

# Caractérisation par RMN de composés tricycliques polyazotés

Le CEA Le Ripault a réalisé, en collaboration avec un laboratoire de recherche conventionné de l'Université d'Orléans, l'ICOA, la synthèse d'architectures organiques originales constituées de tricycles accolés, très fortement azotés et substitués. Ces composés sont destinés au développement de matériaux énergétiques. Leur structure chimique a été caractérisée par spectrométrie de Résonance magnétique nucléaire (RMN) à une et deux dimensions, constituant ainsi les premières données RMN de l'azote sur ce type de composés. Des couplages inédits à très longues distances (jusqu'à 7 liaisons) ont été mis en évidence. Ils résultent de la structure chimique très particulière de ces composés, qui permet une forte délocalisation des nuages électroniques. L'adjonction d'un substituant  $NO_2$  dans la structure a pour effet d'augmenter les couplages lointains et les déplacements chimiques des noyaux d'hydrogène, de carbone proches ainsi que tous les atomes d'azote de l'ensemble de la structure.

P. Palmas • C. Nyffenegger • E. Pasquinet CEA - Le Ripault

G. Guillaumet Institut de Chimie Organique et Analytique, Université d'Orléans, UMR CNRS 6005, LRC CEA M09

De nouveaux composés triazapentalènes ont récemment été synthétisés au CEA - Le Ripault [1]. Ces architectures polyazotées, constituées de trois cycles accolés, sont de bons candidats potentiels pour le développement de composés énergétiques insensibles. La présence dans la structure de deux atomes d'azote à la jonction de deux cycles leur confère des propriétés électroniques originales (figure 1). Elles peuvent ainsi être impliquées dans des réactions chimiques particulières telles que les cycloadditions dipolaires [2]. Bien que cette famille de composés ait fait l'objet de nombreux travaux, aucune mesure RMN des déplacements

chimiques du  $^{15}N$  ou des couplages scalaires entre atomes n'avait encore été rapportée sur ces systèmes.

Nous avons récemment obtenu [2], par RMN à une et deux dimensions, ces données pour cinq structures triazapentalènes originales contenant jusqu'à cinq atomes d'azote et différents substituants de type  $CH_3$ ,  $CF_3$  ou  $NO_2$  (figure 1).

## Attribution des signaux

L'attribution des signaux RMN du  $^1H$ , du  $^{13}C$  et du  $^{15}N$  a d'abord été réalisée classiquement par l'examen des déplacements chimiques et des

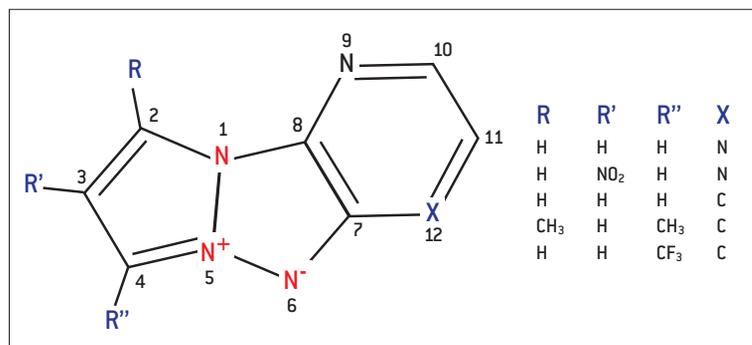
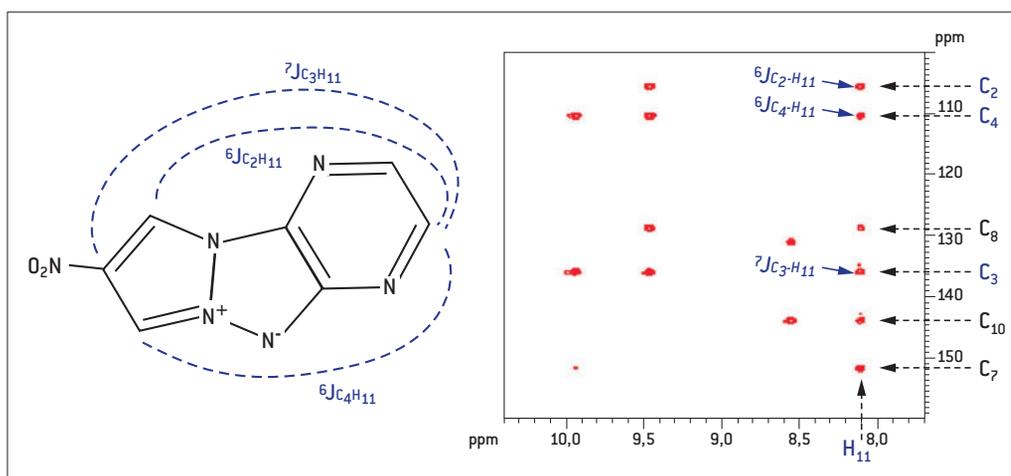


Figure 1. Structure des cinq composés triazapentalène.



**Figure 2.** Corrélations *via* des couplages  ${}^6J$  et  ${}^7J$  (au travers de 6 et 7 liaisons) dans le composé nitré, mesurées sur la carte de corrélation à deux dimensions de l'expérience HSQC et schématisées sur la molécule.

multiplicités observés sur les spectres. Afin d'établir le plus possible de corrélations entre atomes, plusieurs expériences de corrélation à deux dimensions par détection inverse (séquence HSQC pour Heteronuclear Single Quantum Correlation) ont été réalisées en paramétrant la séquence pour trois gammes de couplages : des valeurs les plus fortes entre atomes directement liés ( ${}^1J$ ), aux plus faibles  ${}^nJ$  au travers de plusieurs liaisons. En général, les couplages sont limités à 4 ou 5 liaisons au maximum et les couplages en zigzag sont favorisés lorsque cela est possible car ils mettent en jeu des liaisons  $\sigma$  [3]. Cette procédure a permis de lever certaines ambiguïtés et d'attribuer l'ensemble des carbones et des azotes.

### Effet du substituant $\text{NO}_2$ sur la structure

Le greffage du groupement  $\text{NO}_2$  sur la structure a d'abord été montré indirectement par l'augmentation du déplacement chimique des atomes environnants causée par l'effet fortement électro-attracteur de ce substituant. En revanche, l'observation directe de son atome d'azote étant plus difficile du fait de la très faible sensibilité du  ${}^{15}\text{N}$ , nous avons également utilisé la RMN du  ${}^{14}\text{N}$ , technique plus sensible, mais caractérisée par des raies très larges. La largeur de raie est un inconvénient qui nuit à la résolution spectrale, mais qui, en contrepartie, contient une information sur la structure et la dynamique de la molécule observée. Nous avons pu ainsi estimer le diamètre hydrodynamique de la molécule à une valeur de 6,5 Å, en accord avec la structure attendue.

De façon surprenante, des corrélations lointaines inter-cycles avec des azotes jusqu'à  ${}^5J$  et avec des atomes de carbone jusqu'à  ${}^6J$  et  ${}^7J$  (au travers de 7 liaisons) ont été observées pour le composé nitré (figure 2). De telles corrélations à longue distance sont très inhabituelles. Des couplages  ${}^5J_{\text{CH}}$  et  ${}^6J_{\text{CH}}$  avaient déjà été observés dans des dérivés de la

pyridine comportant un groupement  $\text{C}\equiv\text{N}$  [4]. Dans le cas présent, ils résultent certainement du fort pouvoir électro-attracteur du groupement  $\text{NO}_2$  associé à la délocalisation importante du système  $\pi$  conjugué de la structure tricyclique. Un effet similaire avait été noté sur les couplages  $J_{\text{HH}}$  au travers d'un atome d'azote dans des systèmes aromatiques substitués.

### Conclusion

La structure de cinq nouveaux dérivés triazapentalènes a été déterminée par RMN. Des couplages lointains inédits jusqu'à  ${}^7J$  entre protons et les autres atomes des cycles ont été clairement observés par HSQC. Les mesures ont permis d'évaluer l'influence de différents substituants sur la structure électronique du cycle, en particulier l'augmentation des couplages lointains et du déplacement chimique des atomes par le groupement  $\text{NO}_2$ . Ces mesures constituent les premières données RMN sur l'azote et les couplages dans ce type de molécules. Elles pourront servir de base pour l'étude de systèmes analogues ou plus complexes ou pour des calculs de chimie quantique de la structure électronique.

### RÉFÉRENCES

- [1] C. NYFFENEGGER, E. PASQUINET, F. SUZENET, D. POUILLAIN, G. GUILLAUMET, "Synthèse de molécules tricycliques polyazotées énergétiques", *chocs avancées* 2008, p. 41-42 [2008].
- [2] P. PALMAS, C. NYFFENEGGER, E. PASQUINET, G. GUILLAUMET, " ${}^1\text{H}$ ,  ${}^{13}\text{C}$  and  ${}^{15}\text{N}$  NMR spectral assignments of new triazapentalene derivatives", *Magn. Reson. Chem.*, **47**, p. 752-756 [2009].
- [3] AG. OSBORNE, IR. HERBERT, " ${}^{13}\text{C}$ - ${}^1\text{H}$  coupling-constants-observation of J-4[48] long-range inter-ring zigzag coupling in the quinoline system", *Spectroscopy letters*, **24**(5), p. 733-740 [1991].
- [4] AG. OSBORNE, "Long range cyano  ${}^{13}\text{C}$ - ${}^1\text{H}$  coupling constants in some cyanopyridines and benzonitriles", *Spectrochim. Acta: Part A*, **53**, p 2475-2480 [1997].