

SYNTHÈSE DE MOLÉCULES TRICYCLIQUES POLYAZOTÉES ÉNERGÉTIQUES

C. NYFFENEGGER*, E. PASQUINET*, F. SUZENET*, D. POUILLAIN*, G. GUILLAUMET**

*CEA - LE RIPAULT,

**INSTITUT DE CHIMIE ORGANIQUE ET ANALYTIQUE, UNIVERSITE D'ORLEANS, UMR CNRS 6005, LRC CEA M09

Dans le cadre de la recherche de nouvelles molécules énergétiques insensibles, nous décrivons la synthèse d'architectures tricycliques polyazotées condensées. Dans un premier temps, divers précurseurs bicycliques ont été obtenus par réaction entre deux cycles aromatiques azotés. La cyclisation de ces bicycles par formation de liaison N-N a donné accès à des tricycles riches en azote contenant un triazole ou un pyrazole comme cycle central. Cette liaison N-N a été formée via une espèce nitrène, générée à partir d'un groupement nitro ou azoture. Cette stratégie convergente apparaît générale et a permis l'obtention de différents systèmes cycliques non décrits jusqu'à ce jour. Elle a mené avec d'excellents rendements à des tricycles énergétiques, fortement azotés et nitrés, présentant des vitesses de détonation calculées allant jusqu'à 7500 m/s.

Les composés tricycliques accolés et fortement azotés sont à même de présenter de fortes densités et enthalpies de formation, ainsi qu'une bonne stabilité, ce qui leur confère des propriétés énergétiques intéressantes. Celles-ci sont destinées à des applications dans le domaine de la propulsion, des explosifs et des générateurs de gaz. La stratégie qui a été adoptée est la création d'un troisième cycle à partir d'une entité en contenant déjà deux. Plus précisément, le cycle central est formé par création d'une liaison entre un site réactif (*un atome d'azote*) d'un des cycles externes et un nitrène présent sur l'autre cycle (*figure 1*). Le nitrène est une espèce chimique particulière, instable et donc très réactive, qui peut être générée à partir de différents groupements chimiques azotés, notamment le groupe nitro (NO_2) ou azoture (N_3).

De telles réactions ont été étudiées en série biaryle et phénylhétéaryle par les équipes de *Cadogan* et *Abramovitch* [1], [2]. Cependant très peu d'exemples relatent des cyclisations à partir d'un précurseur bis(hétérocyclique) [3], [4], [5]. De plus ils mènent toujours à des tétracycles.

Validation de la méthodologie

Dans un premier temps, nous avons envisagé la synthèse de bicycles nitrés, plus facilement accessibles que les dérivés azotés correspondants. Les précurseurs nitrés ont été synthétisés par couplage entre deux entités monocycliques, puis mis en réaction avec un agent désoxygénant (*le triéthylphosphite*) pour générer le nitrène. C'est ce nitrène qui subit ensuite la cyclisation (*figure 2*).

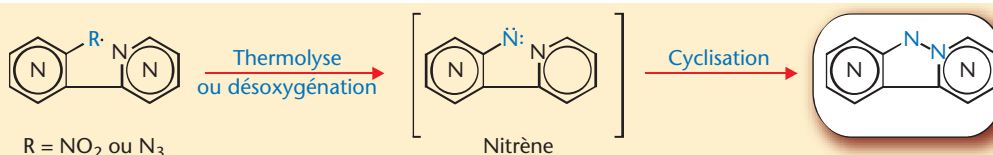


Figure 1 Stratégie d'obtention des molécules tricycliques visées.

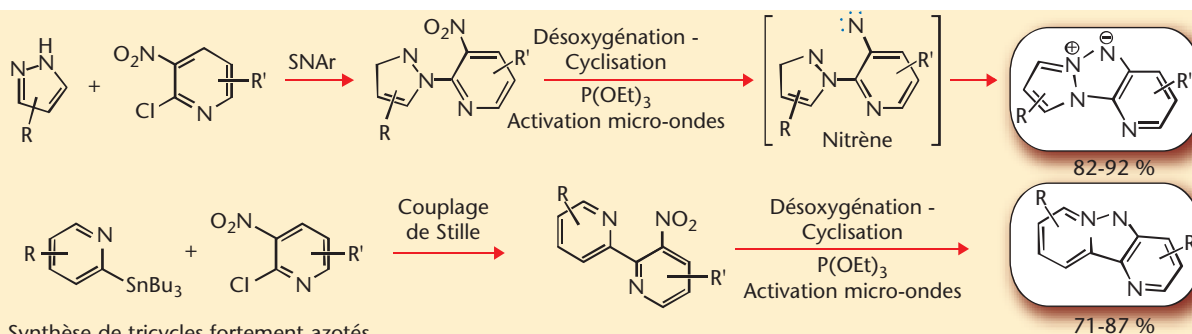


Figure 2 Synthèse de tricycles fortement azotés.

Cette réaction s'effectue avec une totale chimiosélectivité en faveur de la formation de liaison N-N. Notamment, nous n'observons pas de composés venant d'une cyclisation C-N, bien que cette réaction parasite ait été rencontrée sur des structures analogues. Notons que l'utilisation d'une activation par les micro-ondes accélère considérablement la conversion et permet la formation des tricycles attendus avec des rendements élevés en quelques minutes (*de l'ordre de 80 %*). La faisabilité de la cyclisation a ainsi été démontrée pour la synthèse de tricycles contenant, comme cycle central, un cycle à 5 chaînons et 2 ou 3 atomes d'azote [6]. Ces structures originales ont été confirmées par diffraction des rayons X. Le nombre important d'exemples de composés obtenus (*plus de 10 sur les 2 séries*) atteste de la généralité de cette méthodologie, qui tolère la présence de différents groupes fonctionnels sur les noyaux aromatiques azotés.

Application à la synthèse de molécules énergétiques

Cette méthodologie a ensuite été étendue à la synthèse de molécules plus azotées et fonctionnalisées présentant un potentiel énergétique supérieur. Pour cela, des conditions de cyclisation ne nécessitant pas d'agent désoxygénant ont été validées à partir de précurseurs bicycliques azotés, ce qui a permis d'envisager la cyclisation de bicycles comportant des groupements nitro (*groupements explosophores*). Ainsi, des précurseurs riches en azote ont été synthétisés par couplage entre un dérivé cyclique portant un ou des groupes nitro (NO_2) et un dérivé portant un groupe azoture (N_3). Ces précurseurs, soumis à une thermolyse (*chauffage dans un solvant à température élevée*), cyclisent en quelques heures (*figure 3*) [7].

CONCLUSION

Les tricycles nitrés cités plus haut possèdent des propriétés énergétiques intéressantes, avec des vitesses de détonation calculées allant jusqu'à 7500 m/s. Ces bons résultats offrent donc des perspectives importantes dans le domaine de la synthèse de nouvelles molécules énergé-

tiques. En effet, une optimisation de ces structures tricycliques pourrait mener à des composés originaux très performants et peu sensibles. Cette optimisation peut être envisagée essentiellement selon deux axes : 1) utilisation de dérivés azotés encore plus azotés et/ou nitrés ; 2) introduction de groupes explosophores supplémentaires sur les structures tricycliques par formation de sels énergétiques.

Références

- [1] J. I. G. CADOGAN, M. CAMERON-WOOD, R. K. MACKIE, R. J. G. SEARLE, "The reactivity of organophosphorus compounds. Part XIX. Reduction of nitrocompounds by triethyl phosphite: a convenient new route to carbazoles, indoles, indazoles, triazoles, and related compounds", *J. Chem. Soc.*, p. 4831-4837 (1965).
- [2] R. A. ABRAMOVITCH, J. KALINOWSKI, "Synthesis of Substituted Pyrido[1,2-b]indazoles", *J. Heterocycl. Chem.*, p. 857-861 (1974).
- [3] R. Y. NING, P.B. MADAN, L. H. STERNBACH, "Carbon-nitrogen vs nitrogen-nitrogen bond formation in nitrenoid cyclization reactions. Pyrolysis of 3-azido-4-(2-pyridyl) carbostyrils", *J. Org. Chem.*, **38**, p. 3995-3998 (1973).
- [4] A. MAQUESTIAU, M. FLAMMANG-BARBIEUX, E. VILAIN, "Synthèse et réactivité du [3,2-b]pyridino[4,5]benzo-1,3a,6,6a-tetraazapentalène", *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **92**, p. 67-75 (1983).
- [5] A. MAQUESTIAU, R. BIEMANS, M. FLAMMANG-BARBIEUX, E. VILAIN, "Synthèse de pyridinobenzotetraazapentalènes", *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **95**, p. 1107-1116 (1986).
- [6] C. NYFFENEGGER, E. PASQUINET, F. SUZENET, D. POUILLAIN, C. JARRY, J.-M. LEGER, G. GUILLAUMET, "An efficient route to polynitrogen-fused tricycles via a nitrene-mediated N-N bond formation under microwave irradiation", *Tetrahedron*, **64**, p. 9567-9573 (2008).
- [7] C. NYFFENEGGER, E. PASQUINET, F. SUZENET, D. POUILLAIN, G. GUILLAUMET, "Synthesis of nitrofunctionalized polynitrogen tricycles bearing a central 1,2,3-triazolium ylide", *Synlett.*, acceptée pour publication (2009).

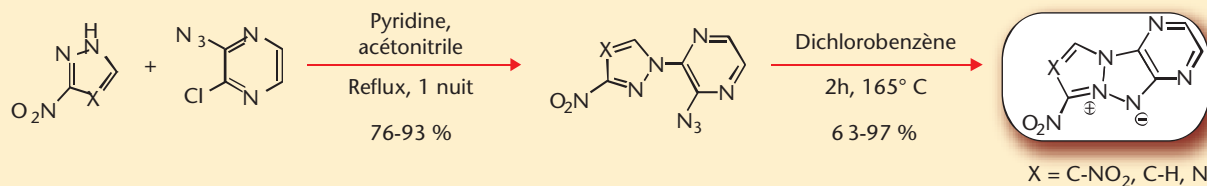


Figure 3 Synthèse de tricycles optimisés, fonctionnalisés par des groupes explosophores.