rôle important dans le dimensionnement d'un lanceur. En effet, l'indice constructif  $I_c$  relie la masse du lanceur  $m_L$ , la densité du propergol et le volume de propergol  $V_p$  selon l'équation I.4.

$$I_c = \frac{m_L}{\rho \cdot V_p} \quad (I.4)$$

Cette indice montre que le réservoir d'un propergol sera d'autant moins grand et lourd que la densité de ce propergol sera élevée. La masse du lanceur est ainsi diminuée pour une performance équivalente.

La vitesse d'éjection des gaz et donc la force de poussée peuvent aussi être reliées à la température de combustion du propergol  $T_0$  ainsi qu'à la masse molaire moyenne des gaz éjectés  $M_0$  selon l'équation suivante :

$$v_s = \sqrt{\frac{2\gamma}{\gamma - 1} \frac{R \times T_0}{M_0} \left[ 1 - \left( \frac{P_s}{P_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right]} \quad (I.5)$$

On observe dans cette équation que  $v_s$  est proportionnelle à  $\frac{T_0}{M_0}$ . Il est ainsi possible d'améliorer le terme  $v_s$  en augmentant  $T_0$ , proportionnelle à l'enthalpie de formation  $\Delta H_f$  du propergol, et en diminuant  $M_0$ .

En conclusion, l' $I_{sp}$  dépend de la poussée  $F$  qui dépend elle-même du débit massique des gaz éjectés  $q_m$  et de la vitesse d'éjection des gaz  $v_s$ . Ces deux derniers facteurs dépendent respectivement de la densité  $\rho$  du propergol utilisé, et de la masse moyenne des gaz éjectés  $M_0$  et de la température de combustion  $T_0$  de ce dernier (dépendante de  $\Delta H_f$ ). Ainsi pour obtenir des propergols avec une  $I_{sp}$  élevée, il est nécessaire de

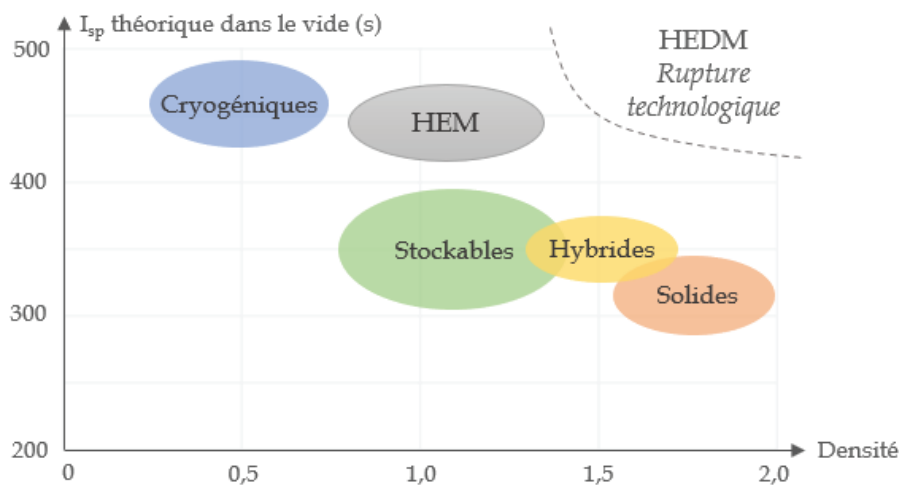


synthétiser un composé présentant une enthalpie de formation  $\Delta H_f$  et une densité  $\rho$  élevée et dont les masses moyennes ( $M_0$ ) des gaz éjectés seront faibles.

Les composés présentant ces caractéristiques seront regroupés dans deux familles : les HEM et les HEDM.

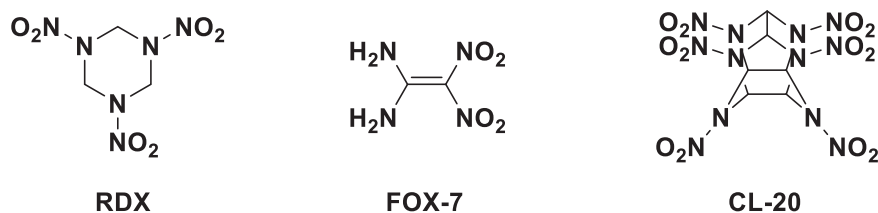
### III. Les HEM et HEDM

Les HEM (High Energy Materials) sont développés depuis une vingtaine d'année dans une logique de gain de performance que ce soit en terme d' $I_{sp}$  ou de densité des composés. C'est une classe de composés permettant le stockage de grandes quantités d'énergie. Les composés classés en tant que HEM combinent au même titre que les propergols cryogéniques des  $I_{sp}$  hautes mais aussi une densité équivalente aux propergols stockables. Ces deux facteurs nous permettent de classer les performances des HEM par rapport aux ergols déjà présentés (Figure III.1).



**Figure III.1** : densité de différents types de propergols en fonction de leur  $I_{sp}$

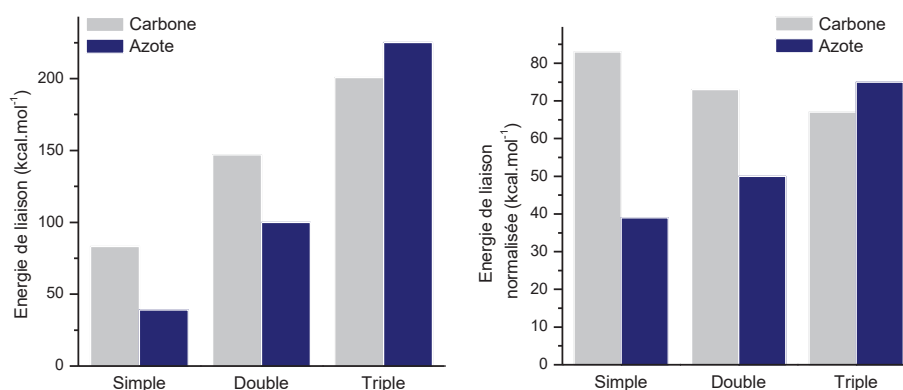
Afin d'obtenir des performances en rupture avec les technologies actuelles, une nouvelle classe de composés énergétiques a été définie ces dernières années : les HEDM (Figure III.1). Il n'existe pas de définition unique du terme HEDM si ce n'est que les différentes équipes de recherche européennes s'accordent sur le fait que ce sont des composés présentant un gain de performance significatif en terme d'impulsion spécifique, de densité et de chaleur de combustion par rapport aux compositions propergoliques actuelles. Néanmoins, des composés comme le RDX, le FOX-7 ou encore le CL-20 répondant à cette définition seront destinés à être utilisés en tant qu'explosif plutôt que pour la propulsion spatiale (Figure III.2).



**Figure III.2** : formules du RDX, du FOX-7 et du CL-20

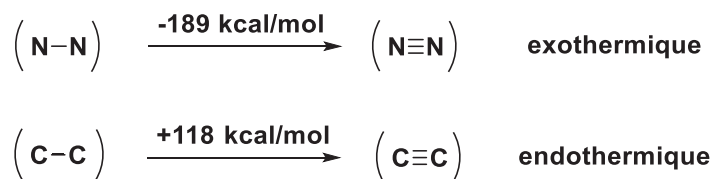
C'est pourquoi, en concertation avec le CNES et ArianeGroup, nous définissons un HEDM comme un matériau permettant un gain de performance de 30 à 50% par rapport aux systèmes propulsifs actuels.

A cette fin, les composés polyazotés connaissent un intérêt croissant dans la course à la performance en propulsion. En effet, une molécule au squelette azoté permet de stocker plus d'énergie que dans les squelettes carbonés. Cela peut s'expliquer par les énergies internes des liaisons diatomiques homonucléaires respectives de l'azote et du carbone pour les simples, double et triples liaisons (Figure III.3). En effet, la différence d'énergie entre les simples et les triples liaisons pour l'azote (189 kcal/mol) est plus grande que dans le cas du carbone (118 kcal/mol).



**Figure III.3** : énergies internes des liaisons diatomiques homonucléaires du carbone et de l'azote (à gauche) / énergies internes des liaisons diatomiques homonucléaires du carbone et de l'azote normalisées par le nombre de paires d'électrons engagées dans la liaison (à droite)<sup>[1]</sup>

De plus, dans le cas de l'azote, l'énergie par doublet d'électron augmente de la simple à la triple liaison contrairement au carbone. Cela implique que les liaisons N≡N sont plus stables que les liaisons N-N et donc que la formation de liaisons N≡N est exothermique (Figure III.4).



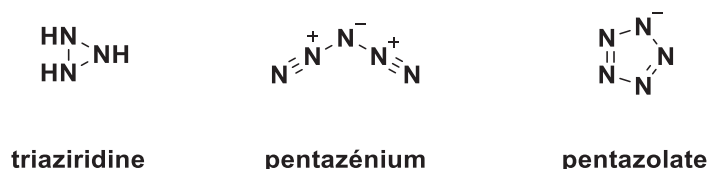
**Figure III.4 :** coût énergétique du passage d'une simple à une triple liaison pour l'azote et le carbone

Enfin, le diazote est le produit de combustion gazeux principal attendu pour les systèmes polyazotés. Sa faible masse molaire permet d'abaisser le terme  $M_0$ , ce qui, comme vu précédemment, permet d'améliorer la force de poussée d'un système propulsif.

De ce fait, la synthèse de composés polyazotés énergétiques a connu un regain d'intérêt au cours des dernières années et constitue la thématique de recherche centrale du laboratoire.

#### IV. Sélection de cibles d'intérêt pour la propulsion spatiale.

Dans cette optique de gain de performance, l'accès à de nouvelles molécules strictement azotées a été décrit ces dernières années. Tout d'abord, la formation d'une triaziridine dans une zéolite est décrite en 1977 par l'équipe de Seff (Figure IV.1) puis la synthèse d'une triaziridine protégée est proposée par photochimie sur des azimines par l'équipe de Dreiding en 1982.<sup>[2,3]</sup> C'est ensuite le cation pentazénium qui est synthétisé avec succès en 1999 par l'équipe de Christie sous la forme d'un sel peu énergétique :  $\text{N}_5^+\text{AsF}_6^-$ .<sup>[4]</sup> Enfin, l'anion pentazolate est détecté en 2002 par cette même équipe par spectrométrie de masse avec ionisation par électro-spray puis il est synthétisé et isolé en 2017 par oxydation phénolique d'un arylpentazole par l'équipe de Zhang.<sup>[5,6]</sup>



**Figure IV.1 :** Composés polyazotés énergétiques

Dans le cadre de cette thèse, nous avons orienté nos travaux vers 2 cibles d'intérêt : l'anion pentazolate et le cyclopentazane, deux structures présentant un cycle à 5 atomes d'azote.

## Introduction : Généralités sur la propulsion et identification des cibles

Le premier chapitre présentera les travaux d'optimisation de la synthèse des arylpentazoles, précurseurs de l'anion pentazolate par rupture de la liaison C-N.

Nous présenterons dans le deuxième chapitre une étude bibliographique retraçant l'histoire de la découverte et de la première synthèse préparative de l'anion pentazolate ainsi que les composés énergétiques récemment développés à partir de cet anion énergétique.

Le troisième chapitre détaillera l'optimisation de la méthode d'oxydation aux iodes hypervalents afin de préparer l'espèce  $N_5^-$  et ses dérivés.

Enfin, nous aborderons dans le quatrième chapitre le développement d'une approche originale pour l'accès au système cyclopentazane par cycloaddition 1,3-dipolaire.

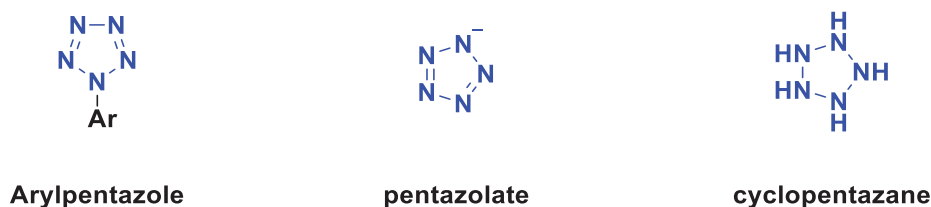


Figure IV.2 : cibles de recherche de cette étude

## V. Références

- [1] T. Klapötke, Ed. , *High Energy Density Materials*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2007**.
- [2] Y. Kim, J. W. Gilje, K. Seff, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 7057–7059.
- [3] L. Hoesch, C. Leuenberger, H. Hilpert, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1982**, 65, 2682–2696.
- [4] K. O. Christe, W. W. Wilson, J. A. Sheehy, J. A. Boatz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2004–2009.
- [5] A. Vij, J. G. Pavlovitch, W. W. Wilson, V. Vij, K. O. Christe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3051–3054.
- [6] C. Zhang, C. Sun, B. Hu, C. Yu, M. Lu, *Science* **2017**, 355, 374–376.

---

Synthèse d'arylpentazoles

---

## I. Etat de l'art

### I.A. Historique

La première approche du motif pentazole à lieu en 1893 lorsque Noelling et Michel décrivent la synthèse d'un azoture de phényle par addition de l'azoture de sodium sur un sel de sulfate de benzènediazonium.<sup>[1]</sup> A l'époque, ces chercheurs n'ont pas mis en évidence le passage par un motif de type pentazole. Il faudra attendre les recherches de Clusius en 1954 qui, par marquage à l'azote 15, a démontré que la formation d'azoture d'aryle par addition de NaN<sub>3</sub> sur un sel de diazonium n'est pas une réaction de Griess-Sandmeyer (Figure I.1). Il a ensuite discuté de l'éventuel passage par des intermédiaires de type pentazène ou pentazole.<sup>[2]</sup>

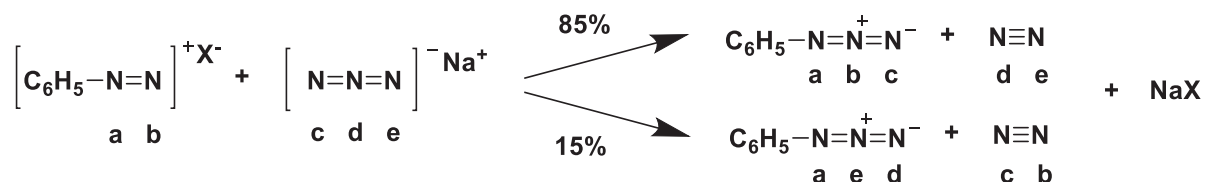


Figure I.1 : répartition des azotes dans les produits de réaction formés après marquage à l'azote 15 d'après Clusius

Ces résultats ont été confirmés par Huisgen et Ugi deux ans plus tard.<sup>[3]</sup> C'est en 1957 qu'ils ont publié la première synthèse du phénylpentazole en étudiant sa cinétique et son mécanisme de décomposition sans toutefois l'isoler.<sup>[4]</sup> En 1958, ces mêmes auteurs ont décrit pour la première fois la formation d'arylpentazoles à -35°C.<sup>[5]</sup> Dans cette étude, Ugi a décrit la synthèse de 6 arylpentazoles à partir du sel de chlorure d'aryldiazonium correspondant. Celui-ci est solubilisé dans un mélange biphasique méthanol/eau : 60/40 et éther diéthylique sur lequel est ajoutée une solution aqueuse d'azoture de sodium à -35°C. Les auteurs soulignent que l'intérêt d'un mélange biphasique réside dans le fait que la partie polaire va solubiliser les sels tandis que la partie apolaire va solubiliser le dérivé azidobenzène formé pendant la réaction. Il est alors possible de purifier l'arylpentazole formé par simple filtration puis rinçages à froid.

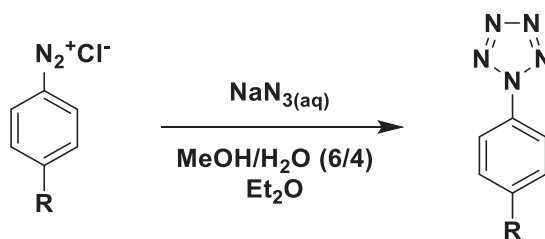


Figure I.2 : synthèse d'un arylpentazole selon Ugi

## Chapitre 1 : Synthèse d'arylpentazoles

Ces travaux présentent la synthèse et les rendements de ces 6 arylpentazoles ainsi que leur température de décomposition (Tableau I.1). On observe que les rendements sont meilleurs et la température de décomposition plus élevée lorsque les arylpentazoles sont substitués par des groupements donneurs.

Composés	Rendement (%)	Température de décomposition (°C)
Phénylpentazole	27	-5 à -3
<i>p</i> -Tolylphénylpentazole	32	2 à 5
<i>p</i> -Chlorophénylpentazole	21	8 à 10
<i>p</i> -Méthoxyphénylpentazole	38	13 à 15
<i>p</i> -Ethoxyphénylpentazole	42	26 à 29
<i>p</i> -Diméthylaminophénylpentazole	52	50 à 54

**Tableau I.1 : rendement et température de décomposition des différents arylpentazoles obtenus par Ugi**

### I.B. Etude de la stabilité des arylpentazoles

Après avoir isolé les premiers arylpentazoles, Huisgen et Ugi ont étudié la stabilité de ces composés. Ils ont étudié la cinétique de dégradation du phénylpentazole à 0°C dans différents solvants (Tableau I.2). Il apparaît ainsi que le phénylpentazole est stabilisé lorsqu'il est solvato par un solvant polaire. On observe alors une cinétique de dégradation plus lente dans le méthanol ou encore l'acétonitrile. Cette cinétique est encore plus lente lorsque le méthanol est mélangé à de l'eau en proportions égales. Cette observation est attribuée au fait que lorsque les arylpentazoles se décomposent, ils passent par un état de transition moins polaire que l'état initial.



## Chapitre 1 : Synthèse d'arylpentazoles

Solvant	$k_1 \cdot 10^4 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$
n-Hexane	$45,2 \pm 0,6$
Tetrachlorure de carbone	$34,0 \pm 0,9$
n-Butanol	$16,85 \pm 0,15$
Toluol	$12,35 \pm 0,25$
Tetrahydrofurane (abs.)	$10,4 \pm 0,10$
Methanol	$9,76 \pm 0,18$
Chloroforme	$8,89 \pm 0,11$
Acetone	$7,69 \pm 0,28$
Acetonitrile	$4,06 \pm 0,03$
Acide formique	$2,31 \pm 0,06$
tetrachlorure de carbone/Acetonitrile	
(80 : 20 Mol%)	$15,1 \pm 0,2$
(60 : 40 Mol%)	$11,15 \pm 0,11$
(40 : 60 Mol%)	$8,03 \pm 0,09$
(20 : 80 Mol%)	$7,11 \pm 0,16$
Méthanol/Eau	(50 : 50 Mol%) $5,69 \pm 0,11$
Acide acétique glacial/Eau	(75 : 25 Mol%) $5,83 \pm 0,13$

**Tableau I.2 : stabilité du phénylpentazole à 0°C en fonction du solvant.**

Ces observations ont donc mené les auteurs à choisir comme solvant un mélange méthanol/eau.

Dans le même temps, Huisgen et Ugi ont étudié l'effet des substituants de la partie aryle sur la stabilité des arylpentazoles.<sup>[6]</sup> En comparant la cinétique de dégradation de différents arylpentazoles substitués dans le méthanol à 0°C, ils ont pu remarquer que plus les groupements sont électrodonneurs et plus l'arylpentazole est stable (Tableau I.3). A l'inverse, des groupements électroattracteurs déstabilisent les arylpentazoles. De plus, les arylpentazoles substitués en position *para* sont mieux stabilisés que les composés substitués aux autres positions. Ils en concluent que pour la synthèse d'un arylpentazole le plus stable possible, il est préférable de passer par un sel d'aryldiazonium substitué par un groupement électrodonneur en position *para*. Ces observations ont été par la suite confirmées en 2004 par Carlqvist grâce à des calculs mettant en jeu différents arylpentazoles substitués par des groupements électrodonneurs et électroattracteurs.<sup>[7]</sup> Ces derniers démontrent que les substituants donneurs permettent de stabiliser la structure car en leur présence, les cycles phényle et pentazole ne sont pas dans le même plan, ce qui est dû aux formes de résonance possibles entre les deux cycles. En présence de groupements électroattracteurs, ces cycles se trouvent dans le même plan. Cela favorise les répulsions électrostatiques et stériques entre le cycle pentazole et les protons en *ortho* de celui-ci ce qui a un effet déstabilisant et favorise donc l'extrusion d'une molécule de N<sub>2</sub>. Concrètement, on observe que le *o*-nitrophénylpentazole a une cinétique de dégradation plus rapide que le *o*-chlorophénylpentazole ou encore que le *o*-méthylphénylpentazole. On observe

## Chapitre 1 : Synthèse d'arylpentazoles

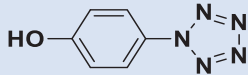
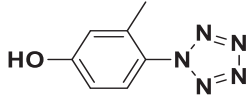
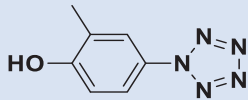
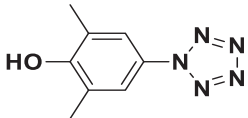
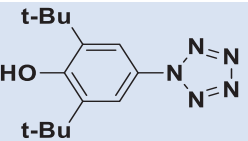
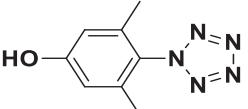
aussi que pour les substituants chloro et méthyl, la cinétique de dégradation est plus rapide en position *ortho* puis *mé*ta et enfin *para*. Dans ces conditions, l'arylpentazole le plus stabilisé est le *p*-diméthylaminophénylpentazole.

Composés	Cinétique de dégradation de l'arylpentazole à 0°C ( $\cdot 10^4 \text{ sec}^{-1}$ )	Rendement de synthèse (%)
<i>o</i> -NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -N <sub>5</sub>	92	4
<i>o</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -N <sub>5</sub>	86	11
<i>m</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -N <sub>5</sub>	23	23
<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -N <sub>5</sub>	12,1	22
<i>o</i> -Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -N <sub>5</sub>	31	25
<i>m</i> -Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -N <sub>5</sub>	7,6	28
<i>p</i> -Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -N <sub>5</sub>	5,6	35
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -N <sub>5</sub>	8,41	24
<i>p</i> -OH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -N <sub>5</sub>	3,2	34
<i>p</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -N <sub>5</sub>	1,67	46

**Tableau I.3 : stabilité des arylpentazoles en fonction de leurs substituants.**

L'équipe de Zhang a plus récemment comparé la stabilité de plusieurs *p*-hydroxyphénylpentazoles à -70°C, -30°C, -20°C et -10°C (Tableau I.4).<sup>[8]</sup> Dans cette étude, on observe les effets de la position des différents substituants sur le cycle phényle. En comparant la stabilité des composés *p*-hydroxy substitués à différentes températures par rapport au composé non substitué, Zhang en conclut que la stabilité du composé augmente avec le nombre de substituants donneurs en position *para/meta* et qu'elle diminue lorsqu'un ou deux substituants donneurs se trouvent en position *ortho*. Il propose pour les composés 2 et 6 (Tableau I.4) que la présence des groupements méthyles en position *ortho* induit une répulsion électrostatique et stérique. Cela diminue l'énergie d'activation nécessaire à l'extrusion d'une molécule de N<sub>2</sub> et facilite la décomposition du cycle pentazole.<sup>[7,8]</sup>

## Chapitre 1 : Synthèse d'arylpentazoles

Composés	Structure	Températures			
		-70°C (jours)	-30°C (jours)	-20°C (jours)	-10°C (heures)
1		Long terme	≥30	≤10	2 à 6
2		Long terme	≥30	≤3	0 à 1
3		Long terme	≥30	≥20	5 à 10
4		Long terme	≥60	≥30	8 à 12
5		Long terme	≥60	≥30	≥12
6		2	non isolable	non isolable	non isolable

**Tableau I.4 : stabilité d'une série de *p*-hydroxyphénylpentazole selon Zhang**

Selon une étude théorique publiée en 2021 par Bo,<sup>[9]</sup> il serait possible de stabiliser les arylpentazoles en substituant la position *ortho* du cycle benzénique par un acide de Lewis et notamment un groupement BH<sub>2</sub> ou CH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>. Il est en effet connu que la faible stabilité cinétique des arylpentazoles est due à la faible barrière énergétique de l'ordre de 20 kcal/mol pour l'extrusion d'une molécule de N<sub>2</sub>.



### Energies d'extrusion de N<sub>2</sub>

R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = H : 19,86 kcal/mol	R <sub>1</sub> = H ; R <sub>2</sub> = BH <sub>2</sub> : 29,41 kcal/mol R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = BH <sub>2</sub> : 27,6 kcal/mol	R <sub>1</sub> = H ; R <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> BH <sub>2</sub> : 27,14 kcal/mol R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> BH <sub>2</sub> : 37,87 kcal/mol
--	---	--

**Figure I.3 : arylpentazole stabilisé par des groupements BH<sub>2</sub> ou CH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub> en *ortho***

L'ajout d'un groupement BH<sub>2</sub> ou CH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub> en position *ortho* permettrait donc d'augmenter l'énergie d'activation nécessaire à cette extrusion. Lorsqu'un second

groupement  $\text{CH}_2\text{BH}_2$  est ajouté, cette énergie serait même doublée. En revanche, l'ajout d'un second groupement  $\text{BH}_2$  ne permettrait pas d'augmenter cette énergie.

### I.C. Mécanisme de formation des arylpentazoles.

Le mécanisme de formation des arylpentazoles a été immédiatement étudié par Clusius et Huisgen en utilisant le marquage par l'azote 15 et la quantification de l'azote gazeux éjecté au cours de la réaction (études cinétiques).<sup>[2-4]</sup> Dans ces études, la formation du pentazole par cyclisation d'un intermédiaire de type pentazène est proposée mais n'a pas été prouvée.<sup>[10]</sup> De plus, Huisgen n'exclut pas le passage par une cycloaddition [4+2], toujours via des études cinétiques.<sup>[11,12]</sup>

L'évolution des techniques d'analyse et notamment de la RMN a permis à l'équipe de Butler de mettre en évidence le passage par un intermédiaire de type pentazène en mesurant la cinétique de dégradation des arylpentazoles par RMN du proton, du carbone 13 et de l'azote 15.<sup>[13,14]</sup> En effet, il a été possible de détecter la présence de cet intermédiaire réactionnel à  $-80^\circ\text{C}$  en suivant la réaction par RMN du proton (Figure I.4). La réaction a été menée directement dans un tube RMN refroidi à  $-90^\circ\text{C}$  pendant l'analyse. Les auteurs précisent que si la température du tube excède  $-75^\circ\text{C}$ , l'intermédiaire de type pentazénium ne sera plus observable. Entre 0 et 6 minutes à  $-90^\circ\text{C}$ , on peut observer l'apparition fugace du produit B ou de son isomère C. Son signal disparaît ensuite à 15 min pour ne laisser place qu'à l'arylpentazole.

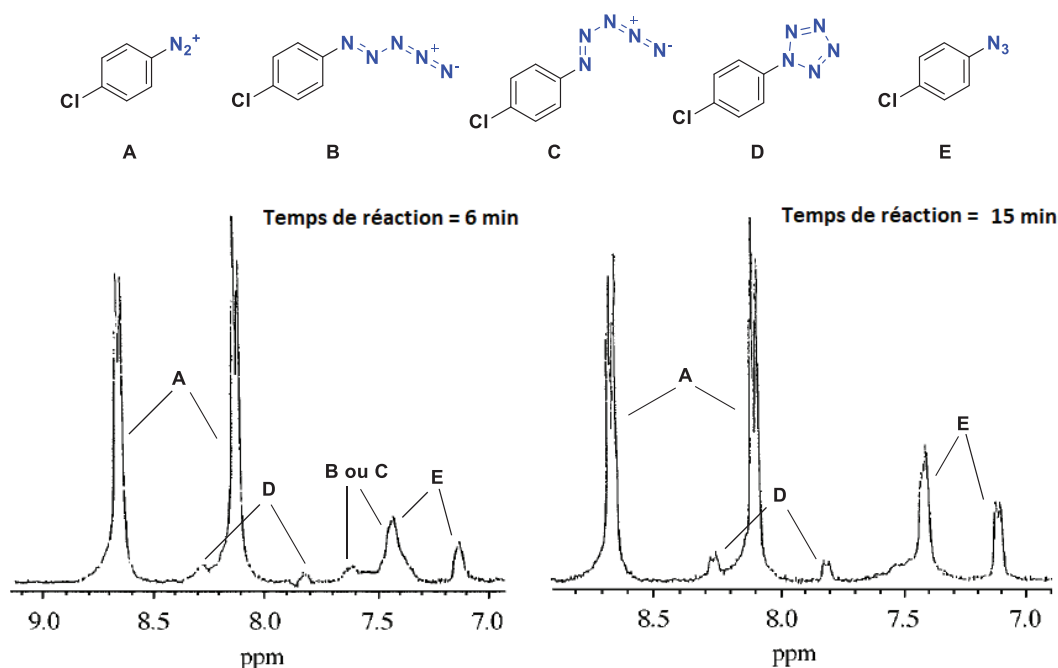


Figure I.4 : suivi de la synthèse du *p*-chlorophénylpentazole par RMN  $^1\text{H}$

## Chapitre 1 : Synthèse d'arylpentazoles

La présence de cet intermédiaire de type pentazène (**B** ou **C**) réfute donc l'hypothèse d'un mécanisme concerté et valide le passage par un mécanisme en plusieurs étapes, ce qui confirme les premières hypothèses de Ugi. A partir de ces résultats, et après calcul des différentes énergies d'activation, l'équipe de Butler a proposé un schéma réactionnel pour la formation des arylpentazoles (Figure I.5). Ces calculs ont permis de démontrer en premier lieu que la forme (*Z,Z*) n'est pas stable. Elle n'apparaît donc pas dans ce schéma réactionnel. Ensuite, il est observé que la forme (*Z,E*) n'est pas en mesure de se cycliser et mène à l'azoture. La forme (*E,E*) peut mener à l'azoture mais une faible barrière énergétique favorise son isomérisation sous forme (*E,Z*). Enfin, seule la forme (*E,Z*) permet la cyclisation pour obtenir le cycle pentazole (Figure I.5).

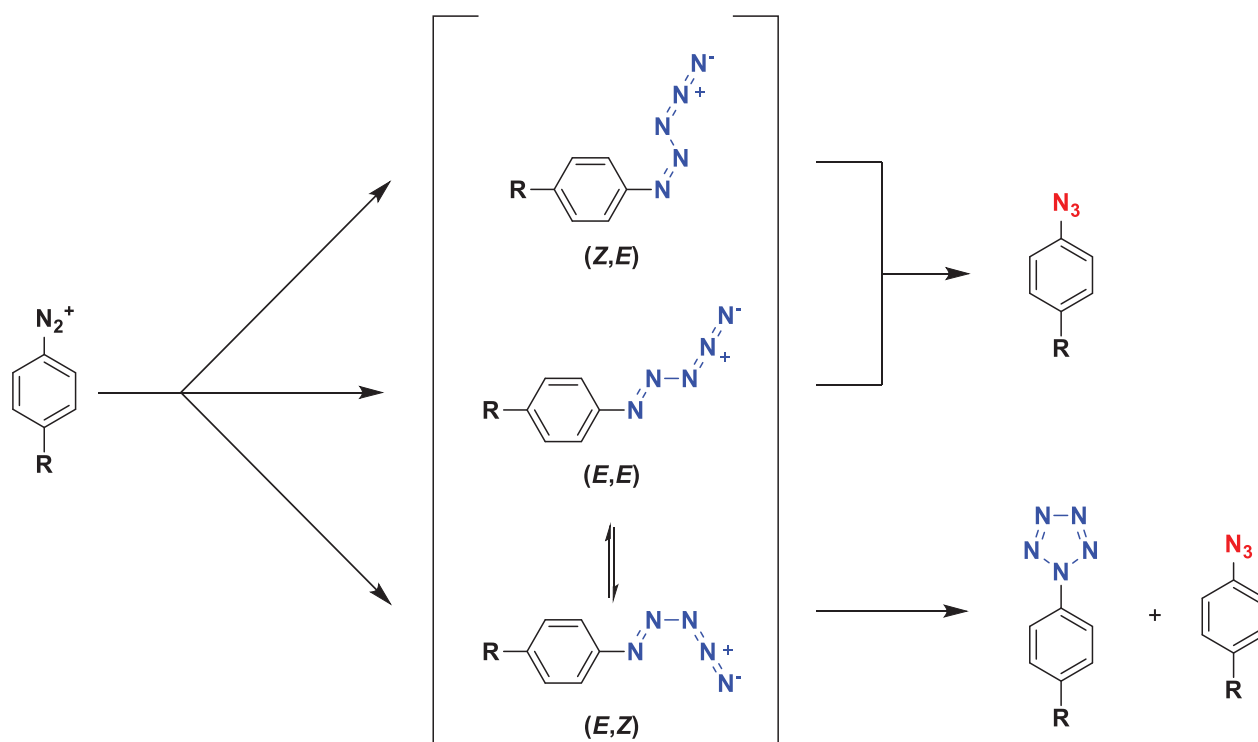


Figure I.5 : schéma réactionnel de formation des arylpentazoles selon Butler

Du point de vue de la sélectivité de la synthèse (ratio  $\text{ArN}_5/\text{ArN}_3$ ), on peut noter qu'une augmentation de la température de synthèse des arylpentazoles peut permettre plus facilement une isomérisation de la forme (*E,E*) vers la forme (*E,Z*) et ainsi améliorer ce ratio en faveur de l'arylpentazole en fin de synthèse.

I.D. Analyses des arylpentazoles.

I.D.1. RMN de l'azote

La première preuve analytique de la formation d'un arylpentazole a été apportée par l'équipe de Witanowski qui a étudié la RMN de l'azote 14 du *p*-diméthylaminophénylpentazole.<sup>[15]</sup> Cet arylpentazole a été choisi car il s'agit du plus stable à long terme et supporte donc un temps d'analyse plus long que ses homologues. L'analyse a été menée dans un mélange de solvant CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOD : 1/1 afin de solubiliser l'arylpentazole et de limiter sa dégradation par extrusion de N<sub>2</sub>. Cependant, la présence d'un dégagement de diazote dans la sonde et la technologie de l'époque (RMN <sup>14</sup>N : 4,3342 MHz) ont permis d'observer uniquement le signal de l'azote N<sub>1</sub> (Figure I.6) ; les autres signaux n'étant pas assez bien définis pour pouvoir conclure. Cet azote émet donc un signal à -70.1 ppm avec comme référence le nitrométhane, ce qui correspond aux valeurs calculées par Witanowski qui prévoyait des déplacements chimiques de -75 ppm pour N<sub>1</sub> ; +7 ppm pour N<sub>2</sub> et N<sub>5</sub> ; et -13 ppm pour N<sub>3</sub> et N<sub>4</sub>.

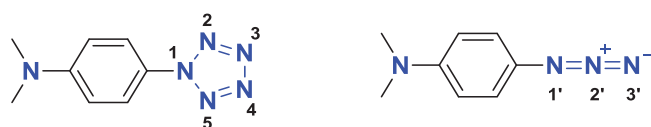


Figure I.6 : *p*-diméthylaminophénylpentazole et *p*-diméthylaminoazidophényle

Par la suite, Müller a pu effectuer le spectre RMN <sup>15</sup>N en abondance naturelle et aussi par marquage en position 2 du *p*-diméthylaminophénylpentazole à -35°C.<sup>[16]</sup>

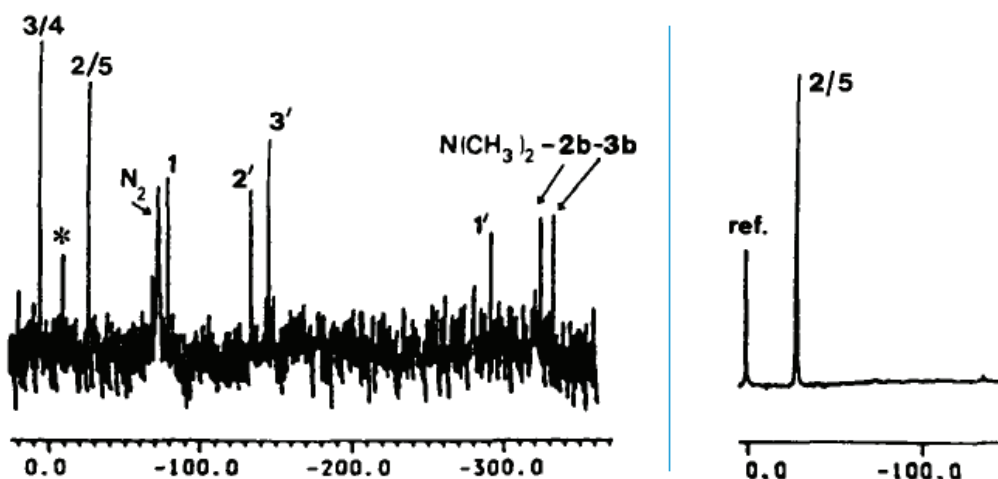


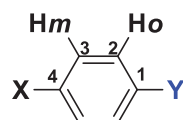
Figure I.7 : spectre RMN <sup>15</sup>N (40,556 MHz) en abondance naturelle d'un mélange *p*-diméthylaminophénylpentazole et *p*-diméthylaminoazidophényle (à gauche) / spectre RMN <sup>15</sup>N du *p*-diméthylaminophénylpentazole marqué en position 2-5 (à droite)

## Chapitre 1 : Synthèse d'arylpentazoles

Il mesure ainsi les déplacements chimiques suivants :  $N_1 = -80,0$  ppm ;  $N_{2-5} = -27,1$  ppm et  $N_{3-4} = +4,9$  ppm pour le motif pentazole et  $N_{1'} = -292,2$  ppm ;  $N_{2'} = -134,6$  ppm ;  $N_{3'} = -146,2$  ppm pour l'azoture correspondant. Cette attribution des azotes est validée par la RMN  $^{15}N$  marquée en position 2 dont le déplacement chimique se trouve à  $-27,5$  ppm pour le motif pentazole et  $-135,3$  ppm pour l'azoture correspondant.

### I.D.2. RMN du proton et du carbone 13.

Le spectre RMN du proton a été effectué par l'équipe de Butler sur plusieurs arylpentazoles et notamment sur le *p*-diméthylaminophénylpentazole (Tableau I.5, entrée 4).<sup>[13]</sup> On observe pour les protons des déplacements chimiques de 8 ppm en *ortho* et 6,91 ppm en *meta*. Les carbones apparaissent à 122,4 ppm (position 2) et 112,2 ppm (position 3). Malheureusement, les carbones quaternaires n'ont pas pu être caractérisés en raison d'un rapport signal sur bruit trop faible mais on peut observer sur les autres arylpentazoles présentés que le motif pentazole a un effet déblindant en position 1 et 4 (Tableau I.5). Pour la RMN du proton, Butler montre que l'effet électroattracteur du motif pentazole est comparable à celui d'un groupement nitro. En effet, les déplacements chimiques mesurés en position *ortho* et *para* sont équivalents en présence d'un groupement nitro ou d'un groupement pentazole. Il précise en revanche que cela n'est pas valable en RMN du carbone 13 car les déplacements chimiques des carbones en *ipso* et *para* diffèrent significativement.



Entrée	Composé		protons		Carbone 13			
	X	Y	Ho	Hm	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>
1	Cl	NO <sub>2</sub>	8,19	7,57	147,4	125,7	130,3	142,05
2	Cl	N <sub>5</sub>	8,18	7,71	138,1	122,95	131,2	133,7
3	Br	N <sub>5</sub>	8,14	7,88	-	-	-	-
4	Me	N <sub>5</sub>	8,05	7,55	134,9	121,3	131,8	136-137
5	Me <sub>2</sub> N	N <sub>5</sub>	8,00	6,91	<i>a</i>	122,4	112,2	<i>a</i>

<sup>a</sup>Signaux trop faibles

**Tableau I.5 : déplacements chimiques RMN  $^1H$  et  $^{13}C$  de plusieurs arylpentazoles dans un mélange  $CD_3OD/CD_2OD$  : 1/1 à  $-30^\circ C$**

### I.D.3. Spectrométrie de masse

Un spectre de masse du *p*-diméthylaminophénylpentazole a été réalisé par l'équipe d'Östmark et publié dans le rapport du FOI en 2005.<sup>[17]</sup>

## Chapitre 1 : Synthèse d'arylpentazoles

Dans cette étude, Östmark indique que pour une énergie d'ionisation de -70 eV (Figure I.8, haut), le pic moléculaire de l'arylpentazole n'est pas observé mais on observe celui de l'azoture correspondant à  $m/z = 162$  et  $163$  (marquage au  $^{15}\text{N}$ ). On observe aussi un premier fragment à  $m/z = 120$  qui correspond à la perte du motif pentazole et un fragment à  $m/z = 119$  attribué à la perte du motif pentazole et celle d'un proton en *ortho* de celui-ci.

Östmark fait remarquer que pour observer le pic moléculaire de l'arylpentazole, il faut diminuer l'énergie d'ionisation à -20 eV (Figure I.8, bas). Le pic est alors observé à  $m/z = 191$ . Cela démontre que la molécule est très sensible.

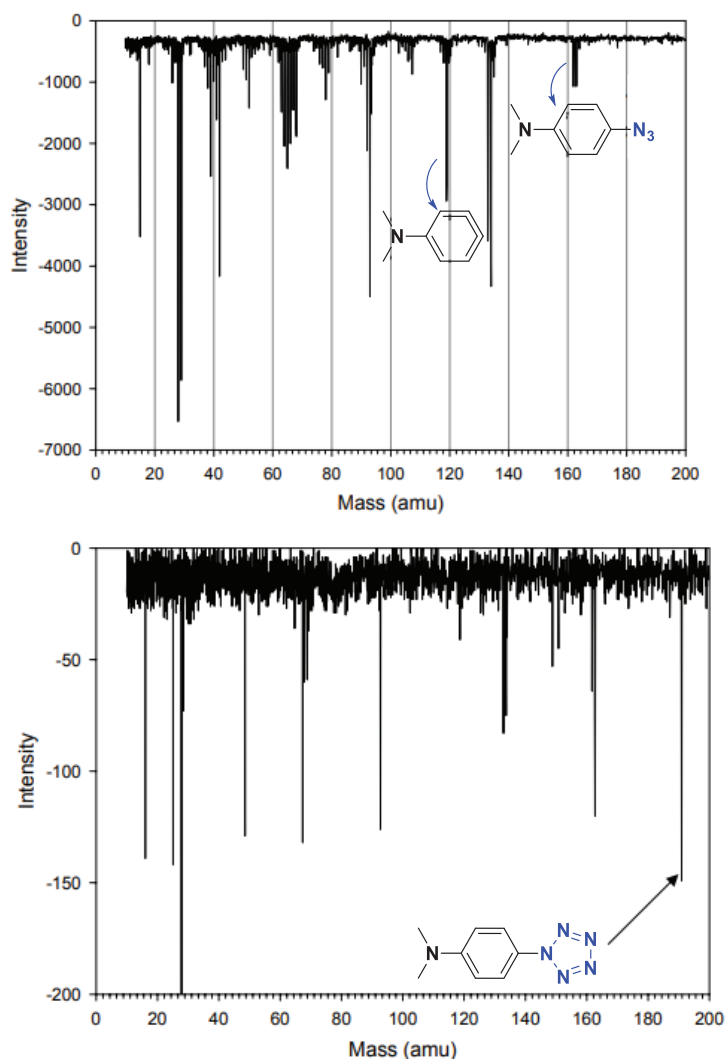
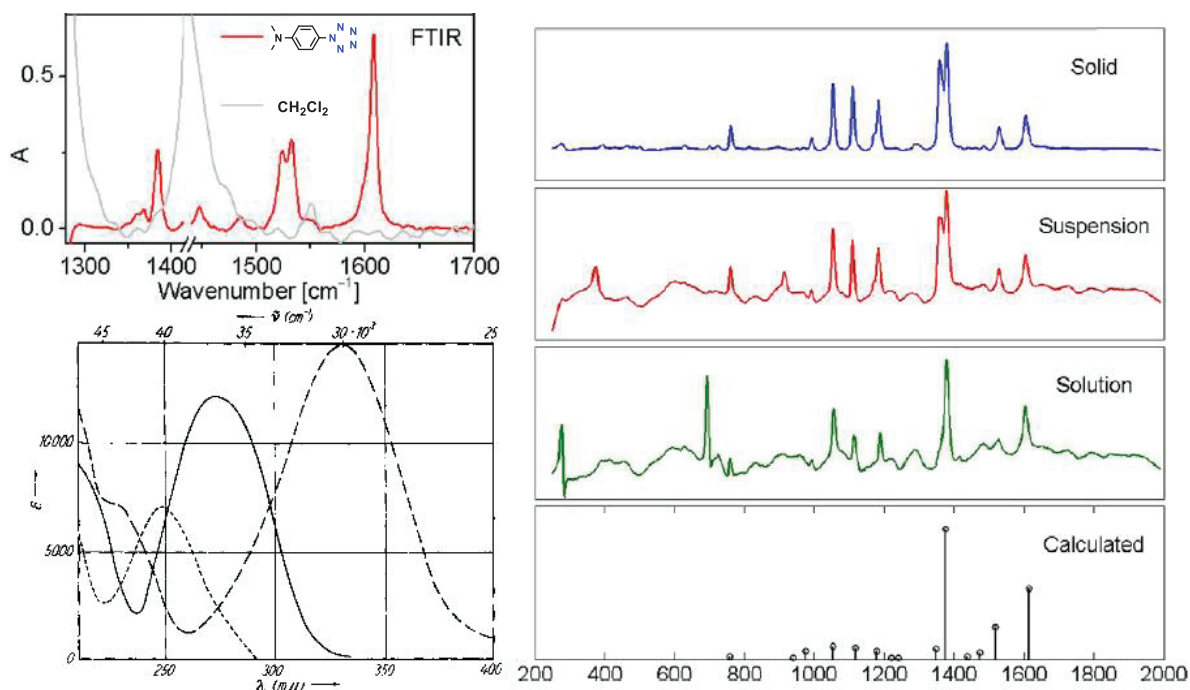


Figure I.8 : spectre du *p*-diméthylaminophénylpentazole en impact électronique (Haut : énergie d'ionisation = -70eV ; Bas : énergie d'ionisation = -20 eV)



I.D.4. Spectres FTIR, Raman et UV du *p*-diméthylaminophénylpentazole

Le *p*-diméthylaminophénylpentazole a été caractérisé par spectrométrie infrarouge par l'équipe de Portius (Figure I.9, en haut à gauche).<sup>[18]</sup> L'analyse est effectuée à 248K. Les raies caractéristiques de l'arylpentazole apparaissent à 1609, 1533, 1525, 1490 et 1386  $\text{cm}^{-1}$  et celles de l'azoture correspondant à 1613, 1291, 1225, 1171 et 1131  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure I.9 :** spectre IR du *p*-diméthylaminophénylpentazole (en haut à gauche)<sup>[18]</sup> ; spectres Raman du *p*-diméthylaminophénylpentazole (à droite)<sup>[19]</sup> ; spectre UV du phénylpentazole (···), du *p*-éthoxyphénylpentazole (---), et du *p*-diméthylaminophénylpentazole (- - -) (en bas à gauche)<sup>[5]</sup>

Le spectre Raman du *p*-diméthylaminophénylpentazole a été réalisé par l'équipe de Geiger en 2012 sous forme solide à 85K, en suspension à 263K dans l'acétonitrile et en solution dans le dichlorométhane à 273K (Figure I.9, à droite). On observe que les différents spectres sont assez semblables avec des raies communes attribuées au cycle pentazole à 1109, et 992  $\text{cm}^{-1}$  et une raie à 1529  $\text{cm}^{-1}$  attribuée à la liaison C-N de l'arylpentazole.

Le spectre UV a été réalisé en 1958 par Ugi dans le but d'étudier les effets bathochromes des substituants donneurs sur le groupement phényle des arylpentazoles.<sup>[5]</sup> Il observe grâce à ce spectre que les arylpentazoles absorbent dans l'UV et que le  $\lambda_{\text{max}}$  du *p*-diméthylaminophénylpentazole est de 333 nm (Figure I.9, en bas à gauche).

I.D.5. Diffraction des rayons X

Toutes les analyses précédentes mettent en avant la synthèse d'un nouveau composé possédant le motif pentazole mais aucune n'apporte la preuve structurale d'un tel composé. Il faudra attendre 1983 pour que Wallis et Dunitz publient le premier cliché par DRX du *p*-diméthylaminophénylpentazole (Figure I.10).<sup>[20]</sup>

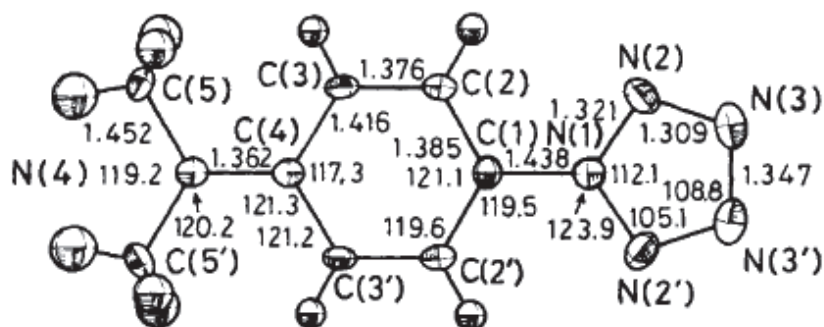


Figure I.10 : cliché DRX du *p*-diméthylaminophénylpentazole

Ce composé a été cristallisé à  $-15^{\circ}\text{C}$  dans du dichlorométhane puis les cristaux ont été refroidis à  $-145^{\circ}\text{C}$  pour pouvoir être étudiés par DRX en évitant toute dégradation. Les distances N-N mesurées vont de 1,309 Å à 1,347 Å. Elles se trouvent entre les distances théoriques d'une liaison N-N simple (1,45 Å) et double (1,25 Å), ce qui démontre la résonance présente au sein du cycle pentazole.

Un second cliché DRX a été publié en 2004 par l'équipe de Biesemeier représentant le *p*-pentazolylbenzènesulfonate en présence d'un éther couronne (Figure I.11).<sup>[21]</sup> Il s'agit des deux seuls clichés DRX d'arylpentazoles connus. Ce second cliché a été obtenu par diffusion liquide de l'éther de pétrole dans le THF après 3 jours à  $-70^{\circ}\text{C}$  et a nécessité l'utilisation d'un éther couronne. Il est intéressant de remarquer que dans ce cliché, la liaison N<sub>3</sub>-N<sub>4</sub> est étonnamment longue (1,43 Å), ce qui correspond à une liaison N-N simple, tandis que les autres liaisons N-N du cycle sont relativement courtes (1,21 à 1,29 Å) ce qui correspond à des liaisons N-N doubles. Le motif pentazole ici semble donc posséder une très faible résonance.

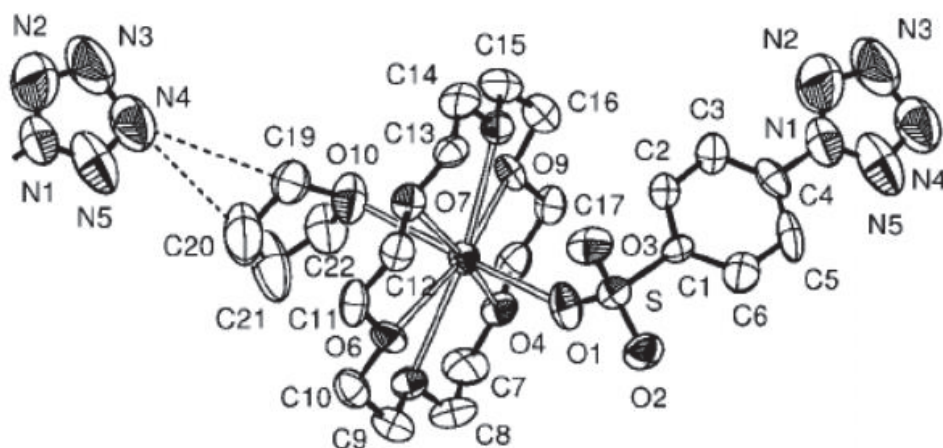


Figure I.11 : cliché DRX du [THF-K-18-crown-6][O<sub>3</sub>S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N<sub>5</sub>]

Ces analyses permettent d'apporter la preuve structurale de l'existence de tels composés et valident les hypothèses initiales de Huisgen et Ugi.

En conclusion, les arylpentazoles sont des composés à l'existence solidement établie grâce à un large éventail de méthodes d'analyse validant précisément leurs structures. Ces résultats offrent ainsi des bases solides pour la synthèse de nouveaux arylpentazoles.

### I.E. Synthèses de nouveaux arylpentazoles

Depuis les premières publications de Huisgen et Ugi de nombreux arylpentazoles ont été synthétisés avec succès et plusieurs optimisations ont été décrites afin d'adapter ces synthèses aux différents substrats désirés. Le premier arylpentazole a été synthétisé par Ugi<sup>[5]</sup> directement à partir du chlorure de *p*-diméthylaminophényldiazonium solubilisé à -35°C dans un milieu biphasique : méthanol aqueux à 60% et éther de pétrole (Figure I.12). L'éther de pétrole sert ici de fluide calorifique pour pouvoir dissiper l'exothermie de la réaction lors de l'ajout au goutte à goutte d'une solution de NaN<sub>3</sub> aqueuse. Un précipité incolore est alors filtré dans un verre fritté à double-enveloppe refroidi à -30°C puis lavé par un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH à -40°C pour éliminer l'azoture correspondant formé. Le *p*-diméthylaminophénylpentazole est isolé avec un rendement de 52%. Ugi précise que les arylpentazoles sont stockés à -10°C et qu'à cette température ils explosent au moindre contact.

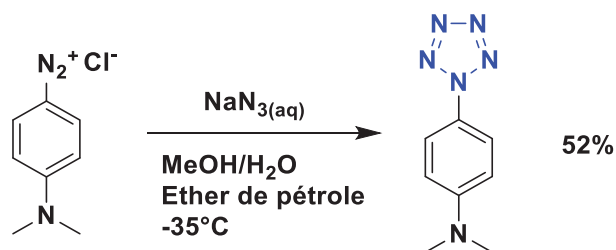


Figure I.12 : synthèse du *p*-diméthylaminophénylpentazole selon Ugi

En 2013, Ek propose la synthèse optimisée de différents arylpentazoles. Il présente ainsi la synthèse du *p*-hydroxyphénylpentazole (1), du *p*-*t*-butylphénylpentazole (2), du *p*-nitrophénylpentazole (3), du *p*-pentazolyphénylsulfonate de sodium ; barium ; et potassium (4) et du 3,4-dicyanoimidazopentazololate de sodium (5) (Figure I.13).<sup>[22]</sup>

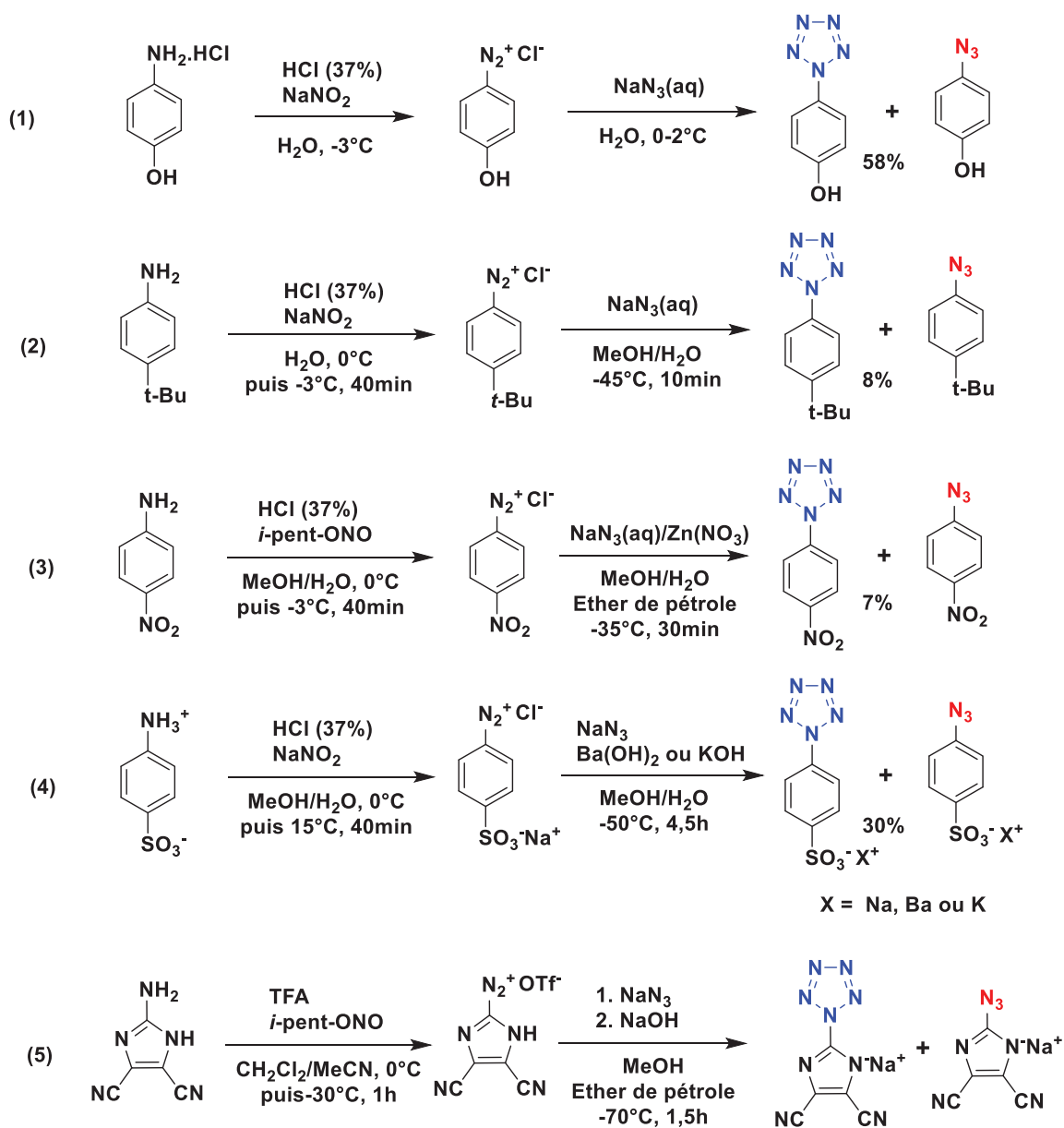


Figure I.13 : synthèse de différents arylpentazoles selon Ek

## Chapitre 1 : Synthèse d'arylpentazoles

On peut remarquer dans ces synthèses différents changements concernant le mode opératoire initial. En premier lieu, pour la synthèse du *p*-hydroxyphénylpentazole (**1**), la température est maintenue à 0°C lors de l'ajout de NaN<sub>3</sub> au goutte à goutte. Les auteurs indiquent que d'après Benin,<sup>[23]</sup> plus la synthèse de l'arylpentazole se fait à haute température, plus le ratio ArN<sub>5</sub>/ArN<sub>3</sub> est en faveur de l'arylpentazole. Toutefois, cela entre en compétition à 0°C avec la dégradation thermique de l'arylpentazole en azoture correspondant. Les auteurs obtiennent ainsi un ratio ArN<sub>5</sub>/ArN<sub>3</sub> de 1/1,2 à 0°C contre 1/2 à -30°C avec un rendement de 58% à 0°C pour le *p*-hydroxyphénylpentazole (**1**).

De plus, aucun fluide calorifique n'est utilisé pour la synthèse du *p*-hydroxyphénylpentazole (**1**), du *p-t*-bu-phénylpentazole (**2**) et des *p*-pentazolylphénylsulfonates (**4**). Dans le cas de la synthèse du *p-t*-Bu-phénylpentazole, le sel d'aryldiazonium est ajouté au goutte à goutte dans une solution de NaN<sub>3</sub> en raison de sa totale solubilité dans le milieu réactionnel.

Le nitrite utilisé pour former le sel de diazonium est aussi adapté à chaque synthèse. Ainsi le nitrite d'isopentyle est utilisé lors de la synthèse du *p*-nitrophénylpentazole (**3**) et du 3,4-cyanoimidazopentazole (**5**).

Il est aussi possible de filtrer le sel d'aryldiazonium formé dans le cas des *p*-pentazolylphénylsulfonates (**4**) et du 3,4-cyanoimidazopentazole (**5**) pour éliminer un surplus d'eau et des sels polluants.

Les auteurs observent des rendements faibles de 8 et 7% respectivement pour la synthèse du *p-t*-Bu-phénylpentazole (**2**) et du *p*-nitrophénylpentazole (**3**). Dans le 1<sup>er</sup> cas, le groupement *t*-Bu n'est pas assez donneur, le cycle pentazole n'est donc pas assez stabilisé ; dans le 2<sup>ème</sup>, du Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> doit être ajouté afin de stabiliser le composé obtenu qui se décompose rapidement après formation à -35°C. Il s'agit de la première synthèse avec succès d'un arylpentazole substitué par un groupement nitro.

Enfin, les auteurs proposent la synthèse d'un produit au motif pentazole inédit. Il s'agit du sel sodé de 3,4-dicyanoimidazopentazolate (**5**) qui est préparé selon une procédure habituelle mais en utilisant le TFA comme acide. Les auteurs précisent que celui-ci est extrêmement sensible aux stimuli mécaniques. L'ajout d'azoture de sodium se fait à -70°C. Le produit n'est pas isolé et le mélange est directement prélevé pour être analysé par spectroscopie UV et RMN <sup>13</sup>C.

En définitive, il existe désormais de nombreux arylpentazoles décrits dans la littérature et autant de méthodes d'accès en fonction des substituants de la partie aromatique. Elles découlent de la stabilité finale des produits visés et surtout de leur cinétique de dégradation à plus ou moins basse température. L'intérêt de ces

différentes structures réside dans l'activation de la liaison C-N liant le motif pentazole au cycle benzénique afin d'accéder à l'anion pentazolate par rupture de cette même liaison. Cette partie sera traitée dans les chapitres 2 et 3.

## II. Synthèse du 4-hydroxy-3,5-diméthylphénylpentazole et optimisation.

Un des objectifs de cette thèse étant la synthèse et l'étude de l'anion pentazolate, l'arylpentazole choisi ici est le 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole. En effet, cet arylpentazole a permis en 2017 la première synthèse de l'anion pentazolate.<sup>[24]</sup> Cependant ce chapitre ne présentera que la synthèse de l'arylpentazole et son optimisation. La partie concernant l'anion pentazolate sera traitée dans le chapitre 3.

### II.A. Vers la synthèse du 4-hydroxy-3,5-diméthylphénylpentazole

#### I.A.1. Synthèse de l'aniline de départ.

Le produit de départ de cette synthèse est la 3,5-diméthyl-4-hydroxyaniline mais ce produit n'est pas disponible commercialement. Une synthèse a donc été élaborée au laboratoire à partir du 2,6-diméthyl-4-nitrophénol (Figure II.1). Le précurseur est réduit par NaBH<sub>4</sub> en présence de palladium sur charbon à température ambiante. Il est ensuite purifié par différents lavages puis précipité dans de l'acide chlorhydrique 37% au réfrigérateur pendant une nuit. L'aniline peut ensuite être fraîchement préparée par neutralisation avec du NaHCO<sub>3</sub>.

La synthèse initiale de ce composé était menée sur une échelle de 20 mmol pour des rendements de l'ordre de 75%. Afin de pouvoir réaliser la synthèse de l'arylpentazole à plus grande échelle, une étude de *scale-up* a été menée. L'aniline a pu être préparée à partir de 120 mmol de produit de départ pour un rendement de l'ordre de 90% sans modification du protocole. Ce produit doit être conservé à l'abri de la lumière et sous atmosphère inerte car il est sensible à l'oxydation. Cependant, il est possible de le conserver à long terme sous sa forme chlorhydrate à température ambiante et à la lumière.

Cette synthèse possède des limites à l'échelle du laboratoire car elle nécessite la manipulation de grandes quantités de phases aqueuses et leur évaporation. L'utilisation d'un mode opératoire sous pression de dihydrogène en autoclave pourrait être envisagée pour s'affranchir des grands volumes de solvant.<sup>[25]</sup> De plus, ce type de synthèse pourrait permettre une meilleure sélectivité, éviter le recours à une

purification par lavages successifs et ainsi limiter les quantités de phases aqueuses utilisées en ne comportant qu'une phase d'extraction au HCl aqueux.

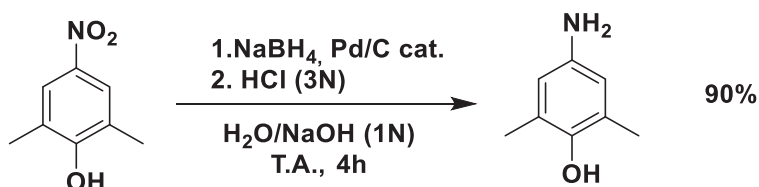


Figure II.1 : synthèse de la 3,5-diméthyl-4-hydroxyaniline effectuée au laboratoire

### II.A.2. Synthèse du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole selon l'équipe de Zhang.

Le mode opératoire initial choisi est celui publié par l'équipe de Zhang (Figure II.2).<sup>[8]</sup>

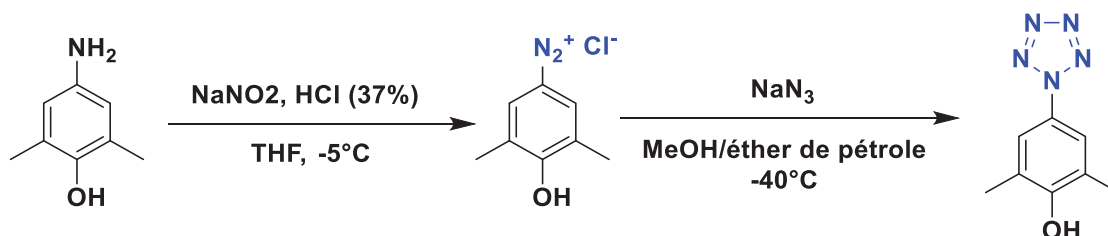


Figure II.2 : synthèse du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole selon Zhang

L'aniline est d'abord solubilisée dans le THF puis le mélange est refroidi à -5°C et acidifié à l'acide chlorhydrique 37%. Une solution aqueuse de NaNO<sub>2</sub> est ajoutée au goutte à goutte en contrôlant la température car la réaction est exothermique. Le mélange est agité pendant 30 min puis est refroidi à -40°C à l'aide d'un cryoplongeur (Figure II.3). Une solution MeOH/éther de pétrole 1/2 préalablement refroidie à -40°C est ajoutée puis une solution aqueuse d'azote de sodium est refroidie à 0°C et ajoutée au goutte à goutte jusqu'à apparition d'un précipité dans le milieu. L'éther de pétrole est utilisé ici en dissipateur calorifique. Le solide est ensuite filtré à -40°C à l'aide d'un verre fritté à double-enveloppe (Figure II.3) puis est collecté et conservé à froid dans un Dewar de stockage refroidi à l'azote liquide (Figure II.3). Le rendement de cette synthèse est donné dans la littérature pour entre 15 et 35%.<sup>[8]</sup>



**Figure II.3 :** de gauche à droite : photo du cryoplongeur (groupe froid) ; photo du cryoplongeur (sonde + bain + canne) ; photo du système de filtration avec verre fritté à double-enveloppe ; photo du Dewar de stockage des arylpentazoles.

Ce protocole a démontré certaines limites lors de sa reproduction au laboratoire. En effet l'utilisation de l'éther de pétrole diminue la solubilité des sels dans le milieu car celui-ci est miscible avec le méthanol. Cela implique donc la présence de sels inorganiques polluants dans le solide récupéré après filtration. De plus, lors de la remontée en température du filtrat, un dégagement gazeux est observé. Ceci peut être la preuve qu'une partie de l'arylpentazole est soluble dans le milieu et est éliminé lors de la filtration dans le verre fritté à double-enveloppe. Il est aussi observé que le solide obtenu ne peut pas être totalement séché à  $-40^{\circ}\text{C}$  et cela implique des imprécisions sur les rendements obtenus. En effet, l'estimation d'un rendement pour un composé solide refroidi à  $-40^{\circ}\text{C}$  est problématique du fait de la condensation d'eau à sa surface qui fausse la mesure pendant sa pesée et donc le calcul du rendement.

### II.A.3. Optimisations préalables

Ce mode opératoire a subi plusieurs modifications menées au Centre de Recherche du Bouchet et au LHCEP. Lors de la synthèse de l'aryldiazonium, il a été observé que si la température augmentait au-dessus de  $-2^{\circ}\text{C}$ , une réaction de couplage azo se produisait (Figure II.4)<sup>[26]</sup>.



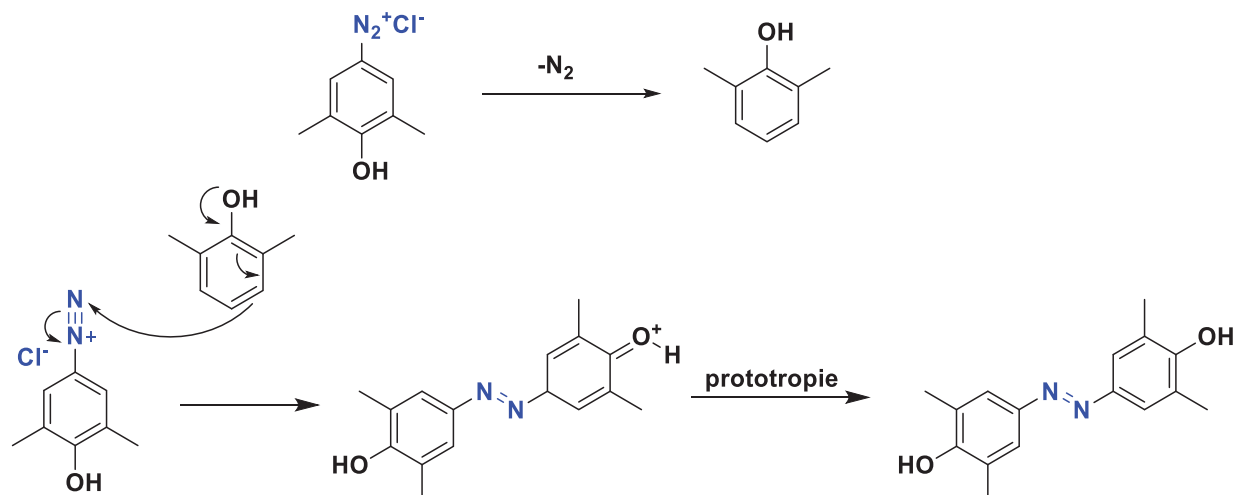


Figure II.4 : mécanisme de la réaction de couplage azo

En remontant en température, l'aryldiazonium formé se dégrade et le produit de dégradation formé réagit sur le sel d'aryldiazonium encore en solution selon une  $S_EAr$ . L'intermédiaire se réaromatise pour donner le composé azo correspondant. Ce composé a pu être observé en RMN  $^1H$  où l'on peut observer ses pics caractéristiques dans le  $CD_3OD$  à 2,34 ppm pour les méthyles et à 8,26 ppm pour les protons aromatiques (Figure II.5), ainsi qu'en HRMS en mode positif où un pic de  $m/z = 257,1$  a pu être mesuré. Ces déplacements chimiques sont en accord avec les déplacements des composés azos disponibles dans la littérature.[27]

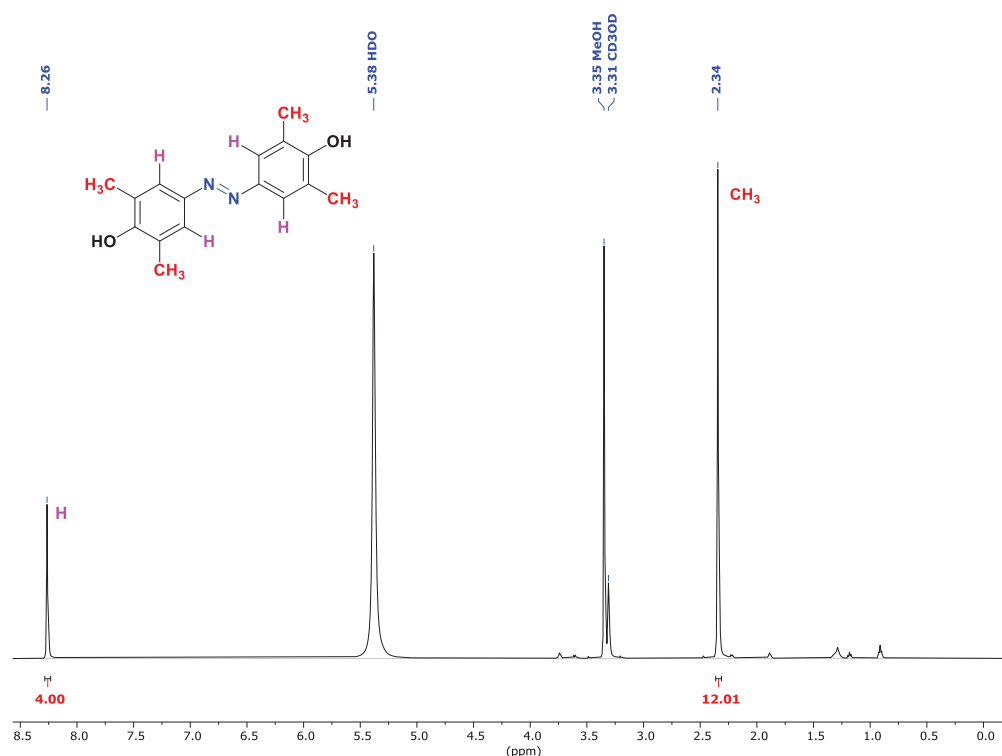


Figure II.5 : spectre RMN  $^1H$  du composé azo issu de la dégradation de l'aryldiazonium ( $CD_3OD$ , 500 MHz)

## Chapitre 1 : Synthèse d'arylpentazoles

Une autre modification réalisée par rapport au mode opératoire initial a été de remplacer l'éther de pétrole par de l'heptane. En effet l'heptane et le méthanol ne sont pas miscibles. Le mélange devient alors biphasique et permet une meilleure solubilité des sels inorganiques dans la phase méthanol. La quantité de solvant apolaire (heptane) a aussi été divisée par 3 car il peut causer des difficultés lors de la filtration de l'arylpentazole.

L'optimisation du protocole proposé a permis d'obtenir un ratio molaire  $\text{ArN}_5/\text{ArN}_3$  de 9/1. Ce ratio est calculé d'après les analyses RMN  $^1\text{H}$  réalisées à  $-40^\circ\text{C}$  sur un spectromètre 500 MHz (Figure II.6). On peut observer les déplacements chimiques caractéristiques de l'arylpentazole à 7,77 ppm pour les protons aromatiques et à 2,32 ppm pour les méthyles. On observe aussi ceux de l'azoture correspondant, le 4-azido-2,6-diméthylphénol, à 6,63 ppm pour les protons aromatiques et 2,18 ppm pour les méthyles. Ces déplacements chimiques sont en accord avec les déplacements chimiques disponibles dans la littérature.[8]

Le rendement brut calculé après pesée rapide est de 49%, mais comme indiqué précédemment, il comprend une grande marge d'erreur du fait de la condensation de l'eau à la surface du solide refroidi à  $-40^\circ\text{C}$  et de la présence résiduelles de contaminants qui ne peuvent être éliminés totalement.

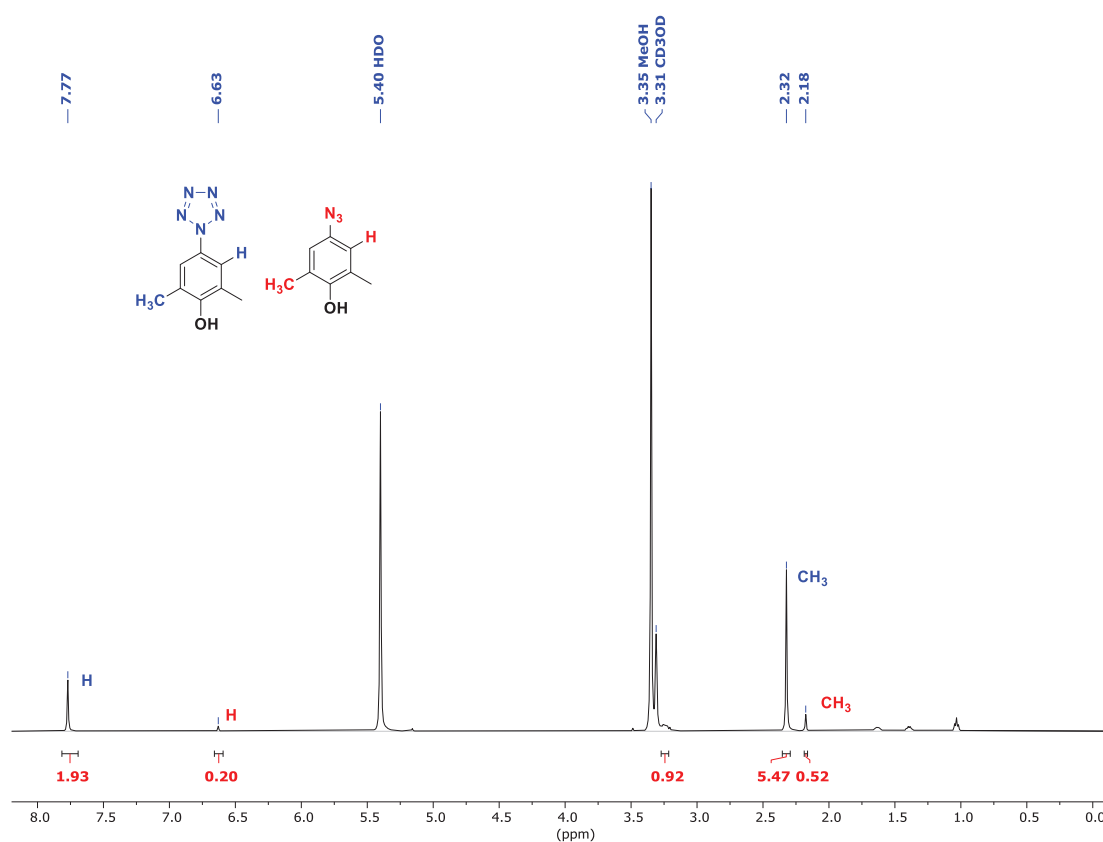
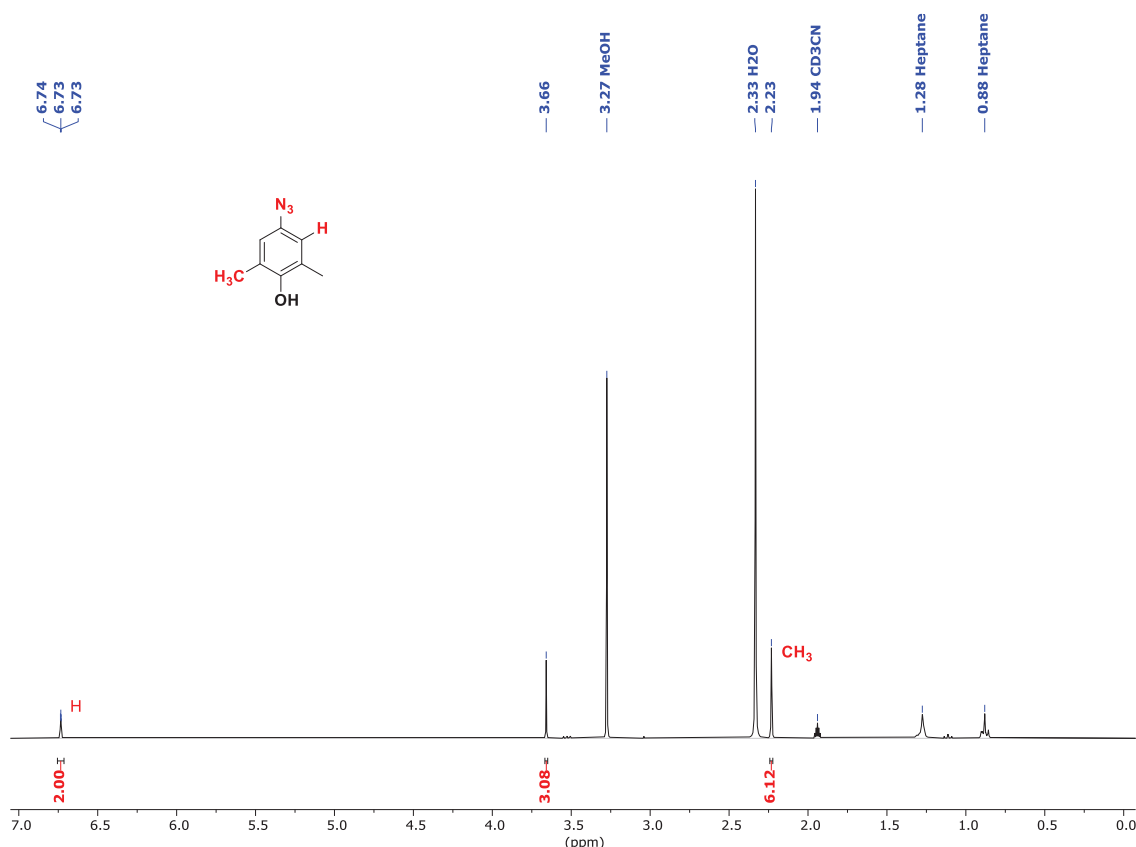


Figure II.6 : spectre RMN  $^1\text{H}$  du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole effectué à  $-40^\circ\text{C}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz)

## II.B. Estimation d'un rendement de synthèse de l'arylpentazole

Comme indiqué ci-dessus, il est difficile de mesurer le rendement de synthèse d'un arylpentazole. Une méthode a donc été imaginée afin d'estimer ce rendement. L'arylpentazole est filtré dans le verre fritté double-enveloppe à  $-40^{\circ}\text{C}$  puis rincé à froid avec un mélange méthanol/eau afin de solubiliser les sels inorganiques ainsi que le sous-produit azoturé. On laisse ensuite le solide remonter à température ambiante dans le verre fritté puis le solide obtenu est récupéré dans l'acétate d'éthyle et le solvant est évaporé. Le résidu obtenu est analysé en RMN  $^1\text{H}$  (Figure II.7). Les pics observés correspondent aux pics caractéristiques du 4-azido-2,6-diméthylphénol, produit de décomposition thermique de l'arylpentazole.

Ce résidu est ensuite pesé afin d'obtenir un rendement final. Ce mode opératoire a été répété 3 fois avec pour chaque expérience un rendement d'environ 17%. Cette bonne répétabilité nous permet d'estimer un rendement majoré de génération de l'arylpentazole de l'ordre de 17%.



**Figure II.7 :** spectre RMN  $^1\text{H}$  du résidu obtenu après retour à température ambiante du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300 MHz)

Il devient alors nécessaire dans une optique future de synthèse de l'anion pentazolate d'améliorer le rendement de cette étape. La première étape de cette optimisation

consiste à améliorer nettement la sélectivité de cette synthèse afin de former sélectivement  $\text{ArN}_5$ . Le but est de pouvoir s'affranchir du processus de filtration pour éviter toute perte d'arylpentazole à ce stade.

## II.C. Optimisation du ratio $\text{ArN}_5/\text{ArN}_3$

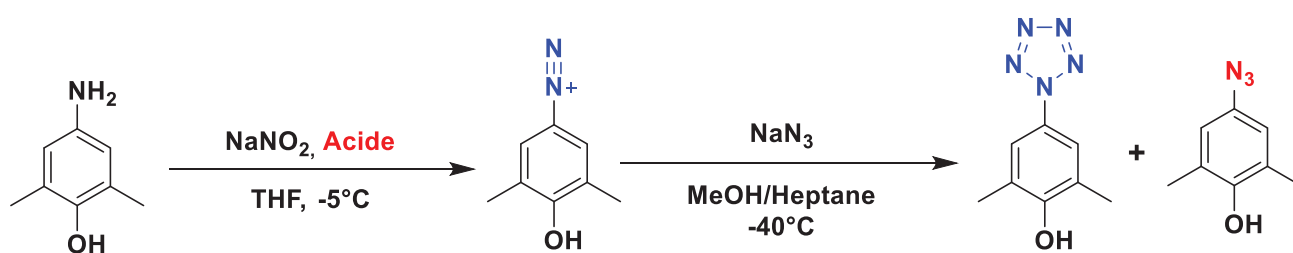
Plusieurs méthodes ont été utilisées dans le but d'améliorer le ratio  $\text{ArN}_5/\text{ArN}_3$ . En premier lieu, la variation des différents réactifs a été explorée puis la sélectivité de la réaction en fonction de la température a été étudiée.

### II.C.1. Variation des acides utilisés

Le ratio  $\text{ArN}_5/\text{ArN}_3$  a été suivi au cours de cette étude par RMN  $^1\text{H}$  effectuée à  $-40^\circ\text{C}$  dans le  $\text{CD}_3\text{OD}$ . Différents acides pour la synthèse du sel d'aryldiazonium ont été testés :  $\text{HBr}$ ,  $\text{HCl}$ , l'APTS (acide paratoluènesulfonique) et  $\text{HBF}_4$ . Le but de cette étude est d'étudier l'évolution du ratio  $\text{ArN}_5/\text{ArN}_3$  en fonction de la stabilité du sel d'aryldiazonium. En effet la littérature permet de dégager une tendance en fonction de l'anion du sel d'aryldiazonium<sup>[28]</sup> :



Les différents ratios  $\text{ArN}_5/\text{ArN}_3$  obtenus sont donnés dans le Tableau II.1 ci-après.



Acide	HBr	HCl	APTS	$\text{HBF}_4$	$\text{HBF}_4^a$
ratio $\text{PhN}_5/\text{PhN}_3$	3/1 <sup>b,c</sup>	9/1	3/7	1/99	9/1

<sup>a</sup>réaction en deux étapes avec le sel d'aryldiazonium isolé puis réengagé pour former l'arylpentazole.

<sup>b</sup>résultat non reproductible obtenu en remplaçant  $\text{NaNO}_2$  par du nitrite d'isopentyle.

<sup>c</sup>présence de 60% de dérivé azo produit de décomposition de l'arylpentazole par réaction de couplage azo

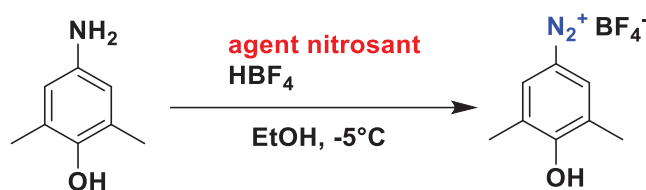
**Tableau II.1 : ratio  $\text{ArN}_5/\text{ArN}_3$  obtenu en variant l'acide utilisé**

Tout d'abord, l'utilisation de l'acide bromhydrique ne permet pas d'obtenir des résultats reproductibles, son utilisation a donc été abandonnée.

## Chapitre 1 : Synthèse d'arylpentazoles

Ensuite, il apparaît que plus le sel d'aryldiazonium est stabilisé, plus le ratio  $\text{ArN}_5/\text{ArN}_3$  est en faveur de l'azoture. Lorsque le sel d'aryldiazonium est stabilisé par des groupements tosylates ou tétrafluoroborates, on observe que la formation de l'arylpentazole est défavorisée au profit de l'azoture d'aryle.

Nous avons alors tenté d'isoler le sel de tétrafluoroborate de 3,5-diméthyl-4-hydroxyphényldiazonium avant de le faire réagir avec  $\text{NaN}_3$ . Une première synthèse a été effectuée en utilisant du  $\text{NaNO}_2$  comme agent de diazotation dans l'éthanol (Figure II.8).



**Figure II.8 :** synthèse du sel de tétrafluoroborate de 3,5-diméthyl-4-hydroxyphényldiazonium

Le premier agent nitrosant utilisé est le  $\text{NaNO}_2$ . Le sel de diazonium formé est isolé par précipitation dans l'éther diéthylique froid.

Le point faible de cette synthèse est que le sel d'aryldiazonium est obtenu en mélange avec  $\text{NaBF}_4$  en fin de réaction. Cette pollution a pu être mise en évidence par dosage par RMN  $^1\text{H}$  en utilisant le phénol comme étalon interne. Le  $\text{NaNO}_2$  a donc été remplacé par le nitrite d'isopentyle. L'avantage est que celui-ci forme de l'alcool amylique comme sous-produit qui est soluble dans l'éthanol. Cet alcool est donc éliminé lors de la filtration ce qui permet d'isoler le sel d'aryldiazonium avec un rendement de l'ordre de 90%.

**Mise en garde pyrotechnique :** bien que stabilisés par des ions volumineux, les sels d'aryldiazonium restent des composés sensibles à manipuler avec précautions. En ce sens, la sensibilité à la friction et au choc du sel de tétrafluoroborate de 3,5-diméthyl-4-hydroxyphényldiazonium a été testée (Cf Annexe Pyrotechnique en fin d'ouvrage). Ces tests ont révélé une sensibilité au choc à partir de 16 J et une sensibilité à la friction à partir de 252 N. Ce sel d'aryldiazonium doit ainsi être considéré comme un composé pyrotechnique et nécessite d'être manipulé avec les précautions inhérentes à l'utilisation de tels composés.

Lorsque le sel de tétrafluoroborate de 3,5-diméthyl-4-hydroxyphényldiazonium a été isolé puis réengagé pour former l'arylpentazole correspondant, un ratio  $\text{ArN}_5/\text{ArN}_3$  de 9/1 a été obtenu contre 1/99 lorsqu'il n'est pas isolé. Cette différence majeure

demeure inexpiquée à ce jour dans la mesure où le seul sous-produit formé lors de l'obtention du ratio 1/99 est du  $\text{NaBF}_4$ .

Nous avons donc démontré qu'il était possible de moduler la nature de l'anion stabilisant le sel d'aryldiazonium et que différents ratios  $\text{ArN}_5/\text{ArN}_3$  étaient obtenus en fonction du sel d'aryldiazonium mis en jeu. Le meilleur ratio obtenu est de 9/1 dans deux cas : lors de l'utilisation du sel de chlorure d'aryldiazonium et lors de l'utilisation du sel de tétrafluoroborate d'aryldiazonium préalablement isolé.

### II.C.2. Variation de l'agent de diazotation

Suite aux résultats observés précédemment, nous avons décidé d'étudier l'influence de l'agent nitrosant sur la réaction. Dans cet étude, l'acide chlorhydrique a été choisi comme acide de référence.

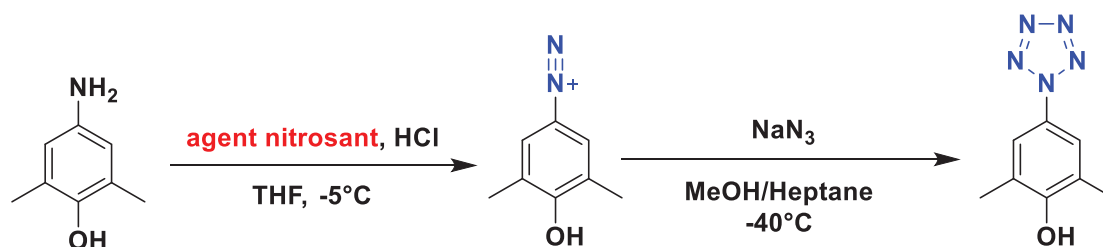


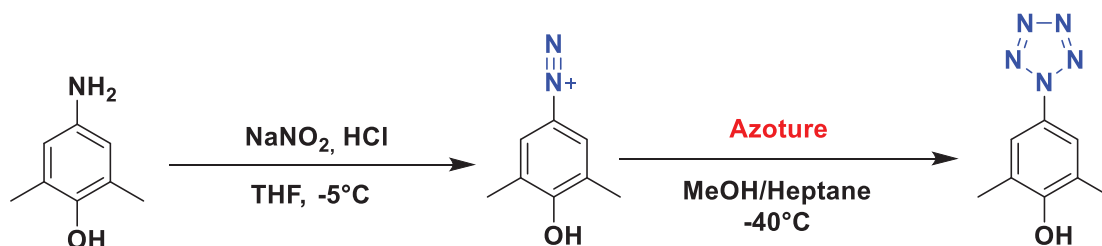
Figure II.9 : variation de de l'agent nitrosant pour la synthèse de l'aryldiazonium

Les agents nitrosants comparés ici sont le nitrite de sodium et le nitrite d'isopentyle. La première observation faite lors de cette étude est que les résultats obtenus lors de l'utilisation du nitrite d'isopentyle ne sont pas reproductibles sauf lorsque le sel d'aryldiazonium est isolé. En effet, selon les manipulations, les ratios  $\text{ArN}_5/\text{ArN}_3$  obtenus sont variables, allant de 65/35 jusqu'à la dégradation totale du sel d'aryldiazonium sous la forme du composé azo correspondant (Figure II.4). Il semble y avoir une incompatibilité entre les sous-produits de la réaction et le chlorure de 3,5-diméthyl-4-hydroxyphényldiazonium. Il est décrit dans la littérature que les chlorures de *p*-hydroxybenzènediazoniums sont dégradés sous l'action de l'éthanol ou du méthanol en *p*-azophénol.<sup>[29]</sup> Le principal sous-produit de la réaction étant l'alcool amylique, il est possible qu'une réactivité semblable se produise ici. Il a donc été décidé de filtrer l'aryldiazonium afin de retirer l'alcool amylique du milieu réactionnel. Le sel d'aryldiazonium n'étant que faiblement stabilisé par l'ion chlorure, il a été décidé de le filtrer à -40°C afin d'éviter toute décomposition. Le sel d'aryldiazonium est ensuite engagé dans la réaction avec  $\text{NaN}_3$  pour obtenir l'arylpentazole correspondant. Dans ce cas, un ratio  $\text{ArN}_5/\text{ArN}_3$  reproductible de 85/15 a pu être obtenu, ce qui suggère que les sous-produits de réaction sont bien responsables d'une reproductibilité aléatoire.

En conclusion, il est possible d'utiliser le  $\text{NaNO}_2$  et le nitrite d'isopentyle comme agents de diazotation. Néanmoins, lors de l'utilisation du nitrite d'isopentyle, il est nécessaire d'ajouter une étape de filtration du sel d'aryldiazonium afin d'obtenir des résultats reproductibles.

### II.C.3. Variation de l'azoture

En dernier lieu, nous avons envisagé de moduler la nature de l'agent azoturant. En effet, c'est à cette étape que se forment les différents isomères de l'intermédiaire pentazène déterminant la sélectivité  $\text{ArN}_5/\text{ArN}_3$ . Ainsi nous avons testé quatre sources d'azoture :  $\text{NaN}_3$ ,  $\text{LiN}_3$ ,  $\text{TMSN}_3$  et  $(n\text{Bu})_4\text{NN}_3$  (Tableau II.2). Pour cette étude, nous avons retenu le protocole de diazotation utilisant le système  $\text{NaNO}_2/\text{HCl}$  sauf lors de l'utilisation du  $\text{TMSN}_3$  où l'agent nitrosant utilisé est le nitrite d'isopentyle afin de pouvoir travailler en condition anhydre, le  $\text{TMSN}_3$  se dégradant en présence d'eau.



Azoture	$\text{NaN}_3$	$\text{LiN}_3$	$\text{TMSN}_3^a$	$(n\text{Bu})_4\text{NN}_3$
ratio $\text{PhN}_5/\text{PhN}_3$	90/10	85/15	0/100	90/10

Tableau II.2 : ratio  $\text{ArN}_5/\text{ArN}_3$  obtenu en variant l'azoture utilisé

Nous observons des ratios  $\text{ArN}_5/\text{ArN}_3$  similaires lors de l'utilisation de  $\text{NaN}_3$ ,  $\text{LiN}_3$  et  $(n\text{Bu})_4\text{NN}_3$ . En revanche, lors de l'utilisation du  $\text{TMSN}_3$ , seul le sel de d'aryldiazonium est détecté en fin de réaction. En effet, le  $\text{TMSN}_3$  n'étant pas ionique, il est nécessaire de générer  $\text{N}_3^-$  pour permettre son addition sur le sel d'aryldiazonium. L'utilisation du  $\text{TMSN}_3$  n'a donc pas permis de synthétiser l'arylpentazole. Ces résultats restent encourageants car ils permettent de faire varier les sous-espèces présentes dans le milieu réactionnel et offrent ainsi diverses possibilités quant à la purification de l'arylpentazole en fonction des sels présents en solution.

En conclusion, la variation des différents réactifs au cours de la synthèse du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole n'a pas permis d'améliorer la sélectivité  $\text{ArN}_5/\text{ArN}_3$ . Nous rappelons ici que la mesure du ratio  $\text{ArN}_5/\text{ArN}_3$  a été effectuée après filtration et avant rinçage du solide obtenu. Or, nous avons démontré la forte

présence dans le filtrat de l'azoture correspondant. Cependant, nous ne sommes pas en mesure de savoir si cet azoture était déjà présent dans le milieu réactionnel ou s'il résulte de la dégradation post-filtration d'une portion d'arylpentazole solubilisé dans ce milieu. Le mode opératoire a alors été adapté afin de pouvoir suivre *in situ* la réaction et déterminer de manière plus précise le ratio  $\text{ArN}_5/\text{ArN}_3$ .

En effet, si nous étions en mesure de développer des conditions réactionnelles permettant une sélectivité quasi-totale en faveur de  $\text{ArN}_5$ , nous pourrions nous affranchir de l'étape de filtration de l'arylpentazole.

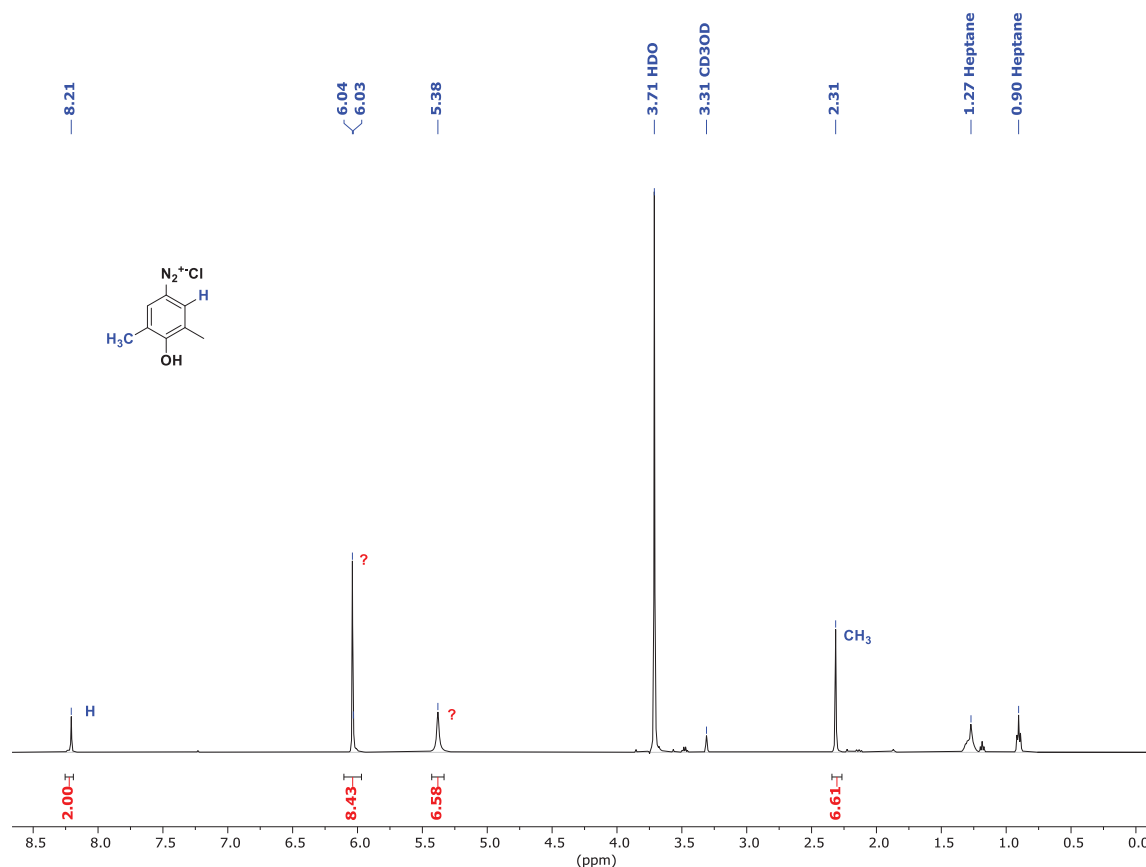
### II.C.4. Suivi *in situ* de la réaction

Le mode opératoire a été adapté afin de pouvoir observer l'avancement de la réaction après ajout de l'agent nitrosant, avant filtration de l'arylpentazole et après filtration de celui-ci. Nous avons donc mené ces expériences en solvant deutéré.

En premier lieu, l'aniline de départ n'est plus solubilisée dans le THF mais dans le  $\text{CD}_3\text{OD}$ . Cependant, la solubilité de l'aniline de départ étant plus faible dans le  $\text{CD}_3\text{OD}$  que dans le THF, il a fallu légèrement diminuer sa concentration. Ensuite, au lieu d'être ajouté dans un mélange  $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ , le  $\text{NaNO}_2$  a été ajouté dans un mélange  $\text{CD}_3\text{OD}/\text{D}_2\text{O}$ . Il en est de même lors de l'ajout de  $\text{NaN}_3$ . Enfin, avant ajout du  $\text{NaN}_3$ , le mélange  $\text{MeOH}/\text{Heptane}$  ajouté est remplacé par un mélange  $\text{CD}_3\text{OD}/\text{Heptane}$ . L'heptane est conservé tel quel car il n'est pas miscible avec le  $\text{CD}_3\text{OD}$  et est éliminé lors de l'étape de filtration.

Lors de la première réaction test, le chlorure de 3,5-diméthyl-4-hydroxyphényldiazonium a été filtré puis du 3,5-dichloroanisole a été ajouté dans le tube RMN comme étalon interne pour valider la méthodologie. Malheureusement, lors de l'analyse du sel d'aryldiazonium par RMN  $^1\text{H}$  en présence de l'étalon interne, les signaux caractéristiques de l'étalon interne n'ont pas pu être observés et deux signaux provenant d'une molécule inconnue sont apparus (Figure II.10). Il y a donc une incompatibilité avec l'étalon choisi. Les recherches pour identifier le produit inconnu obtenu n'ont pas été poursuivies.





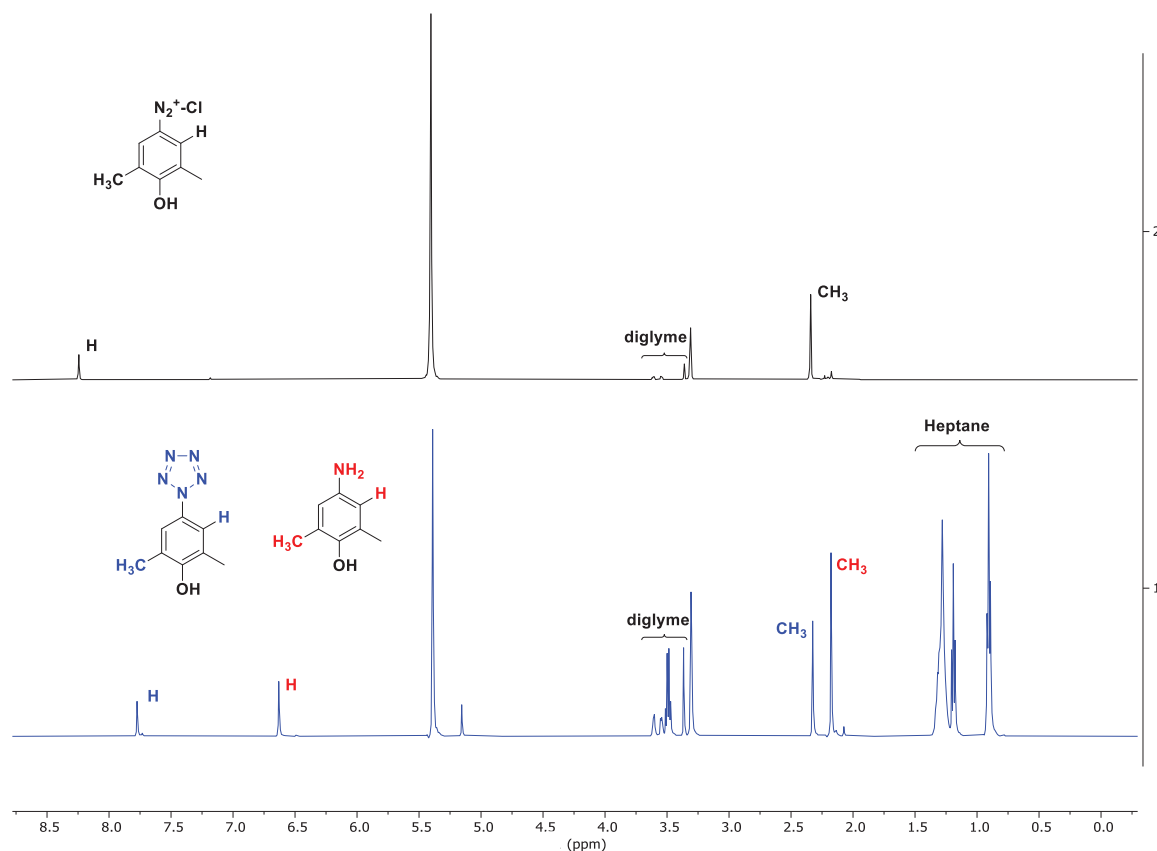
**Figure II.10 :** spectre RMN<sup>1</sup>H démontrant une incompatibilité avec le 3,5-dichloroanisole (CD<sub>3</sub>OD, 500 MHz)

Nous avons donc orienté notre choix vers le diglyme, à priori inerte chimiquement et dont les signaux RMN <sup>1</sup>H sont éloignés de ceux recherchés. Une solution de diglyme à 1 M dans le CD<sub>3</sub>OD a été préparée et 1 mL de cette solution est ajoutée à chaque mélange réactionnel afin de suivre la réaction *in situ*. Pour cette étude, le sel d'aryldiazonium n'est pas filtré. Des volumes du mélange réactionnel sont prélevés après ajout du NaNO<sub>2</sub> et après ajout du NaN<sub>3</sub> afin de mesurer les rendements de génération des espèces ArN<sub>2</sub>X, ArN<sub>5</sub> et ArN<sub>3</sub> au cours de la réaction.

Le spectre RMN <sup>1</sup>H obtenu montre que le diglyme est compatible avec le mélange réactionnel et permet ainsi de mesurer *in situ* un rendement RMN de génération du sel d'aryldiazonium, de l'arylpentazole et de l'azoture correspondant (Figure II.11).

Lors de cette mesure, le calcul des quantités de matière a révélé une quantité de 6,9 mmol de sel d'aryldiazonium sur 11 mmol d'aniline de départ, soit un rendement RMN de 63%. Cependant, le spectre RMN <sup>1</sup>H à l'étape de l'aryldiazonium ne présente pas les signaux caractéristiques de cette aniline de départ, ni d'autres sous-produits de réaction, ce qui suggère une conversion de 100%. La question se pose donc de savoir si le sel d'aryldiazonium est totalement soluble dans le milieu, sans quoi le rendement

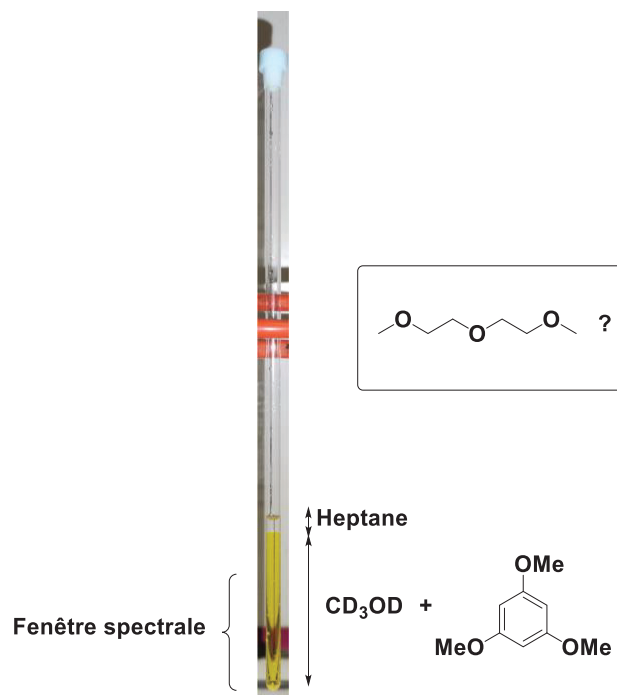
serait sous-évalué. Toutefois, le milieu réactionnel à cette étape est extrêmement coloré ce qui ne permet pas d'apprécier son homogénéité à l'œil nu.



**Figure II.11 :** spectres RMN  $^1\text{H}$  dans le  $\text{CD}_3\text{OD}$  à  $-40^\circ\text{C}$  avec le diglyme en étalon interne du sel d'aryldiazonium (en noir) et du mélange arylpentazole/azoture correspondant (en bleu) ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz)

Le calcul de la quantité de matière de 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole et de l'azoture correspondant pose aussi problème. En effet, ce calcul révèle 1,62 mmol d'arylpentazole et 2,49 mmol de 4-azido-2,6-diméthylphénol soit un total de 4,11 mmol de composés en solution sur une quantité initiale de 11 mmol d'aniline. Dans ce cas, une hypothèse est envisagée : le diglyme est partiellement miscible avec la phase heptane.

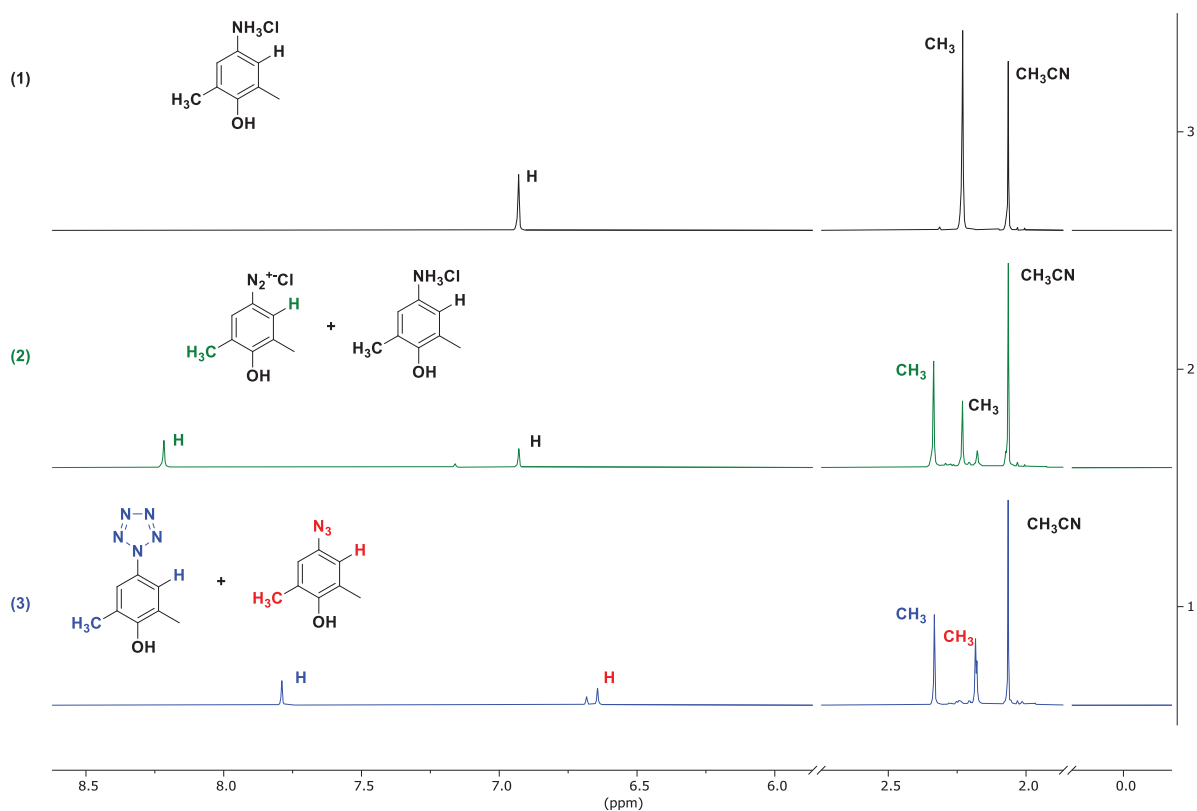
Pour vérifier cette hypothèse, un test est mis au point afin de valider la non-miscibilité en toutes proportions du diglyme dans l'heptane. Dans un pilulier, 0,625 mL de  $\text{CD}_3\text{OD}$  puis 1,25 mL d'heptane et 0,05 mL d'une solution de diglyme à 1 M dans le  $\text{CD}_3\text{OD}$  sont ajoutés. Le pilulier est agité puis laissé décanter. La phase d'heptane est pipetée puis le reste est transvasé dans un tube RMN. 0,761 mol de triméthoxybenzène sont alors ajoutées en contre étalon (Figure II.12). Le mélange est ensuite analysé par RMN  $^1\text{H}$  quantitative.



**Figure II.12 :** préparation d'un tube RMN pour vérifier l'efficacité de l'étalon choisi

La quantité de matière de triméthoxybenzène ajoutée permet de remonter à la quantité de matière de diglyme présente dans la phase de méthanol. Sur les 0,05 mmol de diglyme ajoutés à la solution initiale, seul 0,032 mmol sont encore présentes dans la phase méthanol. Le diglyme est donc partiellement miscible à l'heptane. Il n'est donc pas compatible avec un milieu biphasique méthanol/heptane.

Nous avons donc finalement porté notre choix vers l'acétonitrile, étalon peu commun mais présentant l'avantage d'être immiscible avec l'heptane. Les spectres RMN <sup>1</sup>H de suivi de la réaction sont réalisés à 3 étapes : après la formation du chlorhydrate de l'aniline correspondante, après la formation du sel d'aryldiazonium et après la formation de l'arylpentazole. Le spectre de l'étape de formation du chlorhydrate a été rajouté car celui-ci est entièrement soluble dans le milieu réactionnel. Il sert alors d'expérience témoin par rapport à la quantité initiale d'aniline de départ ajoutée et permet de vérifier par comparaison de la quantité de matière calculée si l'aryldiazonium est entièrement soluble dans le milieu. Les spectres obtenus sont présentés dans le Figure II.13.



**Figure II.13 :** spectres RMN  $^1\text{H}$  à  $-40^\circ\text{C}$  du chlorhydrate (1), du sel d'aryldiazonium (2), et de l'arylpentazole et de l'azoture correspondant (3) en présence de l'étalon interne  $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz)

Tout d'abord, le spectre (1) nous permet d'observer que le chlorhydrate est généré de façon quantitative. On observe ensuite sur le spectre (2) la présence des signaux caractéristiques de deux composés distincts. Il s'agit du sel d'aryldiazonium et du chlorhydrate de départ. Cela signifie qu'au moment de l'analyse RMN  $^1\text{H}$  du milieu, la conversion du chlorhydrate en aryldiazonium n'était pas totale. Cependant, en calculant les quantités de matière présentes dans le milieu à l'aide de l'étalon interne, on obtient 1,96 mmol pour le sel d'aryldiazonium et 1,17 mmol pour le chlorhydrate restant ; soit un total de 3,13 mmol pour toutes les espèces présentes en solution sachant que 4 mmol d'aniline de départ ont été mises en jeu. A ce stade du mode opératoire, l'heptane n'a pas encore été rajouté. Cette différence dans les quantités de matière totales entre le début de la réaction et la première étape prouve que le sel d'aryldiazonium n'est pas entièrement soluble dans le milieu.

Sur le spectre (3) on observe bien la formation de l'arylpentazole ainsi que celle de l'azoture correspondant. Lors du calcul des quantités de matière, on obtient 1,90 mmol pour l'arylpentazole et 1,60 mmol pour l'azoture ; soit un total de 3,5 mmol. On remarque ainsi de grandes variations sur la quantité de matière totale présente en

solution. Ces grandes variations sont probablement dues aux différences de solubilité entre les différentes espèces en solution.

Cette méthode de suivi *in situ* ne convient donc que dans un but de comparaison entre les différents modes opératoires testés. En effet, elle ne permet pas de suivre efficacement la réaction étape par étape car les composés ne sont pas entièrement solubles dans le milieu. En revanche, pour éviter la solubilité/miscibilité des étalons avec l'heptane, une solution a été trouvée. Une solution de diglyme à 1 M dans le CD<sub>3</sub>OD est ajoutée après formation du sel d'aryldiazonium et avant l'ajout de l'heptane pour estimer la quantité de produit formée. Ensuite, à la fin de la réaction, l'heptane est pipeté et le second étalon, l'acétonitrile, est ajouté afin d'estimer les ratios ArN<sub>5</sub>/ArN<sub>3</sub> obtenus.

### II.C.5. Influence de la température du milieu

Pour étudier l'influence de la température de réaction sur la composition du milieu réactionnel, la réaction a été menée à -80, -60, -40, -20 et 0°C. Les températures indiquées ici correspondent aux températures de synthèse de l'arylpentazole. Le sel d'aryldiazonium est toujours formé à -5°C.

Température (°C)	-80	-40	0 <sup>a</sup>
ratio PhN <sub>5</sub> /PhN <sub>3</sub>	3/7	9/1	4/6

<sup>a</sup>la réaction est menée uniquement dans l'eau au lieu d'un mélange MeOH/H<sub>2</sub>O

**Tableau II.3 : ratio ArN<sub>5</sub>/ArN<sub>3</sub> en fonction de la température de synthèse de l'arylpentazole**

La réaction menée à -80°C a posé certaines difficultés. Tout d'abord, à cette température, le mélange MeOH/H<sub>2</sub>O dans les proportions utilisées prend en masse lors de l'apparition des premières traces d'arylpentazole dans le milieu. L'agitation à ce stade a donc été exclusivement manuelle et donc non homogène. Le ratio ArN<sub>5</sub>/ArN<sub>3</sub> observé est en faveur du 2,6-diméthyl-4-azidophénol.

Comme vu précédemment, la réaction menée à -40°C permet l'obtention d'un ratio ArN<sub>5</sub>/ArN<sub>3</sub> de 9/1.

Lors de l'expérience menée à 0°C, un ratio de 4/6 a été obtenu. Cependant, la réaction n'a été menée qu'une seule fois à cette température et certaines difficultés ont été observées dû à l'utilisation exclusive d'eau comme solvant dans ce cas. En effet, le milieu réactionnel étant exclusivement aqueux, il prend en masse rapidement. Une agitation manuelle, donc non homogène a été nécessaire à certains stades de la réaction. De plus, la température du verre fritté double-enveloppe lors de la filtration

## Chapitre 1 : Synthèse d'arylpentazoles

a été conservée à  $-40^{\circ}\text{C}$ . Des gouttes d'eau se sont donc figées dans le verre fritté double-enveloppe et ont emprisonné des sels polluants de la réaction.

Cette expérience a toutefois permis de montrer que l'arylpentazole est suffisamment stable pour pouvoir être synthétisé à  $0^{\circ}\text{C}$ . De plus, à cette température et dans un milieu exclusivement aqueux, l'arylpentazole est insoluble en toutes proportions. Un tel protocole permet donc de maximiser le rendement de filtration. La réaction pourrait être menée à nouveau en présence d'un minimum de méthanol pour empêcher le milieu de figer et permettre de solubiliser au maximum les sels inorganiques et ainsi les éliminer lors de l'étape de filtration sans solubiliser l'arylpentazole. Cette filtration pourrait aussi être menée à  $0^{\circ}\text{C}$  plutôt qu'à  $-40^{\circ}\text{C}$  afin d'améliorer la solubilité des sels inorganiques dans le milieu et éviter d'emprisonner des gouttes d'eau dans le verre fritté double-enveloppe (Cf Chapitre 3 - I.F).

En conclusion, une sélectivité totale en faveur de  $\text{ArN}_5$  n'a pas pu être obtenue et le meilleur ratio  $\text{ArN}_5/\text{ArN}_3$  obtenu est de 9/1. Cependant, cette étude a démontré la possibilité de faire varier les acides et les agents nitrosants utilisés lors de la génération du sel d'aryldiazonium mais aussi l'agent azoturant utilisé lors de la formation de l'arylpentazole. De plus, nous avons démontré la possibilité de synthétiser l'arylpentazole à  $0^{\circ}\text{C}$ , ce qui permet d'envisager une étape de filtration à cette température et une élimination des sels inorganiques par lavages à l'eau. Enfin, une méthode de suivi *in situ* du ratio  $\text{ArN}_5/\text{ArN}_3$  a été mise au point.

### II.D. Synthèse du 4-méthoxy-3,5-diméthylphénylpentazole

Un nouvel arylpentazole a été synthétisé afin d'étudier le mécanisme de génération de l'anion pentazolate. Cette étude mécanistique sera présentée dans le chapitre 3 de cette thèse. Cette section se concentre uniquement sur la synthèse du 4-méthoxy-3,5-diméthylphénylpentazole.

Nous avons ainsi envisagé de moduler la fonction phénol par alkylation de celle-ci. Le 2,6-diméthyl-4-nitrophénol est donc alkylé dans le DMF en présence de bicarbonate de potassium et de iodométhane. Le 2,6-diméthyl-4-nitroanisole est obtenu avec un rendement de 80% sur une échelle de 50 mmol (Figure II.14).

## Chapitre 1 : Synthèse d'arylpentazoles

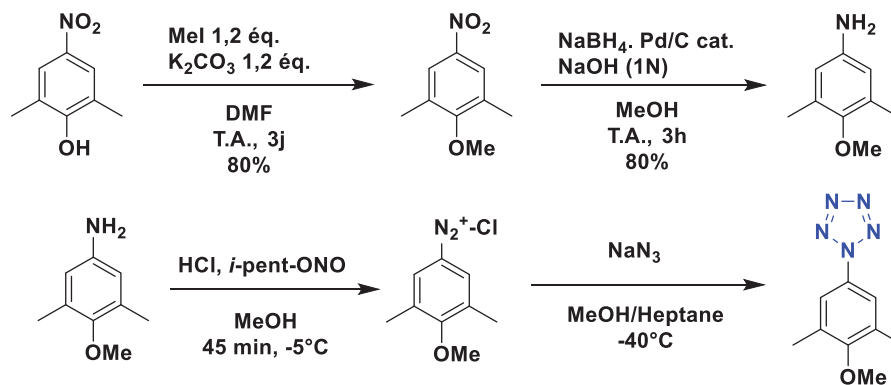


Figure II.14 : voie de synthèse pour l'obtention du 4-méthoxy-3,5-diméthylphénylpentazole

La première méthode envisagée pour la réduction de la fonction nitro utilise le formiate d'ammonium et le palladium sur charbon. Celle-ci permettrait de simplifier le traitement de l'aniline obtenue par rapport à la synthèse de la 3,5-diméthyl-4-hydroxyaniline en évitant la formation de sels borés. Le produit n'a cependant été obtenu qu'avec un très faible rendement. Une autre méthode sera donc utilisée afin de synthétiser ce composé en quantité suffisante.

La seconde méthode utilisée est la réduction au dithionite de sodium. Le produit de départ a été mis en présence de dithionite de sodium dans un mélange éthanol/eau 4/3, puis du carbonate de sodium a été ajouté. Après 3 jours d'agitation à température ambiante, un très faible taux de conversion est observé. Cette méthode a donc été retenue en chauffant à 90°C dans un mélange CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O 3/1 mais aucun produit d'intérêt n'a été formé. En conclusion, cette méthode n'a pas permis l'obtention du composé voulu en quantité suffisante.

La troisième méthode choisie est celle décrite pour la synthèse de la 3,5-diméthyl-4-hydroxyaniline avec quelques modifications. Le palladium sur charbon est toujours mis en suspension dans l'eau puis une solution de NaBH<sub>4</sub> dans du NaOH 1N est ajoutée. En revanche, le produit de départ est au préalable solubilisé dans du méthanol avant d'être ajouté au goutte à goutte. Cette réaction a été menée dans un premier temps sur 20 mmol de produit de départ puis sur 55 mmol pour obtenir dans les deux cas un rendement d'environ 80%. De plus, le composé est purifié par chromatographie sur gel de silice, ce qui rend le traitement plus simple que lors de la synthèse de la 3,5-diméthyl-4-hydroxyaniline.

La synthèse du 4-méthoxy-3,5-diméthylphénylpentazole se fait en suivant le protocole de synthèse du *p*-méthoxyphénylpentazole par Butler avec quelques modifications (Figure II.14).<sup>[30]</sup> L'aniline de départ est solubilisée dans le méthanol puis acidifiée par HCl (37%). La diazotation est réalisée en présence de nitrite d'isopentyle pour obtenir le chlorure de 4-méthoxy-3,5-diméthylphényldiazonium. Enfin un mélange

## Chapitre 1 : Synthèse d'arylpentazoles

MeOH/H<sub>2</sub>O/Heptane : 1/1/5 refroidi à -40°C est ajouté suivi par l'addition d'une solution aqueuse de NaN<sub>3</sub> pour obtenir le 4-méthoxy-3,5-diméthylphénylpentazole.

Le spectre RMN <sup>1</sup>H a pu être réalisé dans le CD<sub>3</sub>CN (Figure II.15), et dans un mélange CD<sub>3</sub>OD/CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1/1. L'intérêt d'un tel mélange est qu'il fige à plus basse température que CD<sub>3</sub>CN. Le ratio ArN<sub>5</sub>/ArN<sub>3</sub> obtenu pour la synthèse de cet arylpentazole est de 9/1.

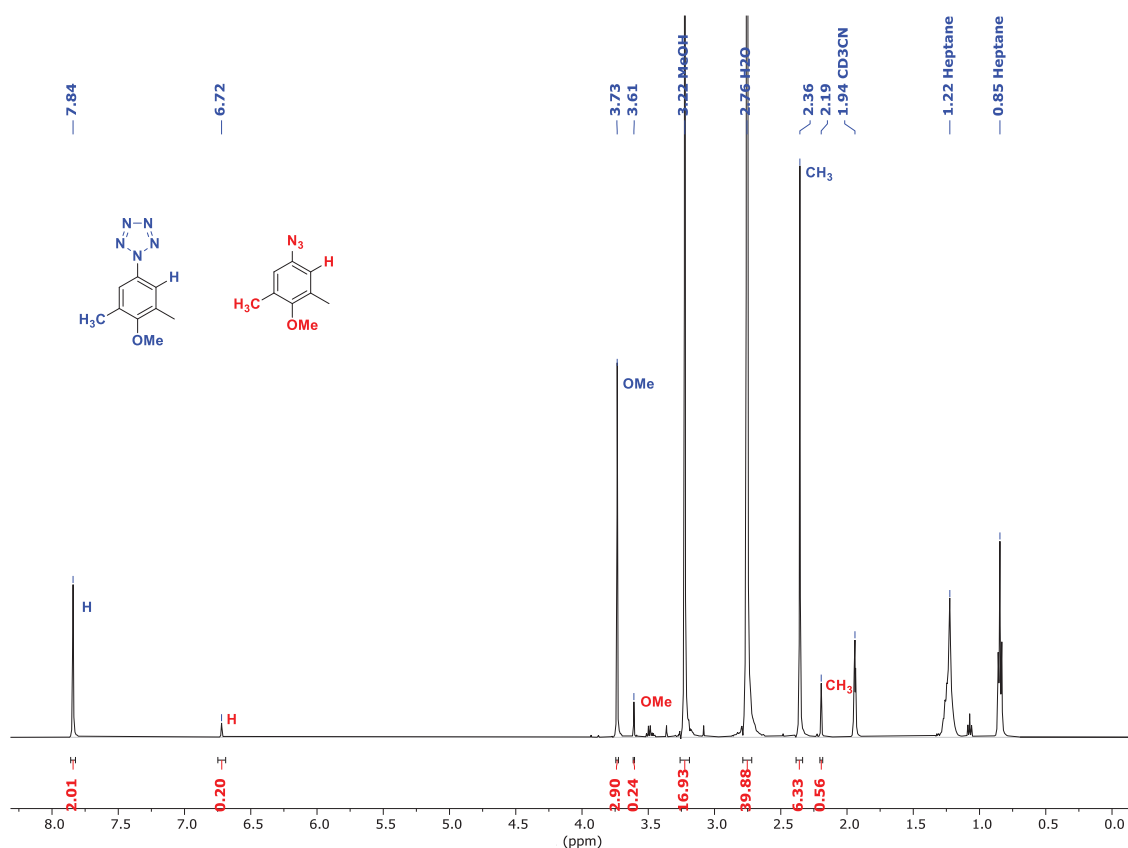


Figure II.15 : Spectre RMN <sup>1</sup>H du 4-méthoxy-3,5-diméthylphénylpentazole et de l'azoture correspondant (CD<sub>3</sub>CN, 500 MHz)

En conclusion, une voie de synthèse pour l'obtention du 4-méthoxy-3,5-diméthylphénylpentazole a été mise au point. L'anisole de départ a été obtenu avec un rendement de 80% puis la fonction nitro a été réduite avec un rendement identique. L'arylpentazole d'intérêt a été obtenu avec un ratio ArN<sub>5</sub>/ArN<sub>3</sub> de 9/1.



## II.E. Synthèse de naphtylpentazoles

Nous avons envisagé de réaliser la synthèse de dérivés du type naphtylpentazole afin de faciliter la réduction de la liaison C-N pour former l'anion pentazolate. Les travaux de la littérature ont suggéré la possibilité de générer l'anion  $N_5^-$  par réduction des arylpentazoles au naphthaléniure de sodium (Figure II.16).<sup>[31]</sup>

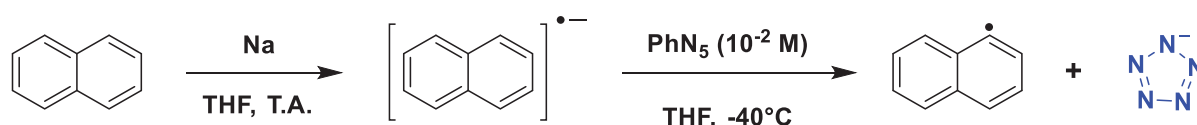


Figure II.16 : réduction d'un arylpentazole au naphthaléniure de sodium

Il est donc proposé ici d'inclure le motif pentazole directement sur le cycle naphtyle afin de faciliter la réduction de la liaison C-N en évitant une étape intermédiaire de transfert électronique.

### II.E.1. Synthèse du 1-naphtylpentazole

Nous avons choisi le protocole de synthèse optimal utilisant le couple  $NaNO_2/HCl$  pour la synthèse du sel de 1-naphtyldiazonium (Figure II.17).

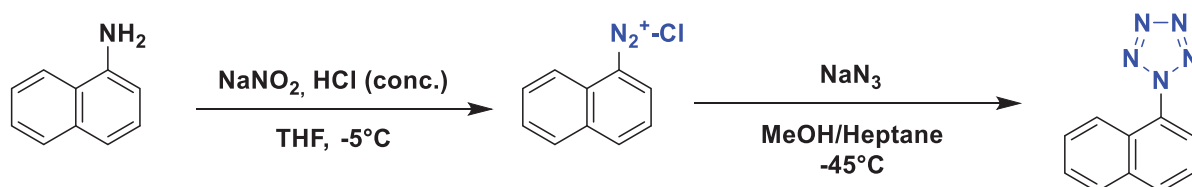


Figure II.17 : synthèse du 1-naphtylpentazole

Nous n'avons apporté aucune modification dans un premier temps, cependant la filtration s'est avérée impossible à  $-40^\circ\text{C}$  car le milieu était trop épais. Afin de vérifier la formation du composé d'intérêt, une goutte est prélevée et analysée par RMN du proton mais le 1-naphtylpentazole n'a pas été observé. La solution est alors laissée remonter à température ambiante puis le résidu est analysé par RMN  $^1\text{H}$ . Nous avons observé 3 espèces différentes : du naphthalène, des traces de 1-azidonaphthalène et du 1,1'-azonaphthalène produit d'une réaction de couplage azo (Figure II.4). La présence du composé azo indique que le sel de naphtyldiazonium s'est partiellement dégradé permettant alors le couplage azo. La présence de naphthalène conforte cette hypothèse. Il est aussi intéressant de noter la présence même en faible quantité de 1-azidonaphthalène car cela nous indique qu'une partie du sel de diazonium a réagi avec l'azoture et est passé par un intermédiaire de type pentazène (Figure I.5). Il a donc été décidé de remplacer le nitrite de sodium par du nitrite d'isopentyle et de l'ajouter

à  $-10^{\circ}\text{C}$  plutôt que  $-5^{\circ}\text{C}$  afin d'éviter la dégradation thermique du sel de naphtyldiazonium.

Malgré l'utilisation du nitrite d'isopentyle, il n'a toujours pas été possible de filtrer le milieu réactionnel après ajout de l'azoture de sodium. Une fraction liquide est prélevée et filtrée dans un verre fritté surdimensionné pour permettre une analyse RMN  $^1\text{H}$  du milieu (Figure II.18). Ce spectre révèle la présence du 1-naphtylpentazole et du 1-azidonaphtalène dans un ratio 1/2.

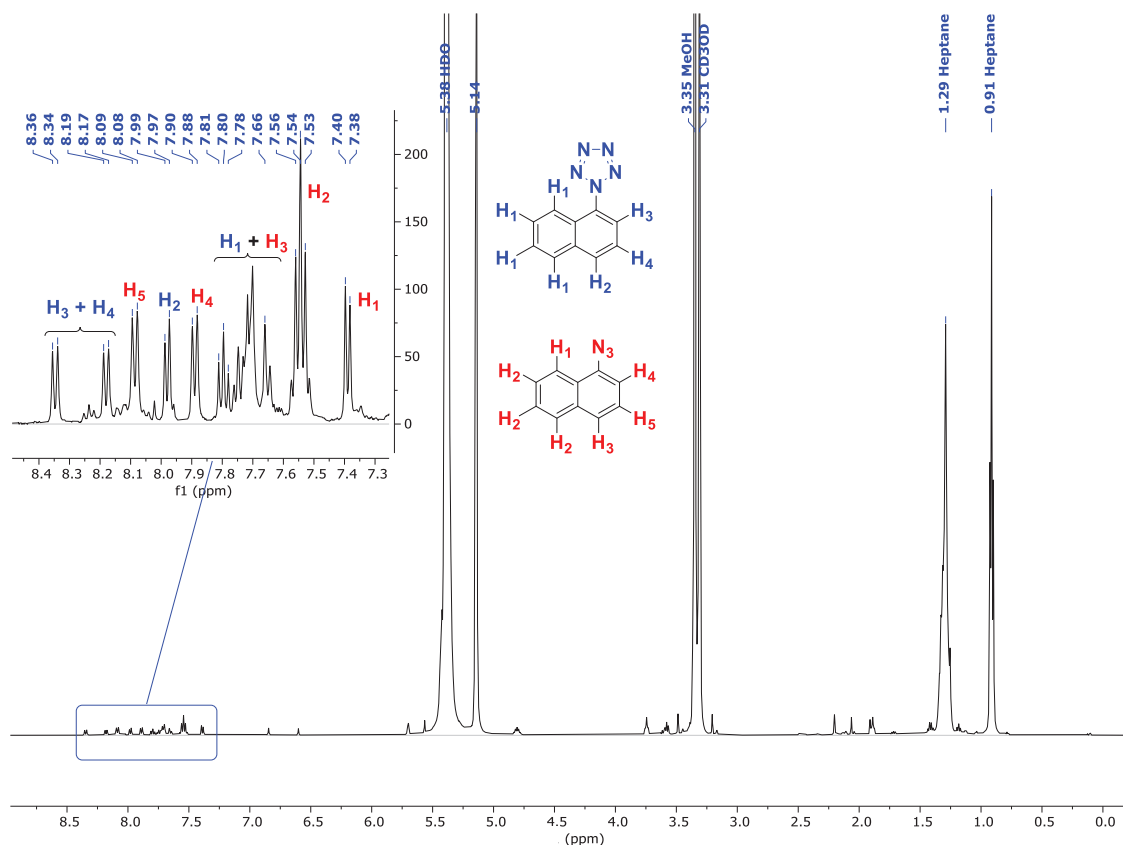


Figure II.18 : spectre RMN  $^1\text{H}$  du 1-naphtylpentazole et du 1-azidopentazole ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz)

## II.E.2. Synthèse du 2-naphtylpentazole

Afin de moduler la réactivité, la réaction a été testée sur le 2-aminonaphtalène. Le produit de départ est prépurifié sur silice avant réaction. Le mode opératoire choisi est le même que pour la synthèse du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole.

Malheureusement, le 2-naphtylpentazole n'a pas pu être isolé par filtration et une fraction liquide a été prélevée afin de l'analyser par RMN  $^1\text{H}$ . Cependant le spectre obtenu présente des signaux non exploitables. Le mélange a donc été analysé après dégradation à température ambiante en GC/MS avec ionisation par impact électronique. Trois composés ont été détectés : un de masse  $M^+ = 169,0625$  et de

## Chapitre 1 : Synthèse d'arylpentazoles

formule brute  $C_{10}H_7N_3$  attribué au 2-azidonaphtalène, un de masse  $M^+ = 280,0991$  et de formule brute  $C_{20}H_{12}N_2$  attribué au produit **2** (Figure II.19), et un de masse  $M^+ = 297,1261$  et de formule brute  $C_{20}H_{15}N_3$  attribué au composé **3**. La présence du composé **2** met en évidence une réactivité du type réaction de Scholl. Cette réactivité a été rendue possible car la position **1** du naphthyle de départ est libre. La présence du 2-azidonaphtalène témoigne du passage par un intermédiaire de type pentazène.

Cependant, devant la difficulté rencontrée pour filtrer ce composé, les réactivités parasites et les faibles sélectivités observées, la tentative de synthèse et d'extraction du 2-naphtylpentazole a été abandonnée.

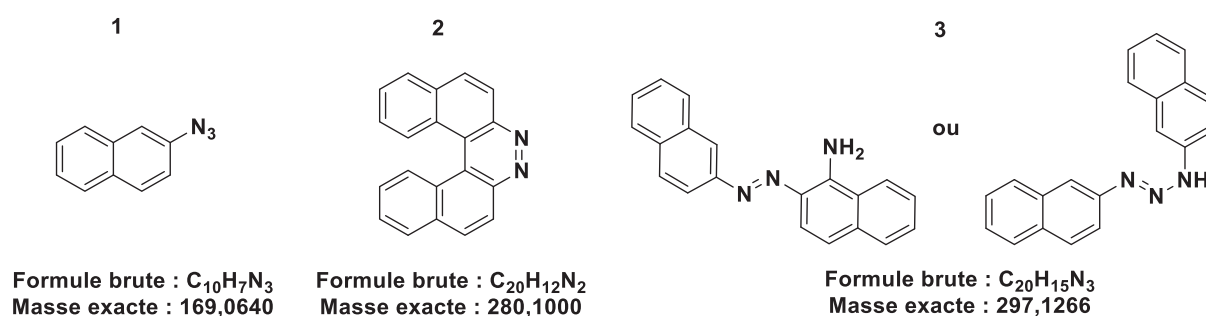


Figure II.19 : structure supposée des composés analysés par GC couplée à la masse (IE).

### III. Conclusion

L'existence des arylpentazoles a été démontrée par Huisgen et Ugi dans les années 1950. Depuis, différentes études ont permis d'étudier leur stabilité ainsi que leur mécanisme de formation. Ces composés ont ensuite été caractérisés par RMN  $^{14}N$ ,  $^{15}N$ ,  $^1H$  et  $^{13}C$  ainsi que par spectrométrie de masse, FTIR, spectroscopie Raman, UV et DRX. Depuis, de nombreux arylpentazoles ont pu être synthétisés avec succès.

Dans ce contexte, nous avons optimisé la synthèse du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole puis nous avons élaboré une méthode afin d'estimer son rendement de synthèse. Nous avons ensuite modulé les différents réactifs (acides, agents nitrosants et azotures) utilisés au cours de sa synthèse afin d'optimiser les ratios  $ArN_5/ArN_3$  obtenus. Nous avons enfin élaboré une méthode de suivi *in situ* du ratio  $ArN_5/ArN_3$  puis étudié l'influence de la température au cours de la synthèse de cet arylpentazole.

Le 4-méthoxy-3,5-diméthylphénylpentazole a été synthétisé avec un ratio  $ArN_5/ArN_3$  de 9/1 après alkylation du 2,6-diméthyl-4-nitrophénol puis réduction de celui-ci.

## Chapitre 1 : Synthèse d'arylpentazoles

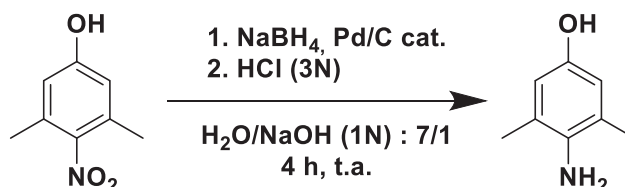
Nous avons finalement tenté la synthèse de naphtylpentazoles et le 1-naphtylpentazole a pu être observé *in situ* par RMN  $^1\text{H}$ . Cependant, en raison de difficultés lors de la filtration de ces composés, de réactivités parasites et de faibles sélectivités, la synthèse de ces composés a été abandonnée.

## IV. Partie expérimentale

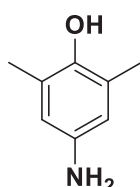
### IV.A. Synthèse d'arylpentazole

#### I.A.1. Précurseurs

##### IV.A.1.a. 4-Amino-2,6-diméthylphénol



Dans un ballon de 1L sous balayage d'argon, à une suspension de 240 mg de palladium sur charbon sont ajoutés 44 mL d'eau distillée. Une solution de 4,54 g (120 mmol ; 2éq.) de NaBH<sub>4</sub> dans 100 mL de NaOH 0,1 N est ajoutée au goutte à goutte puis une solution de 2,6-diméthyl-4-nitrophenol dans 360 mL de NaOH 1 N est ajoutée au goutte à goutte puis le mélange est agité pendant 4 h à température ambiante. Il est filtré sur Célite® et rincé avec 150 mL d'eau distillée puis 800 mL de HCl 3N sont ajoutés au filtrat. Le phase aqueuse est lavé 3 fois avec 200 mL d'acétate d'éthyle puis est évaporée jusqu'à ce qu'il ne reste plus que 80 mL de solution puis 100 mL de HCl 37% sont ajoutés. La solution est cristallisée 24 h au réfrigérateur puis le précipité est filtré, séché et repris dans 200 mL d'eau distillée. La solution obtenue est neutralisée avec 1 L de NaHCO<sub>3</sub> saturé puis le composé est extrait avec 3 fois avec 200 mL d'acétate d'éthyle. La phase organique est lavée avec 200 mL d'une solution aqueuse de NaCl saturée, séchée sur MgSO<sub>4</sub> et évaporée à sec.



**C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NO**  
137,18 g.mol<sup>-1</sup>

Aspect : solide violet.

Rendement : 91% (7,36 g).

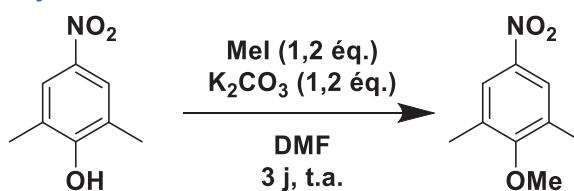
RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 2,18 (s, 6H, CH<sub>3</sub>) ; 3,30 (s, 2H, NH<sub>2</sub>) ; 4,11 (s, 1H, OH) ; 6,37 (s, 2H, CH<sub>arom.</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (100MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 16,2 (CH<sub>3</sub>) ; 115,8 (CH) ; 124,3 (C-CH<sub>3</sub>) ; 139,3 (C-NH<sub>2</sub>) ; 145,2 (C-OH).

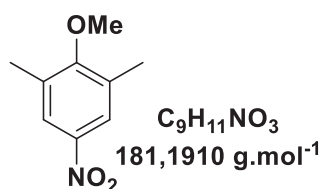
IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) ν = 578, 716, 757, 847, 910, 1021, 1212, 1384, 1487, 1612, 2918, 2968, 3186, 3278, 3357 cm<sup>-1</sup>.

HRMS (ESI) : [M]<sub>mesuré</sub> = 137,0836 et [M]<sub>calculé</sub> = 137,0835.

IV.A.1.b. 2,6-Diméthyl-4-nitroanisole



Dans un ballon de 100 mL sous atmosphère d'argon sont solubilisés 10 g (59,8 mmol ; 1 éq.) de 2,6-diméthyl-4-nitrophénol dans 60 mL de diméthylformamide anhydre puis 9,92 g (72,8 mmol ; 1,2 éq.) de  $K_2CO_3$  et 2,24 mL (5,11 g ; 36 mmol ; 1,2 éq.) de iodométhane sont ajoutés. Après 3 jours d'agitation à température ambiante, le mélange est dilué dans 100 mL d'eau distillée puis est filtré et le précipité est rincé à l'eau puis séché.



Aspect : solide beige.

Mp : 92,3°C.

Rendement : 92% (10 g).

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm) = 2,36 (s, 6H,  $CH_3$ ) ; 3,79 (s, 3H,  $OCH_3$ ) ; 7,92 (s, 2H,  $CH_{arom.}$ ).

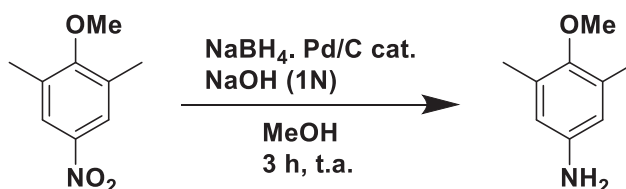
RMN <sup>13</sup>C (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm) = 16,5 ( $CH_3$ ) ; 60,0 ( $OCH_3$ ) ; 124,4 ( $CH$ ) ; 132,44 ( $C-CH_3$ ) ; 143,6 ( $C-NO_2$ ) ; 162,5 ( $C-OCH_3$ ).

IR (ATR,  $cm^{-1}$ )  $\nu$  = 525, 699, 744, 765, 800, 898, 937, 994, 1098, 1219, 1276, 1341, 1476 1511, 1589, 2861, 2928, 2946, 3007, 3073  $cm^{-1}$ .

HRMS (ESI) :  $[M+H]^+$  mesuré = 182,0814 et  $[M+H]^+$  calculé = 182,0812.

$[M+Na]^+$  mesuré = 204,0633 et  $[M+Na]^+$  calculé = 204,0631.

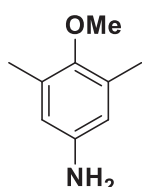
IV.A.1.c. 4-Méthoxy-3,5-diméthylaniline



Dans un ballon de 250 mL, à une suspension de 200 mg de palladium sur charbon (10%<sub>m</sub>) dans 10 mL d'eau distillée est ajouté sous flux d'argon une solution de 1,51 g (40 mmol, 2 éq.) de  $NaBH_4$  dans 20 mL de NaOH 1N au goutte à goutte. Une solution de 3,62 g (20 mmol ; 1 éq.) de 2,6-diméthyl-4-nitroanisole dans 70 mL de méthanol est

## Chapitre 1 : Synthèse d'arylpentazoles

ajoutée au goutte à goutte. Le mélange est agité trois heures à température ambiante puis filtré sur Célite® et évaporé sous vide. Le résidu est repris dans 100 mL d'eau distillée puis le composé est extrait trois fois avec 50 mL d'acétate d'éthyle et la phase organique est lavée avec 30 mL d'une solution de NaCl saturée puis séchée sur MgSO<sub>4</sub> et évaporée à sec. Le résidu est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice (cyclohexane/AcOEt : 8/2).



151,2090 g.mol<sup>-1</sup>

Aspect : solide marron.

Mp = 66°C.

Rendement : 86% (2,61 g).

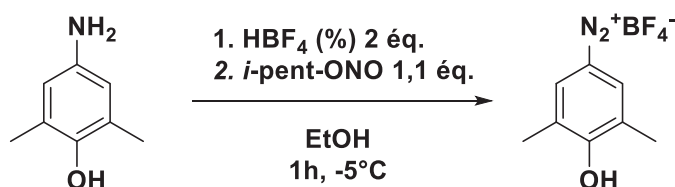
RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 2,21 (s, 6H, CH<sub>3</sub>) ; 3,37 (s, 2H, NH<sub>2</sub>) ; 3,66 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>) ; 6,36 (s, 2H, CH<sub>arom.</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 16,1 (CH<sub>3</sub>) ; 60,0 (OCH<sub>3</sub>) ; 115,4 (CH) ; 131,5 (C-CH<sub>3</sub>) ; 142,2 (C-NH<sub>2</sub>) ; 149,7 (C-OCH<sub>3</sub>).

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) ν = 50, 580, 612, 715, 753, 790, 859, 1008, 1152, 1223, 1297, 1338, 1371, 1419, 1483, 1603, 1639, 1826, 2924, 3200, 3310, 3393 cm<sup>-1</sup>.

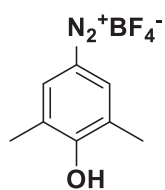
HRMS (ESI) : [M+H]<sup>+</sup><sub>mesuré</sub> = 152,1069 et [M+H]<sup>+</sup><sub>calculé</sub> = 152,1070.

### IV.A.1.d. Sel de tétrafluoroborate de 3,5-diméthyl-4-hydroxyphényldiazonium



Dans un ballon de 25 mL est solubilisé la 3,5-diméthyl-4-hydroxyaniline (1,10 g, 8 mmol ; 1 éq.) dans 4,5 mL d'éthanol absolu à -5°C puis 2,1 mL (16 mmol ; 2 éq.) d'acide tétrafluoroborique sont ajoutés au goutte à goutte et le mélange est agité 10 minutes à -5°C. Du nitrite d'isopentyle (1,18 mL ; 1,03 g ; 8,8 mmol, 1,1 éq.) est ajouté au goutte à goutte puis le mélange est agité pendant 1 heure à -5°C. De l'éther diéthylique (200 mL) préalablement refroidi à -40°C est ajouté puis le précipité formé est filtré et rincé par 50 mL d'éther diéthylique refroidi à -40°C. le solide obtenu est ensuite séché sous vide.

## Chapitre 1 : Synthèse d'arylpentazoles



$C_8H_9BF_4N_2O$   
235,9766 g.mol<sup>-1</sup>

Aspect : solide jaune.

Rendement : 90% (1,70 g).

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, D<sub>2</sub>O) δ (ppm) = 2,28 (s, 6H, CH<sub>3</sub>) ;  
8,07 (s, 2H, CH<sub>arom.</sub>).

RMN <sup>11</sup>B (96 MHz, D<sub>2</sub>O) δ (ppm) = -1,46.

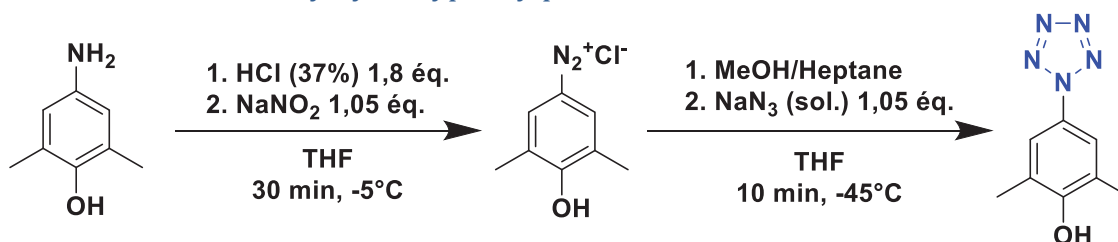
RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, D<sub>2</sub>O) δ (ppm) = -150,47 (<sup>10</sup>BF<sub>4</sub>) ; -150,52 (<sup>11</sup>BF<sub>4</sub>).

Indice de sensibilité à l'impact = 16 J.

Indice de sensibilité à la friction = 250 N.

### IV.A.2. Arylpentazoles

#### IV.A.2.a. 3,5-Diméthylhydroxyphénylpentazole



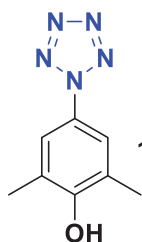
Dans un ballon tricol de 250 mL, est solubilisé la 3,5-diméthyl-4-hydroxyaniline (3 g, 22 mmol ; 1 éq.) dans 17 mL de THF à -5°C puis 3,25 mL (40 mmol ; 1,8 éq.) d'acide chlorhydrique 37% sont ajoutés au goutte à goutte et le mélange est agité pendant 10 minutes à -5°C. Une solution de NaNO<sub>2</sub> (1,59g ; 23 mmol ; 1,05 éq.) dans 8 mL d'un mélange MeOH/H<sub>2</sub>O : 1/1 est ajoutée au goutte à goutte puis le mélange est agité 30 minutes à -5°C. La température est ensuite diminuée à -40°C et 75 mL d'un mélange MeOH/heptane : 1/2 sont ajoutés puis l'agitation est augmentée pour créer une émulsion. Une solution de NaN<sub>3</sub> (1,5 g ; 23 mmol ; 1,05 éq.) dans 8 mL d'un mélange MeOH/H<sub>2</sub>O : 1/3 préalablement refroidi à -30°C est ajoutée au goutte à goutte puis le mélange est agité pendant 15 minutes à -40°C.

Le brut réactionnel est filtré dans un verre fritté double-enveloppe préalablement refroidi à -40°C puis le solide obtenu est prélevé et conservé à -40°C.

Le produit est obtenu avec un ratio RMN à froid ArN<sub>5</sub>/ArN<sub>3</sub> = 9/1.



## Chapitre 1 : Synthèse d'arylpentazoles



$C_8H_9N_5O$   
191,1940 g.mol<sup>-1</sup>

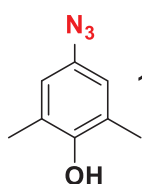
Aspect : solide violet – grisâtre.

Rendement brut RMN : 17%.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, MeOD)  $\delta$  (ppm) = 2,32 (s, 6H, CH<sub>3</sub>) ;  
7,77 (s, 2H, CH<sub>arom.</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, MeOD)  $\delta$  (ppm) = 17,1 (CH<sub>3</sub>) ; 122,0 (CH) ; 127,0 (C-CH<sub>3</sub>) ; 131,4 (C-N<sub>5</sub>) ; 157,7 (C-OH).

MS (ESI) : [M-H]<sup>-</sup>mesuré = 190,1 et [M-H]<sup>-</sup>calculé = 190,1.



$C_8H_9N_3O$   
163,1800 g.mol<sup>-1</sup>

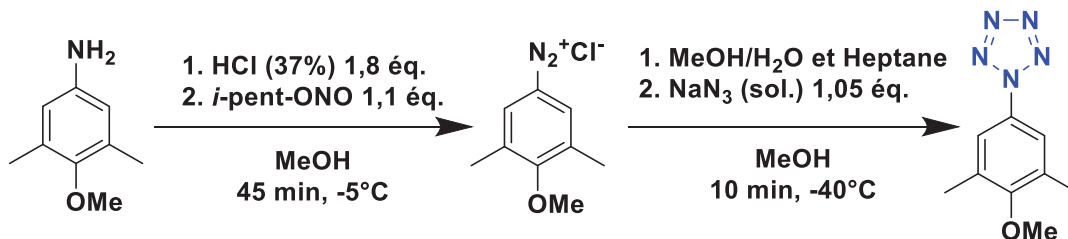
Aspect : solide rouge.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, MeOD)  $\delta$  (ppm) = 2,18 (s, 6H, CH<sub>3</sub>) ; 6,63 (s, 2H, CH<sub>arom.</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, MeOD)  $\delta$  (ppm) = 17,1 (CH<sub>3</sub>) ; 119,5 (CH) ; 126,5 (C-CH<sub>3</sub>) ; 130,6 (C-N<sub>3</sub>) ; 152,0 (C-OH).

MS (ESI) : [M-H]<sup>-</sup>mesuré = 162,1 et [M-H]<sup>-</sup>calculé = 163,1.

### IV.A.2.b. 4-Méthoxy-3,5-diméthylphénylpentazole

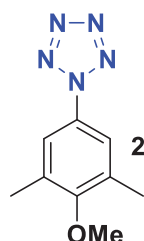


Dans un ballon tricol de 500 mL, est solubilisée la 4-méthoxy-3,5-diméthylaniline (3,2 g ; 21 mmol ; 1 éq.) dans 10 mL de MeOH à -5°C puis 3,6 mL (45 mmol ; 2,15 éq.) d'acide chlorhydrique 37% sont ajoutés au goutte à goutte et le mélange est agité pendant 10 minutes à température ambiante. Le nitrite d'isopentyle (3,40 mL ; 25 mmol ; 1,2 éq.) est ajouté au goutte à goutte puis le mélange est agité 40 minutes à -5°C. La température est ensuite diminuée à -40°C et 40 mL d'un mélange MeOH/H<sub>2</sub>O : 1/1 sont ajoutés ainsi que 100 mL d'heptane puis l'agitation est augmentée pour créer une émulsion. Une solution de NaN<sub>3</sub> (1,5 g ; 23 mmol ; 1,05 éq.) dans 8 mL d'un mélange MeOH/H<sub>2</sub>O : 1/3 préalablement refroidi à -30°C est ajoutée au goutte à goutte puis le mélange est agité pendant 15 minutes à -40°C.

Le brut réactionnel est filtré dans un verre fritté double-enveloppe préalablement refroidi à -40°C puis le solide obtenu est prélevé et conservé à -40°C.

## Chapitre 1 : Synthèse d'arylpentazoles

Le produit est obtenu avec un ratio RMN à froid  $\text{ArN}_5/\text{ArN}_3 = 9/1$ .



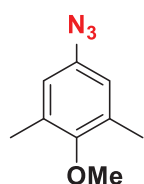
$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}$   
205,2210 g.mol<sup>-1</sup>

Aspect : solide marron.

Rendement RMN : 17%.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN)  $\delta$  (ppm) = 2,36 (s, 6H, CH<sub>3</sub>) ;  
3,73 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>) ; 7,84 (s, 2H, CH<sub>arom.</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN)  $\delta$  (ppm) = 16,1 (CH<sub>3</sub>) ; 60,1 (OCH<sub>3</sub>) ; 118,6 (CH) ; 121,7 (C-CH<sub>3</sub>) ; 134,4 (C-N<sub>5</sub>) ; 159,8 (C-OCH<sub>3</sub>).



$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$   
177,2070 g.mol<sup>-1</sup>

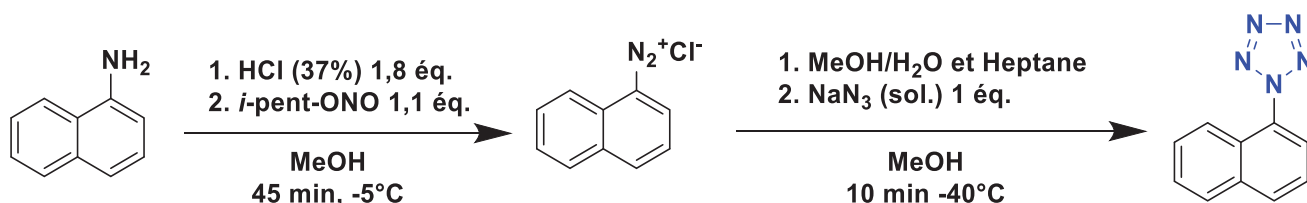
Aspect : solide rouge.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN)  $\delta$  (ppm) = 2,19 (s, 6H, CH<sub>3</sub>) ;  
3,61 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>) ; 6,72 (s, 2H, CH<sub>arom.</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN)  $\delta$  (ppm) = 16,1 (CH<sub>3</sub>) ; 60,3 (OCH<sub>3</sub>) ; 119,8 (CH) ; 133,6 (C-CH<sub>3</sub>) ; 135,7 (C-N<sub>3</sub>) ; 155,2 (C-OCH<sub>3</sub>).

### IV.B. Synthèse de naphthylpentazoles.

#### IV.B.1. 1-naphthylpentazole

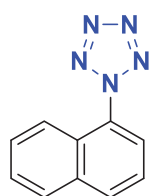


Dans un tricol de 500 mL, la 1-naphthylamine (3,58 g ; 25 mmol ; 1 éq.) est solubilisée dans 15 mL de MeOH à -5°C puis l'acide chlorhydrique 37% (3,70 mL, 45 mmol, 1,8 éq.) est ajouté au goutte à goutte et le mélange est agité pendant 10 minutes à -5°C. Le nitrite d'isopentyle (3,69 mL ; 27,5 mmol ; 1,1 éq.) est ajouté au goutte à goutte puis le mélange est agité pendant 40 minutes à -5°C. La température est ensuite diminuée à -40°C et 40 mL d'un mélange MeOH/H<sub>2</sub>O : 1/1 sont ajoutés ainsi que 100 mL d'heptane puis l'agitation est augmentée pour créer une émulsion. Une solution de NaN<sub>3</sub> (1,62 g ; 25 mmol ; 1 éq.) dans 8 mL d'un mélange MeOH/H<sub>2</sub>O : 1/3 préalablement refroidi à -30°C est ajoutée au goutte à goutte puis le mélange est agité pendant 15 minutes à -40°C.

## Chapitre 1 : Synthèse d'arylpentazoles

L'heptane surnageant est pipeté puis une fraction liquide du brut réactionnel est filtrée dans un verre fritté double-enveloppe préalablement refroidi à  $-40^{\circ}\text{C}$ . Le solide obtenu est prélevé et analysé par RMN  $^1\text{H}$  à  $-40^{\circ}\text{C}$ .

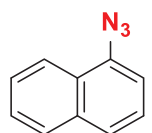
L'analyse RMN  $^1\text{H}$  à  $-40^{\circ}\text{C}$  révèle un ratio NaphtN<sub>5</sub>/NaphtN<sub>3</sub> = 3,6/6,4.



$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_5$   
 $197,2010 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Aspect : solide visqueux noir.

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz, MeOD)  $\delta$  (ppm) = 7,65-7,81 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ) ; 7,97-7,99 (d,  $^3J = 7,9 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ) ; 8,17-8,19 (d,  $^3J = 7,9 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ) ; 8,34-8,36 (d,  $^3J = 7,9 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ).



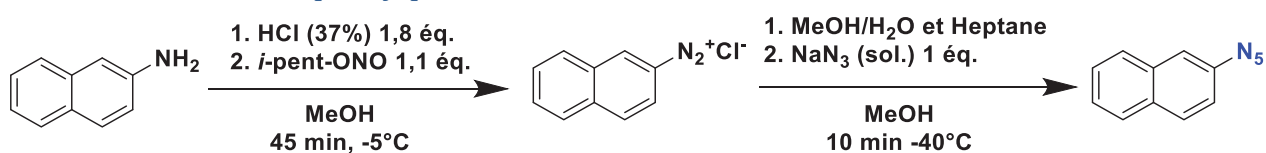
$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3$   
 $169,1870 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Aspect : solide noir.

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz, MeOD)  $\delta$  (ppm) = 7,38-7,40 (d,  $^3J = 7,8 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ) ; 7,53-7,56 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ) ; 7,70-7,72 (d,  $^3J = 7,8 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ) ; 7,88-7,90 (d,  $^3J = 7,8 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ) ; 8,08-8,09 (d,  $^3J = 7,8 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ).

HRMS (EI) :  $[\text{M}]^+$  mesuré = 169,0636 et  $[\text{M}]^+$  calculé = 169,0640.

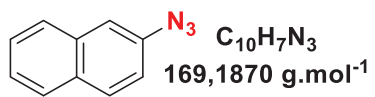
### IV.B.2. 2-naphthylpentazole



Dans un tricol de 500 mL, la 2-naphthylamine (3,15 g ; 22 mmol ; 1 éq.) est solubilisée dans 17 mL de THF à  $-5^{\circ}\text{C}$  puis l'acide chlorhydrique 37% (3,25 mL, 40 mmol, 1,8 éq.) est ajouté au goutte à goutte et le mélange est agité pendant 10 minutes à  $-5^{\circ}\text{C}$ . Une solution de  $\text{NaNO}_2$  (1,59 g ; 23 mmol ; 1,05 éq.) dans 8 mL d'un mélange MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$  : 1/1 est ajoutée au goutte à goutte puis le mélange est agité 40 minutes à  $-5^{\circ}\text{C}$ . La température est ensuite diminuée à  $-40^{\circ}\text{C}$  et 75 mL d'un mélange MeOH/heptane : 1/2 sont ajoutés puis l'agitation est augmentée pour créer une émulsion. Une solution de  $\text{NaN}_3$  (1,5 g ; 23 mmol ; 1,05 éq.) dans 8 mL d'un mélange MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$  : 1/3 préalablement refroidi à  $-30^{\circ}\text{C}$  est ajoutée au goutte à goutte puis le mélange est agité pendant 15 minutes à  $-40^{\circ}\text{C}$ .

L'heptane surnageant est pipeté puis une fraction liquide du brut réactionnel est analysée par GC/MS.

## Chapitre 1 : Synthèse d'arylpentazoles



Aspect : solide rouge rouille.

HRMS (EI) : [M]<sub>mesuré</sub> = 169,0625 et [M]<sup>+</sup><sub>calculé</sub> = 169,0640.

## V. Références

- [1] E. Noelting, O. Michel, *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **1893**, 26, 86–87.
- [2] K. Clusius, H. Hürzeler, *Helv. Chim. Acta* **1954**, 37, 798–804.
- [3] R. Huisgen, I. Ugi, *Angew. Chem.* **1956**, 68, 705–706.
- [4] R. Huisgen, I. Ugi, *Chem. Ber.* **1957**, 90, 2914–2927.
- [5] I. Ugi, H. Perlinger, L. Behringer, *Chem. Ber.* **1958**, 91, 2324–2329.
- [6] I. Ugi, R. Huisgen, *Chem. Ber.* **1958**, 91, 531–537.
- [7] P. Carlqvist, H. Östmark, T. Brinck, *J Phys Chem A* **2004**, 108, 7463–7467.
- [8] C. Zhang, C. Sun, B. Hu, M. Lu, *J. Energ. Mater.* **2016**, 34, 103–111.
- [9] X. Bo, Z. Dong, Y. Ding, *Chem. Commun.* **2021**, 57, 5310–5313.
- [10] I. Ugi, *Tetrahedron* **1963**, 19, 1801–1803.
- [11] R. Huisgen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, 2, 565–598.
- [12] C. D. Ritchie, D. J. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2429–2432.
- [13] R. N. Butler, S. Collier, A. F. M. Fleming, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1996**, 801–803.
- [14] R. N. Butler, A. Fox, S. Collier, L. A. Burke, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1998**, 2243–2247.
- [15] M. Witanowski, L. Stefaniak, H. Januszewski, K. Bahadur, G. A. Webb, *J. Cryst. Mol. Struct.* **1975**, 5, 137–140.
- [16] R. Müller, J. D. Wallis, W. von Philipsborn, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 515–517.
- [17] S. Wallin, H. Östmark, T. Brinck, P. Carlqvist, R. Claridge, L. Eriksson, A. Hahma, E. Hedlund, E. Holmgren, M. Norrefeldt, L. Yudina, *High Energy Density Materials Efforts to Synthesize the Pentazolate Anion: Part 1.*, **2005**.
- [18] P. Portius, M. Davis, R. Campbell, F. Hartl, Q. Zeng, A. J. H. M. Meijer, M. Towrie, *J. Phys. Chem. A* **2013**, 117, 12759–12769.
- [19] U. Geiger, A. Elyashiv, R. Fraenkel, S. Zilberg, Y. Haas, *Chem. Phys. Lett.* **2013**, 556, 127–131.
- [20] J. D. Wallis, J. D. Dunitz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 910.
- [21] F. Biesemeier, K. Harms, U. Müller, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 787–793.
- [22] S. Ek, S. Rehn, L. Y. Wahlström, H. Östmark, *J. Heterocycl. Chem.* **2013**, 50, 261–267.
- [23] V. Benin, P. Kaszynski, G. Radziszewski, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 1354–1358.
- [24] C. Zhang, C. Sun, B. Hu, C. Yu, M. Lu, *Science* **2017**, 355, 374–376.
- [25] B. Garrone, A. Guglielmotti, G. Furlotti, N. Cazzolla, M. A. Alisi, V. Russo, *4-Amino-2,6-Dimethylphenol Compound, Process for It's Preparation and Pharmaceutical Composition Cromprising the Same*, **2007**, WO 2007/124832 A1.
- [26] N. M. Aljamali, *Biochem. Anal. Biochem.* **2015**, 4.
- [27] H.-Y. Zhong, L. Chen, R. Yang, Z.-Y. Meng, X.-M. Ding, X.-F. Liu, Y.-Z. Wang, *J. Mater. Chem. C* **2017**, 5, 3306–3314.
- [28] F. Mo, G. Dong, Y. Zhang, J. Wang, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, 11, 1582.
- [29] H. H. Hodgson, C. K. Foster, *J. Chem. Soc. Resumed* **1940**, 1150–1153.
- [30] R. N. Butler, J. M. Hanniffy, J. C. Stephens, L. A. Burke, *J Org Chem* **2008**, 73, 1354–1364.

## Chapitre 1 : Synthèse d'arylpentazoles

- [31] R. Silva Costa, Nouvelles Approches pour la synthèse de systèmes polyazotés de type HEDM, 2018LYSE1300, Université Claude Bernard Lyon 1, **2018**.



---

Génération de l'anion pentazolate et matériaux  
énergétiques dérivés - Analyse de la littérature

---



## I. Génération de l'anion pentazole

Après avoir présenté la preuve structurale de la synthèse des arylpentazoles, la communauté scientifique s'est penchée sur l'isolement de l'anion pentazole. Dans les années 1980, des équipes motivées par l'émergence de la recherche sur les HEDM se sont interrogées sur la faisabilité de la synthèse de l'anion pentazole.<sup>[1,2]</sup> Différentes méthodologies ont ensuite été testées dans le but d'isoler l'anion pentazole par polymérisation d'azotures et de diazote à très haute pression ou encore par rupture de la liaison C-N des arylpentazoles.

### I.A. Génération de l'anion pentazole à très haute pression

Une méthode pour l'élaboration de composés polyazotés utilisée pour la génération de l'anion pentazole est la synthèse à très haute pression. Cette technique utilise une cellule à enclume de diamant (*Diamond Anvil Cell, DAC*). Le principe de ce type d'appareillage est d'appliquer une force sur une très petite surface, ce qui augmente ainsi fortement la pression imposée.

L'échantillon à étudier est placé entre deux diamants, appliquant une force, situés dans un fourreau servant de joint d'étanchéité. L'utilisation des diamants, en plus de supporter une très haute pression, offre la possibilité d'analyser l'échantillon *in situ* grâce à la diffraction des rayons X ou encore la spectroscopie Raman. Un gaz inerte sert ensuite de transmetteur de pression au sein de la cellule (Figure I.1). Cette méthode permet ainsi d'atteindre des pressions jusqu'à 770 GPa et des températures jusqu'à 7000 K.<sup>[3,4]</sup>

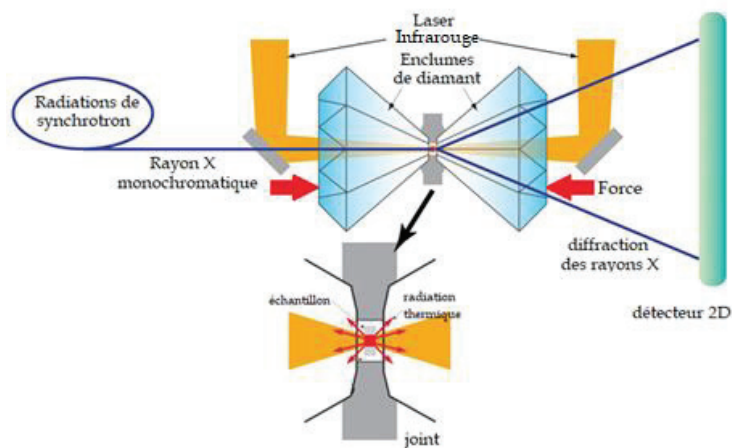


Figure I.1 : schéma d'une cellule à enclume de diamant (DAC)

### I.A.1. Génération de $\text{NaN}_5$

En 2004, Eremets propose de réaliser la polymérisation de l'azoture de sodium en l'insérant dans une cellule DAC en présence de diazote comme gaz transmetteur et met l'ensemble sous pression.<sup>[5]</sup> L'auteur fait varier la pression de 1 à 160 GPa et la température de 120 à 3000K et remarque l'apparition d'une première phase à 19 GPa puis d'une seconde entre 120 et 160 GPa coïncidente avec la disparition des raies caractéristiques de l'azoture de sodium en spectroscopie Raman. Cependant, il ne décrit aucune structure par DRX et n'est pas en mesure de déterminer la structure des composés ainsi obtenus. De plus, lors de la décompression, il récupère l'azoture de sodium initial.

En 2016, l'équipe de Steele publie une étude théorique permettant de supposer que le composé polyazoté synthétisé par Eremets correspond au  $\text{NaN}_5$ .<sup>[6]</sup> En effet, les raies décrites en spectroscopie Raman par cet auteur correspondent aux valeurs théoriques calculées par l'équipe de Steele.

Malheureusement, les données présentes dans l'étude d'Eremets laissent planer une zone d'ombre quant à la validité de la synthèse du  $\text{NaN}_5$  à partir du  $\text{NaN}_3$ .

### I.A.2. Génération de $\text{CsN}_5$

Un an plus tard, l'équipe de Steele tente la synthèse de l'espèce  $\text{CsN}_5$  à partir de l'azoture  $\text{CsN}_3$ .<sup>[7]</sup> Pour cela, un échantillon est placé dans une cellule DAC sous une pression de 60 GPa en présence d'azote liquide. L'expérience est suivie par spectroscopie Raman à 40 GPa et la disparition des raies de l'azoture est observée au profit d'une nouvelle espèce. Les nouvelles raies obtenues concordent avec les résultats obtenus précédemment par l'équipe d'Eremets avec le  $\text{NaN}_3$ .<sup>[5]</sup> La structure du  $\text{CsN}_5$  est aussi analysée et validée par diffraction des rayons X à 60 GPa.

En revanche, lorsque la pression est ramenée à 18 GPa, la structure n'est plus cristalline et le pentazolate n'est observable ni en spectroscopie Raman, ni par DRX. Les auteurs ne concluent pas à la dégradation de celui-ci mais estiment que le composé devient amorphe à des pressions inférieures à 18 GPa. Toutefois, le composé n'est pas isolé à pression ambiante.

### I.A.3. Génération de LiN<sub>5</sub>

En 2018, Laniel publie la synthèse de LiN<sub>5</sub> au sein d'une cellule DAC.<sup>[8]</sup> Du lithium solide est placé dans la cellule en présence de diazote comme gaz réactif et transmetteur puis le milieu est placé sous une pression de 45 GPa et chauffé au laser à une température estimée à 1200 K. La réaction est suivie par spectroscopie Raman et comme pour les composés précédents, de nouvelles raies caractéristiques de l'anion pentazolate apparaissent. L'analyse par diffraction des rayons X révèle la formation de cristaux d'un volume de 34,70 Å<sup>3</sup> lorsque la pression est augmentée à 73,6 GPa. Cette valeur, proche de la valeur préalablement calculée, conduit les auteurs à estimer un ratio Li/N de 1/5 ce qui est en accord avec la structure LiN<sub>5</sub>.

De plus, après réaction, les auteurs ont laissé le produit redescendre jusqu'à pression ambiante et ont ouvert la cellule en boîte à gant sous argon pour prévenir toute dégradation possible due à l'air. Le résidu obtenu a ensuite été solubilisé dans le méthanol pour être analysé en spectrométrie de masse en analyse par injection en flux continu (FIA) ESI-MS. Un pic est alors observé pour un m/z compris entre 69,5 et 70,5 correspondant à l'anion pentazolate.

Il s'agit ainsi de la première et de la seule synthèse à ce jour de l'anion pentazolate par DAC après retour à température ambiante et pression atmosphérique.

En conclusion, 3 méthodologies à très haute pression utilisant des cellules DAC ont été proposées pour la synthèse de l'anion pentazolate et l'une d'entre elles a permis l'isolement d'un complexe comprenant l'anion pentazolate.

La synthèse à ultra haute pression est un outil permettant la découverte de nouvelles structures ainsi que la preuve de leur stabilité. Cependant, ces méthodologies présentent l'inconvénient de devoir travailler sur de très faibles quantités de l'ordre du dixième de milligramme et ne permettent pas une montée en échelle. Il est donc nécessaire de développer d'autres stratégies pour accéder à l'anion pentazolate à plus grande échelle.

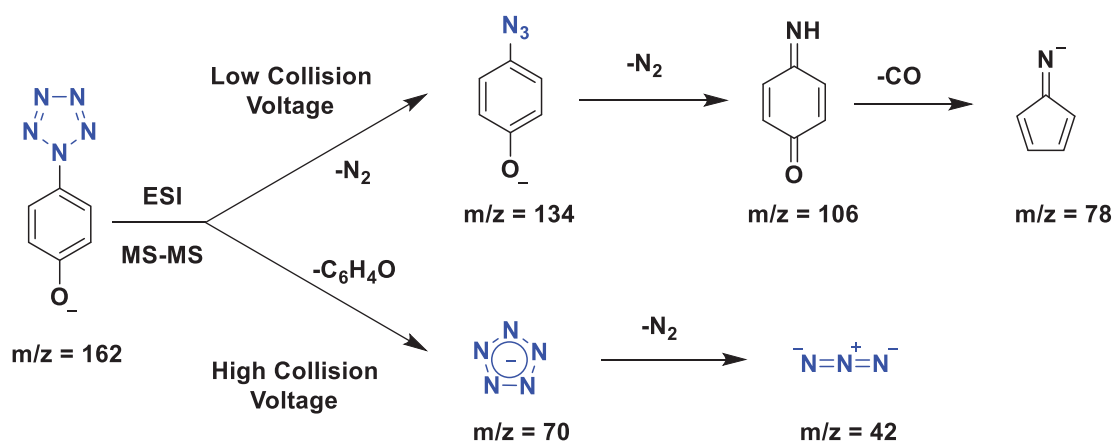
## I.B. Génération de l'anion pentazole par rupture de la liaison C-N des arylpentazoles

### I.B.1. Détection de l'anion pentazole

#### I.B.1.a. Génération en dissociation induite par collision (CID)

Les premiers travaux réalisés ont consisté à mettre en évidence la possibilité de rompre la liaison C-N des arylpentazoles pour former l'anion pentazole. Des premières études utilisant la spectrométrie de masse ont été menées afin de détecter cet anion. Une première étude a été menée par l'équipe de Vij en utilisant le 4-pentazolylphénolate généré à partir du 4-hydroxyphénylpentazole.<sup>[9]</sup> Cet arylpentazole a été choisi car il est substitué par un groupement fortement donneur ce qui a pour effet de stabiliser le cycle pentazole en augmentant la barrière énergétique nécessaire à l'extrusion de N<sub>2</sub>.

La technique utilisée ici est une spectrométrie de masse MS-MS par ionisation par électro-spray en mode négatif. Le pic de masse de l'arylpentazole est sélectionné puis fragmenté par dissociation induite par collision (CID). L'expérience est menée à bas potentiel de collision (-10 V) et à haut potentiel (-70 V) pour obtenir des résultats distincts dans chaque cas (Figure I.2).



**Figure I.2 :** Fragmentation du 4-pentazolylphénolate selon la méthode de Vij

Lorsque le potentiel de collision est faible (-10 V), les auteurs observent une première extrusion de N<sub>2</sub> suivie d'une seconde pour générer une *p*-benzoquinone imine puis d'un dégagement de CO grâce à la détection des m/z respectifs de 134, 106 et 78. En revanche, à haut potentiel (-75 V), la fragmentation est différente. En effet, la première fragmentation observée est la rupture de la liaison C-N liant le cycle benzénique au cycle pentazole ce qui laisse apparaître un pic de m/z = 70 correspondant à l'anion pentazole. Cet anion se fragmente ensuite par extrusion de N<sub>2</sub> pour former l'anion

## Chapitre 2 : Génération de l'anion pentazolate et matériaux énergétiques dérivés - Analyse de la littérature

azoture de  $m/z = 42$ . La présence du fragment azoture valide l'attribution du  $m/z = 70$  au pentazolate car il ne peut provenir que de la fragmentation de celui-ci. En effet, les auteurs ont reproduit ces résultats avec un arylpentazole marqué au  $^{15}\text{N}$  et ont obtenu des résultats similaires, ce qui valide l'attribution du pic  $m/z = 70$  à l'anion pentazolate et  $m/z = 42$  à l'azoture correspondant.

Cette étude datant de 2002 constitue la première preuve expérimentale de détection de l'anion pentazolate.

### I.B.1.b. Génération par LDI-TOF-MS

Un an plus tard, une deuxième équipe a pu confirmer ces résultats à l'aide d'une autre technique analytique. Il s'agit de l'équipe d'Östmark qui a pu générer puis détecter l'anion pentazolate par désorption-ionisation laser couplée à un analyseur à temps de vol (LDI-TOF) et à une spectrométrie de masse.<sup>[10]</sup> Cette technique permet de moduler l'énergie d'ionisation en modulant la puissance du laser et sa longueur d'onde. La longueur d'onde du laser est fixée à 337 nm et sa puissance à 300 mJ. Des filtres sont ensuite utilisés pour varier l'énergie transmise et contrôler la fragmentation des molécules. Les résultats sont analysés par ionisation en mode positif pour observer la fragmentation de la molécule et en mode négatif pour observer l'anion pentazolate.

Le substrat utilisé pour cette analyse est le *p*-diméthylaminophénylpentazole. Les spectres d'analyse en mode positif ont permis d'identifier un  $m/z = 120$  correspondant au cation du diméthylaminobenzène, ce qui atteste de la rupture de la liaison C-N liant le cycle benzénique au cycle pentazole. Les spectres en mode négatif ont permis d'identifier des  $m/z$  à 70 et 42 attribués respectivement aux anions pentazolate et azoture (Figure I.3). Pour valider ces attributions, la même expérience a été menée avec un substrat de départ marqué à l'azote 15 pour obtenir des  $m/z$  respectifs de 71 et 43 pour les anions pentazolate et azoture marqués.

Ces résultats sont appuyés par des calculs pour déterminer les voies possibles de dégradation du *p*-diméthylaminophénylpentazole. Les auteurs concluent que la formation de l'anion pentazolate est probablement due à la dégradation du radical anion du *p*-diméthylaminophénylpentazole en anion pentazolate et radical 4-diméthylaminophényle. Cette hypothèse est soutenue par des calculs effectués par Geiger et Haas.<sup>[11]</sup>

## Chapitre 2 : Génération de l'anion pentazolate et matériaux énergétiques dérivés - Analyse de la littérature

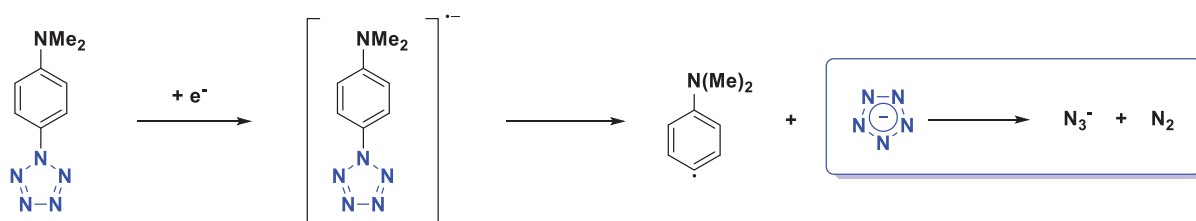


Figure I.3 : fragmentation du *p*-diméthylaminophénylpentazole en LDI-TOF-MS à basse énergie d'ionisation (20  $\mu$ J) selon Östmark

Cette méthode présente l'avantage de permettre la rupture de la liaison C-N que ce soit à haute ou à basse énergie d'ionisation.

### I.B.2. Tentatives d'isolement de l'anion pentazolate

#### I.B.2.a. Passage par un intermédiaire benzyne

L'équipe de Carlqvist propose dans une étude théorique de rompre la liaison C-N du phénylpentazole par formation d'un intermédiaire de type benzyne en mimant la réactivité des halobenzènes en présence d'une base forte (Figure I.4).<sup>[12]</sup>

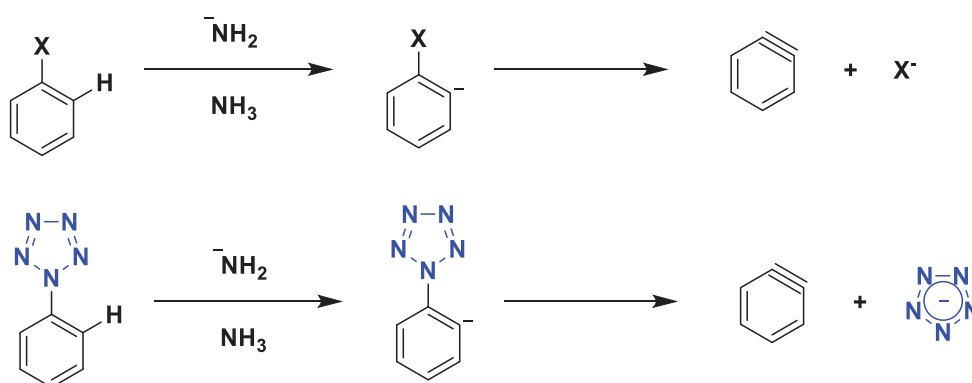


Figure I.4 : mécanisme proposé pour la génération de l'anion pentazolate par formation d'un intermédiaire benzyne

Les auteurs étudient la réaction étape par étape. Ils calculent pour le transfert du proton entre le phénylpentazole et l'ion amidure une énergie libre d'activation de 4,3 kcal/mol à partir des énergies relatives de l'état de transition. Ils en déduisent que le transfert du proton dans le cas du phénylpentazole est moins endergonique que dans le cas des halobenzènes (énergie libre d'activation = 7 à 8 kcal/mol) et en concluent que le transfert du proton serait plus favorable dans le cas du phénylpentazole.

## Chapitre 2 : Génération de l'anion pentazolate et matériaux énergétiques dérivés - Analyse de la littérature

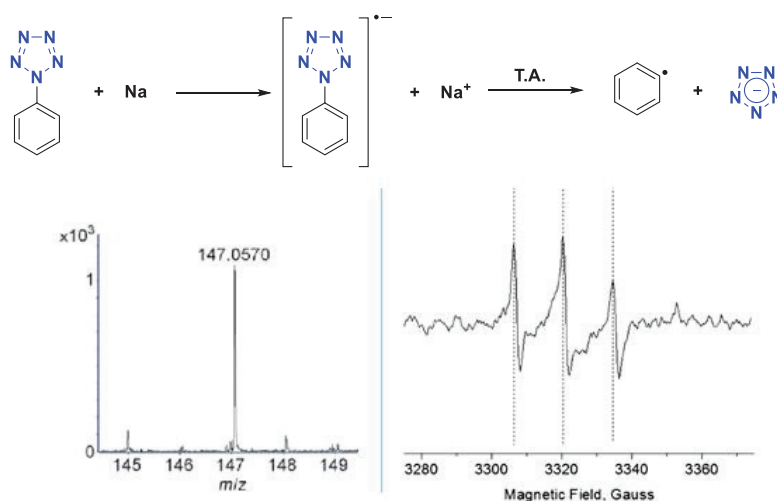
Les auteurs étudient aussi les énergies libres d'activation pour la formation de l'intermédiaire benzyne dans l'ammoniac. Dans le cas du phénylpentazole, ils calculent une énergie d'activation de 25,3 kcal/mol et en déduisent que celle-ci est légèrement trop haute pour rendre la réaction intéressante tout en précisant qu'ils n'ont pas pris en compte les effets vibrationnels pour ce calcul, ce qui a tendance à diminuer cette énergie de 4 à 5 kcal/mol (pour les halobenzène, cette énergie varie de 2,9 kcal/mol quand X = Br à 29,0 kcal/mol quand X = F) .

Ils proposent alors de complexer le carbanion formé avec un ion métallique comme  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$  afin de diminuer les énergies d'activation de l'ordre de 6 kcal/mol. L'énergie d'activation calculée dans ce cas est de 19,2 kcal/mol. Les auteurs concluent ainsi que dans ce cas la réaction pourrait être réalisable.

Cependant, aucune synthèse utilisant cette stratégie n'a jamais été publiée.

### I.B.2.b. Rupture de la liaison C-N par les métaux alcalins

En 2016, Bazanov décrit la génération de l'anion pentazolate par réduction de la liaison C-N par le sodium ou le potassium.<sup>[13,14]</sup> Le phénylpentazole est dissout dans du THF sec et refroidi à  $-40^\circ\text{C}$  puis un morceau de sodium métallique est ajouté dans le milieu. Après plusieurs jours d'agitation, un gel se forme à la surface du métal. Un aliquote est prélevé et analysé par HPLC-MS en mode négatif et en résonance paramagnétique électronique (RPE). L'apparition d'un signal à  $m/z = 147$  en HPLC-MS correspondant au phénylpentazole, et de trois raies correspondant à l'intervalle hyperfin d'un noyau  $^{14}\text{N}$  en RPE avec une valeur hyperfine  $a_{\text{N}} = 13.86$  G démontre la formation du radical anion de l'arylpentazole en présence du sodium métallique (Figure I.5). Pour valider ces résultats, une expérience témoin sans sodium métallique est réalisée. Dans ce cas, aucun signal n'est détecté par RPE.



**Figure I.5 :** formation de l'anion pentazolate par réduction du phénylpentazole au sodium (en haut), HPLC-MS (à gauche) et spectre RPE (à droite) après agitation dans le THF du phénylpentazole en présence de sodium métallique à  $-40^\circ\text{C}$

## Chapitre 2 : Génération de l'anion pentazolate et matériaux énergétiques dérivés - Analyse de la littérature

Après formation du radical anion, le mélange est réchauffé quelques minutes à température ambiante avant d'être refroidi à nouveau à  $-40^{\circ}\text{C}$ . Le but de cette opération est de favoriser la dégradation du radical anion à température ambiante pour former l'anion pentazolate.

Le mélange est à nouveau analysé par HPLC-MS et un pic à  $m/z = 70$  attribué à l'anion pentazolate est observé. Comme pour les études précédentes, l'expérience a été répétée avec un phénylpentazole marqué à l'azote 15 et un  $m/z = 71$  a été obtenu ce qui soutient cette conclusion.

Ce résultat a ensuite été confirmé par fragmentation MS-MS du pic à  $m/z = 70$  pour obtenir un fragment à  $m/z = 42$  correspondant à l'anion  $\text{N}_3^-$ .

Cependant, la synthèse de l'anion pentazolate par ce biais reste qualitative dans la mesure où celui-ci a uniquement été observé *in situ*. De plus, l'absence de spectre RMN  $^{15}\text{N}$  malgré la présence de composés marqués empêche de conclure totalement quant à la formation de l'anion pentazolate.

Aussi, la détection de l'anion pentazolate après réduction de l'arylpentazole au sodium métallique dans le THF a été testée au laboratoire mais l'anion pentazolate n'a pas pu être observé par HPLC-MS.<sup>[15]</sup>

De ce fait, la formation de l'anion pentazolate lors de la remontée en température semble peu reproductible. Il semble donc nécessaire d'étudier plus en détail la dégradation du radical anion formé au fur et à mesure de la remontée en température.<sup>[14]</sup>

### I.B.2.c. Rupture de la liaison C-N par électrochimie

#### I.B.2.c.(i) A partir du *p*-méthoxyphénylpentazole

La première équipe à avoir effectué des tests électrochimiques sur les arylpentazoles est une équipe suédoise dirigée par Östmark.<sup>[16]</sup> Dans leurs études, ils définissent le *p*-méthoxyphénylpentazole comme le meilleur arylpentazole pour ce type de transformation car il possède la plus faible énergie libre d'activation des arylpentazoles neutres étudiés. Ils ont ensuite effectué la voltammétrie cyclique de ce composé pour observer une réduction irréversible à un potentiel de  $-2,35\text{ V}$ . A partir de ce résultat, différentes conditions d'électrolyse ont été testées en faisant varier la nature du solvant, des électrodes de mesure ainsi que les potentiels utilisés. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'électrode au carbone comme électrode de travail et l'électrode de platine comme contre-électrode en présence de 0,5 équivalent d'électrolyte, dans l'acétonitrile et à un potentiel de  $-2,4\text{ V}$ . Dans ces conditions, le milieu est analysé par chromatographie sur couche mince mais ni le 4-méthoxyphénylazoture ni le 4-méthoxyphénylpentazole n'est détecté. De plus, un



spectre UV des résidus est effectué et comparé avec celui de l'hydroquinone. Les auteurs en déduisent que celle-ci est formée au cours de la réaction. A partir de ces éléments, les auteurs émettent l'hypothèse que la liaison C-N a été rompue et que l'hydroquinone est le sous-produit d'oxydation du radical formé (Figure I.6).

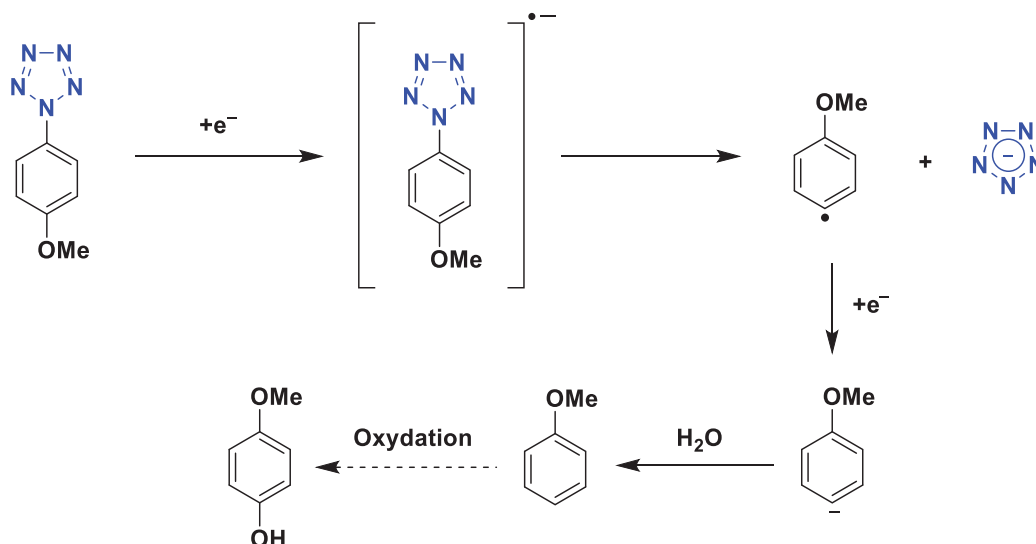


Figure I.6 : rupture de la liaison C-N par voie électrochimique et formation de l'hydroquinone

Cependant, malgré des analyses complémentaires par spectroscopie Raman, les auteurs n'ont pas été en mesure de détecter directement l'anion pentazolate.

Cette voie a ensuite été étudiée au sein des laboratoires d'ArianeGroup où la voltammétrie cyclique du *p*-méthoxyphénylpentazole a été reproduite et il a été montré qu'en réalité, la réduction électrochimique de cet arylpentazole à -2,37 V (-2,35 V pour l'équipe de Östmark) est réversible et que cette erreur provient de la présence de l'azoture correspondant en solution.<sup>[15]</sup> En effet, l'azoture est réduit avant l'arylpentazole a un potentiel de -2,24 V et le radical anion de l'arylpentazole obtenu transfère immédiatement un électron à l'azoture d'aryle ce qui donne l'illusion d'une irréversibilité.

En revanche, si l'échantillon analysé est très pur et ne contient pas de *p*-méthoxyazidophényle la réduction observée à -2,37 V est réversible. Le radical anion obtenu est donc stable et il est possible qu'il puisse se décomposer à température ambiante en formant l'anion pentazolate comme décrit par Bazanov.<sup>[13]</sup>

Cependant, cette stratégie n'a pas été étudiée ici.

## Chapitre 2 : Génération de l'anion pentazolate et matériaux énergétiques dérivés - Analyse de la littérature

### I.B.2.c.(ii) A partir du phénylpentazole

La voltammétrie cyclique du phénylpentazole en oxydation et en réduction a aussi été étudiée dans les locaux d'ArianeGroup.

En oxydation, cette équipe a observé une transformation irréversible à 1,60 V (électrode au platine) et en réduction, une transformation quasi-réversible à -2,24 V.

Ces résultats confirment ainsi la stabilité en solution du radical anion du phénylpentazole démontré par l'équipe de Bazanov.<sup>[13]</sup> Cependant, il n'a pas été tenté de générer l'anion pentazolate en imitant la méthodologie proposée par Bazanov.

### I.B.2.c.(iii) A partir du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole

Un autre arylpentazole a été étudié au cours d'une précédente thèse menée au laboratoire : le 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole.<sup>[15]</sup>

En oxydation, l'auteur a observé une transformation irréversible à 1,54 V (électrode au platine). En réduction, il a observé une transformation irréversible à -2,36 V.

Afin d'isoler l'anion pentazolate, il est proposé d'utiliser l'électrochimie préparative.<sup>[17]</sup>

Le 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole est oxydé par plages de 4h au cours desquelles l'intensité du courant est diminuée de façon exponentielle. Toutes les 4 heures, deux échantillons sont prélevés. L'un est directement analysé par spectrométrie de masse, le second est laissé remonter quelques minutes à température ambiante pour suivre la méthodologie de Bazanov puis est analysé en spectrométrie de masse.<sup>[13]</sup> Seul un pic à  $m/z = 87,0009$  correspondant à l'ion  $\text{BF}_4^-$  provenant de l'électrolyte  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  est observé et les auteurs n'observent pas la formation de l'anion pentazolate.

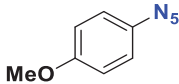
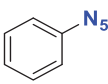
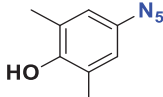
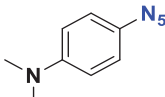
### I.B.2.c.(iv) A partir du *p*-diméthylaminophénylpentazole

L'oxydation et la réduction du *p*-diméthylaminophénylpentazole a été étudiée par Portius par électrochimie.<sup>[18]</sup> La voltammétrie cyclique de l'arylpentazole a été réalisée à -30°C avec comme référence le couple  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ . Les produits obtenus sont analysés par FTIR à l'aide d'une cellule optique électrochimique fine couche (OTTLE).

La voltammétrie cyclique a révélé une réduction irréversible à deux électrons à -2,68 V en accord avec la dissociation du fragment pentazolyle du *p*-méthoxyphénylpentazole. Les auteurs ne donnent pas plus d'information sur cette transformation, hormis qu'ils n'ont pas pu analyser le produit formé par FTIR. En revanche, lors de l'oxydation du *p*-diméthylaminophénylpentazole, ils décrivent une transformation irréversible à un électron à +0,67 V. Le produit formé est le cation du 4-diméthylaminophénylazoture.

## Chapitre 2 : Génération de l'anion pentazolate et matériaux énergétiques dérivés - Analyse de la littérature

Les auteurs en concluent que l'oxydation du *p*-diméthylaminophénylpentazole mène à l'azoture correspondant par extrusion de N<sub>2</sub>.

Composés								
	oxydation	réduction	oxydation	réduction	oxydation	réduction	oxydation	réduction
potentiel (V)	+1,86	-2,35	1,60	-2,24	1,54	-2,36	+0,67	-2,68
réversibilité	non	oui	non	oui	non	non	non	non

**Tableau I.1 : résumé des résultats obtenus en électrochimie**

### I.B.2.c.(v) Conclusion sur l'électrochimie

La voltammétrie cyclique des arylpentazoles a été étudiée sur 4 substrats différents et les différents potentiels d'oxydation et de réduction ont été déterminés. Les résultats obtenus ont permis de démontrer la stabilité en solution du radical anion du phénylpentazole et du *p*-méthoxyphénylpentazole. Cependant, lors des tests effectués en électrolyse, il n'a pas été possible de détecter l'anion pentazolate que ce soit par oxydation ou réduction des différents arylpentazoles testés.

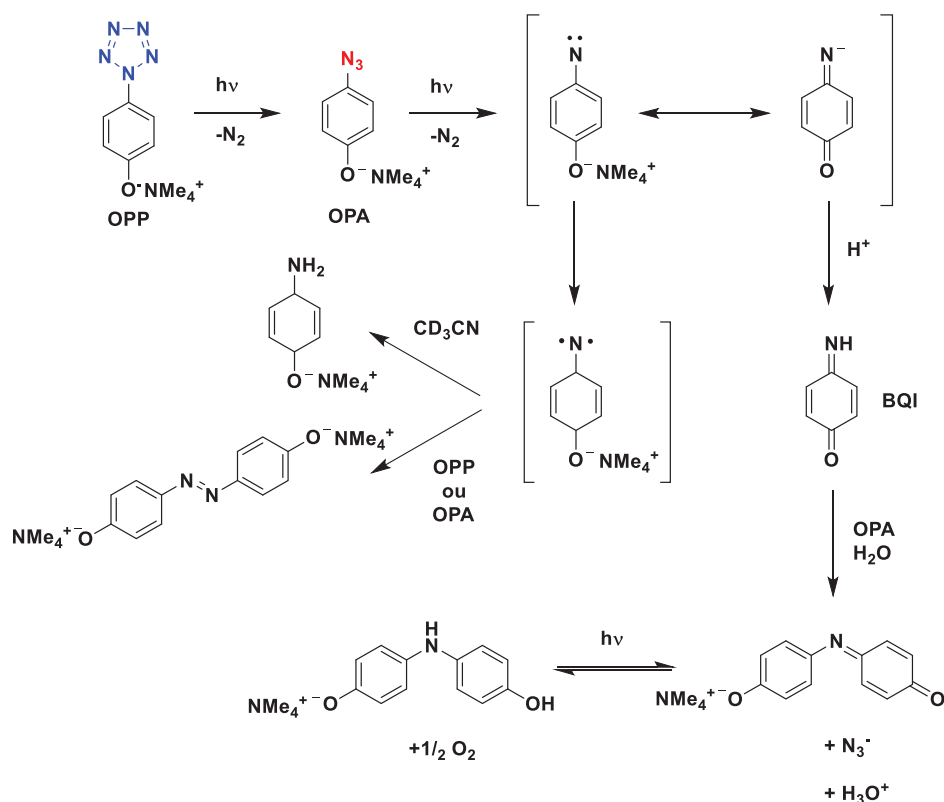
### I.B.2.d. Rupture de la liaison C-N par photochimie

En 2004, un groupe de chercheur propose à la suite de calculs d'effectuer la rupture de la liaison C-N par photochimie.<sup>[19]</sup> Cette voie sera alors étudiée par l'équipe de Geiger.<sup>[20-22]</sup>

L'arylpentazole utilisé pour cette étude est le 4-pentazolyphénolate. Le mode opératoire utilisé est le suivant : 5 mg de 4-hydroxyphénylpentazole sont solubilisés dans du CD<sub>3</sub>CN et introduits dans une cuvette en quartz de 1 cm de côté équipée d'un agitateur magnétique et thermostatée à -27,5°C. Une base est ensuite ajoutée pour former le phénolate puis le mélange est irradié pendant 4h avant d'être analysé par RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C et <sup>15</sup>N (pour les composés marqués). Les spectres UV-vis sont mesurés, avec une lampe Xe, à des concentrations de 10<sup>-4</sup> et 10<sup>-2</sup> M et à une longueur d'onde d'excitation de 193 nm.

L'anion pentazolate n'est pas détecté après irradiation. En revanche, les composés obtenus ont pu être identifiés et une réactivité a pu être proposée. Le produit principal de l'irradiation de l'arylpentazole se trouve être l'azoture correspondant suite à une extrusion de N<sub>2</sub>. Une seconde extrusion de N<sub>2</sub> se produit ensuite pour former un arylnitrene conduisant à différents sous-produits tels que l'azobenzène ou la 4-benzoquinone monoimine (BQI) (Figure I.7).

## Chapitre 2 : Génération de l'anion pentazolate et matériaux énergétiques dérivés - Analyse de la littérature



**Figure I.7 :** réactivité décrite par Geiger *et al* lors de l'irradiation du 4-pentazolyphénolate (HOPP = 4-hydroxyphénylpentazole ; OPP = 4-pentazolyphénolate)

Une autre réactivité intéressante est remarquée. En effet, en présence d'eau, la BQI réagit avec le 4-azidophénolate pour former de nouveaux composés dont l'ion azoture. Cela signifie que la liaison C-N du 4-azidophénolate a été rompue. Cette hypothèse a été validée en utilisant un produit de départ dimarqué à l'azote 15. Cependant, les analyses ne démontrent pas la présence de l'anion pentazolate et les auteurs en concluent que seule la liaison C-N du 4-azidophénolate est rompue, le 4-pentazolyphénolate se dégradant préférentiellement par extrusion de  $N_2$ .

Des résultats similaires sont obtenus lors de l'irradiation du 4-diméthylaminophénylpentazole dans l'acétonitrile et le dichlorométhane à 193 et 300 nm.<sup>[23]</sup>

### I.B.2.e. Rupture de la liaison C-N par oxydation chimique

#### I.B.2.e.(i) Par ozonolyse

La première tentative de rupture de la liaison C-N par oxydation chimique a été menée par Ugi dans les années 1960.<sup>[24]</sup> Elle a été menée sur le *p*-diméthylaminophénylpentazole à  $-60^\circ C$  par ozonolyse dans le dichlorométhane.

## Chapitre 2 : Génération de l'anion pentazole et matériaux énergétiques dérivés - Analyse de la littérature

Malheureusement, cela n'a pas permis d'isoler l'anion pentazole et a mené à la dégradation du cycle pentazole. Ugi a aussi tenté d'obtenir l'anion pentazole par réduction de la liaison C-N par le lithium et le sodium dans l'ammoniaque à  $-40^{\circ}\text{C}$  sans succès.<sup>[25]</sup> Cependant, Ugi donne peu d'informations quant au mode opératoire employé. D'autres auteurs ont donc par la suite étudié plus en détail l'oxydation des arylpentazoles par ozonolyse.

En effet, l'équipe de Benin a exploré à nouveau cette voie en 2002.<sup>[26]</sup> Les auteurs ont choisi ici d'utiliser le 4-pentazolyphénolate de tétrabutylammonium marqué à l'azote 15 pour pouvoir suivre la réaction par RMN  $^{15}\text{N}$ . La réaction est menée dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  à  $-78^{\circ}\text{C}$  en présence de  $\text{NBu}_4\text{OH}$ . Le milieu est oxydé pendant 3 minutes sous flux d'un mélange ozone/air. Le suivi par RMN  $^1\text{H}$  montre la conservation d'une espèce de type benzène 1,4-disubstituée avec un déplacement chimique différent des espèces présentes dans le milieu initial. En RMN  $^{15}\text{N}$  les auteurs observent la disparition des signaux caractéristiques de l'arylpentazole et même l'absence totale de signaux. Ils en déduisent que seul l'azote attaché au cycle benzénique a été conservé mais n'ont pas été en mesure de déterminer la structure du composé obtenu bien qu'ils affirment que ce n'est pas du 4-nitrophénol ou son anion.

Les auteurs en concluent que l'ozone réagit plus rapidement avec le cycle pentazole qu'avec le cycle benzénique et ont éliminé cette méthode pour l'obtention de l'anion pentazole.

### I.B.2.e.(ii) Oxydation au nitrate de cérium et d'ammonium (CAN)

En 2003, Butler décrit une méthodologie pour la déarylation de pyrazoles et tétrazoles.<sup>[27]</sup> Il propose d'adapter cette méthodologie pour la rupture de la liaison C-N des arylpentazoles. Pour cela, ils choisissent le *p*-méthoxyphénylpentazole marqué à l'azote 15 qu'ils oxydent avec du CAN à  $-40^{\circ}\text{C}$  dans un mélange  $\text{CD}_3\text{OD}/\text{D}_2\text{O}$  : 7/3. Du nitrate de zinc est ajouté dans le milieu afin de complexer et de stabiliser l'anion pentazole une fois généré (Figure I.8).

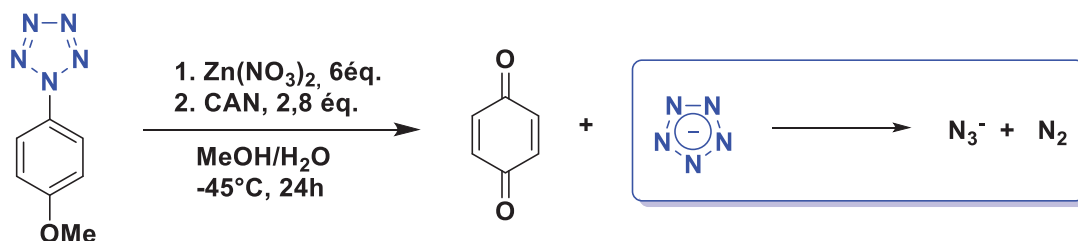
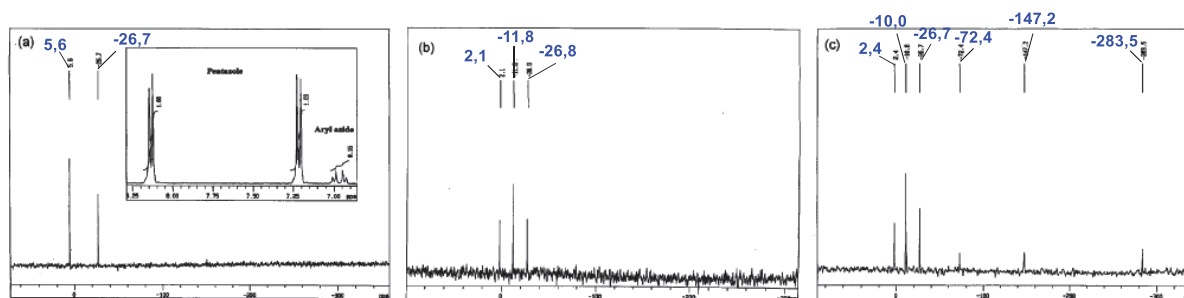


Figure I.8 : tentative de synthèse de l'anion pentazole par oxydation au CAN

La réaction est transvasée en tube RMN pour être suivie par RMN de l'azote 15 à  $-40^{\circ}\text{C}$  (référence au nitrométhane).

## Chapitre 2 : Génération de l'anion pentazolate et matériaux énergétiques dérivés - Analyse de la littérature



**Figure I.9 :** RMN  $^{15}\text{N}$  du milieu avant réaction (a), après réaction à  $-40^\circ\text{C}$  pendant 2 semaines (b) et après réaction à  $-40^\circ\text{C}$  pendant 1 semaine puis à  $-20^\circ\text{C}$  pendant 68 h (c)

Lors des analyses par RMN de l'azote 15, les auteurs remarquent l'apparition d'un pic à  $-11,8$  ppm (Figure I.9 (b)) proche du déplacement chimique théorique calculé pour la RMN  $^{15}\text{N}$  de l'anion pentazolate.<sup>[28]</sup> Lorsque le milieu est analysé après une semaine à  $-20^\circ\text{C}$  les auteurs remarquent l'apparition de deux signaux à  $-147,2$  et  $-283,5$  ppm correspondant au déplacement chimique de l'ion azoture et un signal à  $-72,4$  ppm correspondant au déplacement chimique du gaz  $\text{N}_2$  marqué. Ces composés étant des produits de décomposition de l'anion pentazolate, ils en déduisent que cet anion a été généré. De plus, après analyse du milieu réactionnel en GC et en RMN du proton, les auteurs ont observé les signaux caractéristiques de la benzoquinone et ont pu l'isoler par sublimation. Cela suggère que la liaison C-N de l'arylpentazole a été rompue.

Cependant, en 2005, une réponse à cette étude est publiée par l'équipe de Schroer.<sup>[29]</sup> Dans cette réponse, de nombreuses réserves sont émises quant à la génération de l'anion pentazolate. En effet, après avoir reproduit le mode opératoire décrit par Butler, les analyses RMN et Raman n'ont pas pu mettre en évidence la formation de *p*-benzoquinone. Seule la décomposition de l'arylpentazole en azoture correspondant a pu être observée. De plus, le déplacement chimique des ions nitrates provenant du CAN en RMN  $^{15}\text{N}$  est de  $-10$  ppm. En conséquence, Schroer attribue ce signal à l'abondance naturelle des ions nitrates en solution contrairement à Butler qui l'attribuait à l'anion pentazolate. En effet, si l'anion pentazolate était présent dans le milieu, 2 signaux RMN  $^{15}\text{N}$  auraient dû être observés : celui du  $\text{NO}_3^-$  et celui du  $\text{N}_5^-$ .

Ensuite, Schroer attribue le pic RMN  $^{15}\text{N}$  détecté à  $-147,2$  ppm au 4-méthoxyphénylazide en affirmant que dans son cas, le déplacement chimique de l'anion  $\text{N}_3^-$  était de  $-133,7$  et  $-283$  ppm. Enfin, la cohabitation du CAN et de l'anion  $\text{N}_3^-$  serait peu probable étant donné que le CAN est connu pour oxyder les azotures en diazote.<sup>[30]</sup> A partir de ces éléments Schroer estime que l'anion pentazolate n'a pas été généré par cette voie.

## Chapitre 2 : Génération de l'anion pentazolate et matériaux énergétiques dérivés - Analyse de la littérature

En 2008, Butler publie une nouvelle fois sur l'oxydation des arylpentazoles par le CAN.<sup>[31]</sup> Dans cette étude, les auteurs valident la correction apportée par Schroer au sujet de la présence des ions nitrate à -10 ppm et rajoutent une large étude de réactivité avec des arylpentazoles mono, di et trimarqués en différentes positions. Le but de cette étude est de déterminer si les ions azotures observés après remontée en température à -20°C proviennent de la dégradation de l'anion  $N_5^-$  ou de  $HN_5$ . L'auteur conclut que ces ions azotures proviennent bien de la dégradation du cycle pentazole.

Ils en profitent aussi pour soutenir le fait qu'ils ont observé et isolé de la *p*-benzoquinone en sous-produit avec un rendement d'environ 30% et précisent que si l'équipe de Schroer n'a pas pu l'observer, c'est probablement parce qu'ils n'ont pas utilisé exactement le même mode opératoire.

Cependant, Butler n'a pas pu observer directement l'anion pentazolate par RMN  $^{15}N$  même en présence d'ions  $Zn^{2+}$  malgré le marquage des produits de départ à l'azote 15. Il suggère donc que l'anion  $N_5^-$  ou l'espèce  $HN_5$  ne sont pas stables et qu'il est nécessaire de les stabiliser pour pouvoir les détecter directement.

Cependant, une telle suggestion aujourd'hui semble peu probable dans la mesure où l'anion pentazolate a été synthétisé et isolé, et sa stabilité à long terme a été validée dans une étude plus récente.<sup>[32]</sup> Cette dernière étude remet donc en question les conclusions proposées par Butler.

### I.B.2.e.(iii) Oxydation au couple *m*-CPBA/ $Fe^{II}$

#### I.B.2.e.(iii).(a) Complexe $(N_5)_6(H_3O)_3(NH_4)_4Cl$

En 2017, l'équipe de Zhang publie dans la revue *Science* l'oxydation du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole par le couple acide *m*-chloroperbenzoïque (*m*-CPBA)/glycinate de fer (II). Les auteurs expliquent le choix de cet arylpentazole par sa grande stabilité due à la présence de groupements donneurs en position *meta* et *para*.<sup>[33]</sup> Il s'agit de la première synthèse permettant d'isoler et de caractériser l'anion pentazolate.<sup>[32]</sup>

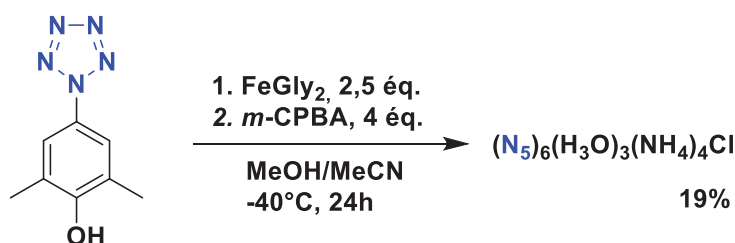


Figure I.10 : synthèse de l'anion pentazolate par oxydation au glycinate de fer (II)

L'arylpentazole est solubilisé à -40°C dans un mélange acétonitrile/méthanol : 1/1, en présence d'un excès de glycinate de fer. Une solution de *m*-CPBA dans le méthanol est

ensuite ajoutée à froid. Le pentazolate est alors détecté en spectrométrie de masse en ionisation par électrospray (ESI) avec un pic à  $m/z = 70,09$ . Le mélange est filtré pour éliminer le précipité puis le filtrat est évaporé et le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice avec un rendement isolé de 19%. Le produit a pu être cristallisé sous forme d'un cristal pour déterminer la structure du complexe comme étant  $(N_5)_6(H_3O)_3(NH_4)_4Cl$  (Figure I.11). On peut observer sur le cliché DRX que ce composé possède un grand réseau de liaisons hydrogène ce qui lui confère une bonne stabilité thermique. La longueur moyenne des liaisons N-N est de 1,315 Å, entre la longueur d'une liaison N-N simple (1,45 Å) et la longueur d'une liaison double (1,25 Å), ce qui est propre à un système aromatique.

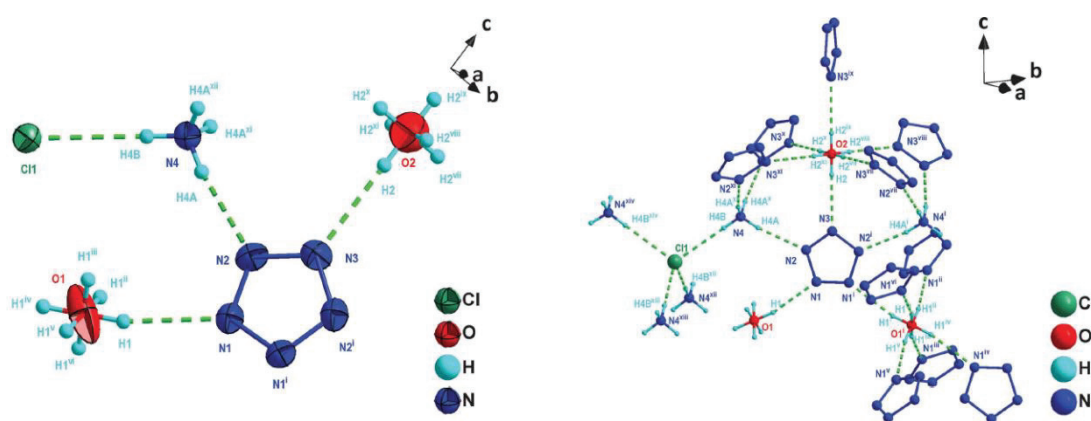


Figure I.11 : cliché DRX du complexe  $(N_5)_6(H_3O)_3(NH_4)_4Cl$

Dans cette publication, Zhang et son équipe ont pu analyser le complexe obtenu par RMN  $^1H$  et  $^{15}N$ . Le spectre du proton présente un singulet à 7,17 ppm correspondant à l'ion ammonium et le spectre de l'azote, avec le nitrométhane comme référence, comprend un pic à -356 ppm attribué à l'ion ammonium et un pic à -71 ppm attribué dans un premier temps à l'anion pentazolate.

Les auteurs publieront un *erratum* pour annoncer un déplacement chimique pour l'anion pentazolate en RMN  $^{15}N$  situé entre -4 et -6 ppm d'après les résultats de Yang.<sup>[34]</sup> En effet, le pic à -71 ppm correspond au déplacement chimique du diazote, l'anion pentazolate s'étant décomposé dans le DMSO- $d_6$  pendant l'analyse. Le spectre IR comprend une unique raie caractéristique à 1224  $cm^{-1}$  sachant que les calculs ont prédit cette raie vers 1284  $cm^{-1}$ .<sup>[35]</sup> Le spectre Raman présente des raies à 1184, 1117 et 1021  $cm^{-1}$  en accord avec les raies suggérées par le calcul à 1222, 1124 et 1059  $cm^{-1}$ .<sup>[35]</sup>

Les auteurs ont aussi réalisé une analyse TG-DSC-DTG (Figure I.12).



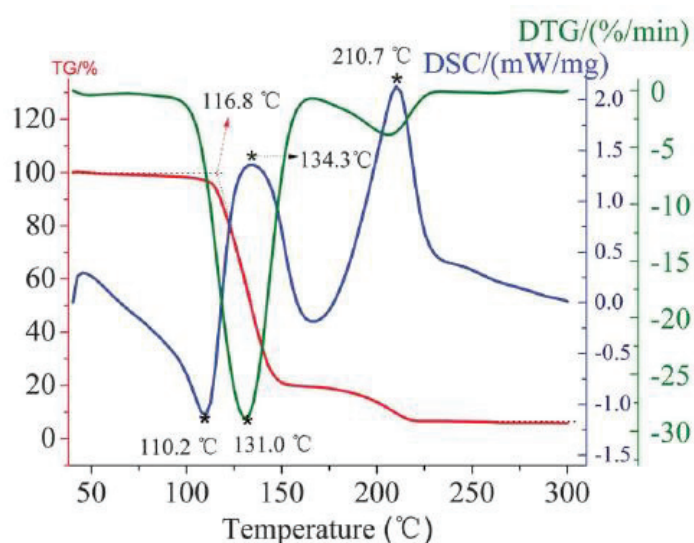


Figure I.12 : spectre TG-DSC-DTG du complexe pentazolate obtenu

Sur cette analyse, on peut observer en calorimétrie différentielle à balayage (DSC) une première décomposition exothermique dont l'onset se trouve à 110,2°C attribuée à la décomposition de l'anion pentazolate en ion azoture. Pour l'analyse thermogravimétrique (TG) l'onset de cette même décomposition se trouve à 116,8°C. Il est intéressant de remarquer la présence d'une deuxième transformation exothermique moins énergétique à 210,7°C. Les auteurs attribuent cette seconde transformation à la décomposition de  $\text{NH}_4\text{N}_3$  résultant de la décomposition du complexe de  $\text{N}_5^-$ . Cependant, nous émettons certaines réserves quant à cette hypothèse dans la mesure où l'azoture d'ammonium est connu pour se décomposer aux alentours de 400°C, ce qui est très éloigné de la valeur de 210,7°C.<sup>[36]</sup>

*I.B.2.e.(iii).(b)      Complexe  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_5)].2\text{H}_2\text{O}$*

Un second complexe est décrit la même année par Xu en utilisant la même méthode de synthèse.<sup>[37]</sup> Il s'agit du complexe  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_5)].2\text{H}_2\text{O}$ . Le produit a pu être cristallisé dans un mélange EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$  : 95/5 (Figure I.13). Les auteurs insistent sur l'importance de la présence de l'eau qui stabilise le  $\text{N}_5^-$  par liaisons hydrogènes au sein du cristal.

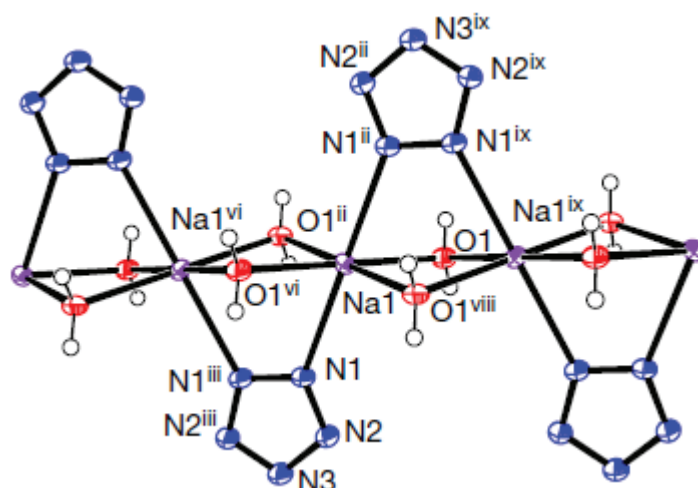


Figure I.13 : cliché DRX du complexe  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_5)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Les auteurs ont réalisé la RMN  $^{15}\text{N}$  du composé avec le nitrométhane comme référence et le déplacement chimique présenté est de  $-5,7$  ppm, ce qui correspond aux observations de Yang.<sup>[34]</sup> Les autres analyses réalisées correspondent aux résultats présentés précédemment par l'équipe de Zhang notamment en IR et en Raman.<sup>[32]</sup> L'analyse HRMS donne un pic  $m/z$  à  $70,0156$  pour une valeur calculée à  $70,0154$ , ce qui confirme la structure de l'anion  $\text{N}_5^-$ .

Cependant, l'obtention d'un complexe différent du composé de Zhang est surprenante compte tenu du protocole expérimental utilisé très proche. En effet, les seules différences résident dans la technique d'ajout du *m*-CPBA sous forme solide chez Xu et préalablement solubilisé à froid chez Zhang ainsi que dans la concentration du milieu réactionnel à  $0,033$  M pour l'équipe de Zhang contre  $0,108$  M pour l'équipe de Xu.

De plus, Xu indique former le complexe  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_5)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  à partir du sel de sodium de l'arylpentazole mais n'utilise aucune base au cours de cette synthèse sachant que la synthèse de l'arylpentazole passe par la synthèse d'un sel de diazonium qui se fait en milieu acide. Ce sel ne peut donc pas se former *in situ* et cette voie de synthèse semble donc erronée (Figure I.14). En revanche, du NaCl est formé au cours de cette synthèse. Il serait donc envisageable qu'une métathèse saline se produise *in situ* pour mener au complexe décrit ci-dessus.

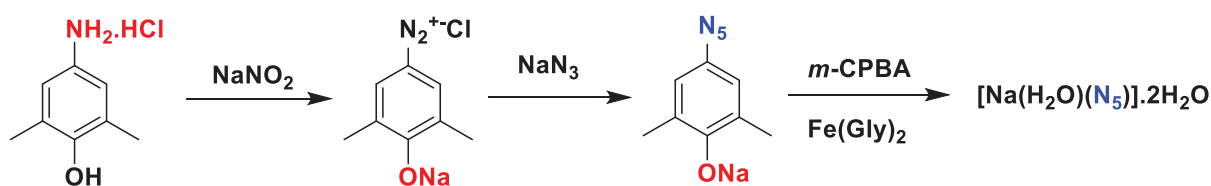


Figure I.14 : voie de synthèse de  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_5)].2\text{H}_2\text{O}$  selon Xu

I.B.2.e.(iii).(c) Critiques quant à la structure du complexe obtenu

Une nouvelle étude théorique menée en 2018 par Huang et Xu fait part de quelques réserves sur ces deux synthèses.<sup>[38]</sup> En effet, ces deux auteurs considèrent que l'ellipsoïde attribuée à l'atome d'oxygène numéro 2 dans le cliché DRX de l'équipe de Zhang correspond mieux à celle d'un atome d'azote de par sa plus faible densité électronique. Ils posent aussi la question de savoir si le  $\text{N}_5^-$  se trouve vraiment sous sa forme anionique au sein du complexe ou si celui-ci est protoné et ont donc effectué des calculs à ce sujet. Ils en concluent alors que dans ce complexe, l'acide  $\text{HN}_5$  est privilégié car l'énergie relative est plus faible pour le couple  $\text{N}_5\text{H}-\text{H}_2\text{O}$  que pour le couple  $\text{N}_5^--\text{H}_3\text{O}^+$  (Figure I.15). En effet l'énergie calculée nécessaire au transfert de proton de  $\text{H}_3\text{O}^+$  vers  $\text{N}_5^-$  est de 166,62 kcal/mol alors que, de  $\text{HN}_5$  vers  $\text{H}_2\text{O}$ , elle est de 319,77 kcal/mol. Ils en déduisent qu'un transfert de proton de  $\text{H}_3\text{O}^+$  vers  $\text{N}_5^-$  est probable.

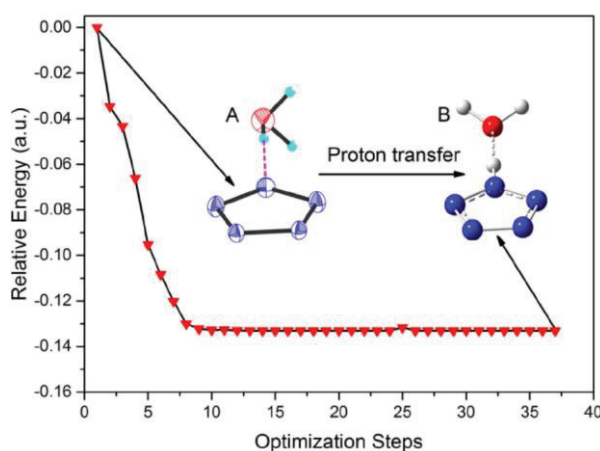


Figure I.15 : résultats de l'optimisation de géométrie pour la forme déprotonée/protonée du cycle  $\text{N}_5$

Pour soutenir cette étude, les auteurs citent les calculs effectués par Steele et les résultats obtenus par Butler afin de justifier la stabilité du cycle pentazole ( $\text{HN}_5$ ).<sup>[27,39]</sup> Cependant, l'anion pentazolate est stabilisé par recouvrement orbitalaire. Dans sa forme protonée, ce recouvrement orbitalaire est moindre, cela suggère donc que l'anion pentazolate serait plus stable que le cycle pentazole et va à l'encontre des calculs précédents.

A la suite de cette publication, l'équipe de Zhang a publié une réponse à ce commentaire pour justifier le traitement de son analyse par DRX.<sup>[40]</sup> Dans cette

## Chapitre 2 : Génération de l'anion pentazolate et matériaux énergétiques dérivés - Analyse de la littérature

publication, les auteurs justifient la différence de taille des ellipsoïdes attribuées aux atomes d'oxygène par le désordre que les molécules d'eau engendrent au sein du cristal. Ils ont en plus comparé des RMN  $^{15}\text{N}$  de l'arylpentazole en abondance naturelle et marqués à l'azote 15 à la base du cycle pentazole. Les résultats obtenus montrent que cet azote marqué est transféré aux ions ammoniums présents dans le complexe  $(\text{N}_5)_6(\text{H}_3\text{O})_3(\text{NH}_4)_4\text{Cl}$  (Figure I.16).

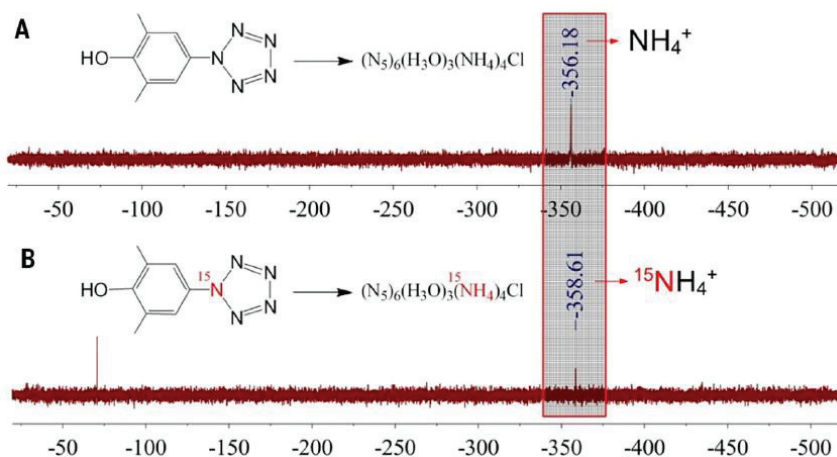


Figure I.16 : spectre RMN  $^{15}\text{N}$  de l'arylpentazole en abondance naturelle (A) et marqué à l'azote 15 (B)

Pour comprendre ce transfert, les auteurs ont, grâce à une analyse RPE spin trap, démontré la formation de radicaux dans un mélange  $\text{Fe}(\text{Gly})_2$ , *m*-CPBA et DMPO (N-oxyde de diméthylpyridine). Il se sont ensuite appuyés sur les résultats de Kiwi qui décrit la formation de radicaux dans le cas de la réaction de Fenton utilisant le couple Fe (II) et le *m*-CPBA.<sup>[41]</sup> A partir de ces données, les auteurs affirment que le *m*-CPBA joue à la fois le rôle d'oxydant initiant la formation de radicaux libres et celui de la source de chlore du complexe. De plus, la présence de 2,6-diméthyl-1,4-benzoquinone en tant que sous-produit soutient le fait que la liaison C-N a été rompue. Les auteurs avancent donc que l'arylpentazole est mis en jeu dans deux réactions distinctes : la rupture de la liaison C-N et le transfert de l'atome d'azote à la base du cycle pentazole dans le complexe sous forme d'ion ammonium.

Cependant, il est plus probable que l'atome de chlore présent dans le complexe provienne directement des espèces présentes lors de la synthèse de l'arylpentazole employant HCl plutôt que de la déchloration du *m*-CPBA. En effet il existe différents exemples de chloration en présence de *m*-CPBA dans la littérature mais celles-ci se produisent en présence d'une source d'ions chlorures comme HCl ou  $\text{FeCl}_3$ .<sup>[42,43]</sup> De

plus aucun sous-produit de déchloration du *m*-CPBA n'est décrit lors de cette synthèse.

Dans sa réponse, l'équipe de Zhang ajoute des mesures de pH du complexe pour les comparer à concentrations égales aux mesures de pH d'une solution de chlorure d'ammonium. Des résultats similaires sont obtenus pour les deux solutions et les auteurs concluent que le complexe comprend bien des ions  $\text{NH}_4^+$ . A partir de ces informations, les auteurs ont effectué des calculs d'optimisation de géométrie qui ont abouti au transfert d'un proton de  $\text{HN}_5$  vers  $\text{H}_2\text{O}$  pour former  $\text{H}_3\text{O}^+$  et obtenir le complexe  $(\text{N}_5)_6(\text{H}_3\text{O})_3(\text{NH}_4)_4\text{Cl}$ .

Une nouvelle étude théorique est publiée en 2018 par Chen pour trancher définitivement sur la présence du pentazole sous sa forme protonée ou anionique.<sup>[44]</sup> Les auteurs effectuent des calculs *ab initio* de dynamique moléculaire (AIMD) prenant en compte la température et les interactions solvant-soluté dans le DMSO. Ils en concluent qu'à température ambiante dans le DMSO, le  $\text{HN}_5$  transfère rapidement un proton à une molécule d'eau pour former un ion hydronium. Ces résultats seront ensuite confirmés par Huang.<sup>[45]</sup> De plus, ces résultats semblent cohérents dans la mesure où le pKa calculé de l'espèce  $\text{HN}_5$  est équivalent à celui de l'acide nitrique, soit -1,3.<sup>[46]</sup>

Ces discussions soulèvent de nombreuses questions sur la nature des complexes obtenus et démontrent la difficulté de caractérisation de ces composés. C'est pourquoi des travaux supplémentaires, et tout particulièrement l'implication de nouvelles équipes de recherche dans la préparation de tels composés sont nécessaires afin de pouvoir clore ce débat.

#### *I.B.2.e.(iii).(d) Travaux effectués récemment au LHCEP*

Afin d'éclaircir les résultats présentés ci-dessus, cette voie de synthèse a été étudiée au LHCEP au cours d'une thèse précédente.<sup>[15]</sup> La reproductibilité de la synthèse de l'anion pentazolate par oxydation au couple  $\text{Fe}(\text{Gly})_2/m\text{-CPBA}$  a été testée.

Après analyse du mélange brut avant purification par chromatographie flash en phase normale, l'anion pentazolate a pu être observé en spectrométrie de masse en mode négatif avec un pic à  $m/z = 70,0156$  mais n'est pas observable en spectroscopie IR et Raman en raison de la forte pollution du milieu par l'acide 3-chlorobenzoïque.

Après purification par chromatographie flash en phase normale, il n'a pas été possible d'isoler un complexe comprenant l'anion pentazolate. Seuls l'acide 3-chlorobenzoïque et des traces de 2,6-diméthylbenzoquinone ont pu être isolés.

## Chapitre 2 : Génération de l'anion pentazolate et matériaux énergétiques dérivés - Analyse de la littérature

Après purification par chromatographie flash en phase inverse, l'anion pentazolate a pu être isolé mais uniquement en présence de grandes quantités de 3-chlorobenzoate de sodium et d'impuretés inorganiques. Il a alors été tenté de séparer le mélange par lavage acido-basiques en utilisant HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HBF<sub>4</sub> ou encore HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> mais sans succès.

La purification par cristallisations successives a ensuite été testée mais seuls des cristaux de 3-chlorobenzoate ont été obtenus.

Finalement, la difficulté à reproduire les travaux ci-dessus a démontré les limites de la méthode proposée par Zhang. En effet, si l'anion pentazolate a pu être détecté par cette méthode, il n'a pas été possible de l'isoler au laboratoire. De plus la méthode de purification d'un sel inorganique par colonne chromatographique en phase normale paraît surprenante dans la mesure où ces composés très polaires ont une très forte affinité avec la phase stationnaire. Il est donc nécessaire de trouver une méthode de purification plus adaptée ou de changer de stratégie de synthèse.

### *1.B.2.e.(iii).(e) Etude du mécanisme de synthèse de l'anion pentazolate par oxydation avec le couple *m*-CPBA/Fe (II)*

Le mécanisme d'oxydation du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole a d'abord été étudié expérimentalement par l'équipe de Zhang. Après avoir synthétisé l'anion pentazolate par oxydation avec le couple *m*-CPBA/Fe(gly)<sub>2</sub>, celui-ci propose que le *m*-CPBA oxyde l'arylpentazole pour produire le N<sub>5</sub><sup>-</sup> et que le glycinate de fer sert à stabiliser l'anion formé. Cependant, dans une publication de 2020, l'équipe de Shang émet des réserves sur ce point de vue dans la mesure où d'autres complexes de fer (II) testés expérimentalement avec le *m*-CPBA n'ont pas permis d'isoler l'anion pentazolate.<sup>[47,48]</sup>

L'équipe de Shao propose alors un mécanisme alternatif dans lequel le *m*-CPBA oxyderait d'abord le Fe(gly)<sub>2</sub> en Fe (IV), ce dernier oxydant l'arylpentazole pour libérer l'anion pentazolate et la 2,6-diméthylbenzoquinone. Le glycinate de fer serait alors le catalyseur de la réaction d'oxydation (Figure I.17). Une RMN <sup>1</sup>H de la 2,6-diméthylbenzoquinone est présentée pour prouver la formation de ce sous-produit. Cependant, il aurait été intéressant de mener cette réaction sans Fe (II) pour pouvoir valider ce fait.

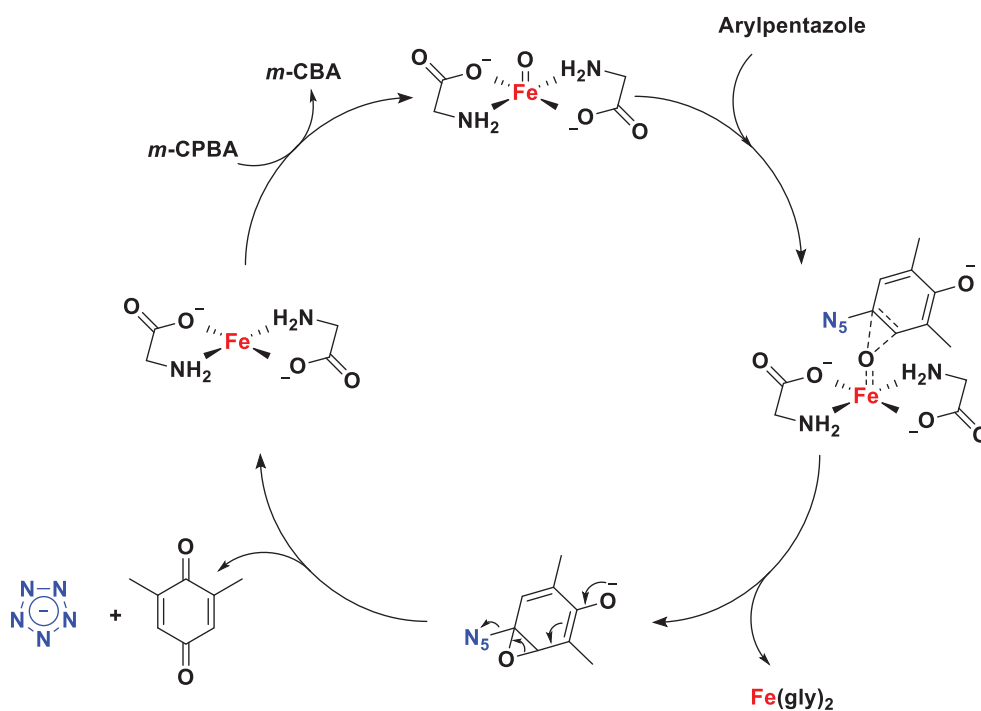


Figure I.17 : mécanisme proposé par Shao pour l'oxydation de l'arylpentazole par le couple *m*-CPBA/Fe(Gly)<sub>2</sub>

Il indique aussi que pour obtenir un rendement optimal de 28%, il faut utiliser 3 équivalents de glycinat de fer, ce qui n'est pas compatible avec une utilisation catalytique.

Ce mécanisme est validé par les calculs réalisés par Shang qui propose un mécanisme similaire, sans donner toutefois un rôle catalytique au glycinat de fer.<sup>[47]</sup> Ce dernier est alors décrit comme complexant de la benzoquinone en fin de réaction, ce qui est peu probable puisque ce composé est détecté et isolé en tant que sous-produit final.

### I.B.3. Conclusion sur l'accès à l'anion pentazolate par rupture de la liaison C-N des arylpentazoles

Au cours de ces 20 dernières années, plusieurs équipes de recherche se sont penchées sur la synthèse de l'anion pentazolate. Elles ont dans un premier temps démontré son existence en le détectant par spectrométrie de masse puis par RMN <sup>15</sup>N, FTIR et spectroscopie Raman. Différentes méthodologies de synthèse ont ensuite été proposées jusqu'à l'isolement de cet anion par l'équipe de Zhang en 2017 et sa caractérisation par DRX. Cette avancée ouvre aujourd'hui la voie vers la synthèse de nouveaux matériaux énergétiques à base d'anion N<sub>5</sub><sup>-</sup>.

## II. Obtention de nouveaux complexes énergétique de $N_5^-$ par métathèse.

Les premiers complexes synthétisés sont d'abord ceux de l'équipe de Zhang et de l'équipe de Xu respectivement :  $(N_5)_6(H_3O)_3(NH_4)_4Cl$  et  $[Na(H_2O)(N_5)].2H_2O$ . Les synthèses de ces complexes sont détaillées ci-dessus et ne seront pas abordées ici. Cependant, ceux-ci comportent de nombreux ligands non énergétiques ( $H_2O$ ,  $NH_4^+$ ,  $Cl^-$ ) qu'il convient de remplacer afin d'accéder à des complexes énergétiques d'intérêt. Ils constituent donc les produits de départ permettant l'accès à de nouveaux complexes énergétiques par métathèse de cations.

### II.A. Complexes métalliques

Les complexes métalliques contenant l'anion pentazolate ont longtemps été considérés comme des cibles d'intérêt afin de stabiliser l'anion pentazolate. En effet, Glukhovtsev propose dès 1993 d'utiliser le lithium afin d'atteindre la structure  $LiN_5$  calculée comme stable.<sup>[49]</sup> Ces résultats seront soutenus par Lein qui démontre par des calculs DFT et *ab initio* la stabilité de ces composés en comparant les complexes  $Fe(CO)_5$ ,  $Fe(N_5)_2$  et  $Fe(\eta^5-N_5)_2$ .<sup>[50]</sup> Ces calculs ont amené les différentes équipes à tenter différentes synthèses de complexes métalliques contenant l'anion pentazolate pour obtenir des complexes énergétiques stabilisés.

#### II.A.1. Synthèse de $Co(N_5)_2(H_2O)_4.4H_2O$

La première technique de métathèse pour l'obtention d'un complexe métallique renfermant l'anion  $N_5^-$  a été développée par l'équipe de Zhang.<sup>[51]</sup> Elle met en jeu le complexe  $(N_5)_6(H_3O)_3(NH_4)_4Cl$  comme produit de départ en solution à température ambiante dans un mélange  $MeOH/H_2O$  : 1/1 en présence du précurseur métallique  $Co(NO_3)_2.6H_2O$  pour obtenir le complexe  $Co(N_5)_2(H_2O)_4.4H_2O$ . Le complexe a été cristallisé par évaporation lente dans l'acétone à 15°C pour obtenir un cristal d'une densité de 1,694 (Figure II.1).



## Chapitre 2 : Génération de l'anion pentazolate et matériaux énergétiques dérivés - Analyse de la littérature

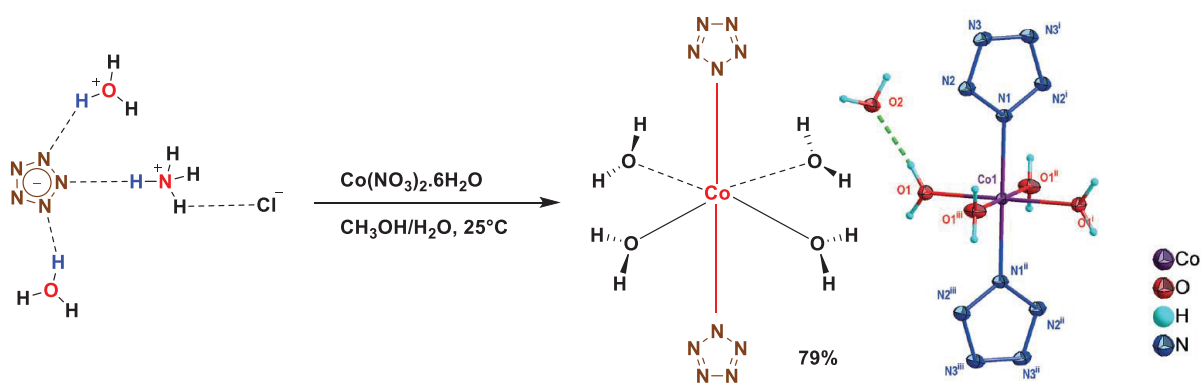


Figure II.1 : voie de synthèse et cliché DRX du complexe  $\text{Co}(\text{N}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_{4.4}\text{H}_2\text{O}$

La longueur des liaisons Co-N est de  $2,139\text{\AA}$ , ce qui correspond à des liaisons de type  $\sigma$ . De plus, la longueur de la liaison observée indique la présence d'un système d'électrons  $\pi$  fortement délocalisé. Le complexe est stabilisé par la présence de molécules d'eau libres ou directement liées au cobalt formant un réseau de liaisons hydrogène.

Le composé est analysé par spectroscopie Raman et infrarouge. En spectroscopie Raman, 3 raies caractéristiques de l'anion pentazolate sont observées à  $1199$ ,  $1128$  et  $1031\text{ cm}^{-1}$  ainsi que deux nouvelles bandes à  $3273$  et  $3433\text{ cm}^{-1}$  attribuées aux modes d'élongation et de déformation des molécules d'eau. Sur le spectre infrarouge, les auteurs observent la bande caractéristique de l'anion pentazolate à  $1236\text{ cm}^{-1}$  et décèlent la présence de molécules d'eau avec une bande large à  $3245\text{ cm}^{-1}$ . Des bandes de  $500$  à  $600\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux fréquences de déformation des liaisons Co-N et Co-O.

L'analyse TG-DSC effectuée révèle une transformation fortement exothermique vers  $145^\circ\text{C}$  attribuée à la décomposition du complexe de pentazolate (Figure II.2). Ce complexe est donc relativement stable car il possède une température de décomposition plus élevée que le complexe de départ. De plus, la forme particulière de la courbe au-delà de  $145^\circ\text{C}$  indique qu'une grande quantité d'énergie est enfermée dans ce complexe. Cette forme s'explique probablement par le fait que le creuset ait explosé au-delà de  $150^\circ\text{C}$  comme indiquent les auteurs. Ils en déduisent que ce complexe est stabilisé par la présence de l'atome de cobalt mais aussi qu'il est plus énergétique que  $(\text{N}_5)_6(\text{H}_3\text{O})_3(\text{NH}_4)_4\text{Cl}$ .

En revanche, ils ne font pas mention de la sensibilité de tels composés aux stimuli mécaniques. Il convient donc de manipuler ces espèces avec les précautions inhérentes aux composés pyrotechniques dans l'attente d'études plus approfondies.

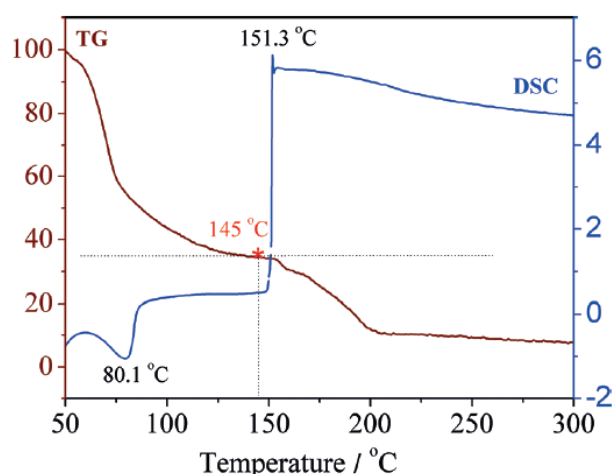


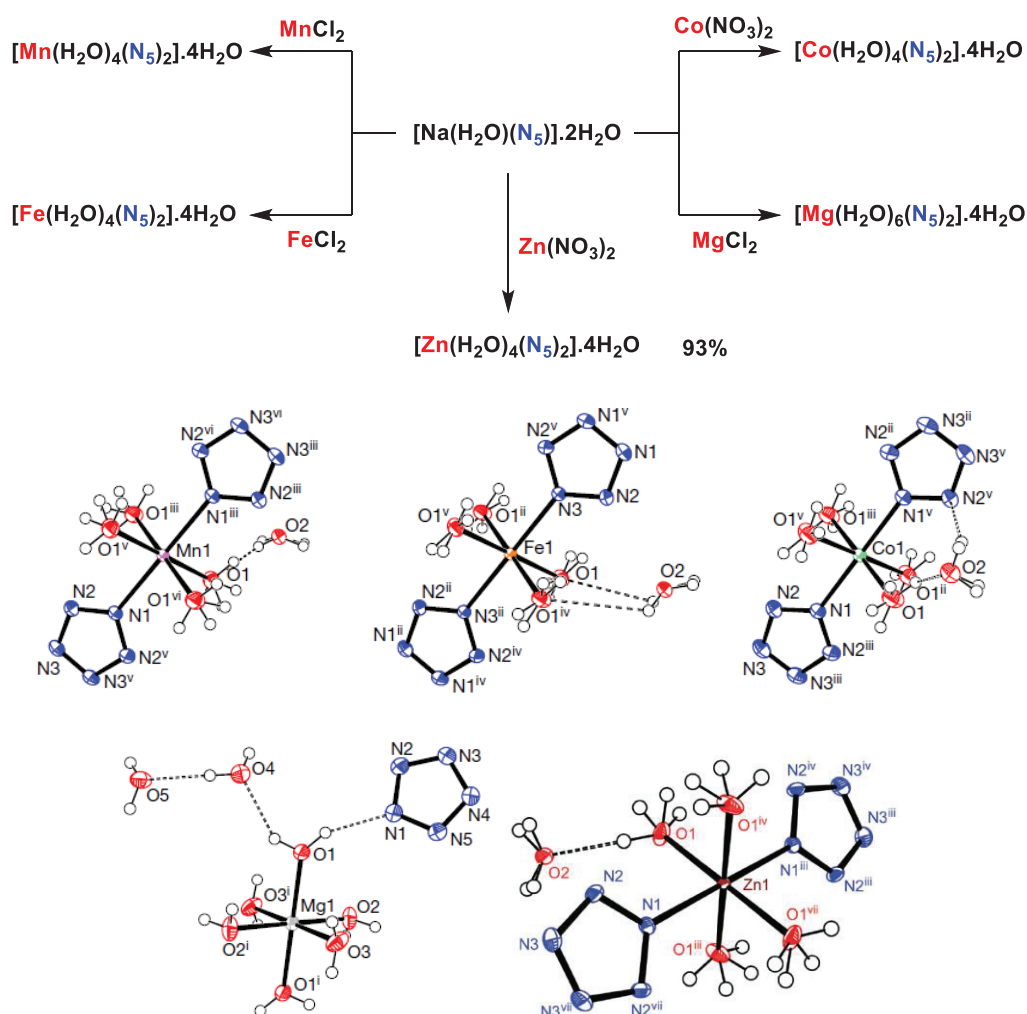
Figure II.2 : analyse TG-DSC du complexe  $\text{Co}(\text{N}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

### II.A.2. Synthèse de complexes de Mn, Fe, Co, Mg et Zn par Xu

En parallèle de cette étude, l'équipe de Xu publie la synthèse des complexes  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{N}_5)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{N}_5)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{N}_5)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{N}_5)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ <sup>[37]</sup> et  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{N}_5)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ <sup>[52]</sup> selon le même principe de métathèse.

Ces complexes sont synthétisés à partir du complexe  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_5)] \cdot \text{H}_2\text{O}$  dissous dans de l'éthanol à 95% en présence de précurseurs du type  $\text{MCl}_2$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$  ou  $\text{Mg}$ ) ou  $\text{M}(\text{NO}_3)_2$  ( $\text{M} = \text{Co}$  ou  $\text{Zn}$ ) à température ambiante. Seuls le complexe  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{N}_5)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  nécessite d'être recristallisé afin d'être suffisamment pur. Malheureusement, la publication ne précise pas les rendements de synthèse de ces différents complexes, hormis pour  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{N}_5)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  où le rendement indiqué est de 93%. Ces composés sont ensuite cristallisés par évaporation lente dans l'éthanol anhydre pour pouvoir les analyser par DRX.

## Chapitre 2 : Génération de l'anion pentazolate et matériaux énergétiques dérivés - Analyse de la littérature



**Figure II.3 :** voie de synthèse et clichés DRX des complexes  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{N}_5)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{N}_5)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{N}_5)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{N}_5)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{N}_5)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

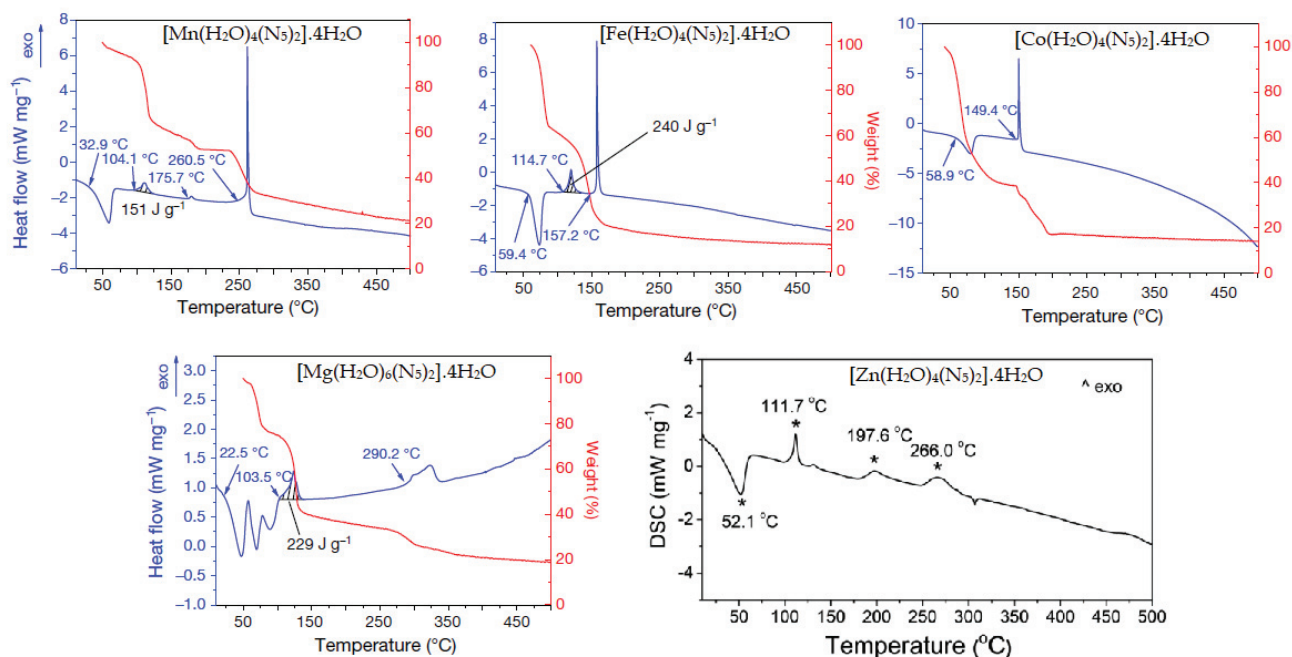
Les résultats obtenus diffèrent des résultats prédits précédemment par le calcul.<sup>[53,54]</sup> En effet, pour les complexes de manganèse, cobalt, fer et magnésium les calculs prédisent un mode de coordination à l'anion pentazolate respectivement en conformation  $\eta^2$ ,  $\eta^5$ ,  $\eta^5$  et  $\eta^1$ . Or ils sont décrits expérimentalement en coordination  $\eta^1$ , sauf pour  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{N}_5)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  où l'anion pentazolate n'est pas directement coordonné à l'atome de magnésium mais stabilisé par les liaisons hydrogènes des molécules d'eau liées au magnésium. Ces différences peuvent être attribuées à la présence d'eau dans les complexes obtenus. En effet, les calculs ont été effectués sur des complexes non hydratés de type  $\text{M}(\text{N}_5)_2$ .

Les complexes décrits ci-dessus ont été analysés par spectroscopie infrarouge et présentent tous les raies caractéristiques de l'anion pentazolate entre 1219 et 1238  $\text{cm}^{-1}$ , et entre 1244 et 1258  $\text{cm}^{-1}$ . Leurs analyses en spectroscopie Raman présentent aussi les raies caractéristiques entre 1005 et 1037, 1120 et 1124, 1188 et 1199, et 1234 et 1239  $\text{cm}^{-1}$ .

## Chapitre 2 : Génération de l'anion pentazolate et matériaux énergétiques dérivés - Analyse de la littérature

Seule l'analyse Raman du complexe  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{N}_5)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  diffère avec 3 raies à 721, 1064 et 1382  $\text{cm}^{-1}$ .

Enfin, des analyses TG-DSC ont été effectuées afin d'étudier la décomposition des composés cités ci-dessus (Figure II.4).



**Figure II.4 :** analyses TG-DSC ou DSC (pour  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{N}_5)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) de différents complexes synthétisés par Xu

Ces analyses révèlent des températures de décomposition à 104,1°C pour  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{N}_5)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , à 114,7°C pour  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{N}_5)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , à 103,5°C pour  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{N}_5)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et 111,7°C pour  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{N}_5)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Tous les spectres présentent un pic endothermique aux alentours de 60°C, attribué à l'évaporation d'eau associée aux différents complexes. L'analyse TG-DSC du complexe de cobalt se différencie des autres complexes de cette étude car aucun exotherme n'est observé aux alentours de 100°C. Les auteurs ont donc analysé en FTIR ce complexe en le chauffant par paliers de 10°C jusqu'à 100°C et ont observé l'apparition d'une raie d'absorption vers 2200  $\text{cm}^{-1}$  dès 65°C correspondant à la formation d'un azoture. Ils en déduisent que l'exotherme correspondant à la décomposition de l'anion pentazolate est confondu avec l'endotherme correspondant à l'évaporation de molécules d'eau. Les auteurs réfutent donc les observations de Zhang sur la température de décomposition du complexe  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{N}_5)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et attribuent l'exotherme observé à 149,4°C à la décomposition de l'azoture correspondant.<sup>[37,51]</sup>

Les spectres TG-DSC des autres complexes présentent un second exotherme à des températures variables supérieures à 150°C. Ces exothermes représentent

probablement la décomposition énergétique des sous-produits de dégradation du  $N_5$ , c'est-à-dire des azotures correspondants.

On remarque dans ces analyses que les exothermes associés à la décomposition de l'anion pentazolate sont situés quelques degrés après les endothermes associés à l'évaporation de molécules d'eau. Il est possible que cette évaporation provoque une déstabilisation de ces structures en l'absence de liaisons hydrogène.

Du point de vue de la sensibilité de ces composés aux stimuli mécaniques, les auteurs mettent en garde en indiquant qu'ils peuvent exploser spontanément lors de leur stockage. Cependant, aucune étude de sensibilité à l'impact ou à la friction n'est présentée.

### II.A.3. Synthèse de complexes de Cu et Ba par Xu

Xu propose en 2018 la synthèse de 3 nouveaux complexes métalliques :  $[Cu(N_5)(N_3)]_n$ ,  $[Ba(N_5)(NO_3)(H_2O)_3]_n$ , et  $[NaBa_3(N_5)_6((NO)_3(H_2O)_3)]_n$  [55]. La synthèse du complexe de cuivre présente une avancée technique intéressante dans la mesure où il s'agit du premier complexe de pentazolate non stabilisé par liaisons hydrogène et composé exclusivement d'atomes d'azotes complexés à un métal.

On distingue deux modes opératoires distincts pour la synthèse de ces complexes. Le complexe  $[Cu(N_5)(N_3)]_n$  est synthétisé par une méthode de diffusion lente. Dans un tube fin, une solution de  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  dans 4 mL d'eau est ajoutée ce qui constitue une première couche. 4 mL d'un mélange MeOH/ $H_2O$  : 1/1 est ensuite ajouté pour former la deuxième couche centrale puis un mélange de  $NaN_3$  avec  $[Na(H_2O)(N_5)] \cdot 2H_2O$  dans 4 mL de méthanol est ajouté pour former la troisième couche. Le mélange est maintenu à température ambiante pendant 2 semaines pour obtenir des cristaux noirs par filtration avec un rendement de 67%.

Les deux autres complexes sont synthétisés par une méthode plus classique. Pour la synthèse de  $[Ba(N_5)(NO_3)(H_2O)_3]_n$ , le complexe  $[Na(H_2O)(N_5)] \cdot 2H_2O$  est solubilisé dans l'eau en présence de  $Ba(NO_3)_2$ . Le mélange est agité pendant 2 jours à température ambiante pour obtenir des cristaux incolores par filtration avec un rendement de 83%.

Pour la synthèse de  $[NaBa_3(N_5)_6(NO_3)(H_2O)_3]_n$ , le complexe  $[Na(H_2O)(N_5)] \cdot 2H_2O$  est solubilisé dans l'eau en présence de  $BaCl_2$  et  $Ba(NO_3)_2$  puis le mélange est agité pendant 5 jours à température ambiante. Des aiguilles cristallines incolores sont obtenues après filtration avec un rendement de 74%.

Chapitre 2 : Génération de l'anion pentazolate et matériaux énergétiques dérivés -  
Analyse de la littérature

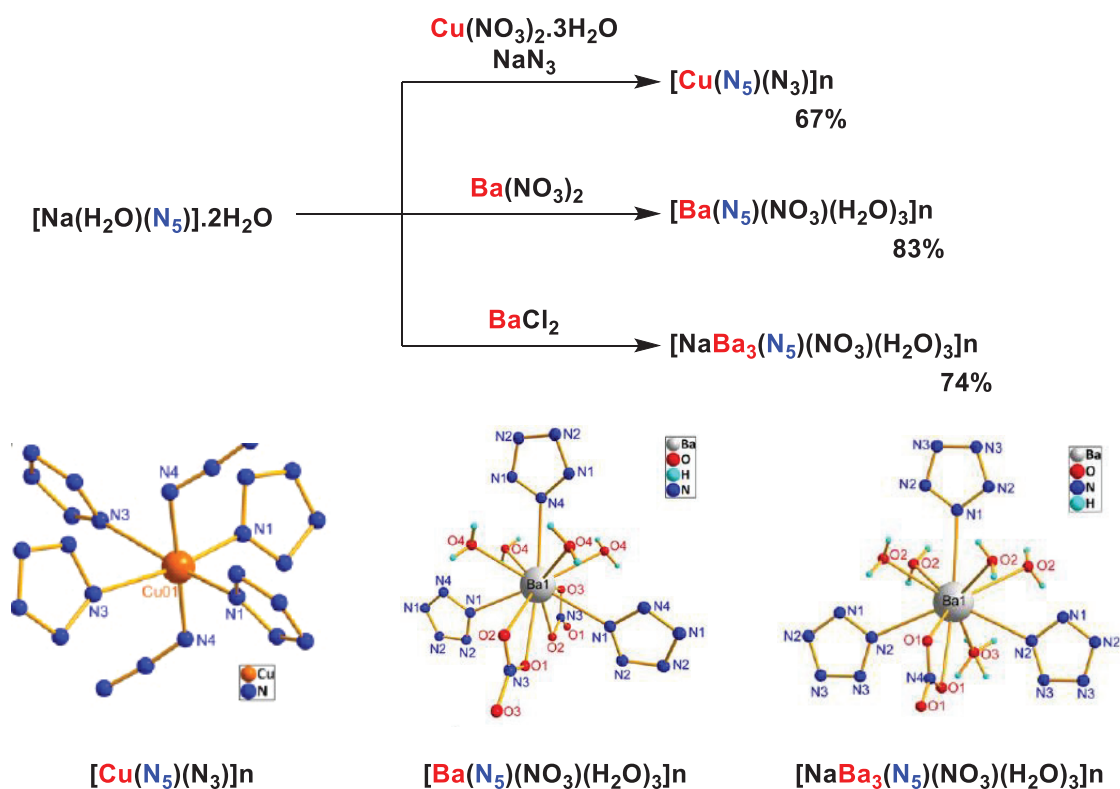


Figure II.5 : voies de synthèse et clichés DRX des complexes  $[\text{Cu}(\text{N}_5)(\text{N}_3)]_n$ ,  $[\text{Ba}(\text{N}_5)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ , et  $[\text{NaBa}_3(\text{N}_5)_6(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]_n$

Les analyses par spectroscopie infrarouge révèlent les pics caractéristiques de l'anion pentazolate respectivement à 1248, 1227 et 1236  $\text{cm}^{-1}$ . Les analyses en spectroscopie Raman soutiennent ces résultats avec l'observation des pics caractéristiques de cet anion respectivement à 1133, 1108 et 1157  $\text{cm}^{-1}$ .

La stabilité de ces complexes a aussi été analysée par analyse TG-DSC (Figure II.6).

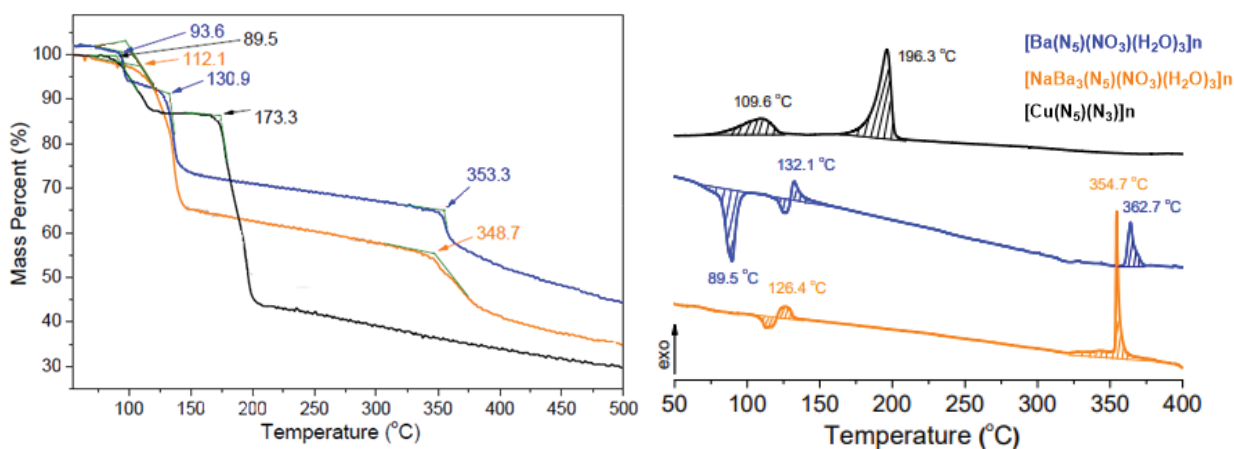


Figure II.6 : Courbes TGA et DSC des complexes  $[\text{Cu}(\text{N}_5)(\text{N}_3)]_n$ ,  $[\text{Ba}(\text{N}_5)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ , et  $[\text{NaBa}_3(\text{N}_5)_6(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ .

Deux étapes de décomposition apparaissent sur les analyses TG pour les complexes  $[\text{Cu}(\text{N}_5)(\text{N}_3)]_n$  et  $[\text{NaBa}_3(\text{N}_5)_6(\text{NO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ . Pour  $[\text{Cu}(\text{N}_5)(\text{N}_3)]_n$ , la première perte de masse observée se trouve à  $89,5^\circ\text{C}$  puis la seconde à  $173,3^\circ\text{C}$ . Pour  $[\text{NaBa}_3(\text{N}_5)_6(\text{NO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ , la première se trouve à  $112,1^\circ\text{C}$  et la deuxième à  $348,7^\circ\text{C}$ . Ces pertes de masse sont associées à des pics de décomposition en DSC respectivement à  $109,6^\circ\text{C}$  et  $196,3^\circ\text{C}$  et à  $126,4^\circ\text{C}$  et  $354,7^\circ\text{C}$  pour  $[\text{Cu}(\text{N}_5)(\text{N}_3)]_n$  et  $[\text{NaBa}_3(\text{N}_5)_6(\text{NO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ . La première décomposition est associée à la dégradation thermique de l'anion pentazolate avec libération de diazote et d'eau. La seconde est associée à la dégradation de l'azoture résiduel. Pour  $[\text{NaBa}_3(\text{N}_5)_6(\text{NO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ , un endotherme est observable vers  $130^\circ\text{C}$ . Il correspond à l'évaporation de molécules d'eau menant à la déstabilisation de l'anion  $\text{N}_5^-$  puis à sa dégradation à  $132,1^\circ\text{C}$ .

Pour  $[\text{Ba}(\text{N}_5)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ , trois différentes pertes de masse sont visibles sur l'analyse TG. La première à  $93,6^\circ\text{C}$ , la seconde à  $130,9^\circ\text{C}$  et la dernière à  $353,3^\circ\text{C}$ . La première perte de masse est associée à un endotherme à  $89,5^\circ\text{C}$  en DSC. Elle correspond très probablement à l'évaporation d'une partie de l'eau contenue dans le complexe. Les deux autres pertes de masse sont associées à des exothermes à  $132,1$  et  $362,7^\circ\text{C}$  en DSC. La première est associée à la dégradation de l'anion  $\text{N}_5^-$  et la seconde à celle de l'azoture correspondant. De même pour le second complexe de baryum, un endotherme est observable vers  $125^\circ\text{C}$  correspondant à l'évaporation de molécules d'eau et menant à la décomposition du pentazolate à  $126,4^\circ\text{C}$ .

Une différence intéressante est observable entre les profils TG-DSC des complexes  $[\text{Ba}(\text{N}_5)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  et  $[\text{NaBa}_3(\text{N}_5)_6(\text{NO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ . En effet, pour le complexe  $[\text{Ba}(\text{N}_5)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ , l'eau s'évapore vers  $90^\circ\text{C}$  sans entraîner la dégradation consécutive de l'anion pentazolate. Ce complexe comporte donc des molécules d'eau non nécessaires à la stabilisation du cycle pentazole contrairement à son homologue  $[\text{NaBa}_3(\text{N}_5)_6(\text{NO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ .

Toutefois, les auteurs n'abordent pas dans cette étude le thème de la sensibilité des composés aux stimuli mécaniques. Il apparaît cependant important de manipuler ces composés avec les précautions inhérentes aux composés pyrotechniques notamment pour le complexe  $[\text{Cu}(\text{N}_5)(\text{N}_3)]_n$  n'étant constitué que d'un atome de cuivre coordonné par des groupements explosophores.

#### II.A.4. Synthèse d'un complexe de Ba par Tian

Le complexe  $\text{Ba}(\text{N}_5)_2$  a été synthétisé par l'équipe de Tian.<sup>[56]</sup> Ce complexe est synthétisé à partir de  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_5)].2\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{BaCl}_2$  dissous et agités à température

ambiante dans de l'eau. Le solvant est ensuite évaporé puis le composé d'intérêt est recristallisé dans l'éthanol anhydre pour obtenir un rendement de 82%.

Ce complexe est utilisé comme précurseur pour la synthèse d'autres complexes énergétiques non métalliques détaillés plus tard dans ce chapitre. Les auteurs ne proposent donc pas d'analyse par DRX. Le complexe est cependant caractérisé par spectroscopie infrarouge, DSC et analyse élémentaire. En spectroscopie infrarouge, il présente une raie caractéristique attribuée à l'anion pentazolate à  $1231\text{ cm}^{-1}$ . Sa température de décomposition est mesurée à  $120,1^\circ\text{C}$  par DSC et son analyse élémentaire révèle un pourcentage en azote de 50,49% pour un pourcentage théorique de 50,40%.

## II.A.5. Synthèse d'un complexe d'argent

### II.A.5.a. Par Xu et al

Xu propose en 2018 la synthèse d'un complexe de  $\text{N}_5^-$  anhydre à base d'argent.<sup>[55]</sup> Ce complexe est préparé en utilisant la même technique que pour la synthèse de  $[\text{Cu}(\text{N}_5)(\text{N}_3)]_n$ . Dans un tube fin est déposée une première couche d'une solution aqueuse de  $\text{AgNO}_3$ . Une deuxième couche contenant un mélange  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$  : 1/1 est déposée puis une troisième consistant en une solution de  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_5)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dans du méthanol. Le mélange est maintenu à température ambiante pendant 2 semaines puis les cristaux obtenus sont filtrés et analysés par DRX, spectroscopie infrarouge et Raman ainsi que par TGA et DSC.

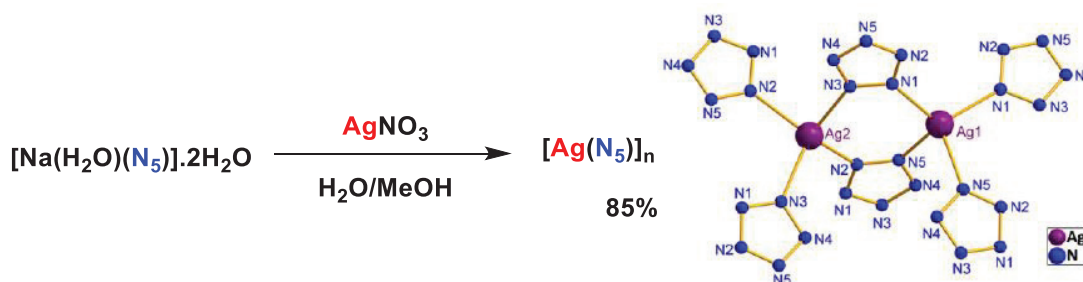


Figure II.7 : voie de synthèse et cliché DRX de  $[\text{Ag}(\text{N}_5)]_n$ .

En spectroscopie infrarouge et Raman, il comporte les raies caractéristiques attribuées à l'anion pentazolate respectivement à  $1235\text{ cm}^{-1}$  et  $1334\text{ cm}^{-1}$ . En analyse thermogravimétrique, le composé montre deux pertes de masse distinctes : à  $98^\circ\text{C}$  attribuée à la décomposition de l'anion pentazolate et à  $275,3^\circ\text{C}$  attribuée à la décomposition de l'azoture résiduel (Figure II.8, gauche). Cette analyse est soutenue par une analyse DSC comportant un premier exotherme à  $129,4^\circ\text{C}$  et un second à  $294^\circ\text{C}$



(Figure II.8, droite). L'absence d'endotherme en dessous de 100°C conforte les auteurs dans le fait que le complexe n'est pas hydraté.

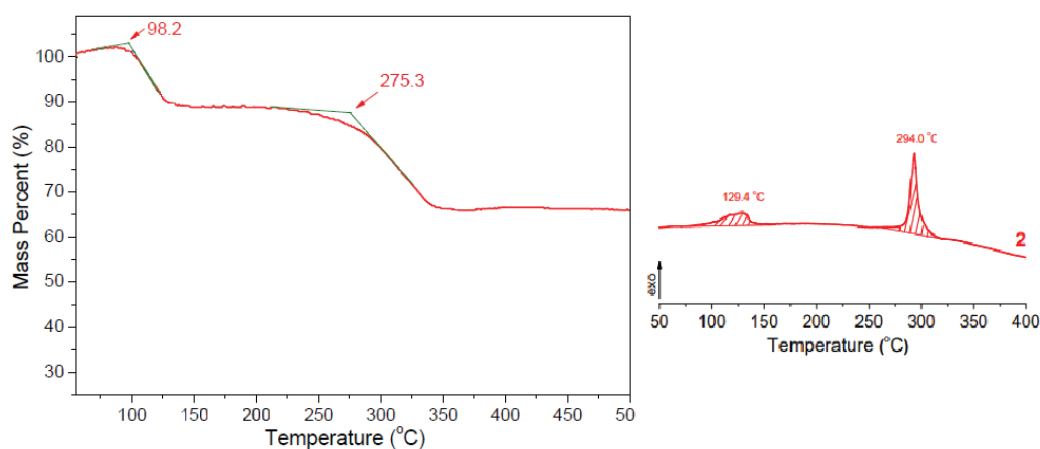


Figure II.8 : analyse TG (à gauche) et DSC (à droite) du complexe  $[Ag(N_5)]_n$ .

Cependant, ceux-ci indiquent que ce complexe est extrêmement sensible. En effet sa sensibilité au choc est de 0,5 J et à la friction de 1 N et il est photosensible. Ce type de complexe est donc extrêmement difficile à manipuler en sécurité et est proche en ce sens de l'azoture d'argent,<sup>[57]</sup> son produit de dégradation. Il est donc nécessaire de trouver un moyen de stabiliser un tel complexe afin de pouvoir l'utiliser en synthèse inorganique car en l'état, il n'est pas possible de l'utiliser pour une quelconque application.

#### II.A.5.b. Par Sun et al

En 2018, la synthèse d'un autre complexe de type  $AgN_5$  est publiée par Sun.<sup>[58]</sup> La synthèse de ce composé passe d'abord par la formation d'un nouveau complexe de magnésium :  $[Mg(H_2O)_6]^{2+}[(N_5)_2(H_2O)_2]^{2-}$ . Le complexe  $(N_5)_6(H_3O)_3(NH_4)_4Cl$  est solubilisé dans du méthanol puis une solution de  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  dans un mélange MeOH/ $H_2O$  1/1 est ajoutée. Le mélange est agité à température ambiante pendant 8h puis est filtré. Le filtrat est évaporé puis le produit est recristallisé dans un mélange acétone/méthanol puis séché. Le composé est obtenu avec un rendement de 85% et est décrit comme stable à l'air.

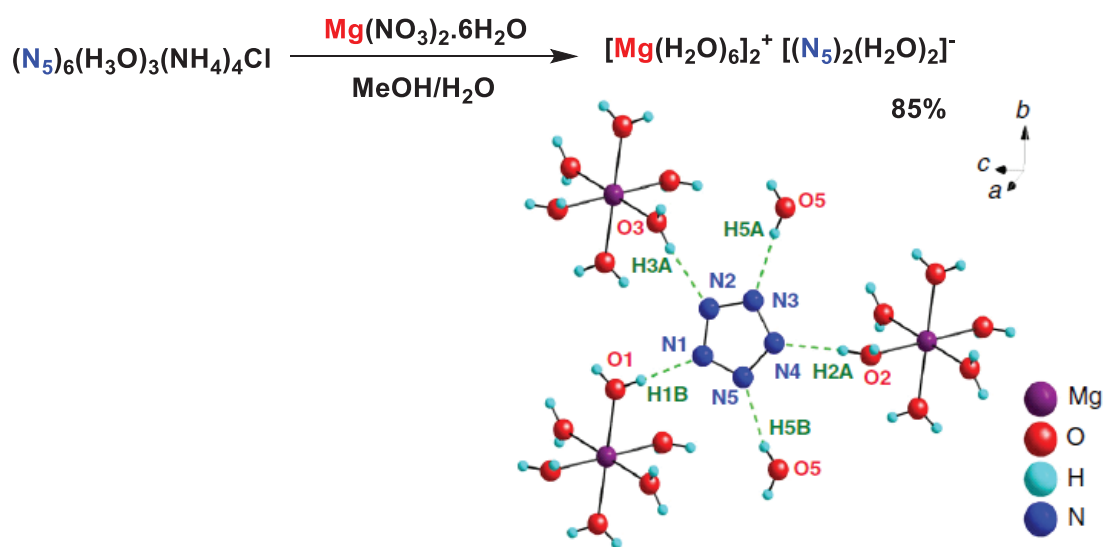
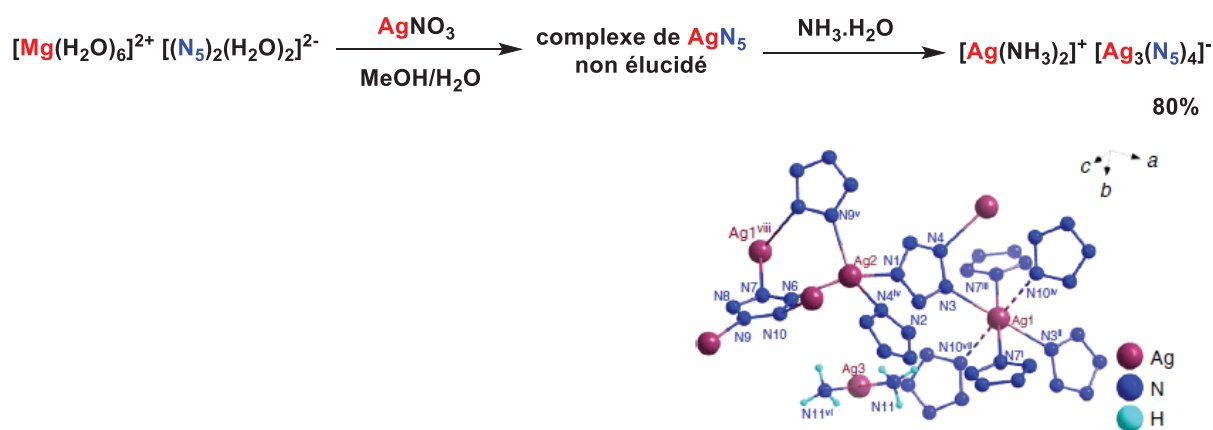


Figure II.9 : voie de synthèse et cliché DRX du complexe  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ [(\text{N}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$

On observe que l'anion pentazolate n'est pas coordonné au centre métallique mais est stabilisé par liaisons hydrogène avec les molécules d'eau liées au magnésium, ce qui est un point commun avec le complexe  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{N}_5)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  synthétisé par Xu.<sup>[37]</sup> Le passage par un tel complexe permet d'envisager plus facilement des étapes de métathèse car les liaisons hydrogène sont peu énergétiques et faciles à briser. L'intérêt de ce complexe par rapport au  $(\text{N}_5)_6(\text{H}_3\text{O})_3(\text{NH}_4)_4\text{Cl}$  est aussi qu'il permet de s'affranchir de la présence de ligands non énergétiques comme  $\text{NH}_4^+$  ou encore  $\text{Cl}^-$ . Malheureusement, le complexe de magnésium décrit dans cette étude est seulement un intermédiaire et hormis l'analyse par DRX, très peu d'analyses sont disponibles. Cette étude présente néanmoins une alternative à la voie de synthèse présentée par Xu pour l'accès à un complexe de type  $\text{MgN}_5$ .<sup>[37]</sup>

Le complexe  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} [(\text{N}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  est ensuite utilisé pour la synthèse du complexe  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ [\text{Ag}_3(\text{N}_5)_4]^-$ . Une première étape de métathèse avec  $\text{AgNO}_3$  conduit à la formation d'un complexe de type  $\text{AgN}_5$  non isolé car très sensible à la lumière et insoluble dans tous les solvants testés.<sup>[58]</sup> Les auteurs ont donc choisi de le dissoudre dans 10 équivalents de  $\text{NH}_4\text{OH}$  puis d'agiter à  $0^\circ\text{C}$  avant de remonter à température ambiante pour obtenir le complexe non hydraté :  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ [\text{Ag}_3(\text{N}_5)_4]^-$  (Figure II.10).

## Chapitre 2 : Génération de l'anion pentazolate et matériaux énergétiques dérivés - Analyse de la littérature



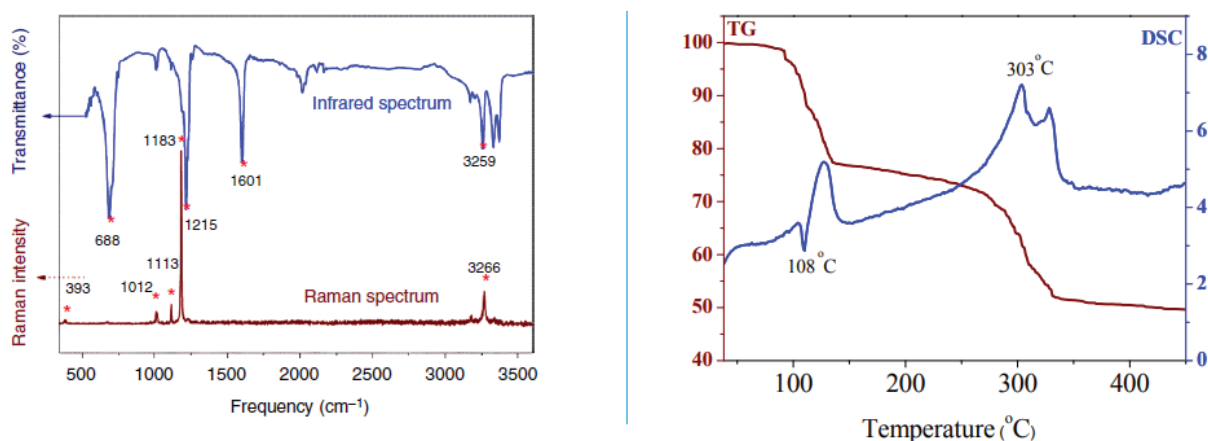
**Figure II.10 :** voie de synthèse et cliché DRX de  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ [\text{Ag}_3(\text{N}_5)_4]^-$

Le complexe de type  $\text{AgN}_5$  non élucidé est tout de même étudié par spectroscopie infrarouge et Raman. Ces deux analyses présentent uniquement les pics et bandes caractéristiques de l'anion pentazolate et de l'azoture  $\text{AgN}_3$ . Les auteurs ont aussi laissé ce composé 24 h à la lumière puis ont analysé le résidu par spectroscopie infrarouge. Les seules raies obtenues sont celles correspondant à  $\text{AgN}_3$ . Le complexe s'est donc entièrement dégradé en 24 h d'exposition à la lumière contrairement au complexe  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ [\text{Ag}_3(\text{N}_5)_4]^-$  qui est moins photosensible. Les auteurs concluent que le complexe  $\text{AgN}_5$  intermédiaire est probablement composé de  $\text{AgN}_5$  et de  $\text{AgN}_3$ . Cette conclusion est soutenue par une analyse élémentaire où l'échantillon analysé a révélé être composé d'argent à 62,3%<sub>m</sub> ce qui est compris entre la valeur théorique de  $\text{AgN}_5$  (60,7%<sub>m</sub>) et celle de  $\text{AgN}_3$  (72%<sub>m</sub>). Il en est de même pour l'analyse élémentaire en azote. Cependant, les auteurs ne donnent pas les résultats précis de cette analyse élémentaire d'azote et ne donnent pas la possibilité de réfuter la présence d'autres polluants comme  $\text{NO}_3^-$  dans le milieu.

Le complexe final  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ [\text{Ag}_3(\text{N}_5)_4]^-$  est décrit plus précisément. Il est stable jusqu'à 90°C et présente une sensibilité à l'impact  $H_{50} = 73,8 \text{ cm}$  pour une masse de 2 kg, ce qui correspond à environ 14 J et est donc moins sensible aux chocs que son homologue non stabilisé à l'ammoniaque. Il possède une densité élevée de 3,2 à -150°C due à la présence d'atomes d'argent.

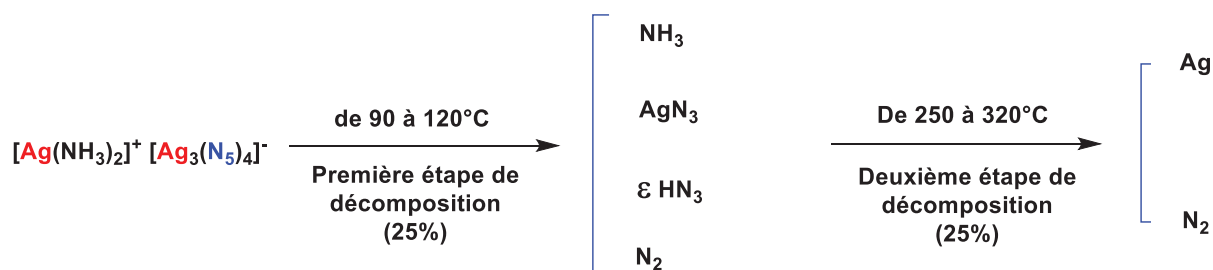
En spectrométrie infrarouge, on peut observer la bande caractéristique de l'anion pentazolate à 1225  $\text{cm}^{-1}$ . La présence de ligands ammines est validée par l'observation de bandes vers 688  $\text{cm}^{-1}$ , 1601  $\text{cm}^{-1}$  et dans la région de 3000 à 3400  $\text{cm}^{-1}$ . En spectroscopie Raman, on peut observer des bandes à 1012, 1113 et 1183  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques de l'anion pentazolate et à 393 et 3266  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux modes de vibration des liaisons entre les atomes d'argent et les molécules d'ammoniac (Figure II.11, gauche).

## Chapitre 2 : Génération de l'anion pentazolate et matériaux énergétiques dérivés - Analyse de la littérature



**Figure II.11 :** spectres infrarouge et Raman (gauche) ainsi que courbe TG-DSC du complexe  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ [\text{Ag}_3(\text{N}_5)_4]^-$

L'analyse TG-DSC de ce complexe a été réalisée sous argon et montre deux étapes de décomposition successives. Un premier pic de décomposition est visible à partir de 108°C concordant avec une perte de masse de 25% entre 90 et 134°C. Un deuxième pic de décomposition est visible à partir de 303°C concordant lui aussi avec une perte de masse de 25% entre 250 et 320°C. L'utilisation d'un appareil de TG-MS a permis d'identifier le produit gazeux des deux décompositions comme étant du  $\text{N}_2$ . Le résidu solide de la décomposition est identifié comme de l'argent métallique. Les auteurs proposent alors comme voie de décomposition une première étape où les molécules de  $\text{NH}_3$  sont libérées et  $\text{AgN}_5$  se dégrade en un complexe de type  $\text{AgN}_3$  en libérant du  $\text{N}_2$  et très peu de  $\text{HN}_3$  puis une seconde étape où  $\text{AgN}_3$  se dégrade en produisant uniquement du  $\text{N}_2$  et de l'argent métallique (Figure II.12).



**Figure II.12 :** Voie de décomposition proposée du complexe  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ [\text{Ag}_3(\text{N}_5)_4]^-$

Pour confirmer la formation d'un complexe de type  $\text{AgN}_3$  après la première étape de décomposition, Sun a analysé en spectroscopie infrarouge le résidu du complexe  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ [\text{Ag}_3(\text{N}_5)_4]^-$  après chauffage à 100°C. Le spectre de ce résidu présente une bande autour de 1200  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique des ions azotures.  $\text{AgN}_3$  est donc bien un des produits de décomposition de ce complexe.

En conclusion, ce complexe est intéressant dans la mesure où il est moins sensible que le complexe d'argent préparé précédemment et est donc potentiellement manipulable. Le dernier intérêt de ce complexe d'argent est qu'il permet de grandes possibilités de réactions par métathèse avec divers chlorhydrates ou chlorures métalliques puisque le principal sous-produit de ce type de réaction serait AgCl qui est insoluble dans l'eau et donc purifiable par simple filtration.

#### II.A.6. Complexes métalliques non hydratés synthétisés à partir de AgN<sub>5</sub>

Deux complexes métalliques ont pu être synthétisés par métathèse à partir de AgN<sub>5</sub> : KN<sub>5</sub> et LiN<sub>5</sub>.<sup>[59,60]</sup> Ces complexes sont synthétisés selon la même méthode. Un sel de chlorure (KCl ou LiCl) est solubilisé dans de l'eau puis est ajouté au goutte à goutte sur une solution aqueuse de AgN<sub>5</sub>. Après agitation, le précipité est éliminé par filtration et le filtrat est concentré pour obtenir le produit désiré puis le composé obtenu est cristallisé par évaporation lente du solvant. Les cristaux obtenus sont ensuite analysés par DRX (Figure II.13). Les densités respectives à 25°C de ces deux complexes sont de 1,959 et de 1,75 pour KN<sub>5</sub> et LiN<sub>5</sub>.

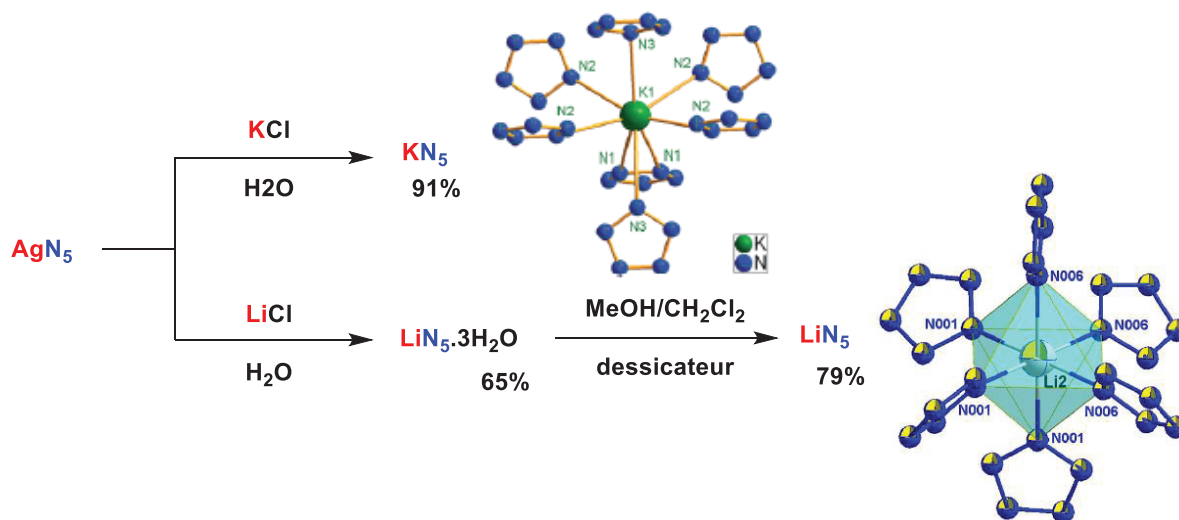


Figure II.13 : voie de synthèse et clichés DRX de KN<sub>5</sub> et LiN<sub>5</sub>

La stabilité thermique des complexes est ensuite analysée par analyse TG-DSC. KN<sub>5</sub> montre un exotherme à 114,6°C associé à la seule perte de masse observable. Cette transformation correspond à la décomposition du cycle pentazolate en azoture. Un endotherme est aussi visible à 342,1°C. Le point de fusion de KN<sub>3</sub> étant décrit aux alentours de 350°C,<sup>[61]</sup> cet endotherme est associé à la fusion de KN<sub>3</sub> (Figure II.14, gauche). LiN<sub>5</sub> montre un premier exotherme à 153°C associé à une première perte de masse de 50%. Cette transformation est attribuée à la décomposition thermique de l'anion pentazolate. Un deuxième exotherme est observable à 358°C associé à une

## Chapitre 2 : Génération de l'anion pentazolate et matériaux énergétiques dérivés - Analyse de la littérature

seconde perte de masse d'environ 30% (Figure II.14, droite). Les auteurs suggèrent que cette transformation correspond à la décomposition thermique de  $\text{LiN}_3$ . Pour valider cette suggestion, ils ont analysé par DSC du  $\text{LiN}_3$  fraîchement préparé et ont obtenu un exotherme à  $329^\circ\text{C}$  correspondant à la décomposition thermique de celui-ci.

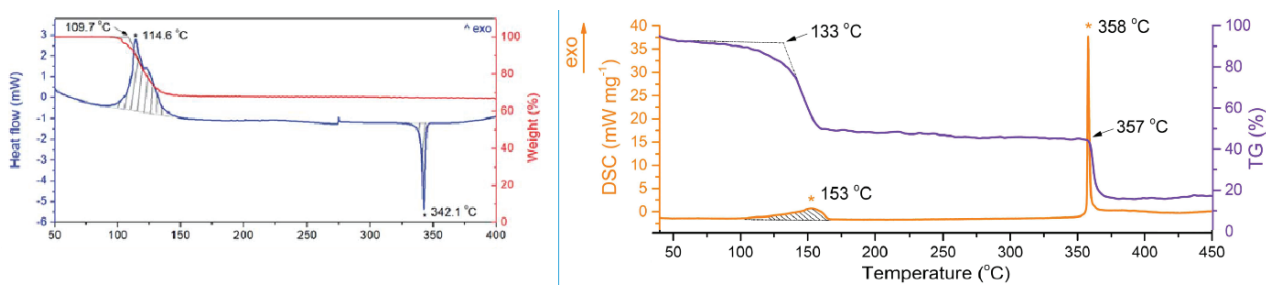


Figure II.14 : Analyse TG-DSC de  $\text{KN}_5$  (à gauche) et  $\text{LiN}_5$  (à droite)

Les deux complexes présentent en spectroscopie infrarouge les raies caractéristiques de l'anion pentazolate respectivement à  $1217$  et à  $1237\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{KN}_5$  et  $\text{LiN}_5$ . Il est intéressant de remarquer que pour  $\text{KN}_5$ , il s'agit de la seule bande présente sur le spectre. Sur le spectre infrarouge de  $\text{LiN}_5$ , seules deux autres bandes sont observables à  $1246$  et  $2063\text{ cm}^{-1}$ . De même la spectroscopie Raman de  $\text{LiN}_5$  ne révèle qu'un seul pic à  $1198\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de l'anion pentazolate. Malheureusement, le spectre Raman de  $\text{KN}_5$  n'est pas disponible.

Les sensibilités de ces complexes à l'impact et à la friction ont été mesurées. Pour  $\text{KN}_5$  elles sont respectivement de  $5\text{ J}$  et  $40\text{ N}$ , tandis que pour  $\text{LiN}_5$  elles sont de  $3\text{ J}$  et  $20\text{ N}$ . Ces composés sont donc très sensibles aux stimuli mécaniques.

En conclusion, la préparation de complexes métalliques intégrant l'anion pentazolate a connu un essor considérable depuis 2017 et la première synthèse préparative de l'anion  $\text{N}_5^-$ . Il est intéressant de remarquer que des complexes non stabilisés par des liaisons hydrogène ont pu être synthétisés ( $[\text{Cu}(\text{N}_5)(\text{N}_3)]_n$ ,  $[\text{Ag}(\text{N}_5)]_n$ ,  $\text{KN}_5$  et  $\text{LiN}_5$ ) même si certains comme  $[\text{Ag}(\text{N}_5)]_n$  sont difficilement manipulables en raison de leur sensibilité trop élevée. De plus, certains de ces composés pourraient être utilisés en tant qu'explosifs primaires grâce à leur sensibilité ou encore à leur vitesse de détonation élevée (vitesse de propagation de l'onde de choc suite à une détonation). En revanche, la présence d'un métal au sein de leur structure limite leur intégration au sein d'un propergol. Le  $\text{LiN}_5$  est de ce fait proposé par les auteurs comme nouveau candidat d'intérêt en tant qu'explosif primaire.<sup>[60]</sup>

Il a été alors proposé, pour améliorer la sensibilité et l'énergie stockée par ces composés, d'utiliser des cations énergétiques organiques afin de complexer l'anion  $\text{N}_5^-$ . Cette thématique sera présentée dans la suite de cette étude bibliographique.

## II.B. Complexes intégrant un cation organique

### II.B.1. A partir de complexes de type $\text{NaN}_5$

Les premiers sels non métalliques sont synthétisés par Xu.<sup>[62,63]</sup> Il s'agit de dérivés de tétrazépine, guanidine, hydrazine et bis-triazole (Figure II.15, de haut en bas). Les chlorhydrates correspondants sont solubilisés en présence de  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_5)].2\text{H}_2\text{O}$  dans de l'eau. Après 2h d'agitation, le milieu est évaporé puis les produits purifiés par cristallisations successives. Certaines zones d'ombres subsistent néanmoins quant au protocole de purification puisque les auteurs précisent pour les 3 premiers composés synthétisés que ces cristallisations sont favorisées par la faible solubilité du sel  $\text{NaCl}$  dans le milieu, ici l'eau. Or la solubilité du  $\text{NaCl}$  dans l'eau est d'environ 350 g/L ce qui est relativement élevé. De plus, en présence d'une quantité équimolaire de sel, la cristallisation du produit d'intérêt apparaît donc relativement difficile.

Cependant, la structure de ces sels a été validée par analyse DRX. Les sels **1**, **2**, **3**, et **4** possèdent des densités respectives de 1,666 ; 1,596 ; 1,681 et 1,520 à 173K.

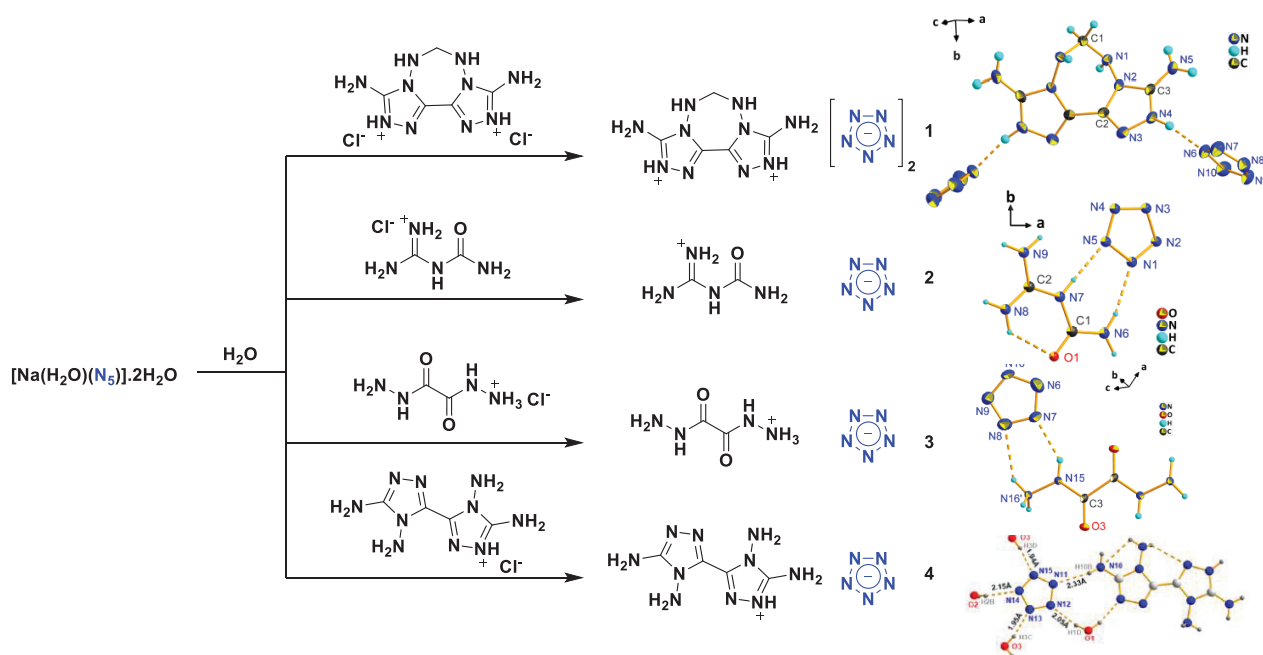


Figure II.15 : voie de synthèse et clichés DRX de 4 complexes non métalliques à partir de  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_5)].2\text{H}_2\text{O}$  selon Xu

La structure de ces composés a aussi été validée par spectroscopie infrarouge ainsi que RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{15}\text{N}$ . En spectroscopie infrarouge, les spectres comportent les bandes caractéristiques de l'anion pentazolate vers  $1200\text{ cm}^{-1}$ . La RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  permettent de valider la structure du cation de ces architectures. La présence d'une RMN  $^{15}\text{N}$  du sel

**2** dans le (DMSO)-d<sub>6</sub> avec comme étalon externe CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> est intéressante car elle permet d'observer le cation et l'anion sur la même analyse (Figure II.16).

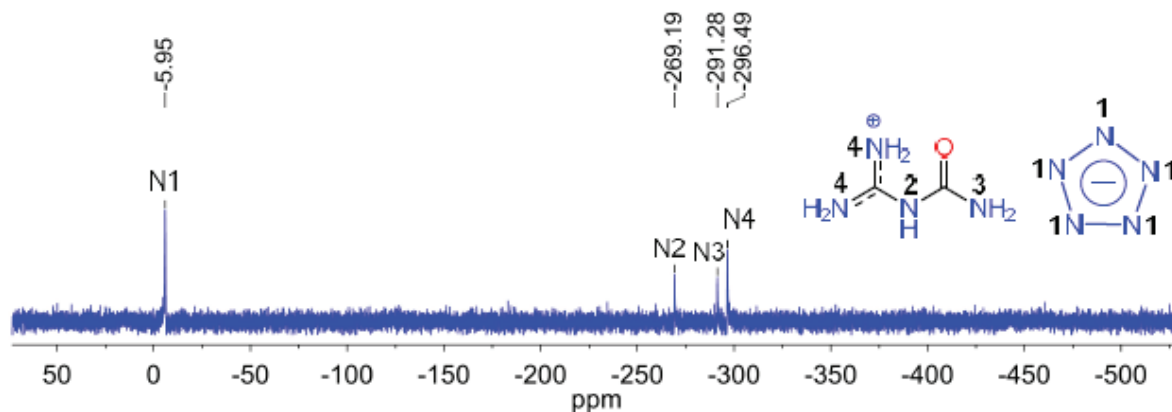


Figure II.16 : spectre RMN <sup>15</sup>N du sel **2** dans le DMSO avec CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> comme étalon externe

Le pic attribué à l'anion pentazolate se trouve à -5,95 ppm ce qui est en accord son déplacement chimique théorique en azote 15.<sup>[28]</sup> Les autres pics attribués au complexe **2** l'ont été par comparaison avec le spectre <sup>15</sup>N du nitrate de carbamoylguanidinium.

Les complexes **1**, **2**, **3**, et **4** possèdent des températures de décomposition respectives de 123,3°C, 120,4°C, 114,2°C, et 112,2°C. Ces températures demeurent proches des températures de décomposition des complexes précédemment synthétisés.

La sensibilité du complexe **4** aux stimuli mécaniques n'a pas été mesurée. En revanche, les complexes **1**, **2** et **3** présentent des sensibilités à l'impact et à la friction respectives de 10 J et 120 N, 14 J et 160 N, et 6 J et 80 N. Les complexes **1** et **2** bien que sensibles restent manipulables. Cependant, le complexe **3** est plus sensible, ce qui limite son utilisation.

En conclusion, Xu a pu synthétiser 4 complexes organiques par cette méthode. Ces complexes possèdent des densités plus élevées que les complexes étudiés précédemment et des températures de décomposition équivalentes. Cependant, la méthode de purification par cristallisations successives présentée par Xu reste laborieuse. D'autres méthodes ont donc été développées employant AgCl ou BaSO<sub>4</sub>, insolubles en milieu aqueux, afin de purifier aisément les produits désirés.



## II.B.2. A partir de complexes de type BaN<sub>5</sub>

Certains sels non métalliques ont par la suite été synthétisés à partir de complexes du type Ba(N<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (Figure II.17). Ces synthèses ont été publiées par Tian et Wang.<sup>[64,65]</sup> La méthode utilisée pour la synthèse de ces complexes est la suivante : le complexe de pentazolate de baryum est solubilisé dans du méthanol puis une solution aqueuse d'un sel de sulfate est ajoutée au goutte à goutte. Le mélange est agité à température ambiante puis est filtré et le filtrat est concentré sous vide. Les composés sont ensuite cristallisés par évaporation lente dans un mélange MeOH/H<sub>2</sub>O pour ensuite être analysés par DRX. Cette voie de synthèse est intéressante car elle tire parti de l'insolubilité du sous-produit BaSO<sub>4</sub> en milieu aqueux afin de purifier le complexe obtenu.

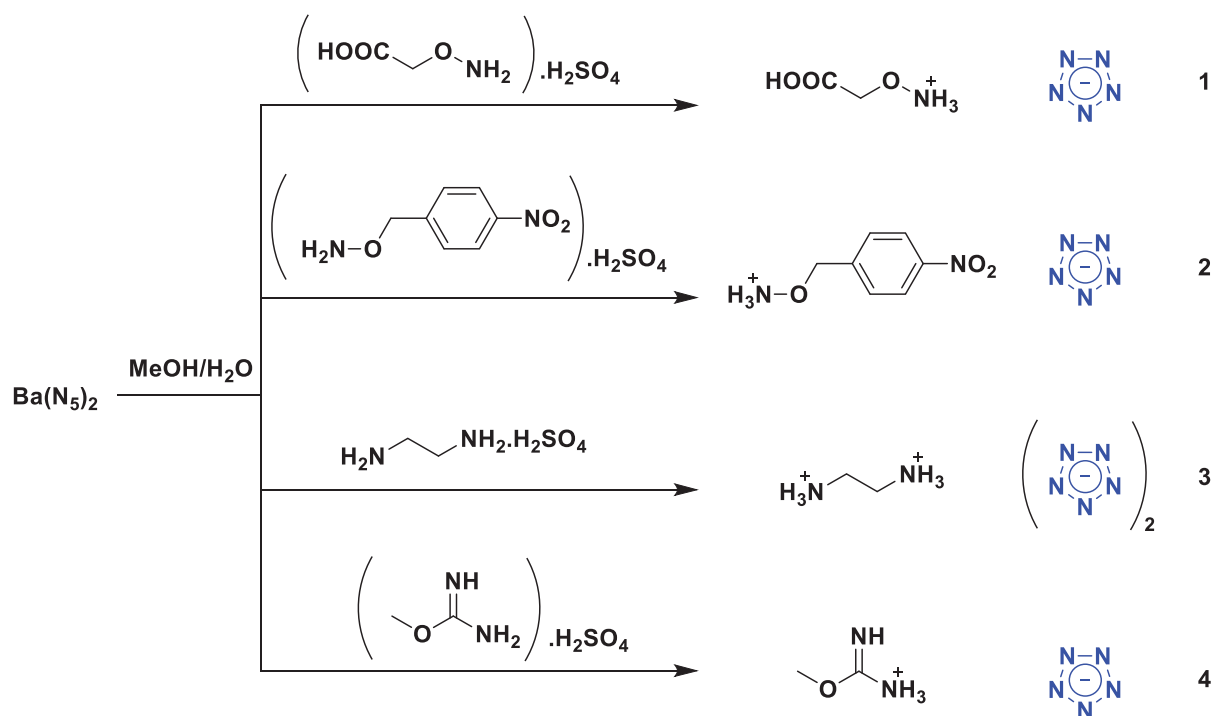


Figure II.17 : voie de synthèse de 4 complexes de pentazolate non métalliques à partir de Ba(N<sub>5</sub>)<sub>2</sub>

Les densités des complexes **1**, **2**, **3** et **4** ont été mesurées à des températures respectives de 205, 150, 100 et 29 K et sont de 1,666, 1,547, 1,462, et 1,393, ce qui est proche des densités mesurées pour les complexes organiques synthétisés précédemment.

Les composés sont analysés par spectroscopie infrarouge et présentent les pics caractéristiques de l'anion pentazolate. Ils sont aussi analysés par RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C et analyse élémentaire. Leurs analyses TG-DSC démontrent une bonne stabilité thermique avec un premier pic de décomposition à 116,2°C, 113,7°C, 104,9°C et 105,1°C respectivement pour **1**, **2**, **3** et **4** (Figure II.18). Les composés **1**, **2** et **3** présentent un

second pic de décomposition respectivement à 195,9°C, 194,7°C et 275,6°C correspondant à la dégradation des azotures correspondants. Le thermogramme du composé **4** ne comporte pas de second pic de dégradation et il est intéressant de remarquer sur ceux des composés **1** et **3** qu'un endotherme directement attaché au premier exotherme est présent. Celui-ci est attribué par les auteurs à l'évaporation partielle de gaz  $\text{HN}_3$ . Cette hypothèse est proposée pour d'autres complexes non métalliques de  $\text{N}_5^-$  dans la littérature<sup>[59,62]</sup>.

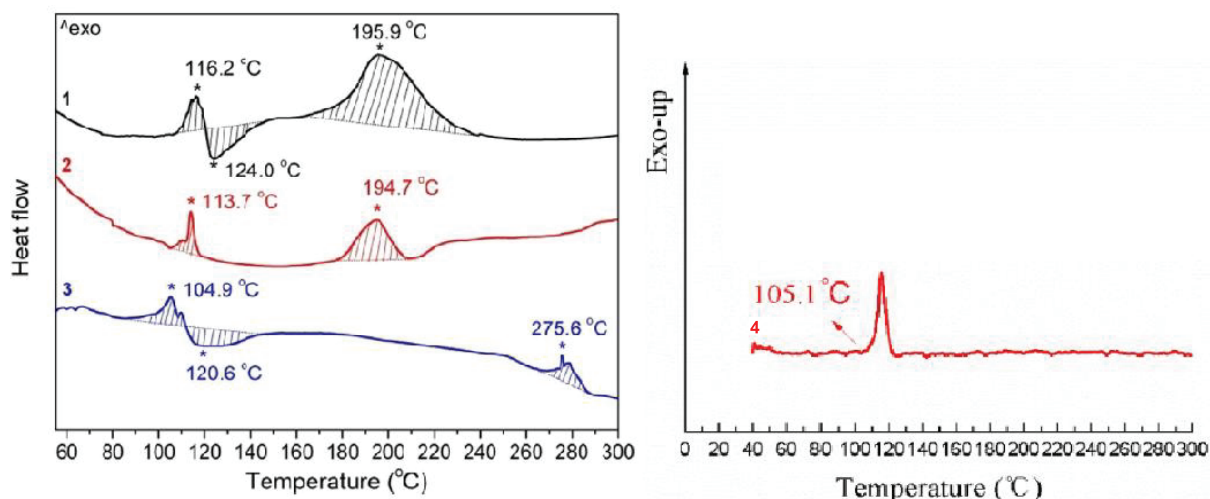


Figure II.18 : thermogrammes des complexes 1 à 4

Ces composés sont donc relativement stables et présentent des sensibilités à l'impact et la friction supérieures à 25 J et 250 N, ce qui en fait des substances peu sensibles et facilement manipulables.

### II.B.3. A partir de complexes de type $\text{AgN}_5$

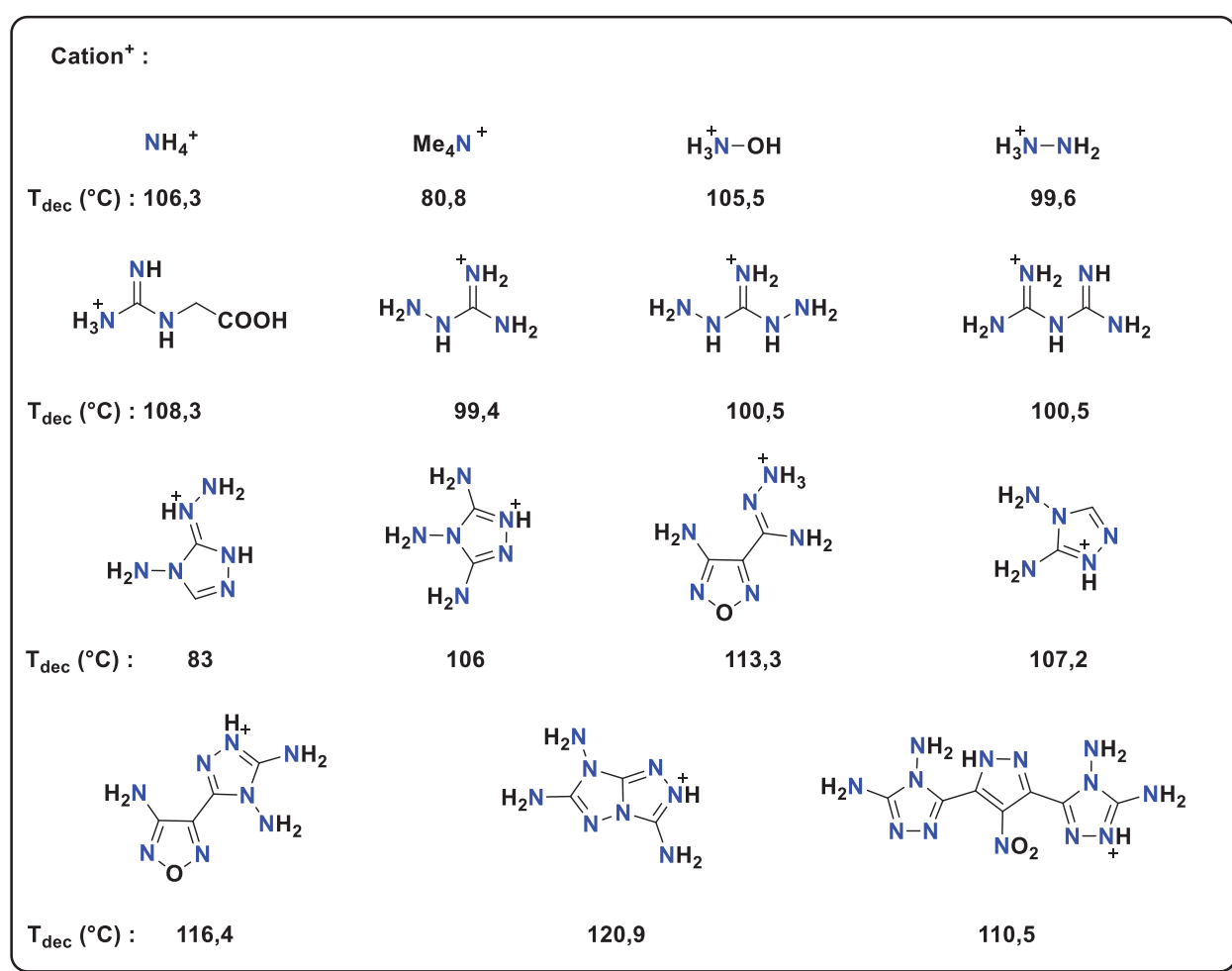
Comme vu précédemment, les complexes de types  $\text{AgN}_5$  constituent de bons précurseurs pour des métathèses avec des sels de chlorhydrate dans la mesure où le sous-produit  $\text{AgCl}$  est insoluble dans l'eau. Cela facilite donc l'étape de purification. De nombreuses synthèses de complexes de pentazolate non métalliques ont utilisé cette méthode.

Le complexe  $\text{AgN}_5$  de départ a été synthétisé selon les études par trois méthodes différentes. La première utilisant comme produit de départ le complexe  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_5)].2\text{H}_2\text{O}$  a été présentée précédemment tout comme la seconde utilisant  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}[(\text{N}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ . La troisième utilise le complexe  $[\text{Co}(\text{N}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4].4\text{H}_2\text{O}$  dont la synthèse a aussi été présentée précédemment. Celui-ci est solubilisé dans du méthanol et est ajouté au goutte à goutte sur une solution aqueuse de  $\text{AgNO}_3$  dans le

## Chapitre 2 : Génération de l'anion pentazolate et matériaux énergétiques dérivés - Analyse de la littérature

noir. Le mélange est agité à température ambiante puis le précipité est filtré pour obtenir le complexe d'argent.

A partir de ce dernier, 15 différents complexes intégrant un cation énergétique sont synthétisés selon la même méthode.<sup>[34,59,65-67]</sup> Le sel d'halogénure du cation est solubilisé dans du méthanol ou de l'eau et ajouté au goutte à goutte sur une solution de  $\text{AgN}_5$  dans du méthanol aqueux ou de l'eau. Le mélange est agité à température ambiante à l'abri de la lumière puis il est filtré et le filtrat est concentré sous vide.



**Figure II.19 :** voie de synthèse et structures de complexes de pentazolate intégrant un cation énergétique à partir de  $\text{AgN}_5$

Tous ces composés ont été caractérisés par DRX, RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$ , spectroscopie infrarouge, spectroscopie Raman, analyse élémentaire et TG-DSC. Ils possèdent des températures de décomposition dans la moyenne des complexes étudiés jusqu'ici, allant de 80,8 à 120,9°C (Figure II.19) et des densités élevées allant de 1,218 à 1,695,

même si certains complexes alcalins ou métalliques possèdent des valeurs plus hautes (1,959 et 1,75 respectivement pour  $\text{KN}_5$  et  $\text{LiN}_5$ ). Ces valeurs sont comparées pour plusieurs complexes dans la Figure II.20. On observe que les complexes intégrant des cations ammonium, hydrazinium et hydroxylammonium sont intéressants car ils proposent un bon compromis entre leur température de décomposition, leur densité et leur facilité d'accès. En revanche, les complexes intégrant des cations de type furazane ou nitropyrazoles, bien qu'ils possèdent les températures de décomposition et les densités les plus élevées parmi les complexes présentés ici, sont plus difficiles d'accès et nécessitent une synthèse plus longue. On observe aussi que les complexes intégrant des cations de type tétraalkyle sont moins stables thermiquement et présentent des densités plus faibles que les complexes comparés ici.

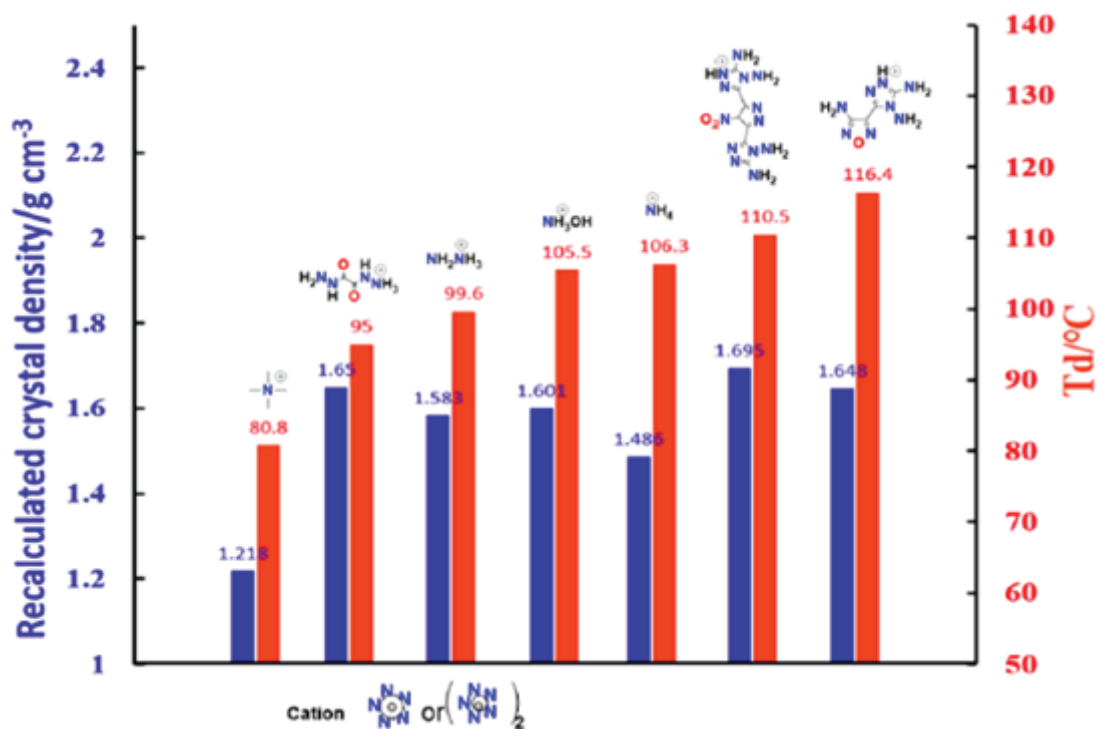


Figure II.20 : comparaison des densités mesurées et des températures de décomposition de plusieurs complexes non métalliques de pentazolate.

Le caractère hautement azoté de ces complexes permet l'obtention de composés possédant des enthalpies de formation élevées. En effet, un gain est constaté par rapport aux complexes métalliques. Ces composés possèdent des enthalpies de formation de 78 kJ/mol à 1362 kJ/mol contre 136 et 264,5 kJ/mol respectivement pour  $\text{KN}_5$  et  $\text{LiN}_5$ .

Enfin la sensibilité de tels composés à l'impact et aux frottements a été testée. Ces composés ont montré une sensibilité générale moindre par rapport aux complexes

## Chapitre 2 : Génération de l'anion pentazolate et matériaux énergétiques dérivés - Analyse de la littérature

métalliques. Ainsi, la sensibilité à l'impact de ces composés varie de 6 à plus de 40 J contre 5 et 3 J respectivement pour  $\text{KN}_5$  et  $\text{LiN}_5$ , tandis que leur sensibilité aux frottements varie de 60 à plus de 360 N contre 40 et 20 N respectivement pour  $\text{KN}_5$  et  $\text{LiN}_5$ .

En conclusion, les différents complexes organiques étudiés ici sont intéressants par leur structure intégrant un cation et un anion énergétique. De plus, on observe que les sensibilités obtenues avec de tels composés sont moindres comparées aux complexes métalliques intégrant l'anion pentazolate. Certains de ces composés possèdent aussi des densités élevées toutefois avec des températures de décomposition peu modulables, aux alentours de  $100^\circ\text{C}$ , inhérentes à la décomposition de l'anion pentazolate. Enfin les enthalpies de formation calculées pour ces complexes laissent envisager un gain de performance par rapport aux composés énergétiques actuels.

### II.C. Bilan sur les complexes métalliques et organiques intégrant l'anion pentazolate

La synthèse de complexes énergétiques intégrant l'anion pentazolate a connu un essor considérable depuis l'isolement de ce dernier par l'équipe de Zhang en 2017.<sup>[32]</sup> De nombreux matériaux énergétiques comprenant l'anion  $\text{N}_5^-$  et intégrant des cations alcalins, métalliques ou organiques ont été décrits (Figure II.21).

#### Complexes alcalins et métalliques :

$[\text{Ag}(\text{N}_5)]_n$	$\text{KN}_5$	$\text{LiN}_5$
1	2	3

#### Complexes non métalliques : Cation<sup>+</sup> $\text{N}_5^-$

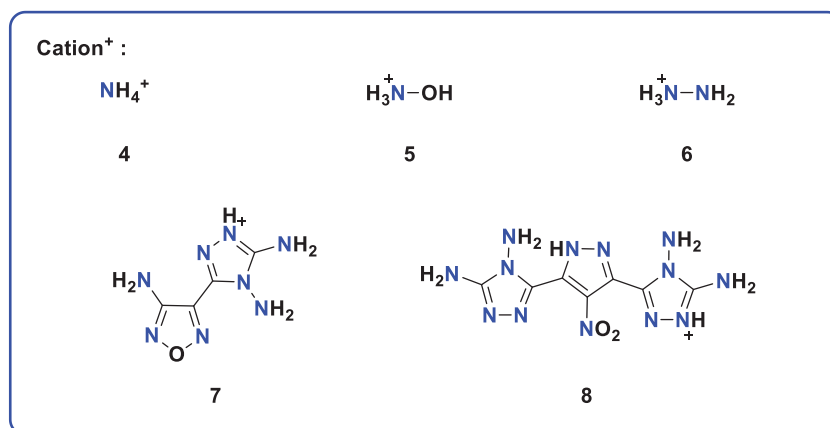


Figure II.21 : structure de différents complexes énergétiques de pentazolate synthésés

## Chapitre 2 : Génération de l'anion pentazolate et matériaux énergétiques dérivés - Analyse de la littérature

Les complexes énergétiques intégrant un cation alcalin ou métallique, notamment  $\text{LiN}_5$ , ont été proposés comme candidats en tant qu'explosifs primaires par Chen en raison de leur grande vitesse de détonation et de leur sensibilité élevée à l'impact et à la friction.<sup>[66]</sup>

En contrepartie, ces propriétés ainsi que la présence d'un cation métallique ne permettent pas d'envisager leur utilisation au sein d'un propergol.

Le remplacement de ce cation métallique par un cation énergétique fortement azoté apparaît plus approprié pour une future formulation en tant que propergol grâce à une baisse des niveaux de sensibilité et un gain d'enthalpie au système. Les complexes **4** à **8** ainsi obtenus conservent des densités ainsi que des vitesses de détonation élevées (Tableau II.1). Toutefois, l'utilisation de cations énergétiques apporte un gain en enthalpie de formation au système. Ces composés sont aussi moins sensibles à la friction que les complexes comportant un cation métallique. Malheureusement, aucune information quant à la sensibilité de ces composés à l'électricité statique n'est disponible. Or, il est nécessaire de connaître ces données pour envisager la formulation d'un composé pyrotechnique.

Les complexes **7** et **8** possèdent les valeurs les plus élevées en terme d'enthalpie de formation et les sensibilités les plus faibles pour les stimuli mécaniques (Tableau II.1). Cependant, les cations énergétiques de ces structures sont complexes et requièrent plusieurs étapes de synthèse.

Les composés **4** à **6** proposent un bon compromis parmi ces structures. En effet, ils paraissent bien plus accessibles du point de vue de leur synthèse que les complexes **7** et **8** et possèdent des sensibilités moindres à la friction que les complexes métalliques tout en conservant des densités élevées. Nous notons que ces composés possèdent des enthalpies de formation inférieures de moitié aux complexes **7** et **8** (Tableau II.1).

On observe en revanche que la température de décomposition des différents complexes étudiés reste aux alentours de  $100^\circ\text{C}$  ce qui semble directement lié à la stabilité thermique de l'anion pentazolate.

## Chapitre 2 : Génération de l'anion pentazolate et matériaux énergétiques dérivés - Analyse de la littérature

Composés	T <sub>d</sub> (°C)	ρ (g.cm <sup>-3</sup> )	ΔH <sub>f</sub> (kJ.mol <sup>-1</sup> )	D (m.s <sup>-1</sup> )	IS (J)	FS (N)
<b>1</b>	98,0	3,015	-	7782	0,5	1
<b>2</b>	109,7	1,959	136,8	6977	5,0	40
<b>3</b>	133,0	1,750	264,5	11362	3	20
<b>4</b>	106,3	1,486	269,1	8759	8	130
<b>5</b>	104,3	1,636	371,7	9930	6	60
<b>6</b>	85,3	1,620	471,3	10400	6	100
<b>7</b>	116,4	1,648	985,7	8700	36	> 360
<b>8</b>	110,5	1,695	1084,2	8124	> 40	>360

**Tableau II.1 : comparaison des performances énergétiques des différents complexes de pentazolate synthétisés**

En conclusion, il apparait essentiel de poursuivre les études sur des composés énergétiques intégrant l'anion pentazolate avec une architecture simple tout en explorant des voies d'accès plus directes, afin de pouvoir synthétiser de telles espèces à plus grande échelle.

### III. Références

- [1] M. T. Nguyen, M. A. McGinn, A. F. Hegarty, J. Elguéro, *Polyhedron* **1985**, *4*, 1721–1726.
- [2] M.-T. Nguyen, M. Sana, G. Leroy, J. Elguero, *Can. J. Chem.* **1983**, *61*, 1435–1439.
- [3] L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, E. Bykova, M. Bykov, V. Prakapenka, C. Prescher, K. Glazyrin, H.-P. Liermann, M. Hanfland, M. Ekholm, Q. Feng, L. V. Pourovskii, M. I. Katsnelson, J. M. Wills, I. A. Abrikosov, *Nature* **2015**, *525*, 226–229.
- [4] N. V. C. Shekar, P. Ch. Sahu, K. G. Rajan, *J. Mater. Sci. Technol.* **2003**, *19*, 518–525.
- [5] M. I. Eremets, M. Yu. Popov, I. A. Trojan, V. N. Denisov, R. Boehler, R. J. Hemley, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 10618–10623.
- [6] B. A. Steele, I. I. Oleynik, *Chem. Phys. Lett.* **2016**, *643*, 21–26.
- [7] B. A. Steele, E. Stavrou, J. C. Crowhurst, J. M. Zaug, V. B. Prakapenka, I. I. Oleynik, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 735–741.
- [8] D. Laniel, G. Weck, G. Gaiffe, G. Garbarino, P. Loubeyre, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 1600–1604.
- [9] A. Vij, J. G. Pavlovitch, W. W. Wilson, V. Vij, K. O. Christe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3051–3054.
- [10] H. Östmark, S. Wallin, T. Brinck, P. Carlqvist, R. Claridge, E. Hedlund, L. Yudina, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *379*, 539–546.
- [11] U. Geiger, Y. Haas, *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 6208–6214.
- [12] P. Carlqvist, H. Östmark, T. Brinck, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3222–3225.
- [13] B. Bazanov, U. Geiger, R. Carmieli, D. Grinstein, S. Welner, Y. Haas, *Angew Chem Int Ed* **2016**, *55*, 13233–13235.
- [14] B. Bazanov, U. Geiger, D. Grinstein, S. Welner, Y. Haas, *J Phys Chem A* **2017**, *121*, 6727–6731.
- [15] R. Silva Costa, Nouvelles Approches pour la synthèse de systèmes polyazotés de type HEDM, 2018LYSE1300, Université Claude Bernard Lyon 1, **2018**.
- [16] S. Wallin, H. Östmark, T. Brinck, M. Norrefeldt, S. Rehn, *High Energy Density Materials - Effort to Synthesize the Pentazolote Anion: Part 2*, **2006**.
- [17] G. Jacob, C. Moinet, *Bull. Société Chim. Fr.* **1983**, *11–12*, 291.
- [18] P. Portius, M. Davis, R. Campbell, F. Hartl, Q. Zeng, A. J. H. M. Meijer, M. Towrie, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 12759–12769.
- [19] L. Belau, Y. Haas, S. Zilberg, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 11715–11720.
- [20] U. Geiger, Y. Haas, D. Grinstein, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2014**, *277*, 53–61.
- [21] U. Geiger, A. Elyashiv, R. Fraenkel, S. Zilberg, Y. Haas, *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *556*, 127–131.
- [22] U. Geiger, Y. Haas, *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 7338–7348.
- [23] B. Bazanov, Y. Haas, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 2661–2671.
- [24] I. Ugi, *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Elsevier, **1964**.
- [25] I. Ugi, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 172.
- [26] V. Benin, P. Kaszynski, G. Radziszewski, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1354–1358.
- [27] R. N. Butler, J. C. Stephens, L. A. Burke, *ChemInform* **2003**, *34*, 1016–1017.
- [28] S. A. Perera, A. Gregušová, R. J. Bartlett, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 3197–3201.



Chapitre 2 : Génération de l'anion pentazolate et matériaux énergétiques dérivés -  
Analyse de la littérature

- [29] T. Schroer, R. Haiges, S. Schneider, K. O. Christe, *Chem. Commun.* **2005**, 1607.
- [30] A. M. M. Doherty, M. D. Radcliffe, G. Stedman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 3311-3316.
- [31] R. N. Butler, J. M. Hanniffy, J. C. Stephens, L. A. Burke, *J Org Chem* **2008**, 73, 1354-1364.
- [32] C. Zhang, C. Sun, B. Hu, C. Yu, M. Lu, *Science* **2017**, 355, 374-376.
- [33] C. Zhang, C. Sun, B. Hu, M. Lu, *J. Energ. Mater.* **2016**, 34, 103-111.
- [34] C. Yang, C. Zhang, Z. Zheng, C. Jiang, J. Luo, Y. Du, B. Hu, C. Sun, K. O. Christe, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 16488-16494.
- [35] M. T. Nguyen, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 244, 93-113.
- [36] G. S. Yakovleva, R. Kh. Kurbangalina, L. N. Stesik, *Combust. Explos. Shock Waves* **1977**, 13, 405-407.
- [37] Y. Xu, Q. Wang, C. Shen, Q. Lin, P. Wang, M. Lu, *Nature* **2017**, 549, 78-81.
- [38] R.-Y. Huang, H. Xu, *Science* **2018**, 359, eaao3672.
- [39] B. A. Steele, I. I. Oleynik, *J. Phys. Chem. A* **2017**, 121, 1808-1813.
- [40] C. Jiang, L. Zhang, C. Sun, C. Zhang, C. Yang, J. Chen, B. Hu, *Science* **2018**, 359, aas8953.
- [41] J. Kiwi, A. Lopez, V. Nadtochenko, *Environ. Sci. Technol.* **2000**, 34, 2162-2168.
- [42] H. Hussain, A. Al-Harrasi, I. R. Green, I. Ahmed, G. Abbas, N. U. Rehman, *RSC Adv* **2014**, 4, 12882-12917.
- [43] J. Liu, J. Xu, J. Ren, B.-B. Zeng, *Chem. Lett.* **2014**, 43, 190-192.
- [44] W. Chen, Z. Liu, Y. Zhao, X. Yi, Z. Chen, A. Zheng, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, 9, 7137-7145.
- [45] H. Huang, J. Zhong, L. Ma, L. Lv, J. S. Francisco, X. C. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 2984-2989.
- [46] C. Chen, *Int. J. Quantum Chem.* **2000**, 80, 27-37.
- [47] F. Shang, R. Liu, J. Liu, P. Zhou, C. Zhang, S. Yin, K. Han, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, 11, 1030-1037.
- [48] Y. Shao, Q. Wang, P. Wang, X. Zhang, Z. Jiang, M. Lu, *Chin J Energ Mater* **2018**, 26, 925-930.
- [49] M. N. Glukhovtsev, P. v. R. Schleyer, C. Maerker, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 8200-8206.
- [50] M. Lein, J. Frunzke, A. Timoshkin, G. Frenking, *Chem. - Eur. J.* **2001**, 7, 4155-4163.
- [51] C. Zhang, C. Yang, B. Hu, C. Yu, Z. Zheng, C. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 4512-4514.
- [52] Y. Xu, P. Wang, Q. Lin, M. Lu, *Dalton Trans* **2017**, 46, 14088-14093.
- [53] X. Zhang, J. Yang, M. Lu, X. Gong, *RSC Adv.* **2015**, 5, 21823-21830.
- [54] A. C. Tsipis, A. Th. Chaviara, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 1273-1286.
- [55] Y. Xu, Q. Lin, P. Wang, M. Lu, *Chem. - Asian J.* **2018**, 13, 1669-1673.
- [56] L. Tian, Y. Xu, Q. Lin, P. Wang, M. Lu, *Chem Asian J* **2019**, 14, 2877-2882.
- [57] R. Matyas, J. Pachman, *Primary Explosives*, Springer, **2012**.
- [58] C. Sun, C. Zhang, C. Jiang, C. Yang, Y. Du, Y. Zhao, B. Hu, Z. Zheng, K. O. Christe, *Nat. Commun.* **2018**, 9, 1269.
- [59] Y. Xu, L. Tian, D. Li, P. Wang, M. Lu, *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7, 12468-12479.

Chapitre 2 : Génération de l'anion pentazolate et matériaux énergétiques dérivés -  
Analyse de la littérature

- [60] Y. Xu, L. Ding, F. Yang, D. Li, P. Wang, Q. Lin, M. Lu, *Chem. Eng. J.* **2022**, 429, 132399.
- [61] E. Dönges, *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, Georg Brauer, **1963**.
- [62] Y. Xu, Q. Lin, P. Wang, M. Lu, *Chem. - Asian J.* **2018**, 13, 924–928.
- [63] Y. Xu, L. Tian, P. Wang, Q. Lin, M. Lu, *Cryst. Growth Des.* **2019**, 19, 1853–1859.
- [64] L. Tian, Y. Xu, Q. Lin, P. Wang, M. Lu, *Chem. - Asian J.* **2019**, asia.201900776.
- [65] X. Wang, Z. Dong, R. Yang, S. Zhou, Z. Ye, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2021**, 647, 681–685.
- [66] S. Chen, C. Yang, C. Sun, C. Zhang, C. Gao, Y. Du, B. Hu, *J. Mol. Struct.* **2022**, 1249, 131521.
- [67] W. Hu, H. Yang, J. Chen, C. Zhang, C. Sun, B. Hu, G. Cheng, *Cryst. Growth Des.* **2021**, 21, 2690–2698.



---

Génération de l'anion pentazolate - Développement d'une méthodologie d'oxydation à l'iode hypervalent

---

## I. Accès à l'anion pentazolate

Nous avons présenté les différentes tentatives de synthèse de l'anion pentazolate décrites dans la littérature puis son isolement par la méthode proposée par Zhang.<sup>[1]</sup> Cependant, cette méthode a montré certaines limites lors de sa reproduction au laboratoire, notamment pour l'étape de purification en chromatographie sur gel de silice en phase normale. Une nouvelle méthodologie d'accès à l'anion pentazolate par oxydation phénolique d'un arylpentazole à l'iode hypervalent a donc été développée et plusieurs méthodes de purification ont été explorées. Afin de comparer ces méthodes entre elles, des méthodes de quantification de l'anion pentazolate ont dans un premier temps été proposées.

### I.A. Elaboration de méthodes de quantification de l'anion pentazolate

En premier lieu, avant de détailler les différentes stratégies de synthèse proposées pour l'anion pentazolate, il apparaît intéressant de détailler les différentes techniques de quantification utilisées pour comparer les différents résultats obtenus entre eux. En effet, l'anion pentazolate est un système entièrement azoté et cela ne permet pas de le quantifier par une méthode classique. De plus, ne disposant pas d'un échantillon pur, il est impossible de fixer un étalon pour doser les échantillons par une méthode spectroscopique. Nous avons alors exploré 3 techniques différentes pour estimer la pureté des échantillons obtenus : l'analyse élémentaire du taux d'azote, le dosage par RMN <sup>14</sup>N ou <sup>15</sup>N et la chromatographie ionique.

#### I.A.1. L'analyse élémentaire du taux d'azote.

La quantité d'arylpentazole mise en jeu est difficile à estimer à -40°C en raison de la présence d'eau, de solvants organiques et de sels contaminants dans l'échantillon. Les rendements calculés le sont donc sur deux étapes : la génération de l'arylpentazole et l'étape d'oxydation.

La première méthode développée au laboratoire utilise l'analyse élémentaire du taux d'azote après traitement de l'étape d'oxydation. Nous avons réalisé ici l'approximation suivante : le taux massique d'azote correspond intégralement à l'espèce N<sub>5</sub>, ce qui permet d'obtenir un rendement majoré.

## Chapitre 3 : Génération de l'anion pentazolate - Développement d'une méthodologie d'oxydation à l'iode hypervalent

Néanmoins, cette méthode présente certaines limites. La première provient du fait de considérer que l'anion pentazolate est la seule espèce azotée du milieu. Or, la présence d'ions azotures issus des étapes de synthèse ou d'une dégradation dans le temps partielle de l'anion pentazolate n'est pas à exclure. De plus, l'équipement nécessaire n'est pas directement disponible au laboratoire ce qui entraîne un délai de 3 semaines pour obtenir les résultats d'une analyse.

Ces deux facteurs ont démontré la nécessité de mettre au point une méthode plus performante.

### I.A.2. Dosage par RMN de l'azote

Dans l'optique de fiabiliser la méthode de quantification des échantillons en anion pentazolate, le dosage par RMN a été étudié. Le composé étudié ne comportant que des atomes d'azote, nous nous sommes naturellement tournés vers la RMN de l'azote. Pour des raisons pratiques la RMN de l'azote 14 a été choisie. En effet, les faibles quantités disponibles et l'abondance naturelle de l'azote 15 ne nous ont pas permis d'obtenir un signal en RMN  $^{15}\text{N}$ . Pour des raisons de coût, il a été décidé de ne pas utiliser la technique du marquage à l'azote 15. En effet le but étant de développer une méthode de dosage de routine, cela aurait impliquer de travailler systématiquement avec des molécules partiellement marquées à l'azote 15.

La première étape a tout d'abord été de détecter et de caractériser l'anion pentazolate par RMN  $^{14}\text{N}$  (Figure I.1).

Le spectre a été réalisé dans le  $\text{D}_2\text{O}$  à température ambiante en utilisant l'ammoniac comme référence.

Nous observons cinq pics : un premier pic à 20 ppm correspondant à des ions  $\text{NH}_4^+$  présents dans le complexe intégrant l'anion pentazolate, un second pic à 64,7 ppm correspondant à  $(\text{nBu})_4\text{NBr}$  utilisé comme étalon interne, deux autres pics à 248,2 et 101,5 ppm attribués aux ions azotures présents en solution et un dernier à 368,0 ppm attribué à l'anion pentazolate (Figure I.1). Cette valeur est en accord avec les résultats présentés par l'équipe de Yang de -4 à -6 ppm en RMN  $^{15}\text{N}$  avec le  $\text{MeNO}_2$  en référence soit 374 à 376 ppm en prenant  $\text{NH}_{3\text{liq}}$  en référence et confirme la présence de l'anion pentazolate.<sup>[2]</sup> La présence d'ions azotures s'explique probablement par la décomposition lente de l'anion pentazolate.

### Chapitre 3 : Génération de l'anion pentazolate - Développement d'une méthodologie d'oxydation à l'iode hypervalent

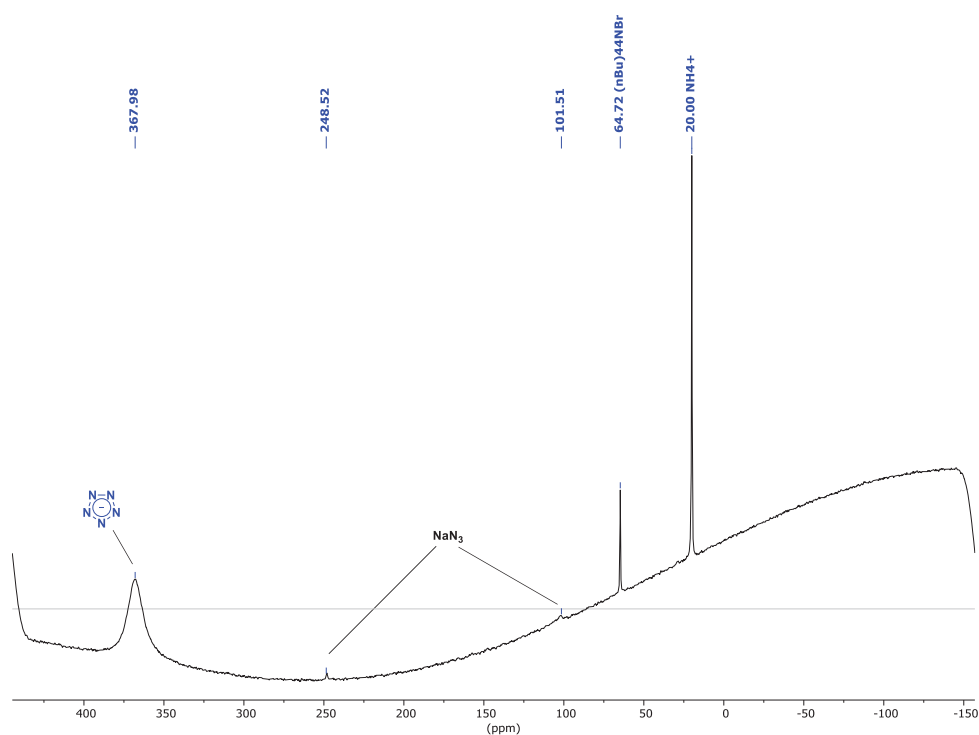


Figure I.1 : spectre RMN  $^{14}\text{N}$  d'un échantillon brut contenant de l'anion pentazolate et des ions azotures ( $\text{D}_2\text{O}$ , 36 MHz)

Cependant, la ligne de base de cette analyse ne permet pas d'espérer doser l'anion pentazolate tel quel. Un traitement appliqué directement au FID du spectre est donc nécessaire. Ce traitement permet de supprimer les grandes variations observables sur la ligne de base des analyses RMN  $^{14}\text{N}$  correspondant aux grandes raies les plus à gauche sur le FID du spectre dues au moment quadripolaire de l'azote 14 (Figure I.2, à gauche).

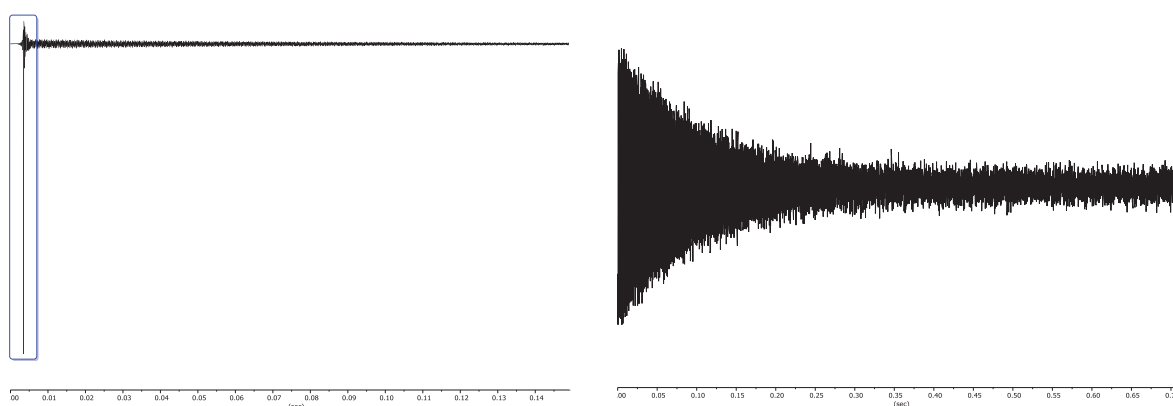
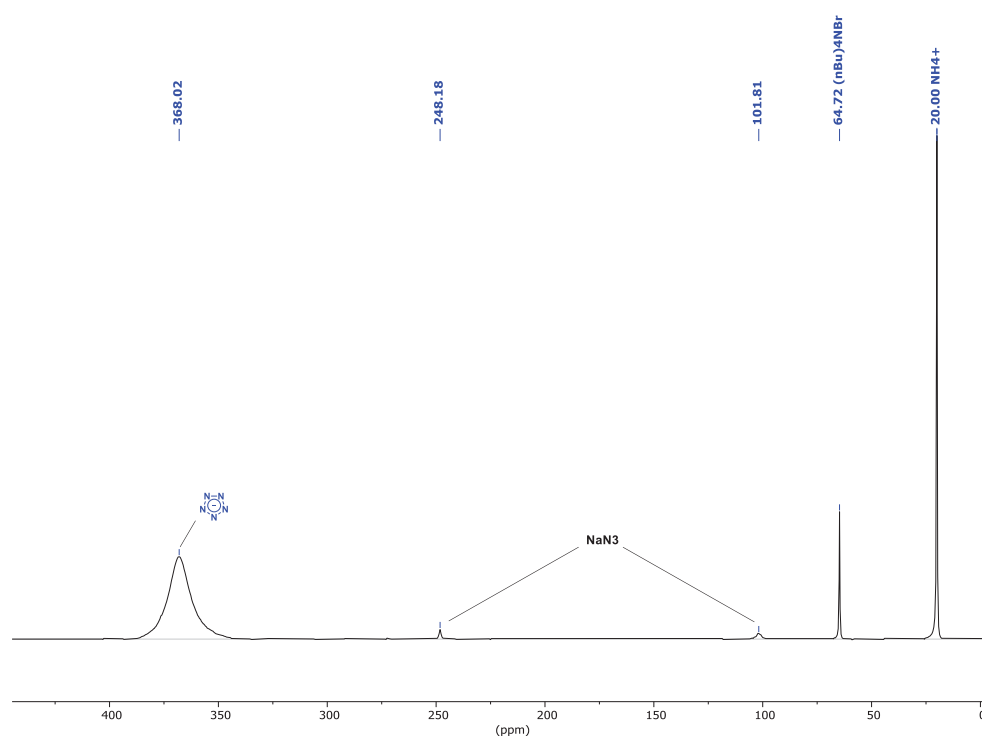


Figure I.2 : FID non traité (à gauche) et FID traitée (à droite)

Par ce type de traitement, les variations de la ligne de base sont atténuées et les spectres obtenus sont plus exploitables. Cependant un dernier traitement mathématique est

nécessaire afin de totalement lisser la ligne de base et pouvoir intégrer les signaux obtenus. Cette méthode est dite de Whittaker Smoother (Figure I.3).<sup>[3]</sup>



**Figure I.3 :** spectre RMN<sup>14</sup>N de l'anion pentazolate après traitement (D<sub>2</sub>O, 36 MHz)

Le spectre obtenu est désormais exploitable pour un dosage avec un étalon interne. Les étalons internes choisis sont des sels d'ammoniums dont la nature change en fonction du complexe dosé. En effet, si le complexe est de type NaN<sub>5</sub>, l'étalon interne utilisé sera le chlorure d'ammonium. Si le complexe est de type NH<sub>4</sub>N<sub>5</sub>, l'étalon interne utilisé sera le bromure de tétrabutylammonium.

Cette méthode présente les avantages d'être facile et rapide à réaliser, en plus de ne nécessiter que de faibles quantités de produit de l'ordre de 10 à 30 mg selon la pureté des bruts dosés.

Cependant, le moment quadripolaire de l'azote 14 implique d'appliquer de nombreux traitements sur le signal obtenu en RMN. Ces traitements peuvent appliquer une imprécision sur les résultats obtenus en dosage. C'est pourquoi cette méthode sera généralement utilisée en tandem avec une autre méthode : la chromatographie ionique.



### I.A.3. Chromatographie ionique quantitative

La chromatographie ionique est une technique de séparation d'ions positifs ou négatifs sur colonne chromatographique apolaire en présence d'un éluant polaire. L'éluant utilisé dans cette étude est une solution aqueuse de KOH et l'échantillon est analysé par potentiométrie. Sur le chromatogramme obtenu, les pics observés peuvent être intégrés, après étalonnage sur une référence de concentration connue, afin d'estimer la quantité d'un ion présent dans l'échantillon testé.

Il est nécessaire pour cette technique de connaître le facteur de réponse de l'espèce testée. Pour ce faire une quantité connue du produit pur doit être analysée.

Dans le cadre de cette étude, des bruts réactionnels sont analysés afin de déterminer leur teneur en anion pentazole. Cependant, l'espèce n'ayant pas encore été isolée, son facteur de réponse en chromatographie ionique n'est pas connu. Les résultats obtenus au cours de cette étude sont donc estimés en utilisant le facteur de réponse des ions azotures.

La première étape a d'abord été de déterminer si l'anion pentazole était détectable par cette technique. Dans ce but, deux conditions doivent être remplies. Le composé doit être soluble dans l'éluant et son pKa doit être inférieur à 7 pour pouvoir être analysé par potentiométrie en milieu basique. C'est le cas de l'anion pentazole qui est soluble dans l'eau et dont le pKa calculé se trouve aux alentours de -1 (Figure I.4).<sup>[4]</sup>

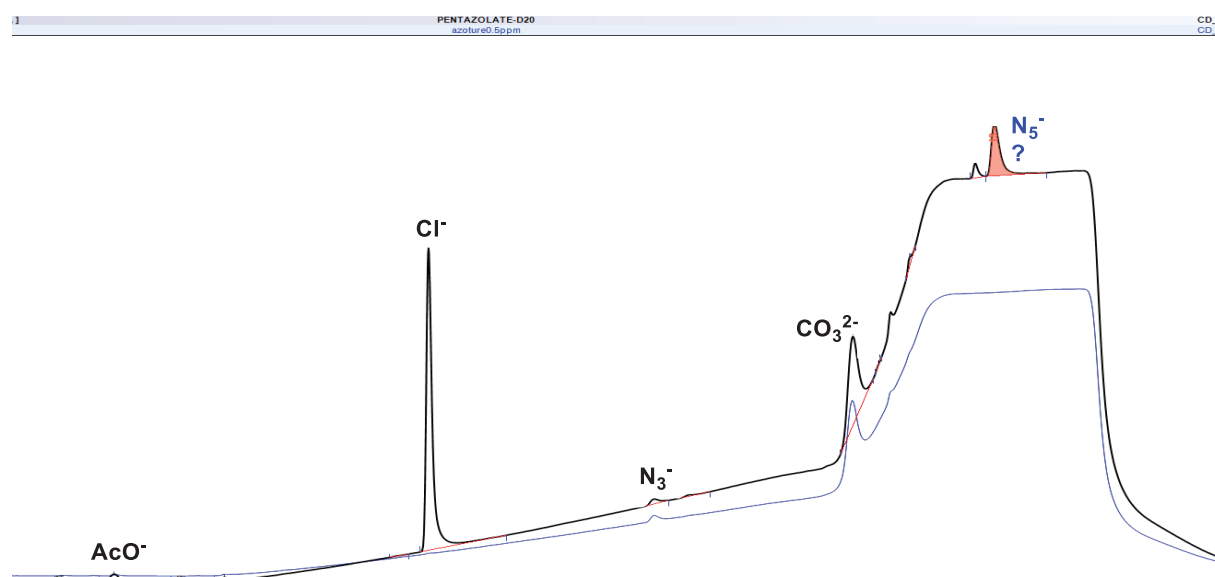
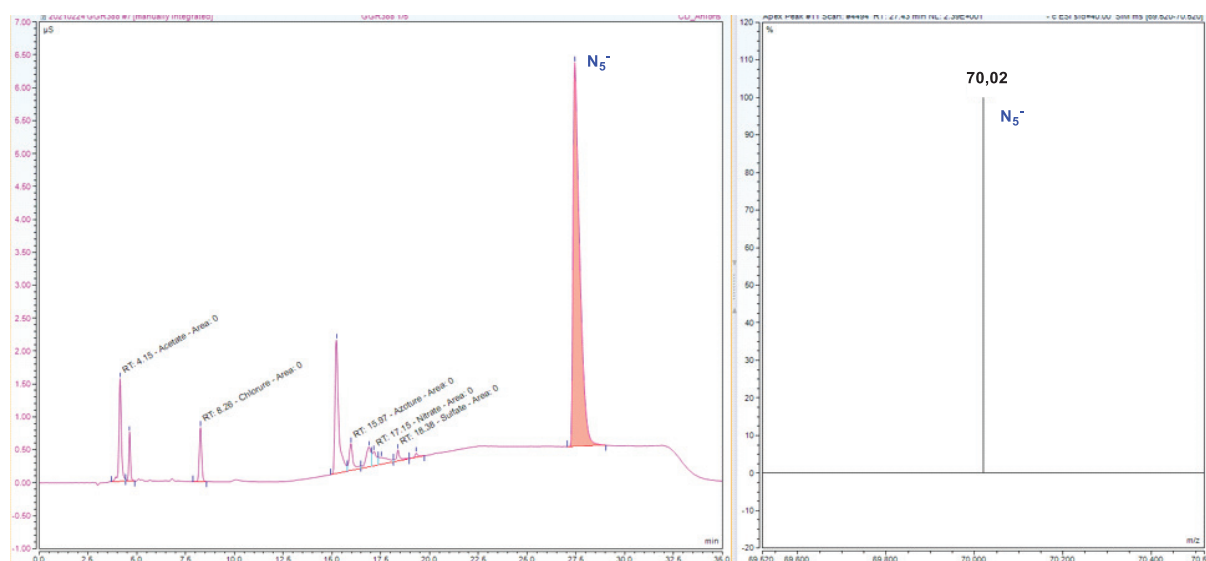


Figure I.4 : chromatogramme d'un échantillon brut analysé en chromatographie ionique

### Chapitre 3 : Génération de l'anion pentazolate - Développement d'une méthodologie d'oxydation à l'iode hypervalent

Sur le chromatogramme, on peut observer la présence d'ions acétates provenant de la synthèse du iodosylbenzène utilisé pour l'étape d'oxydation, d'ions chlorures correspondant au sel NaCl, d'ions azotures associés à la formation de  $\text{NaN}_3$  au cours de la synthèse et d'ions phosphates. Un dernier pic inconnu dans la librairie d'ions disponible est présent et pourrait correspondre à l'anion pentazolate.

Afin de valider cette hypothèse, un brut réactionnel a été analysé par chromatographie ionique couplée à la spectrométrie de masse en partenariat avec le laboratoire SPCMIB de Toulouse (Figure I.5).



**Figure I.5 :** spectre de chromatographie ionique couplée à la spectrométrie de masse de l'anion pentazolate

Sur ce chromatogramme, un pic similaire correspondant à un même type d'anion est détecté. Grâce au couplage à la spectrométrie de masse, un  $m/z = 70,02$  associé à ce pic a été détecté. Ces données soutiennent l'hypothèse que ce pic correspond à l'anion  $\text{N}_5^-$ , ce qui laisse envisager la possibilité de tenter une purification par chromatographie ionique semi-préparative.

L'anion pentazolate est donc détectable en utilisant la chromatographie ionique. De plus, cette méthode présente l'avantage de pouvoir quantifier les anions polluants du milieu.

En revanche, elle nécessite un appareillage spécifique moins disponible que la RMN, ce qui demande parfois des délais pour son utilisation.

#### I.A.4. Comparaison des résultats de dosage par la RMN $^{14}\text{N}$ et la chromatographie ionique

Plusieurs bruts réactionnels ont été dosés par la RMN  $^{14}\text{N}$  et analysés par chromatographie ionique. Les résultats sont réunis dans le Tableau I.1.

Entrée	pourcentage massique en anion pentazolate	
	RMN $^{14}\text{N}$	Chromatographie ionique
1	10	8
2	19	18
3	24	9
4	0,4	0,4
5	0,6	0,7
6	11	8
7	3,5	4,5

**Tableau I.1 :** comparaison des résultats entre le dosage par RMN  $^{14}\text{N}$  et l'analyse par chromatographie ionique de l'anion pentazolate

Nous obtenons pour les deux méthodes des résultats similaires et constatons une seule déviation très marquée (entrée 3) qui pourrait s'expliquer par un délai d'attente plus long pour effectuer l'analyse par chromatographie ionique. L'anion pentazolate aurait alors pu se décomposer partiellement en azoture.

Les deux méthodes donnent donc des résultats concordants, ce qui suggère que le facteur de réponse de l'anion pentazolate est proche de celui de l'ion azoture. Elles seront utilisées pour doser la teneur en anion pentazolate des échantillons.

#### I.B. Optimisation des conditions d'oxydation de l'arylpentazole

Comme indiqué précédemment, les travaux effectués récemment au LHCEP n'ont pas permis d'isoler l'anion pentazolate par oxydation du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole par le couple *m*-CPBA/ $\text{Fe}(\text{gly})_2$ . Une autre méthode a donc été mise au point en utilisant l'oxydation des réactifs à l'iode hypervalent. Le premier réactif utilisé a été le PIDA (Figure I.6).

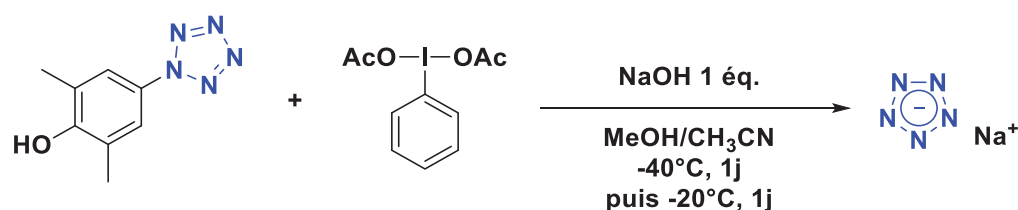


Figure I.6 : oxydation du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole par le PIDA

Cette méthode a permis de détecter l'anion pentazole par spectrométrie de masse ionisée par électrospray en mode négatif. Le produit brut a aussi été étudié en spectrométrie infrarouge et Raman et présente les raies caractéristiques de l'anion pentazole. Cependant, le milieu brut est fortement pollué suite à la formation d'ions acétates inhérente à l'utilisation du PIDA.

Plusieurs purifications ont été tentées, notamment la purification par chromatographie sur gel de silice en phase normale et en phase inverse ainsi que la purification par lavages acido-basiques à l'acide phosphorique. Ces purifications n'ont pas permis de séparer l'anion pentazole des sels d'acétate polluants. Il a donc été choisi de rechercher d'autres oxydants ne présentant pas l'inconvénient de former ces sous-produits.

### I.B.1. Variation de l'oxydant utilisé

Nous avons envisagé l'utilisation de deux dérivés du PIDA : l'iodosylbenzène et le (diméthoxyiodo)benzène (Figure I.7). En effet, ces deux réactifs présentent l'avantage de former comme sous-produits respectivement de l'eau et du méthanol, dont l'élimination est aisée par simple distillation.

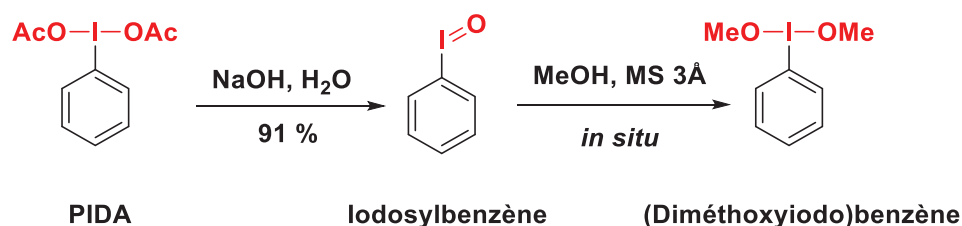


Figure I.7 : synthèse du iodosylbenzène et du (diméthoxyiodo)benzène à partir du PIDA

L'iodosylbenzène est synthétisé par hydrolyse basique du PIDA.<sup>[5]</sup> Il se présente sous la forme d'un solide jaune insoluble dans les solvants classiques utilisés en synthèse organique. Les sels d'acétate de sodium formés au cours de la réaction sont éliminés par des lavages aqueux et le composé est formé avec un rendement de 91%. Ce rendement a pu être conservé sur une échelle de 60 mmol.

### Chapitre 3 : Génération de l'anion pentazole - Développement d'une méthodologie d'oxydation à l'iode hypervalent

Le (diméthoxyiodo)benzène est synthétisé en solubilisant l'iodosylbenzène dans du méthanol anhydre en présence de tamis moléculaire afin de piéger l'eau formée au cours de la synthèse et prévenir l'hydrolyse très aisée de ce composé. En effet le (diméthoxyiodo)benzène se décompose au contact de l'eau en iodosylbenzène.<sup>[6,7]</sup> Le composé n'est pas isolé mais est préparé fraîchement sous la forme d'une solution dans le méthanol et utilisé tel quel.

Nous avons également choisi de tester un réactif plus commun, à savoir l'acide 2-iodoxybenzoïque (IBX), présentant un iode à l'état d'oxydation +V.

L'arylpentazole est solubilisé à -40°C dans un mélange 1:1 MeOH/CH<sub>3</sub>CN en présence de NaOH. L'oxydant est ensuite ajouté par portions puis le milieu est agité un jour à -40°C puis un jour à -20°C et est laissé remonter à température ambiante avant d'être traité (Figure I.8). Les rendements présentés sont calculés à partir de l'analyse élémentaire du taux d'azote en considérant un rendement de génération de l'arylpentazole de 17%.

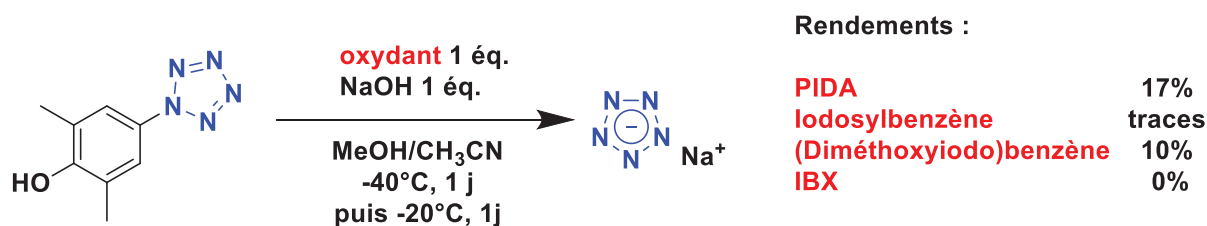


Figure I.8 : oxydation de l'arylpentazole par différents oxydants

L'anion pentazole est bien formé avec les différents oxydants sauf avec l'IBX.

On observe un rendement très faible lors de l'utilisation du iodosylbenzène. En effet, l'anion pentazole n'est présent qu'à l'état de traces. De plus, une analyse par spectroscopie infrarouge n'a pas permis d'observer la bande caractéristique de l'anion pentazole vers 1200 cm<sup>-1</sup>. Seule une HRMS permet de détecter un pic à m/z = 70,0151 correspondant au pentazole bien que le signal soit très faible. Cela est probablement dû à la très faible solubilité du iodosylbenzène dans le milieu. En effet, ce réactif se présente sous une forme polymérique et nous pouvons supposer que le mélange de solvant utilisé n'est pas optimal pour l'activer (Figure I.9).<sup>[6]</sup>

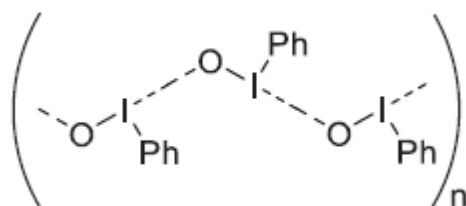


Figure I.9 : nature polymérique du iodosylbenzène

Lors de l'utilisation du (diméthoxyiodo)benzène, le rendement obtenu est comparable au rendement initial obtenu avec le PIDA. Cet oxydant possède donc un intérêt dans la mesure où il permet l'obtention d'un rendement similaire tout en évitant de générer des sels d'acétate de sodium.

### I.B.2. Variation des solvants utilisés

Une méthodologie est donc mise en place afin de briser les chaînes polymériques du iodosylbenzène dans le but d'augmenter la réactivité de cet oxydant dans le milieu. Cette méthodologie implique l'utilisation d'un solvant perfluoré : le 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-ol (HFIP).

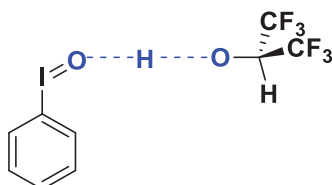


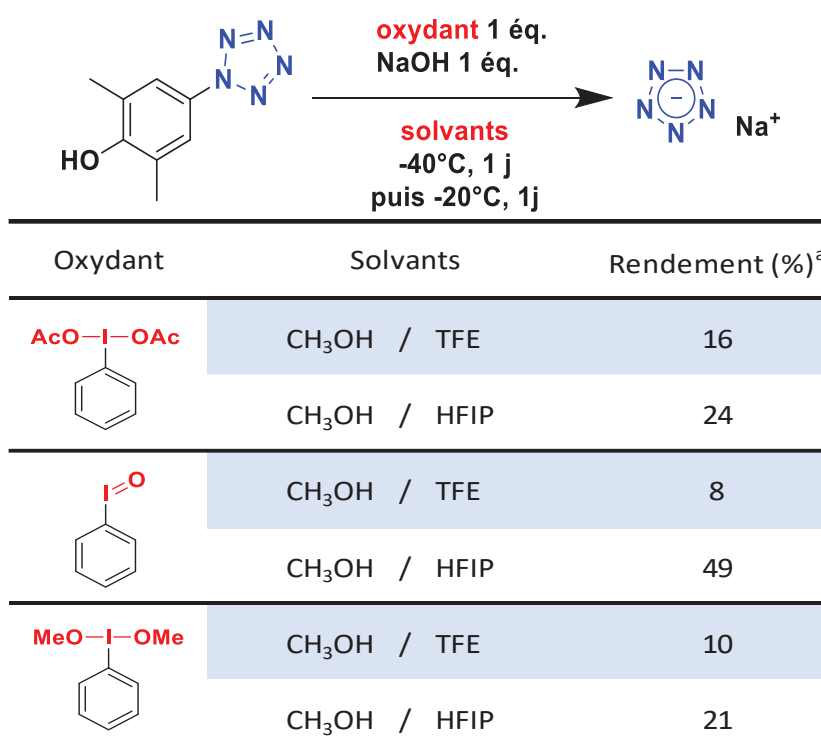
Figure I.10 : liaison hydrogène entre l'iodosylbenzène et le HFIP

En effet, le HFIP est connu pour solvater efficacement certains polymères grâce aux liaisons hydrogène formées (Figure I.10).<sup>[8,9]</sup> Ces mêmes liaisons hydrogène avec les réactifs à l'iode hypervalent ont un effet activant sur leur propriétés oxydantes.<sup>[8,10]</sup> Il est aussi proposé que le HFIP permet de stabiliser les intermédiaires cationiques au cours de la réaction d'oxydation par l'iode hypervalent.<sup>[11,12]</sup>

Ce solvant a donc été testé en remplacement de l'acétonitrile en présence du PIDA, du iodosylbenzène et du (diméthoxyiodo)benzène. Nous avons également envisagé l'utilisation d'un second solvant fluoré : le 2,2,2-trifluoroéthanol (TFE).<sup>[13]</sup>

Une amélioration notable est observée avec la combinaison iodosylbenzène/HFIP qui permet de générer l'anion pentazolate avec un rendement de 49%, alors que dans le cas du TFE, les rendements sont similaires à ceux obtenus avec l'acétonitrile (Tableau I.2).

## Chapitre 3 : Génération de l'anion pentazolate - Développement d'une méthodologie d'oxydation à l'iode hypervalent



<sup>a</sup>rendements de l'oxydation de l'arylpentazole en anion pentazolate calculés à partir d'analyses élémentaires sur une base de 17% de rendement pour la génération de l'arylpentazole.

**Tableau I.2 : résultats d'oxydation d'un arylpentazole en faisant varier l'oxydant en présence de HFIP et de TFE**

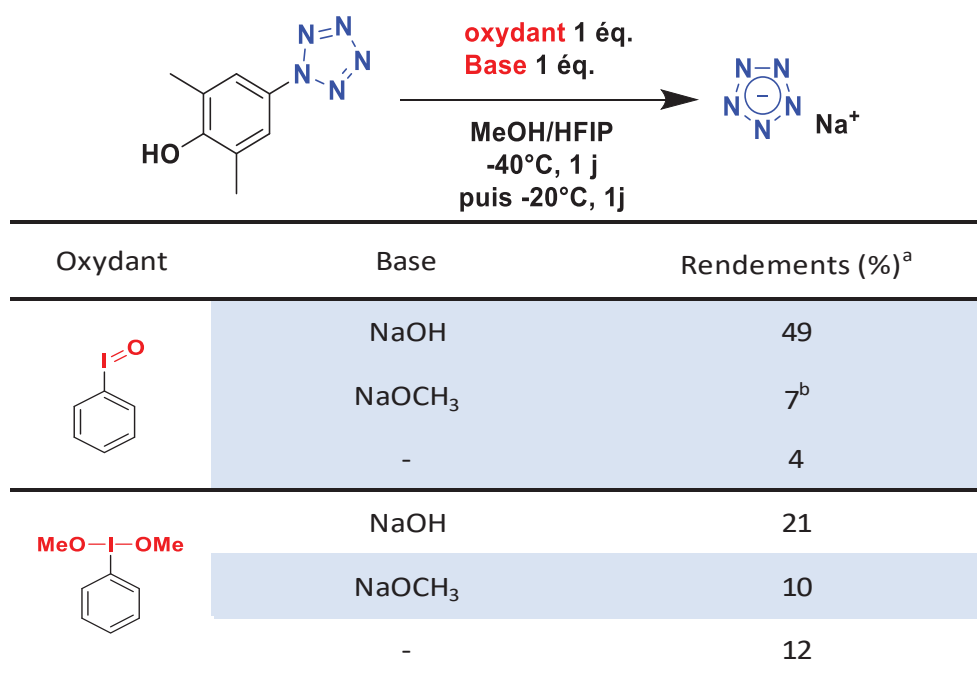
De ces résultats, on peut en déduire que le HFIP favorise l'oxydation de l'arylpentazole. De plus, la nette amélioration du rendement d'oxydation dans le cas du iodosylbenzène est certainement aussi associée à une meilleure solubilité de l'oxydant dans le milieu réactionnel.

Nous avons donc montré l'influence majeure de la nature du solvant dans ce procédé d'oxydation et nous retiendrons le mélange MeOH/HFIP comme standard pour la suite de cette étude

### I.B.3. Etude du rôle de la base et étude mécanistique

Après avoir optimisé le choix de l'oxydant et du mélange de solvants, le rôle de la base a été étudié au cours de la réaction. En effet, le (diméthoxyiodo)benzène étant sensible à l'eau, il peut potentiellement se dégrader en présence d'ions hydroxydes. Il a donc été choisi de remplacer la soude utilisée précédemment par du méthanolate de sodium afin de comparer l'influence des deux bases sur le milieu réactionnel. La réaction a aussi été menée sans base afin de vérifier leur importance (Tableau I.3).

## Chapitre 3 : Génération de l'anion pentazolate - Développement d'une méthodologie d'oxydation à l'iode hypervalent



<sup>a</sup>rendements sur l'oxydation de l'arylpentazole en anion pentazolate calculés à partir d'analyses élémentaires sur une base de 17% de rendement pour la génération de l'arylpentazole.

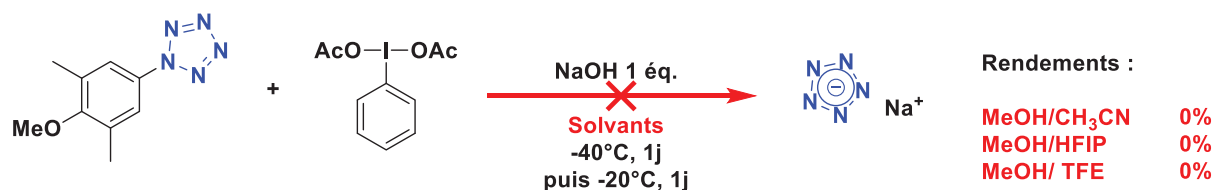
<sup>b</sup>rendement sur l'oxydation de l'arylpentazole en anion pentazolate calculés à partir d'une analyse par chromatographie ionique sur une base de 17% de rendement pour la génération de l'arylpentazole.

**Tableau I.3 : résultats d'oxydation d'un arylpentazole en faisant varier la base en présence de HFIP et de TFE**

On observe une baisse notable des rendements lors de l'utilisation du méthanolate de sodium quel que soit le l'oxydant. De même, lorsque l'oxydation est menée sans base, de très faibles rendements sont obtenus.

Il semble donc nécessaire de former l'intermédiaire de type phénolate afin d'enrichir le système et de permettre l'oxydation de l'arylpentazole pour générer l'anion pentazolate. De plus, l'utilisation de la soude dans ce cas semble plus appropriée que le méthanolate de sodium.

Afin de valider le passage par un intermédiaire de type phénolate, il a été décidé de remplacer la fonction phénol de l'arylpentazole par une fonction méthoxy et de tester l'oxydation de ce composé comme précédemment. L'oxydation du 4-méthoxy-3,5-diméthylphénylpentazole par le PIDA a donc été menée en présence de NaOH dans différents mélanges de solvants (Figure I.11).



**Figure I.11 : oxydation du 4-méthoxy-3,5-diméthylphénylpentazole par le PIDA dans différents mélanges de solvants**



### Chapitre 3 : Génération de l'anion pentazole - Développement d'une méthodologie d'oxydation à l'iode hypervalent

Quel que soit le mélange de solvants utilisé, l'obtention de l'anion pentazole par oxydation de ce nouvel arylpentazole n'a pas été possible. Cela soutient l'hypothèse selon laquelle la présence d'un intermédiaire de type phénolate, ou *a minima* de la fonction phénol, est nécessaire pour réaliser la rupture de la liaison C-N des arylpentazoles par oxydation aux iodes hypervalents.

A partir de ces résultats, nous avons proposé un mécanisme expliquant la rupture de la liaison C-N par oxydation phénolique aux iodes hypervalents par analogie avec les oxydations phénoliques décrites par Harned.<sup>[14,15]</sup>

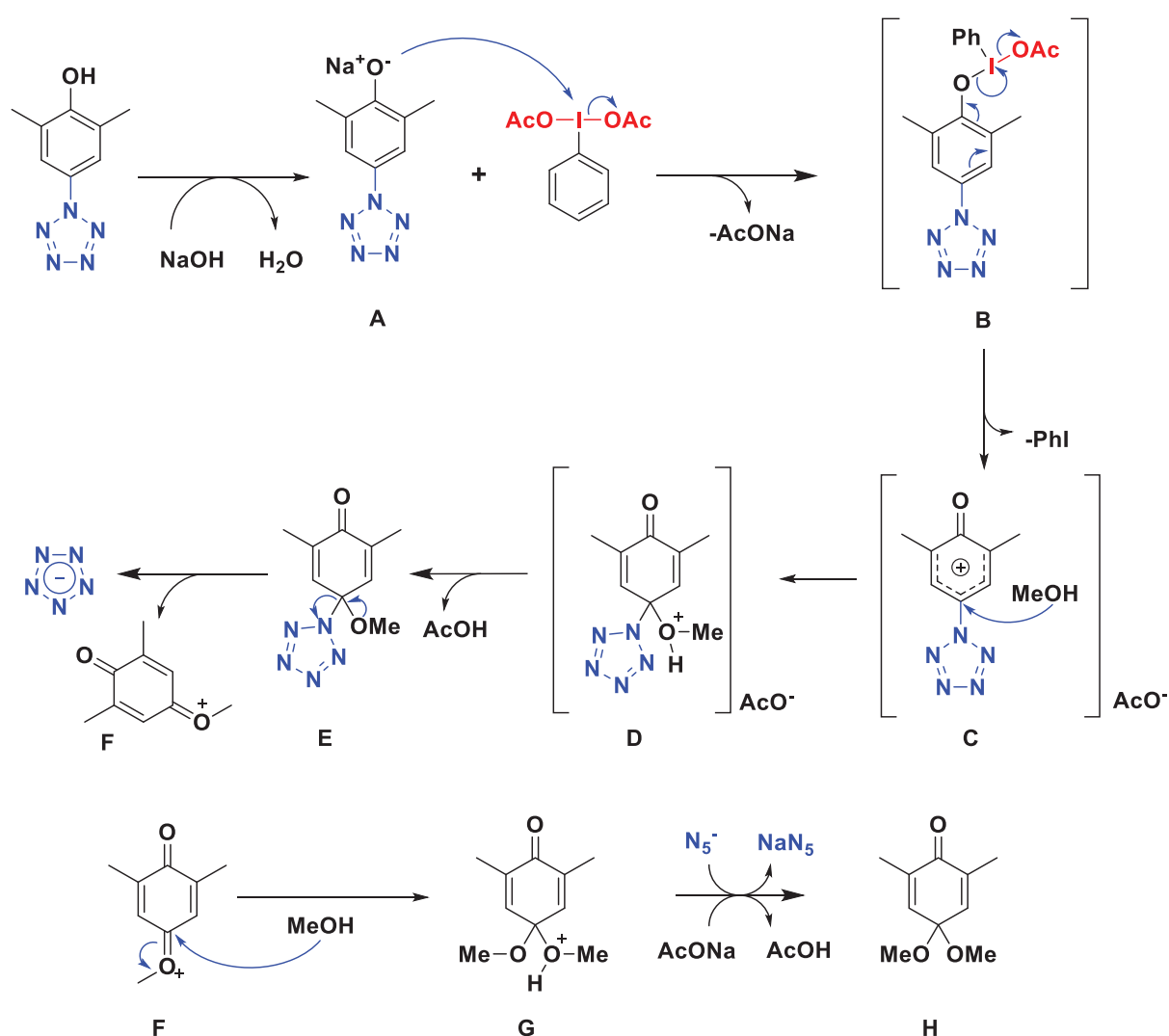


Figure I.12 : proposition de mécanisme d'oxydation des arylpentazoles par l'iodosylbenzène

L'oxydation du phénolate A par le PIDA conduit, via l'intermédiaire B, par élimination réductrice d'iodobenzène, au système cationique C. Le méthanol joue alors le rôle de nucléophile dont l'addition est favorisée en position *para*. L'intermédiaire E conduit alors à l'extrusion de l'anion pentazole par assistance du doublet non liant

de l'atome d'oxygène adjacent. La quinone **F** ainsi générée conduit par addition d'une molécule de méthanol puis transfert d'un proton à l'acétal **H**.

Ce dernier a pu être observé par RMN  $^1\text{H}$  dans le brut réactionnel de la phase organique (Figure I.13). Les déplacements chimiques observés et cette réactivité sont en accord avec la littérature.<sup>[16]</sup>

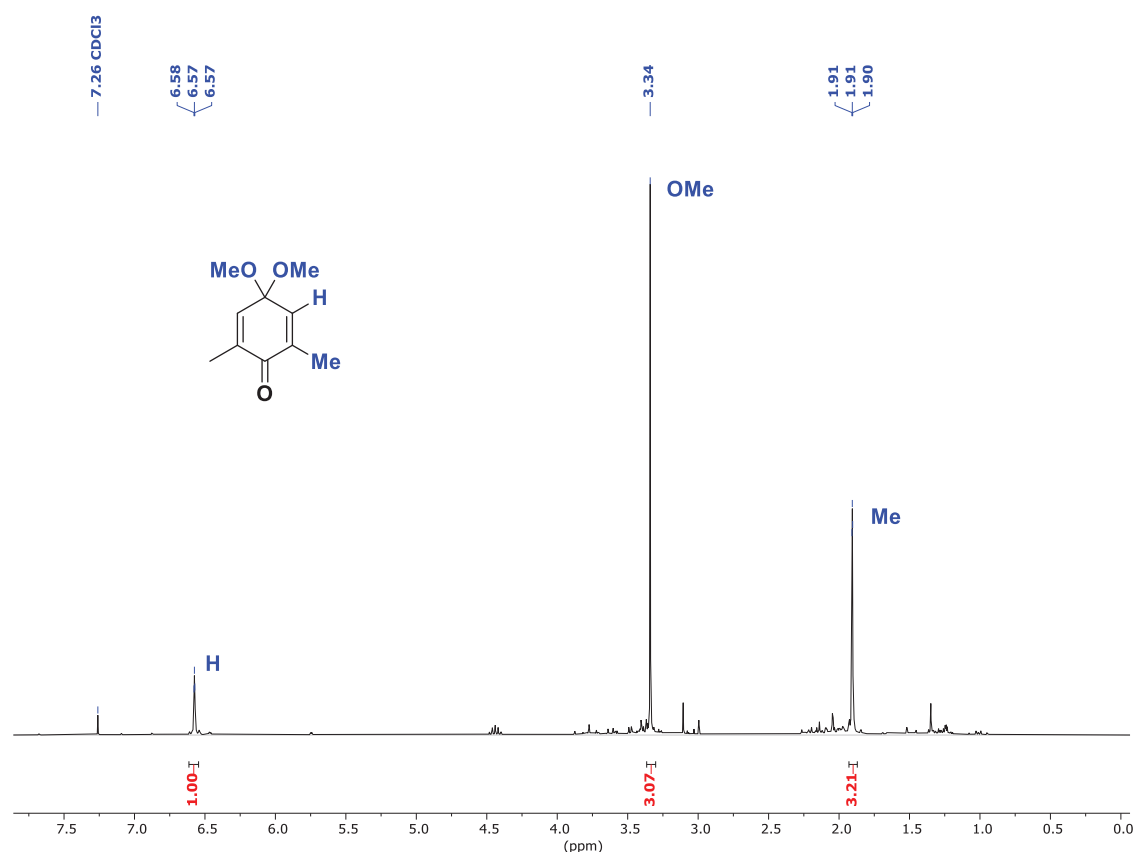


Figure I.13 : RMN  $^1\text{H}$  du composé **H** obtenu ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)

## I.C. Caractérisation des bruts réactionnels obtenus

### I.C.1. Spectrométrie infrarouge

Le brut réactionnel analysé au cours de cette étude est issu de la réaction employant l'iodosylbenzène dans un mélange  $\text{MeOH}/\text{HFIP}$  et utilisant  $\text{NaOH}$  comme base. Après extraction de l'anion pentazolate en phase aqueuse (après lavages organiques) et évaporation du solvant, le résidu est directement analysé par FTIR et le spectre obtenu est comparé au spectre proposé par Zhang.<sup>[1]</sup>

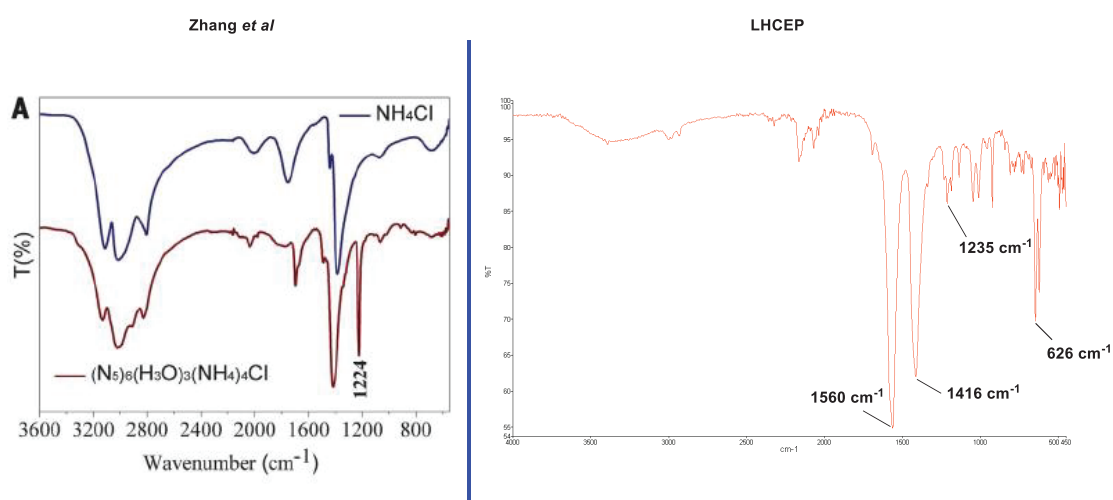


Figure I.14 : spectre infrarouge du complexe de  $N_5^-$  obtenu par Zhang *et al* (à gauche), spectre infrarouge du brut réactionnel obtenu au LHCEP (à droite)

On observe une bande à  $1235\text{ cm}^{-1}$  de faible intensité sur le spectre infrarouge obtenu au laboratoire pouvant correspondre à la bande caractéristique du  $N_5^-$  observable sur le spectre obtenu par Zhang. On observe aussi deux bandes de forte intensité à  $1154\text{ cm}^{-1}$  et  $1420\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent aux vibrations C=O et C-O des ions acétates présents dans le brut. Ces ions sont probablement présents en raison d'une pollution du lot d'iodosylbenzène utilisé par l'espèce AcONa.

Cette analyse montre que l'anion pentazolate se trouve en très faible concentration dans le brut réactionnel. Le brut obtenu n'est donc pas d'une pureté satisfaisante pour permettre de caractériser l'anion pentazolate par spectrométrie infrarouge.

### I.C.2. Analyse DSC

Le brut réactionnel obtenu a aussi été analysé par DSC et comparé à la DSC du complexe de type  $NaN_5$  obtenu par Xu (Figure I.15).<sup>[17]</sup>

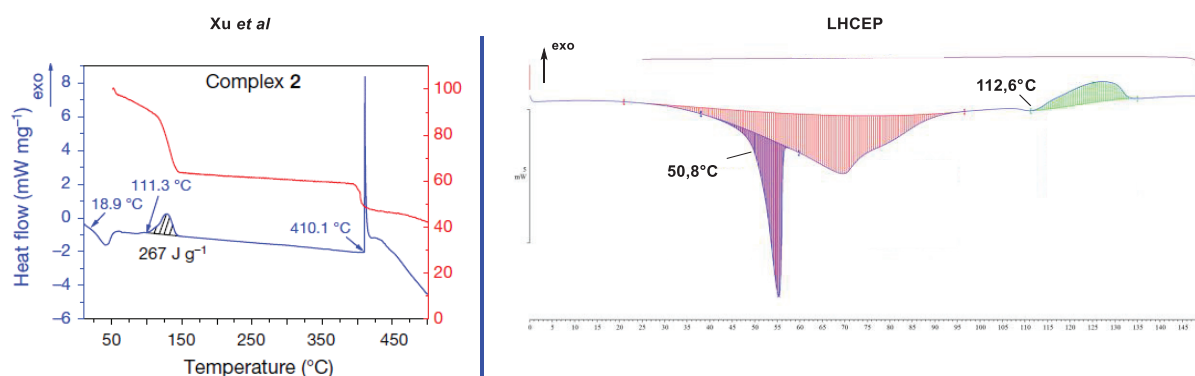


Figure I.15 : thermogramme DSC du complexe de type  $NaN_5$  obtenu par Xu *et al* (à gauche), thermogramme DSC du brut réactionnel obtenu au LHCEP (à droite)

## Chapitre 3 : Génération de l'anion pentazolate - Développement d'une méthodologie d'oxydation à l'iode hypervalent

La DSC obtenue par Xu présente un exotherme à 111,3°C attribué au pic de décomposition de l'anion pentazolate vraisemblablement par extrusion d'une molécule de N<sub>2</sub>. Un pic à 112,6°C est présent sur le thermogramme du brut réactionnel préparé au LHCEP que nous attribuons également à la décomposition de l'anion pentazolate. De plus, ces thermogrammes ont en commun un pic endothermique vers 50°C attribué par Zhang à l'évaporation de molécules d'eau du réseau cristallin.<sup>[1]</sup>

Cette analyse vient donc confirmer la présence de l'anion pentazolate dans les bruts réactionnels préparés au LHCEP et situe la température de dégradation du complexe formé vers 110°C ce qui est en accord avec les températures décrites dans la littérature.<sup>[1,17]</sup>

### I.D. Tentatives de purification de l'anion pentazolate

Les rendements présentés précédemment ont été estimés à partir de bruts réactionnels. En effet, l'anion pentazolate n'est pas obtenu avec une pureté satisfaisante pour pouvoir le caractériser correctement. Les polluants les plus évidents sont les ions acétates dans le cas de l'utilisation du PIDA et le sel NaCl provenant de la synthèse des arylpentazoles. Il a donc été nécessaire de trouver des méthodes de purification adaptées à chaque polluant.

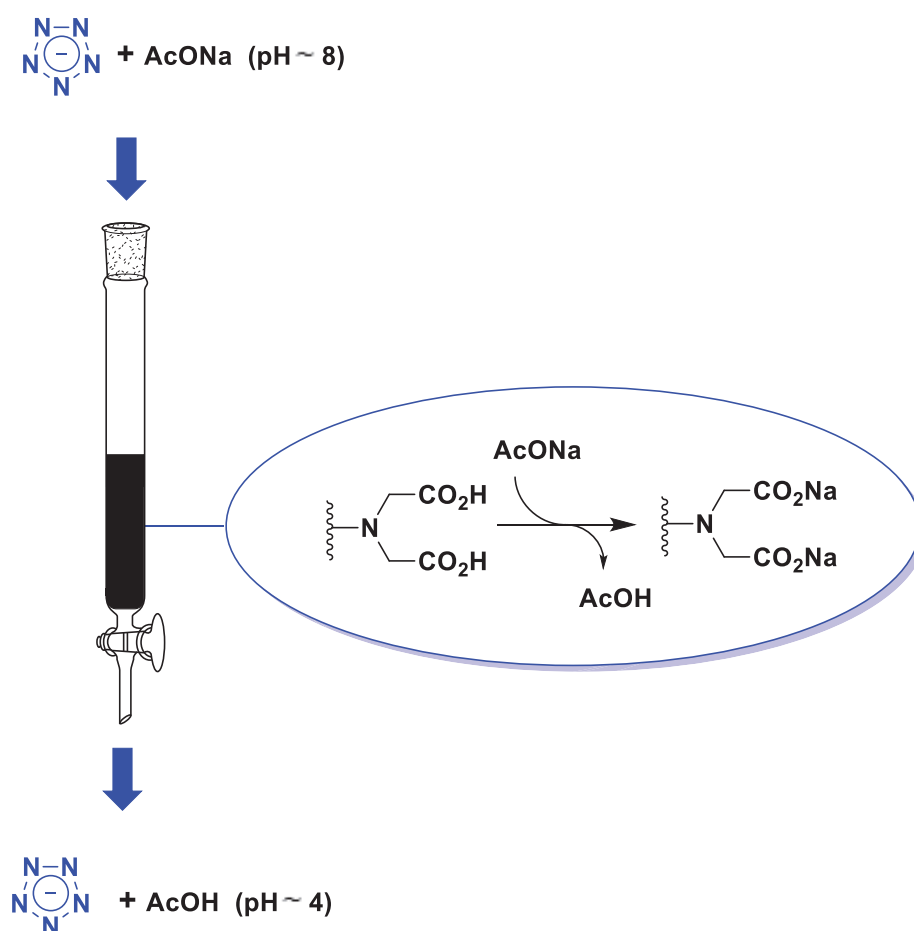
#### I.D.1. Purification par résine échangeuse d'ions

Comme indiqué précédemment, le principal polluant lors de l'utilisation du PIDA en tant qu'oxydant est l'acétate de sodium que l'on peut aussi retrouver partiellement lors de l'utilisation de l'iodosylbenzène. Nous avons alors développé une méthode de purification de ces ions grâce à une résine échangeuse d'ions acide spécifique des ions acétates. Le polluant AcONa serait alors transformé en acide acétique dont le point d'ébullition bas (118,1°C) permettrait son élimination par simple distillation.

Nous avons alors dressé le cahier des charges de cette résine. Elle devait pouvoir transformer l'acétate de sodium en acide acétique sans protoner l'anion pentazolate. Le pKa de l'acide acétique étant de 4,7 et celui du pentazole étant calculé à -1, une résine avec un pKa compris entre 1 et 2,7 permettrait de convertir entièrement les ions acétates en acide acétique sans altérer les ions pentazolate.<sup>[4]</sup>

La résine sélectionnée est une résine Amberlite® IRC-748 (CAS : 79620-28-3) greffée avec des fonctions iminoacétiques possédant un pKa de 1,87 (Figure I.16).

### Chapitre 3 : Génération de l'anion pentazolate - Développement d'une méthodologie d'oxydation à l'iode hypervalent



**Figure I.16 :** élimination de l'acétate de sodium par résine échangeuse d'ions

La résine échangeuse d'ions est d'abord lavée par une solution acide de HCl 3N puis rincée plusieurs fois à l'eau jusqu'à ce que le pH en sortie soit neutre. Le brut réactionnel est ensuite solubilisé dans l'eau puis est élué à travers cette résine. Une simple mesure de pH permet de déterminer des valeurs respectives d'environ 8 et 4 en entrée et en sortie de la résine. L'acidification de la solution aqueuse confirme la transformation de l'acétate de sodium en acide acétique et valide cette méthodologie de purification pour éliminer ce polluant.

Le résidu obtenu après évaporation de la solution aqueuse est analysé par LC/MS et l'anion pentazolate est détecté, celui-ci n'est donc pas affecté par l'acidité de la résine échangeuse d'ions.

Cependant, une analyse RMN  $^1\text{H}$  permet de mettre en évidence la présence résiduelle d'ions acétates dans ce résidu. Plusieurs passages sur la résine seraient donc nécessaires pour éliminer totalement les ions acétates du brut réactionnel.

## Chapitre 3 : Génération de l'anion pentazolate - Développement d'une méthodologie d'oxydation à l'iode hypervalent

Cette méthode de purification n'a pas été développée plus en amont suite à l'utilisation du iodosylbenzène en tant qu'oxydant. En effet, l'utilisation de ce dernier a permis de s'affranchir presque totalement de la pollution du milieu par les ions acétates.

### I.D.2. Purification par lavages à l'éthanol

Le second polluant majoritaire présent dans le brut réactionnel est le chlorure de sodium. Sachant que de nombreux sels possèdent une bonne solubilité dans l'éthanol, celui-ci peut permettre de solubiliser l'anion pentazolate. De plus, la solubilité du NaCl est faible dans ce solvant : 0,65g/L à 20°C.<sup>[18]</sup> Il est donc intéressant de comparer la solubilité de l'anion pentazolate à celle du NaCl dans l'éthanol.

Le brut réactionnel (400 mg) est donc solubilisé dans l'éthanol absolu (10 mL). Le mélange est agité pendant 1 h à température ambiante puis le précipité est filtré et le filtrat est évaporé à sec. Le précipité (230 mg) est analysé par spectrométrie de masse et ne présente aucune trace d'anion pentazolate.

Après évaporation du filtrat, le résidu (170 mg) est analysé par spectrométrie de masse et l'anion pentazolate est détecté. On en déduit donc que l'anion pentazolate est soluble dans l'éthanol absolu.

Ce résidu est dosé par analyse élémentaire et est estimé à 15%<sub>m</sub> en azote alors que le brut réactionnel était estimé à 8%<sub>m</sub> en azote.

Cette méthode permet donc de purifier en partie le brut réactionnel en éliminant une fraction du chlorure de sodium mais cette purification n'est que partielle.

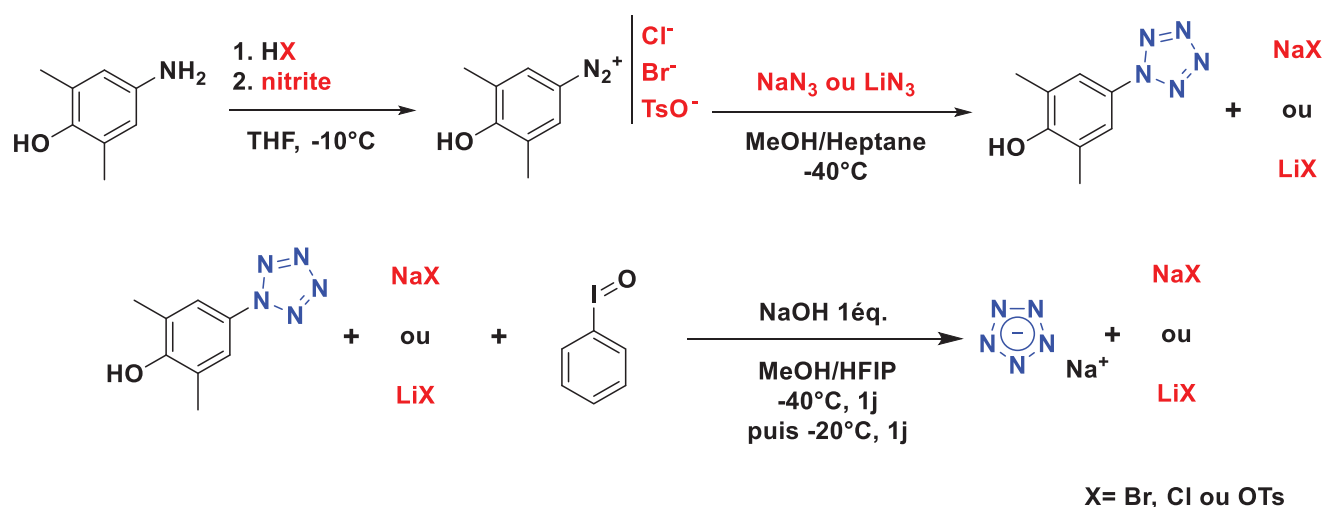
### I.D.3. Modification du protocole initial pour modifier la nature des polluants.

Lors de l'utilisation de l'iodosylbenzène en tant qu'oxydant, le polluant majeur observé est NaCl. Celui-ci est formé pendant la synthèse du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole. Sa formation découle de l'utilisation de l'acide chlorhydrique HCl et du nitrite NaNO<sub>2</sub> pour former le sel d'aryldiazonium ainsi que de l'utilisation de l'azoture de sodium NaN<sub>3</sub> pour former l'intermédiaire pentazène (Cf chapitre 1). Le NaCl ainsi produit n'est que partiellement éliminé par l'étape de filtration et de lavage à froid en fin de synthèse de l'arylpentazole.

L'idée ici est donc de faire varier la nature des acides, du nitrite et de la source d'ions azotures utilisés afin de modifier la nature des sels résiduels en solution. Par ce biais,

## Chapitre 3 : Génération de l'anion pentazole - Développement d'une méthodologie d'oxydation à l'iode hypervalent

nous espérons pouvoir jouer sur la solubilité de ces différents polluants afin de purifier l'anion pentazole après oxydation de l'arylpentazole.



**Tableau I.4 :** remplacement de NaCl par d'autres sels résiduels au cours de la synthèse de l'arylpentazole et de son oxydation

La solubilité de plusieurs sels potentiellement formés dans l'eau, l'éthanol, l'éther diéthylique et l'acétone est alors étudiée (Tableau I.5).

	H <sub>2</sub> O	EtOH	Et <sub>2</sub> O	Acétone
NaCl	359	0,65	insoluble	3,1x10 <sup>-4</sup>
NaBr	908	23,22	0,8	0,08
NaOTs	soluble	faiblement soluble	soluble	inconnue
LiCl	832	243	faiblement soluble	12
LiBr	1600	708	soluble	182

**Tableau I.5 :** étude de solubilité de différents sels dans plusieurs solvants en g/L<sup>[19,20]</sup>

Nous pouvons déduire de ces valeurs que les sels LiCl, LiBr et NaOTs sont intéressants car ils sont solubles soit dans l'acétone, soit dans l'éther diéthylique, soit dans ces deux solvants. Il serait alors possible de purifier le brut réactionnel obtenu par simple rinçage de celui-ci dans l'acétone ou l'éther diéthylique.

Cependant, l'utilisation de l'acide bromhydrique lors de la synthèse de l'arylpentazole offre des résultats peu reproductibles. Les méthodologies impliquant les sels NaBr et LiBr ne seront donc pas explorées. De même, l'utilisation de l'APTS n'a pas permis

### Chapitre 3 : Génération de l'anion pentazolate - Développement d'une méthodologie d'oxydation à l'iode hypervalent

d'obtenir des résultats satisfaisants pour la synthèse de l'arylpentazole. La stratégie utilisant le NaOTs ne sera donc pas explorée.

Il est intéressant de remarquer pour le LiCl que sa solubilité dans l'acétone diminue lorsque la température augmente. En effet elle est de 12,2 g/L à 20°C puis de 8,3 g/L à 25°C et de 6,1 g/L à 50°C.<sup>[21]</sup>

La méthodologie testée concernera donc la formation de LiCl en sous-produit.

La première étape consiste à supprimer le nitrite de sodium du protocole de synthèse de l'arylpentazole. Une alternative est déjà présentée dans le chapitre 1 (II.C.2.) avec l'utilisation du nitrite d'isopentyle bien que cette voie nécessite d'ajouter une étape de filtration de l'aryldiazonium.

L'acide utilisé dans le protocole initial est l'acide chlorhydrique. Ce réactif sera donc conservé ici.

En revanche il est nécessaire de remplacer l'azoture utilisé initialement par l'azoture de lithium. Cet azoture est disponible commercialement. Il est vendu en solution dans l'eau à 20%<sub>m</sub>. Son utilisation a déjà été présentée dans le chapitre 1 (II.C.3.) lors de l'optimisation du ratio ArN<sub>5</sub>/ArN<sub>3</sub>.

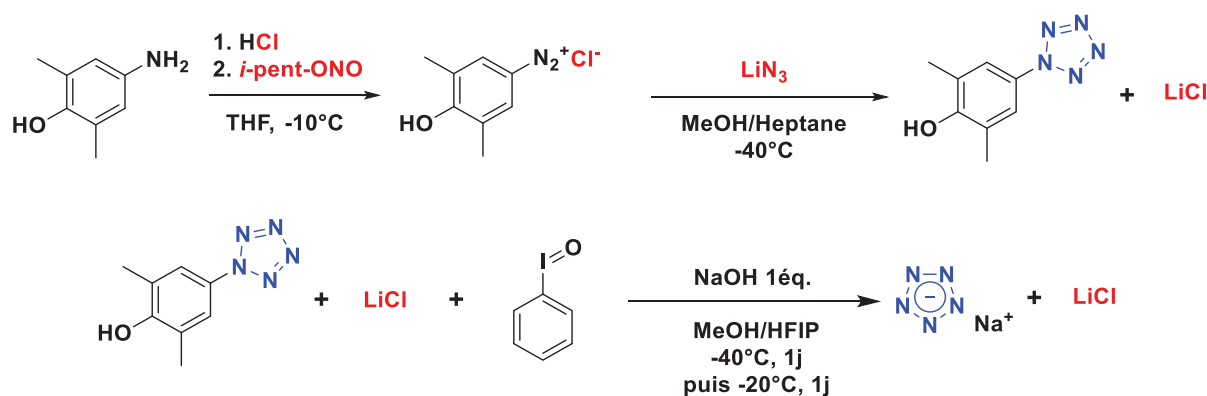


Figure I.17 : synthèse et oxydation de l'arylpentazole en présence de LiCl

L'arylpentazole est ainsi obtenu avec un ratio ArN<sub>5</sub>/ArN<sub>3</sub> de 4/6, ce qui est nettement inférieur au ratio de 85/15 obtenu lors de l'utilisation de NaN<sub>3</sub>.

Malgré un ratio décevant, nous avons engagé ce mélange dans l'étape d'oxydation pour obtenir 2,3 g de brut réactionnel estimé à 0,8%<sub>m</sub> en anion pentazolate.

Le brut réactionnel est ensuite repris dans l'acétone et agité pendant 1 jour à 0°C. Le précipité est filtré puis le filtrat est évaporé à sec. Malheureusement, aucun composé n'est récupéré après évaporation du filtrat.



### Chapitre 3 : Génération de l'anion pentazolate - Développement d'une méthodologie d'oxydation à l'iode hypervalent

Le précipité obtenu est analysé par LC/MS et la présence de l'anion pentazolate est mise en évidence.

L'anion pentazolate n'a donc pas pu être purifié en éliminant le LiCl par lavage à l'acétone.

Il est possible que l'espèce LiCl soit partie intégrante du complexe formé et que par conséquent, il ne soit pas possible de l'éliminer. De plus, cette présence peut impliquer une absence de solubilité du complexe formé dans l'acétone.

Pour la suite de cette étude, il serait intéressant de synthétiser le 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole à partir de  $\text{AgN}_3$ . En effet l'utilisation de ce composé mènerait à la formation de  $\text{AgCl}$  qui est insoluble dans l'eau et permettrait de purifier l'anion pentazolate par simple filtration en solution aqueuse (Figure I.18).

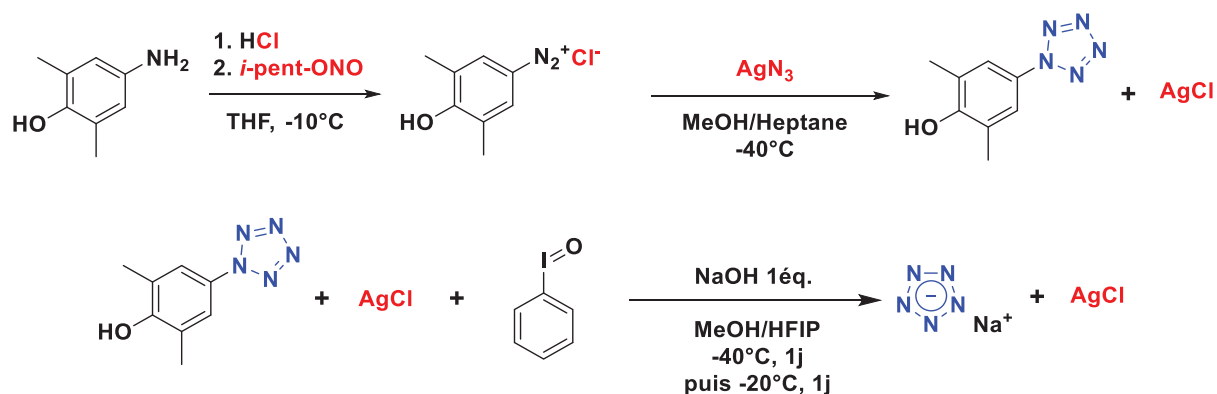


Figure I.18 : synthèse et oxydation de l'arylpentazole en présence de  $\text{AgCl}$

Cependant  $\text{AgN}_3$  est un composé sensible aux chocs et à l'électricité électrostatique pour des valeurs extrêmement faibles (3 J et 1,3 mJ).<sup>[22]</sup> Cette voie ne pourra donc être étudiée ni au LHCEP ni au CRB car il n'est pas possible d'imaginer une montée en échelle pour une synthèse impliquant un composé aussi sensible.

En revanche, il serait intéressant de synthétiser cet arylpentazole à partir de l'acide sulfurique et de  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ . En effet, l'utilisation de ce composé mènerait à la formation de  $\text{BaSO}_4$  qui est très peu soluble dans l'eau. De la même manière, ce composé pourrait être éliminé par simple filtration en milieu aqueux (Figure I.19).

### Chapitre 3 : Génération de l'anion pentazole - Développement d'une méthodologie d'oxydation à l'iode hypervalent

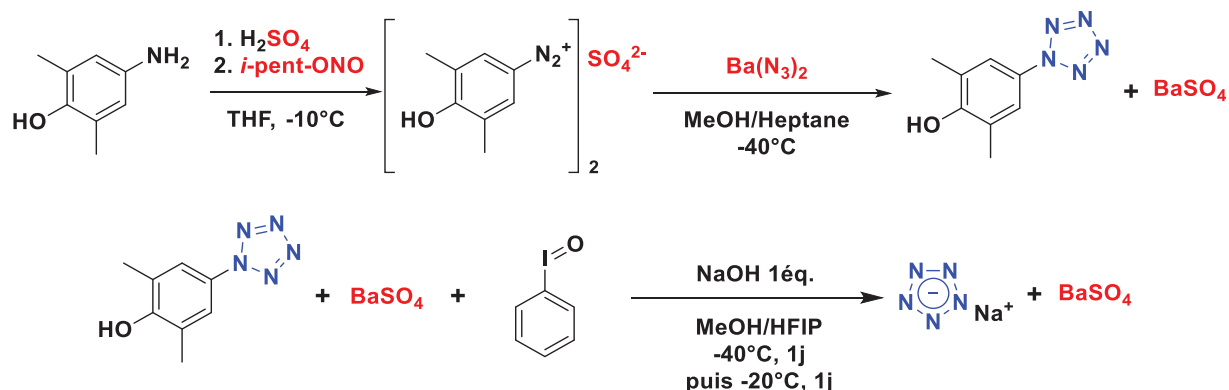


Figure I.19 : synthèse et oxydation de l'arylpentazole en présence de  $\text{BaSO}_4$

#### I.D.4. Purification par solubilisation dans des solvants polaires

La méthodologie précédente reposait sur la solubilité des espèces polluantes dans un milieu organique. Cette nouvelle stratégie repose au contraire sur l'insolubilité de ces polluants dans un solvant de choix.

Le but est d'utiliser la très faible solubilité du  $\text{NaCl}$  en milieu organique, en supposant que la solubilité de l'anion pentazole sera suffisante dans le solvant choisi. L'acétone et l'acétonitrile ont ainsi été choisis car la solubilité respective du  $\text{NaCl}$  dans ces solvants à  $18^\circ\text{C}$  est de  $0,00032 \text{ g/L}$  et de  $0,0015 \text{ g/L}$ .<sup>[23]</sup>

Dans cette partie, les réactifs utilisés au cours de la synthèse de l'arylpentazole et de l'étape d'oxydation seront l'acide chlorhydrique, le nitrite de sodium et l'azoture de sodium (Figure I.20).

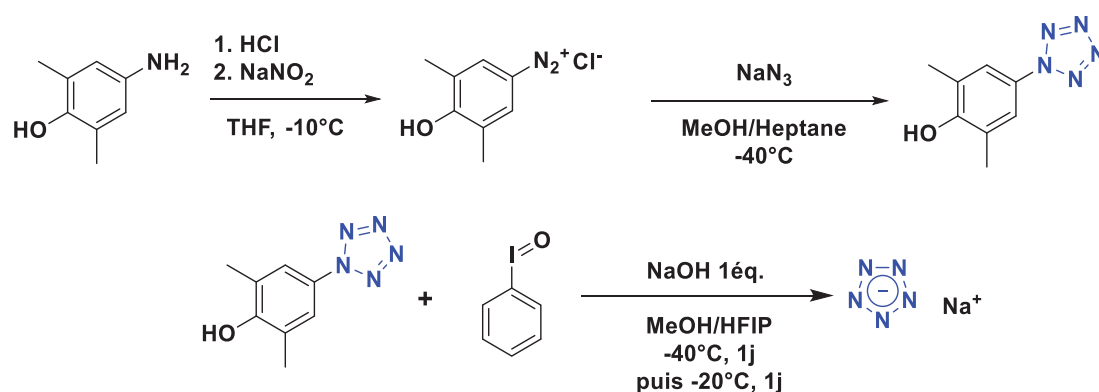


Figure I.20 : voie de synthèse de l'anion pentazole utilisée lors de l'étape de purification par solubilisation dans l'acétone ou l'acétonitrile

Le brut réactionnel est ensuite mis en suspension dans l'acétone ou l'acétonitrile puis agité pendant une nuit. Le précipité est ensuite filtré puis le filtrat est évaporé à sec.

### Chapitre 3 : Génération de l'anion pentazolate - Développement d'une méthodologie d'oxydation à l'iode hypervalent

Le résidu est analysé par LC/MS et l'anion pentazolate est détecté (Tableau I.6). Cela démontre que le complexe intégrant l'anion pentazolate est au moins partiellement soluble dans l'acétone et l'acétonitrile.

On observe aussi que la pureté massique des échantillons ainsi traités a été nettement améliorée : respectivement 40%<sub>m</sub> et à 46%<sub>m</sub> après mise en suspension dans l'acétonitrile et l'acétone (Tableau I.6).

Solvant	Acétone	Acétonitrile
Détection de N <sub>5</sub> <sup>-a</sup>	oui	oui
Pureté N <sub>5</sub> <sup>-</sup> avant purification (% <sub>m</sub> ) <sup>b</sup>	6	6
Pureté N <sub>5</sub> <sup>-</sup> après purification (% <sub>m</sub> ) <sup>c</sup>	46	40

<sup>a</sup>analyse par LC/MS

<sup>b</sup>pureté massique calculée par analyse élémentaire

<sup>c</sup>pureté massique calculée par dosage à l'azote 14

#### **Tableau I.6 : comparaison des résultats entre la purification dans l'acétone et dans l'acétonitrile**

L'amélioration de la pureté de notre échantillon nous laissait entrevoir la possibilité de faire cristalliser le complexe de pentazolate obtenu afin d'en déterminer la structure exacte. Des tentatives ont donc été effectuées par évaporation lente dans un mélange éthanol/eau, méthanol/eau, dans l'acétone et dans l'acétonitrile mais sans succès à ce jour.

#### I.D.4.a. Caractérisation des échantillons obtenus

##### I.D.4.a.(i) Par spectrométrie infrarouge

Nous avons alors tenté de caractériser plus précisément l'anion pentazolate grâce à ces échantillons.

Ceux-ci ont dans un premier temps été analysés par spectroscopie infrarouge et comparés au spectre infrarouge présenté par Xu pour son complexe de type NaN<sub>5</sub> (Figure I.21).<sup>[17]</sup>

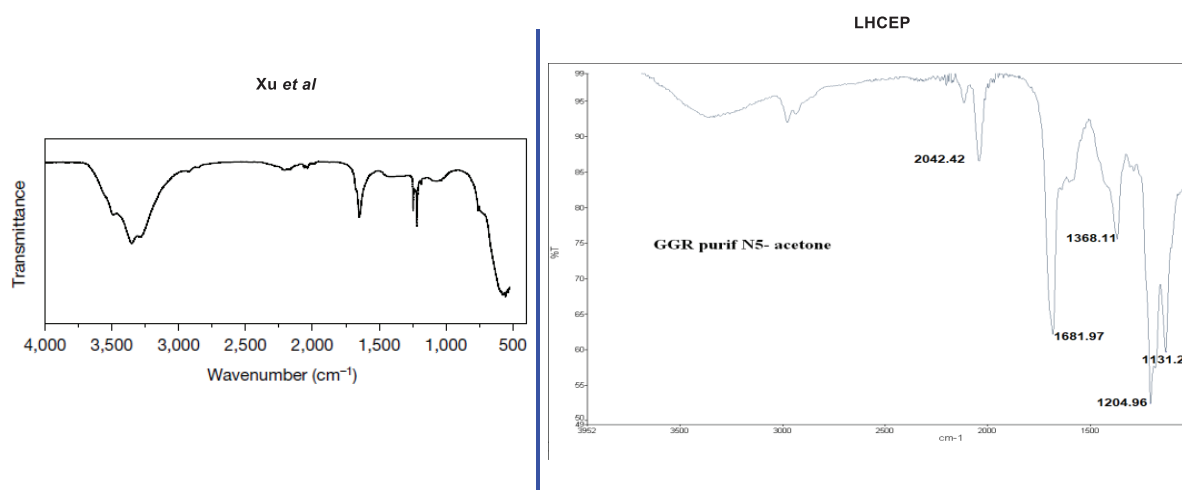


Figure I.21 : comparaison du spectre infrarouge obtenu après purification d'un brut réactionnel dans l'acétone (à droite) avec le spectre infrarouge du complexe de type  $\text{NaN}_5$  présenté par Xu (à gauche)

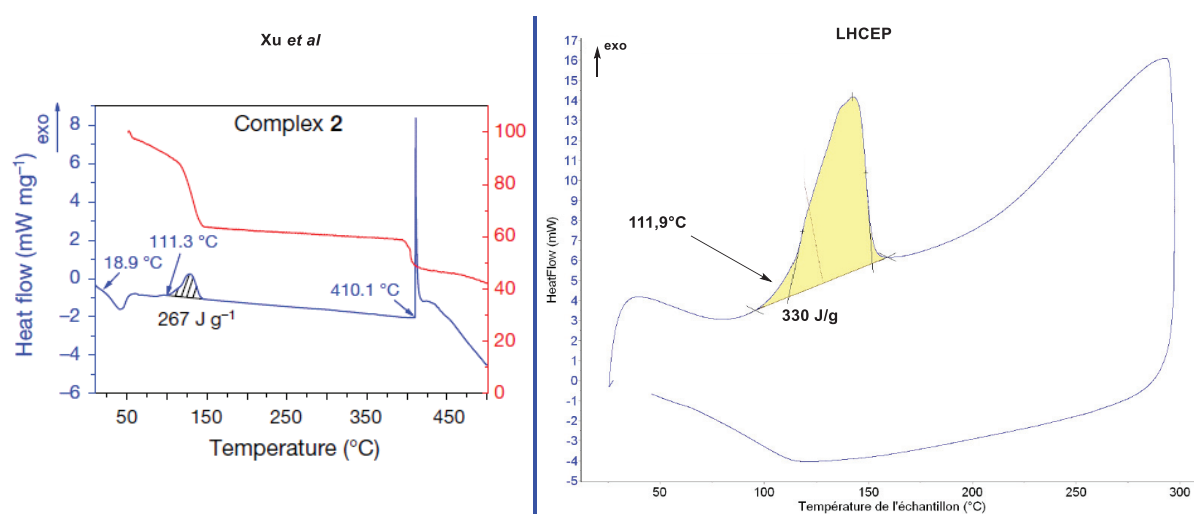
Nous observons sur le spectre obtenu à partir de l'échantillon analysé la bande caractéristique associée à l'anion pentazolate à  $1204 \text{ cm}^{-1}$ . Celle-ci est très intense en comparaison des échantillons analysés précédemment. On observe aussi que le brut analysé contient probablement encore quelques sels d'acétates en raison de la présence de bandes à  $1682$  et  $1368 \text{ cm}^{-1}$ . De plus, on constate que la bande large de  $3000$  à  $3700 \text{ cm}^{-1}$  présente sur le spectre de Xu est de faible intensité sur le spectre de nos échantillons.

Cette analyse est donc très encourageante car elle nous permet d'observer pour la première fois avec certitude la bande caractéristique de l'anion pentazolate par spectroscopie infrarouge. De plus, ces résultats concordent avec les résultats présentés dans la littérature.

#### I.D.4.a.(ii) Par analyse DSC

Les échantillons obtenus ont ensuite été analysés par DSC afin de comparer les résultats obtenus avec les données de la littérature pour les complexes de type  $\text{NaN}_5$  (Figure I.22).<sup>[17]</sup>

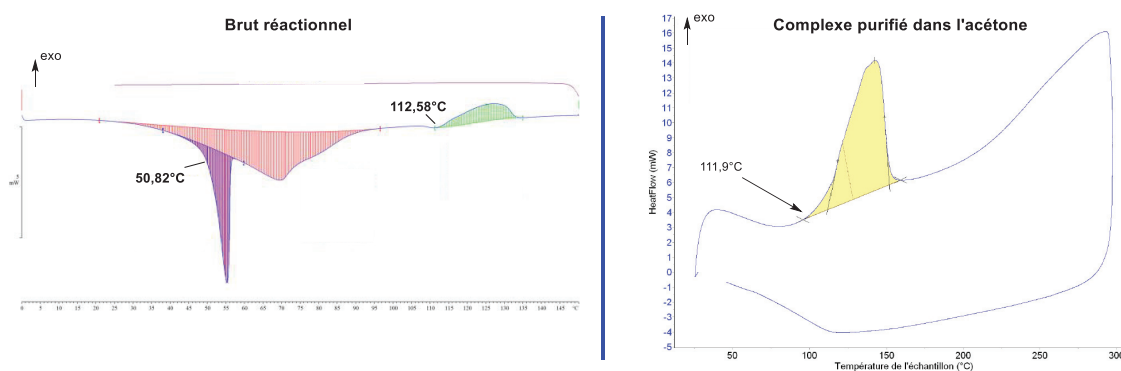
## Chapitre 3 : Génération de l'anion pentazolate - Développement d'une méthodologie d'oxydation à l'iode hypervalent



**Figure I.22 :** thermogramme obtenu au LHCEP après purification d'un brut réactionnel dans l'acétone (à droite)/thermogramme du complexe de type NaN<sub>5</sub> présentée par Xu (à gauche)

Le thermogramme obtenu pour les échantillons purifiés dans l'acétone et l'acétonitrile présente un unique pic exothermique dont l'onset se trouve à 111,9°C. Ceci est en accord avec le thermogramme DSC présenté par l'équipe de Xu qui présente un pic exothermique à 111,3°C attribué à la dégradation de l'anion pentazolate en ion azoture. En revanche, l'analyse présentée ici a été réalisée dans des creusets en aluminium ne permettant pas d'atteindre des températures supérieures à 300°C. Nous n'avons donc pas pu observer l'exotherme présenté par Xu vers 410°C attribué à la dégradation des ions N<sub>3</sub><sup>-</sup>. On remarque aussi des valeurs proches de chaleur de combustion de 267 J/g pour Xu et de 330 J/g au laboratoire.

En comparaison avec l'analyse DSC effectuée auparavant sur un échantillon non purifié précédemment synthétisé au laboratoire, nous obtenons un thermogramme plus propre ne comportant pas d'endotherme associé à l'évaporation de molécules d'eau (Figure I.23).



**Figure I.23 :** thermogramme du brut réactionnel d'un complexe de type NaN<sub>5</sub> (à gauche), thermogramme d'un complexe de type NaN<sub>5</sub> purifié dans l'acétone (à droite)

## Chapitre 3 : Génération de l'anion pentazolate - Développement d'une méthodologie d'oxydation à l'iode hypervalent

La température de décomposition de notre complexe est similaire à celle décrite dans la littérature. Cette analyse est donc très encourageante dans la mesure où seul le profil thermique de l'anion pentazolate est observable ici.

### I.D.5. Purification par chromatographie ionique semi-préparative

Comme présenté précédemment, l'anion pentazolate est analysable par chromatographie ionique. Il devient alors intéressant d'étudier la possibilité de purifier le complexe par chromatographie ionique semi-préparative. Cependant, les analyses précédentes ont été effectuées avec une solution aqueuse de KOH comme éluant. L'inconvénient de cet éluant est que s'il est utilisé au cours de la chromatographie ionique semi-préparative, l'échantillon d'anion pentazolate obtenu sera solubilisé dans cette solution aqueuse de KOH. Le composé final sera alors pollué par du KOH. Ces appareils sont donc munis de supprimeurs (ici à l'acide sulfurique) afin d'éviter une pollution du milieu par ces ions. Cependant, l'utilisation d'un tel acide mènerait à la protonation de l'anion pentazolate et donc à sa dégradation.

Une solution serait donc d'utiliser l'ammoniaque en tant qu'éluant en absence de supprimeur. Il serait alors théoriquement possible de purifier un complexe de pentazolate par chromatographie ionique semi-préparative puis d'éliminer l'ammoniac par simple distillation.

Cette étude est actuellement en cours en partenariat avec le laboratoire SPCMIB de Toulouse.

## I.E. Accès à de nouveaux complexes de pentazolate

### I.E.1. Accès à un complexe du type $\text{NH}_4\text{N}_5$

Dans la littérature, les complexes  $(\text{N}_5)_6(\text{H}_3\text{O})_3(\text{NH}_4)_4\text{Cl}$  et  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_5).2\text{H}_2\text{O}$  sont largement utilisés afin de préparer par métathèse ionique des complexes intégrant des cations énergétiques et l'anion pentazolate.<sup>[17,24-27]</sup> La nature de ces complexes est directement liée aux réactifs utilisés lors de l'étape d'oxydation du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole par le couple  $\text{Fe}(\text{Gly})_2/m\text{-CPBA}$  selon Zhang et Xu.<sup>[1,17]</sup>

Dans le cas de l'oxydation de l'arylpentazole par un réactif à l'iode hypervalent, la base conditionne en grande partie la structure du complexe obtenu. En effet, dans le cas de

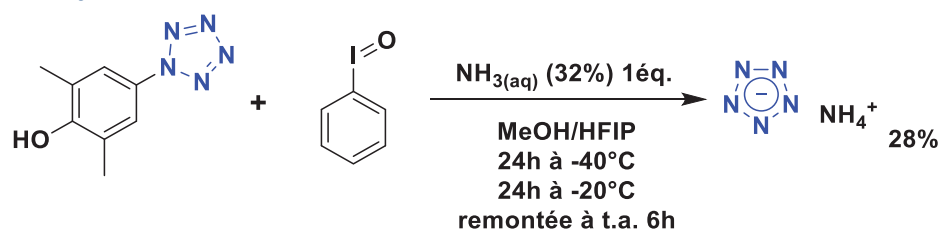
### Chapitre 3 : Génération de l'anion pentazolate - Développement d'une méthodologie d'oxydation à l'iode hypervalent

l'utilisation de la soude, l'introduction de l'ion sodium permet de former des complexes de type  $\text{NaN}_5$ .

Selon ce principe, il devenait intéressant d'étudier la réactivité obtenue lors du remplacement de  $\text{NaOH}$  par des base organiques azotées afin de générer directement des sels énergétiques d'intérêt tel que  $\text{NH}_4\text{N}_5$ ,  $\text{NH}_3\text{OHN}_5$  ou encore  $(n\text{Bu})_4\text{NN}_5$ .

Nous avons testé dans un premier temps le remplacement de  $\text{NaOH}$  par l'ammoniaque.

#### I.E.1.a. Synthèse



**Figure I.24 :** oxydation de l'arylpentazole en présence d'ammoniaque

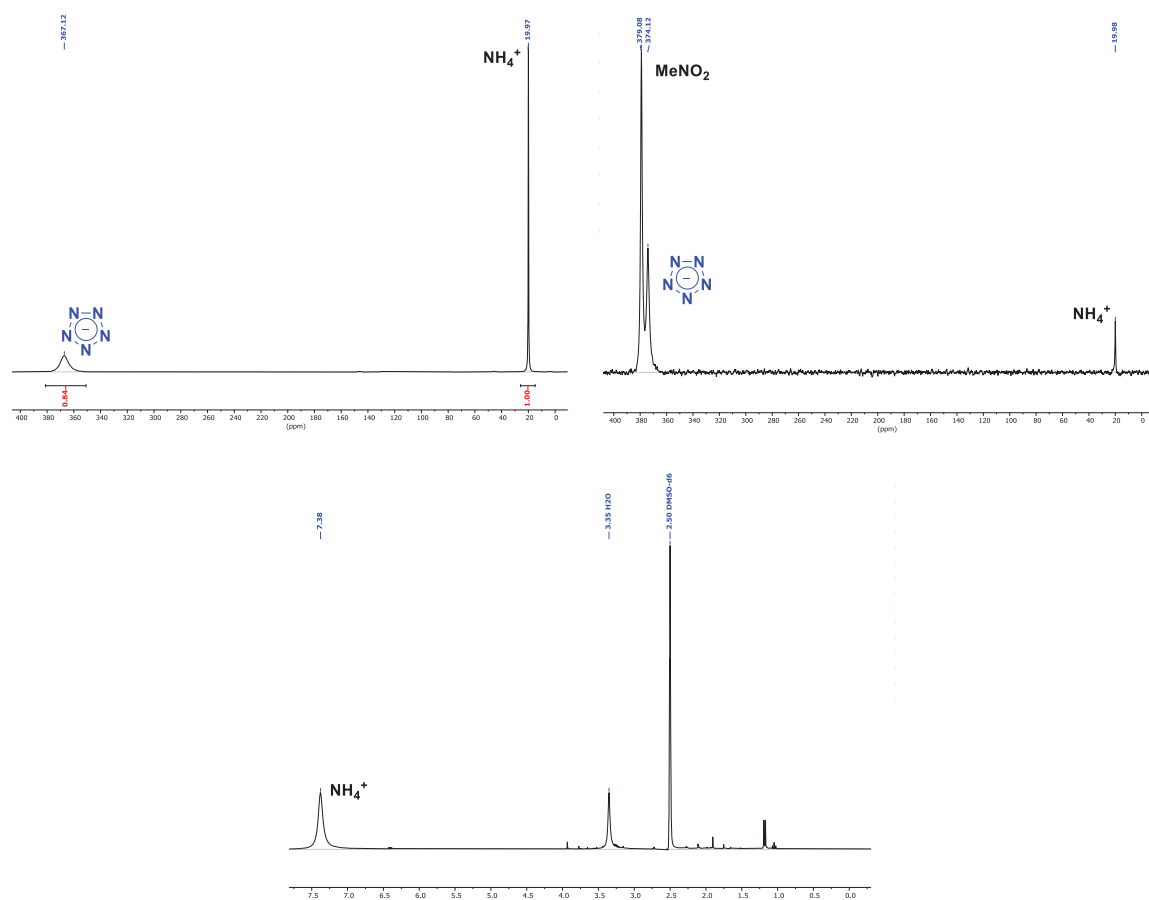
La solution d'ammoniaque est ajoutée préalablement dans le méthanol puis le HFIP est ajouté avec précaution car une exothermie est observée. Le mélange est ensuite refroidi à  $-40^\circ\text{C}$  puis l'arylpentazole est ajouté. Enfin, l'iodosylbenzène est ajouté par portions puis le mélange est agité à  $-40^\circ\text{C}$  pendant une journée, puis à  $-20^\circ\text{C}$  pendant une autre journée et le mélange est laissé remonter à température ambiante.

Le brut réactionnel obtenu est ensuite analysé par RMN  $^{14}\text{N}$  où l'on peut observer dans le  $\text{D}_2\text{O}$  un pic à 362,1 ppm et dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) deutéré un pic à 374,1 ppm (Figure I.25, en haut), attribués à l'anion pentazolate. En effet, ces valeurs sont en accord avec les valeurs décrites dans la littérature.<sup>[28]</sup> On observe aussi sur ce spectre la présence d'un pic à 20 ppm attribué aux ions ammoniums (Figure I.25, en haut). La présence des ions ammoniums a aussi pu être démontrée grâce à une RMN  $^1\text{H}$  effectuée dans le  $\text{DMSO-d}_6$  ou ils sont détectés à 7,35 ppm (Figure I.25, en bas).

L'échantillon est ensuite dosé par RMN  $^{14}\text{N}$  et chromatographie ionique pour révéler des puretés massiques respectives de 30 et 11%<sub>m</sub> pour un rendement de 28% (en considérant un rendement de génération de l'arylpentazole de 17%). Une telle différence entre ces deux valeurs s'explique par le mauvais choix de l'étalon interne pour la RMN  $^{14}\text{N}$ . En effet l'étalon utilisé est le chlorure d'ammonium. Cependant, des ions ammoniums sont potentiellement présents dans le complexe de pentazolate formé. Ainsi, les ions ammoniums utilisés pour doser le complexe de pentazolate par RMN  $^{14}\text{N}$  proviennent de deux sources différentes : de l'étalon interne et du brut

## Chapitre 3 : Génération de l'anion pentazolate - Développement d'une méthodologie d'oxydation à l'iode hypervalent

réactionnel obtenu. La mesure est donc grandement majorée. Pour vérifier ce point, la RMN  $^{14}\text{N}$  du même échantillon a été effectuée en utilisant le nitrométhane comme étalon interne (Figure I.25, droite). Malheureusement, le pic attribué au  $\text{MeNO}_2$  chevauche celui associé à l'anion pentazolate ne permettant pas de doser les espèces présentes efficacement. Cependant, on peut observer sur ce spectre la présence d'un pic à 20 ppm attribué aux ions  $\text{NH}_4^+$ , sachant que le  $\text{NH}_4\text{Cl}$  n'a pas été utilisé. Le complexe étudié contient donc bien des ions ammoniums issus de l'emploi de  $\text{NH}_3(\text{aq})$  comme base. Ces observations nous permettent de proposer à nouveau le mécanisme présenté précédemment pour la formation de ce complexe (Figure I.12).



**Figure I.25 :** RMN  $^{14}\text{N}$  du brut réactionnel obtenu en utilisant le  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en étalon interne dans le  $\text{D}_2\text{O}$  (en haut à gauche) ou le nitrométhane dans le  $\text{DMSO-d}_6$  (en haut à droite) et RMN  $^1\text{H}$  du brut réactionnel dans le  $\text{DMSO}$  deutéré (en bas) (36 MHz)

### I.E.1.b. Purification

Le brut réactionnel a ensuite été purifié par solubilisation dans l'acétone. Cependant, lors de l'analyse du résidu obtenu après évaporation à sec du filtrat, aucune trace de l'anion pentazolate n'est détecté. Le complexe de type  $\text{NH}_4\text{N}_5$  formé n'est donc pas stable dans l'acétone.



### Chapitre 3 : Génération de l'anion pentazolate - Développement d'une méthodologie d'oxydation à l'iode hypervalent

Il est par exemple indiqué dans la littérature que les ions ammoniums sont en mesure de se condenser sur l'acétone pour former du benzoate de triacetoammonium (Figure I.26).<sup>[29]</sup>

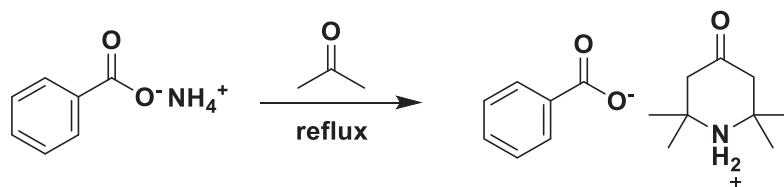


Figure I.26 : condensation du benzoate d'ammonium sur l'acétone<sup>[29]</sup>

Nous pouvons donc émettre l'hypothèse d'une réactivité semblable entraînant la formation de l'espèce  $\text{HN}_5$  instable à température ambiante.

Face à ce problème de compatibilité, le complexe a été synthétisé une seconde fois puis purifié par solubilisation dans l'acétonitrile. Dans ce cas, l'anion pentazolate a été détecté lors de l'analyse du résidu obtenu après évaporation à sec du filtrat. Cet échantillon a alors été dosé par RMN  $^{14}\text{N}$  en utilisant comme étalon interne le nitrométhane. Cependant, la précision de cette mesure est réduite car les pics attribués au nitrométhane et à l'anion pentazolate se chevauchent en partie. Cette mesure est donc accompagnée d'un dosage par RMN  $^1\text{H}$  des ions ammoniums en utilisant comme étalon interne le triméthoxybenzène (Figure I.27).

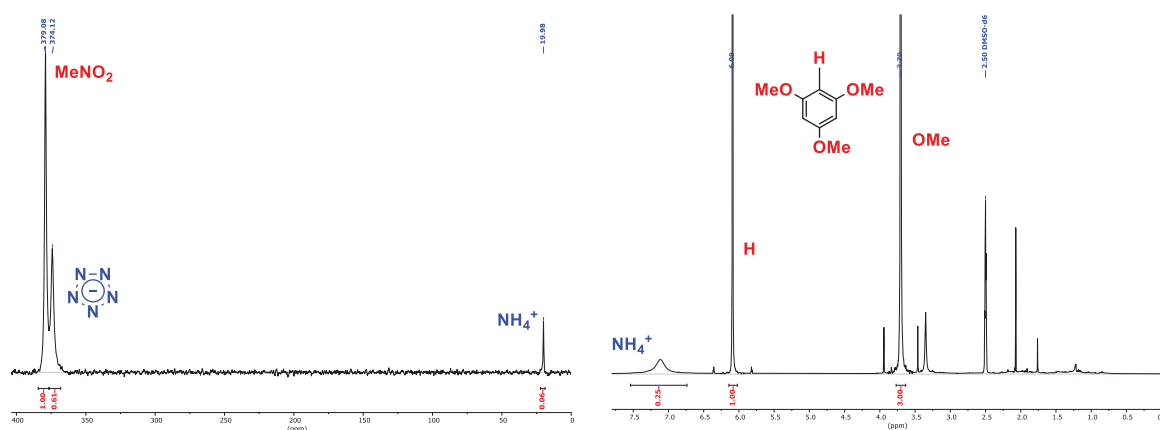


Figure I.27 : dosage de l'anion pentazolate par RMN  $^{14}\text{N}$  (DMSO- $\text{d}_6$ , 36 MHz) (à gauche) et  $^1\text{H}$  (DMSO- $\text{d}_6$ , 300 MHz) (à droite)

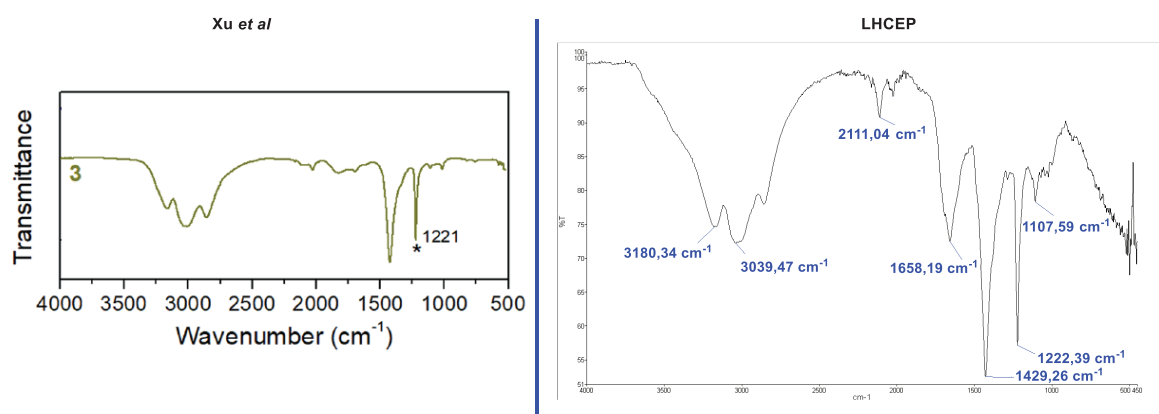
Avec la RMN  $^{14}\text{N}$ , le pourcentage massique d'anion pentazolate calculé dans l'échantillon est de 50%<sub>m</sub> tandis qu'avec le dosage par RMN  $^1\text{H}$ , le résultat obtenu est de 29%<sub>m</sub>. Bien que l'écart entre les valeurs obtenues soit assez grand, on peut néanmoins conclure que la pureté de l'échantillon obtenu est bien meilleure que celle du brut réactionnel.

Malheureusement, l'appareil de chromatographie ionique n'était pas disponible à cette période et la stabilité de l'anion pentazolate implique de faire les mesures rapidement après sa synthèse. Ces valeurs n'ont donc pas pu être comparées aux résultats obtenus avec la chromatographie ionique. En revanche, le dosage par RMN  $^1\text{H}$  semble plus fiable ici compte tenu du choix des étalons internes.

#### I.E.1.c. Caractérisation du complexe de type $\text{NH}_4\text{N}_5$

Ce nouveau complexe obtenu a ensuite été analysé par spectroscopie infrarouge puis par DSC.

Le spectre infrarouge obtenu est proche du spectre décrit par Xu pour le complexe  $\text{NH}_4\text{N}_5$  (Figure I.28).<sup>[28]</sup>



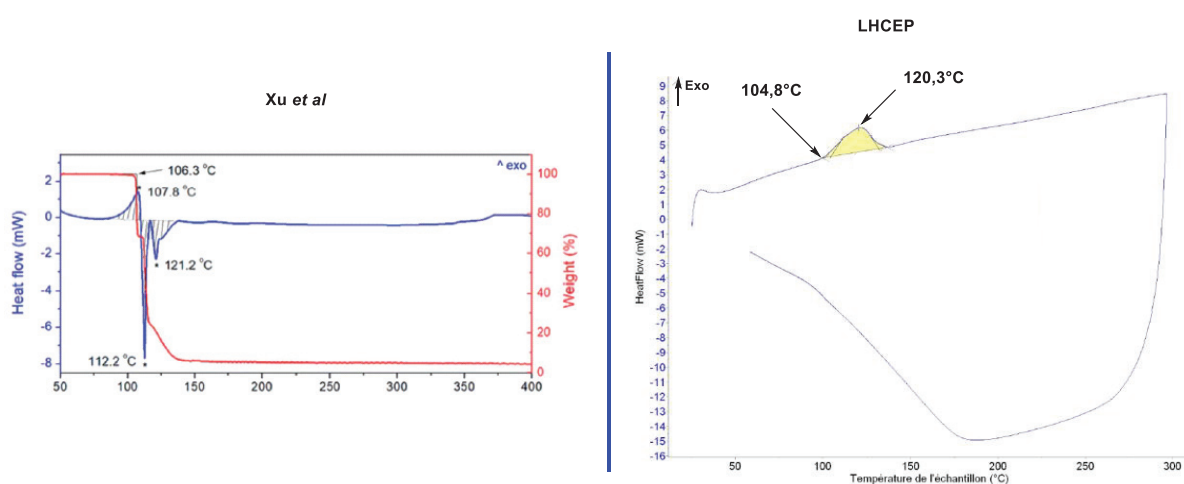
**Figure I.28 :** spectre infrarouge du complexe de type  $\text{NH}_4\text{N}_5$  obtenu par Xu (à gauche) et au LHCEP (à droite)

On observe sur le spectre obtenu une bande intense à  $1222\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de l'anion pentazolate présente également chez Xu à  $1221\text{ cm}^{-1}$ . On observe aussi une bande très large allant de  $2700$  à  $3200\text{ cm}^{-1}$  et une bande à  $1429\text{ cm}^{-1}$  communes aux deux spectres correspondant aux vibrations N-H des ions ammoniums et probablement aussi aux vibrations O-H de l'eau. Cependant, le spectre que nous avons obtenu comporte une bande d'absorption à  $1658\text{ cm}^{-1}$  qui atteste de la présence de sels d'acétates dans le milieu et une autre à  $2111\text{ cm}^{-1}$  qui pourrait correspondre à des traces d'ions azotures, produit de décomposition de l'anion pentazolate.

La ressemblance du spectre infrarouge obtenu avec les spectres publiés dans la littérature est toutefois encourageante et soutient la formation d'un complexe de type  $\text{NH}_4\text{N}_5$ .

Cet échantillon est ensuite analysé par DSC et comparés aux résultats publiés dans la littérature (Figure I.29).

## Chapitre 3 : Génération de l'anion pentazolate - Développement d'une méthodologie d'oxydation à l'iode hypervalent



**Figure I.29 :** comparaison des thermogrammes obtenus pour le complexe de type  $\text{NH}_4\text{N}_5$  par Xu (à gauche) et au LHCEP (à droite)

Le thermogramme obtenu au laboratoire est relativement différent du thermogramme présenté par Xu.<sup>[28]</sup> Pour pouvoir comparer les valeurs obtenues avec celle de l'équipe de Xu, la température au sommet de l'exotherme obtenu est prise en compte. Le pic de décomposition de l'anion pentazolate est détecté à 120,3°C alors que sur l'analyse présentée par l'équipe de Xu, il se trouve à 107,8°C. L'échantillon étudié au LHCEP n'étant pur qu'à 30 ou 50%<sub>m</sub>, il est possible que l'anion pentazolate soit stabilisé par des espèces polluantes et qu'il se décompose à plus haute température.

Sur l'analyse de Xu deux endothermes sont visibles à 112,2 et 121,2°C. Ceux-ci sont associés à l'évaporation de  $\text{HN}_3$ , gaz produit suite la décomposition de l'anion  $\text{N}_5^-$ . Ils ne sont pas visibles sur le thermogramme que nous avons effectué, ce qui suggère que le mode de décomposition de ce complexe passe par l'espèce  $\text{NH}_4\text{N}_3$  même si nous n'observons pas l'exotherme correspondant à la décomposition de cette dernière dont la température de décomposition est supérieure à 300°C.

Ces résultats nous montrent ainsi qu'il est possible de varier la nature du complexe obtenu en modifiant la base utilisée lors de l'oxydation de l'arylpentazole. Ce procédé permet donc de préparer en une seule étape un sel énergétique en évitant le recours à une métathèse ionique. Pour étudier le potentiel de cette méthodologie, d'autres bases d'intérêt ont donc été testées par la suite dans le but d'obtenir d'autres sels énergétiques en une seule étape de synthèse.

### I.E.2. Généralisation du protocole expérimental à d'autres bases

Pour la suite de l'étude, l'ammoniaque a donc été remplacé par d'autres bases azotées. Aucune autre condition n'a été modifiée lors de cette synthèse. Les composés utilisés sont l'hydroxyde de tétrabutylammonium et l'hydroxylamine.

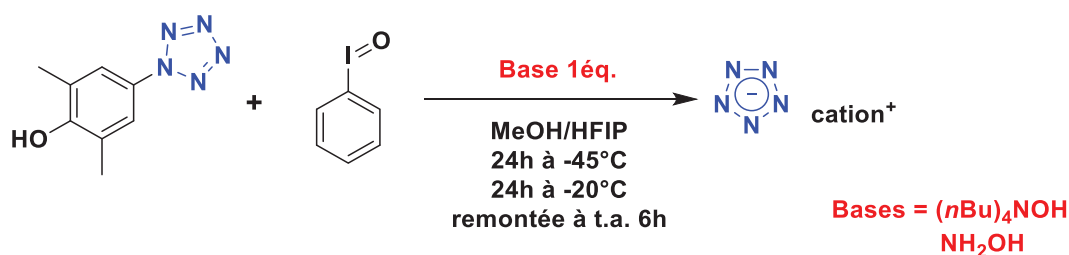


Figure I.30 : utilisation de différentes bases azotées lors de l'oxydation de l'arylpentazole

#### I.E.2.a. Utilisation de l'hydroxyde de tétrabutylammonium

Dans la même optique que précédemment, les bruts réactionnels obtenus ont été analysés par RMN <sup>14</sup>N. Ils n'ont pas pu être analysés en tandem par chromatographie ionique en raison de l'indisponibilité de l'appareil lors de cette étude.

L'analyse par RMN <sup>14</sup>N du composé a été effectuée dans le D<sub>2</sub>O en présence de chlorure d'ammonium en tant qu'étalon interne (Figure I.31).

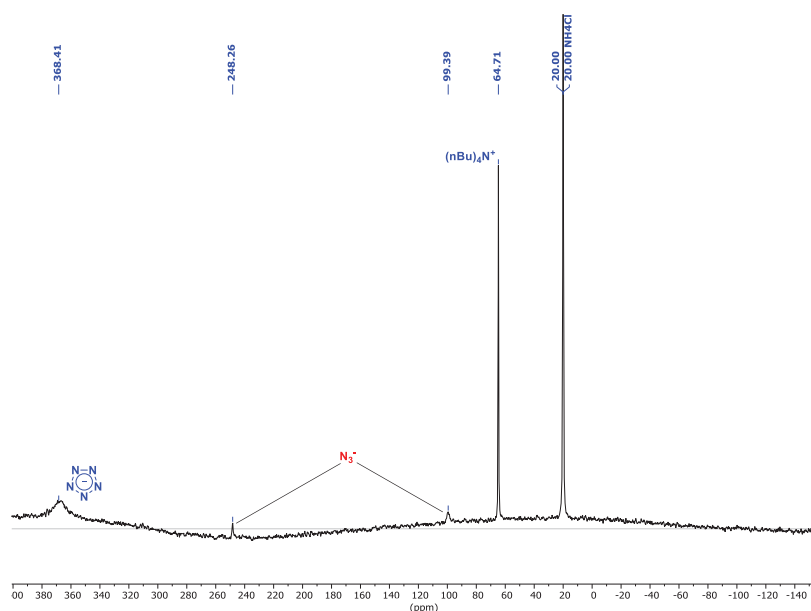


Figure I.31 : Spectre RMN <sup>14</sup>N du brut réactionnel obtenu après utilisation de (nBu)<sub>4</sub>NOH (D<sub>2</sub>O, 36 MHz)

Sur le spectre obtenu, un pic à 368,4 ppm est attribué à l'anion pentazolate. Cependant, ce pic est de très faible intensité. De ce fait, l'échantillon n'a pas pu être dosé car les

### Chapitre 3 : Génération de l'anion pentazolate - Développement d'une méthodologie d'oxydation à l'iode hypervalent

incertitudes dues aux traitements numériques deviennent trop importantes pour avoir une mesure fiable. De plus, l'analyse a été répétée en augmentant la concentration en brut réactionnel sans amélioration significative. Nous avons toutefois pu constater que ce complexe est moins stabilisé que les précédents car l'intensité relative des pics attribués aux ions azotures augmente, ce qui suggère une dégradation partielle du complexe  $(n\text{Bu})_4\text{NN}_5$ . Cette stabilité moindre s'explique probablement par l'absence de liaisons hydrogène stabilisantes au sein de ce complexe ou encore par le caractère plus ionique du complexe obtenu.

L'analyse du brut réactionnel par IR montre une bande de très faible intensité à  $1216\text{ cm}^{-1}$  que nous attribuons à l'anion pentazolate (Figure I.32). En revanche, on peut observer une bande à  $2008\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des ions azotures. Les autres bandes sont associées aux vibrations C-H ( $2876, 2962\text{ cm}^{-1}$ ) et C-N ( $1104\text{ cm}^{-1}$ ) de l'ion tétrabutylammonium.

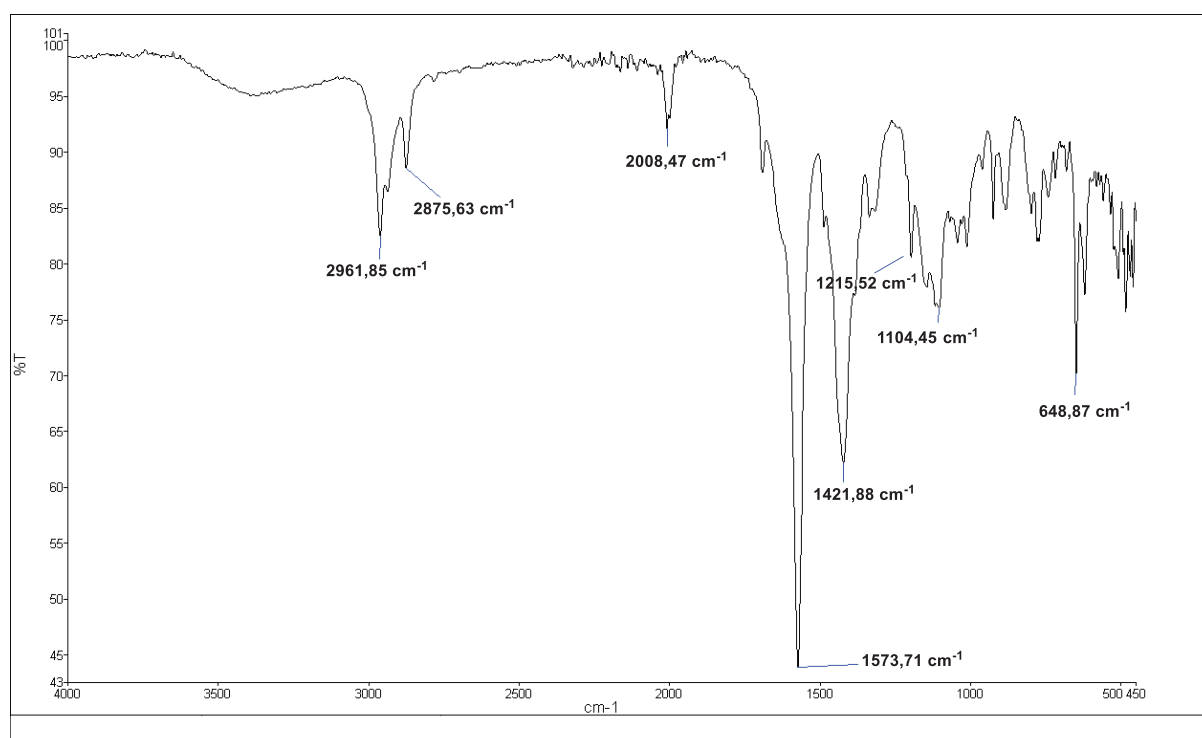


Figure I.32 : analyse infrarouge du complexe supposé de type  $(n\text{Bu})_4\text{NN}_5$

Ces deux analyses nous permettent seulement de suggérer la formation d'un complexe de type  $(n\text{Bu})_4\text{NN}_5$ . Cependant, ce test n'a été mené qu'une seule fois et il serait intéressant de reproduire cette synthèse afin de vérifier son efficacité.

## Chapitre 3 : Génération de l'anion pentazolate - Développement d'une méthodologie d'oxydation à l'iode hypervalent

L'analyse du brut réactionnel par DSC révèle un très faible exotherme dont l'*onset* se trouve à 84,3°C (Figure I.33). La très faible intensité de cet exotherme atteste de la faible concentration du brut réactionnel en anion N<sub>5</sub><sup>-</sup>. De plus, la température de décomposition très basse enregistrée témoigne d'une stabilité moindre pour ce sel que pour les précédents. Cela est probablement dû à l'absence de liaisons hydrogène stabilisantes fournies par l'eau ou l'ion ammonium. En effet, cela est comparable aux résultats présentés par Yang pour le complexe (Me)<sub>4</sub>NN<sub>5</sub> dont la température de décomposition est de 80,8°C.<sup>[2]</sup> Les sels énergétiques intégrant un cation de type tétraalkyle ammonium semblent donc posséder des températures de décomposition plus basses.

L'endotherme observable à 166,3°C représente probablement un changement d'état associé à la partie carbonée de l'ion tétrabutylammonium.

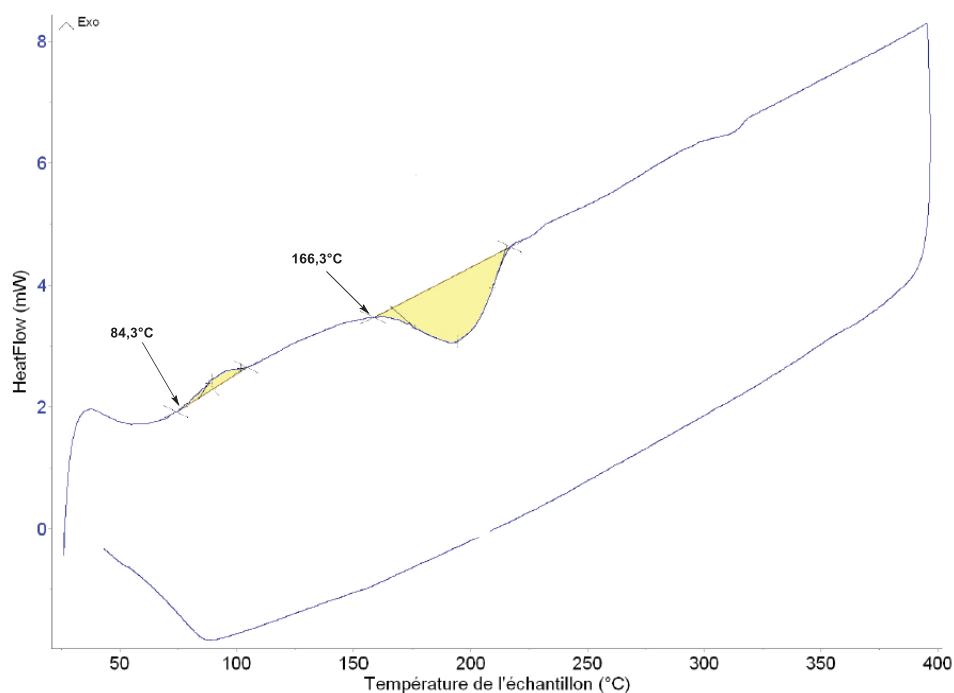


Figure I.33 : analyse DSC du brut réactionnel lors de la tentative de synthèse de (nBu)<sub>4</sub>NN<sub>5</sub>

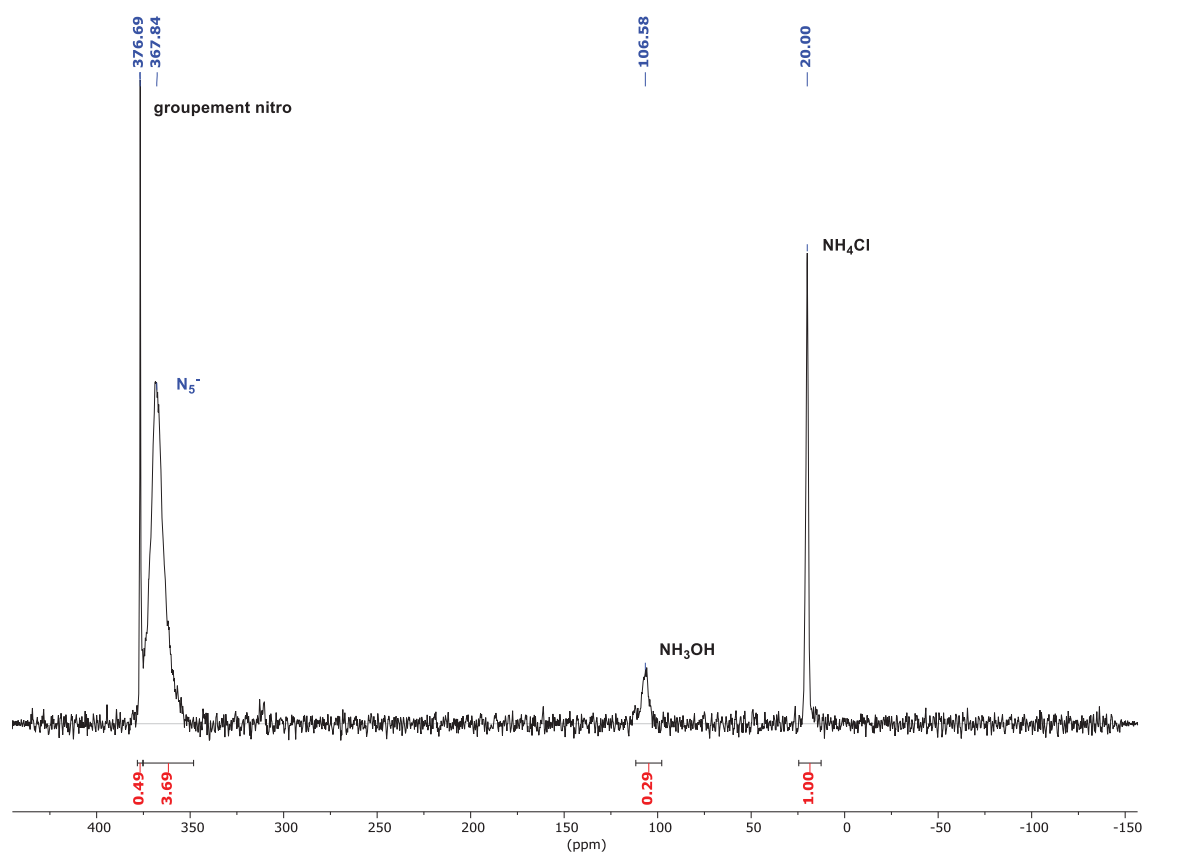
Nous avons donc démontré la possibilité d'utiliser la base (nBu)<sub>4</sub>NOH lors du procédé d'oxydation afin de générer l'espèce (nBu)<sub>4</sub>NN<sub>5</sub>. Ce complexe a pu être détecté par RMN <sup>14</sup>N et IR mais il nous a toutefois été impossible de l'obtenir sous une forme purifiée. En effet, la faible stabilité de ce composé, observée par DSC, est probablement due à l'absence de liaisons hydrogène stabilisantes.

### I.E.2.b. Utilisation de l'hydroxylamine

Nous avons alors testé l'utilisation de NH<sub>2</sub>OH afin de préparer directement le complexe NH<sub>3</sub>OHN<sub>5</sub>. En suivant le même processus que précédemment, la RMN <sup>14</sup>N

### Chapitre 3 : Génération de l'anion pentazolate - Développement d'une méthodologie d'oxydation à l'iode hypervalent

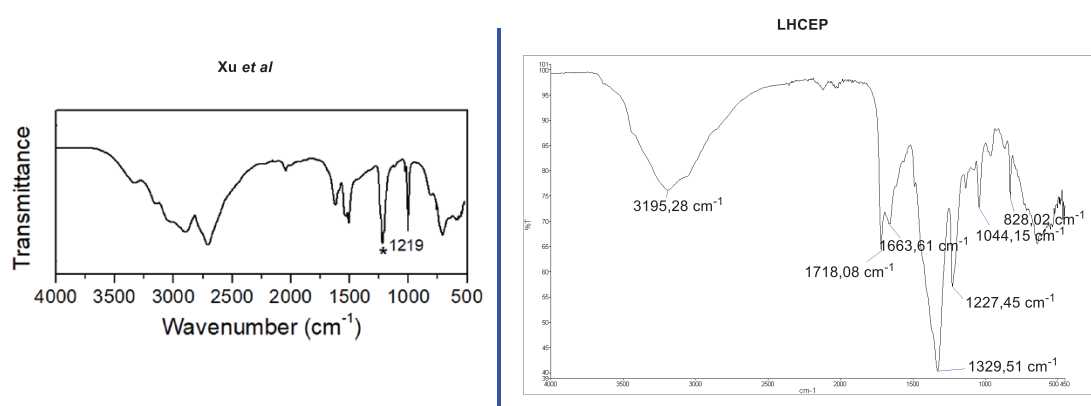
après purification dans l'acétonitrile a été effectuée (Figure I.34). La pureté massique calculée à partir de ce spectre est de 29%<sub>m</sub> en N<sub>5</sub><sup>-</sup> soit 43%<sub>m</sub> en NH<sub>3</sub>OHN<sub>5</sub>. Nous observons un pic à 367,8 ppm correspondant à l'anion pentazolate et à 106,6 ppm correspondant à l'hydroxylammonium. Un troisième pic est observable à 376,7 ppm dans la zone d'apparition des azotes de groupements nitro (MeNO<sub>2</sub> est détecté à 379,1 ppm en RMN <sup>14</sup>N). La formation d'un dérivé de type nitro peut être attribuée à la suroxydation du motif NH<sub>2</sub>OH par le composé à l'iode hypervalent ou encore à la formation d'aromatiques nitrés dérivés de l'aniline de départ.



**Figure I.34 : spectre RMN <sup>14</sup>N du complexe de type NH<sub>3</sub>OHN<sub>5</sub> obtenu après purification dans l'acétonitrile (D<sub>2</sub>O, 36 MHz)**

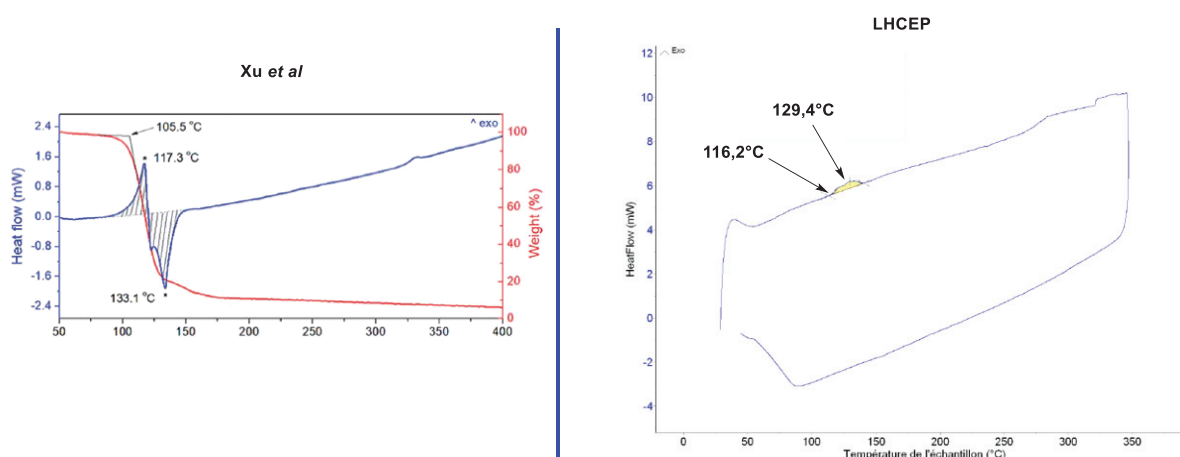
L'analyse de ce composé par spectroscopie IR a ensuite été effectuée et le spectre a été comparé à celui décrit par Xu dans la littérature (Figure I.35).<sup>[28]</sup> Le spectre obtenu comporte la bande caractéristique de l'anion pentazolate vers 1220 cm<sup>-1</sup> et une bande large représentant les vibrations de la liaison O-H à 3195 cm<sup>-1</sup>. L'analyse obtenue présente donc les bandes caractéristiques attendues pour un composé de type NH<sub>3</sub>OHN<sub>5</sub>. Toutefois, la présence d'un groupement nitro détecté précédemment par RMN <sup>14</sup>N dans l'échantillon analysé est corroborée par l'observation d'une bande caractéristique des groupements nitro à 1330 cm<sup>-1</sup> correspondant aux vibrations des liaisons N-O.

## Chapitre 3 : Génération de l'anion pentazolate - Développement d'une méthodologie d'oxydation à l'iode hypervalent



**Figure I.35 :** comparaison entre le spectre infrarouge obtenu par Xu (à gauche) et au LHCEP (à droite) pour le complexe de type  $\text{NH}_3\text{OHN}_5$

Nous avons réalisé l'analyse DSC sur le brut réactionnel par manque de matière du composé purifié. Cette analyse sera comparée à l'analyse décrite par l'équipe de Xu dans la littérature (Figure I.36).<sup>[28]</sup> La température du sommet de l'exotherme obtenue sera relevée afin de pouvoir la comparer avec les données décrites par Xu.



**Figure I.36 :** comparaison entre les thermogrammes obtenus pour le complexe de type  $\text{NH}_3\text{OHN}_5$  par Xu (à gauche) et au LHCEP (à droite)

Sur le thermogramme proposé par l'équipe de Xu, un premier exotherme est observé avec un pic à  $117,3^\circ\text{C}$ . Cet exotherme est associé à la décomposition de l'anion pentazolate. Il est immédiatement suivi par un endotherme à  $133,1^\circ\text{C}$  qui est attribué par Xu à l'évaporation de  $\text{HN}_3$  considéré comme le produit de dégradation de l'anion  $\text{N}_5^-$ . Sur le thermogramme que nous avons obtenu, seul un faible exotherme est visible avec un pic large à  $116,2^\circ\text{C}$ . Cette valeur est proche de celle proposée par l'équipe de Xu. En revanche, nous n'observons pas d'endotherme sur le thermogramme que nous avons réalisé, ni aucun autre pic de décomposition d'un azoture pouvant correspondre à un produit de dégradation de l'anion pentazolate. Ce phénomène avait déjà été observé pour le complexe de type  $(n\text{Bu})_4\text{NN}_5$ . Il est possible qu'en présence de



## Chapitre 3 : Génération de l'anion pentazolate - Développement d'une méthodologie d'oxydation à l'iode hypervalent

polluants dans l'échantillon testé, d'autres mécanismes de décomposition entrent en jeu ou encore que les produits de dégradation soient stabilisés par ces polluants.

Il sera donc intéressant de reproduire cette synthèse afin de pouvoir analyser plus précisément un tel sel énergétique.

Au cours de cette étude, nous avons donc démontré qu'il était possible de générer en une seule étape des complexes intégrant l'anion pentazolate couplé à un cation énergétique en modulant la base utilisée lors de l'étape d'oxydation de l'arylpentazole. Dans le cas du complexe  $\text{NH}_4\text{N}_5$ , le protocole initial a été conservé et seule la base NaOH a été remplacée par une solution aqueuse d'ammoniaque. Ce complexe a pu être purifié dans l'acétonitrile pour obtenir un complexe pur à 29%<sub>m</sub>. Lors de l'utilisation de  $\text{NH}_2\text{OH}$  comme base, le complexe  $\text{NH}_3\text{OHN}_5$  a pu être détecté et obtenu avec une pureté massique de 43%. Enfin, l'utilisation de la base  $(n\text{Bu})_4\text{NOH}$  a permis de former et de détecter le complexe  $(n\text{Bu})_4\text{NN}_5$ . Cependant, ce complexe s'est montré moins stable à cause de l'absence de liaisons hydrogène stabilisantes.

### I.F. Synthèse d'un complexe à haute teneur en anion pentazolate.

Le mode opératoire utilisé précédemment pour la synthèse du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole à  $-40^\circ\text{C}$  a été choisi par analogie au mode opératoire proposé par l'équipe de Zhang.<sup>[1]</sup> Cependant, un autre mode opératoire proposé par les équipes de Ek et de Vij décrit la synthèse du 4-hydroxyphénylpentazole à  $0^\circ\text{C}$  sans ajout de solvant apolaire en tant que fluide calorifique<sup>[30,31]</sup>. L'avantage d'un tel mode opératoire est que le solvant de synthèse est l'eau. Cela permet de solubiliser totalement les sels du milieu réactionnel et facilite grandement leur élimination lors de la filtration de l'arylpentazole. De plus, le 3,5-diméthyl-4-hydroxyphényle n'est pas soluble dans l'eau, ce qui réduirait les pertes en produit lors de l'étape de filtration. Aussi, le 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole est décrit comme stable à  $-10^\circ\text{C}$  pendant 8 à 12 heures<sup>[32]</sup>. Sa synthèse à  $0^\circ\text{C}$  dans l'eau apparaît alors possible mais implique des temps de réaction et de filtration très courts.

Pour cette étude, le 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole est synthétisé à partir du tétrafluoroborate de 3,5-diméthyl-4-hydroxyphényldiazonium. Ce sel est solubilisé dans un mélange eau/méthanol 9/1 afin d'éviter toute prise en masse du solvant à  $0^\circ\text{C}$ . L'arylpentazole est ensuite formé par ajout au goutte à goutte d'une solution

### Chapitre 3 : Génération de l'anion pentazolate - Développement d'une méthodologie d'oxydation à l'iode hypervalent

aqueuse de  $\text{NaN}_3$  en conservant la température à  $0^\circ\text{C}$ . Le milieu est agité 20 minutes avant d'être filtré sur un verre fritté à double-enveloppe thermostaté à  $0^\circ\text{C}$ . Le solide obtenu est lavé avec 200 mL d'eau glacée puis avec 20 mL d'un mélange  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$  1/1 pour obtenir un solide jaunâtre. Ce solide est ensuite engagé dans l'étape d'oxydation avec la méthode décrite précédemment en présence d'ammoniaque. En effet, la masse exacte d'arylpentazole synthétisée n'étant pas mesurable précisément, l'excès d'ammoniac utilisé peut être éliminé par simple évaporation (Figure I.37).

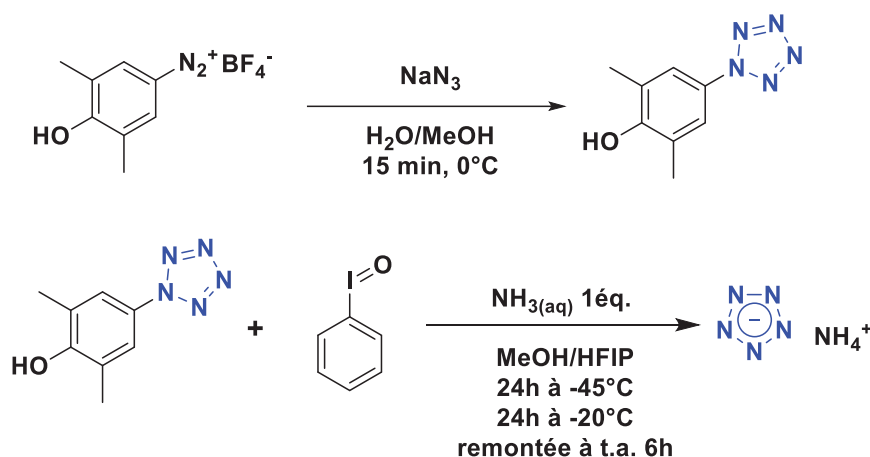


Figure I.37 : voie de synthèse d'un complexe à haute teneur en anion pentazolate

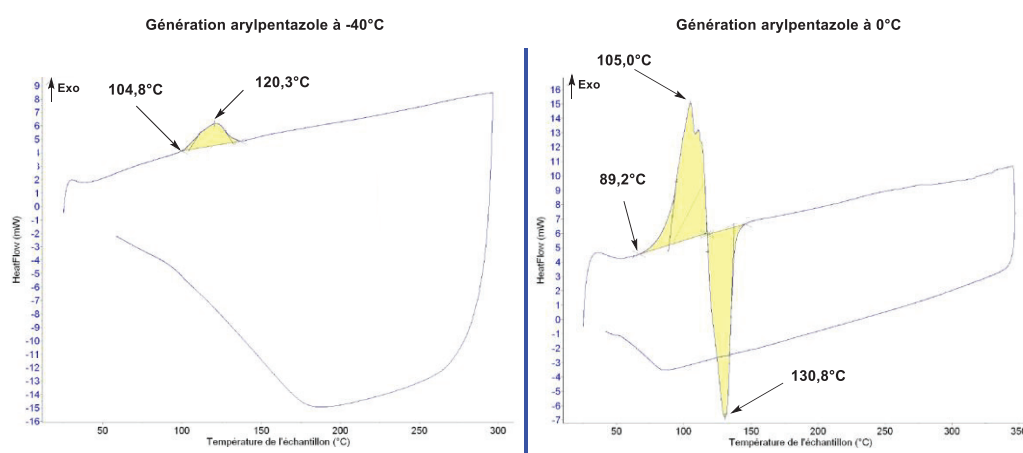
Le brut réactionnel est directement analysé et dosé par RMN  $^{14}\text{N}$  et chromatographie ionique. Sa pureté mesurée est respectivement de 72 et de 50 %<sub>m</sub> en  $\text{NH}_4\text{N}_5$  par les deux méthodes avec une pollution de 10%<sub>m</sub> par des sels d'acétate, aucun autre anion n'étant détecté par chromatographie ionique. Il est important de rappeler pour la chromatographie ionique que la teneur en ions pentazolates est calculée à partir du facteur de réponse des ions azotures pour cette analyse. Cela peut expliquer la différence du taux calculé entre les deux techniques.

L'analyse de cet échantillon par ICP révèle l'absence d'atome de sodium, ce qui confirme que le protocole dans l'eau permet d'éliminer presque totalement les sels polluants. Le résultat de cette analyse suggère aussi que la pollution de cet échantillon par des sels d'acétates n'est pas due à la présence d'acétate de sodium. Il est possible que ce sel soit piégé par le complexe formé, voire qu'il soit partie intégrante de ce complexe ou encore qu'il soit formé au cours de la réaction.

De plus, aucun composé n'est détecté par RMN  $^1\text{H}$  hormis les sels d'acétate (à 1,92 ppm), ni aucun dérivé boré par RMN  $^{11}\text{B}$  ou dérivés fluorés par RMN  $^{19}\text{F}$ .

Cet échantillon a ensuite été analysé par FTIR et DSC. Le spectre IR obtenu est identique au spectre obtenu précédemment pour le complexe de type  $\text{NH}_4\text{N}_5$ . En revanche, le thermogramme obtenu possède une allure différente (Figure I.38).

### Chapitre 3 : Génération de l'anion pentazolate - Développement d'une méthodologie d'oxydation à l'iode hypervalent



**Figure I.38 :** thermogrammes obtenus pour le complexe de type  $\text{NH}_4\text{N}_5$  avec l'arylpentazole généré à  $-40^\circ\text{C}$  (à gauche) et à  $0^\circ\text{C}$  (à droite)

En effet nous observons cette fois un exotherme à  $89,2^\circ\text{C}$  suivi par un endotherme à  $130,8^\circ\text{C}$ . La température du nouvel exotherme obtenu est légèrement inférieure à celle décrite par Xu dans la littérature.<sup>[28]</sup> En revanche, la présence d'un endotherme à  $130,8^\circ\text{C}$  concorde avec les observations de Xu. On remarque aussi que la température de décomposition du complexe obtenu est plus faible que lorsque l'arylpentazole est généré à  $-40^\circ\text{C}$ . L'exotherme est attribué à la dégradation de l'anion pentazolate et l'endotherme à l'évaporation du gaz  $\text{HN}_3$  généré lors de la décomposition du complexe  $\text{NH}_4\text{N}_5$ . L'absence d'un endotherme avant la dégradation de l'anion pentazolate permet aussi de supposer que le composé analysé n'est pas ou peu hydraté.

En conclusion, le protocole de synthèse du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole a été adapté dans l'eau à  $0^\circ\text{C}$ . L'arylpentazole a été engagé dans l'étape d'oxydation et un complexe de type  $\text{NH}_4\text{N}_5$  a été obtenu avec une grande pureté massique. L'utilisation d'eau lors de la génération de l'arylpentazole a donc permis d'éliminer la majorité des sels polluants formés au cours de sa synthèse hormis des sels d'acétates toujours détectés dans le brut réactionnel de l'étape d'oxydation. L'analyse par DSC a mené à l'obtention d'un thermogramme conforme à ceux décrits dans la littérature mais différent de ceux obtenus auparavant. Il semble donc y avoir une influence de la pureté de l'échantillon analysé sur l'allure des thermogrammes obtenus.

## II. Conclusion

Nous avons développé une nouvelle méthodologie pour générer de l'anion pentazolate par oxydation du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole à l'iode hypervalent. L'optimisation de cette méthode nous a permis de définir le système iodossylbenzène/NaOH dans un mélange MeOH/HFIP comme optimal. Dans ces conditions, nous avons prouvé la formation d'un complexe de type  $\text{NaN}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  par spectroscopie IR, spectrométrie de masse, RMN  $^1\text{H}$  et  $^{14}\text{N}$ . Nous avons également pu identifier par chromatographie ionique une nouvelle espèce anionique que nous avons attribuée à l'anion  $\text{N}_5^-$ , permettant de réaliser un dosage rapide par assimilation du facteur de réponse de cet anion à celui des ions azotures.

Nous avons développé une méthode de purification par élimination des ions acétates polluants à partir d'une résine échangeuse d'ions. Cependant, l'efficacité de cette méthode est limitée et plusieurs passages sont nécessaires pour une purification satisfaisante. De plus, cette méthode n'est nécessaire que lors de l'utilisation du PIDA, l'utilisation du iodossylbenzène permettant de s'affranchir de cette pollution. Une méthode de purification par mise en suspension des bruts réactionnels dans l'acétone ou l'acétonitrile a permis d'obtenir des échantillons d'une pureté massique de l'ordre de 40%. Une dernière méthode de purification par chromatographie ionique semi-préparative a été proposée mais est actuellement en développement.

Nous avons aussi obtenu plusieurs sels énergétiques en adaptant le protocole d'oxydation de l'arylpentazole. En effet, l'utilisation de bases azotées plutôt que de NaOH permet d'accéder à des sels énergétiques en une seule étape sans avoir recours à la métathèse ionique. L'utilisation de  $\text{NH}_3(\text{aq})$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$  et  $(n\text{Bu})_4\text{NOH}$  a permis d'obtenir respectivement les complexes  $\text{NH}_4\text{N}_5$ ,  $\text{NH}_3\text{OHN}_5$  et  $(n\text{Bu})_4\text{NN}_5$ . Ce dernier s'est en revanche montré peu stable en l'absence de liaisons hydrogène stabilisantes et a démontré l'importance de celles-ci.

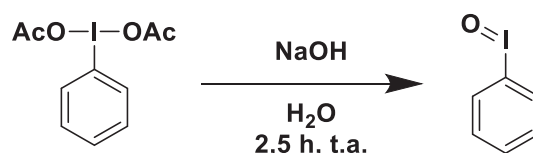
Enfin, l'adaptation du protocole de synthèse du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole dans l'eau à  $0^\circ\text{C}$  a permis l'obtention d'un échantillon d'une pureté massique grandement améliorée dont la seule espèce polluante identifiée est un sel d'acétate.

### III. Partie expérimentale

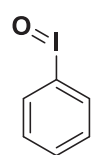
#### III.A. Rupture liaisons C-N

##### III.A.1. Synthèse d'oxydants

##### III.A.1.a. Iodosylbenzène



Dans un ballon de 500 mL, une solution aqueuse de NaOH 3N est ajoutée au goutte à goutte sur 20g (62 mmol ; 1 éq.) de (diacétoxyiodo)benzène. Après 1h30 d'agitation 100 mL d'eau distillée sont ajoutés. Le mélange est filtré sur un verre fritté puis le solide obtenu est mis en suspension dans 200 mL d'eau distillée et disposé dans un bain à ultrasons pendant 15 min. La suspension est filtrée sur verre fritté puis le précipité est rincé par 50 mL de dichlorométhane. Le solide est séché sur verre fritté pendant 4h puis sous vide pendant 12h.



$\text{C}_6\text{H}_5\text{IO}$   
 $220,0095 \text{ g.mol}^{-1}$

Aspect : solide jaune.

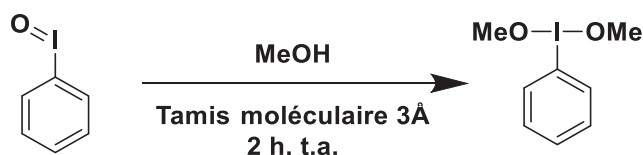
Rendement : 78% (10,6 g).

RMN  $^1\text{H}$  (400MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  (ppm) = 7,57-7,59 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ) ; 8,02-8,05 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  (ppm) = 122,5 ( $\text{C}_{\text{quat. arom.}}$ ) ; 132,0 ( $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ) ; 132,1 ( $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ) ; 133,3 ( $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ).

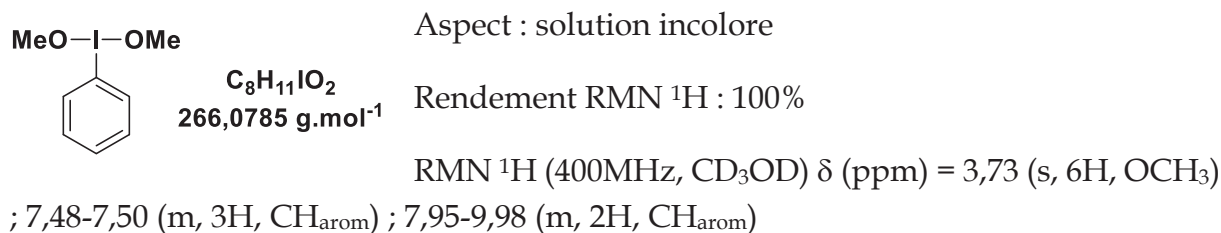
IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$  = 686, 736, 741, 918, 997, 1011, 1065, 1175, 1303, 1377, 1568  $\text{cm}^{-1}$ .

##### III.A.1.b. (Diméthoxyiodo)benzène

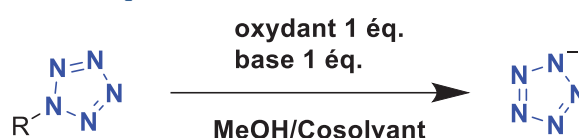


Sous atmosphère inerte, 30 mL de MeOH sont ajoutés sur 2,5 g de tamis moléculaire 3Å puis 2,42g (11 mmol) d'iodosylbenzène sont ajoutés en une seule portion. Le mélange est agité pendant 3 h sous flux d'argon. L'oxydant est conservé en solution dans le méthanol.

## Chapitre 3 : Génération de l'anion pentazolate - Développement d'une méthodologie d'oxydation à l'iode hypervalent



### III.A.2. Synthèse du pentazolate



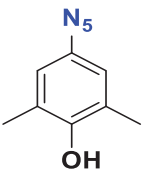
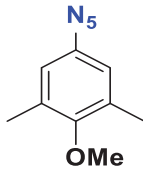
#### III.A.2.a. Procédure A

Dans un ballon de 250 mL, 11 mmol de base sont ajoutés sur 30 mL de méthanol puis 30 mL du cosolvant sont ajoutés. Le mélange est refroidi à -40°C puis le brut réactionnel contenant l'arylpentazole est ajouté. L'oxydant (11 mmol) est ajouté par petites portions puis le mélange est agité un jour à -40°C puis un jour à -20°C puis est laissé remonter à température ambiante pendant 6h. Le mélange est évaporé sous vide puis repris dans 40 mL d'eau permutée et 40 mL d'acétate d'éthyle et la phase aqueuse est rincée avec 3x20 mL d'acétate d'éthyle. La phase aqueuse est évaporée à sec.

#### III.A.2.b. Procédure B

Dans un ballon de 250 mL, 11 mmol de base sont ajoutés sur 10 mL de méthanol puis 30 mL de cosolvant sont ajoutés. Le mélange est refroidi à -40°C puis le brut réactionnel contenant l'arylpentazole est ajouté. Une solution de 30 mL de méthanol contenant du (diméthoxyiodo)benzène (11 mmol) est ajouté par petites fractions puis le mélange est agité 1 jour à -40°C puis 1 jour à -20°C puis un jour à -20°C puis est laissé remonter à température ambiante pendant 6h. Le mélange est évaporé sous vide puis repris dans 40 mL d'eau permutée et 40 mL d'acétate d'éthyle et la phase aqueuse est rincée avec 3x20 mL d'acétate d'éthyle. La phase aqueuse est évaporée à sec.

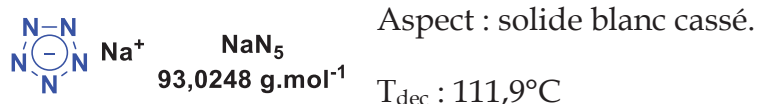
### Chapitre 3 : Génération de l'anion pentazolate - Développement d'une méthodologie d'oxydation à l'iode hypervalent

Arylpentazole	Oxydant	Base	Cosolvant	Procédure	Rendement (%)
	PIDA	NaOH	MeCN	A	17
	PIDA	NaOH	HFIP	A	24
	PIDA	NaOH	TFE	A	16
	Iodosylbenzène	NaOH	MeCN	A	traces
	Iodosylbenzène	NaOH	HFIP	A	49
	Iodosylbenzène	NaOH	TFE	A	8
	Iodosylbenzène	NaOMe	HFIP	A	7
	Iodosylbenzène	/	HFIP	A	4
	(Diméthoxyiodo)benzène	NaOH	MeCN	B	10
	(Diméthoxyiodo)benzène	NaOH	HFIP	B	21
	(Diméthoxyiodo)benzène	NaOH	TFE	B	10
	(Diméthoxyiodo)benzène	NaOMe	HFIP	B	10
	(Diméthoxyiodo)benzène	/	HFIP	B	12
	IBX	NaOH	MeCN	A	0
	Iodosylbenzène	NH <sub>3(aq)</sub>	HFIP	A	28
	Iodosylbenzène	(nBu) <sub>4</sub> NOH	HFIP	A	/ <sup>a</sup>
	Iodosylbenzène	NH <sub>2</sub> OH	HFIP	A	/ <sup>a</sup>
		PIDA	NaOH	MeCN	A
PIDA		NaOH	HFIP	A	0
PIDA		NaOH	TFE	A	0

<sup>a</sup>brut trop peu concentré pour calculer un rendement par RMN <sup>14</sup>N ou chromatographie ionique

**Tableau III.1 : rendements obtenus pour la synthèse de l'anion pentazolate selon les conditions**

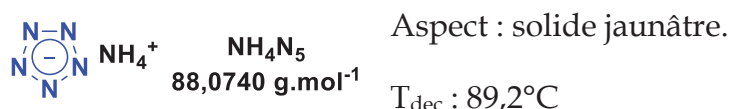
### Chapitre 3 : Génération de l'anion pentazolate - Développement d'une méthodologie d'oxydation à l'iode hypervalent



Rendement : 49%.

RMN  $^{14}\text{N}$  (36 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 368,0 (s).

IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu = 721,72 ; 802, 836, 954, 1131, 1204, 1368, 1681, 2042, 2976 \text{ cm}^{-1}$ .



Rendement : 28%.

RMN  $^{14}\text{N}$  (36 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 20,0 (s,  $\text{NH}_4^+$ ) ; 362,1 (s,  $\text{N}_5^-$ ).

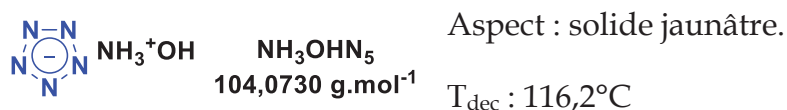
RMN  $^{14}\text{N}$  (36 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\text{NH}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 20,0 (s,  $\text{NH}_4^+$ ) ; 374,12 (s,  $\text{N}_5^-$ ).

IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu = 656, 1220, 1547, 1685, 2111, 2858, 3011, 3164 \text{ cm}^{-1}$ .



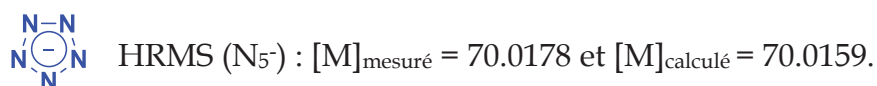
RMN  $^{14}\text{N}$  (36 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 64,8 ( $n\text{Bu}_4\text{N}^+$ ) ; 366,9 (s,  $\text{N}_5^-$ ).

IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu = 648, 1104, 1215, 1421, 1573, 2008, 2875, 2961 \text{ cm}^{-1}$ .



RMN  $^{14}\text{N}$  (36 MHz,  $\text{MeOD}$ ,  $\text{NH}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 106,6 (s,  $^+\text{NH}_3\text{OH}$ ) ; 367,8 (s,  $\text{N}_5^-$ ).

IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu = 828, 1044, 1227, 1329, 1663, 1718, 3195,28 \text{ cm}^{-1}$ .





## IV. Références

- [1] C. Zhang, C. Sun, B. Hu, C. Yu, M. Lu, *Science* **2017**, 355, 374–376.
- [2] C. Yang, C. Zhang, Z. Zheng, C. Jiang, J. Luo, Y. Du, B. Hu, C. Sun, K. O. Christe, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 16488–16494.
- [3] P. H. C. Eilers, *Anal. Chem.* **2003**, 75, 3631–3636.
- [4] C. Chen, *Int. J. Quantum Chem.* **2000**, 80, 27–37.
- [5] K. Li, A. E. Weber, L. Tseng, S. J. Malcolmson, *Org Lett* **2017**, 19, 4239–4242.
- [6] B. C. Schardt, C. L. Hill, *Inorg Chem* **1983**, 22, 1563–1565.
- [7] X. Zhen, X. Wan, W. Zhang, Q. Li, D. Zhang-Negrerie, Y. Du, *Org Lett* **2019**, 21, 890–894.
- [8] I. Colomer, A. E. R. Chamberlain, M. B. Haughey, T. J. Donohoe, *Nat Rev Chem* **2017**, 1, 0088.
- [9] A. Bernhardt, H. Kelm, F. W. Patureau, *ChemCatChem* **2018**, 10, 1547–1551.
- [10] I. Colomer, C. Batchelor-McAuley, B. Odell, T. J. Donohoe, R. G. Compton, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 8855–8861.
- [11] L. Ebersson, M. P. Hartshorn, O. Persson, F. Radner, *Chem. Commun.* **1996**, 2105–2112.
- [12] T. Dohi, M. Ito, N. Yamaoka, K. Morimoto, H. Fujioka, Y. Kita, *Tetrahedron* **2009**, 65, 10797–10815.
- [13] A. Dandia, R. Singh, J. Joshi, S. Kumari, *Mini-Rev. Org. Chem.* **2014**, 11, 462–476.
- [14] R. Silva Costa, Nouvelles Approches pour la synthèse de systèmes polyazotés de type HEDM, 2018LYSE1300, Université Claude Bernard Lyon 1, **2018**.
- [15] A. M. Harned, *Org Biomol Chem* **2018**, 16, 2324–2329.
- [16] P. Camps, A. González, D. Muñoz-Torrero, M. Simon, A. Zúñiga, M. A. Martins, M. Font-Bardia, X. Solans, *Tetrahedron* **2000**, 56, 8141–8151.
- [17] Y. Xu, Q. Wang, C. Shen, Q. Lin, P. Wang, M. Lu, *Nature* **2017**, 549, 78–81.
- [18] A. Seidell, W. L. Linke, *Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds*, D. Van Nostrand Company, **1940**.
- [19] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, **2016**.
- [20] A. Seidell, W. F. Linke, *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds: A Compilation of Solubility Data from the Periodical Literature*, Van Nostrand, **1952**.
- [21] V. A. Rabinovich, Z. YA. Havin, *Kratkiy khimicheskiy spravochnik*, **1977**.
- [22] C. Martin, Initiation en détonation d'explosifs secondaires par des nanothermites : de la transition à la détonation d'un explosif secondaire nanométrique sous l'action d'une nanothermite à la transmission ultérieure de cette détonation à un explosif secondaire, 2017STRAE023, Université de Strasbourg, **2019**.
- [23] V. B. Kogan, V. M. Fridman, V. V. Kafarov, *Spravochnik Po Rastvorimosti*, **1961**.
- [24] Y. Xu, P. Wang, Q. Lin, M. Lu, *Dalton Trans* **2017**, 46, 14088–14093.
- [25] Y. Xu, Q. Lin, P. Wang, M. Lu, *Chem. – Asian J.* **2018**, 13, 1669–1673.
- [26] C. Zhang, C. Yang, B. Hu, C. Yu, Z. Zheng, C. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 4512–4514.
- [27] C. Sun, C. Zhang, C. Jiang, C. Yang, Y. Du, Y. Zhao, B. Hu, Z. Zheng, K. O. Christe, *Nat. Commun.* **2018**, 9, 1269.
- [28] Y. Xu, L. Tian, D. Li, P. Wang, M. Lu, *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7, 12468–12479.
- [29] J. E. Barry, M. Finkelstein, S. D. Ross, J. J. Uebel, *Tetrahedron* **1978**, 34, 3401–3404.
- [30] S. Ek, S. Rehn, L. Y. Wahlström, H. Östmark, *J. Heterocycl. Chem.* **2013**, 50, 261–267.

### Chapitre 3 : Génération de l'anion pentazolate - Développement d'une méthodologie d'oxydation à l'iode hypervalent

- [31] A. Vij, J. G. Pavlovitch, W. W. Wilson, V. Vij, K. O. Christe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3051–3054.
- [32] C. Zhang, C. Sun, B. Hu, M. Lu, *J. Energ. Mater.* **2016**, *34*, 103–111.



Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse  
du système cyclopentazane

---

Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire :  
vers la synthèse du système cyclopentazane

---

## I. Etat de l'art

### I.A. Présentation du cyclopentazane

Le cyclopentazane est une molécule cyclique saturée comportant 5 atomes d'azote. Il s'agit de l'analogue strictement azoté du cyclopentane. Cette molécule n'a encore jamais été isolée et le noyau cyclopentazane n'a jamais été observé à ce jour. Néanmoins, il s'agit d'un composé d'intérêt car des calculs effectués dans la littérature et au laboratoire lui confèrent une certaine stabilité et prévoient des performances en propulsion en rupture avec les technologies actuelles.<sup>[1-3]</sup>

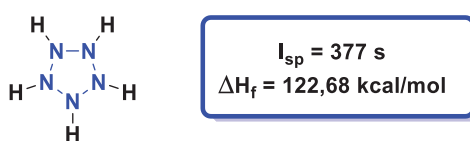


Figure I.1 : cyclopentazane

### I.B. Analyse rétrosynthétique

L'analyse rétrosynthétique imaginée pour ce type de composé cyclique passe par une cycloaddition 1,3-dipolaire à partir d'une azimine et d'un dérivé azo.

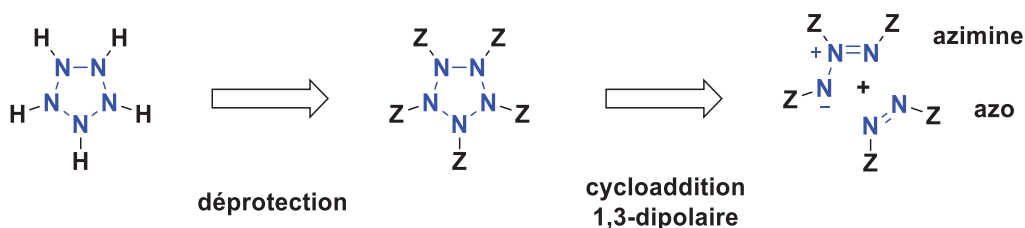


Figure I.2 : analyse rétrosynthétique

Dans un premier temps, la stratégie adoptée se concentrera sur la synthèse d'azimines et sur leur réactivité en cycloaddition. En effet, les azimines sont des composés de type amphiphiles.<sup>[4]</sup> Elles peuvent théoriquement, selon si elles sont électroniquement riches ou pauvres, réagir avec des dipolarophiles appauvris ou enrichis. Cette réactivité répond aux règles des réactions concertées et donc s'effectue par recouvrement orbitalaire. Elle est gouvernée par les niveaux d'énergie et la symétrie orbitalaire de la HOMO et de la LUMO de chaque réactif (Figure I.3).

## Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane

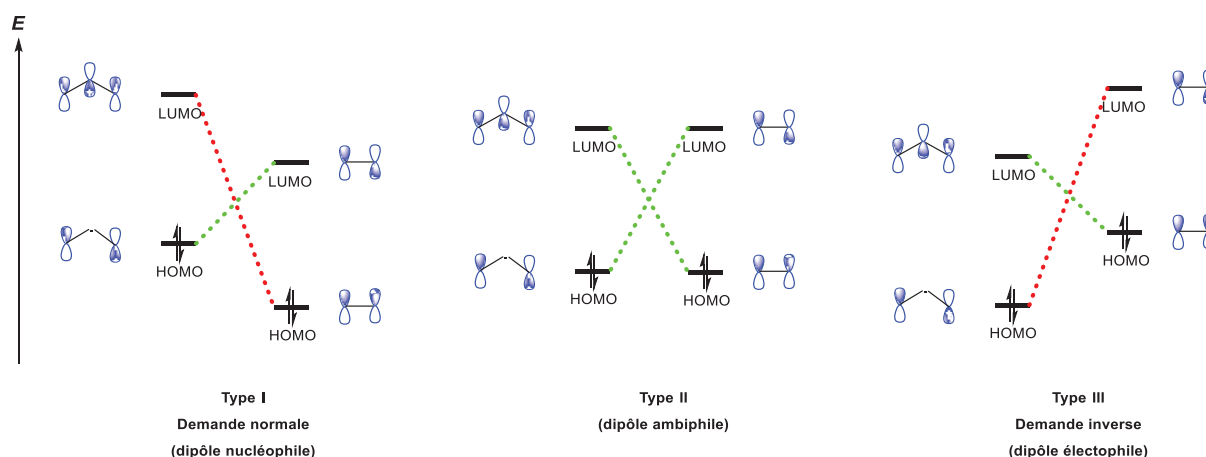


Figure I.3 : contrôle orbitalaire de la cycloaddition 1,3-dipolaire par la théorie des orbitales frontières

### I.C. La cycloaddition 1,3-dipolaire

#### I.C.1. Historique

La première cycloaddition 1,3-dipolaire a été décrite en 1888 par Buchner entre le diazoacétate de méthyle et des acides carboxyliques saturés.<sup>[5,6]</sup> Différents dipôles ont par la suite été synthétisés et utilisés en cycloaddition comme les nitrones, les oxydes de nitrile, le diazométhane ou encore des azotures mais il ne s'agit que de descriptions de réactivités observées sans corrélations entre elles.<sup>[7-11]</sup> Il faut attendre les années 1960 pour que Huisgen étudie en profondeur les cycloadditions 1,3-dipolaires dans leur ensemble en référençant les différents dipôles possibles et existants ainsi qu'en étudiant le mécanisme de celles-ci.<sup>[12-14,14-17,17-22]</sup> Dans ces études, Huisgen va définir le concept de la cycloaddition 1,3-dipolaire. Il définit d'abord un dipôle-1,3 comme un système  $a-b-c$  où l'atome  $a$  possède une couche d'électrons de valence incomplète avec une charge formelle positive et où l'atome  $c$  possède une paire d'électrons non appariée (Figure I.4). Il indique qu'en présence d'un dipolarophile  $d-e$ , un tel dipôle mène à la formation d'un cycle à 5 atomes et donne le nom de cyclisation 1,3-dipolaire à cette réaction chimique.

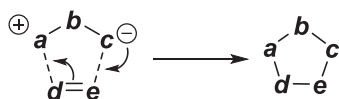


Figure I.4 : définition de la cycloaddition 1,3-dipolaire par Huisgen<sup>[12]</sup>

A la suite de cette étude, Huisgen utilise la règle de l'octet afin de proposer la structure de nombreux dipôles viables en cycloadditions 1,3-dipolaires.

## Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane

Il étudie ensuite le mécanisme et la cinétique des réactions 1,3-dipolaires. Il observe ainsi que la réaction est stéréosélective et étudie les effets électroniques des substituants ainsi que l'influence de l'encombrement stérique. Il étudie ensuite les effets de solvant et observe que la polarité du solvant n'a qu'un effet mineur sur la cinétique de réaction. Il en déduit que le mécanisme réactionnel est potentiellement concerté car s'il y avait formation d'un intermédiaire chargé, la cinétique de la réaction serait affectée par la polarité du solvant.<sup>[13]</sup>

Entre 1965 et 1969, Woodward et Hoffmann démontrent la conservation de la symétrie orbitale au cours de la réaction puis en 1971 et 1972, Sustmann et Bastide appliquent la théorie des orbitales frontières et interprètent la régiosélectivité des réactions 1,3-dipolaires.<sup>[23-28]</sup> En 1975, Poppinger étudie par des calculs *ab initio* le mécanisme de la réaction et suggère un mécanisme concerté.<sup>[29,30]</sup>

Enfin, en 1976, Huisgen entérine définitivement le passage par un mécanisme concerté plutôt que par un mécanisme diradicalaire en s'appuyant sur de nombreuses déductions attenantes à la stéréosélectivité, à la régiosélectivité, aux effets isotopiques cinétiques, aux niveaux d'énergie des états de transition, à la théorie des orbitales frontières et à la demande électronique en cycloaddition.<sup>[31]</sup>

### I.C.2. Synthèse d'azimines

En 1963, Huisgen propose pour la première fois les azimines comme dipôles-1,3. Bien qu'à cette époque, ces composés n'étaient pas encore décrits,<sup>[12]</sup> nous disposons aujourd'hui de plusieurs méthodes d'accès à ces composés (Figure I.5).

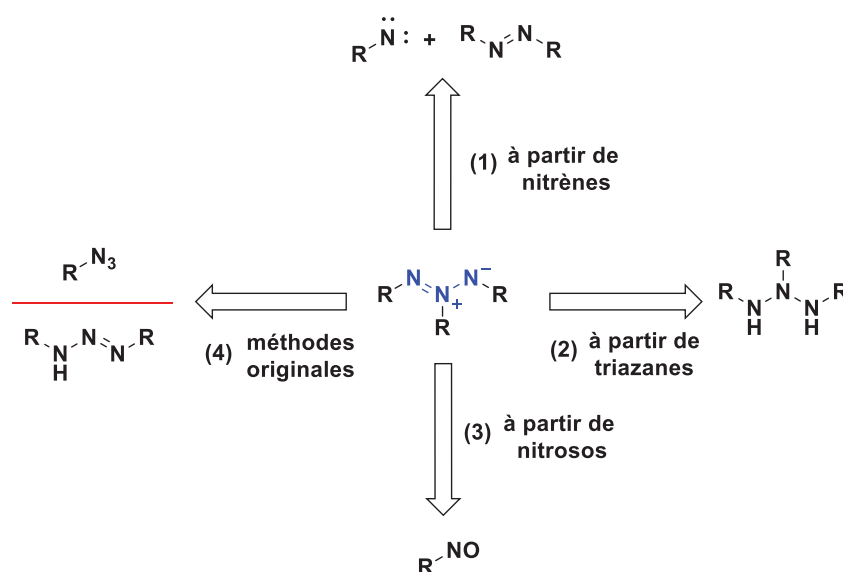


Figure I.5 : méthodes d'accès aux azimines

## Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane

Les méthodes de synthèse présentées ici seront l'addition de nitrènes sur des dérivés azos (**1**), l'oxydation de triazanes (**2**), le passage par des dérivés nitroso (**3**) et des méthodes originales comme l'alkylation d'azotures d'alkyles ou de triazènes ou encore divers réarrangements (**4**).

### I.C.2.a. Synthèse d'azimines à partir de nitrènes

Les nitrènes sont des espèces comportant 6 électrons dans leur couche de valence. Ils sont monovalents et sont les analogues azotés des carbènes. Ils ont un caractère électrophile et leur réactivité repose sur leur nécessité de satisfaire la règle de l'octet. De ce fait, ce sont des espèces très réactives qui sont le plus souvent à considérer comme des intermédiaires réactionnels. Ils peuvent être formés par différentes voies :

- à partir d'azotures,<sup>[32,33]</sup>
- par  $\alpha$ -élimination,<sup>[34]</sup>
- par désoxygénation,<sup>[35,36]</sup>
- par oxydation,<sup>[37]</sup>
- à partir d'isocyanates.<sup>[38]</sup>

Ces réactifs sont mis en présence de dérivés azos pour former des azimines (Figure I.6). Cependant, Suvorov indique que les nitrènes et les composés azos comportant des substituants proches électroniquement ne réagissent que très peu entre eux.<sup>[39]</sup> En revanche, il n'exclut pas la possibilité que les produits formés, dans ce cas, soient instables et se décomposent avec formation du composé azo initial.

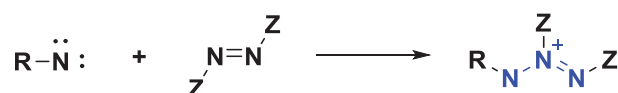


Figure I.6 : synthèse d'une azimine par addition d'un nitrène sur un composé azo

### I.C.2.a.(i) Réactivité des aminonitrènes

Cette réactivité a été observée la première fois en 1970 par Koch et Fahr.<sup>[40]</sup> Les auteurs présentent la synthèse d'une aminoazimine par addition d'un *N*-nitrène sur un composé azo (Figure I.7).

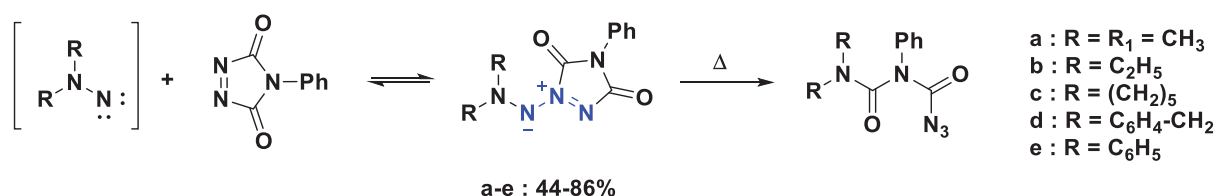


Figure I.7 : addition d'un aminonitrène sur un composé azo par Koch et Fahr

Ici le composé azo est utilisé en excès car il joue le rôle d'oxydant pour former le nitrène *in situ* puis celui-ci s'additionne sur l'azo.<sup>[41]</sup> L' aminoazimine obtenue se réarrange



## Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane

ensuite en chauffant légèrement sous la forme d'un azoture. Les auteurs précisent cependant que lorsque le diéthylazodicarboxylate (DEAD) est utilisé, l'azimine correspondante n'est pas isolée mais sa formation en tant qu'intermédiaire réactionnel est suspectée.

L'équipe de Dreiding exploite largement cette réactivité dès les années 70 en synthétisant le phtalimidonitrène et en l'additionnant sur des dérivés azos.<sup>[39,42,43]</sup> Le nitrène est formé *in situ* par oxydation au tétraacétate de plomb en présence du dérivé azo. Le produit obtenu est une aminoazimine cyclique ou linéaire (Figure I.8).

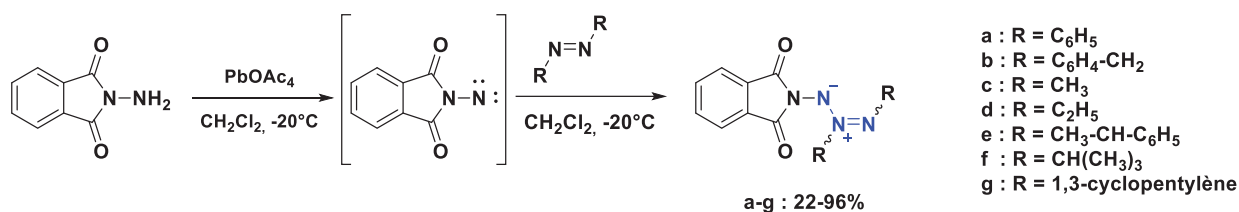


Figure I.8 : addition du phtalimidonitrène sur différents composés azo par l'équipe de Dreiding

Plus récemment, le nitrène formé par oxydation du *N*-aminophthalimide a été mis en présence de dérivés azos cycliques par l'équipe de Tomilov pour synthétiser des azimines cycliques. Les rendements obtenus sont compris entre 30 et 60% (Figure I.9).<sup>[44,45]</sup>

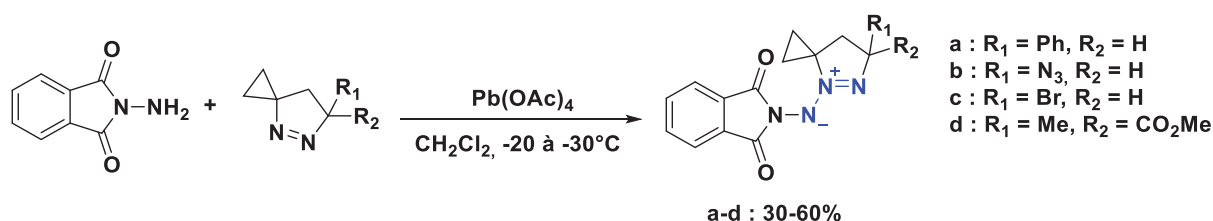
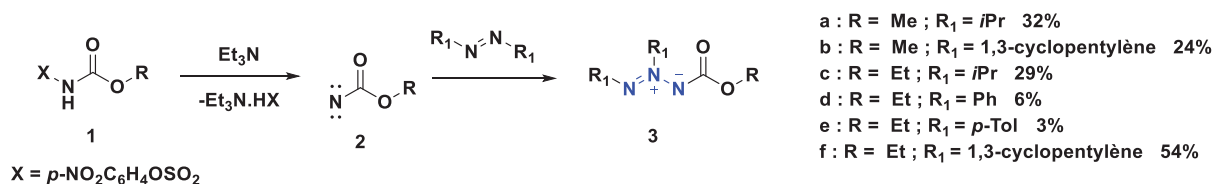


Figure I.9 : synthèse d'azimines d'après Tomilov

### I.C.2.a.(ii) Réactivité des nitrènes alkyles

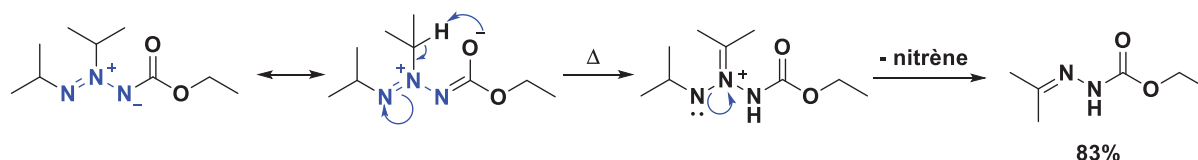
L'équipe de Dreiding a également étudié par la suite la formation d'azimines par addition de nitrènes alkyles sur des composés azos.<sup>[46]</sup> Il s'agit d'alkoxycarbonylnitrènes formés *in-situ* à partir de sulfonyloxycarbamates par  $\alpha$ -élimination d'acide *p*-nitrobenzènesulfonique en présence de triéthylamine. Les rendements obtenus sont généralement faibles (3-32%) sauf lors de l'utilisation d'un composé azo cyclique (Figure I.10).

## Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane



**Figure I.10 :** synthèse d'azimines par addition de C-nitrènes sur différents azos par Dreiding

Un rendement sensiblement meilleur de 49% a par la suite été obtenu en utilisant le *N*-[(2-nitrophényl)sulfonyloxy]carbamate plutôt que le *N*-[(4-nitrophényl)sulfonyloxy]carbamate sur l'azo diisopropyle (Figure I.10, X = *m*-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OSO<sub>2</sub> + 2c). Ce type d'azimine se réarrange par thermolyse pour donner un nitrène alkyle et une hydrazone avec un rendement de 83% (Figure I.11).<sup>[47]</sup>

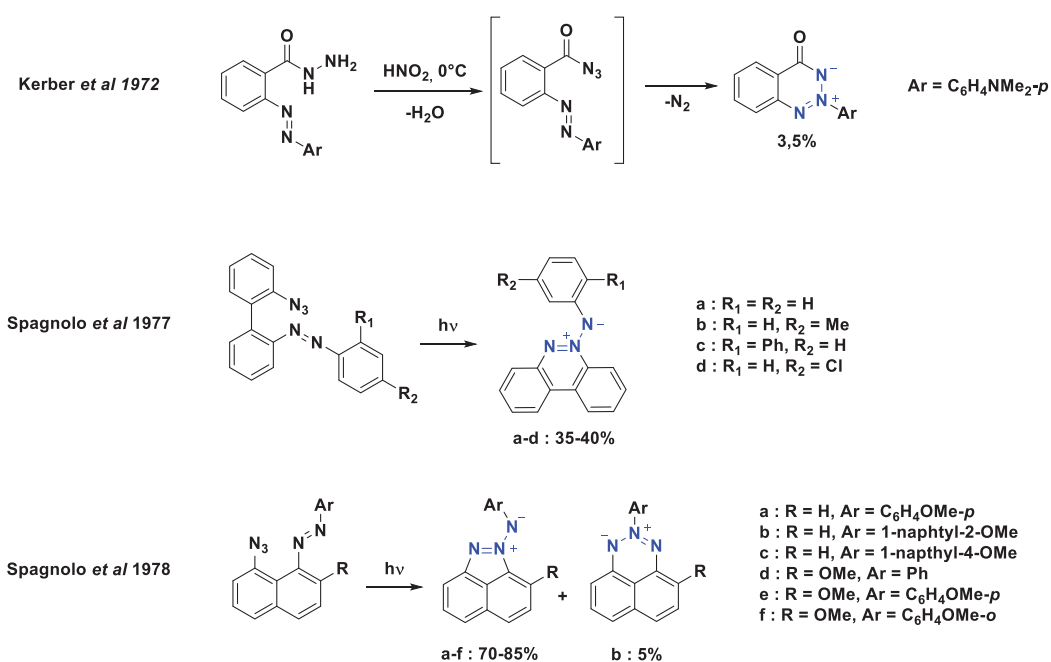


**Figure I.11 :** thermolyse d'une azimine alkyle par Dreiding

Des azimines cycliques ont aussi été obtenues par addition d'un nitrène alkyle en version intramoléculaire par Kerber et Heffron en 1972 avec un rendement faible de 3,5% (Figure I.12). Ce rendement faible est expliqué par la difficulté à générer l'azoture dont le nitrène est issu. En effet, cet azoture n'est ni isolé ni détecté par spectroscopie IR. Les auteurs supposent donc sa formation *in situ* en raison des différents sous-produits obtenus lors de la formation du nitrène correspondant, ou d'un réarrangement de Curtius.<sup>[48]</sup>

Ces travaux seront repris par l'équipe de Spagnolo qui proposera la synthèse d'une azimine cyclique par addition d'un nitrène sur un dérivé azo en version intramoléculaire à partir d'un dérivé de diamino-biphényle en 1977 puis à partir de dérivés naphtyles en 1978. Dans ces configurations, les azimines sont obtenues avec des rendements allant de 35 à 85% (Figure I.12).<sup>[49,50]</sup>

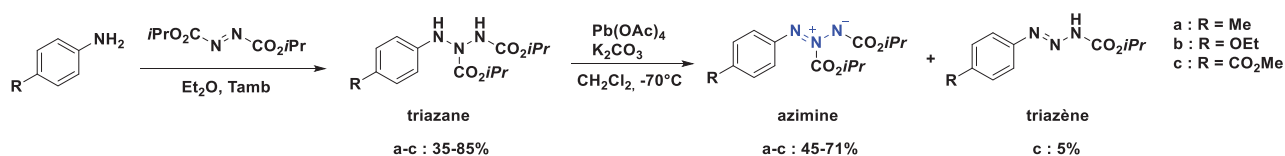
## Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane



**Figure I.12 :** synthèse d'azimines par addition d'un nitrene sur un dérivé azo en version intramoléculaire

### I.C.2.b. Synthèse d'azimines par oxydation de triazanes

Les azimines peuvent aussi être synthétisées par oxydation de triazanes (chaîne linéaire saturée de 3 azotes). Cette approche a été proposée par l'équipe de Dreiding en 1983 et permet un accès rapide à ce motif (Figure I.13).<sup>[51]</sup>

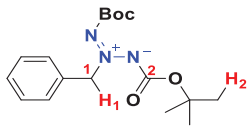
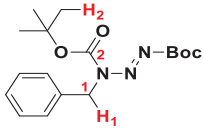


**Figure I.13 :** synthèse d'azimines par oxydation de triazanes au tétraacétate de plomb

La RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C ainsi que la spectroscopie UV et IR suggèrent une structure de type azimine malgré l'absence de cliché DRX.

Cependant, la formation des azimines se trouve en concurrence avec la formation des triazènes correspondants, produits majoritaires lorsque la réaction est menée à température ambiante.<sup>[52]</sup> Ces triazènes ont de plus la particularité d'être proches des azimines du point de vue de la RMN et des méthodes de spectroscopie (Tableau I.1).

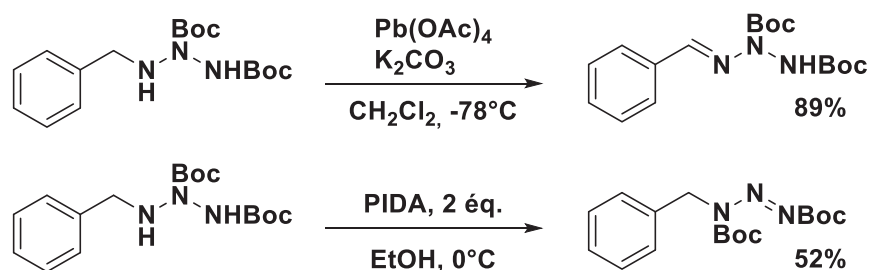
## Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane

Composé	RMN <sup>1</sup> H, δ (ppm)		RMN <sup>13</sup> C, δ (ppm)	
	H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>
	5,5	1,52	74,3	156,7
	5,18	1,56-1,57	46,1	151,6-158,8

**Tableau I.1 :** comparaison des déplacements chimiques entre une azimine et un triazène similaire (CDCl<sub>3</sub>, RMN <sup>1</sup>H : 400 MHz ; RMN <sup>13</sup>C : 100 MHz)

Toutefois, une réactivité différente a précédemment été observée au laboratoire sur des dérivés benzyliques<sup>[53]</sup>. En effet, lorsqu'un triazane est oxydé par le Pb(OAc)<sub>4</sub>, le produit majoritaire isolé est l'hydrazone correspondante tandis qu'en présence de PIDA, le composé majoritaire formé est le triazène correspondant. Pour la formation des hydrazones, la présence d'une position benzylique explique certainement la réactivité observée en présence de Pb(OAc)<sub>4</sub>.

La structure des triazènes formés a été élucidée par DRX, ce qui a permis de mettre en évidence la migration d'un groupement Boc de l'azote central vers l'azote adjacent de la position benzylique. Cette migration peut être le produit d'un réarrangement inter ou intramoléculaire suite à la formation d'une azimine ou alors être directement inhérente au mécanisme réactionnel.<sup>[53]</sup>



**Figure I.14 :** oxydation au laboratoire d'un triazane par le Pb(OAc)<sub>4</sub> et le PIDA

Pour éviter cette réactivité, la synthèse d'une azimine par oxydation d'un triazane symétrique **T1** a été étudiée au laboratoire. Ce triazane est synthétisé par diamination de la benzylamine avec un rendement de 59% en utilisant une oxaziridine comme agent aminant. Le triazane obtenu est ensuite oxydé à l'iode hypervalent pour obtenir l'azimine symétrique avec un rendement de 63%.<sup>[53]</sup> La structure de cette azimine a pu être validée par DRX et les liaisons N<sub>1</sub>-N<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>-N<sub>3</sub> ont des longueurs respectives de 1,29 et 1,30 Å. Ces longueurs se situent entre la liaison N=N (1,25 Å) et

## Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane

la liaison N-N (1,45 Å) et démontrent la présence du système conjugué de l'azimine (Figure I.15).

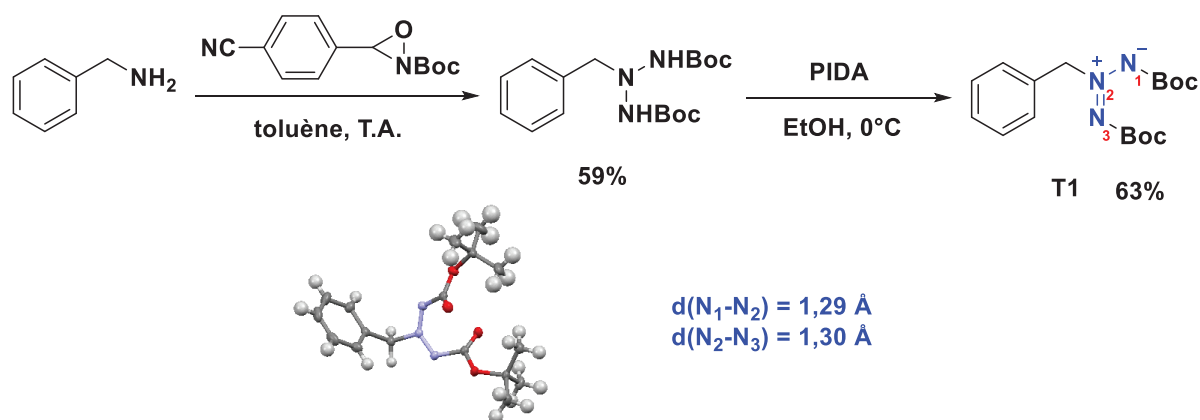


Figure I.15 : synthèse d'une azimine symétrique effectuée au laboratoire

### I.C.2.c. Synthèse d'azimines par addition de dérivés nitrites et nitrosos

#### I.C.2.c.(i) A partir de dérivés nitrites

Des azimines ont pu être synthétisées par addition de nitrites sur des systèmes cycliques diamminés. Gait présente ainsi en 1971 la synthèse d'une azimine cyclique par addition de nitrite de pentyle sur la 2,2'-diaminobiphényle en milieu neutre avec un rendement de 88%.<sup>[54,55]</sup>

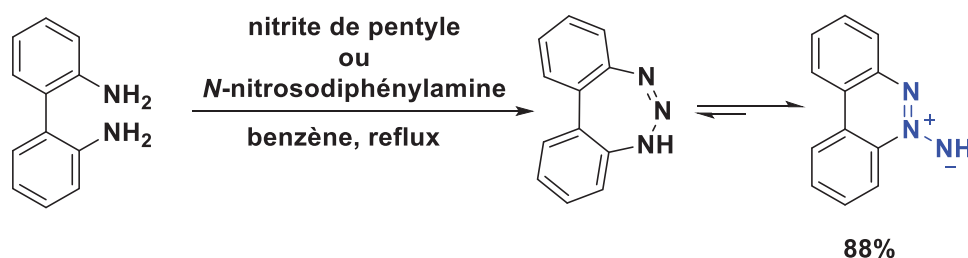


Figure I.16 : synthèse d'une azimine par Gait

#### I.C.2.c.(ii) A partir de dérivés nitrosos

En 1978, Bell décrit la synthèse d'une azimine par cycloaddition 1,3-dipolaire entre le trifluoronitrosométhane et une azométhinimine. Le bicyclic obtenu se rouvre ensuite pour former l'azimine en libérant de l'hexafluoroacétone (Figure I.17).<sup>[56]</sup>

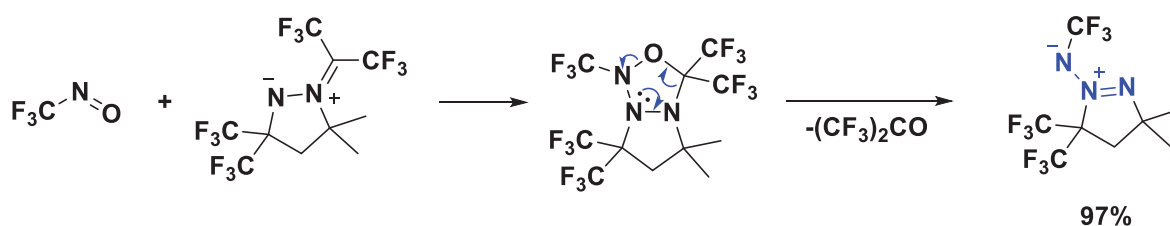


Figure I.17 : synthèse d'une azimine par Bell

## Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane

Quelques années plus tard, Boulton, à partir des travaux effectués auparavant par Kerber, propose la synthèse d'une azimine par addition d'un dérivé nitroso sur la 3-indazolinone en présence de triéthylamine (Figure I.18).<sup>[57,58]</sup>

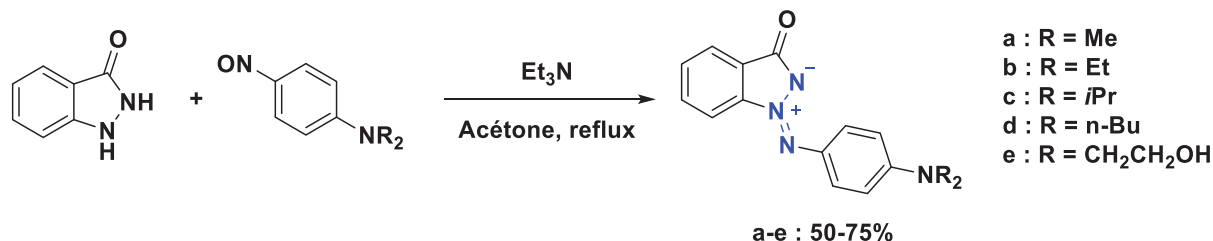


Figure I.18 : synthèse d'une azimine d'après Boulton

Les rendements obtenus vont de 50 à 75% et la structure de l'azimine a pu être validée par DRX.

### I.C.2.c.(iii) Cas des aza-sydnonnes

Les sydnones sont des composés isolés dès 1935 par Earl et Mackney et leur réactivité en cycloaddition 1,3-dipolaire avec les alcynes est démontrée dès 1962 par Huisgen.<sup>[59-65]</sup> Les aza-sydnonnes, équivalent des sydnones avec un dipôle strictement azoté sont connues depuis 1933 et sont isolées en premier par Ponzio en traitant du trinitrométhane par des sels de diazoniums (Figure I.19).<sup>[66]</sup>

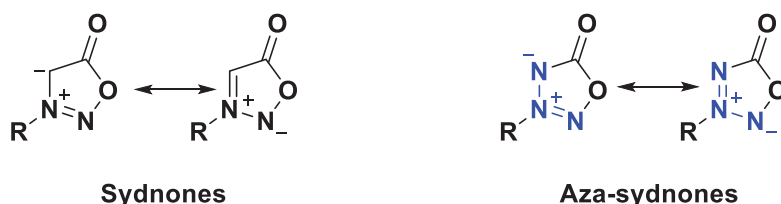
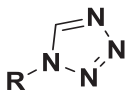
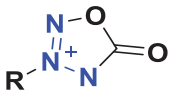


Figure I.19 : structure des sydnones et aza-sydnonnes

Aujourd'hui, ces structures trouvent un regain d'intérêt en tant que matériaux énergétiques.<sup>[67,68]</sup> En effet, elles possèdent des performances calculées supérieures aux tétrazoles et azotures en terme de densité ( $\rho$ ), de vitesse ( $v_{det}$ ) et de pression de détonation ( $P_{det}$ ). De plus, elles présentent des températures de fusion et de décomposition supérieures à ceux-ci (Tableau I.2).

Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane

Substituant		$R-N_3$		
4-nitrophényl	$T_d$ (°C)	193	164	236
	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	1,606	1,571	1,714
	$v_{det}$ (km.s <sup>-1</sup> )	6,49	6,56	6,76
	$P_{det}$ (GPa)	14,0	14,2	17,4
	ISI (J) <sup>a</sup>	24	34	64
	ISF (J) <sup>b</sup>	>360	>360	>360
3-nitrophényl	$T_d$ (°C)	151	164	237
	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	1,586	1,5887	1,710
	$v_{det}$ (km.s <sup>-1</sup> )	6,47	6,61	6,77
	$P_{det}$ (GPa)	13,9	14,5	17,5
	ISI (J) <sup>a</sup>	>50	22	13
	ISF (J) <sup>b</sup>	>360	>360	>360

<sup>a</sup> ISI = indice de sensibilité à l'impact

<sup>b</sup> ISF = indice de sensibilité à la friction

**Tableau I.2 : comparaison des performances entre les tétrazoles, les azotures et les aza-sydnones<sup>[68]</sup>**

A ce jour, plusieurs méthodes pour l'accès à ces structure ont été décrites. Les produits de départ utilisés sont des sels de diazoniums, des semicarbazides ou des amines.

*I.C.2.c.(iii).(a) Aza-sydnones à partir de sels de diazoniums*

Les premières méthodes utilisées pour la synthèse d'aza-sydnones passent par la synthèse de sels de diazoniums puis couplage avec le trinitrométhane,<sup>[66,69]</sup> le diazométhanedisulphonate,<sup>[70]</sup> ou encore le bromonitrométhane.

La synthèse de ces composés à partir du trinitrométhane est présentée par Ponzio puis Martynova ou encore Said et Tillett.<sup>[66,69,71]</sup> Un sel d'aryldiazonium est ajouté sur l'anion du trinitrométhane pour l'obtention de plusieurs aza-sydnones substituées (Figure I.20, (1)). Cette méthode a ensuite été adaptée plus récemment par Zhilin qui propose de former *in-situ* le sel de diazonium. Ce dernier obtient des rendements de 16 à 86%.<sup>[72]</sup>

Une seconde méthode décrite par Farrar en 1964 consiste en l'addition de diazométhanedisulphonate sur un sel d'aryldiazonium.<sup>[70]</sup> Cependant, l'auteur ne présente pas les rendements obtenus pour ces synthèses (Figure I.20, (2)).

Une troisième méthode décrite dans la littérature consiste en l'addition de bromonitrométhane sur des sels d'aryldiazonium.<sup>[67,69,73,74]</sup> L'intermédiaire formé est ensuite traité avec du NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, du NaNO<sub>3</sub> ou de l'AcONa (Figure I.20, (3)).

## Chapitre 4 : Réactivité des azimes en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane

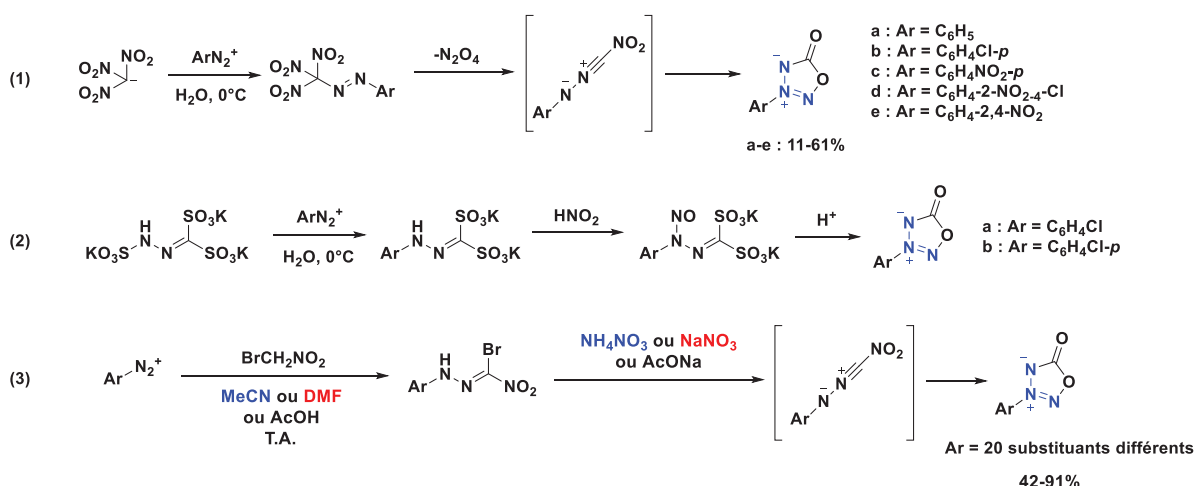


Figure I.20 : synthèse d'aza-sydnone à partir de sels d'aryldiazonium

Ces méthodes de synthèse ont néanmoins l'inconvénient d'utiliser des réactifs instables, ce qui limite leur utilisation ainsi que la production d'aza-sydnone à grande échelle. D'autres méthodes de synthèse ont donc été développées.

### I.C.2.c.(iii).(b) Aza-sydnone à partir de semicarbazides

Une autre approche a été décrite par Boyer et Canter en 1955 puis par Thomas en 1970. Les aza-sydnone sont obtenues par nitrosation de semicarbazides en présence de  $\text{NaNO}_2$  en milieu acide (Figure I.21).<sup>[75,76]</sup>

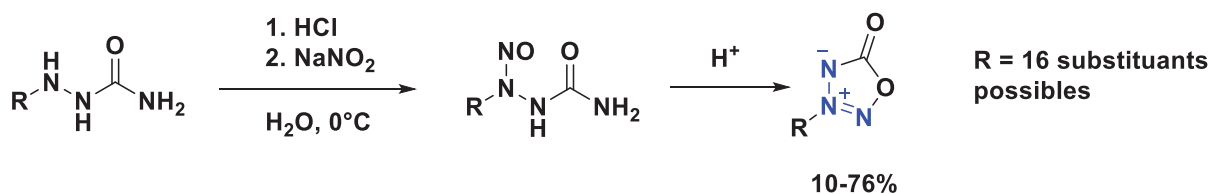


Figure I.21 : synthèse d'aza-sydnone par nitrosation de semicarbazides

Cette synthèse présente l'avantage d'être simple et courte en plus d'employer des réactifs stables. Cependant les substituents utilisés dans cette étude sont très volumineux et comportent de longues chaînes ou cycles carbonés complexes.

### I.C.2.c.(iii).(c) Aza-sydnone à partir de la MMH

L'équipe de Hashimoto présente en 1962 la synthèse inédite d'une aza-sydnone par addition de phosgène sur de la MMH nitrosée.<sup>[77]</sup> Cette approche permet l'accès à une aza-sydnone au squelette simple en deux étapes avec un rendement assez élevé de 67%. En revanche, elle implique l'utilisation de phosgène qui est un agent carbonylant gazeux très toxique (Figure I.22).



## Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane

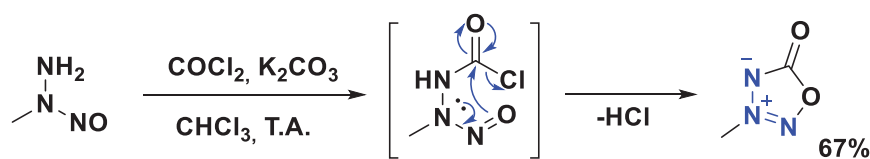


Figure I.22 : synthèse d'une aza-syndnone d'après Hashimoto

### I.C.2.c.(iii).(d) Intérêt en cycloaddition

Les aza-syndnones présentent un intérêt supplémentaire en cycloaddition 1,3-dipolaire. En effet, après la cycloaddition, leur structure comportant une molécule de CO<sub>2</sub> pourrait mener par extrusion de celle-ci, à une nouvelle structure dipolaire du type azimine (Figure I.23).<sup>[65]</sup>

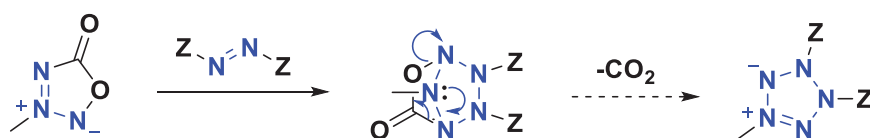


Figure I.23 : formation d'une nouvelle azimine après extrusion de CO<sub>2</sub>

Il serait alors possible d'imaginer l'accès à des molécules bicycliques après une seconde cycloaddition 1,3-dipolaire.

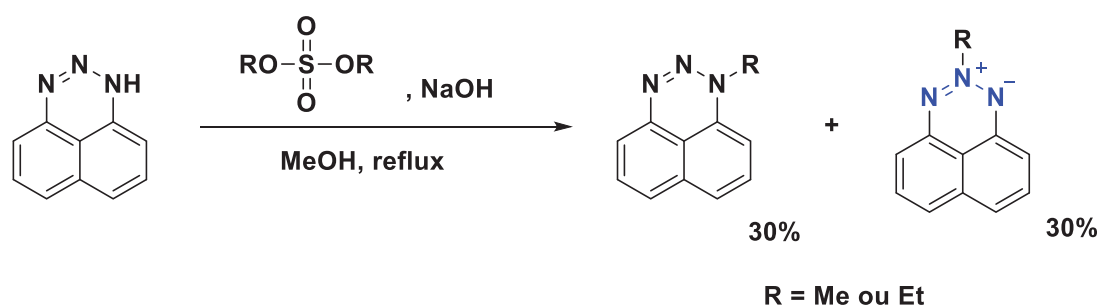
### I.C.2.c.(iii).(e) Conclusion sur les aza-syndnones

Les aza-syndnones représentent une classe de composés intéressante pour une future utilisation en cycloaddition 1,3-dipolaire. En effet, ces composés possèdent un squelette épuré en plus d'une stabilité remarquable. De plus, les syndnones, leurs homologues en version <sup>o</sup>C-N<sup>+</sup>=N sont largement utilisées.<sup>[65,78,79]</sup> Nous étudierons ainsi la réactivité des aza-syndnones en cycloaddition 1,3-dipolaire en présence de diénophiles classiques puis en présence de dérivés azos.

### I.C.2.d. Méthodes originales pour la synthèse d'azimines

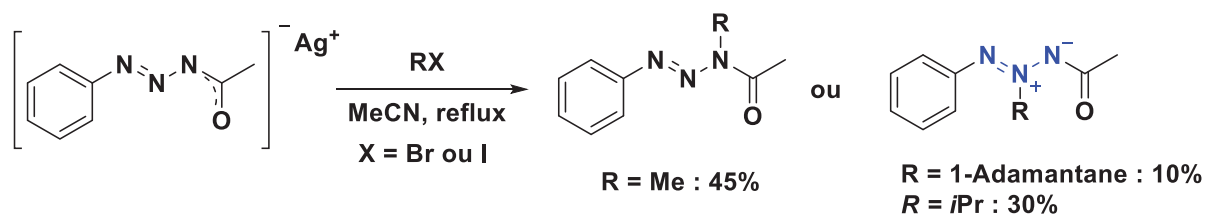
Plusieurs méthodes originales ont été développées pour la synthèse d'azimines. En 1964, Perkins propose la synthèse d'une azimine par alkylation d'un triazène en présence d'une base forte. Un mélange de deux composés est obtenu : le triazène méthylé et une azimine par alkylation de l'azote central du triazène initial (Figure I.24).<sup>[80]</sup>

## Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane



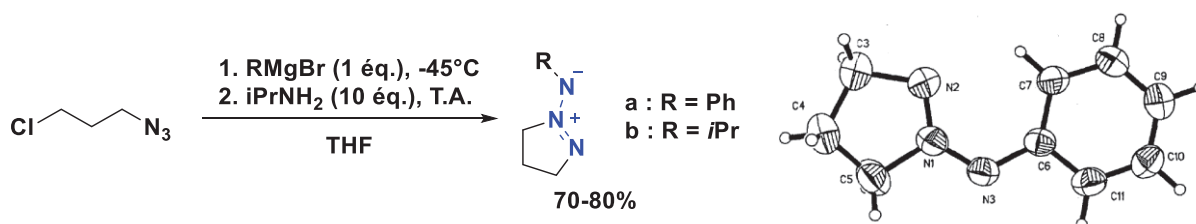
**Figure I.24 :** synthèse d'un azimine par alkylation d'un triazène selon Perkins

Cette réactivité a aussi été observée une vingtaine d'années plus tard sur le sel d'argent d'un triazène linéaire par Luk'yanov.<sup>[81]</sup> En effet, ce sel est alkylé en position centrale ou terminale par des agents alkylants plus ou moins encombrés, la gêne stérique de l'agent alkylant favorisant son addition sur l'azote central.



**Figure I.25 :** synthèse d'une azimine par alkylation d'un triazène par Luk'yanov

Une autre méthode décrite par Smith pour l'obtention d'azimines est l'addition d'un organomagnésien sur un azoture d'alkyle.<sup>[82]</sup> La réaction est menée sur le 1-azido-3-chloropropane à -45°C puis est neutralisée par addition d'isopropylamine en milieu inerte (Figure I.26). L'auteur indique qu'en présence d'eau, le composé d'intérêt n'est pas formé. La structure de ces composés formés avec des rendements de 70 à 80% a pu être confirmée par analyse DRX.



**Figure I.26 :** synthèse d'une azimine par addition d'un organomagnésien sur un azoture selon Smith

La dernière méthode présentée ici sera la synthèse d'azimine par Ohsawa.<sup>[83]</sup> Il s'agit de l'addition d'une base puis d'un agent aminant sur un bis-triazole pour obtenir un première azimine bicyclique qui, par oxydation au tétraacétate de plomb, libère une azimine symétrique du type dicyanamide. La structure de cette azimine a pu être confirmée par DRX (Figure I.27).

## Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane

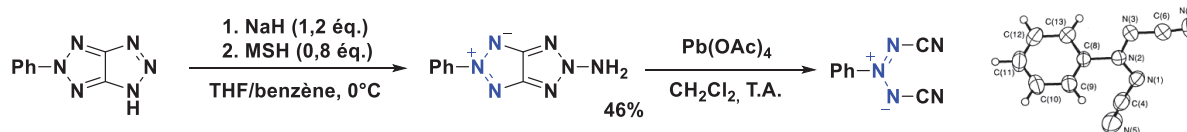


Figure I.27 : synthèse d'une azimine symétrique selon Ohsawa

### I.C.3. Les azimines en cycloaddition

La réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire est un domaine assez peu étudié. Néanmoins, quelques équipes ont étudié la réactivité de certaines d'entre elles en cycloaddition, utilisées notamment pour la synthèse de dérivés de triazolidines.<sup>[84]</sup>

La première cycloaddition 1,3-dipolaire mettant en jeu une azimine a été décrite par Gait en 1972.<sup>[85,86]</sup> Cette réaction exothermique met en jeu une azimine aromatique du type benzo[*c*]cinnoline en présence de diméthyle ou de diéthyle acétylènedicarboxylate pour former une triazoline. Cette dernière suit alors un processus de rétrocycloaddition pour former un nouveau dipôle-1,3 avec des rendements élevés (Figure I.28).

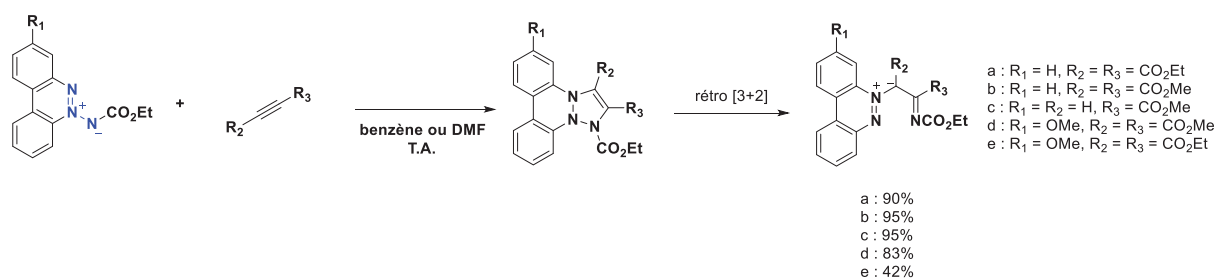


Figure I.28 : première cycloaddition 1,3-dipolaire décrite impliquant une azimine

La cycloaddition 1,3-dipolaire d'azimines linéaires en présence de diénophiles électroniquement riches a ensuite été étudiée par l'équipe de Dreiding en 1983.<sup>[84]</sup> Les diénophiles choisis ici sont riches en électrons et permettent une réaction avec les azimines par cycloaddition 1,3-dipolaire de type III (demande inverse) (Figure I.29). Les rendements sont néanmoins plus faibles que précédemment avec les acétylènedicarboxylates (16 à 51%). Le produit d'addition de l'azimine avec la vinylpyrrolidine a pu être caractérisé par DRX.

## Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane

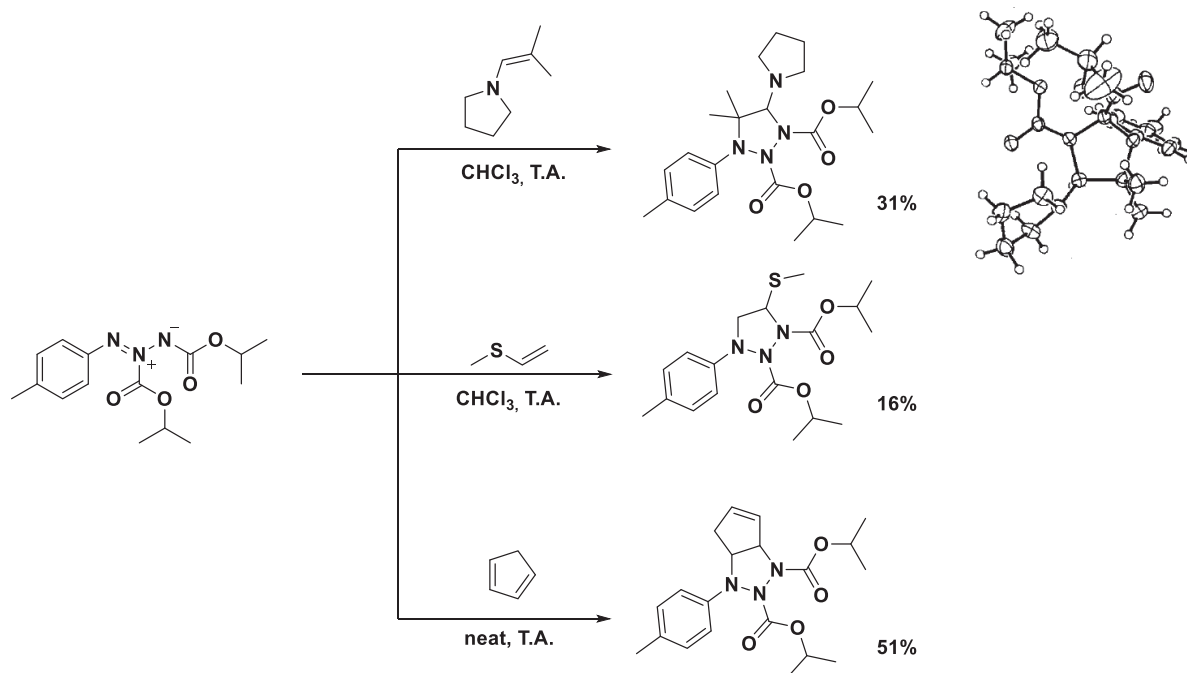


Figure I.29 : cycloaddition 1,3-dipolaire entre une azimine et des diénophiles riches selon Dreiding

Une réactivité originale a été observée par l'équipe de Gait avec une azimine pontée sur un dérivé naphthyle en présence de DMAD. Le motif azimine permet d'activer les position 4 et 6 du naphthyle pour déclencher une réactivité en cycloaddition (Figure I.30).<sup>[87]</sup>

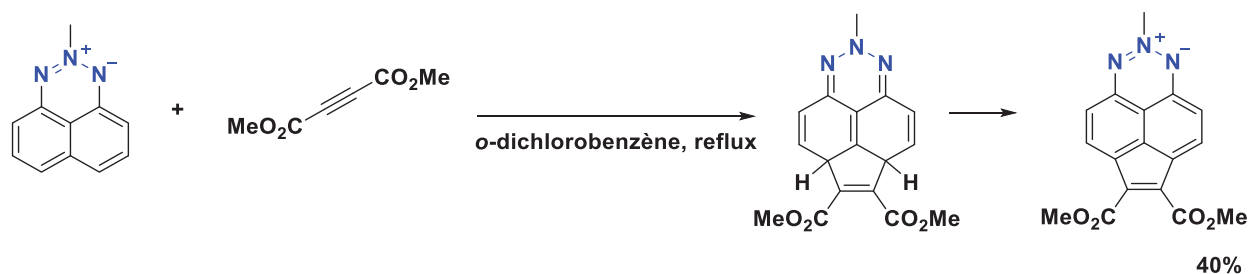


Figure I.30 : réactivité originale d'une azimine en cycloaddition d'après Gait

Pour conclure sur la réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire, on peut affirmer que ces composés sont ambivalents car ils réagissent en demande normale et en demande inverse. Toutefois, bien que nous ne disposions que de peu de références de la littérature, la cycloaddition 1,3-dipolaire des azimines offre, *a priori*, un champ d'étude potentiel en présence de composés azos.

## II. Etude de la réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire

### II.A. Sélection d'azimines pour la cycloaddition 1,3-dipolaire

Pour étudier la réactivité des azimines vis-à-vis de la cycloaddition 1,3-dipolaire, différentes conditions ont été définies. Celles-ci doivent conserver des structures simples avec des groupements idéalement clivables afin de pouvoir *in fine* épurer au maximum le motif cyclopentazane. Elles doivent être tantôt riches, tantôt pauvres en électrons afin de pouvoir étudier les cycloadditions 1,3-dipolaires en demande normale ou inverse. Elles doivent posséder des conformations bloquées ou linéaires afin d'étudier l'influence de ce facteur sur cette réaction. Dans cette optique, les structures de 4 azimines ont été définies pour cette étude (Figure II.1).

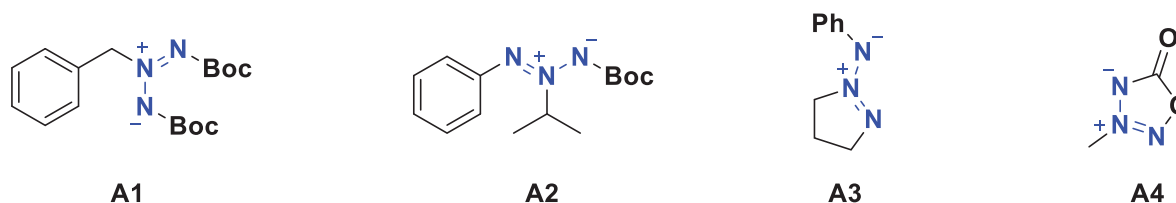


Figure II.1 : azimines sélectionnées pour l'étude de réactivité en cycloaddition 1,3-dipolaire

Des calculs de niveaux d'énergie des orbitales HOMO et LUMO des azimines A1 et A2 ont été effectués au sein du laboratoire afin de les comparer avec les niveaux d'énergie du diméthylacétylènedicarboxylate (DMAD) et du diisopropylazodicarboxylate (DIAD) dans le but de valider ce choix. Ces calculs ont été réalisés avec la base B3lyp/6-311+G\*\* (Tableau II.1). On observe que les différences d'énergie calculées entre les HOMO des azimines et les LUMO des diénophiles sont plus faibles (de 1,5 à 2,8 eV) qu'entre les LUMO des azimines et les HOMO des diénophiles (de 2,8 à 5,2 eV). Ces résultats sont encourageants pour la suite de l'étude car ils démontrent que la cycloaddition 1,3-dipolaire est thermiquement permise et supposent une cycloaddition favorisée en demande normale.

## Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane

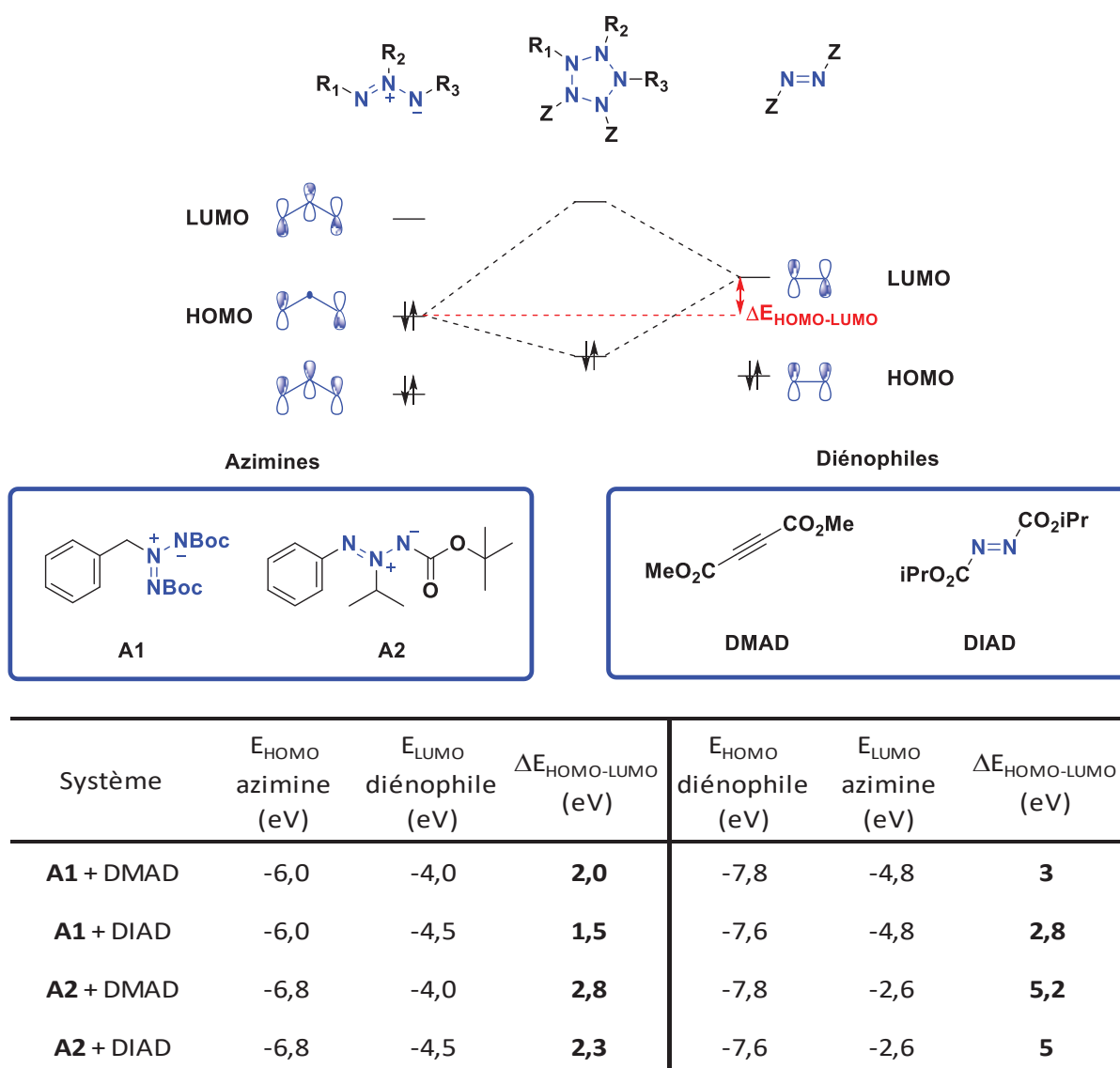


Tableau II.1 : calculs des niveaux d'énergies des HOMO et LUMO des azimines et des diénophiles

### II.B. Synthèse d'azimines

#### II.B.1. Synthèse d'azimines symétriques

##### II.B.1.a. Synthèse d'une azimine symétrique du type NBoc

Nous avons initialement entrepris la synthèse d'une azimine symétrique avec des groupements benzyle et Boc, *a priori* facilement éliminables respectivement par hydrogénéolyse et en milieu acide. L'étape clé consiste à réaliser la diamination de la benzylamine en utilisant une oxaziridine. Deux équivalents de cette dernière sont nécessaires pour obtenir le triazane **T1** avec un rendement de 59% (Figure II.2).

## Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane

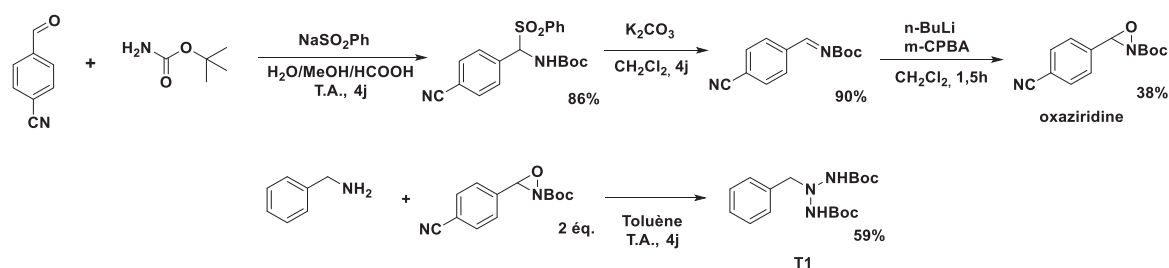


Figure II.2 : synthèse initiale du triazane T1

Afin d'économiser l'oxaziridine obtenue avec un rendement faible de 38%, nous avons décidé d'effectuer l'amination d'une hydrazine portant un groupement Boc et un groupement benzyle à ses extrémités plutôt que d'effectuer la diamination de la benzylamine. La synthèse de cette hydrazine a donc été imaginée à partir du carbamate de *tert*-butyle. La condensation du benzaldéhyde sur ce dernier permet de générer une hydrazone dont la réduction en présence de NaBH<sub>3</sub>CN fournit l'hydrazine attendue avec un excellent rendement de 98%. Celle-ci est ensuite aminée avec 1 équivalent d'oxaziridine pour obtenir le triazane T1 avec un rendement de 63% puis l'oxydation de ce triazane en azimine est réalisée par le PIDA dans l'éthanol à 0°C avec un rendement de 63% (Figure II.3).

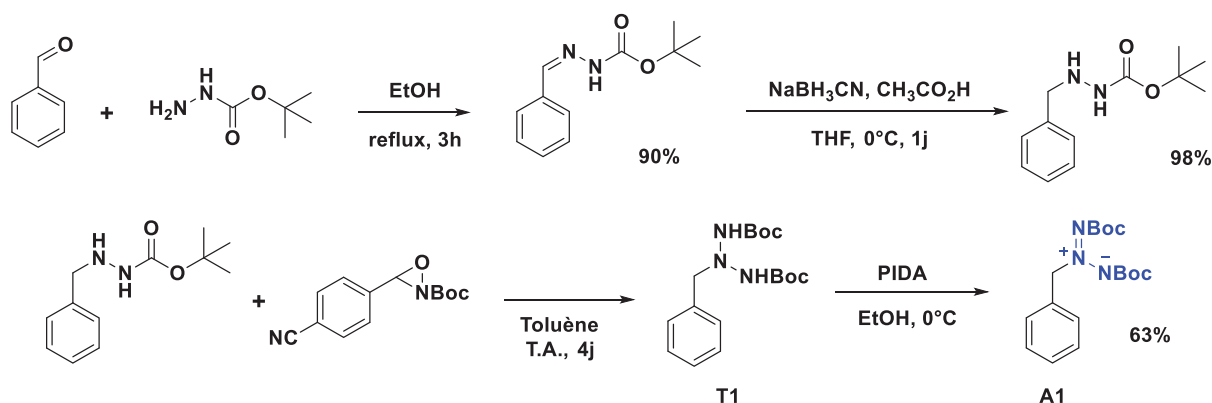


Figure II.3 : synthèse optimisée de l'azimine A1

### II.B.1.b. Adaptation de la synthèse à une azimine moins encombrée

Afin de moduler la nature du groupement alkyle et ainsi la gêne stérique, la stratégie précédente a été adaptée pour remplacer les groupements Boc par des groupements CO<sub>2</sub>Me. Des rendements inférieurs sont constatés lors de la réduction de l'hydrazone en hydrazine avec le groupement CO<sub>2</sub>Me. Le triazane obtenu n'a pas été isolé et a été directement engagé dans l'étape d'oxydation pour former l'azimine avec un rendement de 4% (Figure II.4).

## Chapitre 4 : Réactivité des azimes en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane

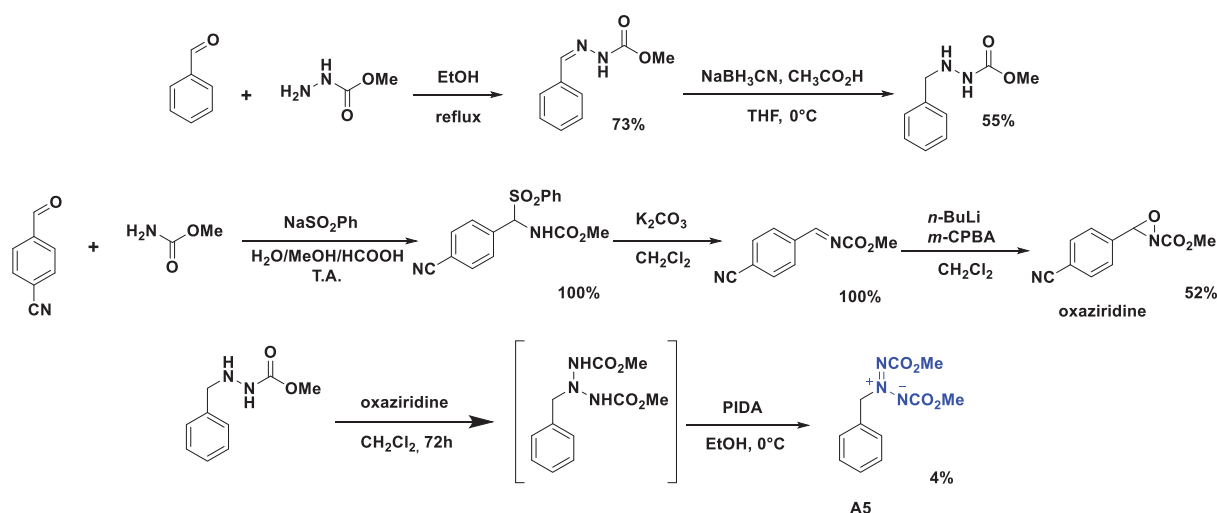


Figure II.4 : synthèse d'une azimine symétrique moins encombrée

Néanmoins, l'azimine **A5** a pu être synthétisée en quantité suffisante pour étudier sa réactivité en cycloaddition 1,3-dipolaire. Suite aux résultats obtenus lors de cette étude, il n'a pas été décidé d'optimiser la synthèse de ce composé.

### II.B.2. Synthèse d'une azimine dissymétrique

La synthèse d'une azimine présentée par Luk'yanov a été reproduite au laboratoire.<sup>[81]</sup> Le triazène de départ et son sel d'argent ont été synthétisés selon la procédure décrite par Oddo et Algerino en 1936.<sup>[88]</sup> Tout d'abord, le chlorure de phényldiazonium est préparé par diazotation de l'aniline puis condensé *in-situ* sur le carbamate de méthyle en milieu basique. Le triazène est isolé avec un rendement de 44%. Ce dernier est ensuite mis en présence d'ammoniaque et de carbonate d'argent à l'abri de la lumière afin de former le sel d'argent. Ce sel d'argent n'est pas isolé et est directement mis en présence de 2-iodopropane au reflux de l'acétonitrile. L'azimine **A2** est isolée avec un rendement de 5% ce qui est plus faible que le rendement décrit par Luk'yanov (30%) (Figure II.5).

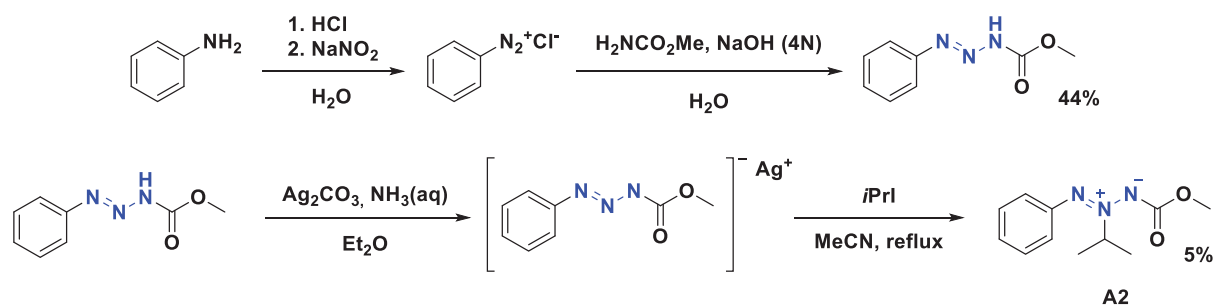


Figure II.5 : synthèse d'une azimine linéaire **A2** par alkylation d'un sel d'argent



## Chapitre 4 : Réactivité des azimes en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane

Cette synthèse présente l'inconvénient majeur de passer par la synthèse d'un sel d'argent sensible à la lumière et à l'air, ce qui limite les rendements obtenus. D'autres voies de synthèse ont ainsi été étudiées afin d'améliorer le rendement de synthèse du triazène de départ ou de s'affranchir du passage par un sel d'argent.

La première consiste en la condensation du carbamate de méthyle sur le nitrosobenzène en milieu inerte dans le dichlorométhane anhydre (Figure II.6, (1)).<sup>[89-91]</sup> La seconde consiste en l'addition du bromure de phénylmagnésium sur l'azoture d'acyle (Figure II.6, (2)).<sup>[92]</sup>

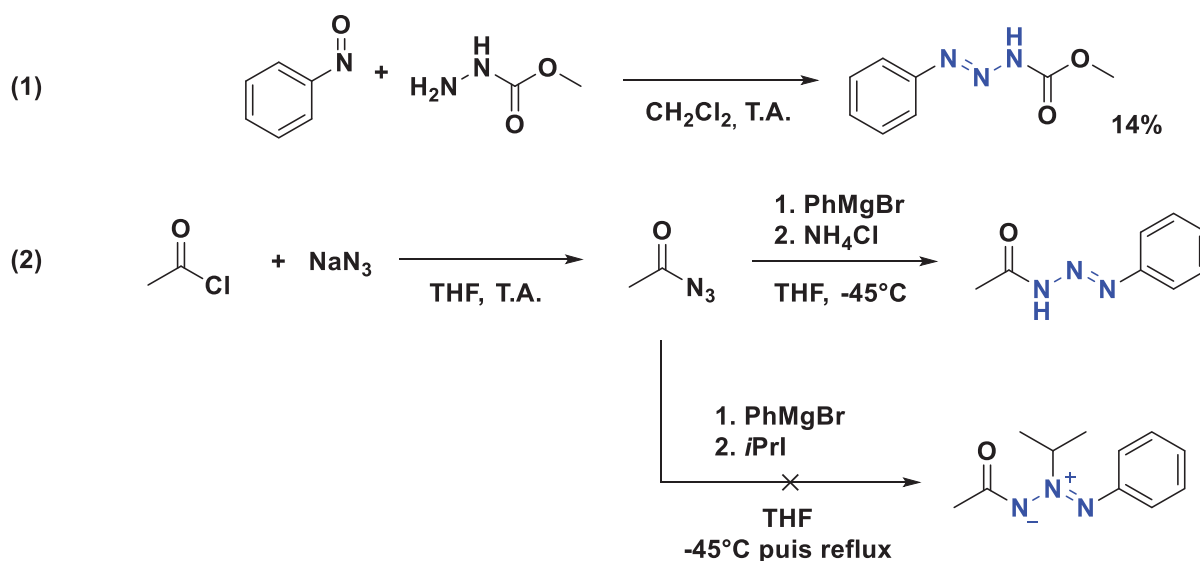


Figure II.6 : autres voies de synthèse étudiées pour la synthèse de l'azimine A2

Lors de la synthèse à partir du dérivé nitroso, le triazène est isolé avec un rendement de 14%. Ce rendement faible s'explique par la difficulté d'effectuer la purification sur gel de silice à l'abri de la lumière comparé à la méthode impliquant une simple filtration lors de la synthèse intégrant un sel de diazonium. De plus, il est probable que ce triazène soit sensible à l'acidité de la silice utilisée pour sa purification. Cependant, la simplicité de cette méthode est louable et serait à optimiser.

Lors de la synthèse du triazène par arylation de l'azoture d'acyle, le triazène est détecté par RMN mais n'a pas pu être isolé.

Nous avons donc tenté d'alkyler directement, sans purification, le sel de magnésium formé mais l'azimine correspondante n'a pas été détectée par RMN <sup>1</sup>H.

La voie de synthèse initiale par amination du sel de phényldiazonium a donc été conservée car elle permet de générer l'azimine recherchée malgré un rendement faible.

## Chapitre 4 : Réactivité des azimes en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane

### II.B.3. Synthèse d'une azimine cyclique

Nous avons tenté de reproduire la synthèse de l'azimine **A3** proposée par Smith en 1992 (voir chapitre 4 : I.C.2.d.).<sup>[93]</sup> Cependant, peu d'informations sont disponibles sur le protocole exact utilisé pour la synthèse de cette azimine. Cette synthèse a donc dû être optimisée au laboratoire.

#### II.B.3.a. Synthèse des composés de départ

Le 1-azido-3-chloropropane a été synthétisé par monoazidation du 1-bromo-3-chloropropane. Néanmoins, lors du suivi RMN  $^1\text{H}$  de cette réaction, des traces de produit diazidé ont été détectées (Figure II.7).

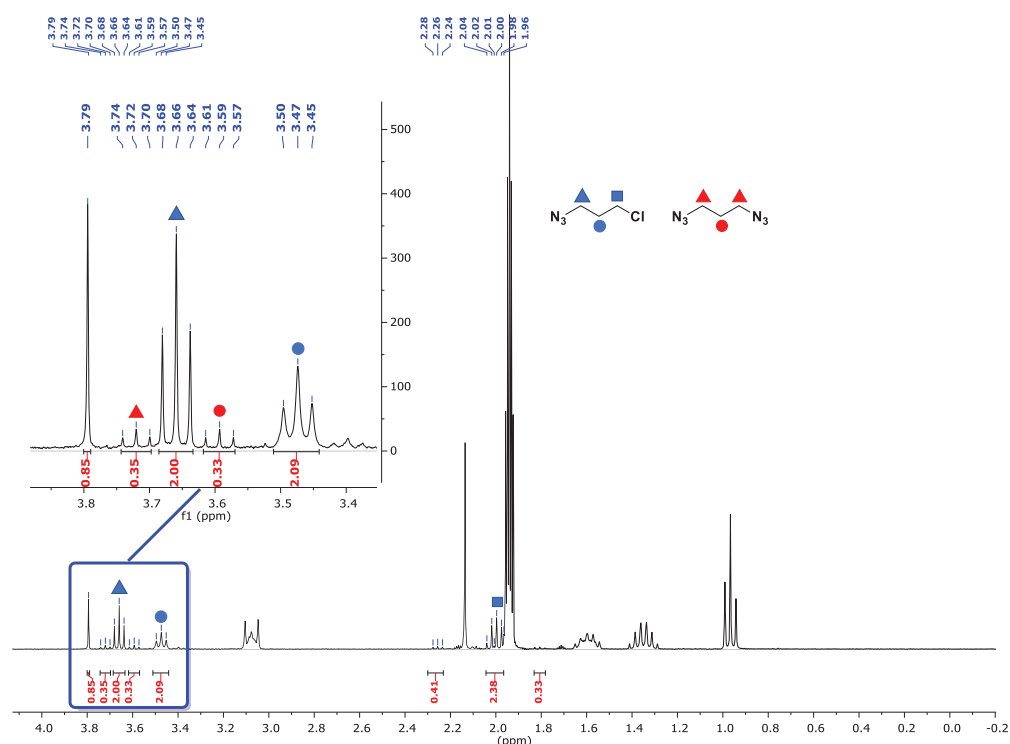


Figure II.7 : suivi RMN  $^1\text{H}$  de l'azidation du 1-bromo-3-chloropropane ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)

Le 1,3-diazidopropane étant considéré comme un explosif sensible, sa présence implique de ne pas évaporer à sec la solution pour l'étape suivante.<sup>[92,94]</sup> Or, Smith indique qu'il est indispensable d'être en milieu anhydre pour la suite de la synthèse. Nous avons donc cherché à générer le 1-azido-3-chloropropane par une autre voie n'impliquant pas la formation de 1,3-diazidopropane.

Deux méthodologies ont été étudiées à partir du 3-chloropropan-1-ol : la substitution directe du groupement hydroxyle par un groupement azoture ou la substitution du chlore par un groupement azoture puis la chloration de la position hydroxyle (Figure II.8).

## Chapitre 4 : Réactivité des azimes en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane

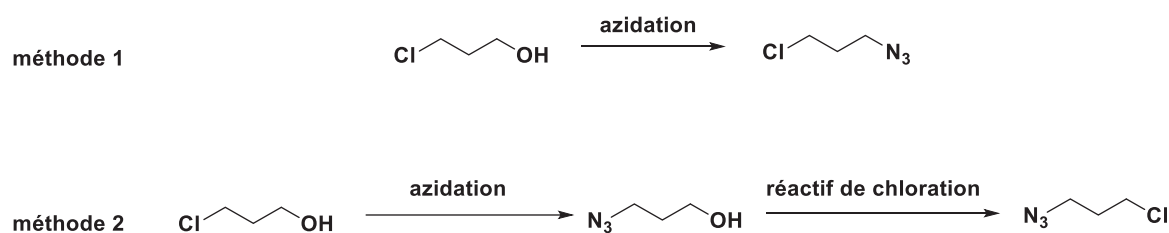


Figure II.8 : méthodologies pour l'obtention du 1-azido-3-chloropropane

Pour la première méthodologie, le réactif testé est l'azoture de diphenylphosphoryle (DPPA).<sup>[95]</sup> La réaction est menée à température ambiante en présence d'un équivalent de DBU dans le toluène. Le composé phosphorylé est obtenu avec 100% de conversion en suivi RMN  $^1\text{H}$  au bout de 5h et aucun composé azidé n'est détecté. En effectuant la réaction à  $40^\circ\text{C}$ , nous observons l'apparition des signaux en RMN  $^1\text{H}$  du 1-azido-3-chloropropane mais aussi du 3-azidopropyldiphénylphosphinate par substitution de la position chlorée (Figure II.9).

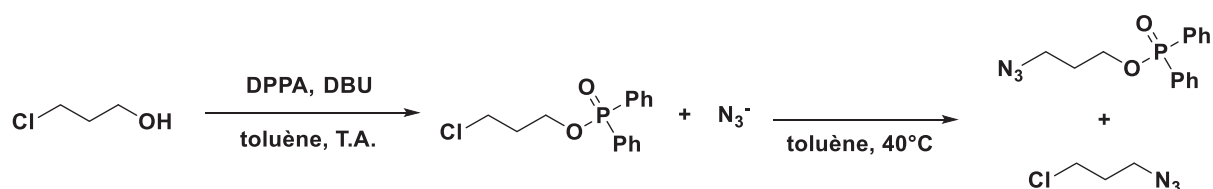


Figure II.9 : azidation du 3-chloropropan-1-ol au DPPA

Cette méthode ne permet donc pas d'obtenir sélectivement le 1-azido-3-chloropropane et a donc été abandonnée.

Nous avons donc décidé de synthétiser en premier lieu le 1-azidopropan-1-ol afin de réaliser ensuite la substitution du groupement hydroxyle par un chlore. L'azoturation du 3-chloropropan-1-ol se fait en présence de  $\text{NaN}_3$  dans le DMSO à  $80^\circ\text{C}$  avec un rendement de 80% (Figure II.10).<sup>[96]</sup> Le composé obtenu n'a pas démontré de sensibilité à l'impact et à la friction.

Plusieurs réactifs de chloration comme  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , le  $\text{DPPCl}$  et  $\text{LiCl}$  ont ensuite été testés.

## Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane

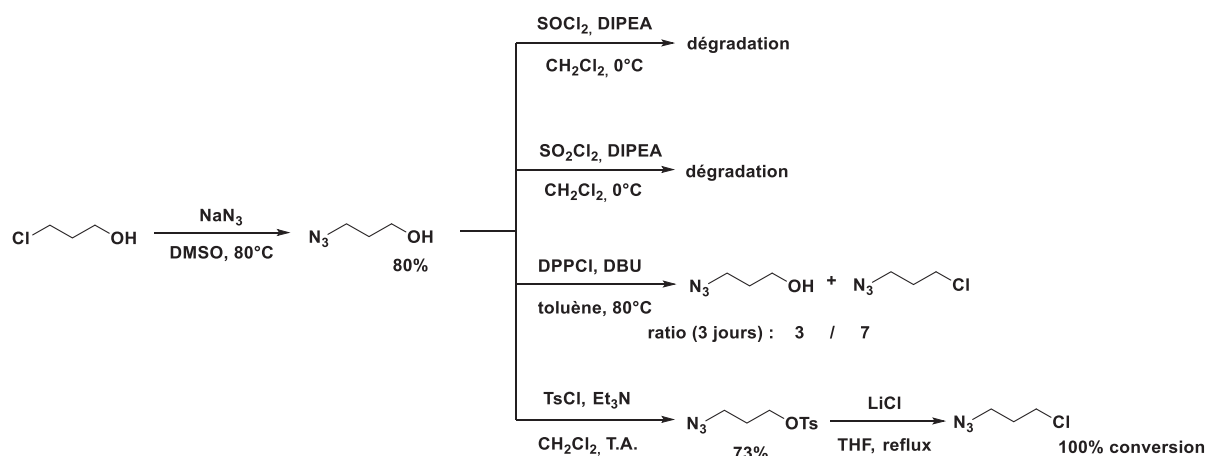


Figure II.10 : différentes tentatives de synthèse du 1-azido-3-chloropropane

Lors de l'utilisation de  $\text{SOCl}_2$  et  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , seuls des produits de dégradation ont été observés. En présence de DPPCI à  $80^\circ\text{C}$  dans le toluène, un ratio 3/7 entre le produit de départ et le composé d'intérêt a été obtenu après 3 jours d'agitation. Cette voie a néanmoins été abandonnée car le composé d'intérêt a un point d'ébullition nettement inférieur au toluène.

La dernière méthode implique l'utilisation d'un groupement tosyloxy comme groupe partant pour faciliter la chloration. La tosylation est effectuée classiquement dans le dichlorométhane en présence de  $\text{Et}_3\text{N}$  à température ambiante avec un rendement de 73%. Cette position est ensuite chlorée par action du  $\text{LiCl}$  au reflux du THF et nous observons un taux de conversion de 100% en RMN  $^1\text{H}$  après 16h d'agitation.

L'avantage de cette méthode est que le sous-produit  $\text{LiOTs}$  précipite dans le THF, une simple filtration en milieu inerte suffit alors pour purifier le composé. De plus, le THF est le solvant utilisé dans l'étape suivante pour la synthèse de l'azimine. Il n'est donc pas nécessaire d'évaporer le solvant et nous pouvons conserver ce produit en solution dans le THF.

### II.B.3.b. Synthèse de l'azimine

L'azimine est synthétisée directement après la préparation d'une solution fraîche de 1-azido-3-chloropropane dans le THF. Une verrerie du type double schlenk connectée par un verre fritté en son centre est utilisée pour filtrer le  $\text{LiOTs}$  et ainsi purifier le 1-azido-3-chloropropane en milieu anhydre puis lancer l'étape d'addition du réactif de Grignard tout en restant en milieu inerte.

Après filtration, la température du milieu est refroidie à  $-45^\circ\text{C}$  puis du  $\text{PhMgBr}$  est ajouté au goutte à goutte. La réaction est immédiatement laissée remonter à température ambiante dans le bain. En effet, si le bain est retiré, l'azimine n'est pas formée. Une fois à température ambiante, un large excès d'isopropylamine

## Chapitre 4 : Réactivité des azimes en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane

fraîchement distillée est ajoutée en une seule portion puis le mélange est agité deux jours. L'azimine souhaitée est isolée avec un rendement de 11%, ce qui est inférieur au rendement décrit dans la littérature (70-80%).<sup>[82]</sup>

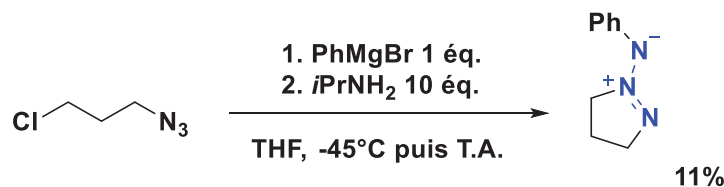


Figure II.11 : synthèse de l'azimine A3

### II.B.4. Synthèse de l'aza-sydnone A4

L'aza-sydnone **A4** a été synthétisée en s'inspirant de l'approche proposée par Hashimoto et Ohta.<sup>[77]</sup> En effet, ces auteurs proposent la synthèse d'une aza-sydnone par addition de phosgène sur la MMH nitrosée. Cependant, le phosgène est un gaz très toxique et difficile à manipuler. Nous avons donc proposé de le remplacer par le carbonyldiimidazole (CDI), un donneur de groupement carbonyle possédant de bons groupes partants (Figure II.12).

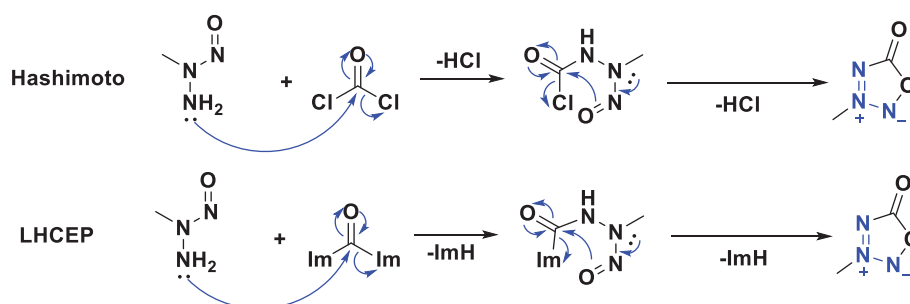


Figure II.12 : méthodologies de synthèse de l'aza-sydnone A4

La synthèse de cette aza-sydnone se fait donc à partir de la MMH qui est nitrosée par action du nitrite d'isopentyle sans solvant, à température ambiante avec un rendement de 73%. Cette étape est toutefois limitée par le caractère pyrotechnique de la MMH nitrosée qui présente une sensibilité à l'impact à 6 J.<sup>[97]</sup> Cette dernière est ensuite mise en présence de CDI dans l'acétonitrile à température ambiante pour un rendement de 77% (Figure II.13).

## Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane

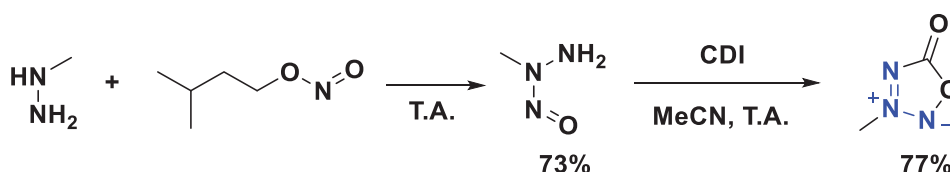


Figure II.13 : synthèse de aza-sydnone **A4**

Dans l'ensemble, la reproduction des synthèses des azimines proposées ci-dessus a nécessité plusieurs optimisations notamment pour les azimines **A2** et **A3**. De plus, les rendements obtenus pour ces azimines sont inférieurs aux rendements présentés par les auteurs, ce qui démontre la difficulté de synthèse de ces composés. Il a cependant été possible de synthétiser l'azimine **A1** avec un rendement élevé malgré une voie de synthèse longue. Enfin, l'aza-sydnone **A4** a pu être synthétisée avec une méthode originale et demeure l'azimine la plus efficace à obtenir grâce à une voie de synthèse courte et des rendements élevés.

### II.C. Cycloaddition 1,3-dipolaire

La réactivité de ces composés a ensuite été étudiée en présence de diénophiles classiques afin de déterminer quelles azimines sont actives en cycloaddition 1,3-dipolaire. Nous avons ainsi testé leur réactivité en présence de DMAD, d'acrylate de méthyle ou de butyl vinyl éther. Cette étude est réalisée en tubes RMN munis d'une vanne de Young, inertés à l'argon, dans des solvants deutérés à une concentration de 1 mol.L<sup>-1</sup>. Les réactions sont suivies par RMN <sup>1</sup>H (300 MHz) en utilisant le dichloroanisole ou le triméthoxybenzène comme étalons internes.

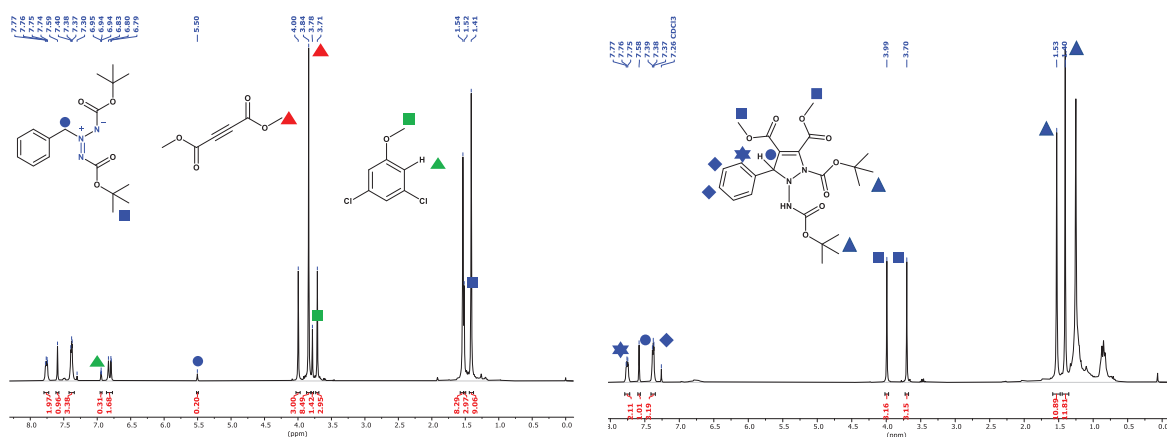
#### II.C.1. Etude de réactivité sur l'azimine **A1**

##### II.C.1.a. Réactivité avec le DMAD

Cette réaction a été effectuée au cours de mon stage de M2 réalisé au LHCEP de février à juillet 2017 et présentée au cours d'une précédente thèse soutenue au laboratoire.

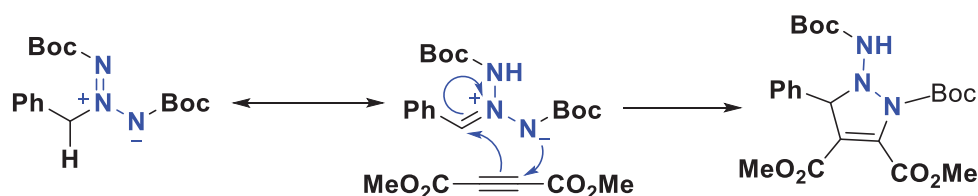
La réactivité de l'azimine **A1** a été étudiée tout d'abord en présence d'un alcyne très activé pour les cycloadditions en demande normale : le DMAD. Le solvant utilisé ici est le chloroforme deutéré et la réaction a été effectuée à température ambiante. Au bout de 1 jour, on constate la diminution des signaux de l'azimine et du DMAD concordante avec l'apparition de nouveaux signaux en RMN <sup>1</sup>H, avec un taux de conversion de l'azimine de 92% (Figure II.14, à gauche).

## Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane



**Figure II.14 :** suivi RMN  $^1\text{H}$  après 1 jour de réaction entre l'azimine A1 et le DMAD (à gauche) ; analyse RMN  $^1\text{H}$  du produit de cycloaddition obtenu (à droite) - ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)

On observe la formation d'un système complexe pouvant correspondre à un produit de cycloaddition entre les deux composés. Le composé obtenu a ensuite été isolé puis analysé par RMN  $^1\text{H}$  et spectrométrie de masse. Une analyse par HRMS révèle un  $[\text{M}+\text{H}]^+ = 478,2160$  et  $[\text{M}+\text{Na}]^+ = 500,1980$ , soit la masse attendue pour un produit de cycloaddition entre ces deux réactifs. Cependant, l'analyse RMN  $^1\text{H}$  révèle l'absence de proton benzylique entre 5 et 6 ppm et l'apparition d'un proton fortement déblindé à 7,58 ppm (Figure II.14). Cette observation suggère une réactivité de type aza-ène due à la présence de protons benzyliques (Figure II.15).<sup>[98]</sup>



**Figure II.15 :** mécanisme suggéré de type aza-ène

A ce jour, nous n'avons pas été en mesure d'obtenir des cristaux de ce nouveau composé afin de valider sa structure par DRX.

Compte tenu de cette réactivité, il serait intéressant de synthétiser une azimine symétrique possédant un groupement phényle et non benzyle afin de supprimer cette réactivité parasite.

Nous avons tenté la synthèse d'une telle azimine par diamination de l'aniline. L'agent aminant est l'oxaziridine utilisée pour la synthèse de l'azimine A1. Le triazane obtenu n'est pas isolé et est directement oxydé en présence de PIDA dans l'éthanol absolu. L'azimine A6 est isolée avec un rendement global de 40% (Figure II.16).

## Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane

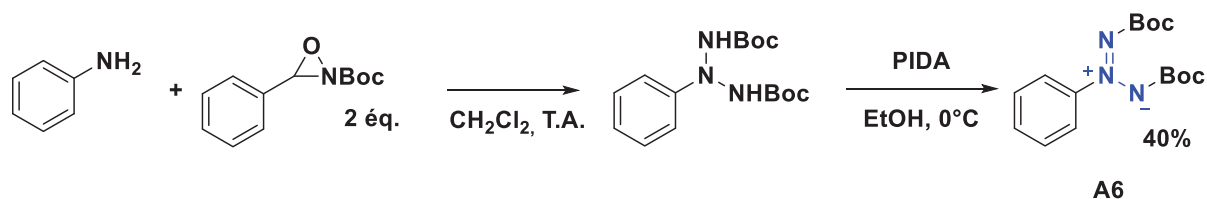


Figure II.16 : synthèse d'une azimine symétrique avec un groupement phényle

La réactivité de cette nouvelle azimine a ensuite été étudiée en présence de DMAD dans les mêmes conditions que pour l'azimine A1. Cependant, celle-ci se montre moins stable que son homologue A1 et se dégrade rapidement. Son utilisation est donc abandonnée.

### II.C.1.b. Réactivité avec l'acrylate de méthyle

Nous avons donc poursuivi cette étude en étudiant la réactivité de l'azimine A1 en présence d'acrylate de méthyle.

L'acrylate de méthyle est un diénoophile moins activé que le DMAD pour les cycloadditions 1,3-dipolaires en demande normale. Sa réactivité en présence de l'azimine A1 a tout d'abord été étudiée dans le chloroforme à température ambiante. Elle est suivie par RMN <sup>1</sup>H en utilisant le dichloroanisole comme étalon interne. Nous observons une disparition lente des signaux de l'azimine et de l'acrylate de méthyle concomitante à l'apparition de nouveaux signaux. Après 18 jours de réaction, la conversion de l'azimine est totale. Après purification, nous obtenons un rendement de 56%, en considérant le produit de réaction comme la somme des deux réactifs de départ (Figure II.17).

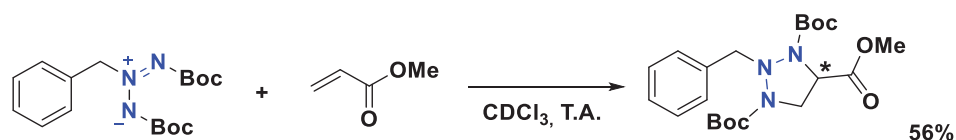


Figure II.17 : réactivité de l'azimine A1 vis-à-vis de l'acrylate de méthyle

L'analyse RMN <sup>1</sup>H révèle ici une réactivité de type 1,3-dipolaire et non aza-ène. En effet, on peut observer ici la présence des protons benzyliques vers 4 ppm et de protons à 4,76 ppm diastéréotopiques, ce qui suggère le passage par une réactivité du type cycloaddition 1,3-dipolaire (Figure II.18). Ces observations sont soutenues par une analyse par HRMS révélant un pic [M+Na]<sup>+</sup> = 444,2124 pour une masse théorique calculée à 444,2105.



## Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane

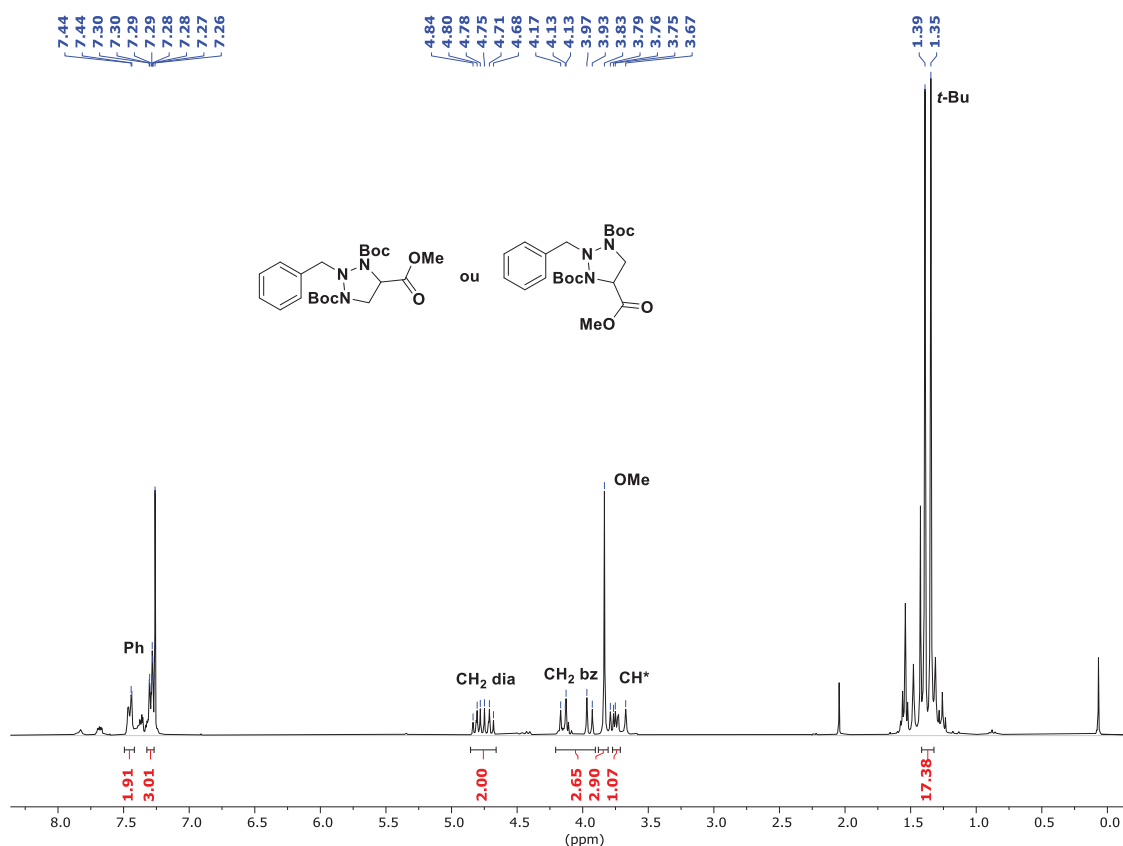


Figure II.18 : spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé d'addition obtenu ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)

### II.C.1.c. Réactivité avec le butyl vinyl éther

Pour étudier la réactivité de l'azimine **A1** en cycloaddition 1,3-dipolaire en demande inverse, celle-ci a été mise en présence de vinyl butyl éther. La réaction est menée dans le  $\text{CDCl}_3$  en présence de dichloroanisole. Après 3 jours d'agitation à température ambiante, aucune réactivité n'a été observée et le produit de départ a été récupéré. Il serait intéressant d'étudier la réactivité de ces composés à plus haute température ou dans d'autres solvants.

### II.C.2. Etude de réactivité sur l'azimine **A2**

La réactivité de l'azimine **A2** a été étudiée vis-à-vis de la cycloaddition 1,3-dipolaire en présence de DMAD dans le  $\text{CDCl}_3$  à température ambiante en utilisant le 3,5-dichloroanisole comme étalon interne. Après une journée, aucune réactivité n'a été constatée, il a donc été décidé de porter le milieu réactionnel au reflux sans succès (Figure II.19).

## Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane

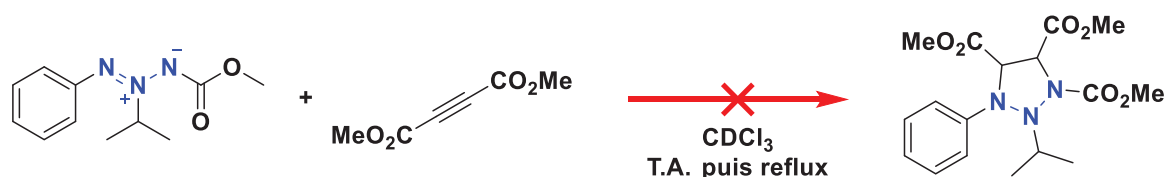


Figure II.19 : réactivité de l'azimine A2 avec le DMAD

En raison de cette absence de réactivité avec le DMAD, les cycloadditions 1,3-dipolaires entre l'azimine A2 et les diénophiles moins activés en cycloaddition 1,3-dipolaire comme l'acrylate de méthyle ou le butyl vinyl éther n'ont pas été tentées.

Cette absence de réactivité de l'azimine A2 est inattendue compte tenu des résultats obtenus avec l'azimine A1. Cela peut être expliqué par le fait que le système est plus délocalisé par le cycle phényle adjacent et le groupement CO<sub>2</sub>Me. L'azimine est donc moins riche, ce qui peut rendre la cycloaddition 1,3-dipolaire moins favorable.

### II.C.3. Etude de réactivité sur l'azimine A3

La réactivité de l'azimine A3 a été testée en cycloaddition 1,3-dipolaire en demande normale en présence de DMAD dans le benzène deutéré à température ambiante en utilisant le 3,5-dichloroanisole comme étalon interne (Figure II.20).



Figure II.20 : cycloaddition 1,3-dipolaire entre l'azimine A3 et le DMAD

Après 2 jours, la conversion de l'azimine est totale et un produit d'addition est isolé. Une analyse HRMS révèle un pic de  $m/z = 304,1295$ , sachant que la valeur calculée pour le produit cyclisé est  $[M+H]^+ = 304,1292$ . Un second pic correspondant à  $[M+Na]^+$  est détecté à 326,1112 pour une valeur calculée de 326,1111. Cependant, la fraction isolée n'est pas pure car un autre produit avec un  $[M+H]^+ = 446,1560$  et un  $[M+Na]^+ = 468,1380$  est présent. Ce second composé est probablement un produit résultant d'une diaddition du DMAD sur l'azimine A3.

Le spectre RMN <sup>1</sup>H obtenu est assez complexe. Nous pouvons principalement observer un dédoublement des CH<sub>3</sub> des groupements CO<sub>2</sub>Me à 3,67 et 3,93 ppm, ce qui conforte la formation d'un composé dissymétrique et le signal du CH<sub>2</sub> central du cycle de type pyrazolidine à 2,80 ppm. Dans la zone de 3,5 à 4 ppm, nous observons les signaux des CH<sub>3</sub> des groupements CO<sub>2</sub>Me du produit de diaddition du DMAD,

## Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane

masquant la multiplicité d'un groupement CH<sub>2</sub> en α de la liaison N-N, le second étant observé sous la forme d'un multiplet de 4,09-4,16 ppm.

Ce résultat est donc encourageant car il montre que cette azimine est réactive en cycloaddition 1,3-dipolaire en demande normale et il sera intéressant de tester dans le futur sa réactivité en présence de l'acrylate de méthyle ou du butyl vinyl éther.

En conclusion, nous avons montré que l'azimine **A2** n'était pas réactive en présence du DMAD et nous ne poursuivrons donc pas les études sur ce composé. L'azimine **A1** a démontré deux types de réactivité, une réaction de type aza-ène avec un diénophile très activé en demande normale (le DMAD) et une cycloaddition 1,3-dipolaire en présence d'un diénophile moins activé (l'acrylate de méthyle). En revanche, cette dernière n'a pas réagi en présence d'un diénophile riche en électron : elle n'est pas active en cycloaddition 1,3-dipolaire en demande inverse. L'azimine **A3** a démontré une forte réactivité en cycloaddition 1,3-dipolaire avec le DMAD. Nous poursuivrons donc cette étude en étudiant la réactivité des azimines **A1**, **A3** et **A4** en présence de composés azos.

### II.D. Cycloadditions 1,3-dipolaires entre azimines et dérivés azos

Les composés azos sont largement utilisés dans la littérature comme diénophiles pour réaliser des réactions de cycloaddition, notamment ceux de type azodicarboxylates.<sup>[99-104]</sup>

Pour cette étude, nous avons sélectionné 4 azos afin d'étudier la réactivité des azimines en cycloaddition-1,3-dipolaire : deux azos acycliques (DIAD et DTBAD), un azo cyclique (PTAD) et un azo dissymétrique (ENDC) (Figure II.21).

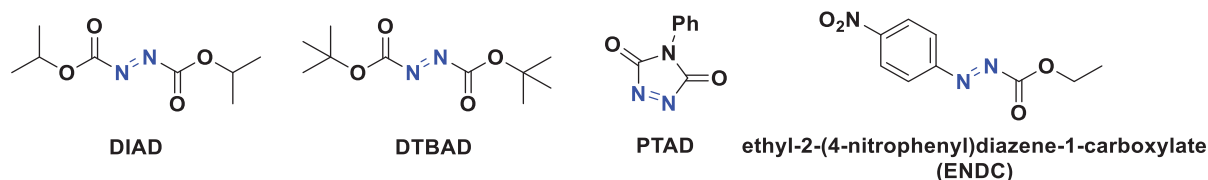


Figure II.21 : dérivés azos utilisés pour l'étude

Le composé ENDC est synthétisé en deux étapes à partir du chlorhydrate de la *p*-nitrophénylhydrazine. Il est protégé sur l'azote terminal en présence de

## Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane

chloroformate d'éthyle et de pyridine dans le dichlorométhane à température ambiante. L'hydrazine protégée est ensuite oxydée par le NBS pour obtenir le dérivé azo souhaité avec un rendement de 84% (Figure II.22).

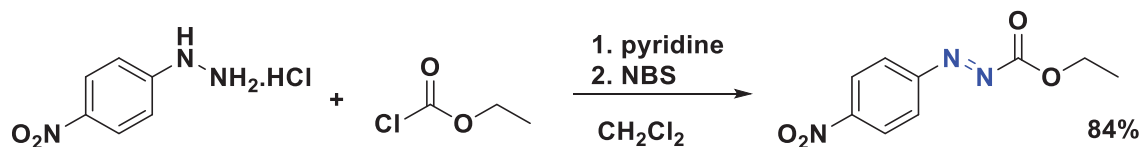


Figure II.22 : synthèse de l'ENDC

Comme pour l'étude précédente, les réactions sont menées en solvant deutéré, en milieu inerte, dans un tube RMN muni d'une vanne de Young.

### II.D.1. Cyclisation avec l'azimine A1

Nous avons testé la réactivité de l'azimine A1 en présence de DIAD et de DTBAD dans le  $\text{CDCl}_3$  à température ambiante puis à  $60^\circ\text{C}$  en utilisant le triméthoxybenzène comme étalon interne. Après 3 jours, aucune réactivité n'a été observée et les produits de départ ont été intégralement récupérés (Figure II.23, (1)).

En présence d'ENDC dans le toluène au reflux pendant 1 jour (Figure II.23, (2)), nous observons la dégradation de l'azimine par RMN  $^1\text{H}$ . La spectrométrie de masse a permis d'observer la formation de composés intégrant des fragments de cette azimine sur le dérivé azo. Nous pouvons émettre l'hypothèse d'un réarrangement ou d'une fragmentation d'un adduit instable de l'azimine et de l'ENDC.

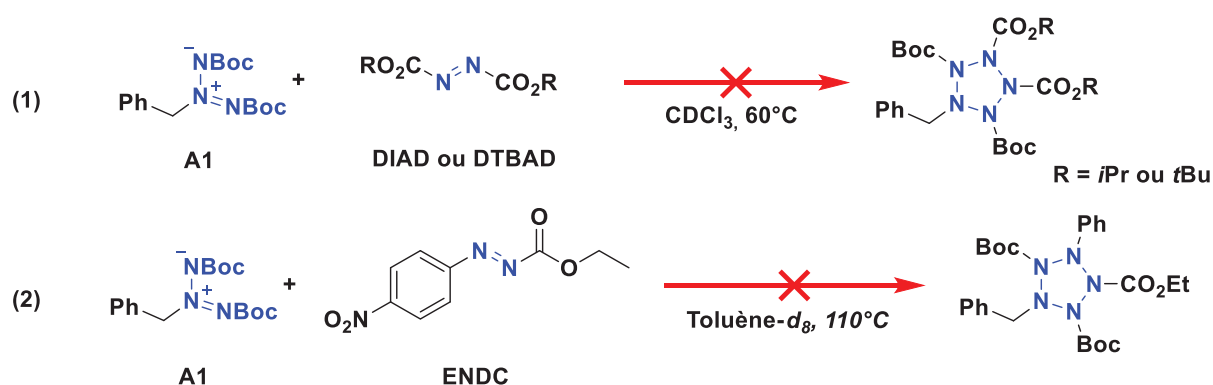


Figure II.23 : tentatives de cyclisation de l'azimine A1

Ces résultats suggèrent qu'il est possible d'activer l'azimine A1 en cycloaddition 1,3-dipolaire lors de l'utilisation de l'ENDC à haute température. Toutefois, seuls des produits de dégradation ont été détectés dans ces conditions. Ainsi, nous avons

## Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane

remplacé l'azimine **A1** par l'azimine **A5** afin de remplacer les groupement *t*-Bu par des groupements méthyles et diminuer la température de réaction.

L'azimine **A5** a été testée en cycloaddition 1,3-dipolaire en présence d'ENDC dans le toluène deutéré à température ambiante pendant 2 jours en utilisant le triméthoxybenzène comme étalon interne (Figure II.24). On observe par suivi RMN  $^1\text{H}$  une diminution lente des signaux caractéristiques de l'azimine, tandis que la concentration en dérivé azo reste constante. Cette observation suggère que l'azimine est malheureusement peu stable dans le milieu et qu'elle se décompose lentement.

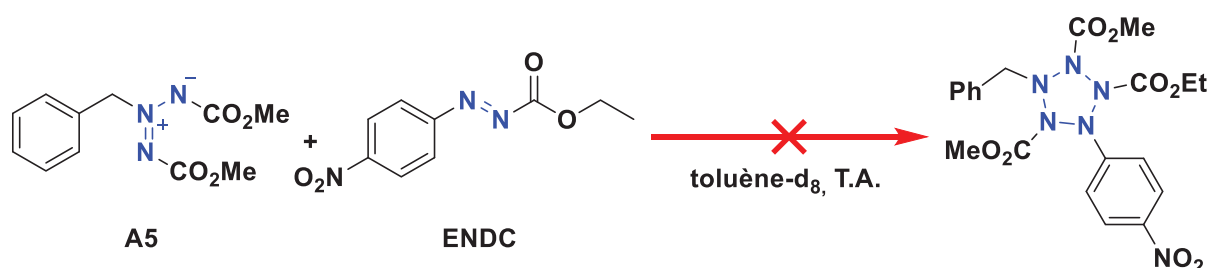


Figure II.24 : tentative de cycloaddition d'une azimine moins encombrée stériquement

Cette azimine ne permet donc pas d'observer l'influence de l'encombrement stérique sur la réactivité de ce type d'azimine en cycloaddition 1,3-dipolaire car elle n'est plus assez stabilisée.

### II.D.2. Cyclisation avec l'azimine **A3**

Nous avons étudié la réactivité de l'azimine **A3** en présence d'ENDC dans le toluène deutéré au reflux en utilisant le triméthoxybenzène comme étalon interne (Figure II.25). La réaction est suivie par RMN  $^1\text{H}$  et après 2 jours, les signaux caractéristiques de l'azimine et de l'azo ne sont plus visibles.

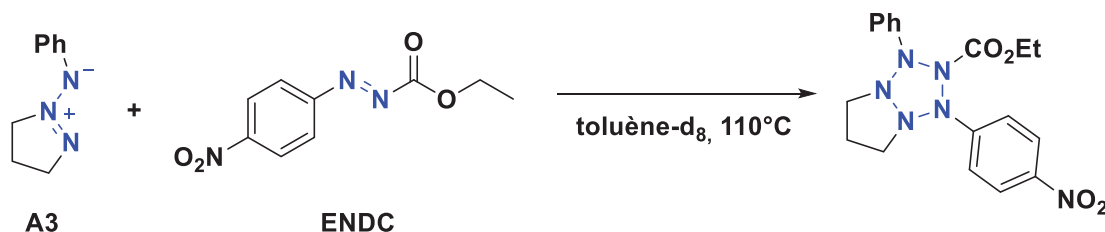


Figure II.25 : réaction 1,3-dipolaire entre l'azimine **A3** et l'ENDC

Après purification, plusieurs composés ont été isolés et les différentes fractions ont été analysés par LCMS. L'une d'entre elles révèle la présence d'un unique pic en LC correspondant à un  $m/z = 385,1606$  et à la formule brute  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_4$ . Ce résultat est

## Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane

très encourageant dans la mesure où le composé de cyclisation attendu possède un  $[M+H]^+$  calculé à 385,1619 (Figure II.26).

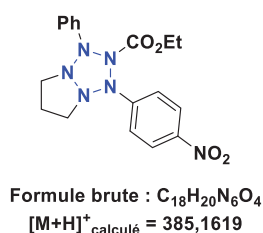


Figure II.26 : produit de cyclisation potentiel

En revanche, la RMN  $^1H$  est extrêmement complexe et ne permet malheureusement pas de confirmer la structure du composé obtenu. Il sera donc intéressant de reproduire cette synthèse sur de plus grandes quantités afin d'étudier cette réactivité plus en profondeur.

### II.D.3. Cyclisation avec l'aza-sydnone **A4**

Nous avons étudié la réactivité de l'aza-sydnone **A4** en présence d'ENDC dans le toluène- $d_8$  à  $110^\circ C$  en utilisant le triméthoxybenzène comme étalon interne (Figure II.27, (1)). La réaction est suivie par RMN  $^1H$  pendant une semaine mais aucune réactivité a été observée et les produit de départ ont été intégralement récupérés.

Nous avons alors testé l'utilisation du PTAD dans le toluène- $d_8$  à  $80^\circ C$  (Figure II.27, (2)). Ce composé a été choisi car le cycle « azo » est plan et devrait permettre de faciliter l'approche de l'aza-sydnone **A4**. Après 4 jours, on observe l'apparition de nouveaux signaux correspondant à la dégradation du dérivé azo. Une analyse par LCMS a permis de corrélérer l'apparition de ces signaux à la dégradation du dérivé azo utilisé, d'autant plus que l'aza-sydnone utilisée est récupérée intégralement en fin de réaction.

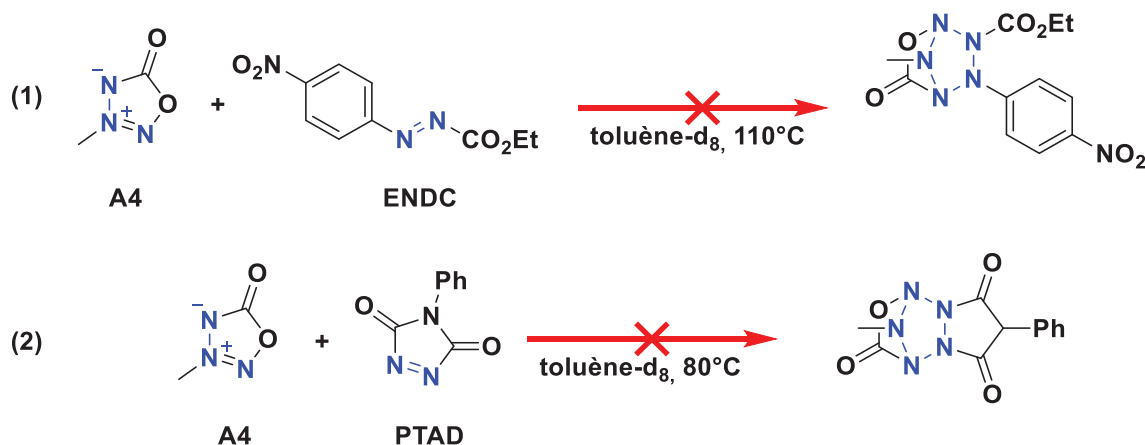


Figure II.27 : tentatives de cyclisation de l'aza-sydnone **A4**

## Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane

L'aza-sydnone **A4** n'est donc pas réactive en cycloaddition 1,3-dipolaire en présence de dérivés azos activés dans de telles conditions. Il sera néanmoins intéressant de renouveler ces expériences en présence d'un acide de Lewis afin de favoriser l'extrusion d'une molécule de CO<sub>2</sub> et d'activer la réactivité de ce composé en cycloaddition 1,3-dipolaire.

### III. Conclusion

Suite à une étude bibliographique, nous avons sélectionné 4 candidats possédant une structure du type azimine pour étudier leur réactivité en cycloaddition 1,3-dipolaire.

Nous avons mis en évidence la réactivité des azimines **A1** et **A3** vis-à-vis de la cycloaddition 1,3-dipolaire en présence d'un diénophile activé (DMAD). Ainsi, l'azimine **A1** a montré une réactivité originale en cyclisation de type aza-ène en présence de ce diénophile. Toutefois, seule l'azimine **A1** a démontré une réactivité en présence d'un autre diénophile pauvre (acrylate de méthyle). Les azimines **A2** et **A4** n'ont démontré aucune réactivité quel que soit le diénophile utilisé et les azimines **A5** et **A6** se sont dégradées au cours des différents tests.

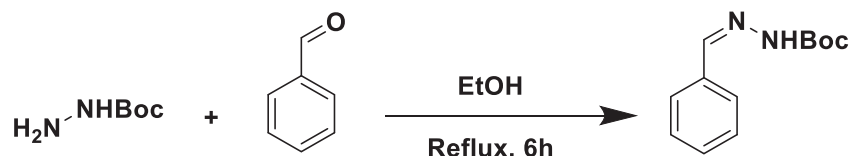
Nous avons ensuite tenté de réaliser la cycloaddition 1,3-dipolaire en présence de dérivés azos et des azimines précédemment réactives afin de générer un cycle saturé à 5 azotes. Les premiers résultats laissent apparaître une absence de réactivité ou une décomposition partielle de ces composés. Toutefois, l'azimine **A3**, riche électroniquement, a démontré une réactivité intéressante en présence d'un azo dissymétrique (ENDC). Nous avons été en mesure d'isoler un composé dont l'analyse HRMS correspond à l'adduit recherché. Il sera nécessaire d'approfondir l'étude effectuée afin de valider les résultats obtenus.

## IV. Partie expérimentale

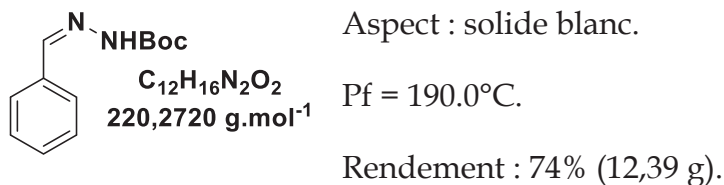
### IV.A. Synthèse d'azimes et d'azo

#### IV.A.1. Synthèse de précurseurs

##### IV.A.1.a. Synthèse du tert-butyl 2-benzylidènehydrazine-1-carboxylate



A une solution de *tert*-butyle hydrazinecarboxylate (10 g ; 75,7 mmol ; 1 éq.) dans 250 mL d'éthanol absolu est ajouté le benzaldéhyde (7,7 mL ; 8,05 g ; 75,7 mmol ; 1 éq.). La solution est agitée à reflux pendant 3 heures puis est refroidie à 0°C. Le précipité est filtré sur verre fritté et lavé avec de l'éthanol à 0°C.



RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 1,54 (s, 9H, *t*-Bu) ; 7,34-7,37 (m, 3H, CH<sub>arom.</sub>) ; 7,66-7,68 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>) ; 7,83 (s, 1H, CH<sub>hydrazone</sub>).

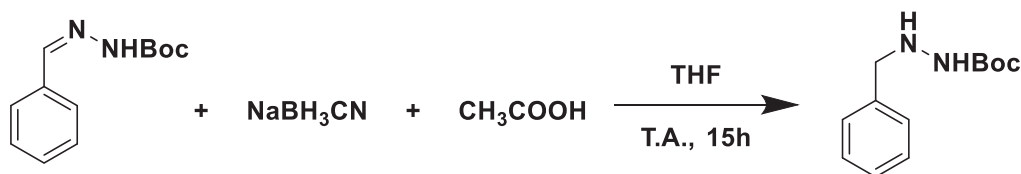
RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 28,4 (CH<sub>3</sub> *t*-Bu) ; 81,6 (C<sub>quat.</sub> *t*-Bu) ; 127,3 (CH<sub>arom.</sub>) ; 128,7 (CH<sub>arom.</sub>) ; 129,9 (CH<sub>arom.</sub>) ; 134,0 (C<sub>quat.</sub> arom.) ; 143,8 (C<sub>quat.</sub> Ar-CH=N) ; 152,6 (C=O).

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) ν = 3247, 2982, 1705, 1687, 1524, 1369, 1268, 1246, 1150, 1130, 1054, 859, 757, 691 cm<sup>-1</sup>.

HRMS (ESI) : [M+H]<sup>+</sup><sub>mesuré</sub> = 243,1104 et [M+H]<sup>+</sup><sub>calculé</sub> = 243,1106.

[2M+Na]<sup>+</sup><sub>mesuré</sub> = 463,2318 et [2M+Na]<sup>+</sup><sub>calculé</sub> = 463,2316.

##### IV.A.1.b. Synthèse du tert-butyl 2-benzylhydrazine-1-carboxylate



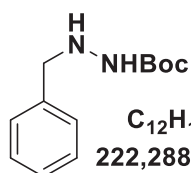
A une solution de *tert*-butyl 2-benzylidènehydrazine-1-carboxylate (12,39 g ; 56,3 mmol ; 1 éq.) dans 300 mL de THF à 0°C est ajouté le NaBH<sub>3</sub>CN (5,31 g ; 84,4 mmol ; 1,5 éq.) puis 120 mL d'acide acétique au goutte à goutte. La solution est agitée 15 minutes à 0°C puis 15 heures à température ambiante. Le THF est évaporé sous vide



## Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane

puis la solution est basifiée à pH=8 avec une solution de NaHCO<sub>3</sub> saturée. Le composé est extrait de la phase aqueuse avec 3x25 mL d'acétate d'éthyle et la phase organique est lavée avec 2x25 mL d'une solution aqueuse de NaHCO<sub>3</sub> saturée puis 25 mL d'une solution aqueuse de NaCl saturée. La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée puis le solvant est évaporé à sec.

Le résidu est repris dans 180 mL de méthanol et 88 mL d'une solution de soude (1N) puis la solution est agitée à reflux pendant une heure. Les solvants sont évaporés sous vide puis le résidu est repris dans 100 mL d'acétate d'éthyle et 100 mL d'eau permutée. Le composé est extrait de la phase aqueuse avec 3x25 mL d'acétate d'éthyle puis la phase organique est lavée avec 2x25 mL d'eau permutée et 25 mL d'une solution aqueuse saturée en NaCl. La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée puis le solvant est évaporé à sec.



**C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**  
**222,2880 g.mol<sup>-1</sup>**

Aspect : solide blanc.

Pf = 39.3°C.

Rendement : 98% (12.13 g).

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 1,38 (s, 9H, *t*-Bu) ; 3,90 (s, 2H, CH<sub>2</sub>) ; 4,12 (s, 1H, NH) ; 6,11 (s, 1H, NH) ; 7,14-7,26 (m, 5H, CH<sub>arom.</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 28,5 (CH<sub>3</sub> *t*-Bu) ; 55,9 (C<sub>quat.t-Bu.</sub>) ; 80,6 (CH<sub>2</sub>) ; 127,6 (C<sub>quat. arom.</sub>) ; 128,6 (C<sub>arom.</sub>) ; 129,1 (C<sub>arom.</sub>) ; 137,7 (C<sub>quat. arom.</sub>) ; 156,8 (C=O).

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) ν = 499, 815, 700, 751, 833, 873, 1014, 1147, 1254, 1276, 1365, 1458, 1497, 1708, 2885, 1978, 3296 cm<sup>-1</sup>.

HRMS (ESI) : [M+H]<sup>+</sup><sub>mesuré</sub> = 223,1445 et [M+H]<sup>+</sup><sub>calculé</sub> = 223,1441.

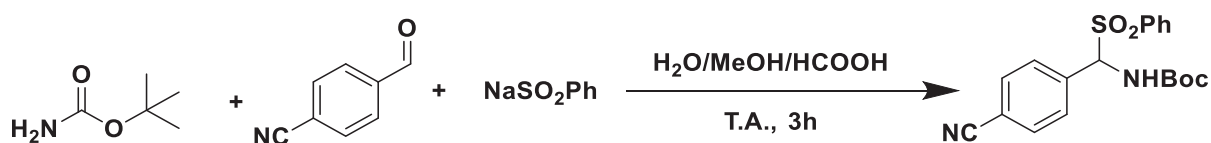
[M+Na]<sup>+</sup><sub>mesuré</sub> = 245,1264 et [M+ Na]<sup>+</sup><sub>calculé</sub> = 245,1260.

[2M+H]<sup>+</sup><sub>mesuré</sub> = 445,2827 et [2M+H]<sup>+</sup><sub>calculé</sub> = 445,2809.

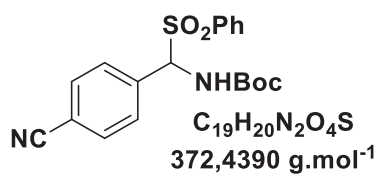
[2M+Na]<sup>+</sup><sub>mesuré</sub> = 467,2652 et [2M+Na]<sup>+</sup><sub>calculé</sub> = 467,2629.

## Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane

### IV.A.1.c. Synthèse du tert-butyl ((4-cyanophényl)(phénylesulfonyl)méthyl)carbamate



Dans une solution d'eau permutée (86 mL), de méthanol (42 mL) et d'acide formique (26 mL) est ajouté le *p*-cyanobenzaldéhyde (8,39 g ; 63,25 mmol ; 1,5 éq.) puis le *tert*-butylcarbamate (5 g ; 42,68 mmol ; 1 éq.) et le benzènesulfinate de sodium (16,12 g ; 98,20 mmol ; 2,3 éq.). Le mélange est agité pendant 8 jours à température ambiante puis est filtré sur verre fritté. Le précipité est lavé avec 100 mL d'eau puis avec 100 mL d'un mélange Et<sub>2</sub>O/*n*-pentane : 50/50. Le solide est ensuite solubilisé à chaud dans 200 mL d'éther diéthylique puis filtré à chaud. Le filtrat est ensuite évaporé à sec.



Aspect : solide blanc.

Pf = 193,0°C.

Rendement : 100% (15,90 g).

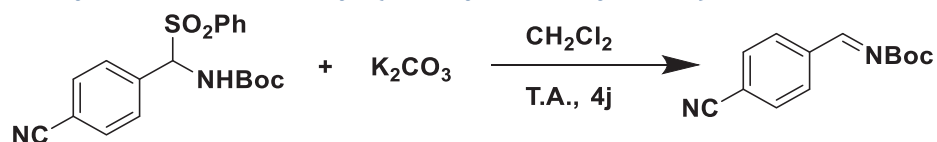
RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 1,25 (s, 9H, *t*-Bu) ; 5,76 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 10.9 Hz, CH) ; 5,98 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 10.9 Hz, NH) ; 7,55-7,60 (m, 4H, CH<sub>arom.</sub>) ; 7,66-7,73 (m, 3H, CH<sub>arom.</sub>) ; 7,90-7,94 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 27,9 (CH<sub>3</sub> *t*-Bu) ; 113,7 (C<sub>quat.t</sub>-Bu.) ; 118,1 (CH) ; 129,3 ; 129,4 ; 129,7 ; 130,2 ; 132,4 ; 134,4 (9 C<sub>arom.</sub> et 3 C<sub>quat. arom.</sub>), 134,9 (C<sub>quat. arom.</sub>) ; 136,2 (C<sub>quat. arom.</sub>) ; 153,3 (C=O).

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) ν = 1447, 1506, 1522, 1702, 2234, 3373 cm<sup>-1</sup>.

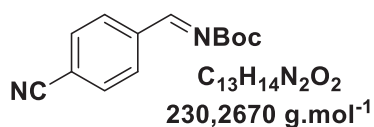
HRMS (ESI) : [M+Na]<sup>+</sup> mesuré = 395,1043 et [M+Na]<sup>+</sup> calculé = 395,1036.

### IV.A.1.d. Synthèse du tert-butyl (4-isocyanobenzylidène)carbamate



Dans 570 mL de dichlorométhane sont ajoutés le *tert*-butyl((4-cyanophényl)(phénylesulfonyl)méthyl)carbamate (7,45 g ; 20 mmol ; 1 éq.) puis le carbonate de potassium (3,04 g ; 22 mmol ; 1,1 éq.) par petites quantités. Le mélange est agité à température ambiante pendant 4 jours puis filtré et la solution est évaporée à sec.

## Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane



Aspect : solide blanc.

Pf = 88°C.

Rendement : 100% (4,61 g).

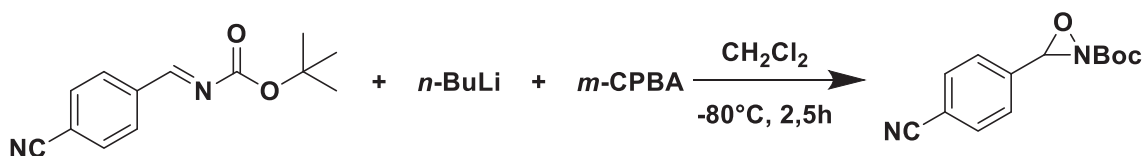
RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 1,59 (s, 9H, *t*-Bu) ; 7,77 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8,5 Hz, CH<sub>arom.</sub>) ; 8,0 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8,5 Hz, CH<sub>arom.</sub>) ; 8,82 (s, 1H, CH).

RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 27,6 (CH<sub>3</sub> *t*-Bu) ; 82,8 (C<sub>quat.</sub> *t*-Bu) ; 116,1 (C<sub>quat.</sub> arom.) ; 117,7 (C<sub>quat.</sub> cyano) ; 129,7 (C<sub>quat.</sub> arom.) ; 132,3 (C<sub>quat.</sub> arom.) ; 137,5 (C<sub>quat.</sub> arom.) ; 161,6 (C=O) ; 166,5 (C=N).

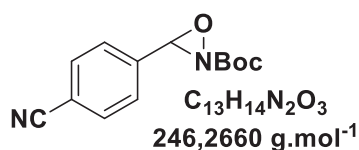
IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) ν = 535, 547, 563, 715, 751, 833, 847, 882, 976, 1147, 1216, 1224, 1278, 1367, 1389, 1504, 1566, 1632, 1698, 2230, 2936, 2990 cm<sup>-1</sup>.

HRMS (ESI) : [M+Na]<sup>+</sup><sub>mesuré</sub> = 253,0947 et [M+Na]<sup>+</sup><sub>calculé</sub> = 253,0947.

### IV.A.1.e. Synthèse de l'oxaziridine **O1**



Dans 20 mL de dichlorométhane est solubilisé le *m*-CPBA (77%) (1,34 g ; 6 mmol ; 1 éq.). Il est lavé par 2x20 mL d'une solution de K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (5,35 g/2,6 g) dans 50 mL d'eau permutée puis le dichlorométhane est transvasé dans un schlenk séché à la flamme et est évaporé sous vide (attention le *m*-CPBA sec est pyrotechnique). Le *m*-CPBA est dissout dans 40 mL de dichlorométhane anhydre puis la température de la solution est abaissée à -80°C. Le *n*-BuLi (2,39 mL ; 6 mmol ; 1 éq.) est ajouté au goutte à goutte puis le *tert*-butyl(4-isocyanobenzylidène)carbamate (1,38 g ; 6 mmol ; 1 éq.) préalablement solubilisé dans 4 mL de dichlorométhane anhydre est ajouté. La solution est agitée 2h30 à -80°C puis la température du système est laissée remonter à -10°C et 0,47 g (3 mmol ; 0,5 éq.) de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont ajoutés. La solution est lavée par 3x20 mL d'une solution aqueuse de NaHCO<sub>3</sub> saturée puis la phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub> et est évaporée sous vide.



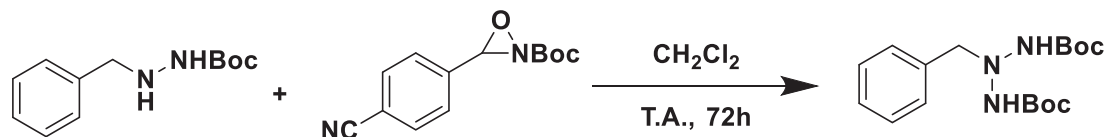
Aspect : solide blanc.

Rendement : 38% (0,56 g).

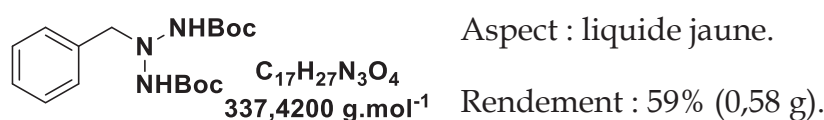
RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 1,15 (s, 9H, CH<sub>3</sub> *t*-Bu,<sub>trans</sub>) ; 1,54 (s, 9H, CH<sub>3</sub> *t*-Bu,<sub>cis</sub>) ; 5,07 (s, 1H, CH<sub>cis</sub>) ; 5,35 (s, 1H, CH<sub>trans</sub>) ; 7,57-7,73 (m, 8H, CH<sub>arom.</sub> <sub>cis+trans</sub>).

## Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane

### IV.A.1.f. Synthèse du triazane T1



Dans un schlenk séché à la flamme le *tert*-butyl 2-benzylhydrazine-1-carboxylate (0,64 g ; 2,9 mmol ; 1 éq.) est solubilisé dans 30 mL de dichlorométhane anhydre puis l'oxaziridine (0,66 g ; 2,9 mmol ; 1 éq.) est ajoutée. La solution est agitée pendant 3 jours à température ambiante puis le solvant est évaporé sous vide. Le résidu est ensuite purifié sur gel de silice (éluant = CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Cyclohexane 4/6).



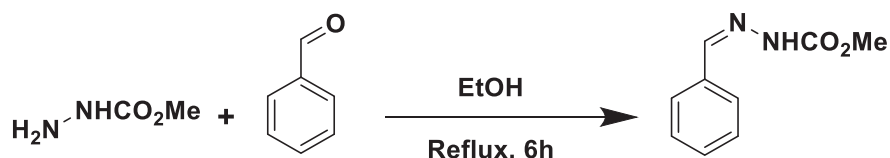
RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 1,43 (s, 18H, *t*-Bu) ; 4,42 (s, 2H, CH<sub>2</sub>) ; 5,10 (s, 2H, NH) ; 7,28–7,40 (m, 5H, CH<sub>arom.</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 28,4 (CH<sub>3</sub> *t*-Bu) ; 62,9 (C<sub>quat</sub> *t*-Bu) ; 80,9 (CH<sub>2</sub>) ; 127,7 (CH<sub>arom.</sub>) ; 128,3 (CH<sub>arom.</sub>) ; 129,5 (C<sub>quat.</sub>arom.) ; 136,2 (C<sub>quat.</sub>arom.) ; 154,8 (C=O).

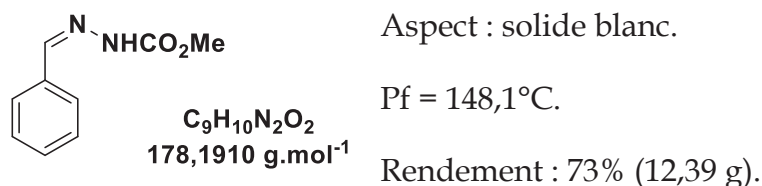
IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) ν = 1456, 1496, 1690, 2977, 3315 cm<sup>-1</sup>.

HRMS (ESI) : [M+Na]<sup>+</sup><sub>mesuré</sub> = 360,1898 et [M+Na]<sup>+</sup><sub>calculé</sub> = 360,1900.

### IV.A.1.g. Synthèse du méthyle 2-benzylidènehydrazine-1-carboxylate



A une solution de méthyle hydrazinecarboxylate (3,18 g ; 30 mmol ; 1 éq.) dans 100 mL d'éthanol absolu est ajouté le benzaldéhyde (3,1 mL ; 2,70 g ; 30 mmol ; 1 éq.). La solution est agitée à reflux pendant 3 heures puis est refroidie à 0°C. Le précipité est filtré sur verre fritté et lavé avec 100 mL d'éthanol préalablement refroidi à 0°C.



RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 3,86 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ; 7,37-7,39 (m, 3H, CH<sub>arom.</sub>) ; 7,67-7,70 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>) ; 7,86 (s, 1H, CH<sub>hydrazone</sub>).

## Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane

RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 53,2 ( $\text{CH}_3$ ) ; 127,4 ( $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ) ; 128,8 ( $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ) ; 130,2 ( $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ) ; 133,7 ( $\text{C}_{\text{quat. arom.}}$ ) ; 144,8 ( $\text{C}=\text{N}$ ) ; 154,3 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

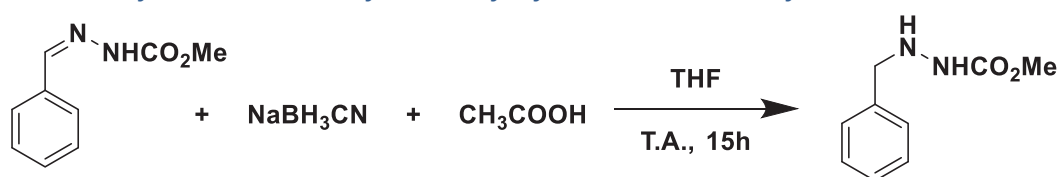
IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$  = 511, 698, 770, 956, 1044, 1248, 1363, 1436, 1556, 1695, 2954, 3048, 3195  $\text{cm}^{-1}$ .

HRMS (ESI) :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  mesuré = 179,0811 et  $[\text{M}+\text{H}]^+$  calculé = 179,0815.

$[\text{M}+\text{Na}]^+$  mesuré = 201,0629 et  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  calculé = 201,0634.

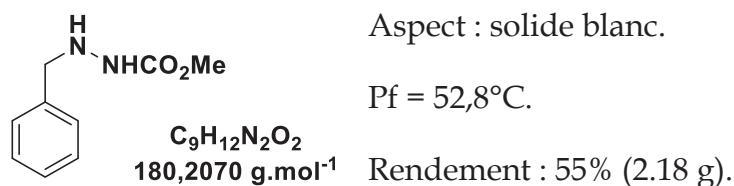
$[2\text{M}+\text{Na}]^+$  mesuré = 379,1369 et  $[2\text{M}+\text{Na}]^+$  calculé = 379,1377.

### IV.A.1.h. Synthèse du méthyl 2-benzylhydrazine-1-carboxylate



A une solution de méthyl 2-benzylidènehydrazine-1-carboxylate (3,89 g ; 21,82 mmol ; 1 éq.) dans 120 mL de THF à  $0^\circ\text{C}$  est ajouté  $\text{NaBH}_3\text{CN}$  (2,06 g ; 32,73 mmol ; 1,5 éq.) de puis 48 mL d'acide acétique au goutte à goutte. La solution est agitée 15 minutes à  $0^\circ\text{C}$  puis 15 heures à température ambiante. Le THF est évaporé sous vide puis la solution est basifiée à  $\text{pH}=8$  avec une solution de  $\text{NaHCO}_3$  saturée. Le composé est extrait de la phase aqueuse avec  $3 \times 25$  mL d'acétate d'éthyle et la phase organique est lavée avec  $2 \times 25$  mL d'une solution aqueuse de  $\text{NaHCO}_3$  saturée puis 25 mL d'une solution aqueuse de  $\text{NaCl}$  saturée. La phase organique est séchée sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrée puis le solvant est évaporé.

Le résidu est repris dans 70 mL de méthanol et 36 mL d'une solution de soude (1N) puis agité à reflux pendant une heure. La solution est évaporée sous vide puis le résidu est repris dans 100 mL d'acétate d'éthyle et 100 mL d'eau permutée. Le composé est extrait de la phase aqueuse avec  $3 \times 25$  mL d'acétate d'éthyle puis la phase organique est lavée avec  $2 \times 25$  mL d'eau permutée et 25 mL d'une solution aqueuse saturée en  $\text{NaCl}$ . La phase organique est séchée sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrée puis le solvant est évaporé à sec.



RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 3,73 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ; 4,03 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ) ; 3,34 (s, 1H, NH) ; 6,22 (s, 1H, NH) ; 7,34-7,36 (m, 5H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ).

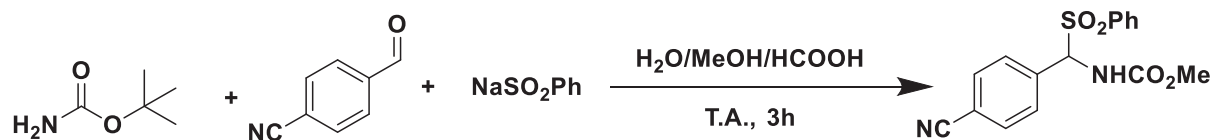
## Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane

IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$  = 589, 697, 746, 872, 1044, 1053, 1149, 1263, 1477, 1525, 1687, 2956, 3032, 3248, 3328  $\text{cm}^{-1}$ .

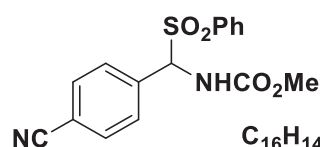
HRMS (ESI) :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  mesuré = 181,0969 et  $[\text{M}+\text{H}]^+$  calculé = 181,0972.

$[\text{M}+\text{Na}]^+$  mesuré = 203,0789 et  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  calculé = 203,0791.

### IV.A.1.i. Synthèse du méthyl ((4-cyanophényl)(phénylesulfonyl)méthyl) carbamate



Dans une solution d'eau permutée (41 mL), de méthanol (20 mL) et d'acide formique (12,5 mL) est ajouté le *p*-cyanobenzaldéhyde (3,94 g ; 30 mmol ; 1,5 éq.) puis le méthylcarbamate (1,50 g ; 20 mmol ; 1 éq.) et le benzènesulfinate de sodium (11,82 g ; 72 mmol ; 2,3 éq.). La solution est agitée pendant 8 jours à température ambiante puis est filtrée sur verre fritté. Le précipité est lavé avec 100 mL d'eau puis avec 100 mL d'un mélange Et<sub>2</sub>O/*n*-pentane 50/50. Le solide est ensuite solubilisé à chaud dans 200 mL d'éther diéthylique puis filtré à chaud et le filtrat est évaporé à sec.



Aspect : solide blanc.

Pf = 98,3°C.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$   
330,3580  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Rendement : 100% (9,91 g).

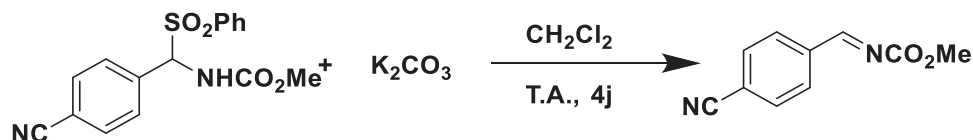
RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 3,54 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ; 6,00 (s, 2H, Ar-CH=N et NH) ; 7,53-7,60 (m, 4H, CH<sub>arom.</sub>) ; 7,69-7,72 (m, 3H, CH<sub>arom.</sub>) ; 7,86-7,89 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>).

IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$  = 540, 687, 730, 768, 846, 1083, 1147, 1311, 1359, 1447, 1714, 2234, 3166, 3261  $\text{cm}^{-1}$ .

HRMS (ESI) :  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  mesuré = 353,0551 et  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  calculé = 353,0566.

$[\text{2M}+\text{Na}]^+$  mesuré = 683,1215 et  $[\text{2M}+\text{Na}]^+$  calculé = 683,1241.

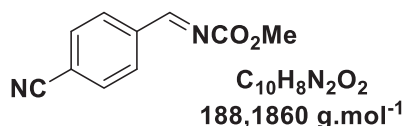
### IV.A.1.j. Synthèse du méthyl (4-isocyanobenzylidène)carbamate



Dans 85 mL de dichlorométhane sont ajoutés le méthyl((4-cyanophényl)(phénylesulfonyl)méthyl)carbamate (0,99 g ; 3,00 mmol ; 1 éq.) puis le carbonate de potassium (0,46 g ; 3,3 mmol ; 1,1 éq.) par petites quantités. Le

## Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane

mélange est agité à température ambiante pendant 4 jours puis est filtré et concentré sous vide.



Aspect : solide blanc.

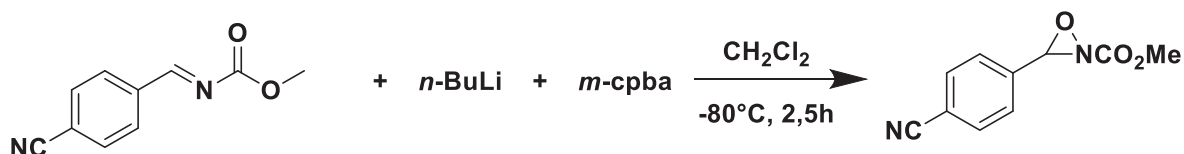
Rendement : 100% (0,57 g).

RMN  $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm) = 3,56 (s, 3H,  $CH_3$ ) ; 7,67 (d, 2H,  $^3J = 8,6 \text{ Hz}$ ,  $CH_{arom.}$ ) ; 7,86 (d, 2H,  $^3J = 8,6 \text{ Hz}$ ,  $CH_{arom.}$ ) ; 8,66 (s, 1H, CH).

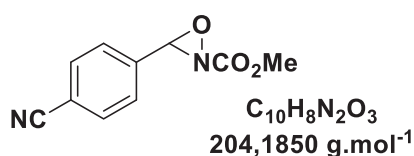
IR (ATR,  $cm^{-1}$ )  $\nu = 539, 570, 836, 956, 1015, 1216, 1255, 1372, 1430, 1537, 1629, 1703, 2227, 2960, 3282 \text{ cm}^{-1}$ .

HRMS (ESI) :  $[M+H]^+$ <sub>mesuré</sub> = 189,0658 et  $[M+H]^+$ <sub>calculé</sub> = 189,0659.

### IV.A.1.k. Synthèse de l'oxaziridine O2



Dans 20 mL de dichlorométhane est solubilisé le *m*-CPBA (77%) (0,4258 g ; 1,90 mmol ; 1 éq.) puis il est lavé par 2x20 mL d'une solution de  $K_2HPO_4/KH_2PO_4$  (5,35 g/2,6 g) dans 50 mL d'eau permutée puis la solution est transvasée dans un schlenk préalablement séché à la flamme et le solvant est évaporé sous vide (attention le *m*-CPBA sec est pyrotechnique). Le *m*-CPBA est dissout dans 13 mL de dichlorométhane anhydre puis la température de la solution est abaissée à  $-80^\circ C$ . Le *n*-BuLi (0,76 mL ; 1,9 mmol ; 1 éq.) est ajouté au goutte à goutte puis le méthyl(4-isocyanobenzylidène)carbamate (0,37 g ; 1,9 mmol ; 1 éq.) préalablement solubilisé dans 2 mL de dichlorométhane anhydre est ajouté. La solution est agitée 2h30 à  $-80^\circ C$  puis la température du système est laissée remonter à  $-10^\circ C$  et 0,15 g (0,95 mmol ; 0,5 éq.) de  $Na_2S_2O_3$  sont ajoutés. La solution est lavée par 3x20 mL d'une solution aqueuse de  $NaHCO_3$  saturée puis la phase organique est séchée sur  $MgSO_4$ , filtrée et le solvant est évaporé sous vide. Le rendement RMN a été calculé par intégration relative du proton de l'oxaziridine O1 à 5,16 ppm et du proton du sous-produit (benzaldéhyde) à 10,10 ppm.



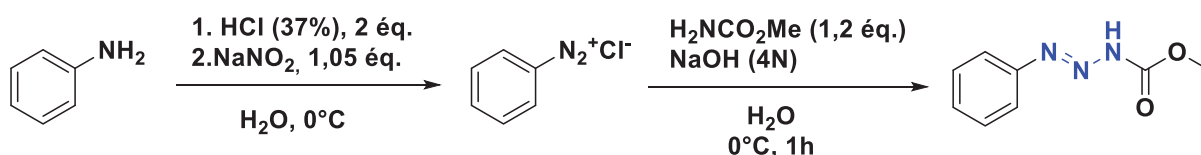
Aspect : solide blanc.

Rendement RMN : 52%.

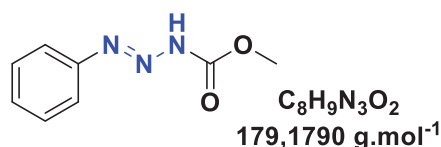
RMN  $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm) = 3,93 (s, 3H,  $CH_3$ ) ; 5,16 (s, 1H, CH) ; 7,58-7,61 (m, 2H,  $CH_{arom.}$ ) ; 7,72-7,75 (m, 2H,  $CH_{arom.}$ ).

## Chapitre 4 : Réactivité des azimes en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane

### IV.A.1.l. Synthèse du méthyl 3-phényltriaz-2-ène-1-carboxylate



Dans un ballon de 50 mL est ajoutée une solution d'aniline (0,9313 g ; 0,9113 mL ; 10 mmol ; 1 éq.) dans 10 mL d'eau distillée puis la température du mélange est abaissée à 0°C. L'acide chlorhydrique 37% (2,14 mL ; 20 mmol ; 2 éq.) est ajouté au goutte à goutte puis une solution de NaNO<sub>2</sub> (0,7244 g ; 10,5 mmol ; 1,05 éq.) dans 2 mL d'eau distillée est ajoutée au goutte à goutte en maintenant la température à 0°C. Une solution de carbamate de méthyle (0,9008 g ; 12 mmol ; 1,2 éq.) dans 5 mL de NaOH (4N) est ajoutée au goutte à goutte au mélange puis est agitée une heure à 0°C. La solution est filtrée à froid à l'abri de la lumière puis le filtrat obtenu refroidi à 0°C est neutralisé avec 200 mL de NH<sub>4</sub>Cl toujours à l'abri de la lumière. Le précipité obtenu est filtré, séché sous vide puis conservé à l'abri de la lumière.



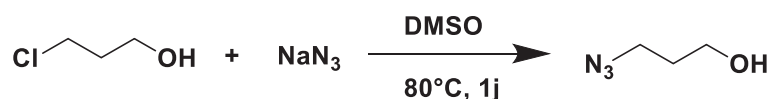
Aspect : solide orange.

Rendement : 44% (0,79 g).

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 3,94 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ; 7,34-7,46 (m, 3H, CH<sub>arom.</sub>) ; 7,60-7,64 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>).

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) ν = 519, 688, 765, 916, 1011, 1150, 1166, 1288, 1368, 1479, 1681, 1707, 2904, 3089, 3169, 3249 cm<sup>-1</sup>.

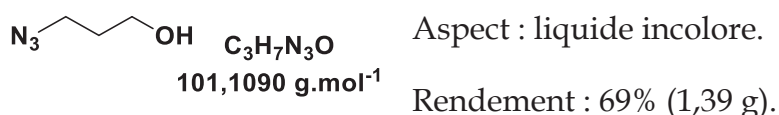
### IV.A.1.m. Synthèse du 3-azidopropan-1-ol



L'azoture de sodium (1,37 g ; 21 mmol ; 1,05 éq.) est solubilisé dans 40 mL de DMSO puis le 3-chloropropan-1-ol (1,2 mL ; 1,89 g ; 20 mmol ; 1 éq.) est ajouté. Le mélange est agité à 80°C pendant un jour puis laissé redescendre à température ambiante. Une solution aqueuse de NaCl saturée (200 mL) et de l'éther diéthylique 50 mL sont ajoutés. Le composé est extrait de la phase aqueuse avec 8x40 mL d'éther diéthylique puis la phase organique est lavée avec 2x40 mL d'une solution aqueuse de NaCl saturée, séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée puis le solvant est évaporé sous vide.



## Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane

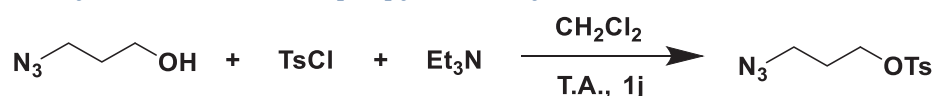


RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 1,84 (quint, 2H,  $^3J = 6,3 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ) ; 3,46 (t, 2H,  $^3J = 6,3 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ) ; 3,76 (t, 2H,  $^3J = 6,3 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ).

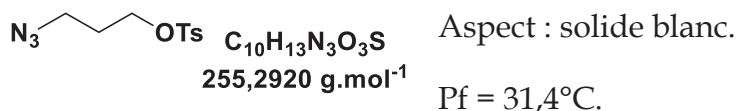
RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 31,4 ( $\text{CH}_2$ ) ; 48,2 ( $\text{CH}_2\text{N}_3$ ) ; 59,2 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ).

IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu = 557, 901, 956, 1046, 1258, 1344, 1455, 2091, 2881, 2944, 3341 \text{ cm}^{-1}$ .

### IV.A.1.n. Synthèse du 3-azidopropyl 4-méthylbenzènesulfonate



Le 3-azidopropan-1-ol (1,55 g ; 15,34 mmol ; 1 éq.) est solubilisé dans 30 mL de dichlorométhane puis le chlorure de 4-méthylbenzènesulfonyl (3,07 g ; 16,11 mmol ; 1,05 éq.) est ajouté. La température du système est abaissée à  $0^\circ\text{C}$  puis la triéthylamine (2,25 mL ; 1,63 g ; 16,11 mmol ; 1,05 éq.) est ajoutée au goutte à goutte. La solution est agitée 15 minutes à  $0^\circ\text{C}$  puis 1 jour à température ambiante. Le mélange est évaporé sous vide puis repris dans 30 mL d'éther diéthylique et filtré sur verre fritté. La solution est évaporée sous vide puis le résidu est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant = gradient cyclohexane/ AcOEt).



Rendement : 73% (2,86 g).

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 1,89 (quint, 2H,  $^3J = 6,2 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ) ; 3,38 (t, 2H,  $^3J = 6,2 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ) ; 4,11 (t, 2H,  $^3J = 6,2 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ) ; 7,37 (d, 2H,  $^3J = 8,1 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ) ; 7,81 (d, 2H,  $^3J = 8,1 \text{ Hz}$ ,  $-\text{CH}_{\text{arom.}}$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 21,6 ( $\text{CH}_3$ ) ; 28,4 ( $\text{CH}_2$ ) ; 47,3 ( $\text{CH}_2\text{N}_3$ ) ; 67,1 ( $\text{CH}_2\text{OTs}$ ) ; 127,9 ( $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ) ; 129,9 ( $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ) ; 132,8 ( $\text{C}_{\text{arom. quat.}}$ ) ; 145,1 ( $\text{C}_{\text{arom. quat.}}$ ).

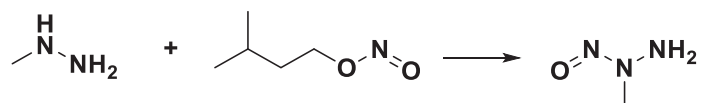
IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu = 478, 550, 660, 759, 810, 840, 910, 942, 1023, 1098, 1171, 1272, 1289, 1343, 1464, 1598, 2096, 2897, 2970, 2997 \text{ cm}^{-1}$ .

HRMS (ESI) :  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  mesuré = 278,0568 et  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  calculé = 278,0570.

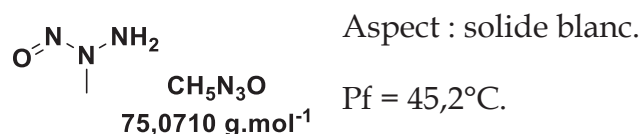
$[\text{2M}+\text{Na}]^+$  mesuré = 533,1243 et  $[\text{2M}+\text{Na}]^+$  calculé = 533,1247.

## Chapitre 4 : Réactivité des azimes en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane

### IV.A.1.o. Synthèse de la MMH nitrosée



La MMH (1,4264 g ; 19 mmol ; 1 éq.) est ajoutée dans un schlenk sous atmosphère d'argon puis le nitrite d'isopentyle (3 mL ; 2,6160 g ; 22,33 mmol ; 1,2 éq.) est ajouté au goutte à goutte à 0°C. Le mélange est ensuite agité 1 jour à température ambiante puis le précipité obtenu est filtré (attention, ce composé est pyrotechnique).



Rendement : 66% (0,94 g).

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 3,81 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ; 6,02 (s, 2H, NH<sub>2</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 39,3 (CH<sub>3</sub>).

RMN <sup>15</sup>N (40 MHz, NH<sub>3</sub>) δ (ppm) = +472,8 (s, 1N, NO) ; +93,2 (t, <sup>1</sup>J<sub>N-H</sub> = 57,3 Hz ,1N).

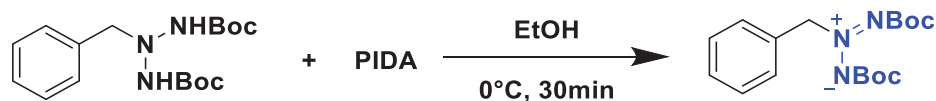
IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) ν = 686, 807, 963, 1021, 1078, 1126, 1260, 1340, 1377, 1435, 1491, 1576, 2015, 2161, 2333, 2529, 2748, 2952, 3072, 3186, 3275 cm<sup>-1</sup>.

Indice de sensibilité à l'impact = 6 J.

Indice de sensibilité à la friction = >360 N.

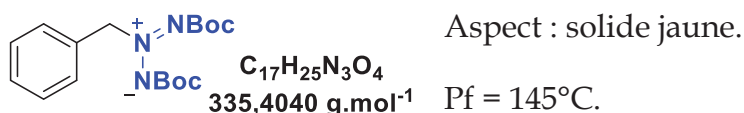
### IV.A.2. Synthèse d'azimes

#### IV.A.2.a. Synthèse de l'azimine A1



Le di-*tert*-butyl-2-benzyltriazane-1,3-dicarboxylate (0,174 g ; 0,52 mmol ; 1 éq.) est solubilisé dans 10 mL d'éthanol absolu puis la température du système est abaissée à 0°C. Le PIDA (0,37 g ; 1,14 mmol ; 2,2 éq.) est ajouté puis la solution est agitée pendant 30 minutes à 0°C. Le solvant est évaporé sous vide puis le résidu est repris dans 20 mL d'eau permutée et 20 mL d'acétate d'éthyle. La phase organique est lavée avec 3x10 mL d'eau permutée puis avec 10 mL de NaCl saturé. Elle est séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée puis le solvant est évaporé sous vide. Le résidu est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant = gradient cyclohexane/ AcOEt).

## Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane



Rendement : 63% (0,11 g).

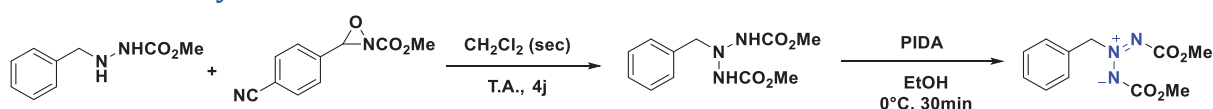
RMN  $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm) = 1,52 (s, 18H, *t*-Bu) ; 5,50 (s, 2H,  $CH_2$ ) ; 7,36-7,38 (m, 3H,  $CH_{arom.}$ ) ; 7,48-7,50 (m, 2H,  $CH_{arom.}$ ).

RMN  $^{13}C$  (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm) = 28,2 ( $CH_3$  *t*-Bu) ; 74,3 ( $CH_2$ ) ; 82,8 ( $C_{quat.}$  *t*-Bu) ; 128,8 ( $CH_{arom.}$ ) ; 129,0 ( $CH_{arom.}$ ) ; 129,2 ( $CH_{arom.}$ ) ; 132,3 ( $C_{quat.}$  arom.) ; 156,7 (C=O).

IR (ATR,  $cm^{-1}$ )  $\nu$  = 1467, 1690, 1704, 2927, 2975  $cm^{-1}$ .

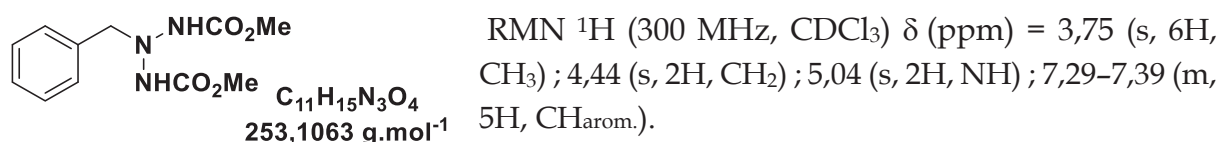
HRMS (ESI) :  $[M+Na]^+$  mesuré = 358,1728 et  $[M+Na]^+$  calculé = 358,1743.

### IV.A.2.b. Synthèse de l'azimine A5



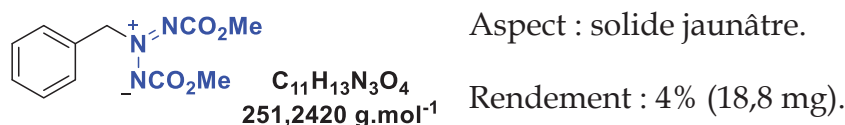
Dans un schlenk séché à la flamme le méthyl 2-benzylhydrazine-1-carboxylate (0,22 g ; 1,23 mmol ; 1 éq.) est solubilisé dans 13 mL de dichlorométhane anhydre puis l'oxaziridine **O1** (0,25 g ; 1,23 mmol ; 1 éq.) est ajoutée. La solution est agitée pendant 4 jours à température ambiante puis le solvant est évaporé sous vide. Le triazane obtenu est utilisé sans plus de purification pour la suite. Il est solubilisé dans 25 mL d'éthanol absolu puis la température du système est diminuée à 0°C. Le PIDA (0,77 g ; 2,4 mmol ; 4 éq.) est ajouté puis la solution est agitée pendant 30 minutes à 0°C. Le solvant est évaporé sous vide puis le résidu est repris dans 20 mL d'eau permutée et 20 mL d'acétate d'éthyle. La phase organique est lavée avec 3x10 mL d'eau permutée puis avec 10 mL d'une solution aqueuse saturée en NaCl. Elle est séchée sur  $MgSO_4$ , filtrée puis le solvant est évaporé sous vide. Le résidu est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant = gradient cyclohexane/ AcOEt).

Triazane :



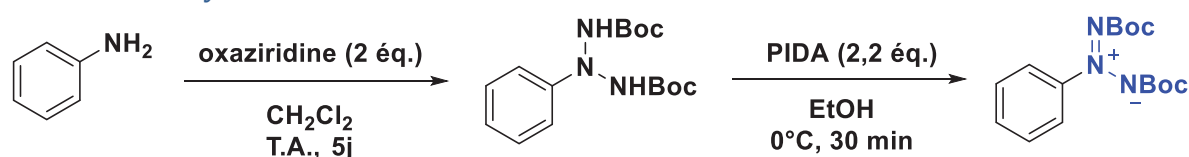
## Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane

### Azimine :

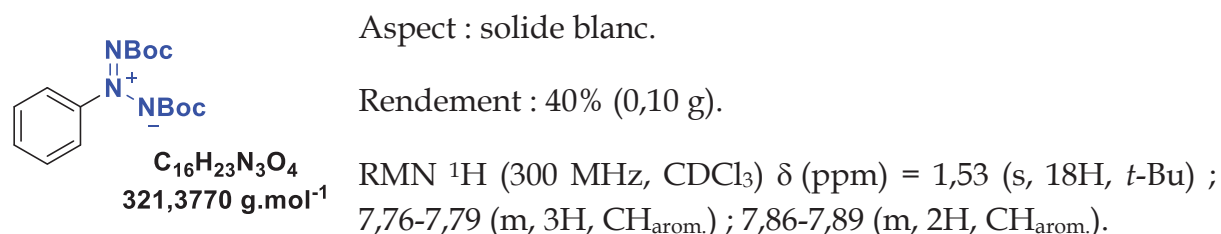


RMN  $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm) = 3,83 (s, 6H,  $CH_3$ ) ; 5,62 (s, 2H,  $CH_2$ ) ; 7,38-7,40 (m, 3H,  $CH_{arom.}$ ) ; 7,48-7,51 (m, 2H,  $CH_{arom.}$ ).

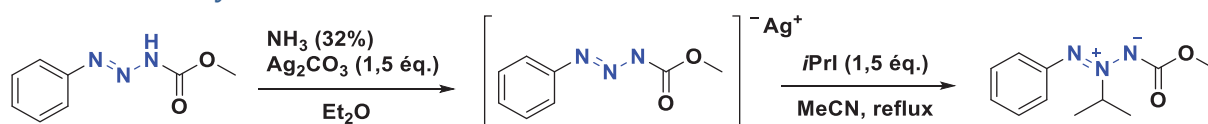
#### IV.A.2.c. Synthèse de l'azimine A6



Dans un schlenk préalablement séché à la flamme sont ajoutés l'aniline (0,137 mL ; 0,1397 g ; 1,5 mmol ; 1 éq.) et l'oxaziridine (0,8127 g ; 3,3 mmol ; 2,2 éq.) dans 1,5 mL de  $CH_2Cl_2$  anhydre. Le mélange est agité 5 jours à température ambiante puis est évaporé à sec. Le résidu est repris dans 50 mL d'éthanol absolu puis le PIDA (1,7204 g ; 5,34 mmol ; 3,6 éq.) est ajouté. Le mélange est agité à  $0^\circ C$  pendant 30 minutes puis est évaporé à sec. Il est repris dans 50 mL d'AcOEt et est lavé par 2x25 mL d'une solution de NaCl saturée. La phase organique est ensuite séchée sur  $MgSO_4$ , filtrée puis le solvant est évaporé à sec. Le résidu est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant : cyclohexane/ AcOEt : 8/2).



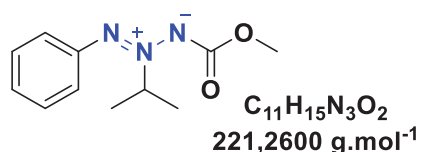
#### IV.A.2.d. Synthèse de l'azimine A2



Dans un schlenk, à l'abri de la lumière, le méthyle 3-phényltriaz-2-ène-1-carboxylate (2,6860 g ; 15 mmol ; 1 éq.) est solubilisé dans 90 mL d'éther diéthylique. Une solution de carbonate d'argent (3,7996 g ; 22,5 mmol ; 1,5 éq.) dans 90 mL d'ammoniaque (32%) est ajoutée en une seule fois à température ambiante. Le mélange est agité vigoureusement à température ambiante puis le précipité jaune obtenu est filtré dans le noir. Il est ensuite solubilisé dans 60 mL d'acétonitrile puis l'iodure d'isopropyle (3,8249 g ; 22,5 mmol ; 1,5 éq.) est ajouté. Le mélange est porté au reflux de l'acétonitrile

## Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane

à l'abri de la lumière pendant 3 jours puis est filtré et le filtrat est évaporé à sec. Le résidu est purifié par colonne sur gel de silice (éluant = CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puis gradient de Et<sub>2</sub>O).



Aspect : liquide incolore.

Rendement : 5% (0,17 g).

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 1,44 (d, 6H, <sup>3</sup>J = 6,9 Hz, CH<sub>3</sub><sub>iPr</sub>) ; 3,93 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>) ; 5,43 (sp, 1H, <sup>3</sup>J = 6,9 Hz, CH<sub>iPr</sub>) ; 7,30-7,36 (m, 1H, CH<sub>arom.</sub>) ; 7,38- 7,45 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>) ; 7,57-7,62 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 19,4 (CH<sub>3</sub><sub>iPr</sub>) ; 45,5 (CH<sub>iPr</sub>) ; 53,6 (OCH<sub>3</sub>) ; 122,1 (CH<sub>arom.</sub>) ; 128,9 (CH<sub>arom.</sub>) ; 129,2 (CH<sub>arom.</sub>) ; 148,9 (C<sub>quat. arom.</sub>) ; 154,7 (C=O).

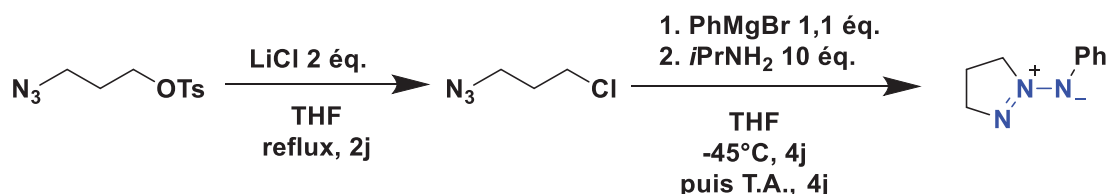
IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) ν = 501, 559, 582, 690, 763, 911, 963, 1050, 1111, 1184, 1306, 1402, 1439, 1479, 1602, 1726, 2970 cm<sup>-1</sup>.

HRMS (ESI) : [M+H]<sup>+</sup><sub>mesuré</sub> = 222,1235 et [M+H]<sup>+</sup><sub>calculé</sub> = 222,1237.

[M+Na]<sup>+</sup><sub>mesuré</sub> 244,1053 et [M+Na]<sup>+</sup><sub>calculé</sub> = 244,1056.

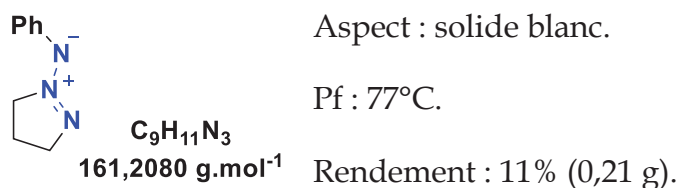
[2M+Na]<sup>+</sup><sub>mesuré</sub> = 465,2214 et [2M+Na]<sup>+</sup><sub>calculé</sub> = 465,2221.

### IV.A.2.e. Synthèse de l'azimine A3



Une suspension de LiCl (0,5087 g ; 12 mmol ; 2 éq.) dans 5 mL de THF anhydre est ajoutée dans un double-schlenk connecté par un verre fritté puis une solution de 1-azido-3-méthylbenzènesulfonatepropane (1,5318 g ; 6 mmol ; 1 éq.) dans 5 mL de THF anhydre est ajoutée. La solution est agitée au reflux du THF pendant 1 nuit puis filtrée. 30 mL de THF sont ensuite ajoutés puis la température du milieu est abaissée à -45°C. Le PhMgBr (1M dans THF ; 7,2 mL ; 7,2 mmol ; 1,2 éq.) est ajouté au goutte à goutte puis la température du milieu est laissée remonter à température ambiante dans le bain. L'isopropylamine (5,15 mL ; 3,5466 g ; 60 mmol ; 10 éq.) fraîchement distillée sur CaH<sub>2</sub> est ajoutée à température ambiante en une seule fois puis la solution est agitée 2 jours et est évaporée à sec. Le résidu est repris dans 20 mL d'éther diéthylique puis est filtré sur verre fritté. Le filtrat est évaporé à sec puis est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant = cyclohexane puis gradient d'AcOEt).

## Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane



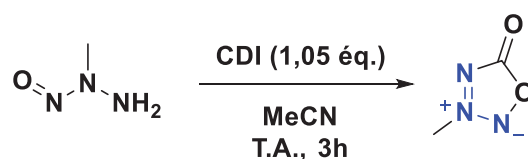
RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 2,25 (quint, 2H, <sup>3</sup>J = 7,6 Hz, CH<sub>2</sub>) ; 4,28 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 7,6 Hz, CH<sub>2</sub>) ; 4,59 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 7,6 Hz, CH<sub>2</sub>), 7,07-7,18 (m, 1H, CH<sub>arom.</sub>) ; 7,34-7,38 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>) ; 783-7,85 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 21,0 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) ; 60,3 (CH<sub>2</sub>-N) ; 77,4 (CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>) ; 123,1 (C<sub>arom.</sub>) ; 124,9 (C<sub>arom.</sub>) ; 128,6 (C<sub>arom.</sub>) ; 141,2 (C<sub>quat. arom.</sub>).

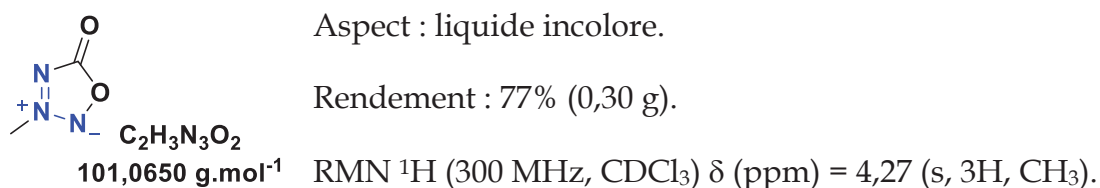
IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) ν = 495, 570, 688, 755, 901, 1048, 1082, 1208, 1253, 1290, 1365, 1435, 1471, 1561, 1588, 2860, 2957, 2986, 3020, 3059, 3129 cm<sup>-1</sup>.

HRMS (ESI) : [M+H]<sup>+</sup><sub>mesuré</sub> = 162,1025 et [M+H]<sup>+</sup><sub>calculé</sub> = 162,1026.

### IV.A.2.f. Synthèse de l'aza-sydnone A4



Dans un schlenk sous atmosphère d'argon, à une solution de MMH nitrosée (0,2863 g ; 3,8157 mmol ; 1 éq.) dans 4 mL de MeCN anhydre est ajoutée le CDI (0,6501 g ; 4 mmol ; 1,05 éq.). Le mélange est agité pendant 3 heures à température ambiante puis la solution est évaporée à sec et le résidu est purifié par colonne sur gel de silice (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).



RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 45,2 (CH<sub>3</sub>) ; 166,1 (C=O).

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) ν = 544, 546, 733, 750, 846, 991, 1077, 1184, 1197, 1358, 1379, 1467, 1767 cm<sup>-1</sup>.

HRMS (ESI) : [M+H]<sup>+</sup><sub>mesuré</sub> = 102,0299 et [M+H]<sup>+</sup><sub>calculé</sub> = 102,0298.

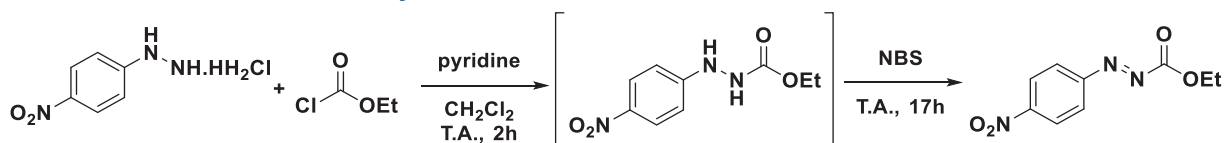
[M+Na]<sup>+</sup><sub>mesuré</sub> = 124,0118 et [M+Na]<sup>+</sup><sub>calculé</sub> = 124,0117.

[2M+Na]<sup>+</sup><sub>mesuré</sub> = 225,0344 et [2M+Na]<sub>calculé</sub> = 225,0343.

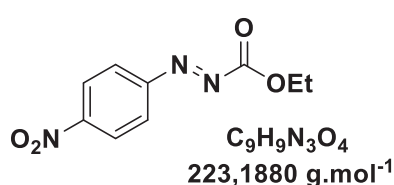
## Chapitre 4 : Réactivité des azimes en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane

### IV.A.3.

### Synthèse de l'ENDC



Dans un ballon de 100 mL, le chlorhydrate de 4-nitrophénylhydrazine (1,90 g ; 10 mmol ; 1 éq.) est solubilisé dans 50 mL d'un mélange pyridine/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1/9 puis 1,05 mL (1,19 g ; 11 mmol ; 1,1 éq.) de chloroformate d'éthyle est ajouté au goutte à goutte à 0°C. La solution est agitée à 0°C pendant 15 minutes et à température ambiante pendant 2 heures puis le NBS (1,96 g ; 11 mmol ; 1,1 éq.) est ajouté et la solution est agitée à température ambiante pendant 17 heures. La solution est lavée avec 3x20 mL de HCl 1N puis la phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée et le solvant est évaporé à sec. Le résidu est purifié par colonne sur gel de silice (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).



Aspect : solide rouge.

Rendement : 84% (1,88 g).

Pf : 73,33°C

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 1,49 (t, 3H, <sup>3</sup>J = 7,2 Hz, CH<sub>3</sub>) ; 4,55 (q, <sup>3</sup>J = 7,2 Hz, OCH<sub>2</sub>) ; 8,06 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 9,0 Hz, CH-C-NO<sub>2</sub>) ; 8,4 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 9,0 Hz, CH-C-NO<sub>2</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 14,2 (CH<sub>3</sub>) ; 65,1 (CH<sub>2</sub>) ; 124,3 (CH<sub>arom.</sub>) ; 124,9 (CH<sub>arom.</sub>) ; 150,4 (C<sub>quat. arom.</sub>) ; 154,3 (C<sub>quat. arom.</sub>) ; 161,6 (C=O).

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) ν = 493, 521, 564, 629, 678, 752, 775, 863, 971, 1006, 1020, 1106, 1145, 1185, 1231, 1346, 1524, 1610, 1750, 2989, 3105 cm<sup>-1</sup>.

HRMS (ESI) : [M+H]<sup>+</sup><sub>mesuré</sub> = 224,0665 et [M+H]<sup>+</sup><sub>calculé</sub> = 224,0666.

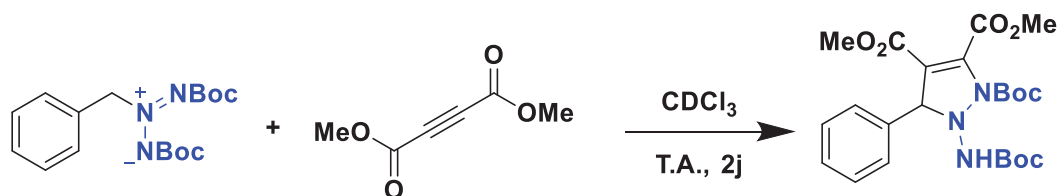
[M+Na]<sup>+</sup><sub>mesuré</sub> = 246,0484 et [M+Na]<sup>+</sup><sub>calculé</sub> = 246,0485.

[2M+Na]<sup>+</sup><sub>mesuré</sub> = 469,1078 et [2M+Na]<sup>+</sup><sub>calculé</sub> = 469,1077.

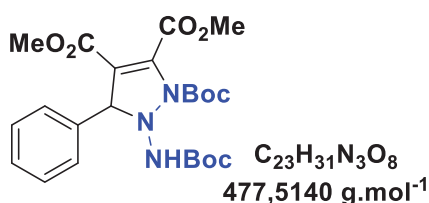
## IV.B. Cycloadditions

### IV.B.1. Avec l'azimine **A1**

#### IV.B.1.a. Avec le DMAD



Dans un tube RMN muni d'une vanne de Young, sous argon, l'azimine **A1** (0,074 g ; 0,22 mmol ; 1 éq.) est solubilisée dans 1 mL de chloroforme deutérée puis le DMAD (0,041 mL ; 0,047 g ; 0,33 mmol ; 1,5 éq.) est ajouté. Après 2 jours à température ambiante, le chloroforme est évaporé sous vide et le résidu est purifié par colonne sur gel de silice (éluant = gradient cyclohexane/acétate d'éthyle). En raison d'une très faible quantité isolée, tout a été utilisé pour les analyses et seule la conversion a été calculée.



Aspect : solide brun.

Conversion : 92%.

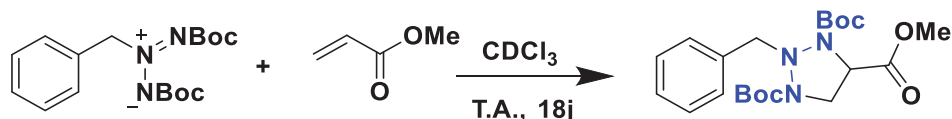
RMN <sup>1</sup>H (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 1,41 (s, 9H, *t*-Bu) ; 1,53 (s, 9H, *t*-Bu) ; 3,70 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ) ; 3,99 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ) ; 7,27-7,46 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ) ; 7,58 (s, 1H, CH) ; 7,75 (dd, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, <sup>4</sup>J = 2,8 Hz, 2H).

IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$  = 695, 754, 852, 1142, 1241, 1285, 1369, 1435, 1610, 1720, 2923  $\text{cm}^{-1}$ .

HRMS (ESI) :  $[\text{M}+\text{H}]^+_{\text{mesuré}} = 478,2460$  et  $[\text{M}+\text{H}]^+_{\text{calculé}} = 478,2180$ .

$[\text{M}+\text{Na}]^+_{\text{mesuré}} = 500,1980$  et  $[\text{M}+\text{Na}]^+_{\text{calculé}} = 500,2003$ .

#### IV.B.1.b. Avec l'acrylate de méthyle

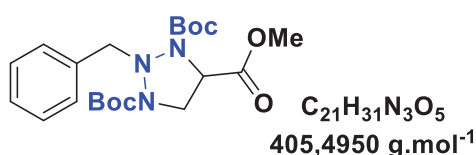


Dans un tube RMN muni d'une vanne de Young, sous argon, l'azimine **A1** (0,15 g ; 0,45 mmol, 1 éq.) est solubilisée dans 0,45 mL de chloroforme deutéré puis l'acrylate de méthyle (0,045 mL ; 0,047 g ; 0,68 mmol ; 1,5 éq.) est ajouté. Après 18 jours à température ambiante le chloroforme est évaporé sous vide et le résidu est purifié par colonne sur gel de silice (éluant = gradient cyclohexane/acétate d'éthyle). En raison



## Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane

d'une très faible quantité isolée, tout a été utilisé pour les analyses et seule la conversion a été calculée.



Aspect : solide blanc.

Rendement : 56% (0,11 g).

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 1,37 (d, 18H, <sup>3</sup>J = 13,4 Hz, *t*-Bu) ; 3,75 (m, 1H, CH) ; 3,83 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>) ; 4,05 (D de d, 2H, <sup>2</sup>J = 60,0 Hz, <sup>3</sup>J = 13,4 Hz, CH<sub>2</sub> benz.) ; 4,69-4,82 (m, 2H, CH<sub>2</sub>) ; 7,27-7,31 (m, 3H, CH<sub>arom.</sub>) ; 7,44-7,46 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 28,0 (CH<sub>3</sub> *t*-Bu) ; 28,1 (CH<sub>3</sub> *t*-Bu) ; 48,0 (CH) ; 52,9 (OCH<sub>3</sub>) ; 59,6 (CH<sub>2</sub>) ; 63,1 (CH<sub>2</sub> benz.) ; 81,4 (C<sub>quat.</sub> *t*-Bu) ; 81,4 (C<sub>quat.</sub> *t*-Bu) ; 127,4 (C<sub>arom.</sub> quat.) ; 127,8 (C<sub>arom.</sub>) ; 130,2 (C<sub>arom.</sub>) ; 135,9 (C<sub>arom.</sub> quat.) ; 155,7 (C=O<sub>boc</sub>) ; 171,6 (C=O<sub>CO<sub>2</sub>Me</sub>).

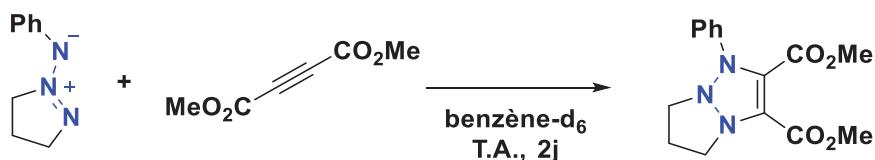
IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) ν = 467, 696, 733, 858, 1028, 1155, 1208, 1244, 1331, 1365, 1391, 1455, 1700, 1747, 2978 cm<sup>-1</sup>.

HRMS (ESI) : [M+Na]<sup>+</sup> mesuré = 444,2124 et [M+Na]<sup>+</sup> calculé = 444,2105.

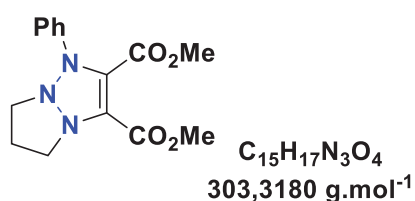
[2M+Na]<sup>+</sup> mesuré = 865,4360 et [2M+Na]<sup>+</sup> calculé = 865,4318.

### IV.B.2. Avec l'azimine A3

#### IV.B.2.a. Avec le DMAD



Dans un tube RMN muni d'une vanne de Young, sous argon, sont ajoutés l'azimine A3 (0,0813 g ; 0,504 mmol ; 1 éq.) et le DMAD (0,019 mL ; 0,0716 g ; 1 éq.) dans 0,5 mL de benzène-d<sub>6</sub>. Après 2 jours de réaction à température ambiante, la solution est évaporée sous vide puis le résidu est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant = cyclohexane/AcOEt : 7/3). En raison d'une très faible quantité isolée, tout a été utilisé pour les analyses et seule la conversion a été calculée.



Aspect : solide blanc.

Conversion : 95%.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 2,76-2,83 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) ; 3,67 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>) ; 3,68-3,92 (m, 2H,

## Chapitre 4 : Réactivité des azimes en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane

$\text{CH}_2\text{-N}$  ; 3,93 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ) ; 4,09-4,16 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ) ; 7,18-7,24 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ) ; 7,29-7,52 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ) .

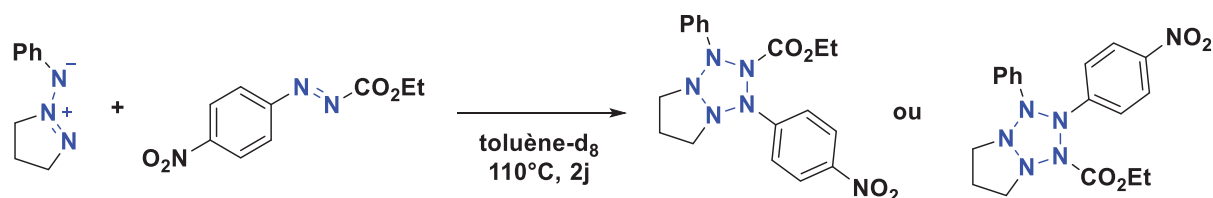
RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 26,9 ( $\text{CH}_2$ ) ; 34,37 ( $\text{CH}_2\text{-N}$ ) ; 46,5 ( $\text{CH}_2\text{-N}$ ) ; 52,0 ( $\text{OCH}_3$ ) ; 52,8 ( $\text{OCH}_3$ ) ; 114,5 ( $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ) ; 119,7 ( $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ) ; 129,4 ( $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ) ; 141,63 ( $\text{C}_{\text{quat. arom.}}$ ) ; 145,3 ( $\text{C}=\text{C}$ ) ; 146,6 ( $\text{C}=\text{C}$ ) ; 164,7 ( $\text{C}=\text{O}$ ) ; 166,8 ( $\text{C}=\text{O}$ ) .

HRMS (ESI) :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  mesuré = 304,1295  $[\text{M}+\text{H}]^+$  calculé = 304,1292.

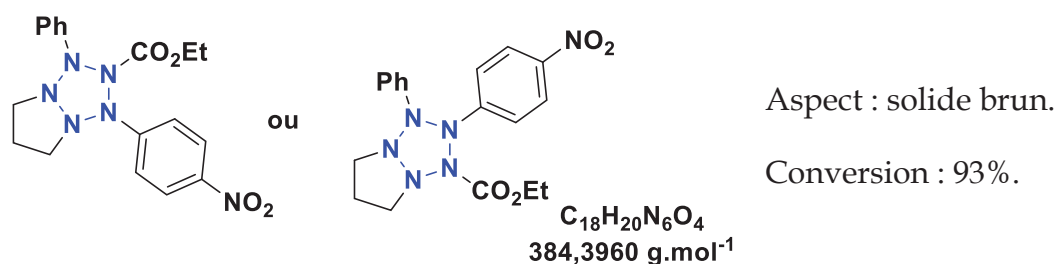
$[\text{M}+\text{Na}]^+$  mesuré = 326,1112  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  calculé = 326,1111.

$[2\text{M}+\text{Na}]^+$  mesuré = 629,2339  $[2\text{M}+\text{Na}]^+$  calculé = 629,2330.

### IV.B.2.b. Avec l'ENDC



Dans un tube RMN muni d'une vanne de Young, sous argon, sont ajoutés l'azime A3 (0,0813 g ; 0,504 mmol ; 1 éq.) et l'ENDC (0,1339 g ; 0,6 mmol ; 1 éq.) dans 0,6 mL de toluène- $d_8$ . Après 2 jours de réaction à  $110^\circ\text{C}$ , la solution est évaporée sous vide puis le résidu est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant =  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  100% puis  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  : 9/1). En raison d'une très faible quantité isolée, tout a été utilisé pour les analyses et seule la conversion a été calculée.



HRMS (ESI) :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  mesuré = 385,1606 et  $[\text{M}+\text{H}]^+$  calculé = 385,1619.

$[2\text{M}+\text{Na}]^+$  mesuré = 791,2966 et  $[2\text{M}+\text{Na}]^+$  calculé = 791,2984.

## V. Références

- [1] B. Tan, M. Huang, X. Long, J. Li, X. Yuan, R. Xu, *Int. J. Quantum Chem.* **2015**, *115*, 84–89.
- [2] J. Ma, A. Hozaki, S. Inagaki, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1876–1882.
- [3] M. Zhao, B. M. Gimarc, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 7497–7503.
- [4] M. L. Kuznetsov, V. Yu. Kukushkin, A. J. L. Pombeiro, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1474–1490.
- [5] E. Buchner, *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **1888**, *21*, 2637–2647.
- [6] E. Buchner, *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, *23*, 701–707.
- [7] E. Beckmann, *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, *23*, 3331–3341.
- [8] E. Beckmann, *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, *27*, 1957–1959.
- [9] A. Werner, H. Buss, *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, *27*, 2193–2201.
- [10] H. v. Pechmann, *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, *31*, 2950–2951.
- [11] A. Michael, *J. Für Prakt. Chem.* **1893**, *48*, 94–95.
- [12] R. Huisgen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 565–598.
- [13] R. Huisgen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 633–645.
- [14] R. Huisgen, V. Weberndörfer, *Experientia* **1961**, *17*, 566–566.
- [15] R. Grashey, R. Huisgen, H. Leitermann, *Tetrahedron Lett.* **1960**, *1*, 9–13.
- [16] R. Huisgen, R. Grashey, M. Seidel, H. Knupfer, R. Schmidt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1962**, *658*, 169–180.
- [17] R. Huisgen, R. Grashey, M. Seidel, G. Wallbillich, H. Knupfer, R. Schmidt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1962**, *653*, 105–113.
- [18] R. Huisgen, H. Stangl, H. J. Sturm, H. Wagenhofer, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 31–31.
- [19] R. Huisgen, W. Mack, E. Anneser, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 656–657.
- [20] R. Huisgen, H. König, G. Binsch, H. J. Sturm, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 368–371.
- [21] R. Huisgen, R. Grashey, P. Laur, H. Leitermann, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 416–417.
- [22] R. Huisgen, *Proc. Chem. Soc.* **1961**, 357–396.
- [23] R. Hoffmann, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2046–2048.
- [24] R. Hoffmann, R. B. Woodward, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 6.
- [25] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 797–869.
- [26] R. Sustmann, *Tetrahedron Lett.* **1971**, *29*, 2717–2720.
- [27] R. Sustmann, H. Trill, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 838–840.
- [28] J. Bastide, N. El Ghandour, O. Henri-Rousseau, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 4225–4228.
- [29] D. Poppinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7486–7488.
- [30] D. Poppinger, *Aust. J. Chem.* **1976**, *29*, 465–478.
- [31] R. Huisgen, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 403–419.
- [32] H. Dürr, H. Kober, *Triplet States III*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, **1976**.
- [33] A. G. Griesbeck, J. Mattay, *Synthetic Organic Photochemistry*, CRC Press, **2004**.
- [34] W. Lwowski, T. J. Maricich, T. W. Mattingly, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1200–1202.

Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane

- [35] J. I. G. Cadogan, M. Cameron-Wood, *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 361.
- [36] J. I. G. Cadogan, M. Cameron-Wood, R. K. Mackie, R. J. G. Searle, *J. Chem. Soc. Resumed* **1965**, 4831–4837.
- [37] D. J. Anderson, T. L. Gilchrist, D. C. Horwell, C. W. Rees, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 576–582.
- [38] J. H. Boyer, G. J. Mikol, *J. Heterocycl. Chem.* **1972**, 9, 1325–1330.
- [39] A. A. Suvorov, M. A. Kuznetsov, *Russ. Chem. Rev.* **1987**, 56, 756–763.
- [40] K.-H. Koch, E. Fahr, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, 9, 634–635.
- [41] R. Ahmed, J.-P. Anselme, *Can. J. Chem.* **1972**, 50, 1778–1780.
- [42] L. Hoesch, M. Karpf, E. Dunkelblum, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1977**, 60, 816–830.
- [43] C. Leuenberger, L. Hoesch, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1981**, 64, 1219–1233.
- [44] Yu. V. Tomilov, I. V. Kostyuchenko, E. V. Shulishov, B. B. Averkiev, M. Yu. Antipin, O. M. Nefedov, *Russ. Chem. Bull.* **1999**, 48, 1316–1322.
- [45] Y. V. Tomilov, I. V. Kostyuchenko, E. V. Shulishov, B. B. Averkiev, M. Yu. Antipin, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2000**, 49, 1919–1922.
- [46] C. Leuenberger, L. Hoesch, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1982**, 65, 217–228.
- [47] H. Hilpert, L. Hoesch, A. S. Dreiding, *Croat. Chem. Acta* **1985**, 58, 559–567.
- [48] R. C. Kerber, P. J. Heffron, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 1592–1597.
- [49] P. Spagnolo, A. Tundo, P. Zanirato, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 292–296.
- [50] P. Spagnolo, A. Tundo, P. Zanirato, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 2508–2513.
- [51] N. Egger, L. Hoesch, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1983**, 66, 1599–1607.
- [52] N. Egger, L. Hoesch, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1983**, 66, 1416–1426.
- [53] A. Glowacki, V. Jeux, G. Gasnier, L. Joucla, G. Jacob, E. Lacôte, *Synlett* **2018**, 29, 566–570.
- [54] S. F. Gait, C. W. Rees, R. C. Storr, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 1545.
- [55] S. F. Gait, M. E. Peek, C. W. Rees, R. C. Storr, *J. Chem. Soc. Perkin 1* **1974**, 1248–1260.
- [56] D. Bell, A. E. Tipping, *J. Fluor. Chem.* **1994**, 66, 279–285.
- [57] R. C. Kerber, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 1587–1592.
- [58] A. J. Boulton, N. Henderson, A. K. Powell, B. R. F. Bracke, A. T. H. Lenstra, L. J. Vanmaele, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 5278–5281.
- [59] J. C. Earl, A. W. Mackney, *J. Chem. Soc. Resumed* **1935**, 899–900.
- [60] R. Eade, J. C. Earl, *J. Chem. Soc.* **1946**, 591–593.
- [61] W. Baker, W. D. Ollis, *Nature* **1946**, 158, 703.
- [62] J. Kenner, K. Mackay, *Nature* **1946**, 158, 909–910.
- [63] J. C. Earl, E. W. Leake, R. J. W. Le Fèvre, *Nature* **1947**, 160, 366.
- [64] W. Baker, W. D. Ollis, V. D. Poole, J. A. Barltrop, R. A. W. Hill, L. E. Sutton, *Nature* **1947**, 160, 366–367.
- [65] R. Huisgen, R. Grashey, H. Gotthardt, R. Schmidt, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 29–30.
- [66] G. Ponzio, *Gazzetta Chim. Ital.* **1933**, 63, 471.
- [67] I. L. Dalinger, O. V. Serushkina, N. V. Muravyev, D. B. Meerov, E. A. Miroshnichenko, T. S. Kon'kova, K. Yu. Suponitsky, M. V. Vener, A. B. Sheremetev, *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 18669–18676.

Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane

- [68] M. Gettings, D. Piercey, *Energ. Mater. Front.* **2020**, *1*, 136–140.
- [69] M. N. Martynova, M. S. Pevzner, N. A. Smorygo, N. M. Serebryakova, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1981**, *17*, 1238–1240.
- [70] W. V. Farrar, *J. Chem. Soc. Resumed* **1964**, 906.
- [71] Z. Said, J. G. Tillett, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* **1982**, 701–705.
- [72] E. S. Zhilin, D. M. Bystrov, I. V. Ananyev, L. L. Fershtat, N. N. Makhova, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 14284–14289.
- [73] S. A. Shevelev, I. L. Dalinger, V. I. Gulevskaya, T. I. Cherkasova, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1997**, *33*, 880–880.
- [74] S. A. Shevelev, I. L. Dalinger, V. I. Gulevskaya, T. I. Cherkasova, V. M. Vinogradov, B. I. Ugrak, A. M. Starosotnikov, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1999**, *35*, 363–373.
- [75] J. H. Boyer, F. C. Canter, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1281–1283.
- [76] T. L. Thomas, M. Fedorchuk, B. V. Shetty, F. E. Anderson, *J. Med. Chem.* **1970**, *13*, 196–203.
- [77] M. Hashimoto, M. Ohta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1962**, *35*, 766–767.
- [78] C.-N. Kuo, S.-P. Wang, M.-Y. Yeh, H.-J. Tien, *J. Chin. Chem. Soc.* **1992**, *39*, 641–645.
- [79] D. L. Browne, J. P. A. Harrity, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 553–568.
- [80] M. J. Perkins, *J. Chem. Soc. Resumed* **1964**, 3005–3008.
- [81] O. A. Luk'yanov, Yu. B. Salamonov, B. N. Khasapov, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **1981**, *30*, 1983–1984.
- [82] R. H. Smith, B. Pruski, C. S. Day, T. D. Pfaltzgraff, C. J. Michejda, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 4683–4686.
- [83] T. Kaihoh, T. Itoh, K. Yamaguchi, A. Ohsawa, *J. Chem. Soc. Perkin 1* **1991**, 2045–2048.
- [84] N. Egger, R. Prewo, J. H. Bieri, L. Hoesch, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 1608–1617.
- [85] S. F. Gait, M. J. Rance, C. W. Rees, R. C. Storr, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, *11*, 688–689.
- [86] R. S. Challand, S. F. Gait, M. J. Rance, C. W. Rees, R. C. Storr, *J. Chem. Soc. Perkin 1* **1975**, 26–31.
- [87] S. F. Gait, M. J. Rance, C. W. Rees, R. W. Stephenson, R. C. Storr, *J. Chem. Soc. Perkin 1* **1975**, 556.
- [88] G. Oddo, A. Algerino, *Ber Dtsch Chem Ges AB* **1936**, *69*, 279–282.
- [89] A. Sekiya, T. Umemoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 2962–2964.
- [90] S. G. Zlotin, O. V. Prokshits, O. A. Luk'yanov, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **1990**, *39*, 1078–1079.
- [91] S. G. Zlotin, O. V. Prokshits, N. F. Karpenko, O. A. Luk'yanov, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **1990**, *39*, 1526–1528.
- [92] E. Ciganek, in *Org. React.* (Ed.: John Wiley & Sons, Inc.), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **2009**, pp. 1–366.
- [93] R. H. Smith, B. Pruski, C. S. Day, T. D. Pfaltzgraff, C. J. Michejda, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 4683–4686.
- [94] A. H. Sommers, J. D. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3491–3492.

Chapitre 4 : Réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire : vers la synthèse du système cyclopentazane

- [95] J. W. Cremllyn, *Aust. J. Chem.* **1973**, 26, 1591–1593.
- [96] J. R. Kramer, T. J. Deming, *Biomacromolecules* **2012**, 13, 1719–1723.
- [97] C. Miró Sabaté, H. Delalu, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 336–344.
- [98] J.-H. Zhang, M.-X. Wang, Z.-T. Huang, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 9237–9240.
- [99] O. Diels, J. H. Blom, W. Koll, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1925**, 443, 242–262.
- [100] B. Franzus, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 2954–2960.
- [101] G. Jenner, R. B. Salem, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1990**, 1961–1964.
- [102] G. Desimoni, G. Faita, P. P. Righetti, L. Toma, *Tetrahedron* **1990**, 46, 7951–7970.
- [103] T. Kanzian, H. Mayr, *Chem. - Eur. J.* **2010**, 16, 11670–11677.
- [104] Xu X., Cheng G., Li X., *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, 32, 1024–1040.



## Conclusion générale et perspectives

---

Conclusion générale et perspectives

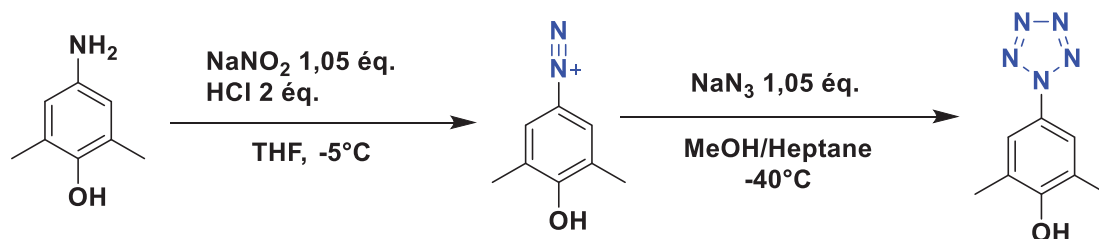
---



## Conclusion générale et perspectives

Ces travaux s'inscrivent dans la thématique HEDM visant à développer de nouveaux matériaux énergétiques polyazotés dont les performances sont en rupture avec les technologies actuelles. Nous avons tout particulièrement orienté nos recherches vers l'accès à deux cycles à 5 atomes d'azote : l'anion pentazole et le cyclopentazane. Cette étude s'est ainsi articulée autour de trois axes de recherche : la sélection puis l'optimisation de la synthèse d'arylpentazoles comme précurseurs pour l'obtention de l'anion pentazole, l'optimisation d'un protocole d'oxydation à l'iode hypervalent des arylpentazoles pour l'accès à l'anion pentazole, et enfin l'étude de la réactivité des azimines en cycloaddition 1,3-dipolaire.

Nous avons tout d'abord réalisé l'optimisation de la synthèse du 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole, sélectionné afin de réaliser l'oxydation phénolique à l'iode hypervalent. Nous avons démontré que les conditions classiques offraient un rendement de seulement 17%. Afin d'améliorer le ratio  $\text{ArN}_5/\text{ArN}_3$ , nous avons étudié l'influence des réactifs (agents nitrosants, acides, solvants, sources d'azote) et avons obtenu un ratio optimal de 9/1 dans le cas de l'utilisation du système  $\text{NaNO}_2/\text{HCl}/\text{MeOH}/\text{NaN}_3$  sans toutefois améliorer le rendement.

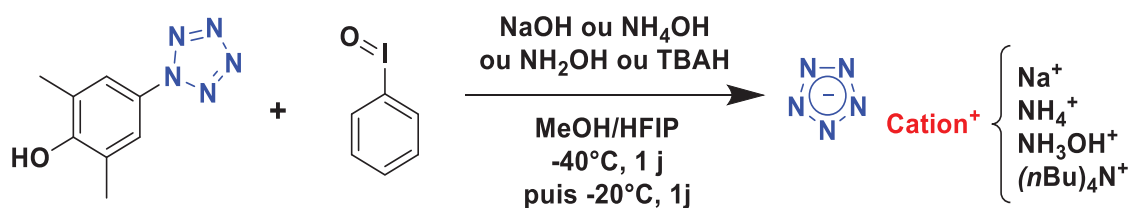


Les travaux ont permis de réaliser la préparation du tétrafluoroborate de 3,5-diméthyl-4-hydroxyphényldiazonium, identifié comme un matériau pyrotechnique de faible sensibilité et stable dans le temps, offrant ainsi des perspectives d'études, par exemple par chimie en flux. Enfin, nous avons démontré que le 3,5-diméthyl-4-hydroxyphénylpentazole est suffisamment stable pour être synthétisé à  $0^\circ\text{C}$  en solution aqueuse, ce qui laisse envisager une purification efficace des sels inorganiques. Il sera alors intéressant d'optimiser le rendement de génération de l'arylpentazole dans ces nouvelles conditions.

Nous avons alors mené l'optimisation de la synthèse de l'anion pentazole par oxydation phénolique des arylpentazoles en présence de réactifs à l'iode hypervalent. Nous avons démontré que le système iodosylbenzène/ $\text{NaOH}/\text{HFIP}/\text{MeOH}$  permettait de générer une espèce de type  $\text{NaN}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  avec un rendement de 49%. Nous avons constaté une pollution par des sels inorganiques, principalement  $\text{NaCl}$ ,

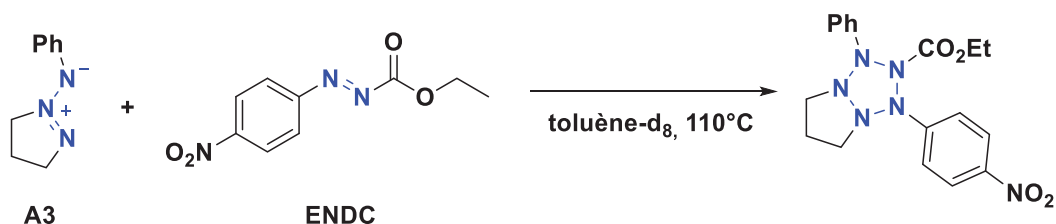
## Conclusion générale et perspectives

issus du protocole de synthèse de  $\text{ArN}_5$ . Nous avons démontré la possibilité de purifier partiellement ces espèces par extraction sélective dans un solvant approprié (EtOH, acétone, acétonitrile), obtenant ainsi des échantillons d'une pureté massique de 46%. La synthèse de l'arylpentazole de départ à  $0^\circ\text{C}$  a aussi permis de s'affranchir de la majorité des sels organiques polluants par lavages aqueux de ce dernier. L'oxydation d'un composé ainsi purifié en utilisant le protocole à l'iode hypervalent a permis l'obtention d'un échantillon intégrant l'anion pentazolate pur à environ 70%<sub>m</sub>. Nous avons ensuite démontré la versatilité de cette méthodologie en préparant directement des complexes énergétiques d'intérêt en variant la nature de la base.



Ainsi, nous avons préparé les dérivés du type  $\text{NH}_4\text{N}_5$ ,  $\text{NH}_3\text{OHN}_5$  et  $(n\text{Bu})_4\text{NN}_5$ , bien que le dérivé  $(n\text{Bu})_4\text{NN}_5$  se soit montré instable, démontrant l'importance d'un réseau de liaisons hydrogène pour stabiliser ces édifices. Nous avons également démontré que l'espèce  $\text{N}_5^-$  était détectable par chromatographie ionique, une technique qu'il faudra développer à l'échelle préparative afin de purifier totalement ces espèces et de les étudier à l'échelle du gramme.

Le dernier axe de cette étude portait sur la réactivité des azimines vis-à-vis de la cycloaddition 1,3-dipolaire afin d'accéder au cyclopentazane, un cycle à 5 atomes d'azote inconnu à ce jour. Nous avons tout d'abord démontré la réactivité des azimines riches en demande normale avec des diénophiles classiques. Dans le cas d'une azimine benzylique, nous avons observé une réactivité originale de type aza-ène. L'absence de réactivité en présence de composés azos dicarboxylates nous a conduit à préparer un azo dissymétrique aromatique peu encombré. Dans ce cas, nous avons observé pour la première fois une réactivité en cycloaddition 1,3-dipolaire en détectant la formation d'un composé pouvant correspondre au cyclopentazane recherché.



Des études complémentaires doivent être menées afin de reproduire ce résultat et d'obtenir la preuve irréfutable par DRX d'un tel cycle à 5 atomes d'azote.



---

Méthodes Expérimentales

---

### I. 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  $\mu$ 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, Carlo Erba, Fluorochem, Deutero, Carl Roth ou ABCR. Ils ont été utilisés sans purification préalable, sauf indication particulière.

### II. Appareils d'analyse

#### II.A. Spectrométrie par résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les analyses RMN ont été effectuées au centre commun de RMN (CCRMN) de l'Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires (ICBMS : UMR 5246) de l'Université Claude Bernard de Lyon 1 (UCBL) sur le campus de La Doua à Villeurbanne.

Les échantillons ont été placés dans des tubes de diamètre 5 mm et le spectromètre utilisé pour la RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  et  $^{11}\text{B}$  est un Bruker AVL300 équipé d'une sonde Bruker BBFO  $^1\text{H}/^{109}\text{Ag}-^{19}\text{F}$  5 mm gradient Z (2012), d'une console Avance Nanobay Bruker 2 canaux et d'un passeur continu de 60 échantillons. Les spectres RMN  $^{14}\text{N}$  et  $^1\text{H}$  à  $-40^\circ\text{C}$  ont été effectués sur un spectromètre Bruker AV500 équipé d'une sonde Bruker TXI  $^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$  5 mm gradient Z (2004), d'une console Avance III Bruker 3 canaux (2008) et d'un passeur « Sample Case Cooled » de Bruker de 24 positions. Ce spectromètre est équipé de l'unité BCU Xtrem permettant de réaliser des analyses jusqu'à  $-120^\circ\text{C}$ . Les déplacements chimiques ont été référencés par rapport au TMS pour la RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ , par rapport à  $\text{NH}_3(\text{liq})$  pour  $^{14}\text{N}$  et  $^{15}\text{N}$ , par rapport à  $\text{CCl}_3\text{F}$  pour  $^{19}\text{F}$  et par rapport à  $\text{B}(\text{OH})_3$  pour  $^{11}\text{B}$ . Les constantes de couplage sont données en Hertz. Les spectres sont réalisés grâce au logiciel de traitement et d'acquisition Topspin.

### II.B. Spectroscopie Infrarouge

Les spectres infrarouges ont été réalisés sur un spectrophotomètre 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 400  $\text{cm}^{-1}$  à la vitesse de 0,20  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ . La résolution par défaut est de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### II.C. Spectrométrie de masse par ionisation (MS-ESI)

Les analyses de spectrométrie de masse par infusion 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 20 000  $m/z$  couplé à une chromatographie liquide avec chaîne DIONEX UHPLC U3000. Les composés ont été ionisés par électrospray (ESI). Les GC/MS ont été effectuées sur un spectromètre 7200 GC/Q-TOF-Agilent qui fonctionne sur une gamme de masse allant de 50 à 1700  $m/z$  couplé à une chromatographie gazeuse GC 7890B avec injecteur split/splitless où les composés sont ionisés par ionisation électronique (EI).

### II.D. Diffraction des rayons X

Les analyses DRX ont été effectuées au Centre de diffractométrie de l'Institut des Sciences Analytiques (ISA) situé sur le campus de l'UCBL. 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, indexer les réflexions, affiner les paramètres de maille, appliquer la correction de Lorentz-Polarisation, intégrer les pics et déterminer le fond continu (background). L'acquisition est réalisée à une température de 150K.

## Méthodes Expérimentales

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.

### II.E. Mesure de points de fusion (Büchi)

L'appareil utilisé pour les mesure des point de fusion est un Büchi Melting-Point M-565. L'incertitude de la mesure est de  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$  et la rampe de température utilisée est  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

### II.F. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

Les thermogrammes ont été réalisés avec un calorimètre DSC 131 distribué par Setaram sous balayage d'azote avec un débit de  $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les échantillons sont analysés dans des creusets en aluminium d'une contenance de  $120\ \mu\text{L}$  sertis au moyen d'une presse. La rampe de température utilisée est de  $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

### II.G. Chromatographie Flash Automatique

Les purifications par chromatographie flash sur gel de silice ont été réalisées avec un appareil Teledyne IscoCombi flash Rf 200 avec des colonnes RediSep<sup>®</sup>Rf de silice d'une granulométrie de  $40\text{-}60\ \mu\text{m}$ . Ce système est muni d'une vanne d'injection automatique autonettoyante et d'un système de détection ELSD et UV à spectre complet (200 et 360 nm).

### II.H. Chromatographie Flash Automatique

Les analyses par chromatographie ionique ont été effectuées au laboratoire Déchets Eaux Environnement Pollution (DEEP) situé sur le campus de l'INSA de Lyon. Une chromatographie ionique ICS 5000+ munie d'une colonne et d'une précolonne AS11-HC  $4\ \mu\text{m}$  a été utilisée. Cet appareil utilise une détection conductimétrique après suppression. Le débit utilisé est de  $0,38\text{ mL}/\text{min}$ , la température du four de  $35^{\circ}\text{C}$ , la

## Méthodes Expérimentales

pression dans la colonne de 3700 Psi et le volume injecté de 2,5  $\mu\text{L}$ . La phase mobile utilisée est un gradient d'élution d'une solution de KOH de 1 à 40 mM.







### I. Législation sur les manipulations pyrotechniques

La manipulation de composés pyrotechniques comporte des risques supplémentaires à la manipulation de composés chimiques traditionnels. En conséquence, une législation a été mise en place afin de définir dans le code du travail les mesures de sécurité permettant de maîtriser ces risques. Ces mesures sont adaptées à chaque enceinte pyrotechnique et répertoriées dans une Etude de Sécurité au Travail (EST).

L'EST régit les règles de sécurité au sein de l'enceinte pyrotechnique. Par souci de sûreté, l'accès à cette enceinte est réglementée et seules les personnes habilitées par une autorité compétente peuvent y accéder après une formation dédiée.

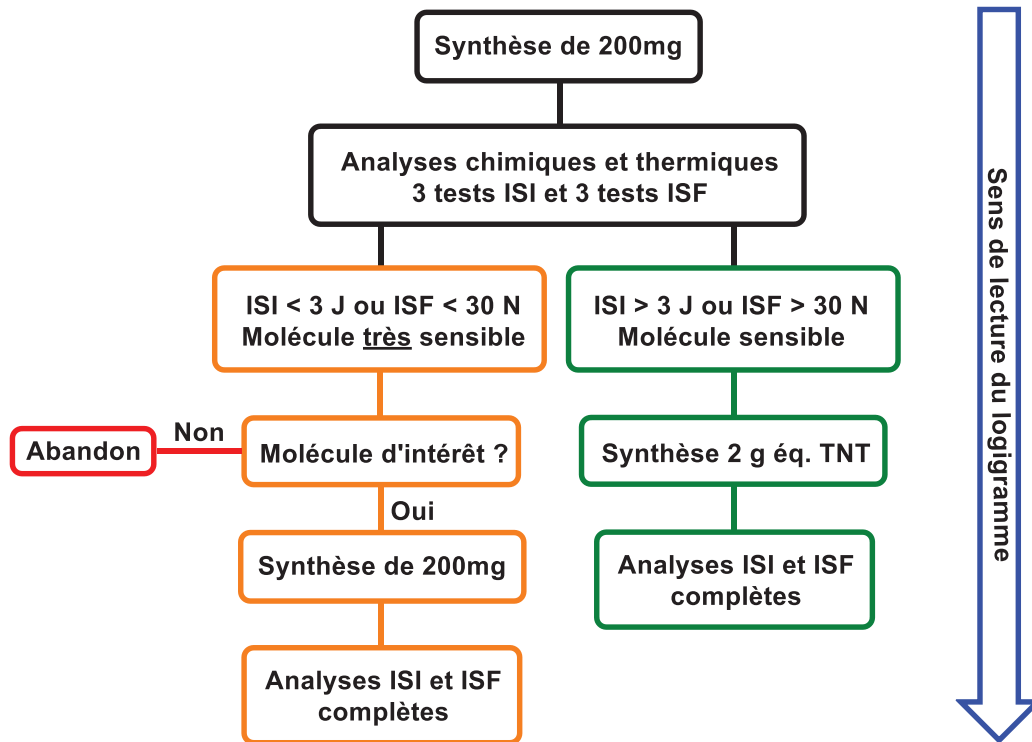
L'EST définit les quantités maximales de composés pyrotechniques autorisées en stockage et lors de chaque opération. En effet, lors d'une manipulation pyrotechnique, la détonation d'un produit peut endommager les infrastructures ou provoquer des blessures sur les opérateurs. La limitation des quantités permet de diminuer les zones de risque afin de veiller à ce qu'aucune personne extérieure à cette manipulation ne puisse être blessée. Cette limite est estimée en gramme d'équivalent énergétique par rapport au TNT (g éq. TNT). Dans les locaux de l'UMR, la limite est de 200 mg éq. TNT par opération pour des compositions pyrotechniques non décrites ou de 2 g éq. TNT pour des compositions pyrotechniques déjà décrites et de 67 g éq. TNT pour la zone de stockage. Dans ces limites, seuls les individus présents dans la zone pyrotechnique présentent des risques de blessure en cas d'incident. C'est pourquoi le personnel au sein de cette zone est limité à 3 personnes au cours d'une opération pyrotechnique.

### II. Synthèse d'un nouveau composé pyrotechnique

Lors de la synthèse d'un nouveau composé potentiellement pyrotechnique, plusieurs règles doivent être respectées afin de rester dans des conditions de sécurité acceptables. En premier lieu, tous les protocoles expérimentaux doivent être approuvés et signés par le directeur d'unité ou son directeur adjoint le cas échéant. Il est également interdit de mener une autre manipulation en parallèle d'une opération pyrotechnique sous la même sorbonne afin d'éviter tout effet domino potentiel en cas de détonation.

## Annexe Pyrotechnique

Une méthode codifiée est à respecter lors de la synthèse d'une nouvelle molécule si celle-ci est considérée comme potentiellement explosible. Celle-ci dépend de l'Indice de Sensibilité à l'Impact (ISI) et de l'Indice de Sensibilité à la Friction (ISF) de la molécule envisagée (leurs méthodes de mesure sont détaillées ci-après). Le logigramme ci-dessous détaille ainsi la procédure à suivre après une première synthèse de 200 mg de produit (Figure II.1).



**Figure II.1 :** logigramme dictant la mise en œuvre d'une étude sur une molécule potentiellement explosible

Cette méthode permet de progresser par étapes dans la synthèse et l'analyse de structures pyrotechniques au sens large. Si le composé étudié présente une sensibilité trop élevée aux chocs ou à la friction lors de tests préliminaires, son intérêt est évalué. S'il représente une rupture technologique, il est synthétisé en limitant les synthèses à 200 mg équ. TNT de produit. Autrement, l'étude est abandonnée. Si le composé présente des risques pyrotechniques acceptables, il sera traité de manière conventionnelle et sera synthétisé à l'échelle de 2 g équ. TNT.

### III. Equipements de protection

Pour diminuer l'exposition du personnel aux risques pyrotechniques, différents équipements de protection sont utilisés. Ces équipements sont déclinés en deux

## Annexe Pyrotechnique

catégories : les équipements de protection collective (EPC) et les équipements de protection individuelle (EPI).

### III.A. Équipements de protection collective (EPC)

L'enceinte pyrotechnique est isolée du reste des locaux par deux accès renforcés en retrait du couloir principal pour éviter tout débordement des zones à risques à l'extérieur de cette enceinte (Figure III.1). De plus les sorbonnes sont équipées de guillottes en polycarbonate et non en verre afin de limiter la projection d'éclats en cas d'incident pyrotechnique.

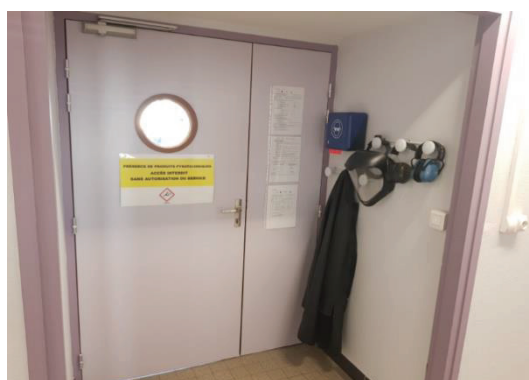


Figure III.1 : Accès à l'enceinte pyrotechnique

Une signalétique spécifique est mise en place à l'entrée de l'enceinte pyrotechnique avant toute opération afin de prévenir les autres membres du laboratoire. Il est également préférable d'avertir les personnes présentes au sein de l'UMR des opérations à venir (Figure III.2).

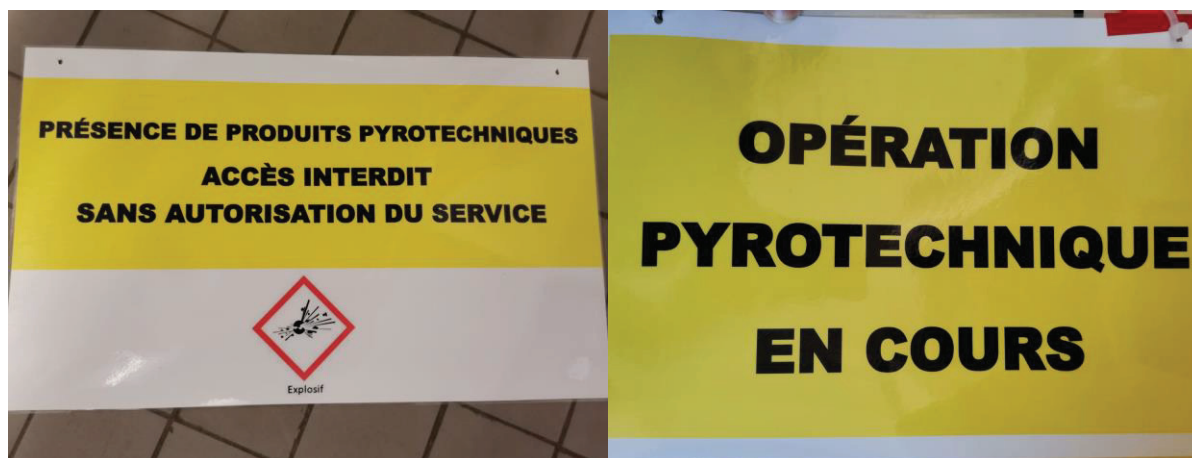


Figure III.2 : signalisation spécifique pour le stockage et la manipulation de compositions pyrotechniques

## Annexe Pyrotechnique

### III.B. Equipements de protection individuelle (EPI)

D'autres EPI viennent s'ajouter à ceux utilisés plus traditionnellement en chimie (blouse, gants, lunettes de protection). Ces EPI ont pour objectif de protéger l'opérateur contre les projectiles issus d'un événement pyrotechnique soudain. Ainsi, lors d'une manipulation pyrotechnique, l'opérateur peut s'équiper d'une visière, de manchettes et de gants en Kevlar<sup>®</sup>, et d'un manteau en cuir. Il peut aussi s'équiper de protections auditives (casque antibruit) afin de s'affranchir du risque de perte d'audition suite à une détonation. Des boucliers en polycarbonate sont aussi disposés devant chaque manipulation pyrotechnique afin de stopper tout éclat lors d'un incident éventuel (Figure III.3).

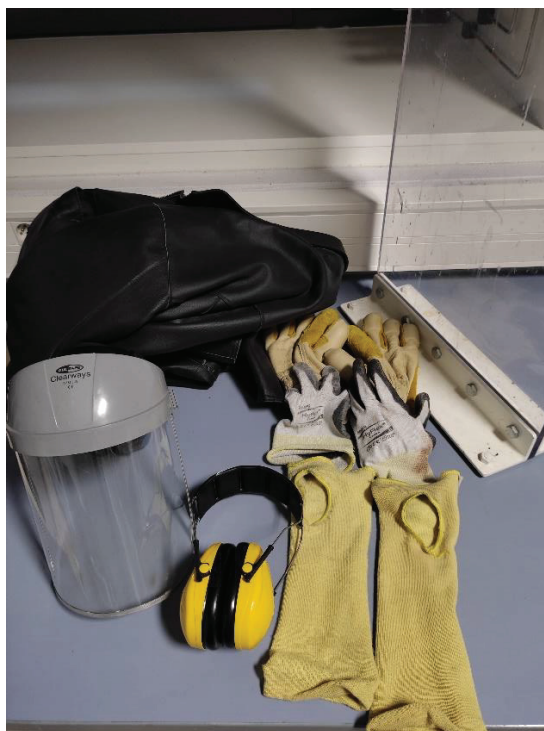


Figure III.3 : exemple des différents EPI utilisés lors d'une opération pyrotechnique

## IV. Appareillage et Mesures ISI et ISF

### IV.A. Appareil de mesure de sensibilité à l'impact

L'ISI est défini par une norme AFNOR (NF T70-500).<sup>[1]</sup> Il est mesuré sur un dispositif BAM, commercialisé par la société OZM Research sous l'appellation BFH 10 (Figure IV.1). Cet appareil est constitué d'un support métallique permettant d'absorber les

## Annexe Pyrotechnique

chocs, d'une enclume et de glissières de guidages. Il est équipé d'un dispositif pneumatique de largage d'une masse de travail déclenchable à distance. Un caisson de confinement muni d'une fenêtre en polycarbonate situé autour de l'enclume permet d'éviter toute blessure de l'opérateur par d'éventuels éclats pyrotechniques. L'énergie cinétique de l'impact est générée par la chute d'une masse connue (0.5 kg ; 1 kg ; 2 kg ; 5 kg ; 10 kg) d'une hauteur variable mesurée sur une règle graduée. En modifiant la hauteur de chute (hauteur maximum de 1 m) ou la masse d'essai, les énergies d'impact varient alors de 0.5 à 100 J.

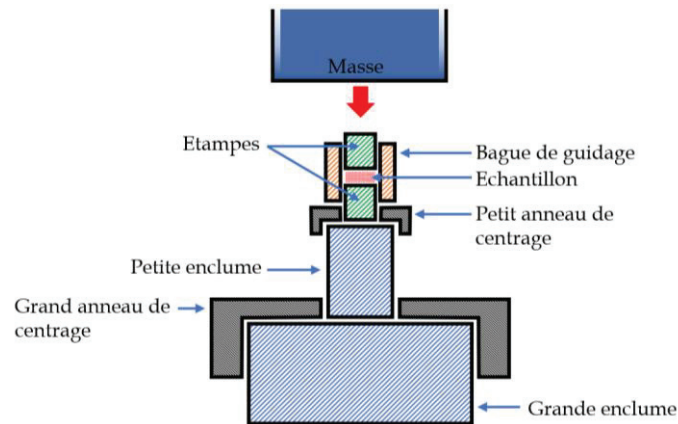


- 1 Mécanisme pneumatique déclenché à distance
- 2 Mâchoire de calibration à hauteur de chute
- 3 Masse d'essai avec crochet de sécurité
- 4 Glissière de guidage
- 5 Règle graduée
- 6 Caisson de confinement
- 7 Enclume

Figure IV.1 vue d'ensemble du dispositif BFH 10 de mesure de sensibilité à l'impact

L'échantillon est disposé entre deux étampes d'acier à l'intérieur d'une bague de guidage (Figure IV.2). Ces éléments sont à usage unique et sont commercialisés par la même société. Ils sont stockés dans des sacs plastiques hermétiques contenant de la graisse afin d'éviter toute corrosion du matériau. Il est primordial de nettoyer cette graisse avec de l'éthanol avant chaque utilisation puis de bien sécher les pièces dégraissées. Ce dispositif est placé sur une enclume dont la position est définie par un anneau de centrage.

## Annexe Pyrotechnique



**Figure IV.2 :** vue en coupe verticale de l'enclume sur laquelle est placé l'échantillon

Cet appareillage ne nécessite aucun étalonnage en dehors d'un ajustement de la position de la règle graduée avant une première utilisation. La mise en œuvre d'une analyse débute par des tests préliminaires sur 20 mg de produit permettant de déterminer la zone de sensibilité la plus probable. Le résultat de l'essai est considéré comme positif lorsque l'on constate au moins l'une des observations suivantes : flamme, bruit d'explosion, dégagement de fumée, changement de couleur ou résidus sur les parties en acier. Sinon, l'essai est dit négatif.

Dans le cas où ces tests préliminaires concluraient à une sensibilité en dessous d'un seuil minimum (1 J) ou au-delà d'un seuil maximum (50 J), l'épreuve est réalisée par la méthode dite à énergie constante. Le composé est alors soumis à une série de tests avec une énergie d'impact correspondant à celle du seuil considéré. Le résultat est alors donné en pourcentage de tests positifs à cette énergie.

Dans le cas d'un produit possédant une sensibilité intermédiaire, la méthode utilisée est celle de Bruceton. Cette méthode aussi appelée *up and down* permet de déterminer l'ISI en faisant varier le niveau d'énergie. Ce niveau est relevé d'un cran en cas de test positif et abaissé d'un cran dans le cas contraire. En l'absence d'information sur la sensibilité du composé étudié, les premiers essais sont réalisés avec la masse de 2 kg. Le test débute lorsque deux tests consécutifs donnent des résultats différents. Un nombre pair d'essais est alors réalisé afin de déterminer l'ISI. Les essais ne doivent pas s'étaler sur plus de quatre à sept niveaux et il ne doit y avoir qu'un niveau d'écart entre le premier et le dernier essai.

L'ISI se caractérise alors comme la moyenne sur N essais du nombre  $N_k$  de résultats obtenus (positifs ET négatifs) sur chaque niveau d'énergie  $E_k$  considéré, selon l'équation suivante :

$$ISI = \frac{1}{N} \sum_k (E_k \cdot N_k)$$



## Annexe Pyrotechnique

Un exemple de fiche de résultats remplie par ce protocole pour la caractérisation du sel de tétrafluoroborate de 3,5-diméthyl-4-hydroxyphényldiazonium est disponible à la fin de cette annexe.

### IV.B. Appareil de mesure de sensibilité à la friction

Tout comme pour l'ISI, un mode opératoire précis permet de déterminer l'ISF. Cet indice est défini par une norme AFNOR (NF T70-503).<sup>[2]</sup> Il peut être déterminé pour toutes les substances explosives à l'exception des liquides et des explosifs primaires et est mesuré sur un dispositif BAM, commercialisé par la société OZM Research sous l'appellation FSKM 10 (Figure IV.3). Cet appareil est commandé par un bouton-poussoir. Un moteur communique un mouvement de va-et-vient à une plaquette en porcelaine horizontale sur laquelle est appliquée une force verticale par un crayon de porcelaine. Cette force est obtenue en accrochant une masse connue (B1 à B9 : 0.28 kg ; 0.56 kg ; 1.12 kg ; 1.68 kg ; 2.24 kg ; 3.36 kg ; 4.48 kg ; 6.72 kg ; 10.08 kg) à un bras de levier. Celui-ci comporte six encoches numérotées de I à VI, définissant les positions prévues pour déposer la masse. En modifiant celle-ci ou sa position, les forces de frottements varient alors de 5 à 360 N.



**Figure IV.3: vue d'ensemble du dispositif FSKM 10 de mesure de sensibilité à la friction**

L'échantillon est disposé suivant un rail parallèle à la direction de déplacement entre un crayon et une plaquette en porcelaine (Figure IV.4). Ces éléments sont à usage unique et sont commercialisés par la même société. Après chaque essai le crayon ou la plaquette sont retournés ou changés afin que les surfaces de frottement soient toujours neuves et rugueuses. Les stries de la plaquette sont disposées perpendiculairement au sens de la marche du crayon pour assurer une meilleure friction.

## Annexe Pyrotechnique

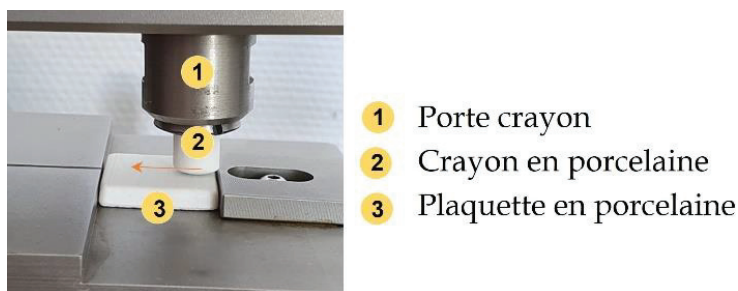


Figure IV.4 : vue détaillée de la zone de friction de l'échantillon

Tout comme pour les tests ISI, la mise en œuvre d'une analyse débute par des tests préliminaires sur environ 5 mg de produit permettant de déterminer la zone de sensibilité la plus probable. Le résultat de l'essai est considéré comme positif lorsque l'on constate au moins l'une des observations suivantes : crépitement, inflammation, explosion, dégagement de fumée ou changement de couleur. Sinon, l'essai est dit négatif.

Dans le cas où ces tests préliminaires concluraient à une sensibilité en dessous d'un seuil minimum (8 N) ou au-delà d'un seuil maximum (360 N), l'épreuve est réalisée par la méthode dite à force constante.

Dans le cas d'un produit possédant une sensibilité intermédiaire, la méthode utilisée est celle de Bruceton. Comme pour la détermination de l'ISI, cette méthode permet de déterminer l'ISF en faisant varier le niveau de force. En l'absence d'information sur la sensibilité du composé étudié, les premiers essais sont réalisés avec la masse B3.

Lors des tests ISF, il est important de préciser les conditions particulières dans lesquelles les substances ont été testées. Il est aussi important de noter la température et l'hygrométrie.

Un exemple de fiche de résultats remplie par ce protocole pour la caractérisation du sel de tétrafluoroborate de 3,5-diméthyl-4-hydroxyphényldiazonium est disponible à la fin de cette annexe.



Résultat de l'épreuve de sensibilité à la friction en énergie constante pour le sel de tétrafluoroborate de 3,5-diméthyl-4-hydroxyphényldiazonium

Laboratoire Hydrazines et Composés Energétiques Polyzotés (UMR 5278)

**SENSIBILITÉ AU FROTTEMENT - ÉPREUVE À L'APPAREIL BAM**

Norme AFNOR NF T 70-503 de novembre 2007 (1<sup>er</sup> tirage) - adaptée pour appareil OZM (voir résumé ci-dessous)  
Version octobre 2011 (Valérian Forquet)

Préparation de l'épreuve

- 1) Allumer l'appareil : ON > toucher l'écran de démarrage OZM > "motor supply" > next.
- 2) Vérifier que le bras de charge est **équilibré**, **sans crochet porte-masse** et avec un **crayon**. Bouger le contre-poids au besoin
- 3) Vérifier que le chariot porte-plaquette fait bien un seul va-et-vient entre les repères en noir. Les aligner (molette) au besoin.

Conduite de l'épreuve

Prise d'essai : utiliser le calibre en Téflon (broyage et tamisage à 0,5mm des solides)  
Utiliser les plaquettes jusqu'à 3 fois par face à des endroits différents et les crayons une fois par extrémité  
Les dispositifs usagés sont ouverts, rincés avec le solvant adéquat (→ déchet liquide) et éliminés avec les déchets solides.

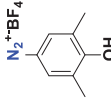
Type de réaction positive observée (cocher la case correspondante)

- |  |                                       |  |
|--|---------------------------------------|--|
| <input type="checkbox"/> changement de couleur <b>et</b> odeur | <input type="checkbox"/> flamme       | <input type="checkbox"/> bruit d'explosion |
| <input type="checkbox"/> fumée <b>et</b> odeur                 | <input type="checkbox"/> crépitements |  |

Précisions sur méthode Bruceston

- 1) nombre **pair** d'essais (4 à 7 niveaux)
- 2) début ↔ fin : **1 niveau d'écart**
- 3) niveau sup. si + et niveau inf. si -

Résultat : Bruceston (« up and down ») → indice de sensibilité à l'impact (moyenne des essais en J) : **ISI** = \_\_\_\_ J.  
ou Epreuve à énergie constante (niveau 0 ou 17) → nombre de résultats positifs / nombre d'essais : \_\_\_\_ / \_\_\_\_ à \_\_\_\_ J.

<b>Nom et formule du produit</b>	<b>Référence</b>
	<b>GGR433</b>
	<b>Mise en forme</b>
	<i>solide jaune</i>
	<b>Remarques</b>

<b>Conditions générales de l'épreuve</b>	
Température :	-23 °C
Hygrométrie :	60 %HR

Date de réalisation de l'épreuve : 12/04/2021  
Opérateur : Gwénaél GAZNIER

Masse / position sur le bras	Essais (indiquer + pour un résultat positif et - pour un résultat négatif)	
	Niveau E	E (J)
B1 / 1	1	5
B1 / 2	2	6
B1 / 3	3	7
B1 / 4	4	8
B1 / 5	5	9
B1 / 6 ou B2 / 1	6	10
B2 / 2	7	12
B2 / 3	8	14
B2 / 4	9	16
B2 / 5	10	18
B2 / 6 ou B3 / 1	11	20
B3 / 2	12	24
B3 / 3	13	28
B3 / 4	14	32
B3 / 5	15	36
B3 / 6 ou B5 / 1	16	40
B5 / 2	17	48
B5 / 3	18	56
B5 / 4	19	64
B5 / 5	20	72
B5 / 6 ou B7 / 1	21	80
B7 / 2	22	96
B7 / 3	23	112
B7 / 4	24	128
B7 / 5	25	144
B7 / 6	26	160
B9 / 1	27	180
B9 / 2	28	216
B9 / 3	29	252
B9 / 4	30	288
B9 / 5	31	324
B9 / 6	32	360

## V. Références

- [1] NF T70-500 Matériaux énergétiques de défense : Sécurité, vulnérabilité - Sensibilité au choc - Épreuve au mouton de choc BAM, 2007.
- [2] NF T70-503 Matériaux énergétiques de défense : Sécurité, vulnérabilité - Sensibilité au frottement - Épreuve à l'appareil BAM, 2007.