

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE 08 MAI 1945 GUELMA

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière  
Département des sciences de la Matière



**Mémoire du projet de fin d'étude  
Master 2**

Spécialité : CHIMIE PHYSIQUE

Présentée par :

**BOUNEFLA Rayane**

**MEGHAZI Khaoula**

=====

**Synthèse des 1,2,3-triazoles et étude de leur réactions de  
complexation**

=====

Sous la direction de :

**Dr ZEKRI Kamel Eddine**

**Juin 2022**

## Remerciement

*Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie de l'Université 08 mai 1945, Guelma. Ces quatre mois de recherche ont été une expérience formidable et nous voudrions remercier tous ceux qui nous ont été associés.*

*Avant et Après tout, Nos remerciements notre Dieu « Allah » qui, sans son pouvoir, rien ne peut se faire et personne ne peut rien faire.*

*Tout d'abord, nos sincères remerciements vont à notre encadreur le promoteur du mémoire Dr. ZEKRI Kamel Eddine, pour nous avoir suivies au long de ces quatre mois. Nous le remercions également et infiniment pour sa disponibilité et tous les conseils qu'il nous a prodigués pendant cette période.*

*Ainsi, nous adressons nos remerciements*

*Sans oublier tous les enseignants de chimie du département SM.*

*Dédicace:*

**2022**

*Je dédie ce travail qui n'aura jamais pu voir le jour sans les soutiens indéfectibles et sans limite de mes chers parents (Said et Faiza)*

*A mes chères frères (Ibrahim et Mahdi) pour leur appui et leur encouragements.*

*A mes chères sœurs (Hanan et Mariam) et leur petite famille, (Khadidja et Nadia) pour leurs encouragements permanents.*

*A mon compagnon dans le chemin Mon mari Takiy Eddine*

*Tous mes amis (Safa, Henadi, Lydia, Amina, Chaima, Sara, Hinde et Hourya), mes collègues et tous ceux qui m'estiment.*

*A ma collègue au travail Khaoula*

**Rayane**



## *Dédicace*

*Merci mon dieu ; louange à toi seul. Je dédie ce modeste travail avant tout à qui m'encourage à continuer mon chemin et qui était toujours patient avec moi et qui m'aide moralement et sacrifie sa vie pour ma satisfaction.*

*A mon très cher père Abderrhmane*

*A celle qui m'a donné la vie, qui m'entoure toujours de tendresse et d'amour*

*A ma très chère maman Karima*

*J'espère que dieu vos garde et bénisse.*

*Mes chers parents.*

*A mes adorables frères et sœurs :*

*Mohammed-ettaher et son épouse Ahlem, Chemseddine, Bessam, Asma, Maissa.*

*A qui je souhaite tout le bonheur du monde.*

*Spéciale dédicace à mes anges : Ramzi, Dhoha, Zayd.*

*A mon grand-père Rabah et ma grande mère Madina ; à tante Hadjira et à toute ma famille.*

*A mon binôme Rayan pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.*

*A mes amies : Fahima, Nedjet, Ahlem, Chayma , Nada ,Meriem , Nassima*

*A mon encadreur Dr. ZEKRI Kameleddine on le remercie pour la qualité de son encadrement*

*exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.*

*A tout ceux que j'aime et je ressens envers eux l'amour propre, de respect et de l'estimation profonde et à toute la promotion de chimie-physique 2021-2022.*

*Khaoula.*

## ملخص

الهدف من عملنا هو تصنيع عائلة جديدة من التريازول اولاً عن طريق تفاعل التكتيف الحلقى للأريلازيدات المستبدلة بجزيء يمتلك ميثيلين نشط. ثم حاول عمل تفاعلات معقدة بين هذه التريازول المركب وبعض الملح المعدني. النتائج التي تم الحصول عليها مشجعة ، في الواقع ، في وقت قصير جداً ، تمكنا أولاً من تجميع دورات التريازول المتعددة في خطوة واحدة وثانياً إجراء تفاعلات معقدة معهم. تظهر النتائج تكوين منتجات جديدة قد تكون مجمعات تنسي

## *RESUME*

L'objectif de notre travail c'est de synthétiser tout d'abord une nouvelle famille de triazole par la réaction de cyclocondensation des arylazides substitué avec une molécule possédant un méthylène actif. Ensuite essayer de faire des réactions de complexation entre ces triazoles synthétisé et certain sel métallique. Les résultats obtenus sont encourageants, effectivement en un temps très court nous avons pu premièrement synthétiser en une seule étape des polycycles triazoliques et deuxièmement faire des réactions de complexation avec ces derniers. Les résultats montrent la formation de nouveaux produits qui peuvent être des complexes de coordination.

## *ABSTRACT*

The objective of our work is to first synthesize a new family of triazole by the cyclocondensation reaction of arylazides substituted with a molecule possessing an active methylene. Then try to make complexation reactions between these synthesized triazoles and certain metal salt. The results obtained are encouraging, indeed in a very short time we were able firstly to synthesize triazole polycycles in a single step and secondly to carry out complexation reactions with them. The results show the formation of new products which may be coordination complexes.

## Sommaire

<b>I. Introduction générale :</b> .....	1
---	---

### **Chapitre 01 : Partie bibliographique**

<b>II. Réaction de condensation :</b> .....	3
II.1.Mécanisme général d'une condensation: .....	3
II.1.2.Exemple de réaction de condensation : la réaction d'aldolisation et cétolisation.....	4
II.1.3 Cyclisation de Thorpe :.....	4
II.1.4 Cyclisation avec l'acetonedicarboxylate d'éthyle : .....	5
<b>III. Les 1,2,3-triazoles :</b> .....	6
III.1. Synthèse des 1, 2,3-triazoles par la cycloaddition 1,3-dipolaire : .....	6
III.2. Synthèse des 1,2,3-triazole par la cyclocondensation azoture-carbanion :.....	8
III.2.1. Réaction des arylazides avec l'acétone dicarboxylate d'éthyle : .....	8
III.2.2.Réaction des arylazides avec le phenylacétonitrile : .....	9
III.2.3.Exemple d'application de cyclocondensation :.....	10
III.2.4. Autres réactions de cyclocondensation avec les arylazides :.....	13
III.3. Les triazoles comme ligands : .....	16
<b>IV. Les azides organiques :</b> .....	23
IV.1. Réactivité des azides organiques : .....	24
IV.2. Synthèse des arylazides :.....	24

### **Chapitre 02 : expérimentale, résultat et discussion**

<b>Objectif :</b> .....	27
V.1. Synthèse des arylazides : .....	28
V.1.1. Synthèse des arylazides à partir d'un arylamine :.....	30

V.1.1.1. Synthèse de 1-azido-2-nitrobenzène.....	30
V.1.1.2. Synthèse de 1-azido-4-nitrobenzène .....	31
V.1.1.3. Synthèse de 1-azido-3-nitrobenzène .....	32
V.1.1.4. Synthèse de 1-azido-2-fluorobenzene .....	33
V.1.1.5. Synthèse de 1-azido-2-cyanobenzene .....	34
V.1.1.6. Synthèse de 1-azido-3- trifluoromethyl benzene .....	35
V.1.1.7. Synthèse de 4-azidobenzoate d'éthyl .....	36
V.2. Synthèse des 1,2,3 triazoles; systèmes polycycliques polyazotés .....	37
V.2.1. Matériel et produits utilisés .....	39
V.2.2. Mode opératoire .....	39
V.2.3. Résultats et discussion .....	40
V.3. Etude de la réaction de complexation des 1,2,3-triazole avec certains métaux .....	41
V.3.1. Mode opératoire .....	41
V.3.2. Résultat et discussion .....	42
V.3.2.1. Etude de la réaction de complexation entre le triazole et les sels des métaux. .	43
V.3.2.2. Etude de la réaction de complexation entre ZnCl <sub>2</sub> et les triazoles.....	45
V.4. Analyse spectroscopique .....	48
V.4.1. Caractérisation par spectroscopie infra rouge IR .....	48
V.4.1.1 Caractérisation des spectre IR des triazoles synthétisés.....	49
V.4.1.2 Caractérisation des spectres IR des produits A et B .....	51
Conclusion	
générale.....	57
Références Bibliographiques	

## Liste des figures

<i>Figure II-01 : Les bases encombrées utilisées dans les réactions de condensation</i> .....	3
<i>Figure II-02: Réaction d'aldolisation</i> .....	4
<i>Figure II-03: Mécanisme de la réaction d'aldolisation</i> .....	4
<i>Figure II-04: Cyclisation de Thorpe</i> .....	5
<i>Figure II-05: Cyclisation avec l'acetonedicarboxylate d'ethyle</i> .....	6
<i>Figure III-01: Cycloaddition 1,3-dipolaire azoture/alcyne de Huisgen</i> .....	7
<i>Figure III-02: Orientation de la cycloaddition 1,3-dipolaire selon le catalyseur</i> .....	8
<i>Figure III-03 : Formation du carbanion</i> .....	8
<i>Figure III-04 : cyclocondensation entre un arylazide et un carbanion</i> .....	9
<i>Figure III-05 : Réaction de o-nitrophénylazide avec le phenylacétonitrile</i> .....	9
<i>Figure III-06 : Réaction de p-nitrophénylazide avec le phenylacétonitrile</i> .....	10
<i>Figure III-07 : benzodiazépine triazolique A</i> .....	10
<i>Figure III-08 : benzodiazépine triazolique B et C</i> .....	11
<i>Figure III-09 : Synthèse de la benzodiazépine triazolique</i> .....	12
<i>Figure III-10 : Synthèse de triazolyl-benzimidazolones</i> .....	13
<i>Figure III-11 : synthèse de 1,2,3-triazoles 1,4-disubstitués à partir d'aldéhyde énolesable ..</i>	14
<i>Figure III-12 : Synthèse de 1,2,3-triazoles 1,4-disubstitués à partir de cétones énolesables..</i>	15
<i>Figure III-13 : addition des arylazides aux <math>\alpha</math>-amino acrylonitriles</i> .....	16
<i>Figure III-14 : Synthèse des triazoles à partir des azides</i> .....	16
<i>Figure III-15 : Préparation de complexes de triazoles monodentés</i> .....	17
<i>Figure III-16 : Modes de coordination des azotes du triazoles sur un métal</i> .....	18
<i>Figure III-17 : Complexe bis(X-N1) du ruthénium</i> .....	18
<i>Figure III-18 : Structures of pyridyltriazole (pytz), bitriazolyl (btz) and ditriazolylpyridine (dtzpy) ligands and their complexes</i> .....	19
<i>Figure III-19 : Le ligand N, N'-bis (triazolyl) N, N-diméthylpropyldiamine</i> .....	19
<i>Figure III-20 : Le 2,6-bis (1-aryl-1,2,3-triazol-4-yl) pyridines (btp)</i> .....	20
<i>Figure III-21 : Structure du ligand bifonctionnel pyridine-triazole , L1</i> .....	20
<i>Figure III-22: Synthèses des complexes métal-ligand</i> .....	21

<b>Figure III-23:</b> Exemples des complexes portant des ligands auxiliaires contenant des unités 1,2,3-triazoles ( <i>Ada</i> = adamantyl et $\beta$ -CD = $\beta$ -cyclodextrine).....	22
<b>Figure IV-01 :</b> Réactivité des azides organiques .....	24
<b>Figure IV-02 :</b> synthèse des arylazides par la substitution nucléophile aromatique.....	24
<b>Figure IV-03 :</b> Exemple d'une Substitution aromatique donnant des arylazides.....	25
<b>Figure IV-04 :</b> Préparation des arylazides selon Tilley et ses collaborateurs.....	25
<b>Figure IV-5 :</b> synthèse du 8-azidoquinoléine.....	26
<b>Figure V.1 :</b> enchainement de réaction pour la synthèse d'un arylazide.....	27
<b>Figure V.2 :</b> montage de synthèse des arylazides .....	39
<b>Figure V.3 . :</b> Synthèse d'un système polycyclique polyazoté trizolique à partir du 2-cyanophenylacetonitrile et les arylazides.....	38
<b>Figure V.4 :</b> Synthèse de 1,2,3-triazole à partir des arylazides avec le 2-Cyanophenylacetonitrile.....	39
<b>Figure V.5 :</b> Synthèse de 1,2,3-triazole à partir de l'ortho-nitro arylazide et le 2-Cyanophenylacetonitrile .....	42
<b>Figure V.6 :</b> schéma de complexation du 1,2,3-triazole ortho-NO <sub>2</sub> substitué avec les métaux.....	43
<b>Figure V.7. :</b> Appareil de mesure de pont de fusion de marque Buchi .....	44

## **Liste des tableaux**

<b>Tableau III-01</b> : Les analogues structuraux du BDTP et quelques exemples des métaux qui ont été complexés avec les ligands.....	20
<b>Tableau V.1</b> : proportions et caractéristiques physico-chimique des réactifs utilisés pour la synthèse de 1-azido-2-nitrobenzène .....	30
<b>Tableau V.2.</b> : résultats concernant notre produit : 1-azido-2-nitrobenzène.....	31
<b>Tableau V.3.</b> : proportions et caractéristiques physico-chimique des réactifs utilisés pour la synthèse de 1-azido-4-nitrobenzène .....	31
<b>Tableau V.4.</b> : résultats concernant notre produit : 1-azido-4-nitrobenzène .....	32
<b>Tableau V.5.</b> : proportions et caractéristiques physico-chimique des réactifs utilisés pour la synthèse de 1-azido-3-nitrobenzène .....	32
<b>Tableau V.6.</b> : résultats concernant notre produit : 1-azido-3-nitrobenzène .....	33
<b>Tableau V.7.</b> : proportions et caractéristiques physico-chimique des réactifs utilisés pour la synthèse de 1-azido-2-fluorobenzène .....	33
<b>Tableau V.8.</b> : résultats concernant notre produit : 1-azido-2-fluorobenzène .....	34
<b>Tableau V.9.</b> : proportions et caractéristiques physico-chimique des réactifs utilisés pour la synthèse de 1-azido-2-cyanobenzène .....	34
<b>Tableau V.10.</b> : résultats concernant notre produit : 1-azido-2-cyanobenzène .....	35
<b>Tableau V.11.</b> : proportions et caractéristiques physico-chimique des réactifs utilisés pour la synthèse de 1-azido-3- trifluoromethyl benzène.....	35
<b>Tableau V.12.</b> : résultats concernant notre produit : 1-azido-3- trifluoromethyl benzène.....	36
<b>Tableau V.13.</b> : proportions et caractéristiques physico-chimique des réactifs utilisés pour la synthèse de 4-azidobenzoate d'éthyl.....	36
<b>Tableau V.14.</b> : résultats concernant notre produit : 4-azidobenzoate d'éthyl.....	37

<b>Tableau V.15</b> : caractéristiques physico-chimiques des 1,2,3-triazoles obtenus par la réaction des arylazides avec le cyanophenylacetonitrile.....	40
<b>Tableau V.16</b> : caractéristiques des produits obtenus au cours de la réaction de complexation des sels de métaux avec le 1,2,3-triazole ortho-NO <sub>2</sub> substitué.....	44
<b>Tableau V.17</b> : caractéristiques des produits obtenus au cours de la réaction de complexation des 1,2,3-triazole avec le sel métallique ZnCl <sub>2</sub> .....	45
<b>Tableau V.18</b> : Bandes d'absorption IR du triazole obtenu avec le 1-azido 3-nitrobenzène et le $\alpha$ -cyano- <i>o</i> -tolunitrile .....	49
<b>Tableau V.19</b> : Bandes d'absorption IR du triazole obtenu avec le 4-azidobenzoate d'éthyl et le $\alpha$ -cyano- <i>o</i> -tolunitrile .....	49
<b>Tableau V.20</b> : Bandes d'absorption IR du triazole obtenu avec le 1-azido-2-cyanobenzène et le $\alpha$ -cyano- <i>o</i> -tolunitrile .....	50
<b>Tableau V.21</b> : Bandes d'absorption IR du triazole obtenu avec le 1-azido-2-trifluorométhylbenzène et le $\alpha$ -cyano- <i>o</i> -tolunitrile .....	50

## ***Liste des abréviations***

**Ac.** : Acétate

**BDTP** : 2,6 bis (1-décyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl) pyridine

**CCM** : chromatographie sur couche mince

**CuAAC** : Cycloaddition 1,3-dipolaire Azoture/Alcyne catalysée par le Cuivre

**DBU** : 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène

**DMF** : Diméthylformamide

**Et** : Ethyle

**GABA** : Acide 4- aminobutanoïque

**IR** : infra rouge

**LDA** : Litium diisopropylamide,

**LHMPS** : litium hexaméthylsilasane,

**LTMP** : litium tétraméthylpipéridine)

**Ph** : Phenyl

**R<sub>f</sub>** : Rapport frontal

**T<sub>f</sub>** : Température de fusion

# *Introduction générale.*

### *I. Introduction générale:*

La chimie des composés azotés est la source privilégiée de nombreux sujets d'études à travers le monde. De très nombreuses méthodes ont été mises au point pour accéder à des hétérocycles simples et condensés comportant au moins un atome d'azote.

Parmi les composés hétérocycliques contenant de l'azote, les 1,2,3-triazoles sont un motif de structure privilégié et ont reçu beaucoup d'attention dans les milieux universitaires et industriels. Même s'ils sont absents dans la nature, les 1,2,3-triazoles ont trouvé de nombreuses applications dans la découverte de médicaments, la synthèse organique, la chimie des polymères, la chimie supramoléculaire, la bioconjugaison, la biologie chimique, l'imagerie fluorescente et la science des matériaux. Par conséquent, le développement d'une méthodologie simple et directe pour la synthèse des 1,2,3-triazoles présente un intérêt remarquable. Le squelette de base des triazoles comprend un hétérocycle à cinq chaînons constitué de deux atomes de carbone et trois atomes d'azote.

Les 1,2,3-triazoles ont suscité un intérêt croissant pour leur application dans de nouveaux systèmes de ligands pour les complexes de métaux de transition. Leur potentiel comme ligands monodentés dans ces complexes est exploré par rapport à d'autres bases de Lewis couramment utilisées et il est démontré que leur force de coordination, déterminée par leur 1- et 4-substituants, est facilement accordable. En plus de la chimie de coordination N-donneur conventionnelle, les 1,2,3-triazoles permettent d'accéder à une riche diversité de ligands organométalliques, notamment des ligands à base de cyclométalates, de triazolide et de triazolylidène NHC. Des complexes de ces systèmes de ligands sont explorés pour leur application dans les dispositifs émetteurs de lumière, la conversion de l'énergie solaire et en tant que ligands de support dans de nouveaux complexes catalytiques. Cet examen sert à mettre en évidence certains des développements clés dans ces domaines.

Ces triazoles ont une structure chélatante et sont des ligands très sollicités grâce à la facilité de leur synthèse et la diversité de leurs structures. Ces ligands sont des donneurs d'électrons modérés avec des effets électroniques et stériques facilement modulables, leur permettant d'être des ligands.

Les objectifs de notre travail se sont divisés en deux grandes parties. La première était de mettre en évidence la synthèse de nouveaux ligands azotés contenant le motif 1,2,3-

triazole, ceci par la réaction de cyclocondensation entre les *arylazides* et le *cyanophenylacetonitrile*.

Le deuxième projet de notre travail était donc l'étude des complexes triazoliques issus de ce nouveau ligand ainsi synthétisé. Afin d'étudier l'impact du ligand sur le métal, les métaux tel que le zinc, le manganèse, le magnésium, le cobalt et le fer ont été choisis pour l'étude de leur réaction de complexation.



*Chapitre 1:*  
*Partie bibliographique.*

## II Les réactions de condensation :

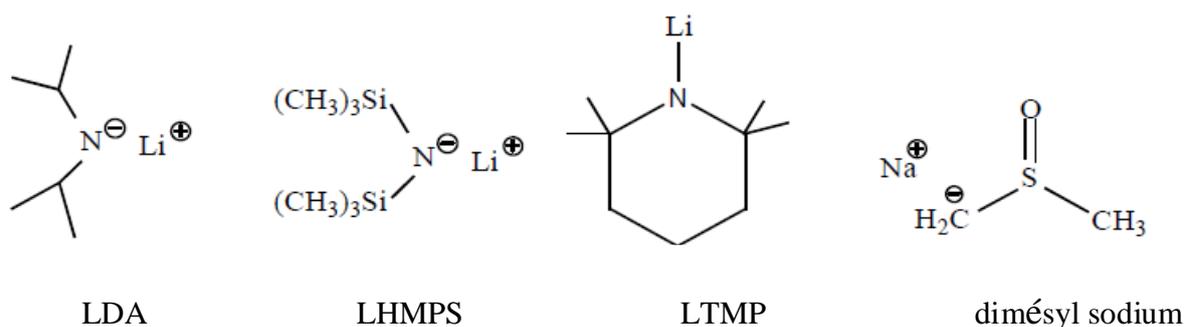
Une réaction de condensation est une réaction chimique durant laquelle deux molécules monofonctionnelles se combinent pour former une molécule (le condensat) et un sous-produit, c'est la condensation intermoléculaire. Ou bien deux parties de la même molécule qui se combinent (condensation intramoléculaire), on parle dans ce cas d'une cyclocondensation. La réaction se fait par élimination d'une molécule simple (le sous-produit). Tel que l'eau (le plus fréquemment) , le chlorure d'hydrogène, le méthanol ou l'acide acétique.

### II.1 Mécanisme général d'une condensation :

Les aldéhydes, les cétones, les esters, les amides, les halogénures, les nitriles, les imines, les acides carboxyliques , lorsqu'ils portent un atome d'hydrogène H, sur le carbone en  $\alpha$ , par rapport aux groupements C=O ou C=N. Ces H sont rendus acides sous l'influence de l'effet électro-attracteur des groupements C=O ou C=N et peuvent donc être arrachés par une base en formant un carbanion qui devient un nucléophile prêt à réagir par addition nucléophile sur un C=O ou bien C=N d'un autre composé.

#### Bases utilisées :

Les différentes bases que l'on peut utiliser dans les réactions de condensation sont : des amidures (pK<sub>A</sub> = 30-35) peu encombrés : KNH<sub>2</sub>, NaNH<sub>2</sub> ; encombrés (non nucléophiles) : LDA, LHMPs, LTMP ; des hydrures : NaH, KH ; un dérivé du DMSO : le diméthyl sodium ; des alcoolates (pK<sub>A</sub> = 15-20) : tertio-butanoate, méthanoate.



**Figure II-01** : Les bases encombrées utilisées dans les réactions de condensation.

LDA : Litium diisopropylamide,  
LHMPs : litium hexaméthylsilasane,  
LTMP : litium tétraméthylpipéridine)

### II.1.2 Exemple de réaction de condensation : la réaction d'aldolisation et cétolisation

L'*aldolisation* (respectivement la *céto*lisation) correspond à la dimérisation d'un aldéhyde (respectivement d'une cétone) énolisable, comme dans l'exemple suivant de dimérisation du 2-méthylpropanal (l'un des fragments est en caractères en bleu) :

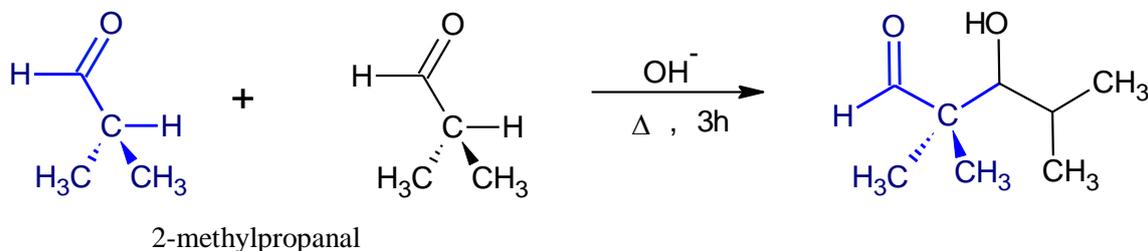


Figure II-02: Réaction d'aldolisation.

Selon la nature du composé carbonylé de départ, le composé obtenu est un  $\beta$ -hydroxyaldéhyde (*aldol*), ou une  $\beta$ -hydroxycétone (*céto*l).

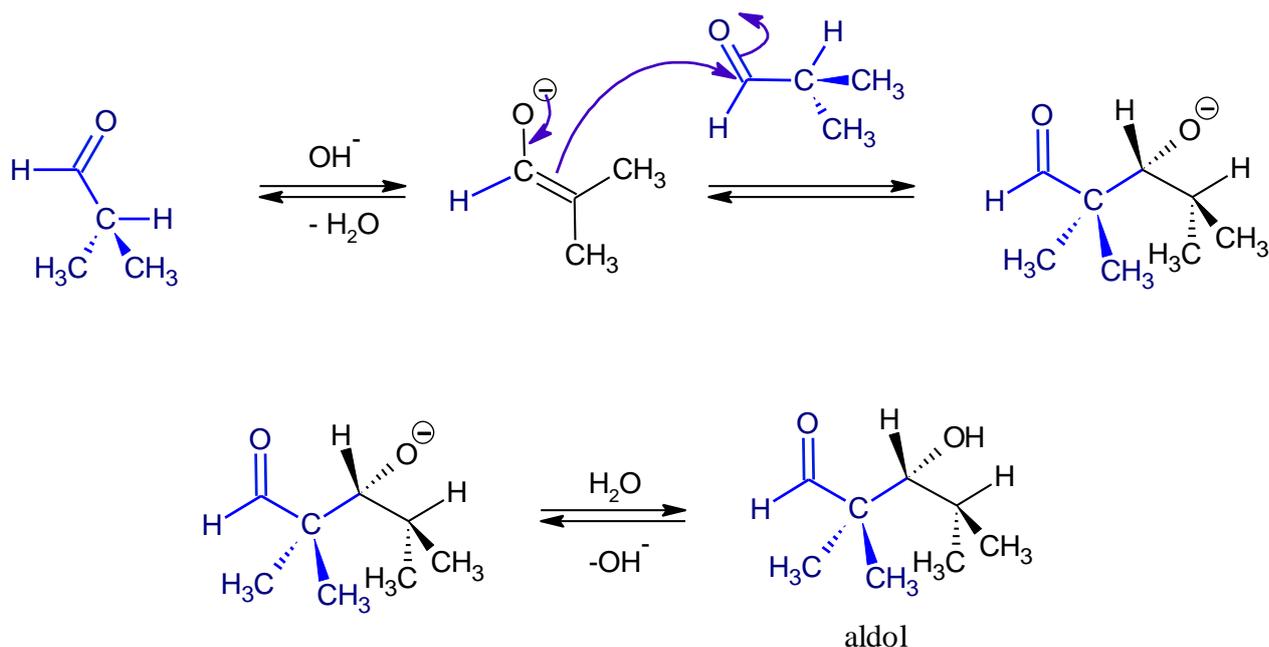


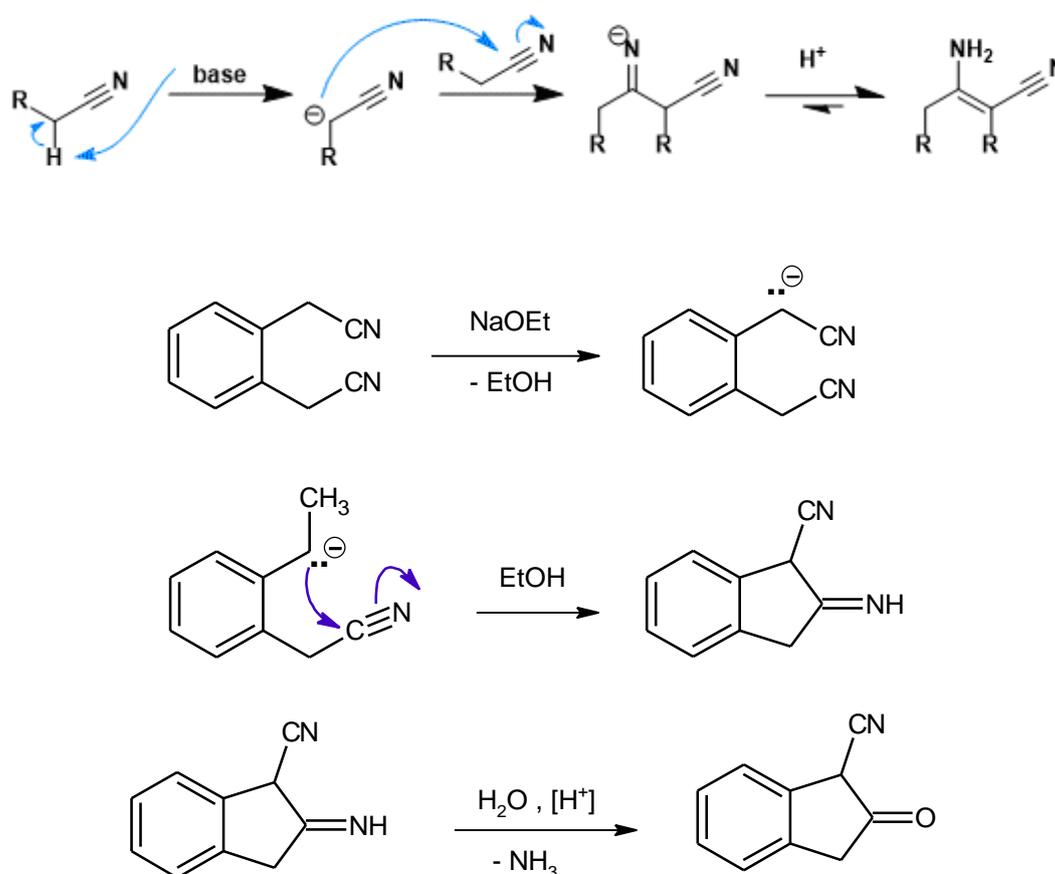
Figure II-03: Mécanisme de la réaction d'aldolisation.

### II.1.3 Cyclisation de Thorpe :

La cyclisation de Thorpe est une réaction de condensation des dinitriles. Elle consiste en l'addition nucléophile d'un carbanion formé en  $\alpha$  d'une première fonction nitrile sur une seconde. La réaction entre un nitrile et une base alcoxyde conduit à la formation d'un  $\beta$ -iminonitrile à partir duquel une  $\alpha$ -cyanocétone est obtenue par hydrolyse acide faible. Cette réaction est connue sous le nom de réaction de Thorpe lorsqu'elle est intermoléculaire et de la

réaction de Thorpe-Ziegler lorsqu'elle est intramoléculaire. C'est à dire que cette réaction est une série de condensation de Claisen.

La réaction de Thorpe-Ziegler est particulièrement utile dans la formation d'anneaux de cinq à huit membres et pour les anneaux de plus de treize membres, bien qu'elle échoue pour des anneaux de neuf à douze membres.



**Figure II-04:** Cyclisation de Thorpe.

L'imine non substituée formée est hydrolysée et l'on obtient finalement un composé carbonyle

### II.1.4 Cyclisation avec l'acetonedicarboxylate d'éthyle :

Les  $\alpha,\beta$ -enaminonitriles cycliques (1) peuvent donner par cyclocondensation avec l'acetonedicarboxylate d'éthyle (2) en milieu basique le 4-amino-2-méthylpyrrolo[2,3-b]pyridine-3-carboxylate (3).

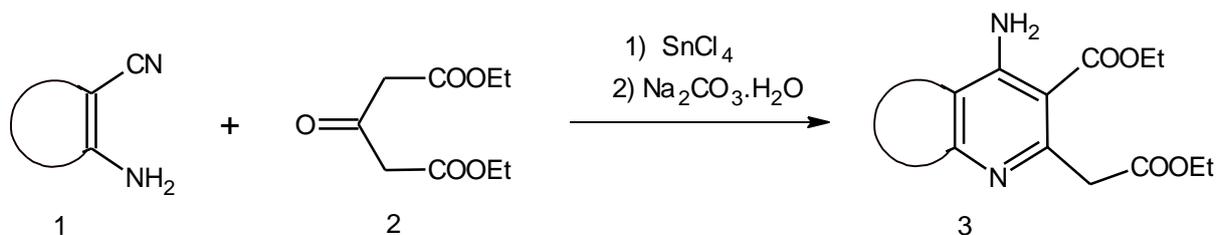


Figure II-05: Cyclisation avec l'acetonedicarboxylate d'éthyle.

### III. Les 1,2,3-triazoles :

Les hétérocycles contenant de l'azote sont l'un des composés importants de la chimie organique et de l'industrie pharmaceutique. Parmi ceux-ci, les 1, 2,3-triazoles ont attiré une attention considérable dans la communauté chimique. Ce sont des hétérocycles pentatomiques d'origine synthétique et qui n'existent pas à l'état naturel.

La présence du motif 1, 2,3-triazole leur confère des propriétés pharmaceutiques qui ont trouvé des applications à chaque coin de la recherche pharmaceutique y compris les propriétés anticancéreuses, antibactériennes, antivirales et propriétés antifongiques. Outre les applications pharmaceutiques, ils ont également été proposés pour des applications industrielles telles que lubrifiants, photo-stabilisants et colorants. Les 1,2,3-triazoles ont aussi des propriétés complexantes et sont d'excellents ligands des métaux de transition.

#### III.1. Synthèse des 1, 2,3-triazoles par la cycloaddition 1,3-dipolaire :

L'importance de ce type de cycloaddition est représenté en deux caractéristiques principales , le premier est la facilité de fonctionnalisation des molécules organiques contenant des azotures et des alcynes , ainsi que , la stabilité de ces fonctions dans diverses conditions , ils sont inertes dans la plupart des conditions biologiques et organiques , et y compris des molécules hautement fonctionnalisées , de l'oxygène , de l'eau , et de la majorité des conditions courantes en synthèse organique.

A l'origine, la cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen est une méthode permettant d'assembler un composé insaturé (alcyne, alcène) avec un composé 1,3-dipolaire (azoture, diazoalcane, nitrile...) pour conduire à une grande variété d'hétérocycles. Dans le cas d'un azoture et d'un alcyne vrai, la cycloaddition conduit à un cycle 1,2,3-triazole disubstitué. Cette réaction non régiosélective et relativement lente, nécessite des conditions de températures élevées qui conduisent généralement à un mélange d'isomères de triazoles 1,4- et 1,5-disubstitué (figure III-01)

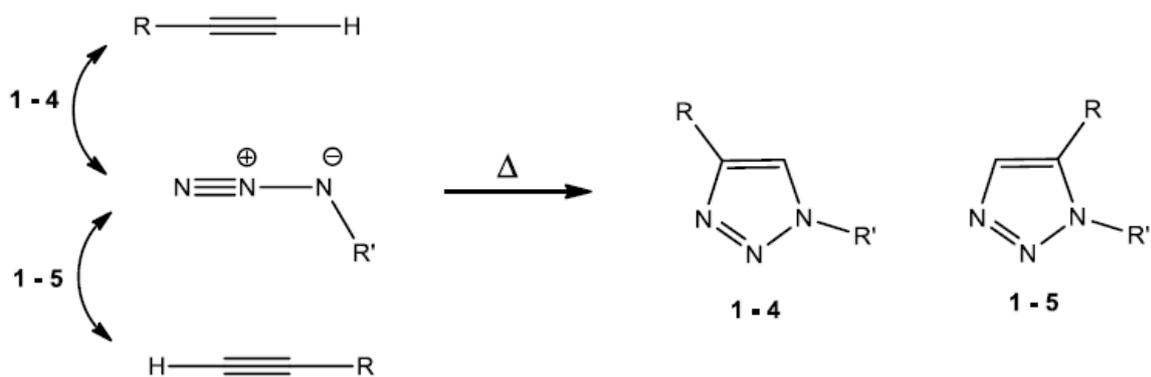


Figure III-01: Cycloaddition 1,3-dipolaire azoture/alcyne de Huisgen .

C'est seulement après la découverte simultanée mais indépendante des laboratoires de *Meldal* et *Sharpless*<sup>1</sup>, sur l'optimisation de la réaction en utilisant une source de cuivre (I) comme catalyseur, que la réaction de cycloaddition entre un alcyne et un azoture catalysée par le cuivre (CuAAC) a retenu l'attention et est devenue à elle seule synonyme de la chimie « clic ». En effet, la catalyse par le cuivre (I) conduit à une amélioration majeure à la fois de la vitesse de la réaction jusqu'à 107 fois et de la régiosélectivité de la réaction qui donne exclusivement la formation de l'isomère 1,4-disubstitué avec un bon rendement, permettant également d'opérer la réaction dans des conditions douces et de s'affranchir du chauffage. *Sharpless* et ses collaborateurs ont signaler que la synthèse de 1,2,3-triazoles catalysé par le Cu(I), pourrait également être catalysé par des tournures de Cu(0) , ainsi que par CuSO<sub>4</sub> / ascorbate de sodium qui subissent respectivement à une réaction d'oxydation ou de réduction.

Peu après la découverte de la réaction au clic, une autre découverte complémentaire a été réalisée par la cycloaddition catalysée par le ruthénium entre les alcynes et les azides pour former exclusivement des 1,2,3-triazoles 1,5-disubstitués<sup>2</sup>. Cependant, une température de réaction élevée, un faible rendement et l'utilisation de catalyseurs métalliques onéreux limite cette réaction largement applicable (*Figure III-02*)

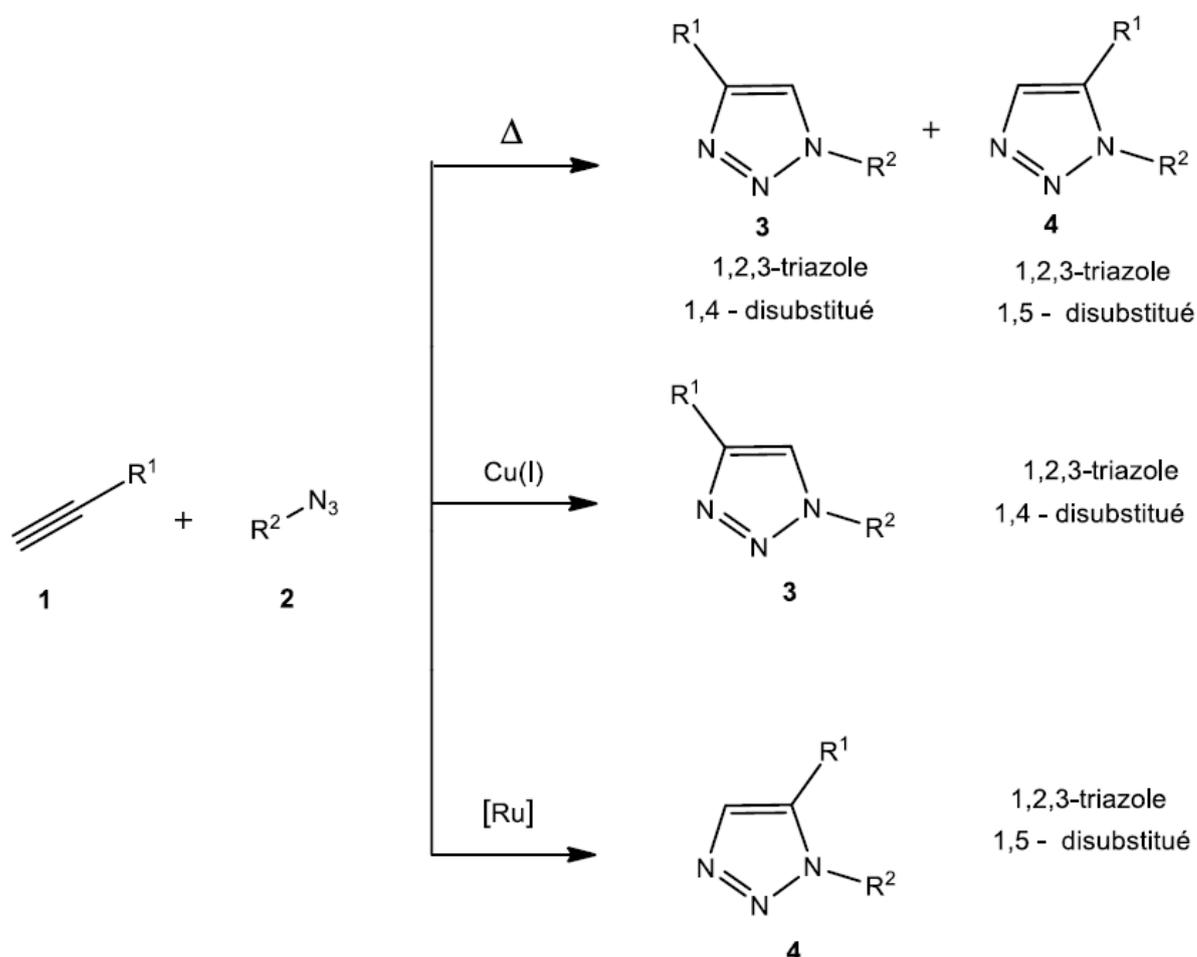


Figure III-02: Orientation de la cycloaddition 1,3-dipolaire selon le catalyseur .

### III.2. Synthèse des 1,2,3-triazole par la cyclocondensation azoture-carbanion :

#### III.2.1. Réaction des arylazides avec l'acétone dicarboxylate d'éthyle :

##### - Formation du carbanion :

Sous l'action d'une base l'acétone dicarboxylate d'éthyle perd un proton en  $\alpha$  du groupement carbonyle pour former un carbanion (figure III-03).

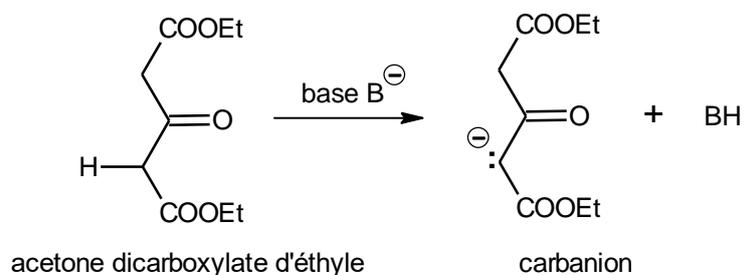


Figure III-03 : Formation du carbanion .

- Réaction de cyclocondensation entre un arylazide et un carbanion :

Une fois formé le carbanion va attaquer le groupement azoture de l'arylazide par un mécanisme de condensation en formant un cycle triazolique à 5 chaînons (figure III-04).

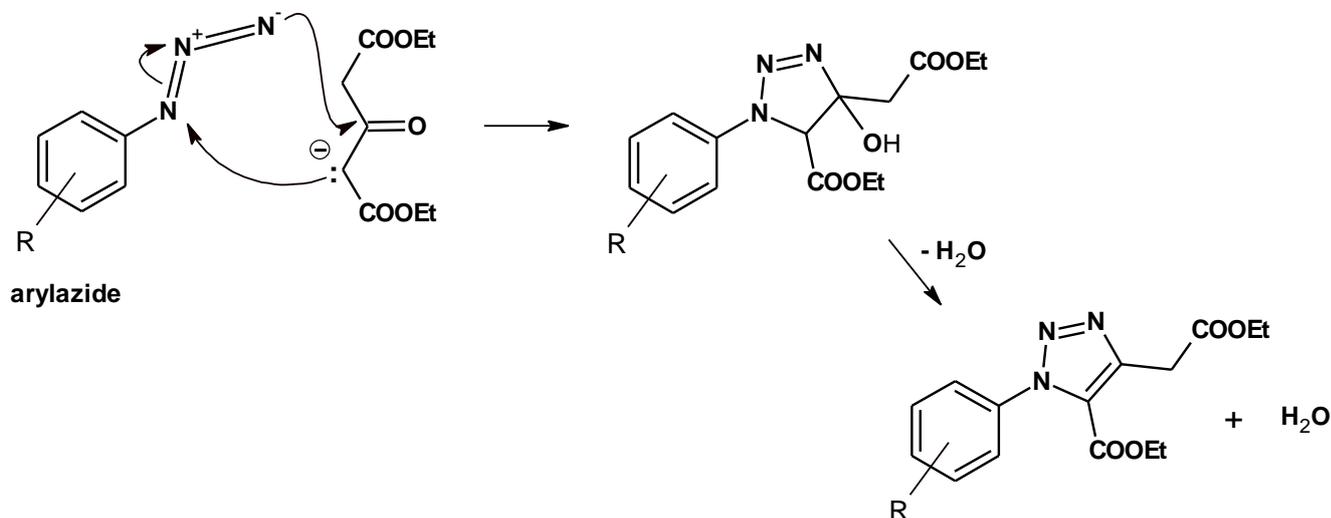


Figure III-04 : cyclocondensation entre un arylazide et un carbanion .

III.2.2. Réaction des arylazides avec le phénylacétonitrile

L'addition de l' *o*-nitrophénylazide au phényl acétonitrile a été traitée dans l'éther anhydre à 0°C en présence d'une solution d'éthanolate de sodium, selon les résultats analytiques, le produit obtenu est le 1-(*p*-nitrophenyl -4- phényle -5-) amino 1, 2, 3 -triazole (4). Le triazole s'aromatise spontanément par élimination d'eau. Une condensation de type aldol entre deux groupes nitro et amino suivie d'une déshydratation pour obtenir le N.oxyde 5 (figure III-05).

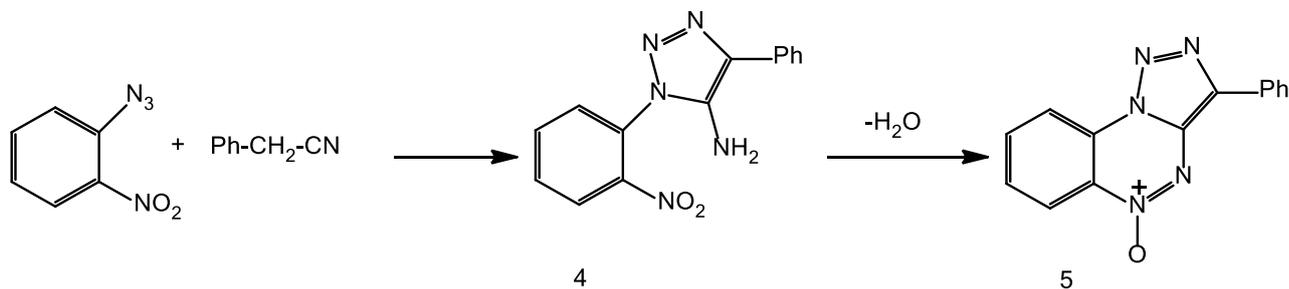


Figure III-05 : Réaction de *o*-nitrophénylazide avec le phénylacétonitrile .

Le *p*-nitrophénylazide réagit avec le phényl acétonitrile et le cyanoacetate de méthyle à 0°C pour donner respectivement le triazole 6a et 6b avec de rendement considérables (figure III-06).

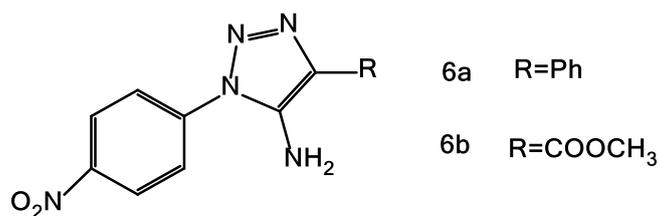


Figure III-06 : Réaction de *p*-nitrophénylazide avec le phenylacétonitrile.

### III.2.3. Exemple d'application de cyclocondensation

#### Synthèse de la benzodiazépine

##### *Les 1,2,3-triazoles dans la benzodiazépine :*

Le récepteur benzodiazépine (BZR) est un récepteur de surface cellulaire GABA des canaux complexes d'ion de chlorure, qui peut lier la benzodiazépine classique ou plusieurs autres composés avec des structures très différentes. L'interaction de ces composés peut produire une continuité de l'activité intrinsèque s'étendant de pleins agonistes (sédatif hypnotiques, anxiolytique, anticonvulsant et agents myorelaxant) à l'antagoniste (exempt d'efficacité pharmacologique) (avec les propriétés pro convulsant, convulsivantes et anxiogène). Une série de benzodiazépine porteur du triazole a pour formule générale la formule A : le 1, 2, 3-triazolo[1,5a] [1.3]benzodiazépine (*figure III-07*).

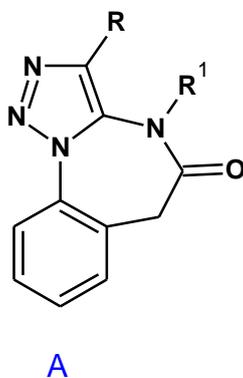


Figure III-07 : benzodiazépine triazolique A.

**Bertelli** et al<sup>2</sup>. ont choisi comme réactifs pour la synthèse des dérivés de la 1,5-benzodiazépine **5**, l'*o*-nitrophénylazide substitué par un atome de chlore ou par un groupe acétyle et le 3-oxo-pentanedioate de diéthyle avec un rendement de 80 à 95%. (*figure III-09*)

et ont pu synthétiser de nouvelles benzodiazépines 1,2,3-triazolo qui ont pour formules B et C isomères. [1,5a] [1.4] 1,2,3-triazolo benzodiazépines (formule B) et [1,5a] [1.5] 1,2,3-triazolo benzodiazépines (formule C) (*figure III-08*).

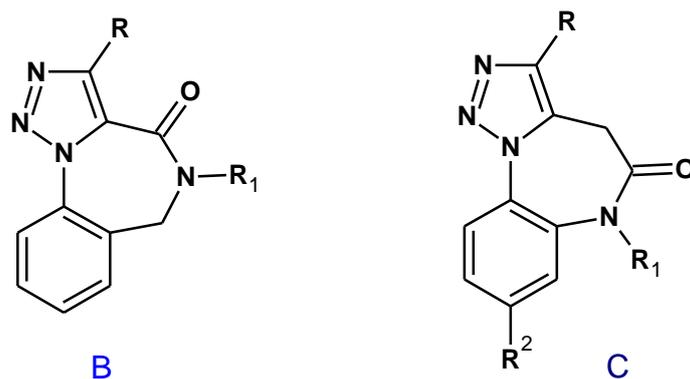
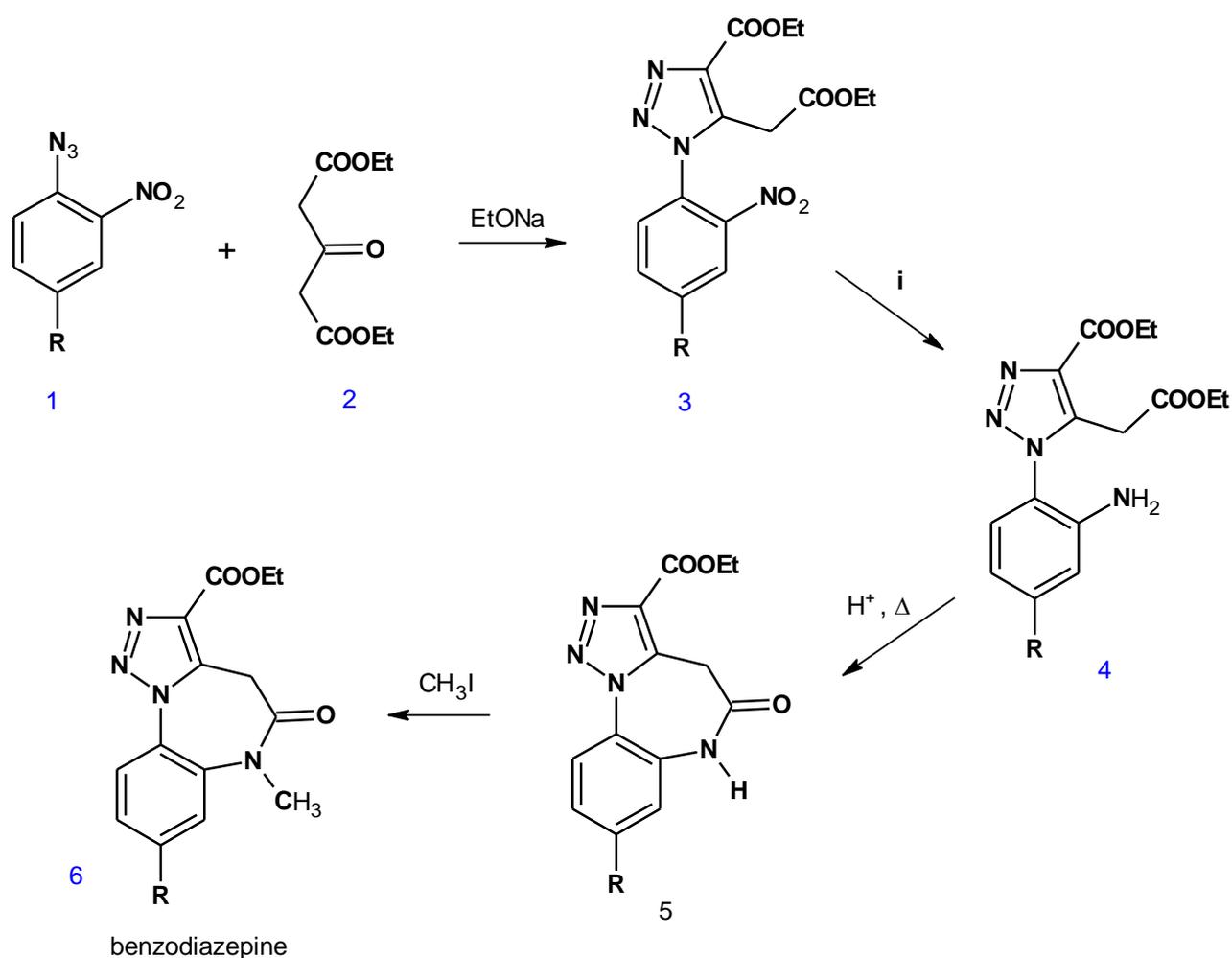


Figure III-08 : benzodiazépine triazolique B et C.

Ainsi, en partant du 2-nitrophenylazide et de diéthyl acetonedicarboxylate (DEAD) selon la littérature, le 1 (2-nitrophenyl) - 4-carbéthoxy-5-carbéthoxy méthyl-1H-1, 2, 3-triazole (3a), les 2 -amino-phenyltriazole (4a) correspondants et les 3-carbéthoxy-1,2,3-triazolo[1,5-a]-[1.5] benzodiazépin-5-one (5a) ont été synthétisés. (schema2). De même, en réagissant avec le nitro-4-chlorophenylazide ou le nitro-4-acetylphenylazide avec le diéthyl acetonedicarboxylate, les dérivés prévus (3b) de triazole et (3c) ont été obtenus avec des rendements de 25% et de 18%, respectivement. Ces composés de cible ont été obtenus avec de faibles rendements parce que le principal produit de réaction était la nitroaniline substituée correspondant, résultant probablement de la dégradation du 1,2,3-triazole formé dans un milieu alcalin. Même en utilisant des conditions expérimentales douces, l'azide est décomposé en *N*-oxyde de benzofurazane et des matériaux polymères ou goudronneux ont été également récupéré La réduction du groupe nitro du dérivé 4a de triazole a été réalisée par l'hydrogénation catalytique, tandis que la réduction des analogues (3b) et (3c) était d'une manière satisfaisante effectué avec la poudre de fer, afin de préserver les substituants chloro et acétyle. Les esters des aminophenyl 1,2,3-triazole 5a-c obtenus par cyclisation intermoléculaire (avec du xylène en ébullition en présence d'une quantité catalytique d'acide de *p*-toluenesulfonic (4a) ou de toluène en ébullition en présence d'acide sulfurique concentré catalytique pour (4a) et (4c) ont été convertis en dérivés tricycliques correspondants (5a-c). Le traitement des composés de ce dernier avec de l'iodure méthylique a fourni les dérivés méthyliques correspondants (6a-c) avec de bons rendements (figure III-09)



a : R = H

i : 4a H<sub>2</sub> / Pd-C

b : R = Cl

4b-c Fe poudre

c : R = COCH<sub>3</sub>

Figure III-09 : Synthèse de la benzodiazépine triazolique

### Synthèse de triazolyl-benzimidazolones<sup>3</sup> :

La réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire de 1b avec le cyanacetamide donne le produit attendu dérivé du 5-(2-nitrobiphenyl-amino)-1,2,3-triazole 2b, qui est ensuite réduit par une hydrogénation catalytique au dérivé correspondant le 5-(2-aminobiphenyl-amino)-1,2,3-triazole 3b. A partir de la 4-carboxamido-5-(4-sec-butyl-2-aminoaniline) -1, 2,3-triazole (3a), les dérivés 5-sec-butylsubstitué 4a et 5a sont obtenus avec de bons rendement. Le benzimidazolone composé 4a a été obtenu par la réaction de 3a avec le phosgène en

solution dans la pyridine, tandis que les composés analogues benzotriazoles 5a la réaction de diazotisation des 3a. Pour la synthèse des dérivés 5 phenylsubstitué 4b et 5b, au début, le nouveau 2-nitro-biphenylazide (1b) obtenu par diazotisation de 2-nitro-biphenylamine et le traitement du sel de diazonium avec de l'azoture de sodium (figure III-10)

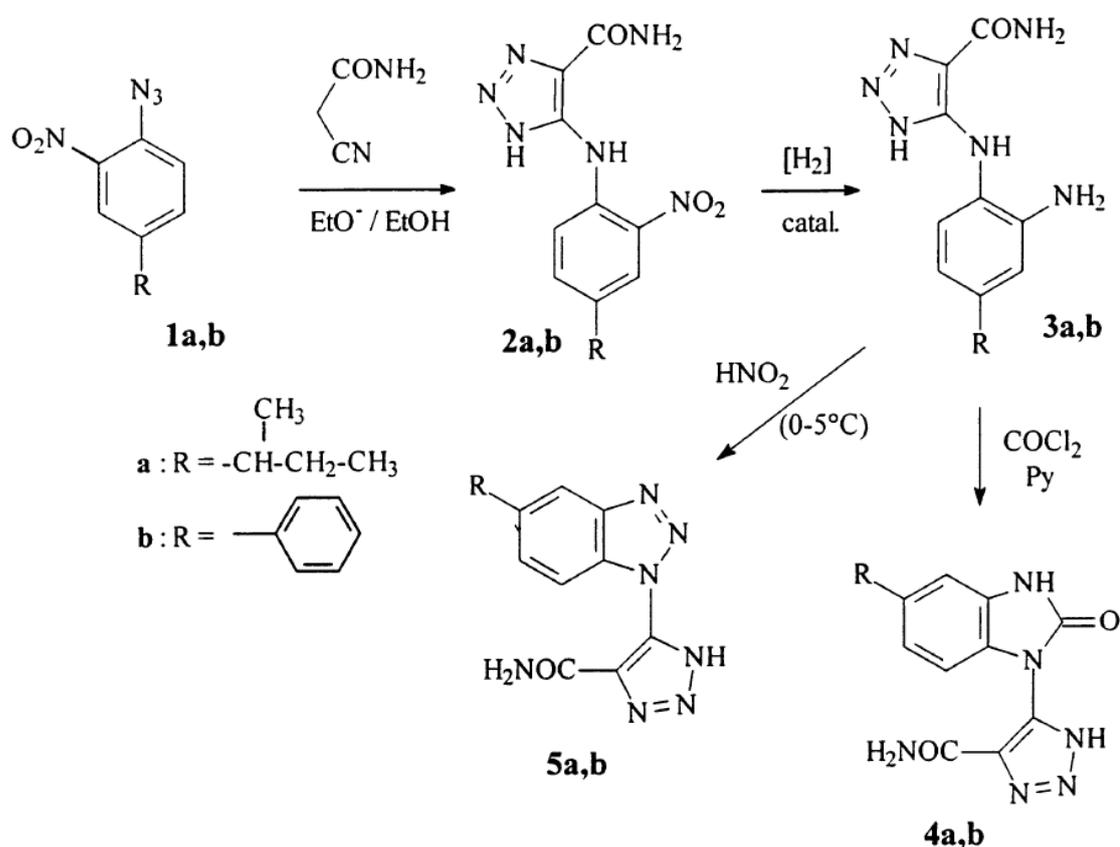


Figure III-10 : Synthèse de triazolyl-benzimidazolones .

#### III.2.4. Autres réactions de cyclocondensation avec les arylazides :

Peu de temps après, Ramachary et al<sup>4</sup> ont rapporté une synthèse organocatalytique par énoate de 1,2,3-triazoles 1,4-disubstitués à partir d'aldéhydes énoles et d'arylazides en présence de 10 mol% de DBU .

Selon les auteurs, l'énoate (2) est formé en présence de DBU. Cet énoate subit ensuite une réaction de cycloaddition [3 + 2] avec l'azide correspondant pour former l'intermédiaire de triazoline (3) , Le produit final (4) est formé après élimination d'une molécule d'eau.

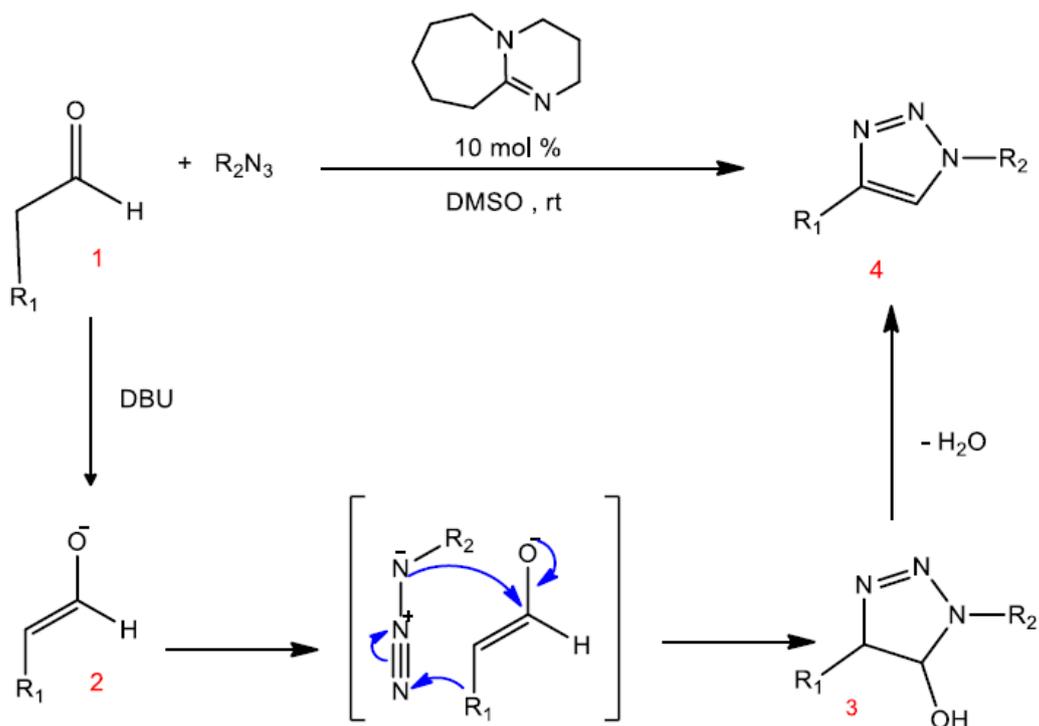
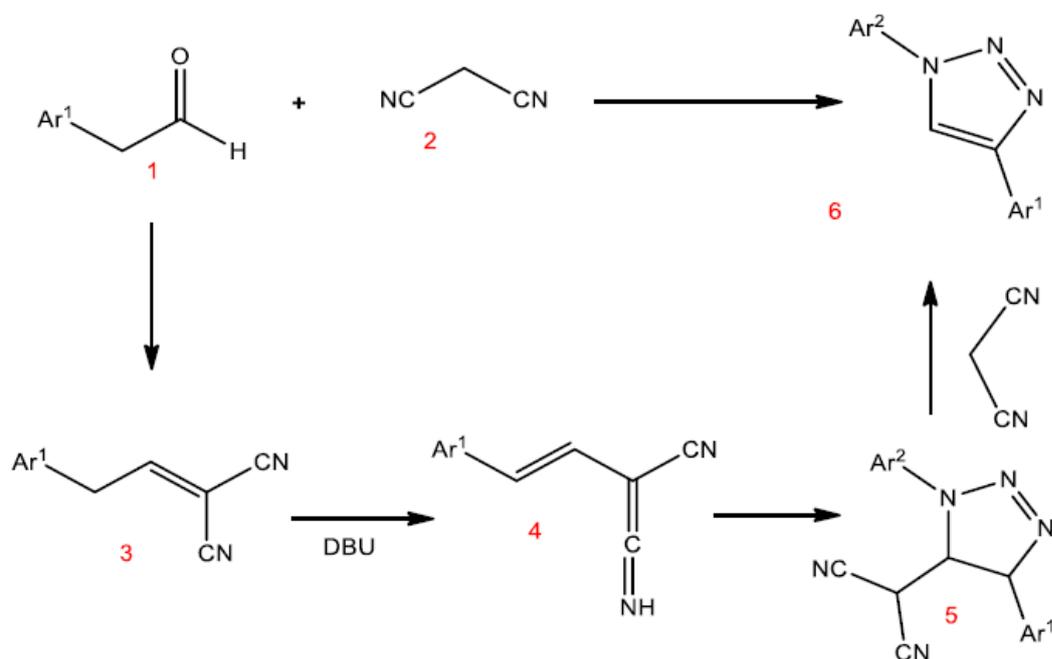


Figure III-11 : synthèse de 1,2,3-triazoles 1,4-disubstitués à partir d'aldéhyde énolisable .

Paixão et al<sup>5</sup> ont rapporté une méthode efficace pour synthétiser des 1,2,3-triazoles 1,4-disubstitués avec une régiosélectivité élevée , La réaction a été réalisée en présence d'une quantité catalytique de DBU , La réaction passe par le produit condensé de Knoevenagel (3) formé d'un aldéhyde énolisable (1) et de malononitrile (2) , Par la suite, la déprotonation par DBU a entraîné la formation d'un carbanion vinylique (4), qui subit une cycloaddition avec l'azide pour former l'intermédiaire (5) ,Enfin, l'élimination du malononitrile conduit au produit final (6) .

Bien qu'elle présente des avantages tels que la basse température et le rendement élevé, cette réaction n'est pas applicable pour les azides aliphatiques.



**Figure III-12 :** Synthèse de 1,2,3-triazoles 1,4-disubstitués à partir de cétones énolisables .

L'addition des arylazides aux  $\alpha$ -amino acrylonitriles conduit, avec d'excellents rendements, à des 5-amino-1-aryl-1,2,3-triazoles , les triazolines transitoirement formées éliminent spontanément HCN , la réaction des mêmes dipôles-1,3 avec les  $\beta$ -amino acrylonitriles, donne des triazolines qui éliminent une molécule d'ammine pour conduire aux 1-aryl-4-cyano-1,2,3-triazoles<sup>6</sup>.

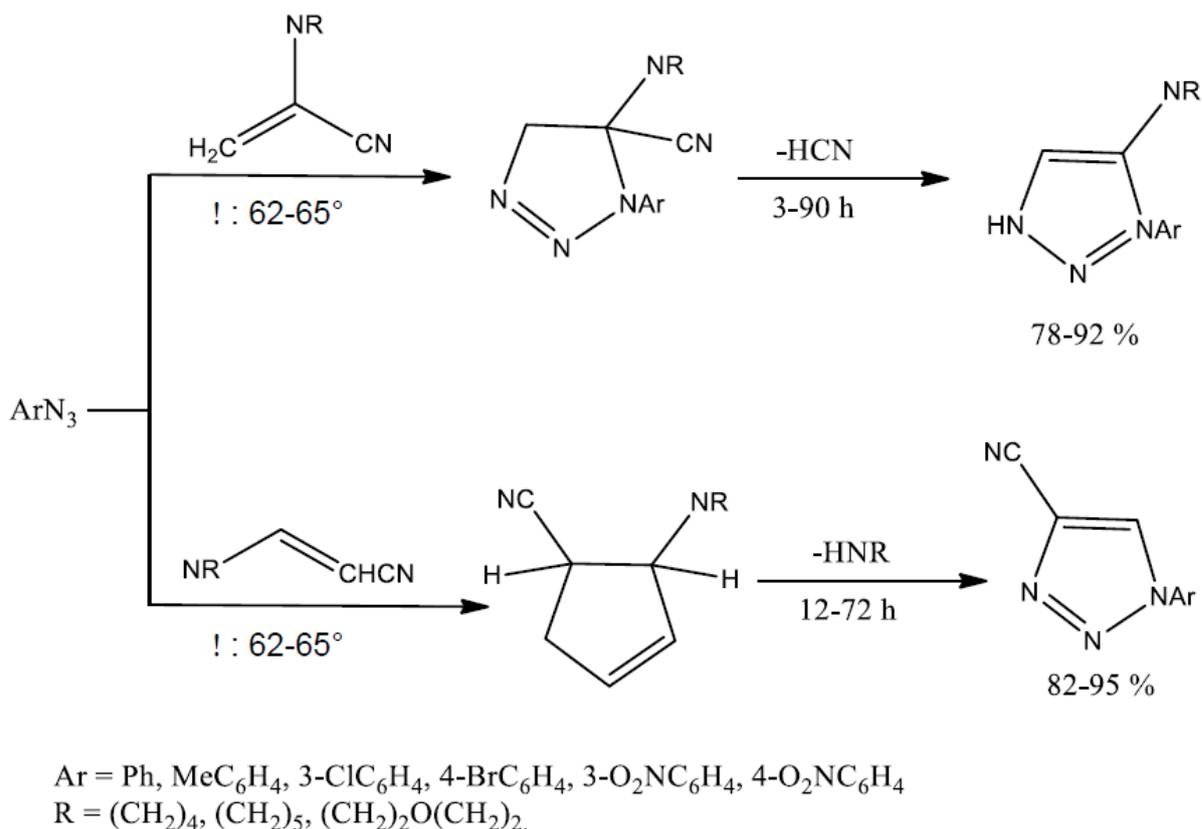


Figure III-13 : addition des arylazides aux  $\alpha$ -amino acrylonitriles .

Il y a plus de 100 ans, il a été démontré qu'en présence d'un électrophile interne, les anions triazényle (2) se cyclisent en triazoles<sup>7</sup> .

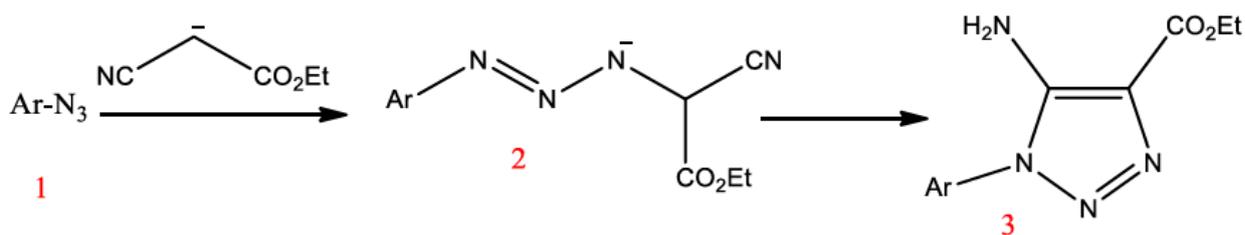


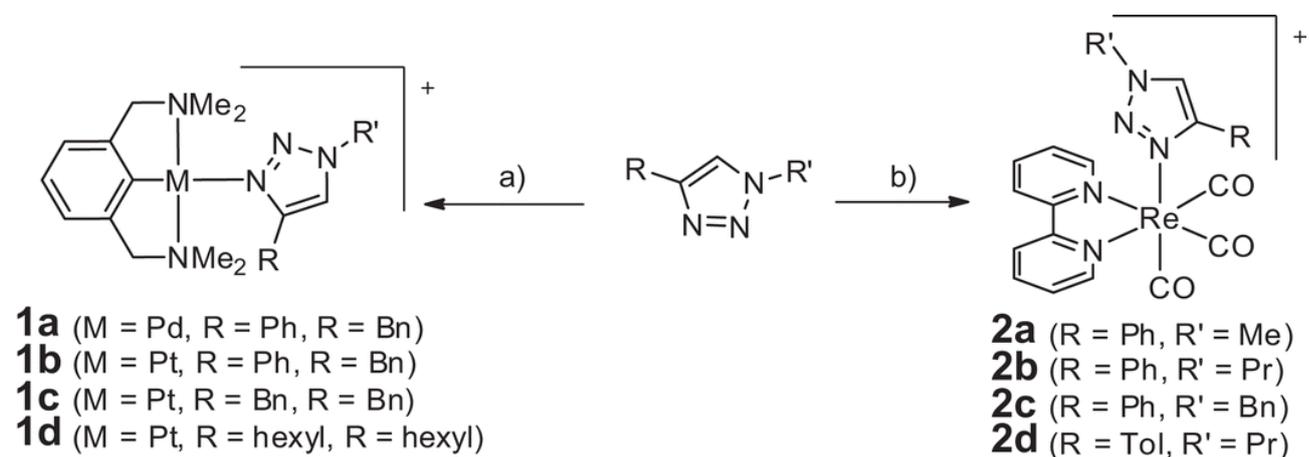
Figure III-14 : Synthèse des triazoles à partir des azides.

### III.3. Les triazoles comme ligands :

Les 1,2,3-triazoles ont suscité un intérêt croissant pour leur application dans de nouveaux systèmes de ligands pour les complexes de métaux de transition. En plus de la chimie de coordination N-donneur conventionnelle, les 1,2,3-triazoles permettent d'accéder à une riche diversité de ligands organométalliques, notamment des ligands à base de

cyclométalates, de triazolide et de triazolylidène NHC. Des complexes de ces systèmes de ligands sont explorés pour leur application dans les dispositifs émetteurs de lumière, la conversion de l'énergie solaire et en tant que ligands de support dans de nouveaux complexes catalytiques. Cet examen sert à mettre en évidence certains des développements clés dans ces domaines.

La facilité de synthèse d'une large gamme de ligands à base de 1,2,3-triazole permet d'accéder à une riche diversité de chimie de coordination des métaux.<sup>8</sup> Un certain nombre de rapports sur la chimie de coordination du ligand triazole monodenté ont été publiés.<sup>9</sup> Le groupe de van Koten a préparé des complexes de platine (II) et de palladium (II) (1a – 1d) avec une série de ligands triazole monodentés avec des données cristallographiques montrant la coordination attendue via la position N3 (réaction a, *figure III-15*). Dans des expériences d'échange de ligands, ces ligands triazole se sont révélés être des donneurs comparables aux ligands à base de pyridine et d'imidazole.<sup>10</sup> Ces découvertes ont été corroborées dans une série de complexes de la forme fac-[Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>(L)]<sup>+</sup> (2a–d) (bpy = 2,2'-bipyridyle, L = triazole ou pyridine, (réaction b, *figure III-15*). Les données infrarouges pour les modes d'étirement carbonyle indiquent que les donneurs de triazole dans ces complexes sont des donneurs comparables, quoique légèrement meilleurs, que la pyridine. De plus, les complexes se sont avérés hautement luminescents, présentant de longues durées de vie phosphorescentes dans des solutions de dichlorométhane aérées.<sup>11</sup>



**Figure III-15** : Préparation de complexes de triazoles monodentés.

a) 1,3-bis(diméthylaminométhyl)phényl(bromo)M(II), AgBF<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, 1h,

b) [Re(bpy)<sub>3</sub>(CO)Cl], AgPF<sub>6</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, pendant la nuit.

Selon leur structure, les 1,2,3-triazoles peuvent être un ligand X donneur d'un électron par liaison σ avec le métal ou des ligands L donneurs de deux électrons π.

Dans ces deux modes de coordination, on peut distinguer la coordination sur N1 par le ligand X et la coordination sur N2 ou N3 pour le ligand L<sup>12</sup>.

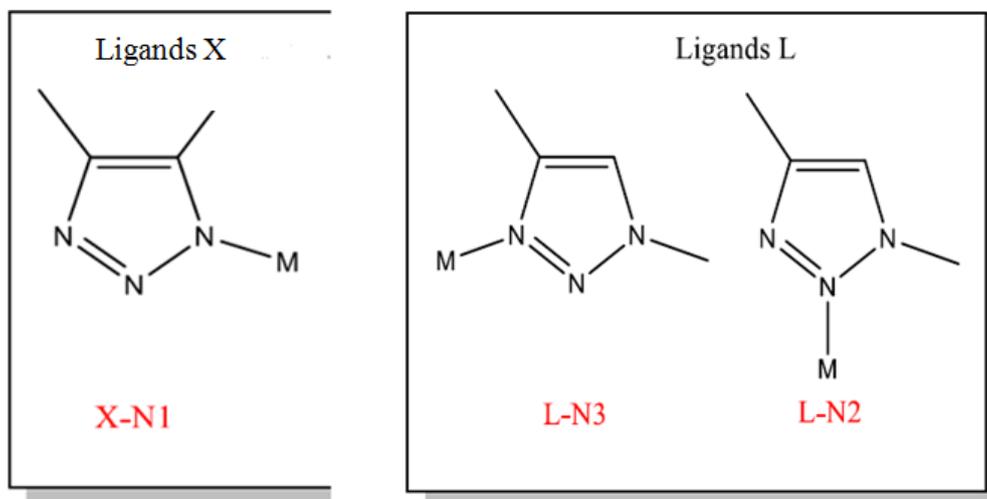


Figure III-16 : Modes de coordination des azotes du triazoles sur un métal.

la coordination sur N1 est rencontrée dans le cas contraintes de coordination , souvent occasionnées par un noyau pyridine , comme représenté figure suivante , dans le cas de (A) , la coordination de la pyridine sur le ruthénium force les triazoles à se lier en X-N1 , les azotes N2 étant inaccessibles pour ce ligand tridentate<sup>13</sup>.

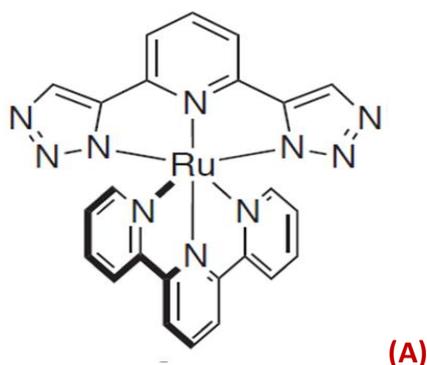
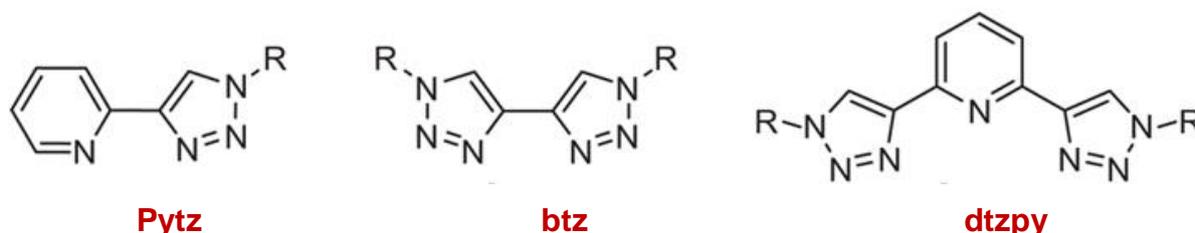


Figure III-17 : Complexe bis(X-N1) du ruthénium.

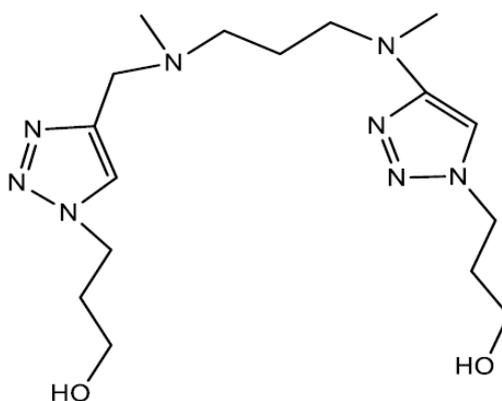
En raison de la facilité avec laquelle une gamme de groupes fonctionnels peut être incorporée dans les substituants du fragment 1,2,3-triazole, un grand nombre de systèmes de ligands chélateurs ont été rapportés.<sup>14</sup> Les systèmes de ligands qui sont devenus omniprésents dans la chimie de coordination en raison de les propriétés photophysiques attrayantes de leurs

complexes résultants comprennent le 2,2'-bipyridyle (bpy) et le 2,2':6',2''-terpyridyle (tpy). Inévitablement, des analogues contenant du triazole de ces systèmes ont été rapportés par plusieurs groupes (Figure III.18). Des complexes des ligands bidentés **pytz** et **btz**<sup>15,16</sup> et terdentés **dtzpy**<sup>17,18</sup> ont été préparés avec une variété de métaux dont Re(I), Ru(II) et Ir(III).



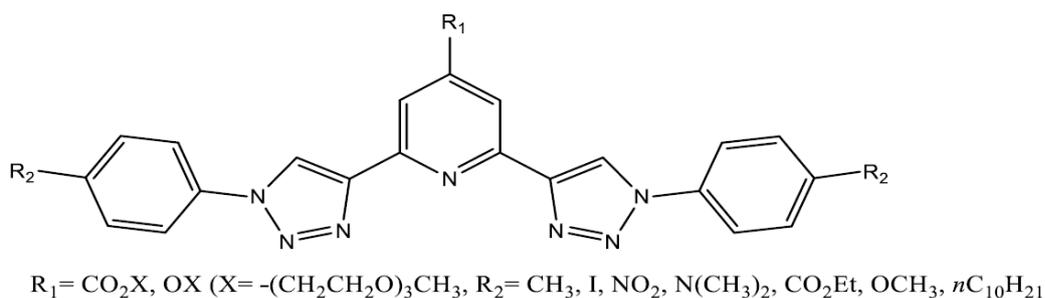
**Figure III-18** : Structures des ligands de la pyridyltriazole (pytz), bitriazolyl (btz) et ditriazolylpyridine (dtzpy)

La synthèse de N, N'-bis (triazolyl) N, N-diméthylpropyl diamine par cycloaddition dipolaire de Huisgen à partir de la N, N'-diméthylpropyl diamine commerciale, a été établie par *Allali et al*<sup>19</sup>.



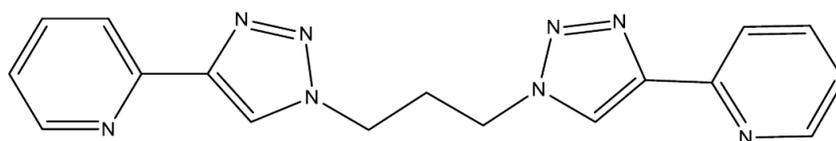
**Figure III-19** : Le ligand N, N'-bis (triazolyl) N, N-diméthylpropyl diamine.

Le 2,6-bis (1-aryl-1,2,3-triazol-4-yl) pyridines (btp) a été étudiée en tant que motif polyvalent pour la coordination, ses propriétés redox ainsi que son stabilité thermodynamique de son complexes avec les métaux de transition, en particulier avec  $Fe^{+2}$  et  $Ru^{+2}$ , montrent une excellente corrélation avec les propriétés électroniques des ligands<sup>20</sup>.



**Figure III-20** : Le 2,6-bis (1-aryl-1,2,3-triazol-4-yl) pyridines (btp).

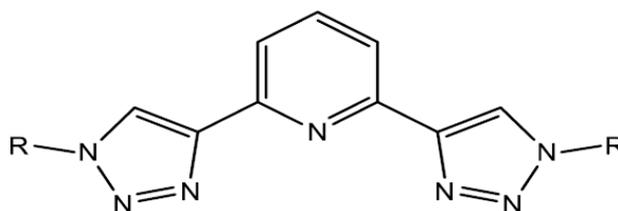
En 2010, *J. Crowley et al.* ont rapporté une série de ligands bifonctionnels à base de pyridine triazole (L1) utilisés dans la coordination argent (I), formant des structures polymères intéressantes à l'état solide<sup>21</sup>.



**Figure III-21** : Structure du ligand bifonctionnel pyridine-triazole , L1.

Récemment, *Meudtner et ses collaborateurs* ont introduit une nouvelle méthode de synthèse de la terpyridine dont lesquels les deux cycles pyridine latéraux sont remplacés par deux cycles 1H-1,2,3-triazole ,la solubilité de ces nouveaux ligands (2,6-bis(1-decyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)pyridine 'BDTP' peut être ajustée en faisant varier le substituant sur le réactif azide, cette fraction tridentate a été complexée et caractérisée par différents métaux et substituants sur le cycle triazole<sup>22</sup>.

**Tableau III-01** : Les analogues structuraux du BDTP et quelques exemples des métaux qui ont été complexés avec les ligands.



R=	L'ion métallique	Référence
	<i>Fe(II)</i> , <i>Ru(II)</i>	42
	<i>Eu(III)</i>	42
	<i>Fe(II)</i> , <i>Ru(II)</i>	43
	<i>Zn(II)</i>	43
	<i>Cu(II)</i>	44

Une autre méthode a été décrite par Courtney Leigh Hoch<sup>23</sup> en 2012 pour la synthèse et la caractérisation de nouveaux complexes métal-ligand du ligand tridentate 2,6 bis (1-décyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl) pyridine (BDTP) avec Cu (II), Cr (III) et Fe (II).

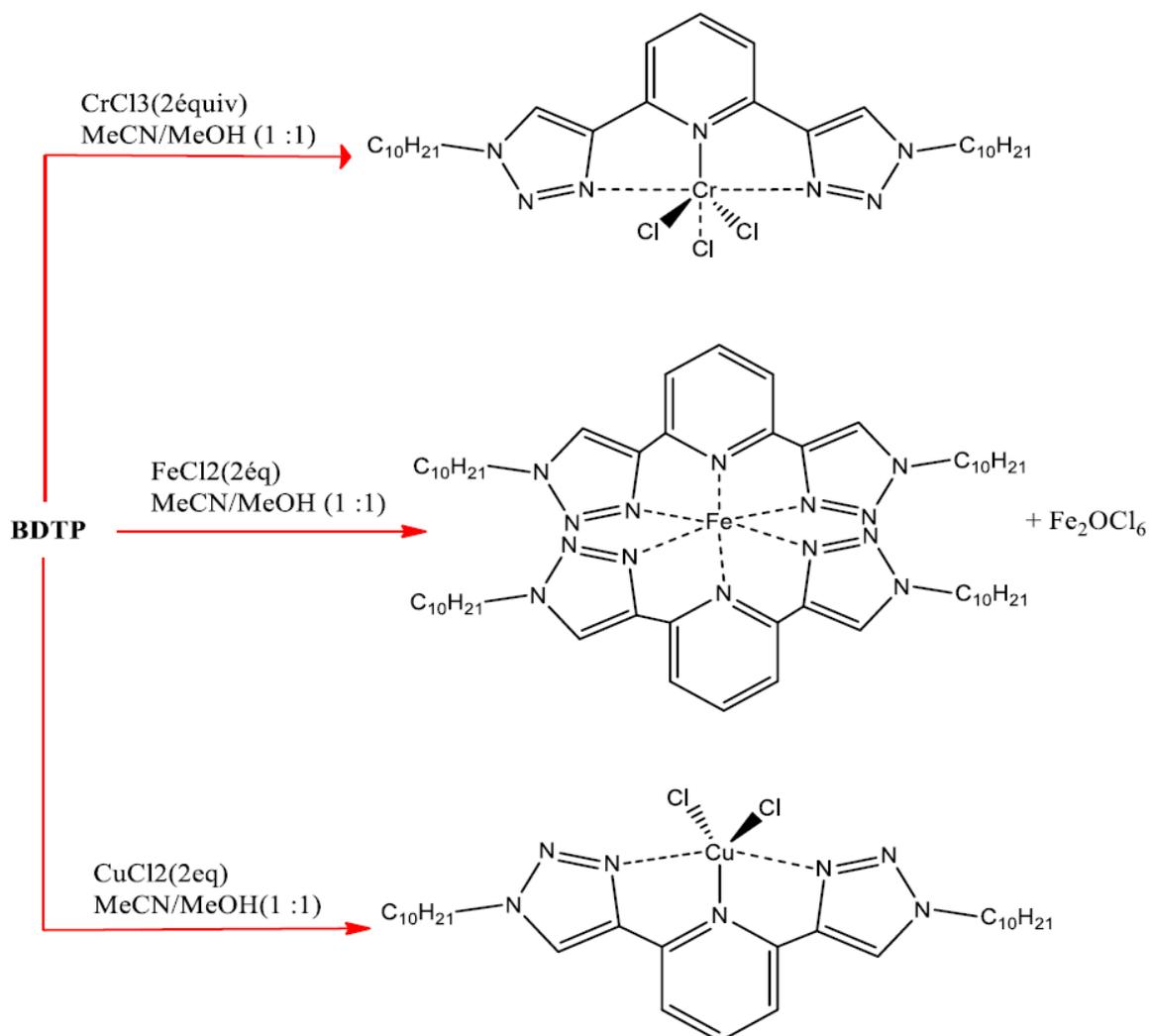
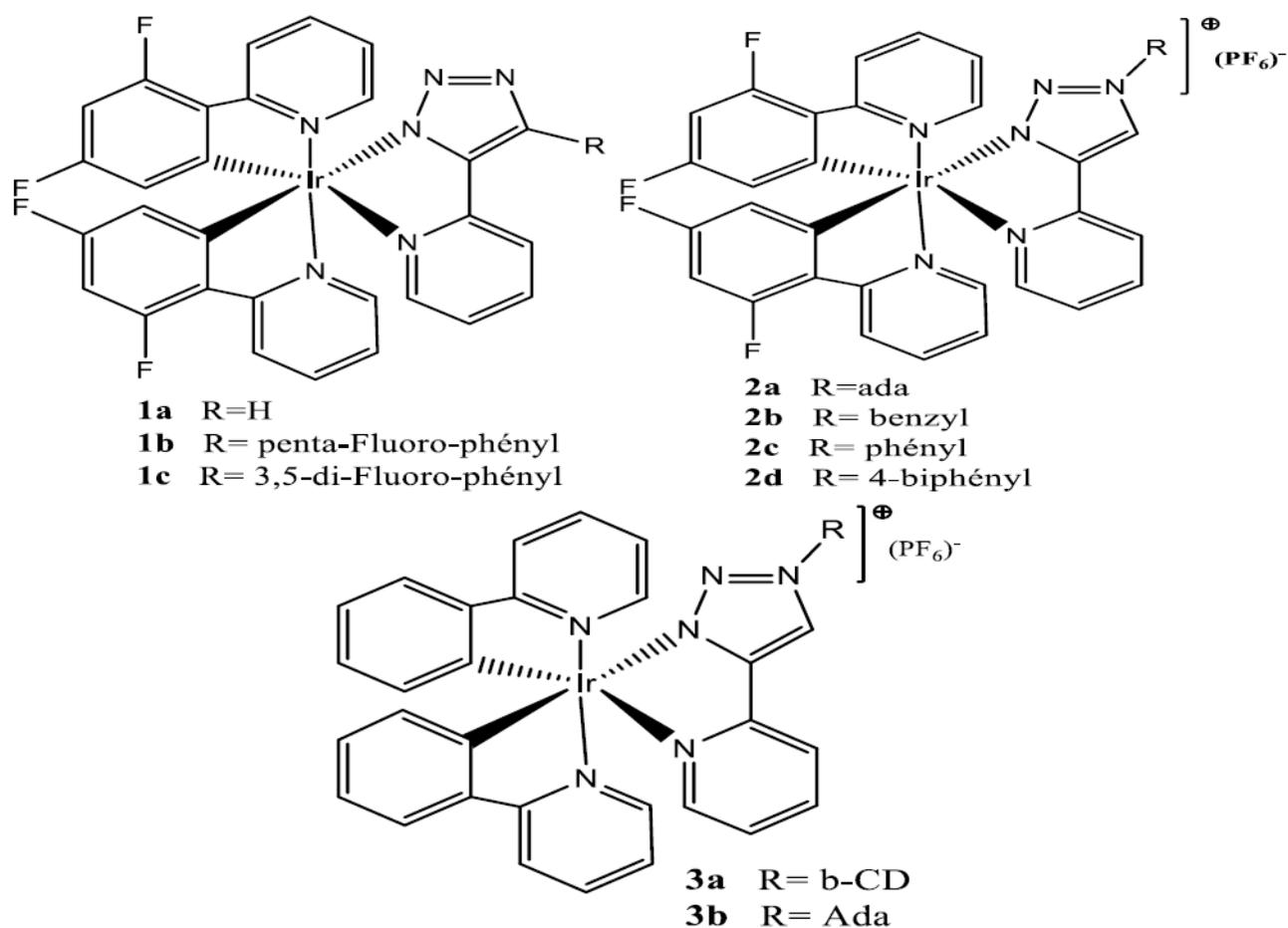


Figure III-22: Synthèses des complexes métal-ligand.

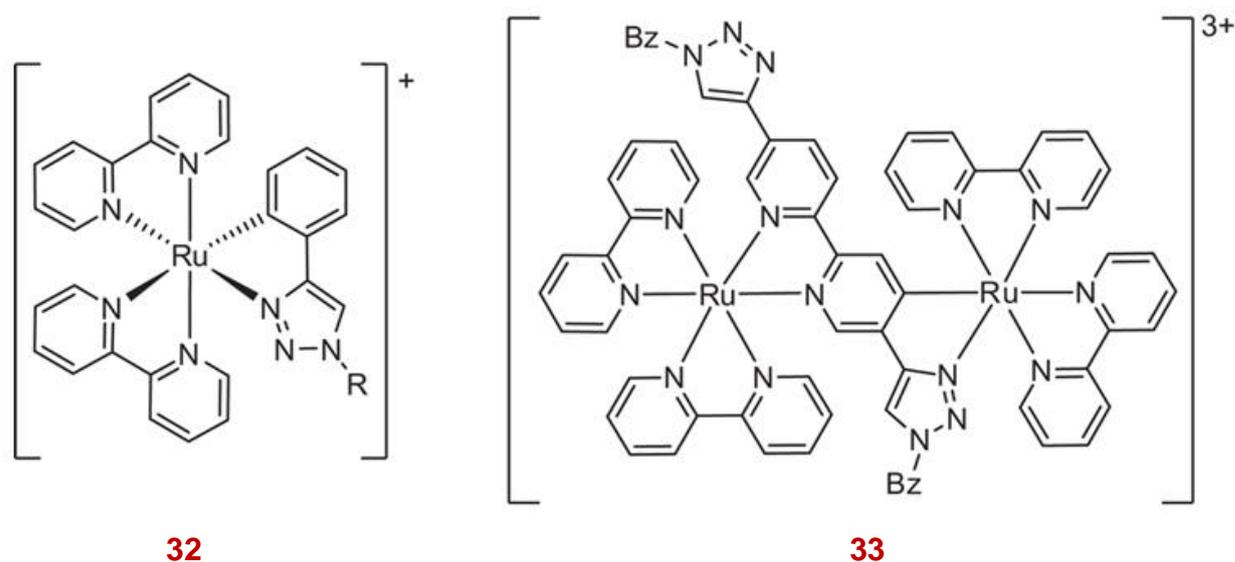
Un autre exemple rapporté dans la littérature a été élaboré par le groupe de *De Cola et coll* en 2008<sup>24</sup>, et contient un ligand auxiliaire chargé négativement afin d'obtenir des complexes neutres **1a-c**, Le même groupe en collaboration avec deux chercheurs néerlandais ont rapporté l'année suivante une série de complexes chargés de type  $[(C^N)_2Ir(pytl-R)](PF_6)$  où *pytl-R* représente les différents 2-(1-R-1*H*-1,2,3-triazole-4-yl)-pyridine, soit les complexes **2a** et **3a-b**<sup>25</sup>. Finalement, l'année suivante soit en 2010, un troisième article a été publié par *De Cola et coll.* rapportant les propriétés des complexes **3a-d**<sup>26</sup>.



**Figure III-23:** Exemples des complexes portant des ligands auxiliaires contenant des unités 1,2,3-triazoles (*Ada* = adamantyl et  $\beta$ -CD =  $\beta$ -cyclodextrine).

Cortney et al. ont récemment rapporté la synthèse et la caractérisation de complexes de ruthénium(II) contenant un ligand phényltriazole cyclométallé (32, Fig. 6). Le complexe présente des bandes d'absorption optique qui s'étendent au-delà de 600.<sup>27</sup>

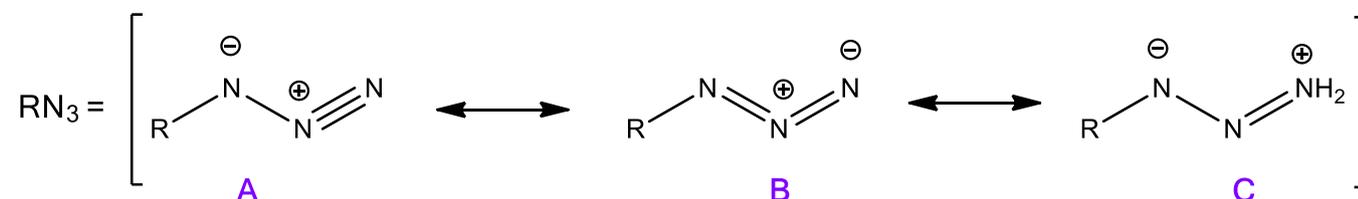
Le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dtzbp})]^{2+}$  ( $\text{dtzbp} = 5,5'$ -di(1-butyl-1,2,3-triazol-4-yl)-2,2'-bipyridine) réagit avec un équivalent de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$  en présence d'AgOTf pour former un complexe dinucléaire asymétrique redox (**33**) avec les domaines de coordination RuN6 et RuN5C (Fig. 6).<sup>28</sup>



#### IV. Les azides organiques :

Les azides organiques sont une famille de composés organiques dont la molécule contient trois atomes d'azotes liés entre eux. Ils sont en général préparés à partir des sels inorganiques tel que l'azoture de sodium ( $\text{NaN}_3$ ). Ce sont donc des entités chimiques triazotées dont la formule générale est :  $\text{R-N}_3$  avec R peut être un alkyl **R** ou un aryle **Ar** ou bien un acyle **Ac**.

Les azides sont des dipôles-1,3 qui peuvent exister sous trois formes mésomères A, B et C représentées sur le schéma suivant :



La chimie des azides a été largement développée depuis la découverte du premier azide organique le phenylazide par Griess en 1864<sup>29</sup>. Leur synthèse et leur utilisation comme intermédiaires réactionnels en synthèse organique ont été décrites dans la littérature<sup>30</sup>.

L'intérêt industriel pour les composés organiques azotés a commencé par l'utilisation d'azides pour la synthèse d'hétérocycles tels que les triazoles et les tétrazoles, ainsi que par leur utilisation en tant qu'agents d'expansion et en tant que groupes fonctionnels dans les produits pharmaceutiques<sup>31</sup>, et plus particulièrement les azidonucléotides qui ont reçu une attention internationale pour le traitement du SIDA<sup>32</sup>.

### IV.1. Réactivité des azides organiques :

Comme on peut s'y attendre, l'attaque nucléophile s'effectue sur l'azote terminale de  $N_3$  comme il est montré ci-dessous.

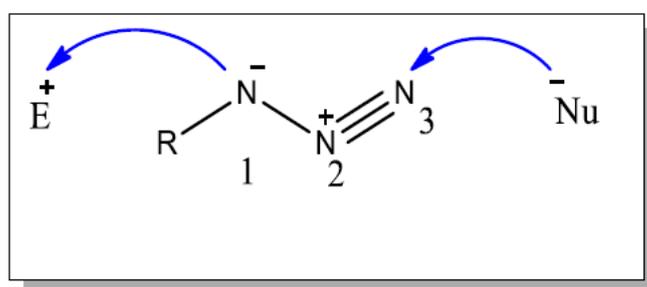


Figure IV-01 :: Réactivité des azides organiques .

### IV.2. Synthèse des arylazides :

#### Réaction de Sandmeyer :

Par une réaction de substitution nucléophile aromatique on effectue la réaction de Sandmeyer qui permet d'obtenir des sels diazonium à partir de l'aniline substituée. Les arylazides ont été préparés selon la méthode de *Noelting* et *Michael*<sup>33</sup>, qui a été améliorée par *Ranu*<sup>34</sup>, dans cette méthode on fait réagir l'azoture de sodium  $NaN_3$  sur le sel diazonium obtenu pour obtenir à la fin l'arylazide.

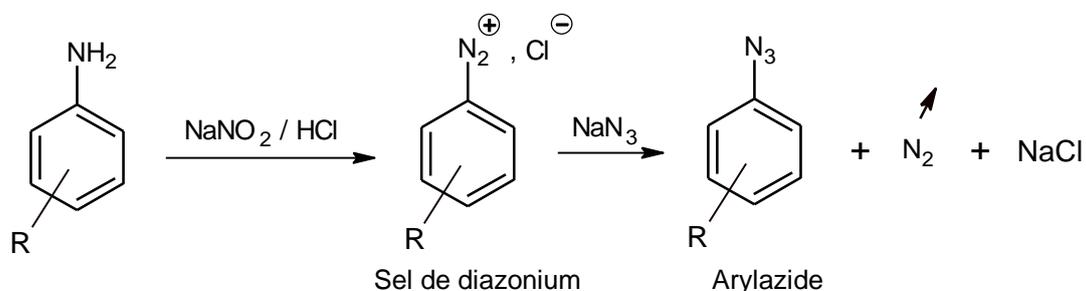
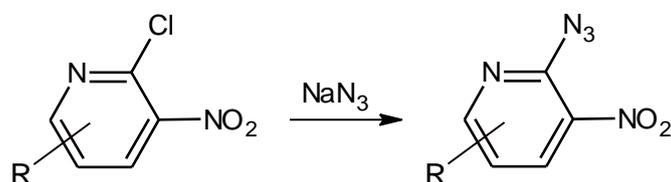


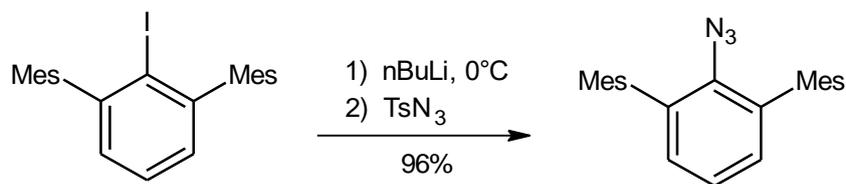
Figure IV-02 : synthèse des arylazides par la substitution nucléophile aromatique .

Wilson<sup>6</sup> a permis la synthèse des arylazides directement à partir d'un chlorure d'aryle. Les composés aromatiques comme les fluoro- et chloronitro-arènes et quelques composés hétéroaromatiques peuvent subir une substitution nucléophile par des ions azoture, ce type de réaction peut fournir des arylazides avec des bons rendements<sup>35,36</sup>



**Figure IV-03 :** Exemple d'une Substitution aromatique donnant des arylazides.

Tilley<sup>37</sup> aussi a obtenu des arylazides à partir des iodures d'aryles en utilisant des réactifs organometalliques. Par exemple, l'azide de tosylo réagit avec les réactifs de Grignard ou de lithium en fonction de l'halogénure d'aryle correspondant pour former de nouveaux arylazides.



**Figure IV-04 :** Préparation des arylazides selon Tilley et ses collaborateurs.

Avec : Mes = mésityle ; Ts = para-toluène sulfonyle

Tor<sup>38</sup>, par transfert diazo en présence de sulfate de cuivre et d'une amine a obtenu un arylazide. Les arylazides et les hétéroarylazides peuvent être préparés par réaction d'anilines avec l'azide trifluorique (B). Cette méthode devenu la méthode la plus utilisée pour la préparation de nombreux azides aromatiques.

Le produit préparé (B) est traité avec de la 8-aminoquinoléine (A) à température ambiante dans un mélange de dichlorométhane et de méthanol en présence de triéthylamine et de sulfate de cuivre. Le produit de la réaction est le 8-azidoquinoléine (C) avec un rendement quantitatif.

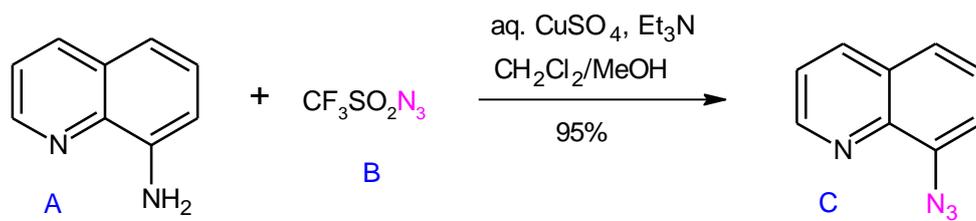


Figure IV-5 : synthèse du 8-azidoquinoléine.

*Chapitre 2:*  
*Partie Expérimentale,*  
*résultats et discussion*

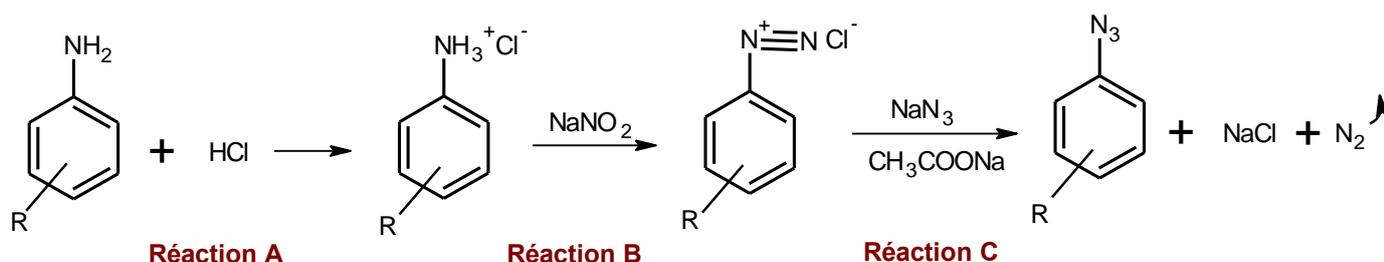
**Objectif :**

La chimie des composés azotés est la source privilégiée de nombreux sujets d'études à travers le monde. De très nombreuses méthodes ont été mises au point pour accéder à des hétérocycles simples et condensés comportant au moins un ou plusieurs atomes d'azote.

Notre but dans ce travail, c'est de synthétiser tout d'abord de nouveaux ligands contenant des motifs triazoliques, en présence d'autres atomes d'azotes. La voie de synthèse mais rarement utilisée que nous avons utilisé dans la synthèse de triazoles est la réaction de cyclocondensation entre un composé à méthylène actif et les azides. Ces ligands seront ensuite utilisés dans l'étude de la réaction de complexation avec certains métaux de transition.

**V.1. Synthèse des arylazides :**

Cette opération est résumée dans le schéma suivant :



**Figure V.1 :** enchainement de réaction pour la synthèse d'un arylazide.

La synthèse des arylazides s'effectue en trois étapes :

**L'étape 1 : réaction A**

Elle consiste à préparer le sel d'ammonium en faisant agir l'acide chlorhydrique sur l'arylamine avec un léger chauffage pour permettre la dissolution totale de l'arylamine.

**Mode opératoire générale :**

Dans un ballon de 500 mL on met 0,042 mole d'arylamine dans lequel on ajoute à travers une ampoule à brome 50 mL d'acide chlorhydrique 6N, le mélange réactionnel chauffé légèrement (40°C) est mis sous agitation magnétique pendant 30 minutes après il est placé dans un bain de glace dont la température varie entre 0 et 5°C.

### **L'étape 2 : réaction B**

C'est la réaction de diazotation qui permet de synthétiser le sel de diazonium en faisant agir le nitrite de sodium  $\text{NaNO}_2$  sur le sel d'ammonium obtenu à partir de la réaction A. La réaction est effectuée toujours à basse température ( $0-5^\circ\text{C}$ ).

#### ***Mode opératoire générale :***

Au mélange réactionnel (produit de la réaction A) on ajoute goutte à goutte à travers une ampoule à brome et avec précaution une solution de nitrite de sodium (2,89g dans 10 mL d'eau distillée).

### **L'étape 3 : réaction C**

C'est l'étape finale qui permet de synthétiser l'arylazide par une réaction de substitution nucléophile en libérant de l'azote gazeux qui est substitué par le groupement azoture  $\text{N}_3$ . La température est maintenue entre 0 et  $5^\circ\text{C}$ .

#### ***Mode opératoire générale :***

On prépare d'abord une solution aqueuse contenant 2,73g d'azoture de sodium  $\text{NaN}_3$  et 22g d'acétate de sodium dans un minimum d'eau distillée. Cette solution est refroidit entre 0 et  $5^\circ\text{C}$ . Cette solution est ensuite mis dans un ballon de 500 mL dans lequel on ajoute goutte à goutte à travers une ampoule à brome le sel de diazonium obtenu au cours de la réaction B. le mélange est laissé sous agitation jusqu'à la fin de l'addition du sel diazonium.

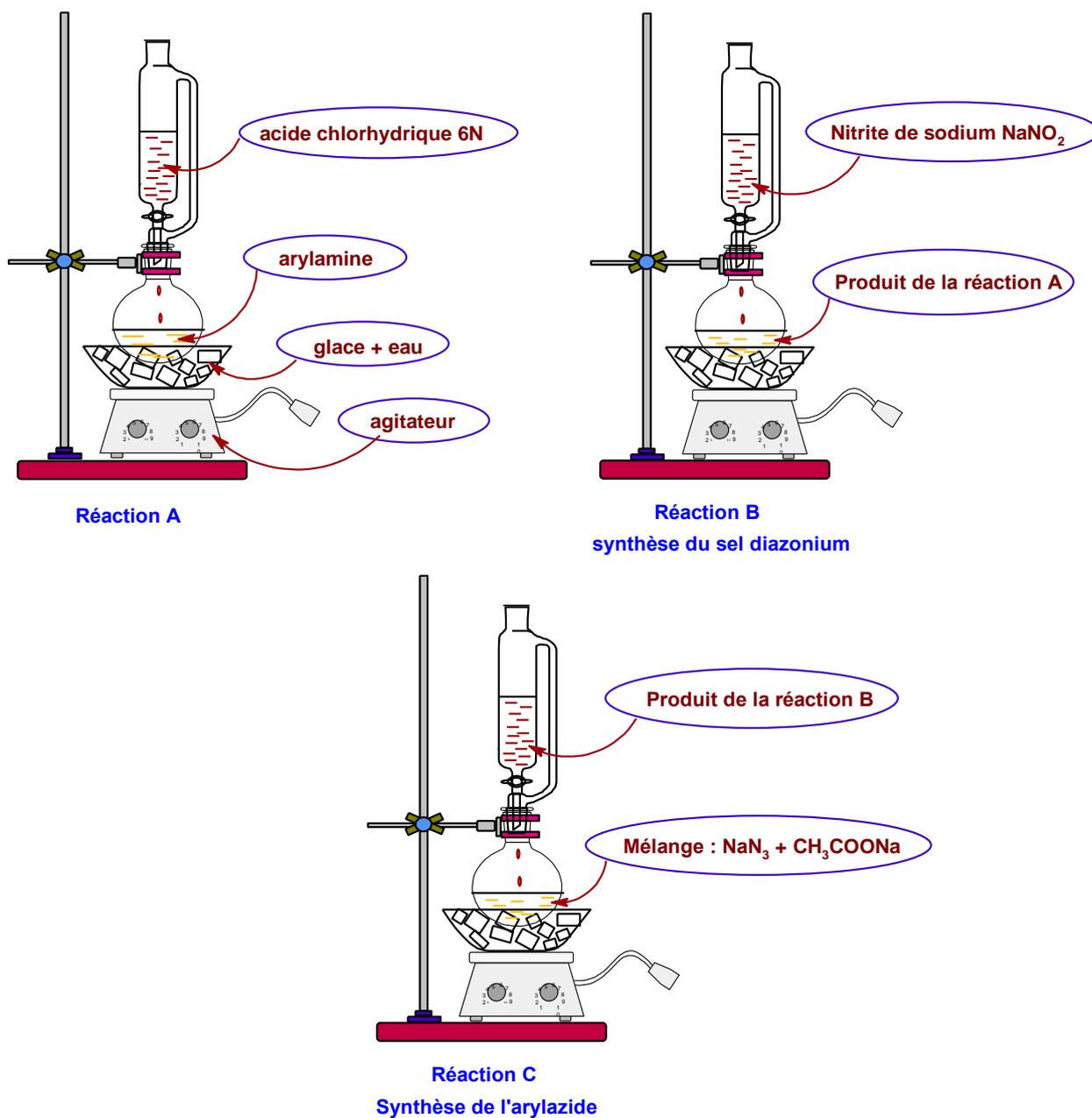
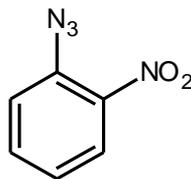


Figure V.2 : montage de synthèse des arylazides.

**V.1.1. Synthèse des arylazides à partir d'un arylamine :**

**V.1.1.1. Synthèse de 1-azido-2-nitrobenzène :**



1-azido-2-nitrobenzène

Ce composé est obtenu selon le procédé général décrit précédemment. Les proportions des réactifs utilisées ainsi que leurs caractéristiques physico-chimiques sont indiquées dans le tableau V.1. ci-dessous.

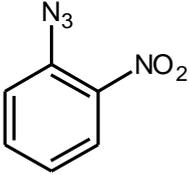
**Tableau V.1 :** proportions et caractéristiques physico-chimique des réactifs utilisés pour la synthèse de 1-azido-2-nitrobenzène

Réactifs	Formule moléculaire	La masse molaire g/mol	Point de fusion °C	Point d'ébullition °C	apparence	Quantité utilisée
acide chlorhydrique	HCl	36,5	-30	110	Liquide incolore	30ml
2-nitroaniline	<i>o</i> -NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	138,14	71	---	Solide orange	5,80g
Azoture de sodium	NaN <sub>3</sub>	65	275	300<	cristaux incolores	1,6g
Nitrite de sodium	NaNO <sub>2</sub>	69	284	320	Solide blanc	1,72
Acétate de sodium	CH <sub>3</sub> COONa	136,08	58	122	Poudre cristalline blanche	13g

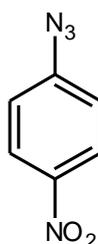
**Traitement du produit de la réaction C**

En fin de la réaction C, Le mélange réactionnel obtenu est filtré à l'aide d'un entonnoir de Büchner, on a obtenu un solide jaune sous forme de poudre, qu'on a lavé 04 fois avec de l'eau distillée, jusqu'à disparition totale de la présence acide dans le produit. Les résultats concernant notre produit sont rassemblés dans le tableau V.2.

**Tableau V.2. :** résultats concernant notre produit : 1-azido-2-nitrobenzène .

1-azido-2-nitrobenzène			
			
Aspect	Rendement R ( % )	Point de Fusion ( °C )	Facteur de retention R <sub>f</sub>
Solide jaune	90	54	X

### V.1.1.2. Synthèse de 1-azido-4-nitrobenzène :



1-azido-4-nitrobenzène,

Les proportions des réactifs utilisées ainsi que leurs caractéristiques physico-chimiques sont indiquées dans le tableau V.3. ci-dessous.

**Tableau V.3. :** proportions et caractéristiques physico-chimique des réactifs utilisés pour la synthèse de 1-azido-4-nitrobenzène.

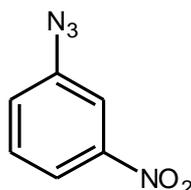
Réactifs	Formule moléculaire	La masse molaire g/mol	Point de fusion °C	Point d'ébullition °C	apparence	Quantité utilisée en g
4-nitroaniline	<i>p</i> -NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	138,14	147	333,1	Solide jaune	5,80g

Les résultats concernant notre produit sont rassemblés dans le tableau V.4.

**Tableau V.4.** : résultats concernant notre produit : 1-azido-4-nitrobenzène.

1-azido-4-nitrobenzène			
			
Aspect	Rendement R ( % )	Point de Fusion ( °C )	Facteur de retention R <sub>f</sub>
Solide jaune	80	73	0,78

**V.1.1.3. Synthèse de 1-azido-3-nitrobenzène :**



1-azido-3-nitrobenzène,

Les proportions des réactifs utilisées ainsi que leurs caractéristiques physico-chimiques sont indiquées dans le tableau V.5. ci-dessous.

**Tableau V.5.** : proportions et caractéristiques physico-chimique des réactifs utilisés pour la synthèse de 1-azido-3-nitrobenzène .

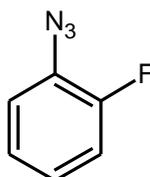
Réactif	Formule moléculaire	La masse molaire g/mol	Point de fusion °C	Point d'ébullition °C	apparence	Quantité utilisée en g
3-nitroaniline	<i>m</i> -NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	138,14	111-114	307 ° C à 760 mmHg	poudre jaune-orange	5,80g

Les résultats concernant notre produit sont rassemblés dans le tableau V.6.

**Tableau V.6 :** résultats concernant notre produit : 1-azido-3-nitrobenzène.

1-azido-3-nitrobenzène			
			
Aspect	Rendement R ( % )	Point de Fusion ( °C )	Facteur de retention R <sub>f</sub>
Solide jaune	86	55	0,93

### V.1.1.4. Synthèse de 1-azido-2-fluorobenzène :



1-azido-2-fluorobenzène

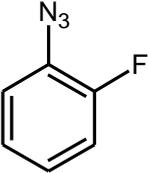
Les proportions des réactifs utilisées ainsi que leurs caractéristiques physico-chimiques sont indiquées dans le tableau V.7. ci-dessous.

**Tableau V.7:** proportions et caractéristiques physico-chimique des réactifs utilisés pour la synthèse de 1-azido-2-fluorobenzène.

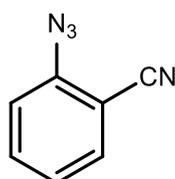
Réactif	Formule moléculaire	La masse molaire g/mol	Point de fusion °C	Point d'ébullition °C	apparence	Quantité utilisée en g
2-fluoroaniline	<i>o</i> -NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F	111	-29	182-183	liquide brun	2,77

Les résultats concernant notre produit sont rassemblés dans le tableau V.8.

**Tableau V.8:** résultats concernant notre produit : 1-azido-2-fluorobenzène.

1-azido-2-fluorobenzène			
			
Aspect	Rendement R ( % )	Point de Fusion ( °C )	Facteur de rétention R <sub>f</sub>
Liquide orange	63	--	0,85

**V.1.1.5. Synthèse de 1-azido-2-cyanobenzene .**



1-azido-2-cyanobenzene

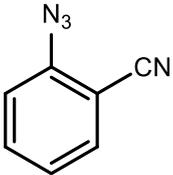
Les proportions des réactifs utilisées ainsi que leurs caractéristiques physico-chimiques sont indiquées dans le tableau V.9. ci-dessous.

**Tableau V.9 :** proportions et caractéristiques physico-chimique des réactifs utilisés pour la synthèse de 1-azido-2-cyanobenzene .

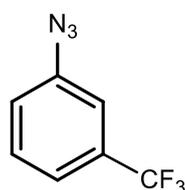
Réactif	Formule moléculaire	La masse molaire g/mol	Point de fusion °C	Point d'ébullition °C	apparence	Quantité utilisée en g
2-amino-benzonitrile	2-NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN	118,14	51,1	263	Poudre blanche	2,95

Les résultats concernant notre produit sont rassemblés dans le tableau V.10.

Tableau V.10: résultats concernant notre produit : 1-azido-2-cyanobenzene.

1-azido-2-cyanobenzene			
			
Aspect	Rendement R (%)	Point de Fusion (°C)	Facteur de retention R <sub>f</sub>
Solide jaune	75	??	0,72

V.1.1.6. Synthèse de 1-azido-3- trifluoromethyl benzene :



1-azido-3- trifluoromethyl benzene

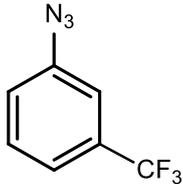
Les proportions des réactifs utilisées ainsi que leurs caractéristiques physico-chimiques sont indiquées dans le tableau V.11. ci-dessous.

Tableau V.11 : proportions et caractéristiques physico-chimique des réactifs utilisés pour la synthèse de 1-azido-3- trifluoromethyl benzene.

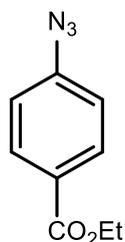
Réactif	Formule moléculaire	La masse molaire g/mol	Point de fusion °C	Point d'ébullition °C	apparence	Quantité utilisée en g
1-amino-3-trifluoromethyl benzene	<i>m</i> -NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CF <sub>3</sub>	161,12	---	187	Liquide jaune	4

Les résultats concernant notre produit sont rassemblés dans le tableau V.12.

**Tableau V.12 :** résultats concernant notre produit : 1-azido-3- trifluoromethyl benzene.

1-azido-3- trifluoromethyl benzene			
			
Aspect	Rendement R ( % )	Point de Fusion ( °C )	Facteur de rétention R <sub>f</sub>
Liquide	70	---	0,77

**V.1.1.7. Synthèse de 4-azidobenzoate d'éthyl :**



*4-azidobenzoate d'éthyl*

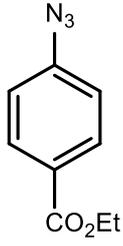
Les proportions des réactifs utilisées ainsi que leurs caractéristiques physico-chimiques sont indiquées dans le tableau V.13. ci-dessous.

**Tableau V.13 :** proportions et caractéristiques physico-chimique des réactifs utilisés pour la synthèse de 4-azidobenzoate d'éthyl.

Réactif	Formule moléculaire	La masse molaire g/mol	Point de fusion °C	Point d'ébullition °C	apparence	Quantité utilisée en g
4-azidobenzoate d'éthyl	<i>p</i> -NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> Et	191,19	6		Solide à < 4°C jaune	4,8

Les résultats concernant notre produit sont rassemblés dans le tableau V.14.

**Tableau V.14 : résultats concernant notre produit : 4-azidobenzoate d'éthyl.**

4-azidobenzoate d'éthyl			
			
Aspect	Rendement R ( % )	Point de Fusion ( °C )	Facteur de retention R <sub>f</sub>
Solide jaune à 4°C	75	6	0,78

### ***V.2. Synthèse des 1,2,3 triazoles; systèmes polycycliques polyazotés :***

Selon la littérature, la synthèse des composés polycycliques polyazotés peut être effectuée par plusieurs méthodes. La majorité de ces dernières nécessite un temps de réaction très long en plusieurs étapes, des réactifs et catalyseurs coûteux et le chauffage pendant la réaction. Toutes ces conditions souvent défavorables, nous ont incités à trouver une autre méthode plus efficace et plus rentable.

Le choix de notre stratégie se base sur l'utilisation de la réaction de cyclocondensation d'un système contenant déjà 3 atomes d'azotes comme les azides et d'un autre système contenant au moins un atome d'azote et un méthylène actif permettant de subir une condensation avec les azides et ceci en présence d'une base qui a le rôle de déprotonner le système à méthylène actif et former ainsi un carbanion qui jouera le rôle de nucléophile qui attaque le site positif de l'azide. Nous avons choisi que la réaction s'effectue dans des conditions douces sans chauffage.

Dans notre cas nous avons comme azide les arylazides substitués (1) et comme source de carbanions nous avons choisi le 2-cyanophenylacetonitrile (2) une molécule qui contient un atome d'azote et aussi doté d'un méthylène actif qui pourra subir une déprotonation sous l'action d'une base et former ainsi un carbanion stabilisé par l'effet mésomère attracteur du phenyl et du groupement nitrile. La réaction de cyclocondensation entre l'arylazide et le carbanion donne le produit intermédiaire (3) qui sera protoné par l'éthanol pour former le groupement imine dans le composé (4), celui-ci par une transformation tautomérique sous l'action de la base donne l'amine correspondante représenté par le composé (5) qui est notre

heterocycle triazolique . La présence justement du groupement nitrile fixé sur le phényle dans le reactif 2-cyanophénylacétonitrile va permettre de subir une deuxième cyclocondensation avec le groupe amino formé par tautomerisation dans le composé (5), cette cyclocondensation permet la formation du composé (6) , ce dernier par tautomerisation se transforme en notre système polycyclique polyazoté triazolique (7) (Figure V.3.).

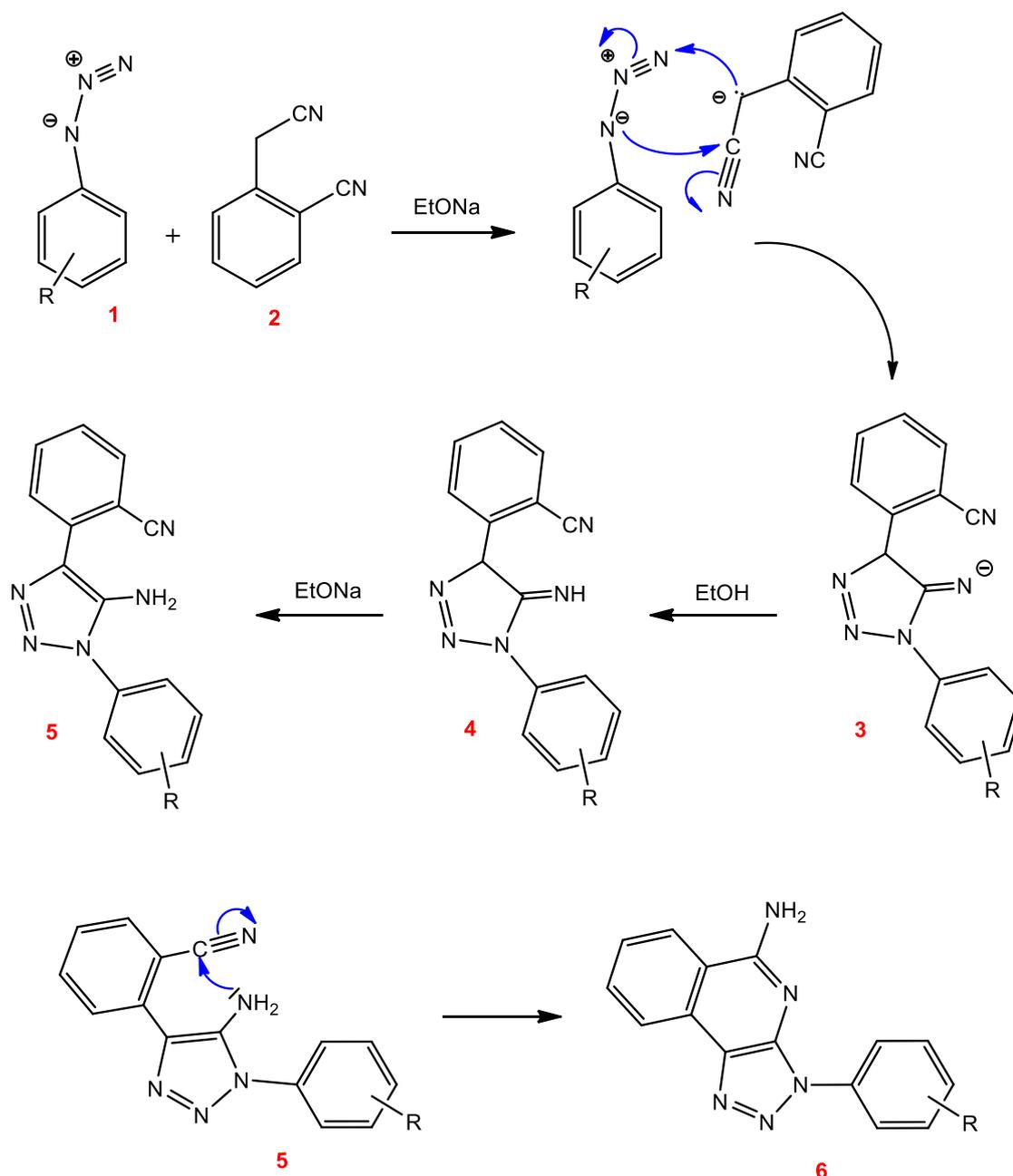


Figure V.3: Synthèse d'un système polycyclique polyazoté triazolique à partir du 2-cyanophénylacétonitrile et les arylazides.

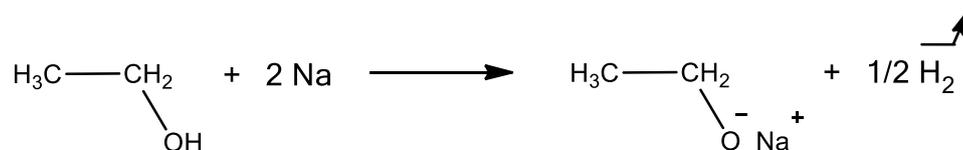
**V.2.1. Matériel et produits utilisés :**

Arylazide, 2-cyanophenylacetonitrile, éthanol, éther, éprouvette graduée de 50 ml, ballon de 100 ml, ampoule à décanter cylindrique de 250 ml, balance, agitateur magnétique, papier filtre, entonnoir Büchner, Büchner, pompe sous vide.

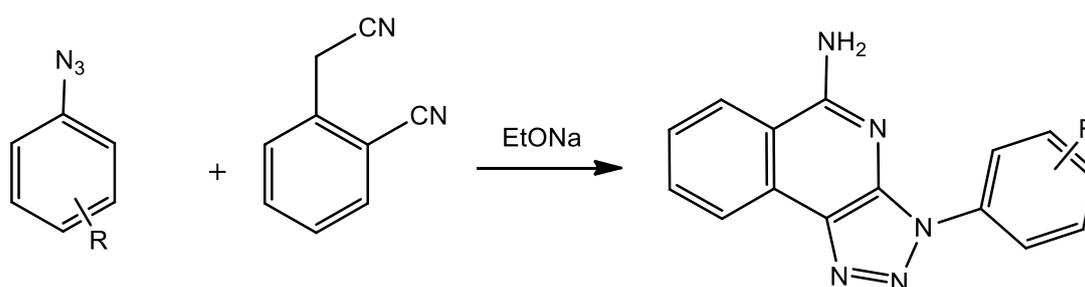
**V.2.2. Mode opératoire :**

Un mélange équimolaire constitué de 6,05 Mmole de 2-cyanophenylacetonitrile ( $\text{NCCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ ) dissout dans 25 ml d'éther et de 6,05 Mmole de l'arylazide dissout dans 25 ml d'éthanol absolu est introduit dans un ballon placé sous agitation magnétique.

On prépare en parallèle une solution basique d'éthanoate de sodium, par addition d'un petit morceau de sodium (0,1g) dans l'éthanol (25ml) , il réagit régulièrement en dégageant des bulles d'hydrogène avec la formation d'une solution incolore d'éthoxyde de sodium  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$  selon la réaction suivante :



Cette solution basique est introduite ensuite goutte à goutte à la solution précédente à travers une ampoule à additionner. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à la température ambiante pendant un certain temps.



**Figure V.4 :** Synthèse de 1,2,3-triazole à partir des arylazides avec le 2-cyanophenylacetonitrile.

**Chromatographie sur couche mince :**

La progression des réactions ainsi que le control de pureté ont été suivie par chromatographie sur couche mince en employant des plaques commerciales de silice sur un

support en plastique (Merk KGaA, KIESELGEL gel de silice 60 F254) . La révélation de celles-ci a été réalisée à l'aide des cristaux d'iode.

Quant à l'élution, elle est réalisée avec un mélange de solvants : toluène / acétate d'éthyle dans les proportions : 60 / 40.

### IV.2.3. Résultats et discussion

Les résultats caractérisant les 1,2,3-triazoles obtenus sont rassemblés dans le tableau V.15

**Tableau V.15** : caractéristiques physico-chimiques des 1,2,3-triazoles obtenus par la réaction des arylazides avec le cyanophenylacetonitrile.

R	Aspect	Masse molaire (g/mol)	Température de fusion	Facteur de rétention	Rendement %	Durée Heure (h)
<i>o</i> -NO <sub>2</sub>	Poudre verte	306,31	288	0,53	69	2
<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	Poudre jaune	306,31	273	0,60	94	1
<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	Poudre blanc rosé	306,31	322	0,64	75	4
<i>o</i> -CN	Poudre beige	286	263	0,54	73	2
<i>m</i> -CF <sub>3</sub>	Poudre blanc cassé	329,09	235	0,75	40	4
<i>p</i> -CO <sub>2</sub> Et	Poudre marron claire	333,11	164	0,57	91	1
<i>o</i> -F	Poudre blanc cassé	279,03	233	0,54	82	3

D'après les résultats mentionnés dans le tableau V.15 on peut constater que la température de fusion de tous les produits 1,2,3-triazole obtenus est très élevée, ceci est connu chez les composés polycycliques polyazoté. Les meilleurs rendements sont obtenus avec les triazoles dont le substituant lié au phényle ont un effet mésomère attracteur tels que : ( *o*-NO<sub>2</sub> ,

*m*-NO<sub>2</sub>, *p*-CO<sub>2</sub>Et et *o*-CN. Le rendement est le moins élevé est constaté lorsque le substituant est le *m*-CF<sub>3</sub>. Comme on peut constater que les températures de fusion des triazoles porteurs de NO<sub>2</sub> comme substituant sont les plus élevées et celle du triazole para-NO<sub>2</sub> substitué est la plus élevée de toutes.

### ***V.3. Etude de la réaction de complexation des 1,2,3-triazole avec certains métaux :***

L'objectif de notre travail c'est d'étudier la réaction de complexation des 1,2,3-triazole obtenus précédemment. En effet comme on le peut constater notre système triazolique contient 05 atomes d'azote dont leur disposition dans la molécule peut engendrer des complexations avec certains métaux. Les métaux qu'on a choisis pour la complexation sont : Zn, Mn, Co et Fe.

Tous les triazoles qu'on a pu synthétiser ont une caractéristique gênante c'est qu'ils ne sont pas solubles dans la plus part des solvants. Les réactions de complexation s'effectuent en général dans le méthanol et l'acétonitrile comme solvant. Nos triazoles ne sont pas solubles dans ces deux solvants. Le seul solvant avec qui ils sont solubles est le DMF (diméthyl formamide). Nous avons donc effectué notre réaction de complexation en utilisant 03 solvants :

- 1- Le DMF solvant polaire pour faire dissoudre nos triazole.
- 2- Le méthanol et l'acétonitrile solvants de réaction.

#### ***V.3.1. Mode opératoire :***

Dans un ballon tricol de 100 ml surmonté d'un réfrigérant nous avons introduit 02 équivalents de sel de métaux MX<sub>2</sub> dissout dans 15 ml de méthanol et 15 ml d'acétonitrile , on leur ajoute ensuite 01 équivalent de triazole dissout dans 3 ml de DMF , soit respectivement 1,633 mmole (0,5g) de triazole et 2 équivalents soit 3,266 mmoles de sel métallique. Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant un certain temps. Dans la plus part des cas on voit apparaître un précipité dans le mélange réactionnel. L'évolution de la réaction est suivie par CCM en regardant la disparition du produit de départ ; le triazole.

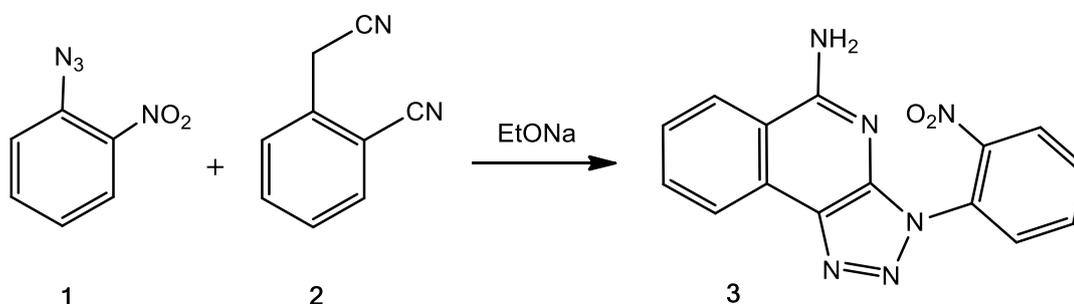
Une fois la réaction terminée, après filtration de mélange réactionnel on obtient un produit solide de certaine couleur qu'on appellera produit **A**. Le filtrat est ensuite passé à l'évaporateur rotatif pour éliminer les solvants méthanol et acétonitrile, il reste au fond du ballon le produit de la réaction dissout dans le DMF. Comme on sait que le DMF est très

soluble dans l'eau, alors on a ajouté 50 ml d'eau à cette solution pour relarguer notre produit de la réaction. Effectivement quand on a ajouté de l'eau on voit apparaître un précipité de couleur différente à celle du produit solide obtenu au cours de la réaction. En plus nous avons pu constater que ce précipité qu'on appellera produit **B** est soluble dans la plus part des solvants contrairement au triazole qui est insoluble. Ce qui confirme la formation d'un ou de nouveaux produits.

### V.3.2. Résultats et discussion :

Après avoir effectué une série de réactions entre les triazole synthétisé précédemment et les différents sels de métaux. Nous avons jugé intéressant de faire l'étude de la réaction de complexation selon deux séries de réactions différentes.

*La première série* s'est fixé sur l'idée de choisir un triazole parmi les sept triazole qu'on avait synthétisé et de le faire réagir avec les sels métalliques (  $ZnCl_2$  ,  $MnCl_2$  ,  $CoCl_2$  ,  $FeCl_2$  ). Le triazole qu'on avait choisit pour faire cette étude de complexation est le triazole 3 dans lequel est fixé sur le phenyl le groupement  $NO_2$  en position ortho : *o*- $NO_2$ -triazole. Ce triazole est obtenu par la réaction de cyclocondensation entre l'ortho-nitro arylazide (1) et le 2- cyanophenylacetonitrile (2) (figure V.5).



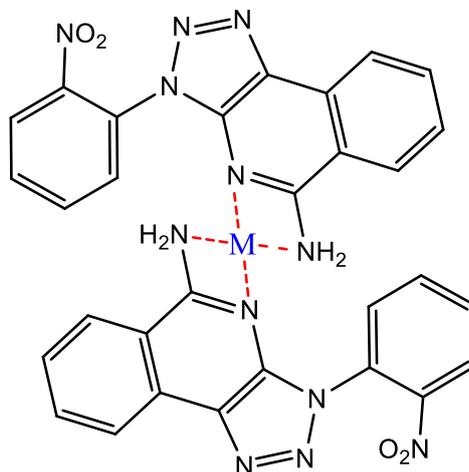
**Figure V.5 :** Synthèse de 1,2,3-triazole à partir de l'ortho-nitro arylazide et le 2-cyanophenylacetonitrile.

*La deuxième série* s'est orienté à réaliser la réaction de complexation entre un seul sel de métal et les sept triazoles qu'on avait synthétisé précédemment. Le sel métallique qu'on avait choisit est le chlorure de zinc  $ZnCl_2$ .

Nous allons donc faire l'étude de la complexation des triazoles selon les deux séries citées plus haut.

#### V.3.2.1. Etude de la réaction de complexation entre le triazole et les sels des métaux :

L'objectif de cette étude est de voir s'il y a possibilité de formation de complexe entre différents métaux et le triazole. Sachant que le composé triazolique contient 05 atomes d'azote dont trois peuvent subir une complexation avec les métaux de transition. La figure V.6. montre la possibilité de complexation des métaux avec *1,2,3-triazole ortho-NO<sub>2</sub>* substitué.



**Figure V.6 :** schéma de complexation du *1,2,3-triazole ortho-NO<sub>2</sub>* substitué avec les métaux.

Les résultats mentionnant les caractéristiques des produits obtenus au cours des réactions sont rassemblés dans le tableau V.16. dans lequel figurent deux caractéristiques : le rapport frontal  $R_f$  et la température de fusion.

*La mesure du rapport frontal* nous permet non pas seulement de suivre l'évolution d'une réaction ou de contrôler sa pureté mais peut être aussi considéré comme une caractéristique physico-chimique caractérisant un produit sous des conditions précises.

***La mesure du point de fusion :***

Il est possible de déterminer la nature d'une substance (identification) par la mesure de sa température de fusion. C'est pourquoi la température de fusion est une propriété caractéristique de la matière. Toutefois, cette information n'est pas suffisante pour permettre une identification formelle, plusieurs molécules pouvant avoir une température de fusion très proche. Elle permet par contre d'éliminer du champ du possible des molécules ayant une température de fusion différente de celle mesurée

**Tableau V.16 :** caractéristiques des produits obtenus au cours de la réaction de complexation des sels de métaux avec le 1,2,3-triazole ortho-NO<sub>2</sub> substitué.

Sel de métaux	produit obtenu	Rendement %	Rapport frontal R <sub>f</sub> **	Température de fusion	Durée Heure (h)
<b>ZnCl<sub>2</sub></b>	A*	45	0,58	283	15
	B*	25	0,63	275	
<b>MnCl<sub>2</sub></b>	A	37	0,68	288	13
	B	54,5	0,58	236	
<b>CoCl<sub>2</sub></b>	A	40	0,81	275	07
	B	14,5	0,32	272	
<b>FeCl<sub>2</sub></b>	A	73,5	0,33	248	07
	B	11	0,65	279	

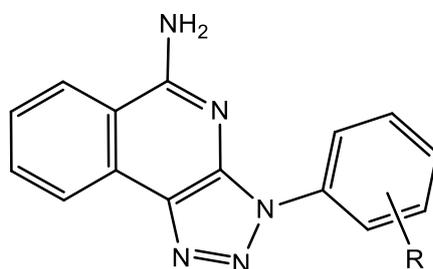
(\*) **A** étant le produit précipité au cours de la réaction et **B** étant le produit précipité

après évaporation du filtrat. (\*\*) Le R<sub>f</sub> de o-NO<sub>2</sub>-triazole est **0,53**, sa température de fusion est **288 °C**

D'après les résultats mentionnés dans le tableau V.16 , nous constatons que les rapports frontaux R<sub>f</sub> du produit de la réaction A est différent de celui du filtrat B, qui sont tous deux différents du R<sub>f</sub> du produit de départ le triazole. Ceci confirme la formation de nouveaux produits. Comme on peut constater que le R<sub>f</sub> du triazole (0,53) se trouve dans tous les cas entre les R<sub>f</sub> des produits A et B. Quant aux températures de fusion on constate que dans la plus part la température de fusion du produit A est différente de celle du produit B. Pour les rendements on constate que le meilleur rendement on le trouve quand on utilise le chlorure ferreux FeCl<sub>2</sub> comme sel métallique et que dans la plus part des cas le rendement en produit A est supérieur à celui en B. Sauf dans le cas où on utilise le chlorure de manganèse MnCl<sub>2</sub> comme sel métallique le rendement en produit B (54,5%) est supérieur à celui du produit A (37%).

V.3.2.2. Etude de la réaction de complexation entre  $ZnCl_2$  et les triazoles :

Tableau V.17. : caractéristiques des produits obtenus au cours de la réaction de complexation des 1,2,3-triazole avec le sel métallique  $ZnCl_2$ .



R = NO<sub>2</sub>, CN, CF<sub>3</sub>, F, CO<sub>2</sub>Et

R du 1,2,3-triazole	Produit obtenu	Rendement %	Rapport frontal R <sub>f</sub> du produit	Rapport frontal R <sub>f</sub> du triazole	Température de fusion du produit	Température de fusion du triazole	Durée Heure (h)
<i>o</i> -NO <sub>2</sub>	A*	45	0,58	0,53	283	288	15
	B*	25	0,63		275		
<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	A	61,6	0,69	0,60	283	273	13
	B	10	0,77		271		
<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	A	78,3	0,72	0,64	320	322	13
	B	1,1	0,69		---		
<i>o</i> -CN	A	48	0,68	0,54	271	278	07
	B	3,3	0,69		---		
<i>m</i> -CF <sub>3</sub>	A	11,6	0,68	0,75	269	235	07
	B	60	0,69		235		
<i>p</i> -CO <sub>2</sub> Et	A	1,7	0,75	0,57	---	164	13
	B	71,7	0,72		178		
<i>o</i> -F	A	liquide		0,54		233	07
	B	63,3	0,55		290		

(\*) **A** étant le produit précipité au cours de la réaction et **B** étant le produit précipité après évaporation du filtrat.

La deuxième série de réactions concerne la complexation entre un seul sel métallique le  $ZnCl_2$  et les sept triazoles qu'on avait synthétisé précédemment.

Les résultats mentionnant les caractéristiques des produits obtenus au cours des réactions sont rassemblés dans le tableau V.17. dans lequel figurent deux caractéristiques : le rapport frontal  $R_f$  et la température de fusion.

On constate que dans la plus part des cas le  $R_f$  du triazole se trouve entre celui des produit A et B, sauf dans le cas du triazole méta  $CF_3$  substitué, où il est supérieurs aux  $R_f$  des deux produits A et B. Dans le cas des produits A et B obtenus avec la complexation des triazoles : *p*- $NO_2$  , *o*-CN , *m*- $CF_3$  , *p*- $CO_2Et$  substitués leur  $R_f$  sont très proche, on se pose la question si les produits A et B qui se forment dans ces cas sont les mêmes, mais sont différents du produit de départ le triazole.

Il est possible de déterminer la nature d'une substance (identification) par la mesure de sa température de fusion. C'est pourquoi la température de fusion est une propriété caractéristique de la matière. Toutefois, cette information n'est pas suffisante pour permettre une identification formelle, plusieurs molécules pouvant avoir une température de fusion très proche. Elle permet par contre d'éliminer du champ possible des molécules ayant une température de fusion différente de celle mesurée.

Le point de fusion a été déterminé sur un appareil de mesure de point de fusion de marque Buchi (figure V.7.).



**Figure V.7 :** Appareil de mesure de pont de fusion de marque Buchi.

D'après les résultats mentionnés dans le tableau on constate que la température de fusion la plus élevée se trouve avec le produit A obtenu avec le triazole *p*-NO<sub>2</sub> substitué (320 °C). La température de fusion la plus faible on la rencontre avec le produit B obtenu avec le triazole *p*-CO<sub>2</sub>Et substitué (178°C).

Pour les rendements on constate que le meilleur rendement est obtenu avec le triazole *p*-NO<sub>2</sub> substitué, dont le produit A qui est majoritaire en grande partie soit 78,3%. Egalement avec le triazole *p*-CO<sub>2</sub>ET substitué le rendement est aussi élevé 71,7 % mais pour le B produit cette fois ci.

Les caractéristiques : le rapport frontal R<sub>f</sub> et la température de fusion nous ne donne aucune information sur la structure des produits formés au cours de la réaction. Ces produits A et B formés peuvent être des complexes ou bien d'autres produits organiques.

Tous ces composés doivent être caractérisés par analyse élémentaire, FT-IR, UV-Vis, RMN 1H, RMN 13C, spectres de masse, DRX, pour pouvoir être bien identifié. Cependant le seul intérêt qu'on a pu obtenir dans ce travail c'est l'obtention de nouveaux produits qui sont les ligands triazoliques dans la partie de synthèse des 1,2,3-triazole polyazotés . Et aussi l'obtention de nouveaux produits dans la réaction de complexation de ces triazoles avec certain sels métalliques.

### **V.4. Analyse spectroscopique :**

Vu l'indisponibilité des moyens pour nous permettre de faire une analyse spectroscopique complète, RMN de 1H, RMN 13C, spectrométrie de masse, nous nous sommes contenté de faire uniquement des spectres IR de 04 produits, celui des produits de complexation obtenu selon la procédure de la série 1 , c'est-à-dire la complexation entre le *triazole o*-NO<sub>2</sub> substitué et respectivement les sels des métaux **ZnCl<sub>2</sub>** et **MnCl<sub>2</sub>** . Où avec le ZnCl<sub>2</sub> on obtient le couple de produits **A** et **B**, par contre avec le MnCl<sub>2</sub> on obtient le couple de produits **C** et **D**.

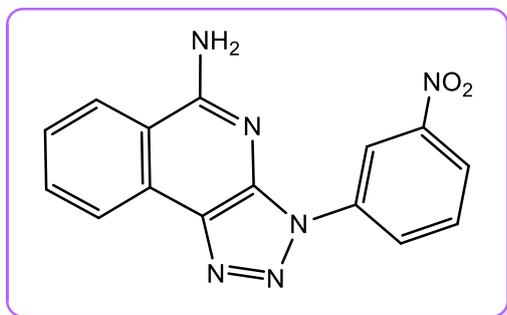
#### **V.4.1. Caractérisation par spectroscopie infra rouge IR :**

Les spectres (IR) des triazole et des produits A et B obtenues, ont été enregistrés à l'aide de disques de KBr , par le spectrophotomètre à transformée de Fourier ou spectroscopie FTIR SHIMADZU dans le domaine 400 cm<sup>-1</sup> et 4000 cm<sup>-1</sup> correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

V.4.1.1 Caractérisation des spectre IR des triazoles synthétisés :

Les résultats décrivant les bandes d'absorptions sont représentés dans les tableaux suivants

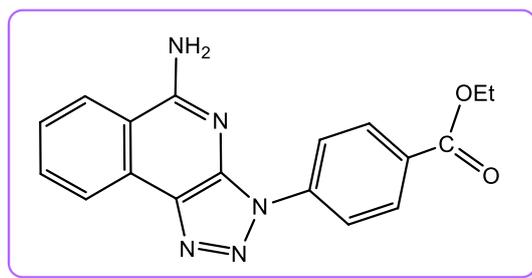
**Tableau V.18 :** Bandes d'absorption IR du triazole obtenu avec le 1-azido 3-nitrobenzène et le  $\alpha$ -cyano-o-tolunitrile.



Fréquence d'absorption $\nu(\text{cm}^{-1})$	Attribution	Intensité
3470	Elongation de NH libre	Moyenne
1640	C=N élongation	Forte
1340	C-NO <sub>2</sub> élongation	Forte
1200-800	Liaisons aromatiques	

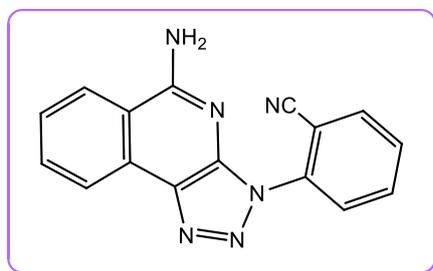
On remarque aussi la disparition de la bande nitrile ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) qui doit apparaitre au alentour de (2240-2220)  $\text{cm}^{-1}$ . Ce qui confirme probablement la cyclisation intramoléculaire entre le nitrile et le  $\text{NH}_2$  présents dans le composé 5 (Figure V.3.). Voir les spectres IR dans l'annexe.

**Tableau V.19 :** Bandes d'absorption IR du triazole obtenu avec le 4-azidobenzoate d'éthyl et le  $\alpha$ -cyano-o-tolunitrile.



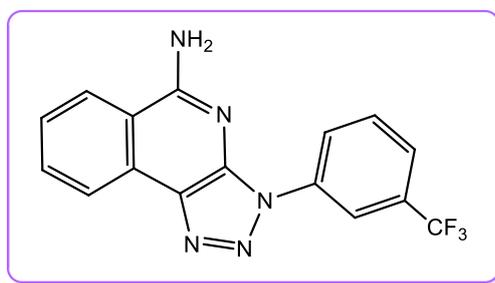
Fréquence d'absorption $\nu(\text{cm}^{-1})$	Attribution	Intensité
3460	Elongation de NH libre	Moyenne
1690	C=O élongation	Forte
1280	C-O élongation	Forte
1200-800	Liaisons aromatiques	

*Tableau V.20: Bandes d'absorption IR du triazole obtenu avec le 1-azido-2-cyanobenzène et le  $\alpha$ -cyano-o-tolunitrile.*



Fréquence d'absorption $\nu(\text{cm}^{-1})$	Attribution	Intensité
3350	Elongation de NH libre	Moyenne
1690-1640	C=N élongation	Forte
2240	CN nitrile élongation	Moyenne
1200-800	Liaisons aromatiques	

Tableau V.21: Bandes d'absorption IR du triazole obtenu avec le 1-azido-2-trifluorométhylbenzène et le  $\alpha$ -cyano-o-tolunitrile.

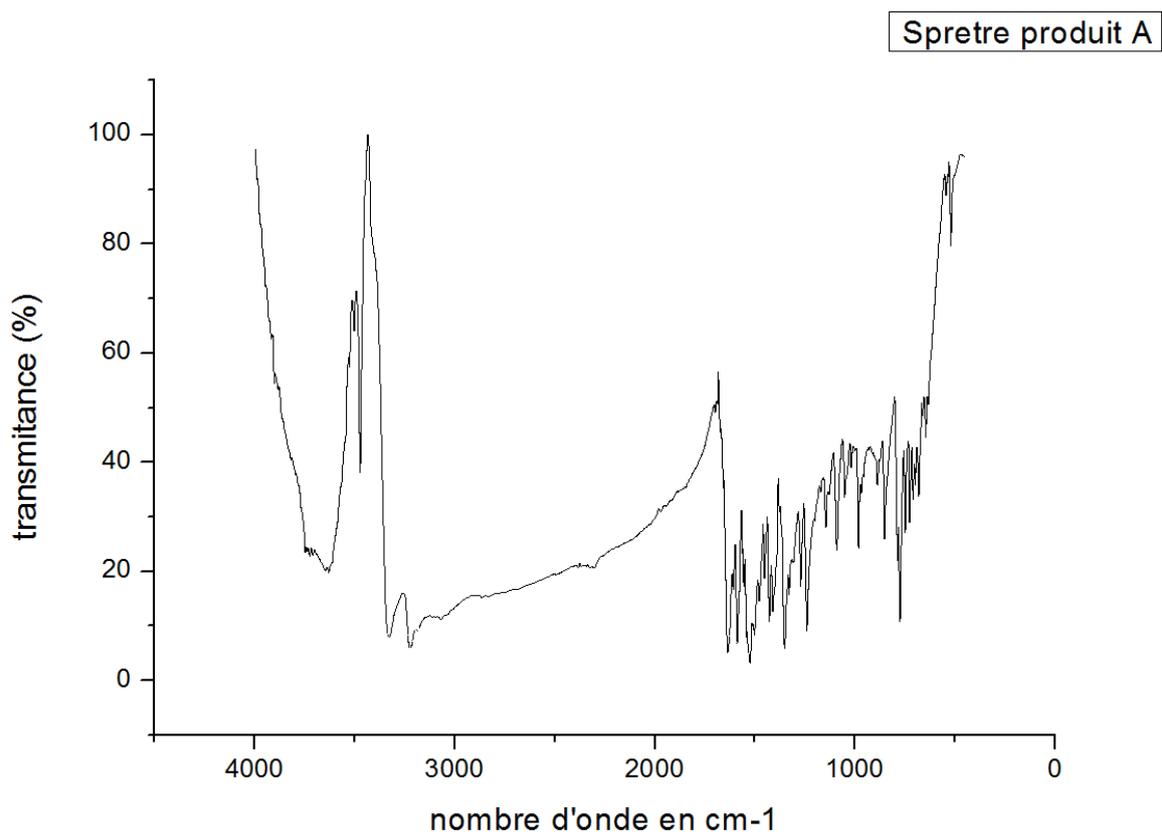


Fréquence d'absorption $\nu(\text{cm}^{-1})$	Attribution	Intensité
3350	Elongation de NH libre	Moyenne
1690-1640	C=N élongation	Forte
1340	CF élongation	Forte
1200-800	Liaisons aromatiques	

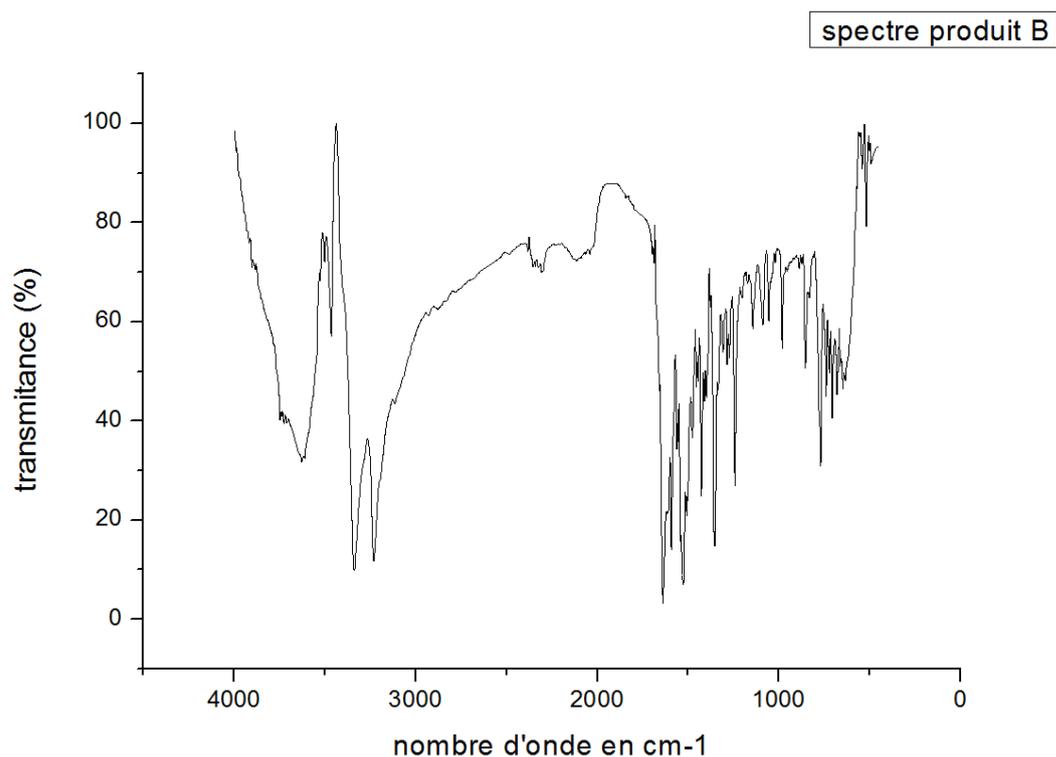
#### V.4.1.2 Caractérisation des spectres IR des produits A et B :

**Le produit A** c'est le produit qui s'est précipité pendant la réaction entre le triazole o-NO<sub>2</sub> substitué et sel métallique ZnCl<sub>2</sub>.

**Le produit B** c'est le produit récupéré après filtration du mélange réactionnel, c'est le filtrat qu'on évapore et on récupère un produit solide.



Fréquence d'absorption $\nu(\text{cm}^{-1})$	Attribution	Intensité
3476	Elongation de NH libre	Moyenne
3330	Elongation de NH libre	Forte
3322	Elongation de NH libre	Forte
1636	Elongation de C=N	Forte
1352	Elongation C-NO <sub>2</sub>	Forte
776	Elongation N-O	Forte
520	Elongation N-Zn	Faible
1200-800	Liaisons aromatiques	

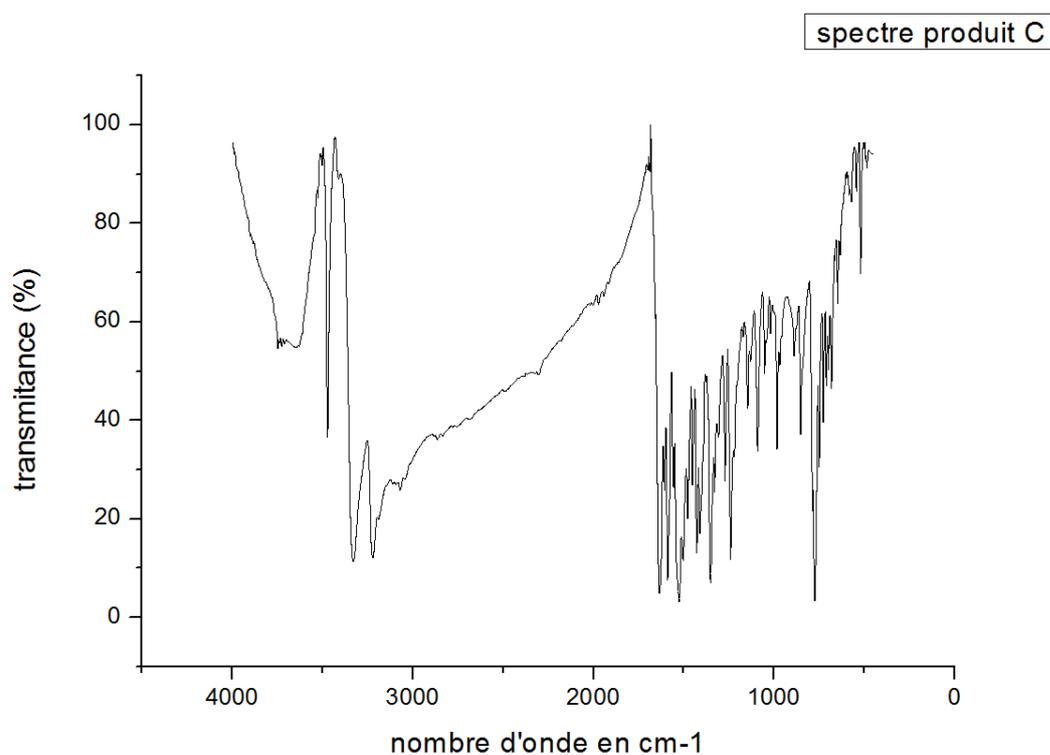


Fréquence d'absorption $\nu(\text{cm}^{-1})$	Attribution	Intensité
3465	Elongation de NH libre	Moyenne
3338	Elongation de NH libre	Forte
3232	Elongation de NH libre	Forte
1638	Elongation de C=N	Forte
1355	Elongation C-NO <sub>2</sub>	Forte
770	Elongation N-O	Forte
<b>520</b>	<b>Elongation N-Zn</b>	<b>Faible</b>
1200-800	Liaisons aromatiques	

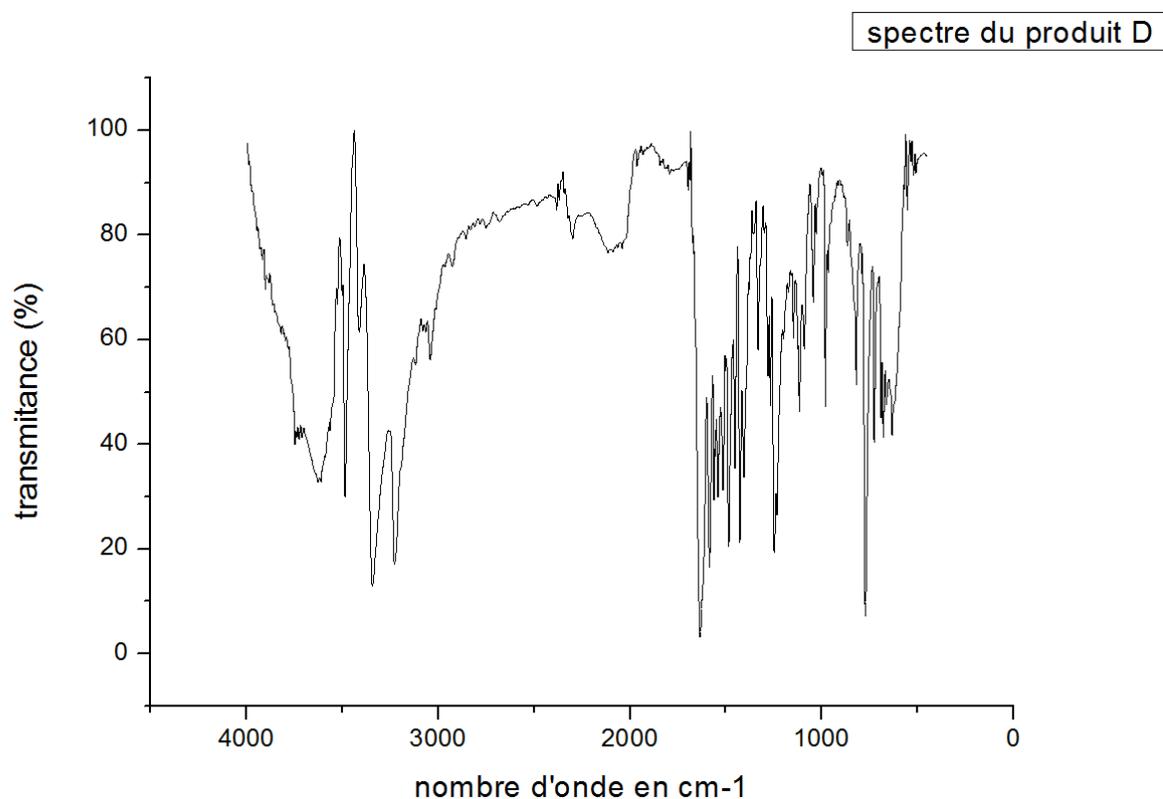
Si on nous comparons ses spectres avec celui du triazole NO<sub>2</sub>-substitué nous constatons l'apparition d'une nouvelle bande à 520 cm<sup>-1</sup> qui correspond à la bande d'élongation d'une liaison N-Metal, ce qui peut confirmer la formation d'un complexe pour les deux produits A et B.

**Le produit C** c'est le produit qui s'est précipiter pendant la réaction entre le triazole o-NO<sub>2</sub> substitué et sel métallique **MnCl<sub>2</sub>** .

**Le produit D** c'est le produit récupéré après filtration du mélange réactionnel, c'est le filtrat qu'on évapore et on recupère un le produit solide.



Fréquence d'absorption $\nu(\text{cm}^{-1})$	Attribution	Intensité
3474	Elongation de NH libre	Moyenne
3330	Elongation de NH libre	Forte
3322	Elongation de NH libre	Forte
1635	Elongation de C=N	Forte
1351	Elongation C-NO <sub>2</sub>	Forte
774	Elongation N-O	Forte
521	Elongation N-Zn	Faible
1200-800	Liaisons aromatiques	



Fréquence d'absorption $\nu(\text{cm}^{-1})$	Attribution	Intensité
3485	Elongation de NH libre	Moyenne
3344	Elongation de NH libre	Forte
3229	Elongation de NH libre	Forte
1634	Elongation de C=N	Forte
Pas de bande	Elongation C-NO <sub>2</sub>	Forte
773	Elongation N-O	Forte
Pas de bande	Elongation N-Zn	Faible
1200-800	Liaisons aromatiques	

Si on nous comparons le spectre du produit C avec celui du triazole NO<sub>2</sub>-substitué nous constatons l'apparition d'une nouvelle bande à 521 cm<sup>-1</sup> qui correspond à la bande d'élongation d'une liaison N-Mn, ce qui peut confirmer la formation d'un complexe pour le produits C. Par contre avec le produit D on ne trouve pas cette bande à 520 cm<sup>-1</sup> ce qui nous pousse à confirmer que le filtrat D n'a pas subi une complexation. On remarque que ce produit possède la température de fusion la plus faible par rapport aux autres produits qu'on a obtenu dans la première série de réaction.

*Conclusion générale.*

### ***Conclusion générale :***

L'objectif de notre travail était de synthétiser tout d'abord une série de nouveaux ligands contenant le motif triazolique ensuite les faire réagir avec des sels métalliques pour obtenir des complexes. Nous avons synthétisé sept composés hétérocycles contenant le motif triazole et d'autres atomes d'azotes à partir de la réaction de cyclocondensation entre des arylazides et le *2-cyanophenylacetonitrile*. L'analyse chromatographique par ccm montre la formation de nouveaux produits qui peuvent être les complexes attendus. Mais on ne peut confirmer cette formation des complexes que par la caractérisation avec l'analyse élémentaire, FT-IR, UV-Vis, RMN 1H, RMN 13C, spectres de masse, DRX, pour pouvoir être bien identifié. Cependant ce travail mérite d'être développé d'une façon plus approfondie en parallèle avec son étude par voie de la modélisation moléculaire qui pourra nous donner des informations très intéressante non pas seulement sur la possibilité de formation de complexe mais aussi sur sa structure la plus probable de ce complexe.

*Références  
bibliographiques.*

---

**Références Bibliographiques**

- 1- Meldal M, Tornøe CW. Cu-catalyzed azide-alkyne cycloaddition. *Chemical reviews*. **2008** ; 108 : 2952-3015.
- 2- L.Bertelli., G.Biagi., I.Giorgi., O.Livi., C.Manera., V.Scartoni, C.Martini., G.Giannaccini., L.Trincavelli., P.L.Barili.; *Il Farmaco*.; 53, 305 - 311, 1998.
- 3- V. Calderone, I. Giorgi, O. Livi, E. Martinotti, A. Martelli, A. Nardi, 1,4- and 2,4-substituted-1,2,3-triazoles as potential potassium channel activators. *European Journal of Medicinal Chemistry*, Volume 35, Issue 10, October **2000**, Pages 949-955
- 4- D. B. Ramachary, A. B. Shashank, and S. Karthik, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 10420.
- 5- A. Ali, A.G. Correa D. Alves, J. Z. Schpector, B. Westermann, M. A. B. Ferreira and M. W. Paixao, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 11926.
- 6- S.Zeghada-Mehdi , *Thèse de Doctorat, Université d'Oran* , **2014**.
- 7- H. Wamhoff, W. Wambach, *Chem.-Ztg.* **1989**, 113, 11 – 15.
- 8- J. D. Crowley and D. A. McMorran , *Topics in Heterocyclic Chemistry*, **2012**, 28 , 31.
- 9- S. Bedeche , J.-C. Daran , J. Ruiz and D. Astruc , *Inorganic Chemistry*, **2008**, 47 , 4903 .
- 10- B. M. J. M. Suijkerbuijk , B. N. H. Aerts , H. P. Dijkstra , M. Lutz , A. L. Spek , G. van Koten and R. J. M. Klein Gebbink , *Dalton Transactions*, **2007**, 1273.
- 11- B. S. Uppal , R. K. Booth , N. Ali , C. Lockwood , C. R. Rice and P. I. P. Elliott , *Dalton Transactions*, **2011**, 40 , 7610 —7616.
- 12- G.Q.Li, M. Orchin, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 535, 43
- 13- S.Sinn, B.Schulze, C.Friebe, D.G.Brown, M.Jager, J.Kubel, B.Dietzek, C.P.Berlinguette, U.S.Schubert, *Inorg.Chem.* **2014**, 53, 1637
- 14- H. Struthers , T. L. Mindt and R. Schibli , *Dalton Transactions*, **2010**, 39 , 675 -696 .
- 15- J. T. Fletcher , B. J. Bumgarner , N. D. Engels and D. A. Skoglund , *Organometallics*, **2008**, 27 , 5430 —5433 .
- 16- U. Monkowius , S. Ritter , B. König , M. Zabel and H. Yersin , *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2007**, 4597 -4606 .

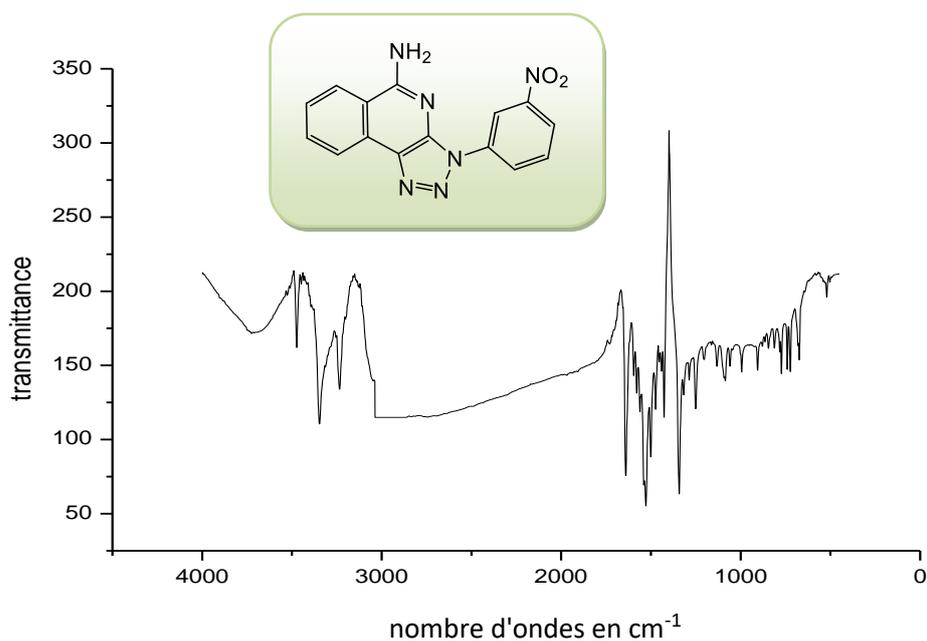
- 17- Y. Li , J. C. Huffman and A. H. Flood , *Chemical Communications*, **2007**, 2692 — 2694 .
- 18- B. Schulze , C. Friebe , M. D. Hager , A. Winter , R. Hoogenboom , H. Goerls and U. S. Schubert , *Dalton Transactions*, **2009**, 787 —794
- 19- Allali et al, *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (6) (**2016**) 2042-2
- 20- a) R. M. Meudtner, M. Ostermeier, R. Goddard, C. Limberg, S. Hecht, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 9834–9840. b) M. Ostermeier, M.-A. Berlin, R. Meudtner, S. Demeshko, F. Meyer, C. Limberg, S. Hecht, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10202–10213.
- 21- J. Crowley and P. Bandeen, *Dalton Trans.*, **2010**, 612-623.
- 22- Meudtner, R. M.; Ostermeier, M.; Goddard, R.; Limberg, C.; Hecht, S. “Multifunctional “Clickates” as Versatile Extended Heteroaromatic Building Blocks: Efficient Synthesis via Click Chemistry, Conformational Preferences, and Metal Coordination.” *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 9834-9840
- 23- Cortney L.Hoch, *Synthesis and characterization of novel nitrogen-containing ligands for metal ion separations, Environmental Science*, **2012**, 60.
- 24- Orselli, E.; Albuquerque, R. Q.; Fransen, P. M.; Frohlich, R.; Janssen, H. M.; De Cola, L. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4579
- 25- Felici, M.; Contreras-Carballada, P.; Vida, Y.; Smits, J. M. M.; Nolte, R. J. M.; De Cola, L.; Williams, R. M.; Feiters, M. C. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 13124.
- 26- Mydlak, M.; Bizzarri, C.; Hartmann, D.; Sarfert, W.; Schmid, G.; De Cola, L. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 1812.
- 27- CORTNEY L.Hoch, *Synthesis and characterization of novel nitrogen-containing ligands for metal ion separations*, **2012**, 60.
- 28- W. Yang and Y. Zhong , *Chinese Journal of Chemistry*, **2013**, *31* , 329 —338 .
- 29- W.-W. Yang , J. Yao and Y.-W. Zhong , *Organometallics*, **2012**, *31* , 8577—8583
- 30- P. Griess, *Philos. Trans. R. Soc. London*, **1864**, *13*, 377
- 31- J. H. Boyer, *F.C. cauter, Chem. Rev.* , **1954**, *54*,1
- 32- *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5188 – 5240.
- 33- a) - T.S.Lin, W. H. Prusoff , *J. Med. Chem* , **1978** , *21* , 109.  
b) R.F. Robinson , *Chem. Eng. News* , **1986** , *27* , 28
- 34- Nolting, E., Michael. O., *Ber* , **1893** , *26* , 86
- 35- Ranu, B. C, Sarkar, A et Chakraborty, R, *J. Org. Chem* , **1994**, *59* , *15* , 4114
- 36- K. A. H. Chehade, H. P. Spielmann, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4949 – 4953.

37- J. Gavenonis, T. D. Tilley, *Organometallics* **2002**, 21, 5549 –5563.

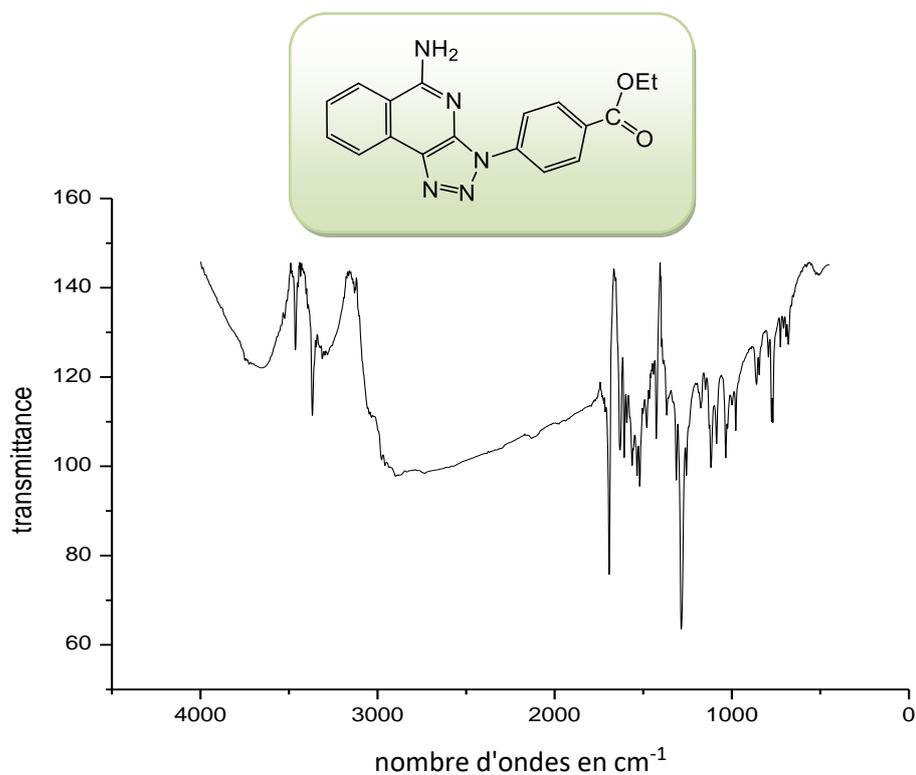
38- Q. Liu, Y. Tor, *Org. Lett.* **2003**, 5, 2571 – 2572.

*Annexe.*

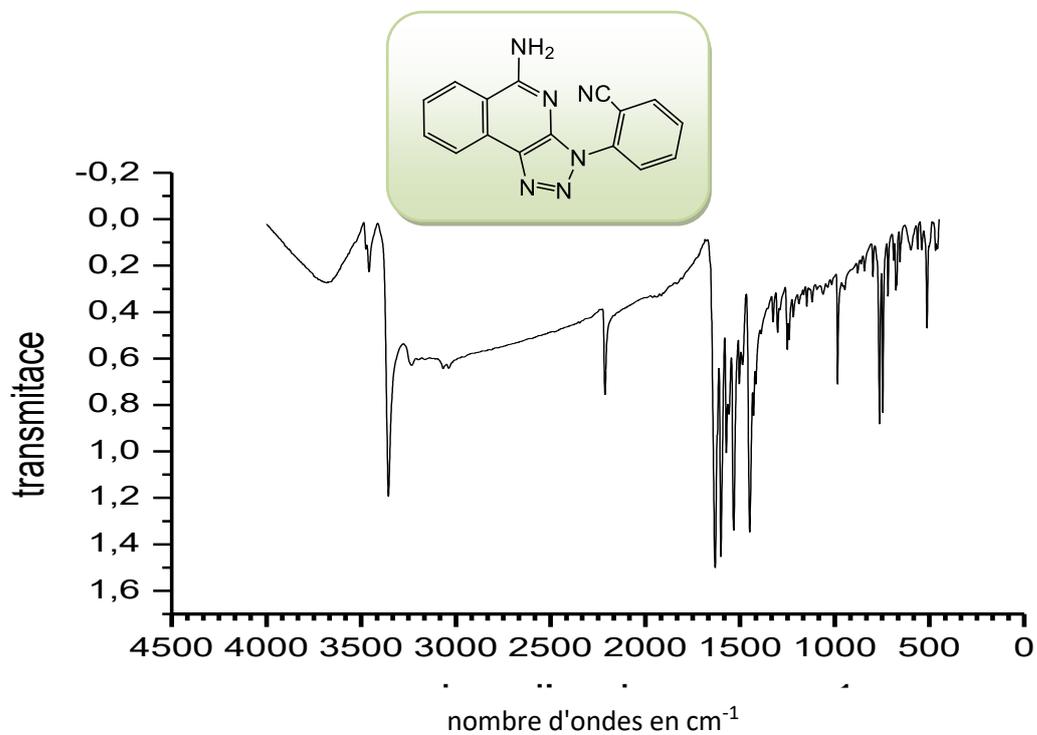
*Spectre IR du 1,2,3-triazoles obtenu avec 1-azido-3-nitrobenzène et  $\alpha$ -cyano-o-tolunitrile :*



*Spectre IR du 1,2,3-triazoles obtenu avec 4-azidobenzoated'éthyl et  $\alpha$ -cyano-o-tolunitrile :*



*Spectre IR du 1,2,3-triazoles obtenu avec 1-azido-2-cyanobenzene et  $\alpha$ -cyano-o-tolunitrile :*



*Spectre IR du 1,2,3-triazoles obtenu avec 1-azido-2-trifluoromethylbenzene et  $\alpha$ -cyano-o-tolunitrile :*

