

N°d'ordre : 4294

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Science de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Présentée par

Moha OUTIRITE

**SYNTHESE ET ETUDE DES PROPRIETES
COMPLEXANTES ET INHIBITRICES DE CORROSION
DES OXADIAZOLES ET DES PYRAZOLES SUBSTITUES
PAR DES GROUPEMENTS POTENTIELLEMENT
CHELATANTS**

Soutenue le 5 décembre 2008 devant la commission d'examen :

Directeur de Thèse :

Michel LAGRENEE

MdC HDR, UST de Lille 1

Rapporteurs :

Vincent DALLA LIBERA

Professeur, Université du Havre

Thierry LOISEAU

Directeur de recherche, Université de Versailles

Examineurs :

Francis ABRAHAM

Professeur, UST de Lille 1

Didier BARBRY

Professeur, UST de Lille 1

Fouad BENTISS

MdC HDR, Faculté des Sciences d'El-jadida Maroc

Michel LAGRENEE

MdC HDR, UST de Lille 1

*Ce mémoire est dédié à mes parents,
mes enfants, mes frères et mes sœurs*

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Cristallochimie et Physicochimie du Solide (UMR CNRS 8012) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, dirigé par monsieur Francis ABRAHAM, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, à qui j'exprime mes sincères remerciements pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. Je lui suis également très reconnaissant d'avoir été membre du Jury.

Je remercie particulièrement monsieur Michel LAGRENEE, Maître de conférences à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, qui m'a encadré durant ces trois années de thèse et avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler. La grande expérience, l'efficacité et les conseils m'ont été d'une aide précieuse et m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je suis très sensible à l'honneur que me font :

Monsieur Vincent DALLA LIBERA, professeur à l'université des sciences et techniques du Havre,

Monsieur Thierry LOISEAU, directeur de recherche à l'université de versailles,

Monsieur Didier BARBRY, professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille,

d'avoir accepté de juger ce travail et de participer à ce jury.

Je suis très reconnaissant et je remercie messieurs Fouad BENTISS et Mounim LEBRINI, pour leur aide lors de la préparation de ce mémoire et pour le soutien moral qu'ils n'ont cessé de m'apporter durant ces années de thèse.

Je tiens vivement à remercier monsieur Michel TRAISNEL pour toutes les études électrochimiques, monsieur Léon GENGEMBRE pour les analyses de surface XPS, monsieur Hervé VEZIN pour les calculs théoriques, monsieur Frédéric CAPET pour son aide en diffraction X et pour ses conseils judicieux, monsieur Christophe PENVERNE pour sa disponibilité pour la réalisation des manipulations et Phillipe pour la reprographie.

Je remercie également ma famille qui, du Maroc ou de France, m'a toujours soutenu et aidé que ce soit financièrement et/ou moralement, ainsi que ma femme, à qui je rends hommage pour sa patience.

J'adresse ma gratitude à toutes les personnes du laboratoire, aux techniciens et aux thésards qui sont trop nombreux pour que je puisse tous les citer, c'est pourquoi je leurs adresse globalement un grand merci pour l'ambiance chaleureuse qu'ils ont fait régner pendant ces années passées parmi eux.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
-----------------------------------	----------

CHAPITRE I

SYNTHESE DES 3,5-DIARYL-1, 2, 4-OXADIAZOLES

I.1. Introduction.....	4
I.2. Nomenclature des oxadiazoles.....	4
I.3. Principaux modes de synthèse des 1,2,4-oxadiazoles.....	6
I.4. Procédure expérimentale.....	11
I.4.1 Méthode proposée.....	11
I.4.2 Mécanisme réactionnel.....	11
I.4.3 Mode opératoire.....	12
I.4.4 Résultats et discussions.....	13
I.5. Conclusion.....	17
Bibliographie.....	18

CHAPITRE II

SYNTHESE DES 3,5-DIARYL-1H-PYRAZOLES

II.1. Introduction.....	20
II.2. Principaux modes de synthèse des 3,5-diaryl-1H-pyrazoles.....	21
II.3. Synthèse par chauffage classique.....	23
II.3.1 Méthode proposée.....	23
II.3.2 Mécanisme réactionnel.....	25
II.4. Synthèse sous irradiation micro-ondes.....	26
II.4.1 Introduction.....	27
II.4.2 Appareillage.....	27
II.4.3 Principe.....	27
II.4.4 Synthèse organique assistée par micro-ondes.....	29
II.5. Procédure expérimentale.....	30
II.6. Résultats et discussions.....	31
II.7. Conclusion.....	35

Bibliographie.....	36
---------------------------	-----------

CHAPITRE III

SYNTHESE DES POLYETHERS MACROCYCLIQUES CONTENANT L'ENTITE 1,3,4-OXADIAZOLE

III.1. Introduction.....	38
III.2. Principaux modes de synthèse des polyéthers macrocycliques.....	38
III.2.1 Polyéthers macrocycliques contenant l'entité triazole.....	39
III.2.2 Polyéthers macrocycliques contenant l'entité thiadiazole.....	40
III.2.3 Polyéthers macrocycliques contenant l'entité oxadiazole.....	42
III.3. Procédure expérimentale.....	43
III.3.1 Méthode proposée.....	43
III.3.2 Mécanisme réactionnel.....	45
III.3.3 Résultats et discussions.....	45
III.3.4 Mode opératoire.....	48
III.3.5 Spectroscopie.....	51
III.4. Conclusion.....	53
Bibliographie.....	54

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER EN MILIEU ACIDE PAR DES 3,5-BIS(N-PYRIDYL)-1,2,4- OXADIAZOLES

IV.1. Introduction.....	55
IV.1.1 Matériel.....	56
IV.1.2 Inhibiteurs.....	56
IV.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	57
IV.3. Influence du temps d'immersion.....	63
IV.4. Isotherme d'adsorption.....	64
IV.5. Analyse du film organique formé par spectroscopie des photoélectrons XPS	68
IV.6. Corrélation entre structure moléculaire et activité anti-corrosion.....	75
IV.6.1 Généralité.....	75
IV.6.2 Le modèle utilisé.....	76

IV.6.3 Résultats	77
IV.7. Conclusion.....	80
Bibliographie.....	81

CHAPITRE V

SYNTHESE ET ETUDE STRUCTURALE DES COMPLEXES BINUCLEAIRES DU CUIVRE (II) AVEC LE 3,5-DIACETOXIME-4- METHYLPYRAZOLE

V.1. Introduction.....	83
V.2. Synthèse du 3,5-diacétyl-4-méthylpyrazole.....	84
V.2.1 Principe de synthèse.....	84
V.2.2 Mode opératoire.....	86
V.3. Etude structurale du 3,5-diacétyl-4-méthylpyrazole.....	87
V.3.1 Détermination de la structure.....	87
V.3.2 Description de la structure et discussions.....	91
V.4. Complexes binucléaires du cuivre (II) avec le 3,5-diacétoxime-4-méthylpyrazole	94
V.4.1 Synthèse du 3,5-diacétoxime-4-méthylpyrazole.....	94
V.4.2 Préparation des complexes du cuivre (II) de 3,5-diacétoxime-4-méthylpyrazole.....	95
V.5. Structures cristallines.....	97
V.6. Résonance magnétique électronique et propriétés magnétiques.....	117
V.6.1 R.P.E. des complexes.....	117
V.6.2. Propriétés magnétiques.....	117
V.7. Conclusion.....	121
Bibliographie.....	122
CONCLUSION GENERALE.....	124
ANNEXE.....	126

INTRODUCTION GENERALE

Ces travaux de recherches ont été effectués au sein de l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide. L'objectif de ce travail est la synthèse de nouvelles familles de molécules inhibitrices de corrosion des métaux, et en particulier de l'acier, et l'évaluation de leur pouvoir inhibiteur. Certaines de ces molécules étant potentiellement chélatantes, la synthèse et l'étude structurale de nouveaux complexes de coordination ont été réalisées.

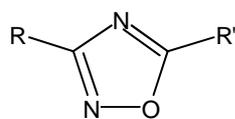
La majorité des métaux et des alliages placés dans des environnements variés sont affectés par différentes formes de corrosion, à savoir la corrosion uniforme ou localisée. Ces attaques sont particulièrement dangereuses lorsqu'elles sont localisées. L'adoption de mesures préventives contre la corrosion est donc nécessaire et l'utilisation des inhibiteurs est une méthode adaptée et pratique pour protéger les métaux. Elle consiste à utiliser des substances chimiques qui, lorsqu'elles sont ajoutées en faibles concentrations, en présence d'un milieu agressif, peuvent réduire ou stopper la corrosion du métal exposé.

Un des inhibiteurs les plus utilisés est le tétraoxochromate de zinc qui est employé comme pigment anticorrosion dans un grand nombre de peintures. Cependant son caractère cancérigène limite son utilisation et il tend à devenir interdit d'utilisation dans un avenir proche. Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'élaboration de molécules organiques non toxiques, stables à hautes températures (200-300°C) et résistantes à l'oxydation.

Les solutions acides sont largement utilisées industriellement : nettoyage, détartrage, dérouillage. L'originalité du travail réside dans la préoccupation de synthétiser des produits dénués de toxicité par des méthodes de synthèse originales faisant notamment appel aux techniques d'irradiation par micro-ondes.

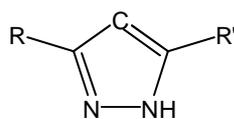
Les molécules organiques utilisées sont des hétérocycles pentaatomiques substitués par des groupements aromatiques riches en électrons ou par des groupements carbonylés aisément transformables en fonctions chélatantes (oximes, imines...) et pouvant conduire à des macrocycles.

Des procédures de synthèse simples, permettant l'obtention de ces produits avec d'excellents rendements sont mises au point.

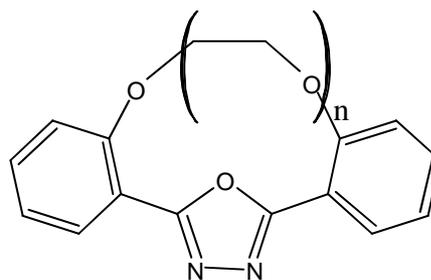


Oxadiazole

R, R' = Phényle ou phényle substituée.



Pyrazole



n=2 ; 3 ; 4 ; 5

macrocycle contenant l'entité 1,3,4-oxadiazole

Schéma 1

Dans chaque cas, l'influence du substituant est étudiée, par exemple, pour le groupement pyridyle, la position de l'atome d'azote est discutée.

Les mesures d'efficacité de ces molécules en tant qu'inhibiteurs de corrosion sont effectuées par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (S.I.E). Cette méthode transitoire peut être avantageusement couplée à celle du tracé des courbes stationnaires $I = f(E)$ et permet une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur.

L'étude du mode d'action des molécules inhibitrices est envisagée. L'efficacité de ces molécules peut être expliquée par chimisorption à la surface du métal. Des études de surface (XPS) sur les matériaux obtenus après traitement permettent une meilleure compréhension du phénomène. Si la présence des inhibiteurs à la surface du métal est bien établie, l'aspect de couche de corrosion tridimensionnelle laisse planer un doute sur la simple adsorption des molécules. Des études complémentaires sont donc nécessaires pour mieux déterminer le mécanisme de l'inhibition.

Outre les propriétés inhibitrices de corrosion, certains dérivés de ces molécules azotés à cinq chaînons tels que les oxadiazoles et pyrazoles présentent l'avantage d'être des ligands potentiellement chélatants et permettent d'obtenir des complexes mono, bi, et polymétalliques. Des interactions entre métaux porteurs de spin peuvent s'effectuer par l'intermédiaire de ces ligands assembleurs présentés dans le schéma 1. Ces ligands convenablement choisis permettent de synthétiser des matériaux à propriétés magnétiques anisotropes.

Le premier chapitre de cette étude est consacré à la synthèse des hétérocycles pentaatomiques substitués par des groupements aromatiques riches en électrons.

Les 1,2,4-oxadiazoles ont été synthétisés en une seule étape par condensation d'un mélange de nitriles aromatiques avec le chlorhydrate d'hydroxylamine en milieu basique.

Le deuxième chapitre décrit la synthèse des pyrazoles substitués en position 3 et 5 par des groupements potentiellement chélatants. Cette nouvelle méthode de synthèse a été réalisée en une seule étape par chauffage conventionnel et sous irradiation micro-ondes.

Le troisième chapitre est consacré à la synthèse des polyéthers macrocycliques contenant l'entité 1,3,4-oxadiazole. Cette méthode de synthèse est réalisée en une seule étape avec un temps plus court en utilisant l'irradiation micro-ondes.

Le quatrième chapitre étudie l'activité inhibitrice de la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique des 3,5-bis(n-pyridyl)-1,2,4-oxadiazoles. Cette étude comprend :

- le pouvoir inhibiteur de trois isomères des (n-pyridyl)-1,2,4-oxadiazoles qui a été étudié en milieu HCl 1M en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E).
- la mise en évidence de l'importance du processus d'adsorption pour expliquer les interactions métal-inhibiteur. L'analyse et la caractérisation de la surface métallique traitée par ces inhibiteurs ont été effectuées par spectroscopie des photoélectrons (XPS).
- une corrélation entre la structure moléculaire et l'activité inhibitrice.

Le dernier chapitre de cette étude est consacré à la préparation et l'étude structurale des complexes de cuivre (II) avec le 3,5-diacétoxime-4-méthylpyrazole, pouvant être utilisés comme pigments anti-corrosion dans les peintures. Des composés différents sont obtenus suivant la nature de l'anion dont quatre complexes se présentent en chaîne de dimères avec des distances cuivre (II)- cuivre (II) alternées. Les études structurales et les propriétés magnétiques des complexes de cuivre (II) avec le 3,5-diacétoxime-4-méthylpyrazole seront exposées.

Chapitre I : SYNTHESE DES 3,5-DIARYL-1,2,4-OXADIAZOLES

I.1. Introduction

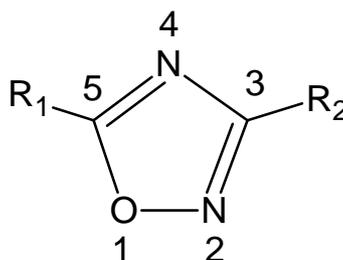
Les oxadiazoles appartiennent à la classe des composés organiques hétérocycliques caractérisés par une structure à cinq chaînons dont deux atomes de carbone, deux d'azote et un d'oxygène. Les méthodes de synthèses des molécules hétérocycliques de cette classe ont été développées du fait de leurs nombreuses applications en biologie et en pharmacie pour leurs propriétés agonistes, inhibitrices des récepteurs des leucotriènes [1], anti-inflammatoires et antibactériennes [2]. En plus de leurs propriétés complexantes, les oxadiazoles présentent d'excellentes propriétés protectrices contre la corrosion de l'acier en milieu acide [3]. Notre étude sur l'effet du 3,5-bis(n-pyridyl)-1,2,4-oxadiazole sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide HCl 1M, montre que ces composés sont des inhibiteurs efficaces. Les résultats de cette étude seront détaillés dans le chapitre suivant.

Il existe plusieurs types d'oxadiazoles :

- les 1,2,3-oxadiazoles,
- les 1,2,4-oxadiazoles,
- les 1,2,5-oxadiazoles,
- les 1,3,4-oxadiazoles.

I.2. Nomenclature des oxadiazoles

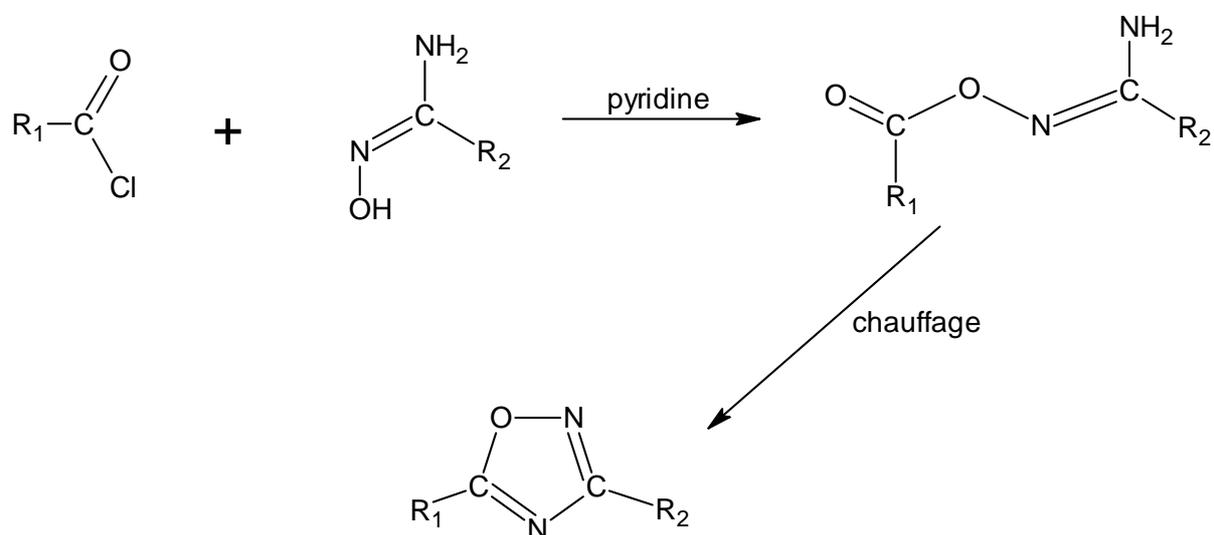
Afin de faciliter la lecture, il est nécessaire de donner quelques précisions sur la nomenclature des atomes du cycle qui permet de préciser de façon univoque la position des substituants. Ces hétéroatomes sont nommés en utilisant une extension du système de Hantzsch-Widman [4]. Les atomes sont numérotés à partir de l'atome d'oxygène afin de trouver l'atome d'azote le plus proche.



I.3. Principaux modes de synthèse des 1,2,4-oxadiazoles :

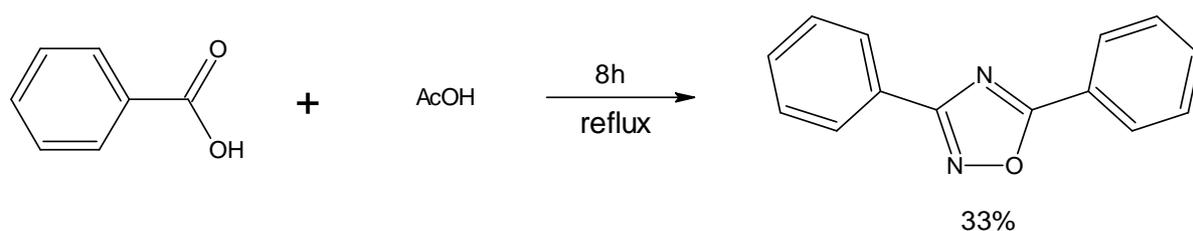
Il existe de nombreuses méthodes de synthèse permettant l'obtention des 1,2,4-oxadiazoles. Parmi ces méthodes : la condensation d'amidoximes avec des dérivés d'acide carboxylique sous forme de *O*-acylamidoximes, qui sous l'action de la chaleur se cyclisent en 1,2,4-oxadiazoles et la cycloaddition de 1,3-dipolaire d'oxides de nitrile avec des nitriles.

La méthode la plus utilisée pour la synthèse des 1,2,4-oxadiazoles est la cyclisation d'*O*-acylamidoximes. Le mécanisme de cette réaction a été étudié. Dans une version plus moderne, l'*O*-acylamidoxime est préparé in situ à partir d'amidoxime et de chlorure d'acyle dans la pyridine [5] :

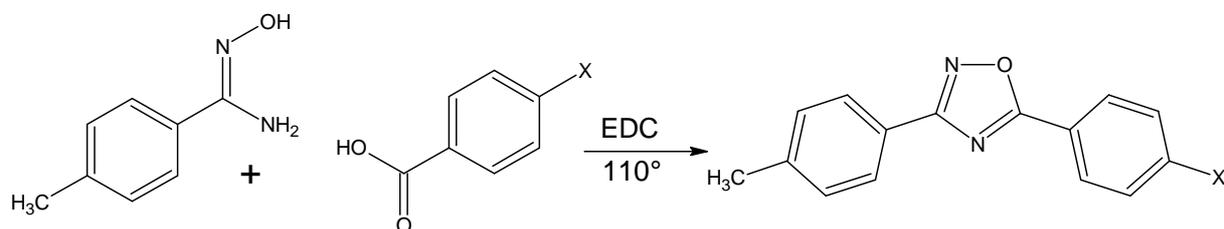


L'*O*-acylation de l'amidoxime se produit avec un acide carboxylique en présence de dicyclohexylcarbodiimide comme agent activant concentré.

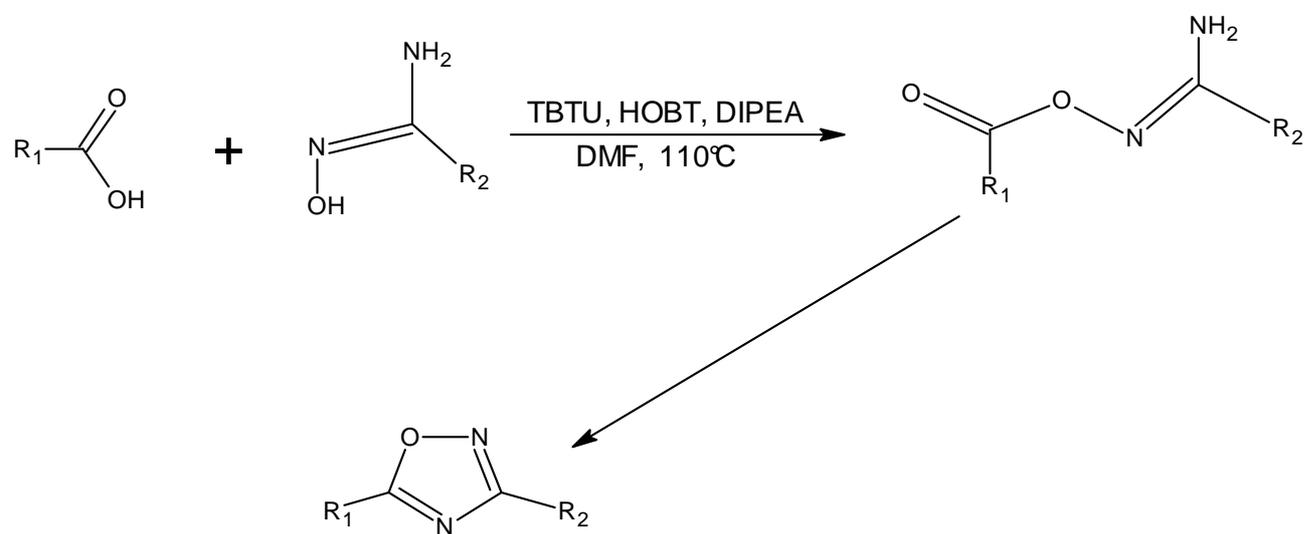
Le chauffage de l'amidoxime avec un acide carboxylique donne un mélange de composés contenant des 1,2,4-oxadiazoles [6] :



Liang et Feng ont développé la synthèse des 1,2,4-oxadiazole en présence du chlorhydrate de 1-(Diméthylaminopropyl)-3-éthylcarbodiimide (EDC) [7]

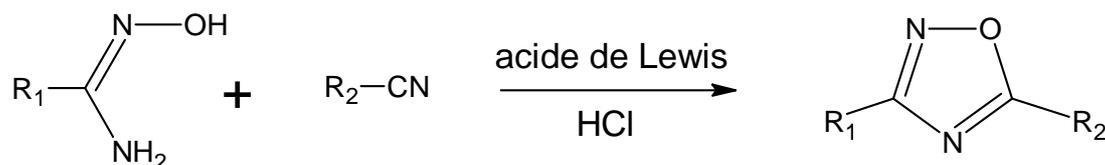


Lenears et coll. ont mis au point la synthèse de 1,2,4-oxadiazole en présence de l'*O*-benzotriazole-1-yl-*N,N,N',N'*-tétraméthyluroniumtétrafluoroborate (TBTU), l'hydroxybenzotriazole (HOBT) et le *N,N*-diisopropyléthylamine (DIPEA) [8] :

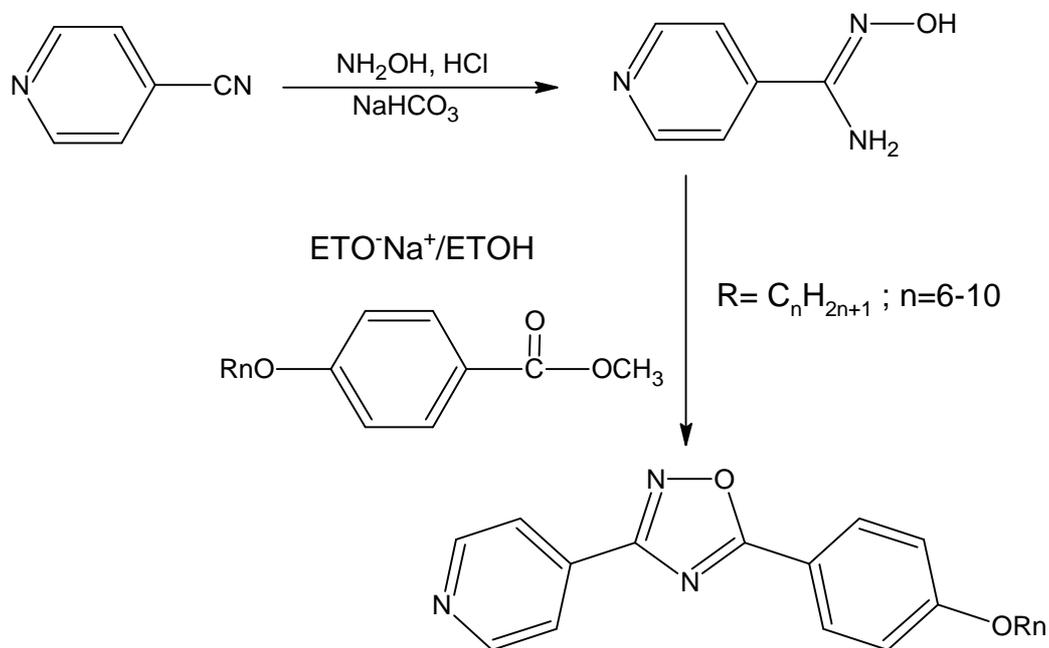


L'amidoxime est ainsi acylé avec des anhydrides d'acides carboxyliques, des esters d'acides carboxyliques, des benzotrichlorides, des nitriles, des carboxamides, des composés d'alkoxyimidoyl, des cétènes et autres. Des exemples sont cités ci-dessous :

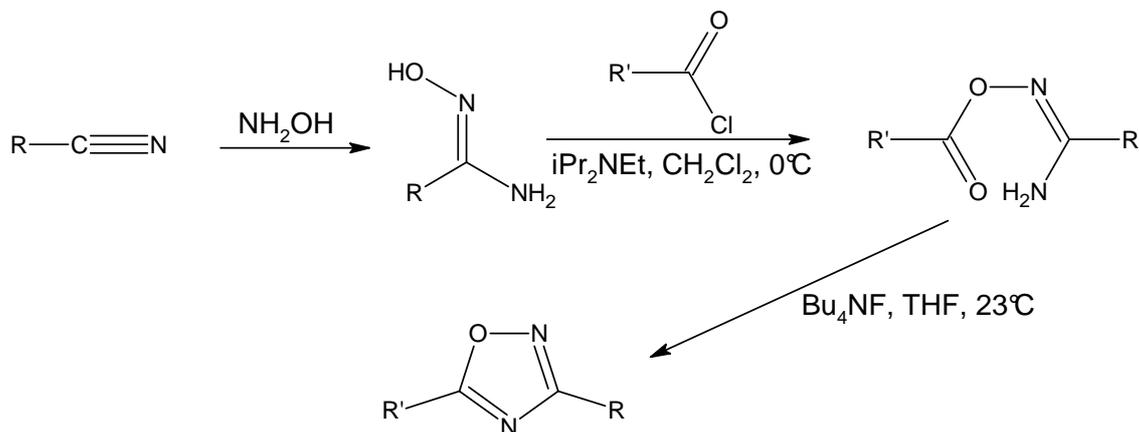
La cycloaddition d'amidoxime et des nitriles en présence d'acide de Lewis et d'acide chlorhydrique conduit à la formation du 1,2,4-oxadiazole [9] :



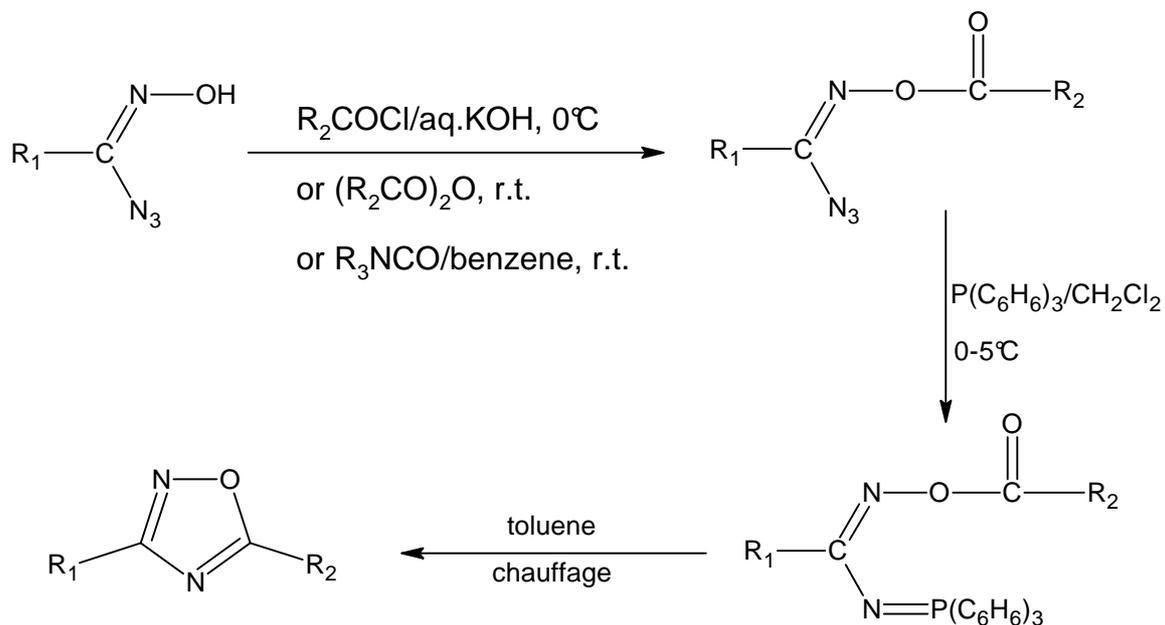
La condensation de nitrile avec le chlorhydrate d'hydroxylamine donne l'amidoxime correspondant qui réagit avec le 4-*N*-méthylalkoxybenzoate pour former le 1,2,4-oxadiazole [10] :



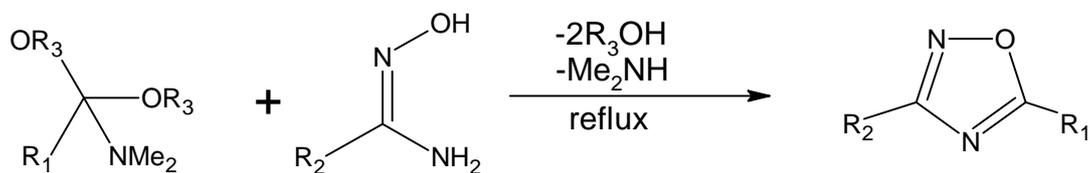
La réaction des nitriles en présence du fluorure de tétrabutylammonium (TBAF) donne le 1,2,4-oxadiazole à température ambiante [11] :



Le traitement des azidooximes *O*-acylés avec le triphénylphosphane amène aux iminophosphoranes, qui par la réaction intramoléculaire de Staudinger donnent des 1,2,4-oxadiazoles [12] :

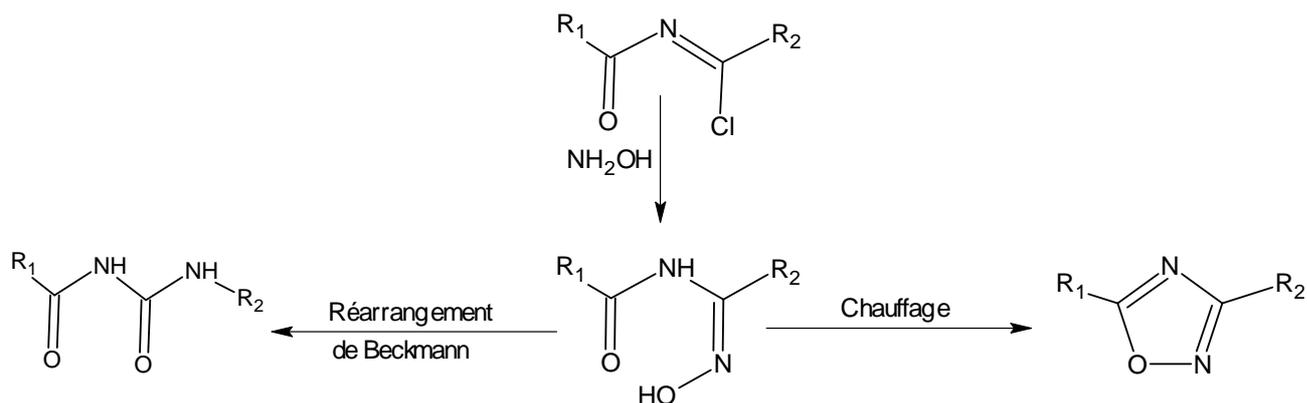


L'interaction d'amidoxime avec l'amide acétals forme le 1,2,4-oxadiazole correspondant [13] :



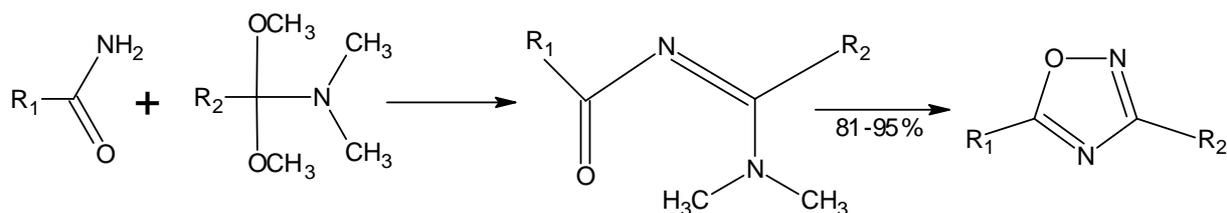
Le *N*-acylamidoxime se cyclise en 1,2,4-oxadiazole à plus basse température que l'*O*-acylamidoxime. A température ambiante le réarrangement de Beckmann se produit plus rapidement que la cyclisation [14].

La réaction des chlorures de *N*-acylamide avec l'hydroxylamine forment les *N*-acylamidoximes qui sont cyclisées en 1,2,4-oxadiazoles [15] :

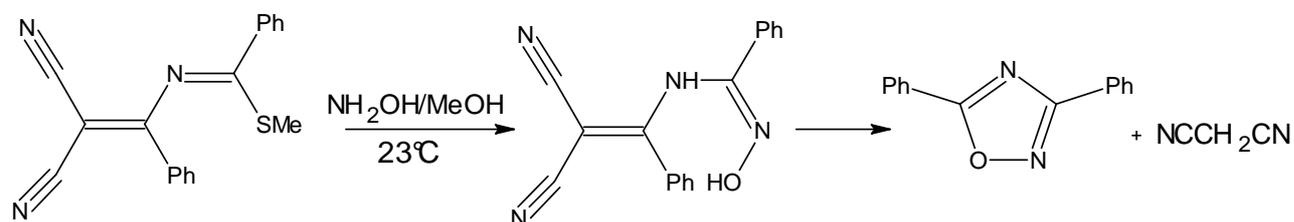


Les 1,2,4-oxadiazoles peuvent être préparés selon le mécanisme précédent à partir des nitriles [16], des sels d'oxazinium [17] ou des monoesters d'acylamino malonique acycliques [18].

La réaction des amides avec du *N,N*-diméthylformamide diméthyl acétal donne des acylimidines, qui réagissent ensuite avec l'hydroxylamine pour former les 1,2,4-oxadiazoles [19] :

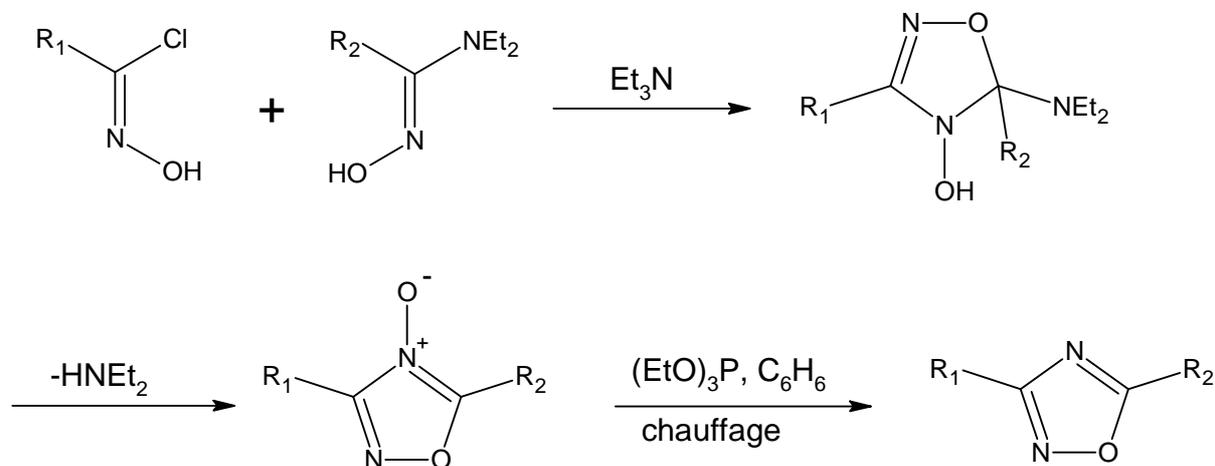


Lorente et coll. ont préparé le 1,2,4-oxadiazole à partir de *N*-(dicyanovinyl)amidoximes [20] :

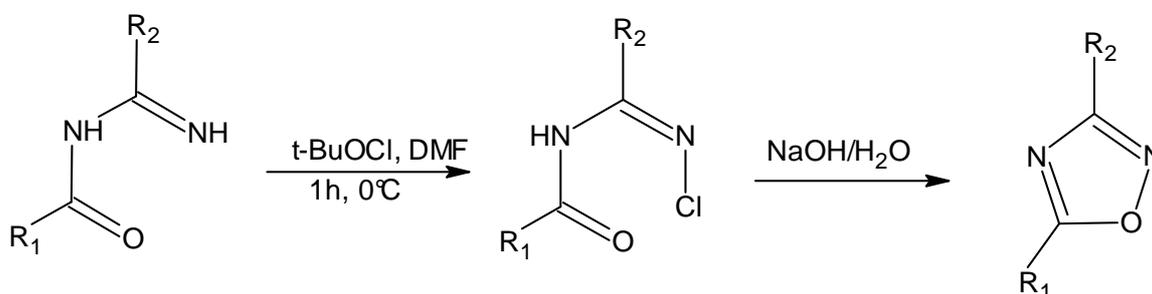


La cycloaddition des oxydes de nitriles avec des nitriles conduit à la formation des oxadiazoles. Les oxydes de nitriles sont fréquemment générés in situ par déshydrochloration de chlorures d'hydroxamoyl [21] :

La cycloaddition d'oxyde de nitrile avec l'amidoxime est la méthode générale pour la synthèse de l'oxyde de 1,2,4-oxadiazole qui est désoxygéné en présence des triméthylphosphite en 1,2,4-oxadiazole [22] :

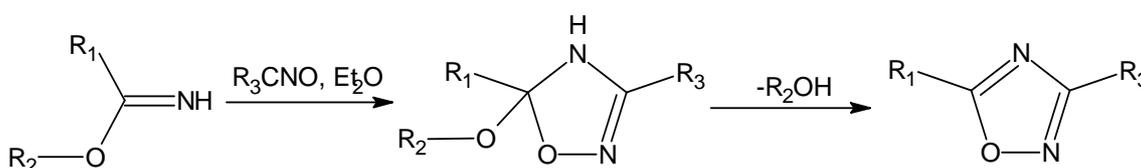


L'élimination d'acide chlorhydrique sur un *N*-chloroamidine donne du 1,2,4-oxadiazole [23] :



Les 4,5-dihydro-1,2,4-oxadiazoles avec des atomes d'hydrogène en 4^{ème} et 5^{ème} position sont oxydés en 1,2,4-oxadiazoles en présence de l'air ou du permanganate de potassium, du chlore [24].

La cycloaddition des oxydes de nitrile avec les imidates fournit les 1,2,4-oxadiazoles [25] :



I.4. Procédure expérimentale

I.4.1 Méthode proposée

Une nouvelle voie de synthèse des 3,5-diaryl-1,2,4-oxadiazoles, en une seule étape a été mise au point à partir de réactifs facilement accessibles. Cette synthèse est basée sur la condensation d'un mélange de nitrile aromatique (1) avec le chlorhydrate d'hydroxylamine (NH_2OH , HCl) en milieu basique (Na_2CO_3) dans un solvant polaire de haute température d'ébullition tel que l'éthylène ou le diéthylène glycol. Cette réaction est effectuée par chauffage à 195°C pendant 30 heures sous agitation comme indiqué dans le schéma I.1.

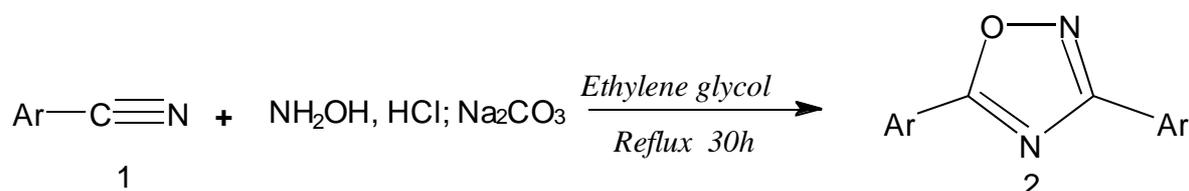


Schéma I.1

1, 2a	Ar = C_6H_5	1, 2g	Ar = 3,4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_3$
b	Ar = 2-pyridyl	h	Ar = 2,6- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_3$
c	Ar = 3-pyridyl	I	Ar = 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$
d	Ar = 4-pyridyl	j	Ar = 4- ClC_6H_4
e	Ar = 3- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	k	Ar = 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$
f	Ar = 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$		

I.4.2 Mécanisme réactionnel

Le mécanisme réactionnel proposé pour cette réaction est décrit dans le schéma I.2. Par réaction entre le nitrile aromatique et le chlorhydrate d'hydroxylamine en milieu basique, il se forme l'amidoxime correspondant qui n'est pas isolé. Un dégagement d'ammoniaque est observé. Notre approche synthétique a été fondée sur l'hypothèse que l'action du nitrile de départ sur l'amidoxime, qui se forme in situ conduit à la formation de l'oxadiazole disubstitué. La fonction oxime peut exister sous deux formes, la structure classique ou la structure Zwitterion [26]. Ces structures ont été mises en évidence par des études de diffraction de rayons-X [27]. En effet, l'atome d'hydrogène porté par l'atome d'azote de la fonction oxime peut émigrer sur l'atome d'azote du groupe amino de l'amidoxime et cette

dernière réagit facilement avec le groupe de nitrile pour former l'oxadiazole. L'addition d'eau au milieu réactionnel permet la précipitation de cristaux blancs d'oxadiazole. Après filtration et lavage à l'eau, le produit obtenu est recristallisé dans l'éthanol.

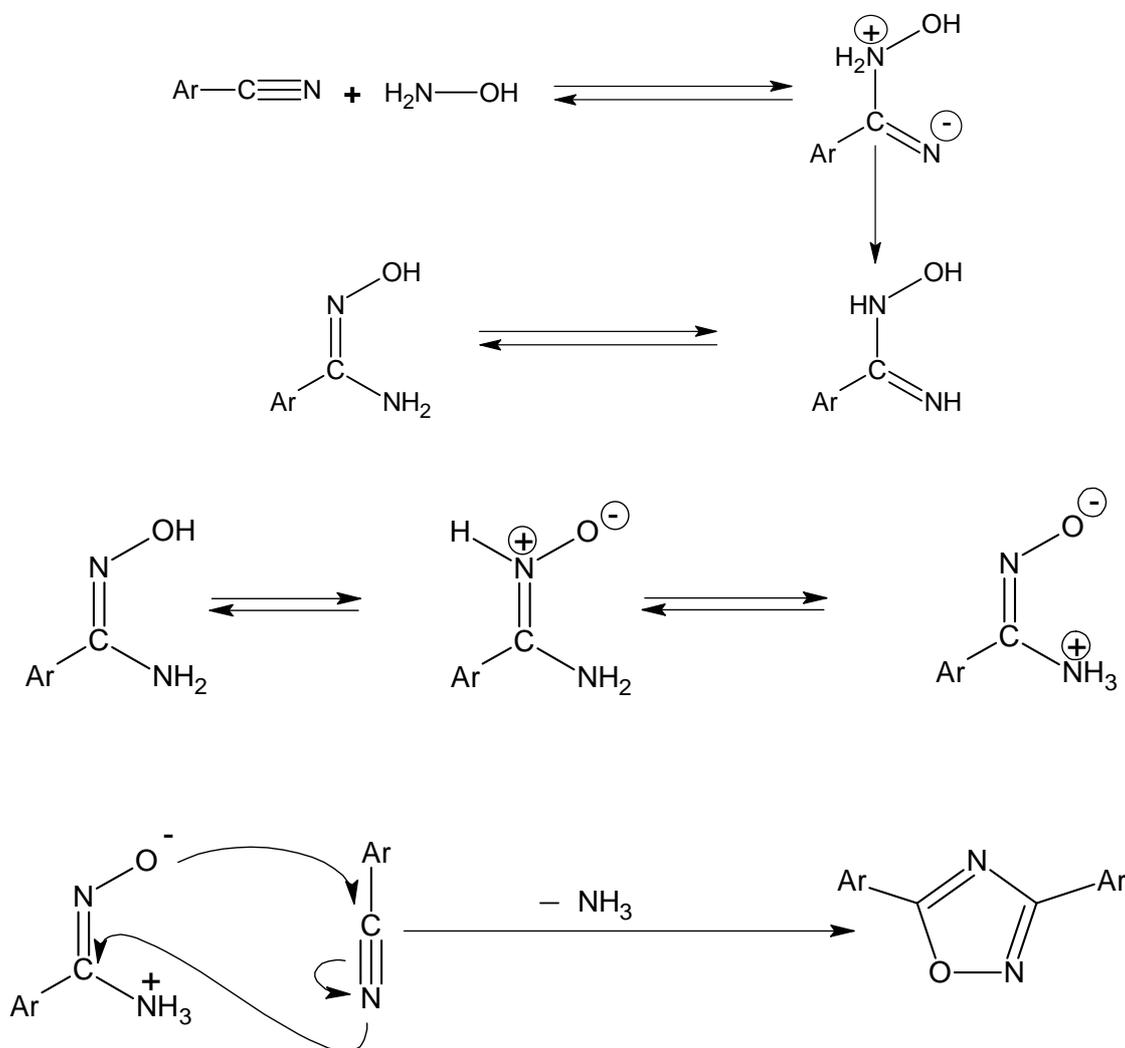


Schéma I.2

I.4.3 Mode opératoire

Une solution de carbonate de sodium (0,05 moles) dans l'eau (5 ml) est ajoutée à un mélange de nitriles aromatiques 1a-k (0,1 moles) avec du chlorhydrate d'hydroxylamine (0,05 moles) dans d'éthylène glycol (15 ml). Le mélange est chauffé à 195 °C sous agitation, pendant 30 heures. Après refroidissement, le mélange réactionnel est filtré afin d'éliminer le sel de chlorure de sodium formé durant la réaction. Le filtrat est dilué dans l'eau distillée (100 ml). Après filtration, le précipité obtenu est lavé à l'eau, séché et recristallisé dans l'éthanol. Les rendements, les points de fusion et les analyses élémentaires

des 3,5-Diaryl-1,2,4-oxadiazoles 2a-k sont donnés dans les tableaux I.1 et I.2, et les mesures spectrales sont citées ci-dessous.

I.4.4 Résultats et discussions

Les points de fusion sont déterminés en tubes capillaires à l'aide d'un appareil Electrothermal IA 9000. Les spectres R.M.N. ^1H et ^{13}C sont enregistrés dans le diméthyl- d_6 sulfoxyde(DMSO- d_6) sur un appareil Bruker F.T. AC 300 (300 MHz pour R.M.N. ^1H et 75 MHz pour R.M.N. ^{13}C); les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en ppm. Les analyses élémentaires du C, H, et N sont effectuées par le Service Central de Microanalyse du C.N.R.S., Vernaison, France. Les masses molaires des composés obtenus ont été contrôlées à l'aide d'un spectromètre de masse Finnigun à MAT Vision 2000 MALDI-TOF (Laser désorption).

Tableau I.1 : 3,5-Diaryl-1,2,4-oxadiazoles 2a-k

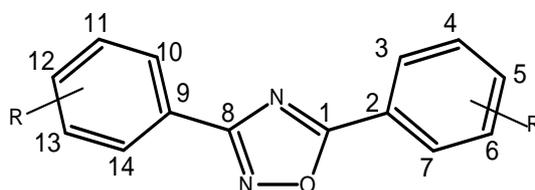
<i>Composé</i> <i>N°</i>	<i>Ar</i>	<i>Rdt</i> %	<i>F</i> •C	<i>F Lit</i> •C	<i>Références</i>
2a	C ₆ H ₅	75	110	109-110	[12]
2b	2-pyridyl	57	174	173-175	[6]
2c	3-pyridyl	66	170	169	[28]
2d	4-pyridyl	80	183	185	[28]
2e	3-CH ₃ OC ₆ H ₄	82	96	—	—
2f	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	91	127	127	[29]
2g	3,4-OCH ₃ C ₆ H ₃	71	178	—	—
2h	2,6-OCH ₃ C ₆ H ₃	62	126	—	—
2i	4-CH ₃ C ₆ H ₄	76	133-134	134	[30]
2j	4-ClC ₆ H ₄	88	183	185	[31]
2k	4-NO ₂ C ₆ H ₄	70	235	—	—

Tableau I.2 : Analyses élémentaires de 2a-k

Composé N°	Formule brute	% Calculé			% Trouvé		
		C	H	N	C	H	N
2a	C ₆ H ₅	75,66	4,54	12,60	75,81	4,69	12,51
2b	2-pyridyl	64,28	3,60	24,99	64,23	3,75	24,86
2c	3-pyridyl	64,28	3,60	24,99	64,41	3,71	24,82
2d	4-pyridyl	64,28	3,60	24,99	64,79	4,00	24,80
2e	3-CH ₃ OC ₆ H ₄	68,07	5,00	9,92	68,31	5,12	9,79
2f	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	68,07	5,00	9,92	68,28	5,15	9,75
2g	3,4-OCH ₃ C ₆ H ₃	63,15	5,30	8,18	63,36	5,47	8,09
2h	2,6-OCH ₃ C ₆ H ₃	63,15	5,30	8,18	63,40	5,41	8,12
2i	4-CH ₃ C ₆ H ₄	76,78	5,64	11,19	76,95	5,78	11,09
2j	4-ClC ₆ H ₄	57,76	2,77	9,62	57,45	2,98	9,48
2k	4-NO ₂ C ₆ H ₄	53,85	2,58	17,94	54,01	2,69	17,83

Les données de R.M.N. ¹H, R.M.N. ¹³C (valeurs de δ, diméthyl-d₆ sulfoxyde) et les masses molaires pour les 3,5-diaryl-1,2,4-oxadiazoles 2a-k sont présentées ci-dessous.

Les formules des oxadiazoles avec les atomes numérotés sont données ci-dessous de façon à rencontrer le substituant ou l'hétéroatome le plus rapidement possible.



3,5-di(phényl)-1,2,4-oxadiazole (2a). R.M.N. ¹H (DMSO-d₆): δ (ppm) 7,67 (m, 6H); 8,09 (d, J = 7,63 Hz, 1H); 8,13 (d, J = 7,63 Hz, 1H); 8,17 (d, J = 6,41 Hz, 1H); 8,21 (d, J = 6,41 Hz, 1H). R.M.N. ¹³C (DMSO-d₆): δ (ppm) 175,42 (C1); 126,12 (C2); 129,56 (C3);

129,27 (C4); 133,36 (C5); 129,27 (C6); 129,56 (C7); 168,25 (C8); 123,35 (C9); 127,90 (C10); 127,09 (C11); 131,66 (C12); 127,09 (C13); 127,90 (C14). MALDI-TOFMS: m/z 223 (M +1).

3,5-di(2-pyridyl)-1,2,4-oxadiazole (2b). R.M.N. ^1H (DMSO-d6): δ (ppm) 7,65 (t, J = 6,10 Hz, 1H); 7,75 (t, J = 6,71 Hz, 1H); 8,13 (m, 3H); 8,36 (d, J = 7,63 Hz, 1H); 8,84 (d, J = 6,72 Hz, 2H). R.M.N. ^{13}C (DMSO-d6): δ (ppm) 174,89 (C1); 145,46 (C2); 124,51 (C3); 138,19 (C4); 127,58 (C5); 150,58 (C6); 168,95 (C8); 142,66 (C9); 150,35 (C11); 126,28 (C12); 137,81 (C13); 123,44 (C14). MALDI-TOFMS: m/z 225 (M +1).

3,5-di(3-pyridyl)-1,2,4-oxadiazole (2c). R.M.N. ^1H (DMSO-d6): δ (ppm) 7,70 (m, 2H); 8,45 (t, J= 3,36 Hz, 1H); 8,56 (t, J= 7,93Hz, 1H); 8,82 (d, J= 3,36 Hz, 1H); 8,90 (d, J= 3,36 Hz, 1H); 9,26 (s, 1H); 9,36(s, 1H). R.M.N. ^{13}C (DMSO-d6): δ (ppm) 173,75 (C1), 121,80 (C2); 148,11 (C3); 153,38 (C5); 124,08 (C6); 135,22 (C7); 166,18 (C8); 119,42 (C9); 147,40 (C10); 152,12 (C12); 123,97 (C13); 134,34 (C14). MALDI-TOFMS: m/z 225 (M +1).

3,5-di(4-pyridyl)-1,2,4-oxadiazole (2d). R.M.N. ^1H (DMSO-d6): δ (ppm) 7,99 (d, J = 4,10 Hz, 2H); 8,07 (d, J = 4,22 Hz, 2H); 8,83 (d, J = 4,22 Hz, 2H); 8,90 (d, J = 4,10 Hz, 2H). R.M.N. ^{13}C (DMSO-d6): δ (ppm) 174,55 (C1); 132,99 (C2); 121,28 (C3); 151,05 (C4); 151,05 (C6); 121,28 (C7); 167,19 (C8); 130,00 (C9); 120,97 (C10); 150,75 (C11); 150,75 (C13); 120,97 (C14). MALDI-TOFMS: m/z 225 (M +1).

3,5-di(3-méthoxyphényl)-1,2,4-oxadiazole (2e). R.M.N. ^1H (DMSO-d6): δ (ppm) 7,18 (d, J = 6,11 Hz, 2H); 7,29 (d, J = 8,25 Hz, 2H); 7,51-7,74 (m, 4H); 3,86 (s, 6H, OCH₃). R.M.N. ^{13}C (DMSO-d6): δ (ppm) 175,24 (C1); 127,29 (C2); 130,84 (C3); 130,51 (C4); 117,50 (C5); 168,12 (C6); 119,39 (C7); 159,66 (C8); 124,41 (C9); 120,20 (C10); 120,20 (C11); 112,43 (C12); 159,60 (C13); 111,93 (C14); substituant 55,31 et 55,49. MALDI-TOFMS: m/z 283 (M +1).

3,5-di(4-méthoxyphényl)-1,2,4-oxadiazole (2f). R.M.N. ^1H (DMSO-d6): δ (ppm) 7,10 (d, J = 8,56 Hz, 2H); 7,17 (d, J = 8,86 Hz, 2H); 8,0 (d, J = 8,86 Hz, 2H); 7,11 (d, J = 8,56 Hz, 2H); 3,83 (s, 3H, OCH₃); 3,86 (s, 3H, OCH₃). R.M.N. ^{13}C (DMSO-d6): δ (ppm) 174,96 (C1); 118,55 (C2); 129,89 (C3); 114,98 (C4); 163,05 (C5); 114,63 (C6); 129,89 (C7); 167,79 (C8); 115,79 (C9); 128,75 (C10); 114,63 (C11); 161,71 (C12); 114,98 (C13); 128,75 (C14); substituant 55,39 et 55,64. MALDI-TOFMS: m/z 283 (M +1).

3,5-di(3,4-méthoxyphényl)-1,2,4-oxadiazole (2g). R.M.N. ^1H (DMSO- d_6): δ (ppm) 6,76 (d, $J = 8,55\text{Hz}$, 4H); 7,57 (s, 2H); 3,85 (s, 12H, OCH_3). R.M.N. ^{13}C (DMSO- d_6): δ (ppm) 173,14 (C1); 129,94 (C2); 114,04 (C3); 157,37 (C4); 154,22 (C5); 121,02 (C6); 126,31 (C7); 166,89 (C8); 125,66 (C9); 107,72 (C10); 152,43 (C11); 153,86 (C12); 111,13 (C13); 124,28 (C14); substituant 55,46 et 56,81. MALDI-TOFMS: m/z 343 (M +1).

3,5-di(2,6-méthoxyphényl)-1,2,4-oxadiazole (2h). R.M.N. ^1H (DMSO- d_6): δ (ppm) 6,75 (d, $J = 8,53\text{Hz}$, 4H); 7,55 (d, $J = 8,55\text{Hz}$, 2H); 3,85 (s, 12H, OCH_3). R.M.N. ^{13}C (DMSO- d_6): δ (ppm) 177,52 (C1); 106,71 (C2); 160,25 (C3); 111,65 (C4); 133,47 (C5); 111,65 (C6); 160,25 (C7); 170,38 (C8); 104,06 (C9); 152,23 (C10); 109,11 (C11); 130,12 (C12); 109,11 (C13); 152,23 (C14); substituant 55,02 et 55,73. MALDI-TOFMS: m/z 343 (M +1).

3,5-di(4-méthylphényl)-1,2,4-oxadiazole (2i). R.M.N. ^1H (DMSO- d_6): δ (ppm) 7,21-7,30 (m, 4H); 7,76 (d, $J = 7,93\text{ Hz}$, 2H); 7,87 (d, $J = 7,93\text{ Hz}$, 2H); 2,31 (s, 3H, CH_3); 2,35 (s, 3H, CH_3). R.M.N. ^{13}C (DMSO- d_6): δ (ppm) 175,55 (C1); 127,44 (C2); 131,19 (C3); 129,17 (C4); 143,53 (C5); 129,17 (C6); 131,19 (C7); 168,78 (C8); 127,02 (C9); 129,23 (C10); 128,72 (C11); 141,17 (C12); 128,72 (C13); 129,23 (C14); substituant 20,85 et 21,07. MALDI-TOFMS: m/z 251 (M +1).

3,5-di(4-chlorophényl)-1,2,4-oxadiazole (2j). R.M.N. ^1H (DMSO- d_6): δ (ppm) 7,03 (d, $J = 7,03\text{ Hz}$, 2H); 7,11 (d, $J = 7,95\text{ Hz}$, 2H); 7,49 (d, $J = 7,03\text{ Hz}$, 2H); 7,87 (d, $J = 7,33\text{ Hz}$, 2H). R.M.N. ^{13}C (DMSO- d_6): δ (ppm) 170,89 (C1); 125,18 (C2); 132,11 (C3); 128,55 (C4); 139,40 (C5); 128,76 (C6); 132,11 (C7); 166,32 (C8); 124,31 (C9); 129,68 (C10); 127,12 (C11); 136,15 (C12); 127,12 (C13); 129,68 (C14). MALDI-TOFMS: m/z 292 (M +1).

3,5-di(4-nitrophényl)-1,2,4-oxadiazole (2k). R.M.N. ^1H (DMSO- d_6): δ (ppm) 8,08 (d, $J = 8,56\text{ Hz}$, 2H); 8,18-8,30 (m, 6H). R.M.N. ^{13}C (DMSO- d_6): δ (ppm) 171,37 (C1); 139,89 (C2); 130,66 (C3); 123,76 (C4); 150,16 (C5); 130,66 (C6); 128,86 (C7); 167,25 (C8); 135,19 (C9); 128,86 (C10); 123,40 (C11); 149,00 (C12); 123,40 (C13); 123,76 (C14). MALDI-TOFMS: m/z 313 (M +1).

I.5. Conclusion

Nous avons mis en évidence une nouvelle méthode permettant la synthèse du 3,5-diaryl-1,2,4-oxadiazoles, en une seule étape, à partir des nitriles aromatiques. Cette voie de synthèse permet l'obtention de ces hétérocycles pentaatomiques avec des rendements élevés et une bonne pureté. Les 3,5-bis(n-pyridyl)-1,2,4-oxadiazoles seront testés dans la suite de ce travail comme des inhibiteurs de corrosion en milieu acide.

Bibliographie

- [1] B. S. Orlek, F. E. Blaney, F. Brown, M. S. Clark, M. S. Hadley, J. Hatcher; G. J. Riley, H. E. Rosenberg, H. J. Wadsworth and P. Wyman, *J. Med. Chem.* **34**(9), 2726 (1991).
M. Blouin, E. L. Grimm, Y. Gareau, M. Gagnon, H. Juteau, S. Laliberte, B. Mackay and R. Friesen, *PCT Int. Appl.* 59 (2006).
- [2] D. R. Kenneth and M. N. John, *Bioorganic & Med. Chem. Lett.*, **11**, 753 (2001).
K. R. Alagawadi, C. S. Mahajanshetti and S. S. Jalalpure, *J. Heterocyclic Chem.*, **14**(4), 315 (2005).
H. H. Gadebusch and H. I. Basch, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, **6**(3), 263 (1974).
- [3] F. Bentiss, M. Lagrenee and M. Traisnel, *Corrosion (Houston)*, **56**(7), 733 (2000).
- [4] Revision of the Extended Hantzsch-Widman System of Nomenclature for Heteromonocycles, *pure Appl.Chem.*, **55**, 409 (1983).
- [5] S. Chiou and H.J. Shine, *J. Heterocyclic Chem.* **26**, 125 (1989).
K. E. Andersen, B. F. Lundt, A. S. Joergensen and C. Braestrup, *Eur. J. Med. Chem.* **31**(5), 417 (1996).
- [6] L. F. C. Leite, R. M. Srivastava and A. P. Cavalcanti, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **98**(3), 203 (1989).
- [7] G. B. Liang and D. D. Feng, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 6627 (1996).
- [8] F. Eloy and R. Lenears, *Chem. Rev.*, **62**, 155 (1962).
- [9] V. N. Yarovenko, V. K. Taralashvili, I.V. Zavarzin and M. M. Krayushkin, *tetrahedron*, **46**(11), 3941 (1990).
- [10] M. Parra, P. Hidalgo and J. Alderete, *Liq. Cryst.*, **32**, 449 (2005).
- [11] A. R. Gangloff, J. Litvak, E. J. Shelton, D. Sperandio, V. R. Wang and K. D. Rice, *Tetrahedron Lett.*, **42**(8), 1441 (2001).
- [12] P. Molina, M. Alajarin and A. Ferao, *Synthesis*, **10**, 843 (1986).
- [13] W. Steglich and T. Van Ree, *Synthetic Comm.*, **12**(6), 457 (1982).
- [14] Y. L. Chow and J. S. Polo, *J. Chem. Soc. (5)*, 727 (1986).
- [15] W. Ried and T. A. Eichhorn, *Archiv der Pharmazie*, **321**(9), 527 (1988).
- [16] M. A. Perez, C. A. Dorado, Soto and L. Jose, *Synthesis*, **6**, 483 (1983).
- [17] D. Korbonits, I. Kanzel-Szvoboda, C. Gonczi, K. Simon and P. Kolonits, *Chem. Ber.*, **122**(6), 1107 (1989).
- [18] H. Hellmann, H. Piechota and W. Schwiersch, *Chem. Ber.*, **94**, 757 (1961).

- [19] Y. Lin, S. A. Lang, M. F. Lovell and N. A. Perkinson, *J. Org. Chem.*, **44**(23), 4160 (1979).
- [20] A. Lorente, P. Gamez and M. Contreras, *Heterocycles*, **38**(1), 113 (1994).
- [21] P. Caramella, A. Corsaro, A. Compagnini and A. F. Marinone, *Tetrahedron Lett.*, **24**(40), 4377 (1983).
- [22] P. Quadrelli, A. G. Invernizzi, M. Falzoni and P. Caramella, *Tetrahedron*, **53**(5), 1787 (1997).
- [23] T. Fuchigami and K. Odo, *Bull. Chem. Soc.*, **49**(12), 3607 (1976).
N. Goetz and B. Zeeh, *Synthesis*, **4**, 268 (1976).
- [24] R. M. Srivastava, M. V. S. Freire, A. S. S. C. Chaves, T. M. Beltrao and G. B. Carpenter, *J. Heterocyclic Chem.*, **24**(1), 101 (1987).
D. B. Repke, H. P. Albrecht and J. G. Moffatt, *J. org. Chem.*, **40**(17), 2481 (1975).
M. Y. Yeh, H. J. Tien, T. Fuchigami and T. Nonaka, *J. Chin. Chem. Soc.*, **33**(1), 61 (1986).
- [25] P. Rajagopalan, *Tetrahedron Lett.*, **5**, 311 (1969).
- [26] J. Donohue, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4172 (1956).
- [27] W. C. Hamilton, *Acta Cryst.*, **14**, 95 (1961).
B. Mernari, F. Abraham, M. Lagrenée, M. Drillon and P. Legall, *J. Chem. Soc.*, 1707 (1993).
- [28] V. N. Nuriev, N. V. Zyk and S. Z. Vatsadze, *Arkivoc*, **4**, 208 (2005).
- [29] T. Zhou and Z. C. Chen, *Synth. Commun.*, **32**(6), 887 (2002).
- [30] A. Romdhane, R. Gharbi and Z. Mighri, *Heterocyclic Com.*, **10**(2-3), 151 (2004).
- [31] S. Vadon-Le Goff, J. L. Boucher, D. Mansuy, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, **3**, 785 (2000).

Chapitre II : SYNTHESE DES 3,5-DIARYL-1H-PYRAZOLES

II.1. Introduction

Les pyrazoles sont des composés hétérocycliques à cinq chaînons avec deux atomes d'azote. Les pyrazoles et leurs dérivés sont utilisés en synthèse de produits pharmaceutiques [1], agrochimiques, photographiques, et d'autres applications [2]. Les pyrazoles présentent des propriétés anti-inflammatoires et anti-cancéreuses [3]. L'effet du pyrazole sur l'inhibition de la corrosion de l'acier et du fer en milieu acide concentré a été étudié en utilisant différentes méthodes électrochimiques [4].

Les premiers dérivés des pyrazoles ont été synthétisés par Knorr en 1883 à partir du 3-oxobutanoate et de la phénylhydrazine [5] et leurs structures ont été déterminées en 1887 [6]. Les pyrazoles non substitués peuvent être présentés sous trois formes tautomères (schéma II.1) :

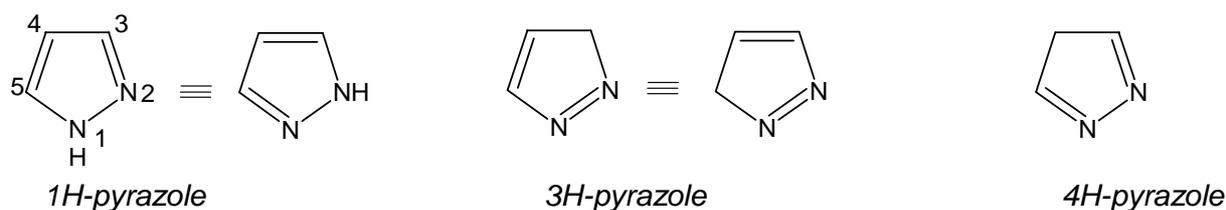


Schéma II.1

De façon plus précise, le pyrazole c'est l'ortho-diazole ou 1,2-diazole en nomenclature systématique. Le 1H-pyrazole possède une grande stabilité due à son caractère aromatique. Le 1H-pyrazole disubstitué en position 3 et 5 existe sous deux formes tautomères (schéma II.2). L'équilibre prototropique est très important lorsque les deux substituants sont différents ($R_1 \neq R_2$) et peut avoir une grande influence sur la réaction chimique, selon les substituants fixés sur l'hétérocycle.

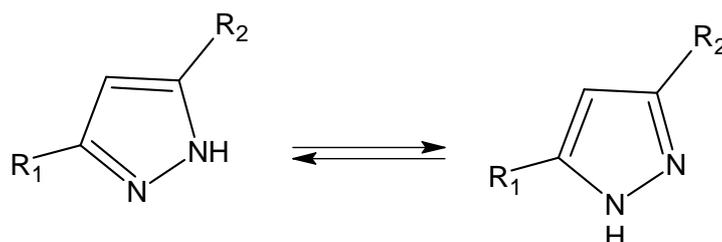
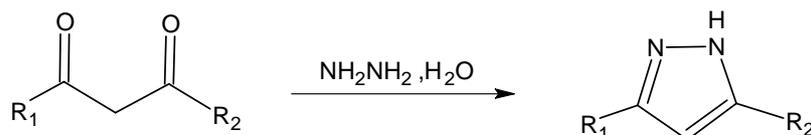


Schéma II.2

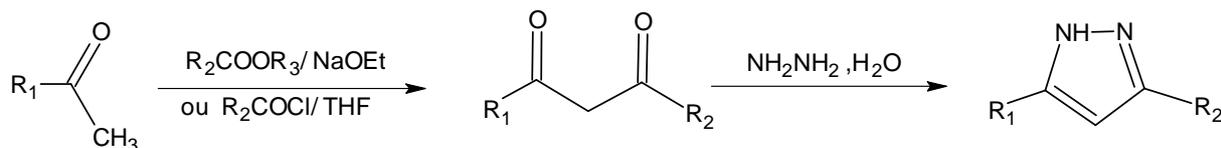
II.2. Principaux modes de synthèse des 3,5-diaryl-1H-pyrazoles :

Compte tenu du grand nombre d'applications possibles, les pyrazoles ont fait l'objet de nombreuses études afin de développer et de diversifier les méthodes de synthèse [1,2]. Nous présentons ici les principales méthodes d'obtention des 3,5-diaryl-1H-pyrazoles :

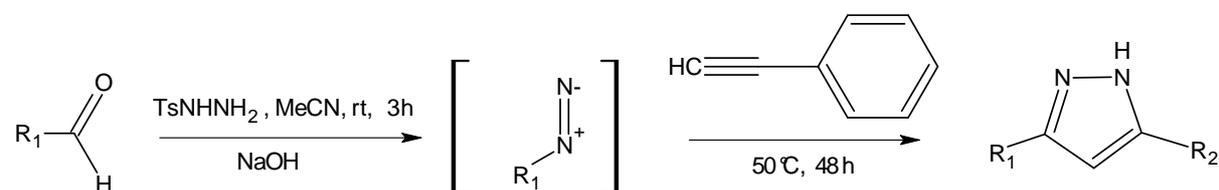
Historiquement, les pyrazoles ont été synthétisés par réaction des composés β -dicarbonylés sur l'hydrazine ou ses dérivés [7] :



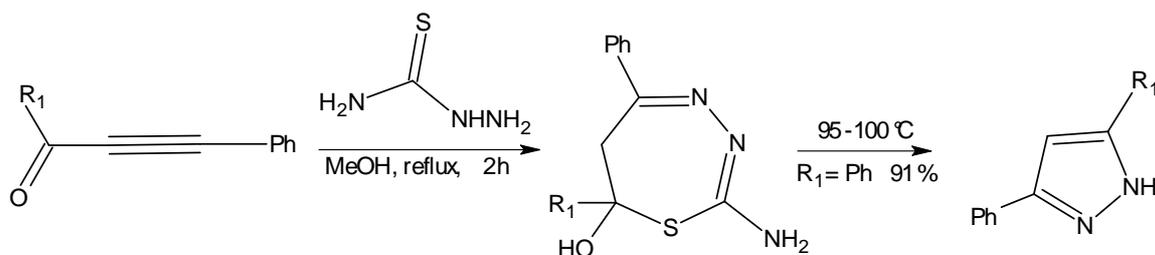
La réaction des cétones avec les chlorures d'acide carboxylique ou les esters en milieu basique donne les 1,3-dicétones correspondantes qui sont rapidement converties en 3,5-diaryl-1H-pyrazoles [8] :



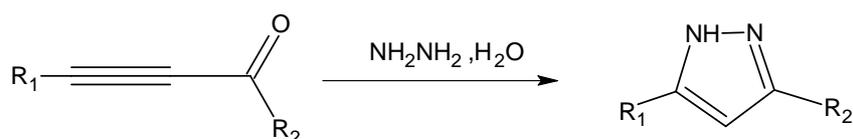
D'autres méthodes de synthèse des pyrazoles ne faisant pas intervenir les 1,3-dicétones ont été ensuite développées, parmi elles l'action des composés acétyléniques sur les dérivés diazoïques [9] :



Le traitement du 1-aryl-3-phénylprop-2-yn-1-one donne le 2-amino-5,7-diphényl-6,7-dihydro-1,3,4-thiadiazépin-7-ol à sept chaînons qui, sous l'action de la chaleur, est réduit en 3-aryl-5-phényl-1H-pyrazole [10] :

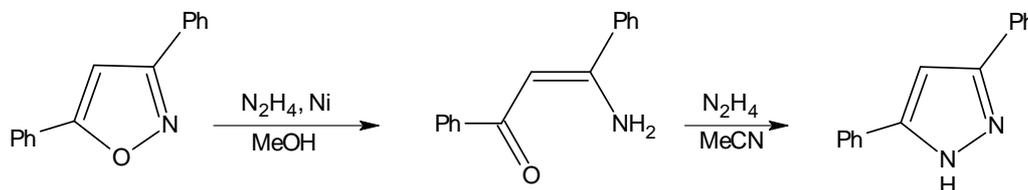


La condensation du 1,3-diarylprop-2-yn-1-one forme initialement l'hydrazone qui se cyclise pour former le 3,5-diaryl-1H-pyrazole [11] :

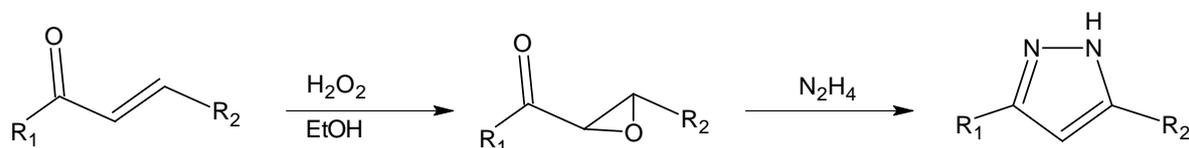


Les pyrazoles peuvent également être synthétisés par l'action de l'hydrazine sur une cétone α éthylénique qui peut être générée in situ.

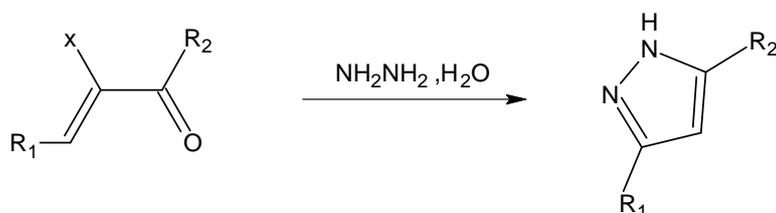
La transformation des 3,5-diarylisoxazoles en présence d'un catalyseur d'hydrogénation à base de Nickel de Raney conduit aux 1H-pyrazoles correspondants [12] :



La réaction des cétones α -éthyléniques (chalcones) en milieu aqueux donne l'époxyde correspondant qui réagit avec l'hydrazine pour former les 3,5-diaryl-1H-pyrazoles [13] :

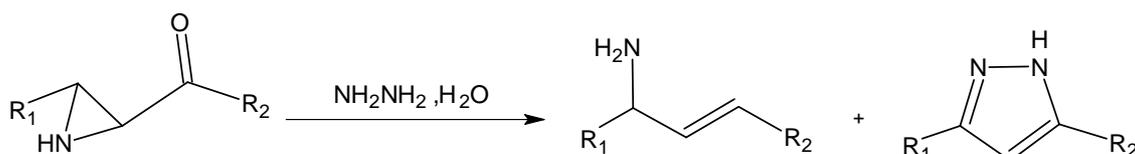


La cycloaddition de la prop-2-énone substituée par des halogènes ou des groupements alkoxy, amino ou alkylsulfanyl avec l'hydrazine conduit aux 3,5-diaryl-1H-pyrazoles [14] :

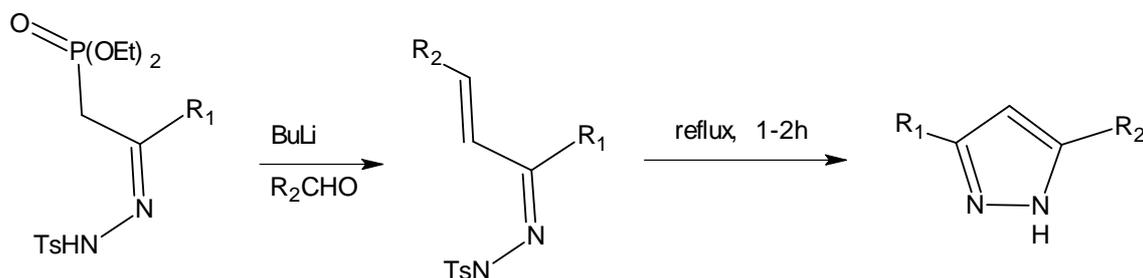


X = alkoxy, amino, alkylsulfanyl ou halogène.

La réaction des cétoaziridines avec l'hydrazine forme un mélange d'allyl amine et de 3,5-diaryl-1H-pyrazole [15] :



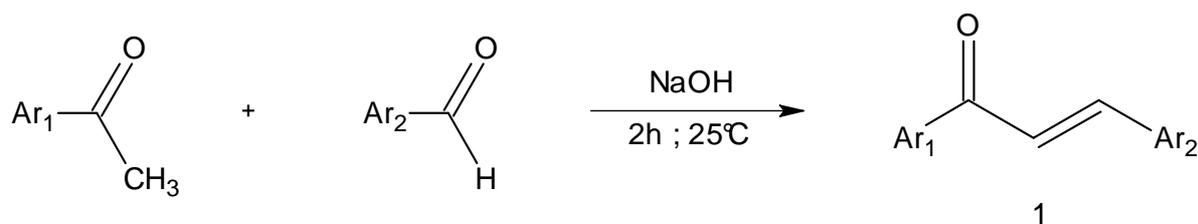
La réaction d'aldéhyde en présence du tosylhydrazinophosphonate conduit à la tosylhydrazone correspondante qui est cyclisée en 3,5-diaryl-1H-pyrazole [16] :



II.3. Synthèse par chauffage classique

II.3.1 Méthode proposée

Afin d'éviter les réactions indésirables et d'améliorer le procédé de synthèse des 3,5-diaryl-1H-pyrazoles, nous avons mis au point une nouvelle voie de synthèse simple et efficace. Elle est effectuée en une seule étape à partir des cétones α,β insaturées (chalcones) et de l'hydrate d'hydrazine en présence de soufre comme présenté dans le schéma II.4. Les réactifs sont commerciaux, certaines chalcones ont été synthétisées par condensation d'une cétone aromatique avec un aldéhyde dans un mélange hydroalcoolique (schéma II.3). Les rendements et les points de fusion des chalcones synthétisées sont donnés dans le tableau II.1.


Tableau II.1. Rendements et points de fusion des chalcones.

<i>Composé</i> <i>N°</i>	<i>Ar₁</i>	<i>Ar₂</i>	<i>Rdt</i> %	<i>F</i> °C	<i>Références</i>
1b	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	91	100	[17]
1c	4-CH ₃ C ₆ H ₄	4-CH ₃ C ₆ H ₄	94	132	[18]
1d	4-CH ₃ C ₆ H ₄	4-ClC ₆ H ₄	88	150	[19]
1e	4-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	94	75	[20]
1f	4-ClC ₆ H ₄	4-ClC ₆ H ₄	85	158	[21]
1h	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	4-FC ₆ H ₄	88	102	[22]
1j	4-NO ₂ C ₆ H ₄	4-NO ₂ C ₆ H ₄	90	210	[23]

La cétone α,β insaturée **1** obtenue précédemment par une réaction de crotonisation est mise en solution dans une quantité suffisante d'éthanol avec l'hydrate d'hydrazine et le soufre (Schéma II.4).

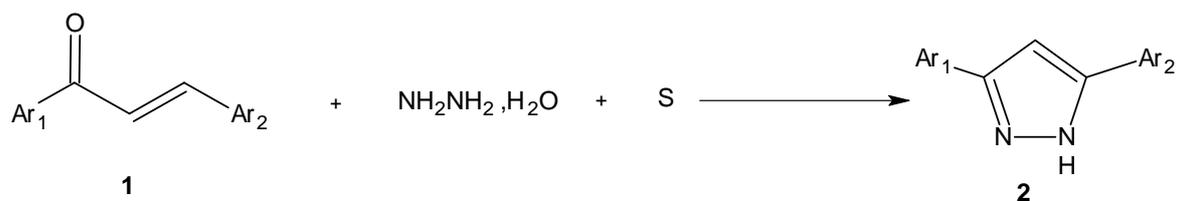


Schéma II.4

1, 2a	$\text{Ar}_1 = \text{C}_6\text{H}_5$	$\text{Ar}_2 = \text{C}_6\text{H}_5$
b	$\text{Ar}_1 = 4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	$\text{Ar}_2 = 4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$
c	$\text{Ar}_1 = 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{Ar}_2 = 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$
d	$\text{Ar}_1 = 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{Ar}_2 = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$
e	$\text{Ar}_1 = 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{Ar}_2 = \text{C}_6\text{H}_5$
f	$\text{Ar}_1 = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$	$\text{Ar}_2 = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$
g	$\text{Ar}_1 = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$	$\text{Ar}_2 = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$
h	$\text{Ar}_1 = 4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	$\text{Ar}_2 = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$
i	$\text{Ar}_1 = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$	$\text{Ar}_2 = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$
j	$\text{Ar}_1 = 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{Ar}_2 = 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$

Le mélange réactionnel est chauffé dans un autoclave en acier à 150° pendant 15 heures sous agitation. Après refroidissement, l'éthanol est éliminé du mélange réactionnel par évaporation en utilisant l'azote liquide afin de piéger le sulfure d'hydrogène formé. Le résidu est dissout dans l'éthanol ou l'acétate d'éthyle pour éliminer le soufre en excès, filtré puis recristallisé. Le 3,5-diaryl-1H-pyrazole **2** est obtenu avec une grande pureté et des bons rendements. La caractérisation de ces composés a été réalisée à l'aide de l'analyse élémentaire et des mesures spectrales (IR, spectroscopie de masse, R.M.N. ^1H et ^{13}C).

II.3.2 Mécanisme réactionnel

Le mécanisme réactionnel proposé pour la synthèse des 3,5-diaryl-1H-pyrazoles est décrit dans le schéma II.5.

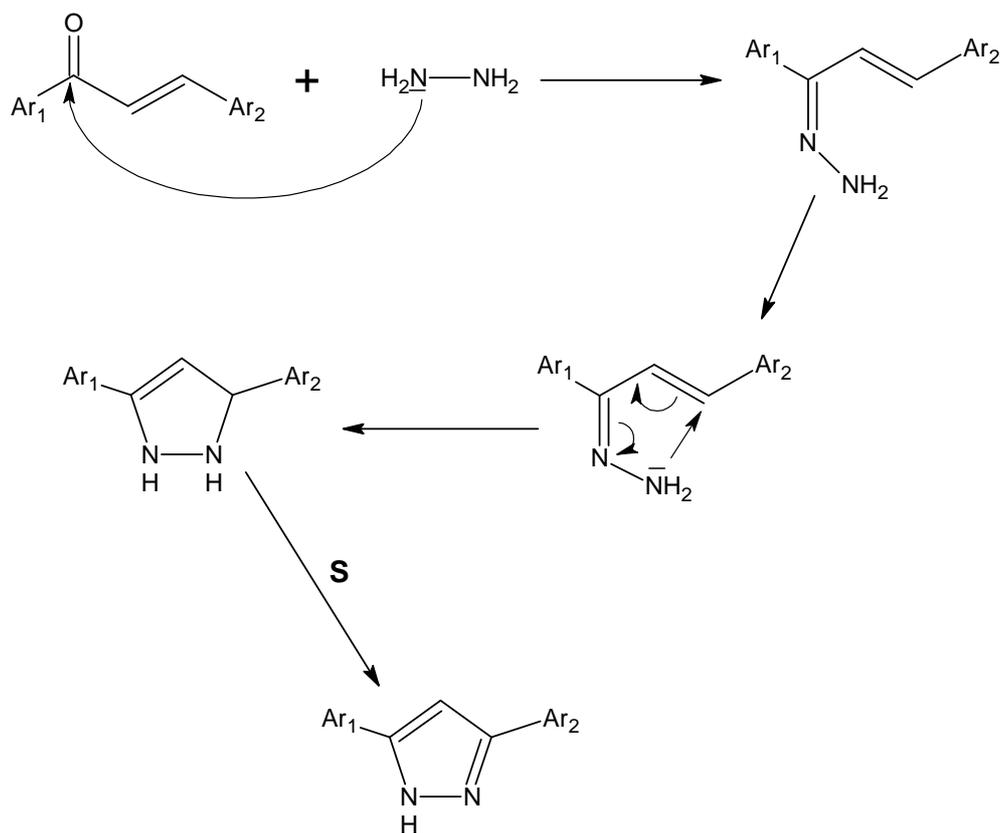


Schéma II.5

La réaction de chalcone **1** avec l'hydrazine conduit initialement à la formation d'hydrazone correspondant. La cyclisation d'hydrazone sous l'action de la chaleur amène au dihydropyrazole disubstitué, qui est déshydrogéné en présence de soufre pour former le 3,5-diaryl-1H-pyrazole **2**.

II.4. Synthèse sous irradiation micro-ondes

Le chauffage traditionnel présente l'inconvénient d'être lent et de n'atteindre que progressivement l'ensemble des produits à chauffer. Des surchauffes peuvent se produire sur les parois du récipient conduisant à une dégradation des réactifs et/ou des produits formés. Avec l'utilisation d'un réacteur micro-ondes, seuls les composés sont chauffés, et ceci dans tout le volume, de façon homogène, sans surchauffe superficielle et la puissance de chauffe est aisément réglable. Il a été montré récemment que l'utilisation des micro-ondes pouvait améliorer considérablement les cinétiques de certaines réactions chimiques. Le temps de réaction est beaucoup plus court et dans certains cas des rendements plus importants sont observés et reportés. Cette technique a donc été appliquée avec succès à de nombreuses réactions avec ou sans solvant [24].

II.4.1 Introduction

Depuis une vingtaine d'années, les générateurs micro-ondes font partie du quotidien de millions de foyers. La rapidité de cuisson et de la décongélation des aliments ont largement séduit le grand public et concurrencent les méthodes traditionnelles de chauffage. Par la suite, cette technologie a trouvé d'autres applications dans les milieux industriels et scientifiques. La découverte de l'échauffement par le rayonnement micro-ondes date des années 1950. Les premières utilisations en synthèse organique débutent en 1986 [25]. Depuis, nous avons recensé plus de 1000 articles comprenant plusieurs revues traitant ce domaine [24]. Cette technique par le chauffage interne qu'elle génère, permet une réduction importante des temps de réaction, une amélioration des rendements, une grande sélectivité et une mise en œuvre simplifiée des réactions organiques.

II.4.2 Appareillage

Le réacteur micro-ondes est constitué d'un magnétron, un guide d'onde et une cavité [26]. Les fours micro-ondes actuels sont classés en deux catégories:

❖ Les réacteurs multimodes

C'est le cas des fours domestiques. La répartition du champ électrique sous forme d'énergie provient de la réflexion des ondes électromagnétiques sur les parois métalliques de la cavité. Les ondes interfèrent alors avec les produits présents dans la cavité. Une hétérogénéité du champ électrique apparaît et le chauffage du produit n'est pas homogène.

❖ Les réacteurs monomodes

Les ondes sont focalisées à l'aide du guide d'onde. La distribution du champ électrique est homogène dans les produits à chauffer comme dans le guide d'onde. Ce type de réacteur permet l'utilisation de moindres puissances (inférieures à 100 – 150 watts) avec un haut rendement énergétique. La stabilité thermique des produits est ainsi préservée, les rendements sont donc plus élevés. La température peut être mesurée soit par détection infrarouge soit à l'aide d'une fibre optique.

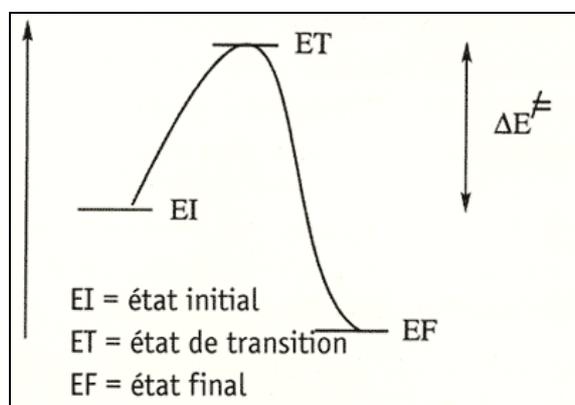
II.4.3 Principe [27]

La région micro-ondes dans le spectre électromagnétique se situe entre 1 cm et 1 m. La fréquence ν admise par la législation internationale pour les utilisations courantes est de

2,45 GHz (longueur d'onde λ de 12,2 cm) pour éviter les interférences avec les radars et les télécommunications. L'énergie quantique mise en jeu peut être quantifiée par la loi de Planck :

$$E = \frac{hc}{\lambda} \leq 1,25 \text{ J/mol}$$

Les molécules des réactifs passent par un état intermédiaire dans lequel les liaisons liant les atomes de ces réactifs sont "fragilisées" pour être en mesure de se rompre et ainsi être à même d'établir d'autres liaisons. Cet état intermédiaire a une énergie supérieure à l'énergie des réactifs de départ. Pour que la réaction ait lieu, il faut donc fournir l'énergie nécessaire pour que le système passe cette barrière énergétique, énergie appelée énergie d'activation et notée ΔE^\ddagger (schéma ci-dessous).



Une réaction est d'autant plus facile à réaliser que cette énergie est faible. On peut montrer que cette énergie varie avec la température, de la même façon qu'une grandeur appelée entropie qui représente le désordre du système. Or, le chauffage nécessaire pour accélérer la réaction augmente ce désordre si l'on utilise le chauffage traditionnel, puisqu'il augmente l'agitation désordonnée des molécules. En revanche, le chauffage par micro-onde provoque une rotation ordonnée des molécules, ce qui correspond à une diminution d'entropie et donc une diminution de l'énergie d'activation. La réaction est donc facilitée par ce mode de chauffage.

Le chauffage par micro-ondes ne génère pas l'énergie nécessaire dans les réactions chimiques qui est de l'ordre de la centaine de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour les plus courantes. L'effet thermique associé aux micro-ondes est essentiellement dû à la polarisation diélectrique. Le rayonnement micro-ondes n'interagit qu'avec des molécules polaires. Une molécule polaire adopte des orientations aléatoires lorsqu'elle n'est soumise à aucune contrainte autre que l'agitation thermique (figure II.1a).

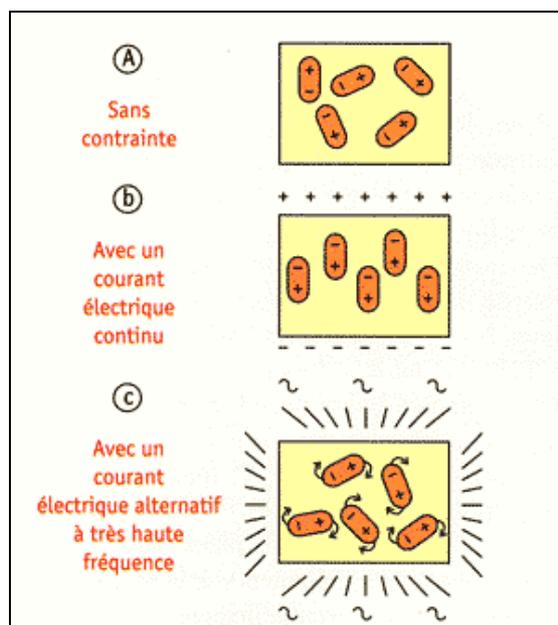


Figure II.1. Influence du champ électrique sur un produit diélectrique.

En revanche, elle tend à aligner son dipôle avec le champ électrique appliqué. Il s'agit du phénomène de la polarisation dipolaire (figure II.1b). Lorsque le champ appliqué provient d'un courant alternatif à haute fréquence, la fréquence de rotation moléculaire sera voisine de celle du rayonnement micro-onde (figure II.1c). L'orientation des dipôles change $2,45 \times 10^9$ fois par seconde. Il en résulte des frottements intermoléculaires suivis d'adsorption d'énergie électromagnétique et un échauffement interne intense (jusqu'à 10°C/s). La répartition finale de la température est plus régulière qu'en chauffage classique.

II.4.4 Synthèse organique assistée par micro-ondes

Deux types de réactions peuvent être conduites sous irradiation micro-ondes :

❖ Les réactions en présence de solvant

L'échauffement du milieu réactionnel résulte du couplage des micro-ondes soit avec le solvant organique soit avec les réactifs (dissous dans un solvant non polaire). Dans le premier cas, les solvants doivent présenter un moment dipolaire élevé pour s'échauffer sous irradiation micro-ondes. Sous irradiation micro-ondes, de nombreux solvants atteignent des températures supérieures à leur point d'ébullition. Il s'agit du phénomène de sur-ébullition. Ce dernier serait responsable de l'élévation des rendements de certaines réactions organiques [28].

❖ Les réactions sans solvant

L'utilisation conjointe des réactions sans solvant et du chauffage micro-ondes conduit à des synthèses propres, à hauts rendements, économiques et beaucoup plus sûres. Les réactifs peuvent être imprégnés sur support solide. Deux voies sont alors possibles :

- l'irradiation directe de réactifs polaires sur des supports inertes (alumine, silice, graphite....),
- l'irradiation de réactifs non polaires sur des supports actifs sous micro-ondes.

L'intérêt d'opérer sans solvant organique se traduit par un chauffage instantané au cœur de la matière, des rendements élevés et une récupération aisée des produits finaux.

Les micro-ondes présentent alors plusieurs avantages :

- rapidité,
- facilité d'utilisation : régulation de la puissance aisée, arrêts et mises en route instantanés,
- transfert rapide de l'énergie dans toute la matière.

Cette technique fait maintenant partie intégrante des méthodes de chauffage envisagées par les chimistes lors de la mise en œuvre de synthèses organiques. Cette technique a été appliquée avec succès à un certain nombre de synthèse de composés hétérocycliques procédant avec ou sans solvant [24].

II.5 Procédure expérimentale

Pour la synthèse sous irradiation micro-ondes, le même mélange est préparé dans un réacteur cylindrique en fluoropolymère placé dans un four multimodes MARS 5 XP-1500 Plus (figure II.2) et irradié pendant 2 heures (300 W) à 150°C sous pression (figure II.3).

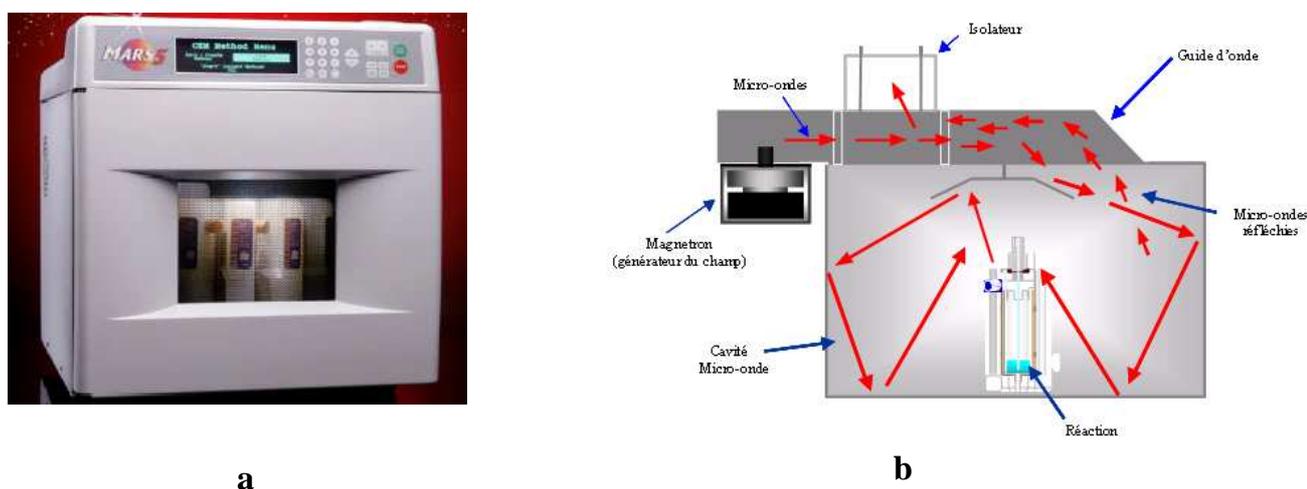


Figure II.2. a) Représentation d'un four micro-ondes multimodes MARS 5 XP-1500 Plus, b) dispersion de l'énergie micro-ondes à travers le four (ondes diffusées).

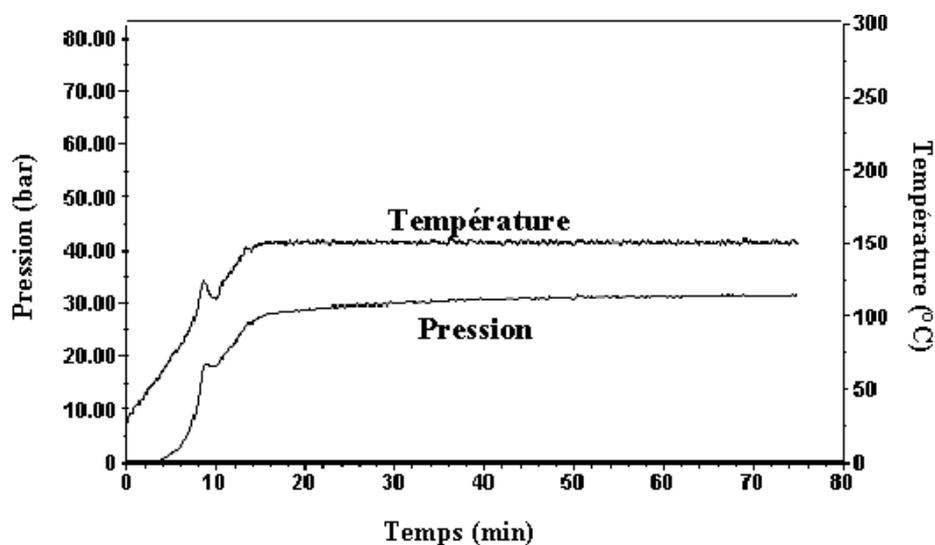


Figure II.3. Evolution de la température et de la pression au cours de la réaction sous irradiation micro-ondes.

II.6. Résultats et discussions

La synthèse des 3,5-diaryl-1H-pyrazoles avec de bons rendements, en utilisant le chauffage conventionnel, nécessite 15 heures de chauffage à 150°C. En revanche, l'utilisation des irradiations micro-ondes (300 watts) permet la synthèse des 3,5-diaryl-1H-pyrazoles pendant 2 heures de réaction en suivant le même protocole expérimental que celui utilisé précédemment et d'obtenir ces composés avec des rendements meilleurs à ceux obtenus par chauffage classique (tableau II.2). L'irradiation micro-ondes permet donc une réduction importante des temps de réaction, une amélioration des rendements et une simplification de la mise en œuvre des réactions organiques.

Les points de fusion des 3,5-diaryl-1H-pyrazoles synthétisés précédemment sont en bon accord avec ceux reportés dans la littérature. Les analyses élémentaires (tableau II.3), les spectres de masse, les spectres infrarouges et les signaux obtenus en R.M.N. ^1H et R.M.N. ^{13}C sont également en bon accord avec la structure proposée.

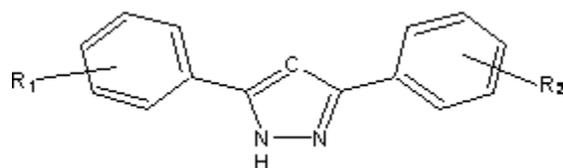
Tableau II.2. 3,5-Diaryl-1H-pyrazoles 2a-j

Comp. N°	Ar ₁	Ar ₂	Rdt %		F °C	Références
			Irradiation Micro-ondes	Chauffage classique		
2a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	87	83	199	[29]
2b	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	94	91	172	[30]
2c	4-CH ₃ C ₆ H ₄	4-CH ₃ C ₆ H ₄	89	83	234	-
2d	4-CH ₃ C ₆ H ₄	4-ClC ₆ H ₄	92	91	212	[29]
2e	4-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	90	82	175	-
2f	4-ClC ₆ H ₄	4-ClC ₆ H ₄	78	70	241	[29]
2g	4-FC ₆ H ₄	4-FC ₆ H ₄	75	68	210	[30]
2h	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	4-FC ₆ H ₄	82	61	182	-
2i	4-FC ₆ H ₄	4-ClC ₆ H ₄	79	75	220-222	[29]
2j	4-NO ₂ C ₆ H ₄	4-NO ₂ C ₆ H ₄	63	55	266-268	[30]

Tableau II.3. Analyses élémentaires de 2a-j

Composé N°	Formule brute	% Calculé			% Trouvé		
		C	H	N	C	H	N
2a	C ₁₅ H ₁₂ N ₂	81,79	5,49	12,72	81,57	5,72	12,48
2b	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₂	72,84	5,75	9,99	72,91	5,98	10,37
2c	C ₁₇ H ₁₆ N ₂	82,22	6,49	11,28	82,34	6,61	11,24
2d	C ₁₆ H ₁₃ ClN ₂	71,51	4,88	10,42	71,54	4,67	10,28
2e	C ₁₆ H ₁₄ N ₂	82,02	6,02	11,96	82,17	5,98	12,01
2f	C ₁₅ H ₁₀ Cl ₂ N ₂	62,31	3,49	9,69	62,63	3,42	9,45
2g	C ₁₅ H ₁₀ F ₂ N ₂	70,31	3,93	10,93	70,55	3,87	10,89
2h	C ₁₆ H ₁₃ FN ₂ O	71,63	4,88	10,44	71,34	4,93	10,69
2i	C ₁₅ H ₁₀ ClFN ₂	66,06	3,70	10,27	66,96	3,52	10,35
2j	C ₁₅ H ₁₀ N ₄ O ₄	58,07	3,25	18,06	58,10	3,33	18,17

Les données de IR (valeurs en cm⁻¹), R.M.N. H¹, R.M.N. ¹³C (valeurs de δ, diméthyl-d₆ sulfoxyde) et les masses molaires pour les 2,5-diaryl-1,2,4-oxadiazoles **2a-j** sont présentées ci-dessous.



3,5-diphényl-1H-pyrazole (2a). IR (cm⁻¹) : 3137; 3085; 2987; 2841; 1888; 1606; 1486; 1308; 1087; 971; 828; 769. RMN ¹H (DMSO-d₆): δ (ppm) 7,01 (s, 1H), 7,37-7,43 (m, 6H); 7,66-7,70 (m, 4H); 13,38 (s, 1H). RMN ¹³C (DMSO-d₆): δ (ppm) 99,60; 125,07; 127,77; 128,81; 129,40; 133,52; 144,2 MALDI-TOFMS: *m/z* 221 (M +1).

3,5-di(4-méthoxyphényl)-1H-pyrazole (2b). IR (cm^{-1}) : 3320; 3210; 2961; 2836; 1188; 1608; 1572; 1530; 1240; 1173; 1020; 833; 789. RMN ^1H (DMSO- d_6): δ (ppm) 3,85 (s, 6H, OCH_3); 6,95 (s, 1H); 7,00 (d, 4H, $J = 8,4$); 7,71 (d, 4H, $J = 8,4$); 13,34 (s, 1H). RMN ^{13}C (DMSO- d_6): δ (ppm) 55,47; 98,30; 116,30; 126,97; 128,40; 146,44; 162,97. MALDI-TOFMS: m/z 281 (M +1).

3,5-di(4-méthylphényl)-1H-pyrazole (2c). IR (cm^{-1}) : 3111; 3018; 2914; 2905; 2851; 1882; 1609; 1502; 1458; 1170; 968; 813; 764. RMN ^1H (DMSO- d_6): δ (ppm) 2,32 (s, 6H, CH_3); 7,07 (s, 1H); 7,25 (d, 4H, $J = 7,9$); 7,71 (d, 4H, $J = 7,9$); 13,25 (s, 1H). RMN ^{13}C (DMSO- d_6): δ (ppm) 20,79; 98,91; 124,95; 127,16; 129,30; 131,51; 136,24; 145,38. MALDI-TOFMS: m/z 249 (M +1).

3-(4-Chlorophényl)-5-(4-méthylphényl)-1H-pyrazole (2d). IR (cm^{-1}) : 3111; 2992; 2909; 2846; 1880; 1613; 1502; 1466; 1442; 1168; 968; 821; 769. RMN ^1H (DMSO- d_6): δ (ppm) 2,33 (s, 3H, CH_3); 7,16 (s, 1H); 7,49-7,51 (d, 4H, $J = 8,2$); 7,80-7,84 (d, 4H, $J = 8,2$); 13,37 (s, 1H). RMN ^{13}C (DMSO- d_6): δ (ppm) 20,79; 99,48; 124,99; 126,71; 128,74; 129,39; 132,03; 137,29; 143,90 MALDI-TOFMS: m/z 269; 270; 271 (M +1).

3-(4-Méthylphényl)-5-(4-phényl)-1H-pyrazole (2e). IR (cm^{-1}) : 3111; 3018; 2987; 2909; 2849; 1880; 1603; 1502; 1461; 1179; 971; 831; 769. RMN ^1H (DMSO- d_6): δ (ppm) 2,33 (s, 3H, CH_3); 7,13 (s, 1H); 7,28-7,36 (m, 5H); 7,77 (d, 4H, $J = 7,9$); 13,30 (s, 1H). RMN ^{13}C (DMSO- d_6): δ (ppm) 14,52; 92,97; 118,75; 121,39; 122,47; 123,06; 130,81; 146,25 MALDI-TOFMS: m/z 235 (M +1)

3,5-di(4-chlorophényl)-1H-pyrazole (2f). IR (cm^{-1}) : 3139; 3105; 2853; 1888; 1610; 1492; 1230; 1156; 970; 825; 767. RMN ^1H (DMSO- d_6): δ (ppm) 7,17 (s, 1H); 7,41-7,47 (d, 4H, $J = 7,4$); 8,05-8,11 (d, 4H, $J = 7,4$); 13,34 (s, 1H). RMN ^{13}C (DMSO- d_6): δ (ppm) 99,90; 126,39; 128,71; 130,74; 137,39; 147,23 MALDI-TOFMS: m/z 289; 290; 291; 292; 293 (M +1).

3,5-di(4-fluorophényl)-1H-pyrazole (2g). IR (cm^{-1}) : 3142; 3002; 2857; 1598; 1515; 1328; 1308; 1108; 973; 852; 751; 678. RMN ^1H (DMSO- d_6): δ (ppm) 7,21 (s, 1H); 7,49-7,53 (m, 4H); 7,82-7,85 (d, 4H, $J = 7,0$); 13,35 (s, 1H). RMN ^{13}C (DMSO- d_6): δ (ppm) 98,54; 123,60; 125,71; 128,09; 132,29; 135,48; 144,82 MALDI-TOFMS: m/z 257 (M +1).

3-(4-Fluorophényl)-5-(4-méthoxyphényl)-1H-pyrazole (2h). IR (cm^{-1}) : 3107; 2991; 2913; 2843; 1610; 1486; 1518; 1492; 1305; 1282; 1080; 973; 852; 753; 680. RMN ^1H

(DMSO-d₆): δ (ppm) 3,79 (s, 3H, OCH₃); 6,95 (s, 1H); 7,16 (d, 2H, J = 7,63 Hz); 7,45-7,59 (m, 6H); 13,34 (s, 1H). RMN ¹³C (DMSO-d₆): δ (ppm) 55,43; 99,57; 115,23; 123,92; 125,23; 128,68; 132,33; 136,08; 142,94 MALDI-TOFMS: m/z 269 (M + 1).

3-(4-Chlorophényl)-5-(4-fluorophényl)-1H-pyrazole (2i). IR (cm⁻¹) : 3140; 3101; 2919; 2851; 1884; 1611; 1502; 1448; 1227; 1093; 826; 784. RMN ¹H (DMSO-d₆) : δ (ppm) 7,22 (s, 1H); 7,50-7,54 (m, 4H); 7,83-7,86 (d, 4H, J = 7,1); 13,36 (s, 1H). RMN ¹³C (DMSO-d₆): δ (ppm) 102,15; 114,83; 126,49; 129,73; 149,38. MALDI-TOFMS: m/z 273; 274; 275 (M + 1).

3,5-di(4-nitrophényl)-1H-pyrazole (2j). IR (cm⁻¹): 3147; 3085; 2987; 2841; 1888; 1605; 1572; 1505; 1492; 1400; 1328; 1302; 1240; 1111; 971; 833; 757. RMN ¹H (DMSO-d₆): δ (ppm) 6,88 (s, 1H); 7,18(d, J = 8,54 Hz, 4H); 7,76 (d, 4H, J = 8,54 Hz); 13,35 (s, 1H). RMN ¹³C (DMSO-d₆): δ (ppm) 100,01; 124,18; 125,63; 128,13; 130,02; 137,90; 148,41. MALDI-TOFMS: m/z 311 (M + 1).

II.7. Conclusion

La réaction des α,β cétones éthyléniques avec l'hydrazine en présence de soufre conduit aux pyrazoles disubstitués en position 3 et 5. Cette nouvelle méthode de synthèse permet l'obtention d'une grande variété de ces hétérocycles avec de bons rendements et une pureté satisfaisante.

L'utilisation des techniques d'irradiation par rayonnements micro-ondes permet une réduction significative du temps nécessaire à l'achèvement de la réaction tout en diminuant considérablement le coût énergétique.

Les composés synthétisés seront testés en vue de leur utilisation comme agent complexant et / ou inhibiteur de corrosion.

Bibliographie

- [1] J. Elguero, *In Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, **5**, 277 (1984).
- [2] J. Elguero, *In Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, **3**, 3 (1996).
- S. M. Mohamed, M. Khalile, A. A. Ismail and M. S. Kadh, *J. Ind Chem. Soc.*, **82**(9), 833 (2005).
- R. B. Pawar and V.V.Mulwad, *Chem. Heterocyclic Comp.*, **40**(2), 219 (2004).
- [3] Y. S. Abdel-Ghany, *J. Pharm. Sciences*, **22**(1), 31 (2008).
- [4] M. Bouklah, A. Attayibat, B. Hammouti, A. Ramdani, S. Radi and M. Benkaddour, *App. Surface Science*, **240**(1-4), 341 (2005).
- G. M. Abu-Elenien and A. A. El-Maghraby, *J. Ind. Chem. Soc.*, **77**(10), 473 (2000).
- [5] L. Knorr, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **16**, 2597 (1883).
- [6] L. Knorr, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **238**, 137 (1887).
- [7] A. N. Kost and I. I. Grandberg, *Heterocyclic chem.*, **6**, 347 (1966).
- [8] S. T. Heller and S. R. Natarjan, *Org. Lett.*, **8**, 2675 (2006).
- V. Montoya, J. Pons, V. Branchadell and J. Ros, *Tetrahedron*, **61**(52), 12377 (2005).
- [9] V. K. Aggarwal, J. Vicente and R. V. Bonnert, *J. Org. Chem.*, **68**, 5381 (2003).
- [10] T.E.Glotova, A. S. Nakhmanovich, M. V. Sigalov, T. N. Komarova, E. I. Kositsina, V. Yu. Vitkovskii and I. D. Kalikhman, *Seriya Khimicheskaya* **1**, 216 (1987).
- [11] F. G. Baddar, F. H. Al-Hajjar and N. R. El-Rayyes, *J. Heterocyclic Chem.*, **13**(2), 257 (1976).
- [12] S. I. Sviridov, A. A. Vasil'ev and S. V. Shorshnev, *Tetrahedron*, **63**(49), 12195 (2007).
- [13] F.Chimenti, R. Fioravanti, A. Bolasco, F. Manna, P. Chimenti, D. Secci, O. Befani, P. Turini, F. Ortuso and S. Alcaro, *J. Med. Chem.*, **50**(3), 425 (2007).
- [14] D. Simon, O. Lafont, C. Farnoux and M. Miocque, *J. Heterocyclic Chem.*, **22**(6), 1551 (1985).
- [15] G. Chen. M. Sasaki and A. K. Yudin, *Tetrahedron Lett.*, **47**, 255 (2005).
- [16] N. Almirante, A. Benichio, A. Cerri, G. Fedrizzi, G. Marazzi and M. Santagostino, *Synlett*, 299 (1999).
- [17] R. M. Moriarty, R. Penmasta, I. Prakash and A. K. Awasthi, *J. Org. Chem.* **53**(5), 1022 (1988).
- [18] Y. Jia-Xiang, T. Xu-Tang, Y. Chun Xue, Y. Yun Xing, W. Lei, L. Zhi, R. Yan and J. Min Hua, *J. Amer. Chem. Soc.* **127**(10), 3278 (2005).
- [19] S. Madapa, D. Sridhar, G. P. Yadav, P. R. Maulik and S. Batra, *Eur. J. Org. Chem.*, **26**, 4343 (2007).

- [20] I. Stahl, S. Schomburg and H. O. Kalinowski, *Ber. Org. Chem.*, **117**(6), 2247 (1984).
- [21] W. Lei; Y. Wen and Z. De Chun, *Acta Crystallographica*, **61**, 9 (2005).
- [22] B. S Holla, M. Mahalinga, B. Poojary, M. Ashok and P. M. Akberali, *Ind. J. Chem.*, **45**(2), 568 (2006).
- [23] W. Wei, W. Qunrong, D. Liqin, Z. Aiqing and W. Duoyuan, *Ultrasonics Sonochemistry*, **12**(6), 411 (2005).
- [24] Y. Xu and Q.-X. Guo. *Heterocycles*, **63**, 903 (2004).
- [25] R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge and J. Roussel, *Tetrahedron Lett.*, **7**, 270 (1986).
- R. J. Guiguere, T. L. Bray and S. M. Duncan, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 4945 (1986).
- [26] A. Loupy, *Spectra Analyses N°175*-Nov.-Déc. (1993).
- [27] S. Caddick, *Tetrahedron Lett.*, **51**, 10403 (1995).
- J. Thuery, «*Les micro-ondes et leurs effets sur la matière*», *Documentation Lavoisier, Paris*, (1989).
- P. Zenatti, *Technologie et Stratégie*, **4**, 55 (1992).
- [28] E. D. Neas and M. J. Collins, «*Introduction to Microwave Sample preparation*», *Reference Book, Washington, D.C.*, (1988).
- [29] B. A. Bhat, S. C. Puri,; M. A. Qurishi,; K. L. Dhar and G. N. Qazi, *Synthetic Comm.*, **35**(8), 1135 (2005).
- F. Chimenti, R. Fioravanti, A. Bolasco, F. Manna, P. Chimenti, D. Secci, O. Befani, P. Turini, F. Ortuso and S. Alcaro, *J. Med. Chem.*, **50**(3), 425 (2007).
- [30] V. M. Ipp, F. Dallacker and S. Munnes, *Ann.*, **618**, 110 (1958).

Chapitre III : SYNTHÈSE DES POLYETHERS MACROCYCLIQUES CONTENANT L'ENTITE 1,3,4-OXADIAZOLE

III.1. Introduction

Au cours de ces quarante dernières années, la chimie des composés macrocycliques a évolué de façon intensive. Cet intérêt pour les macrocycles et en particulier les molécules possédant une structure apparentée à celle des éthers couronnes provient de leurs propriétés particulières, notamment, leurs propriétés complexantes, vis-à-vis de nombreux cations et en particulier de ceux issus des métaux alcalins et alcalino-terreux ou simplement vis-à-vis de petites molécules organiques, en fonction de la taille de la cavité offerte par le macrocycle, de la nature du ligand et de sa flexibilité [1]. Récemment les composés macrocycliques ont émergé en tant que nouvelle classe d'inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique, sulfurique ou perchlorique [2]. Ces inhibiteurs sont très efficaces même à très faible concentration (10^{-6}), ce qui permet de limiter leur impact sur l'environnement.

III.2. Principaux modes de synthèse des polyéthers macrocycliques :

Depuis les travaux de Pedersen, en 1967 (schéma III.1), il existe de nombreuses revues et publications qui ont décrit la synthèse des éthers couronnes [3].

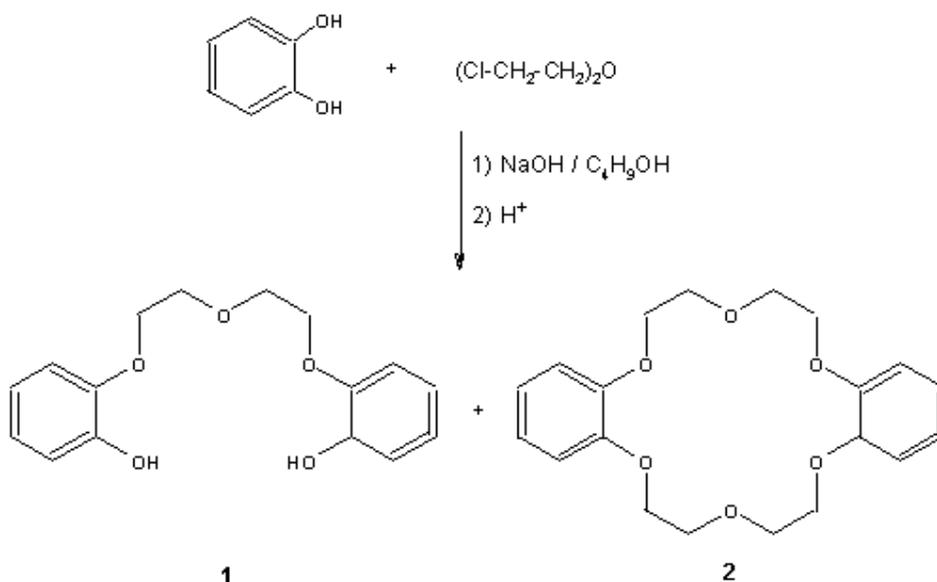
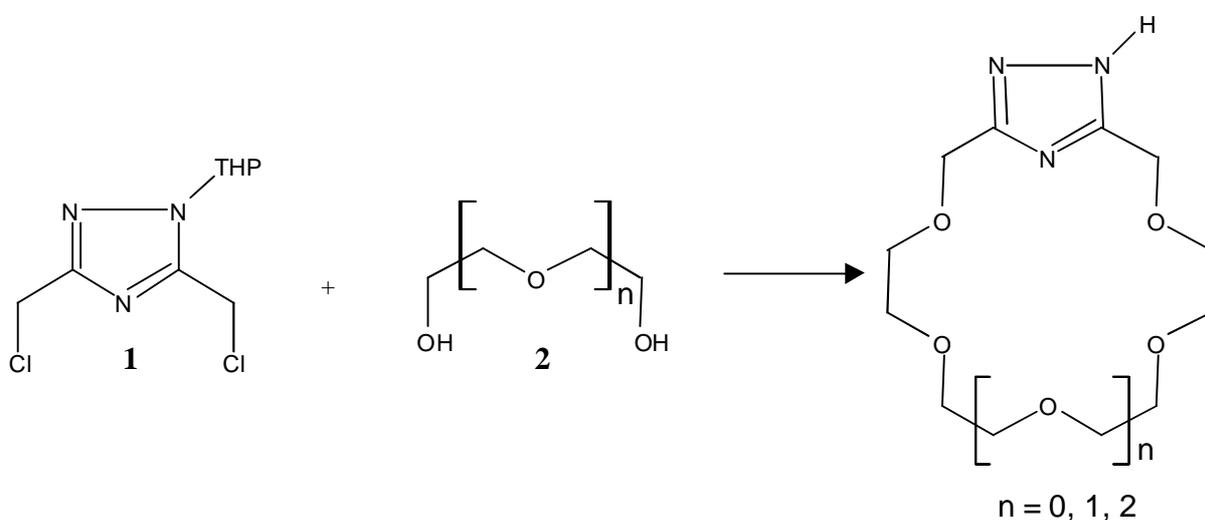


Schéma III.1

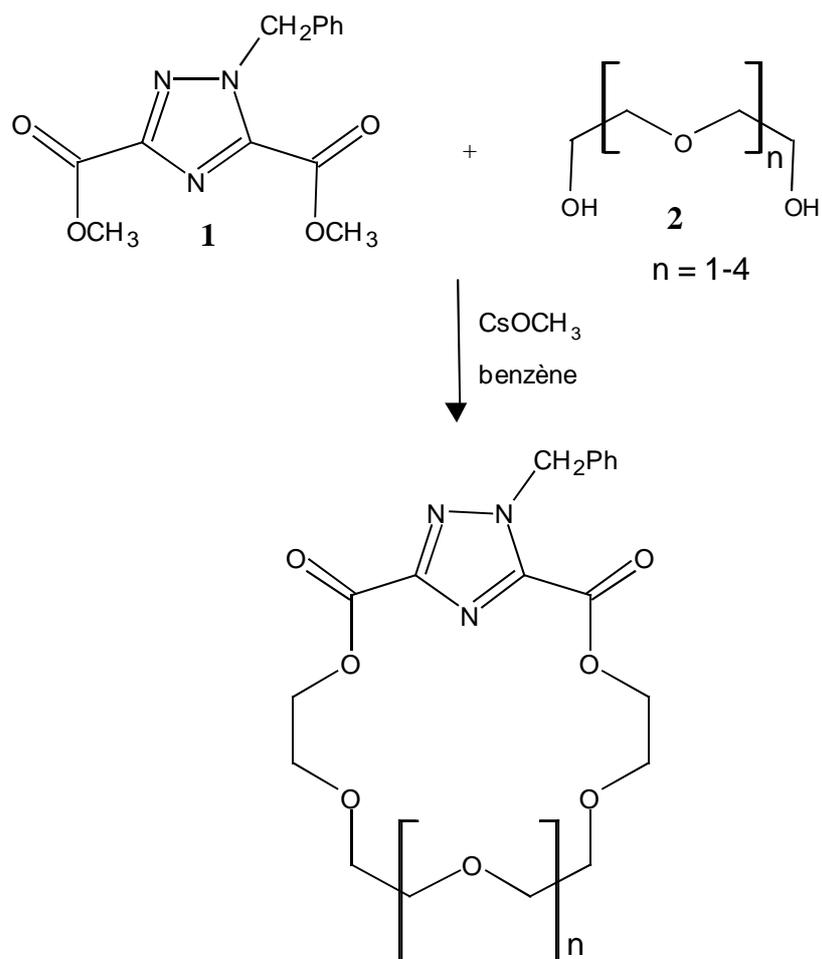
Nous décrivons, dans la suite, les principales méthodes de synthèse des éthers couronnes, particulièrement des polyéthers macrocycliques contenant les entités triazoles, thiadiazoles et oxadiazoles. Généralement ces molécules macrocycliques sont préparées en plusieurs étapes et avec des rendements très faibles.

III.2.1 Polyéthers macrocycliques contenant l'entité triazole :

La réaction du 2,5-bis (chlorométhyl)-1-tétrahydro-2-pyranyl)-1H-1,2,4-triazole **1** avec l'éthylène ou les polyéthylènes glycols **2** dans le tétrahydrofurane (THF) à reflux pendant 24 heures forme les polyéthers macrocycliques correspondants [4]:

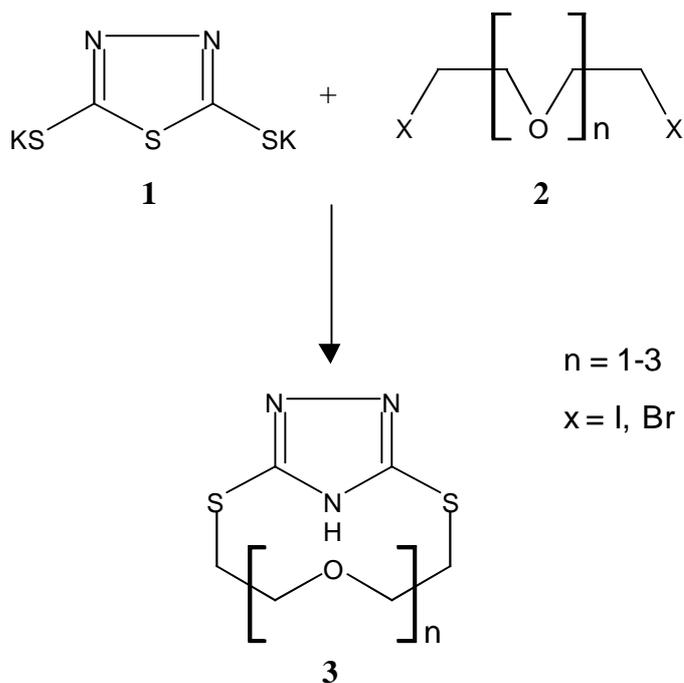


D'autres polyéthers macrocycliques contenant l'entité triazole sont préparés par réaction d'estérification de diméthyl ester **1** avec l'éthylène ou les polyéthylènes glycols correspondants **2** dans le benzène à reflux pendant 24 heures, le méthoxide de césium est utilisé comme catalyseur dans la réaction [5] :

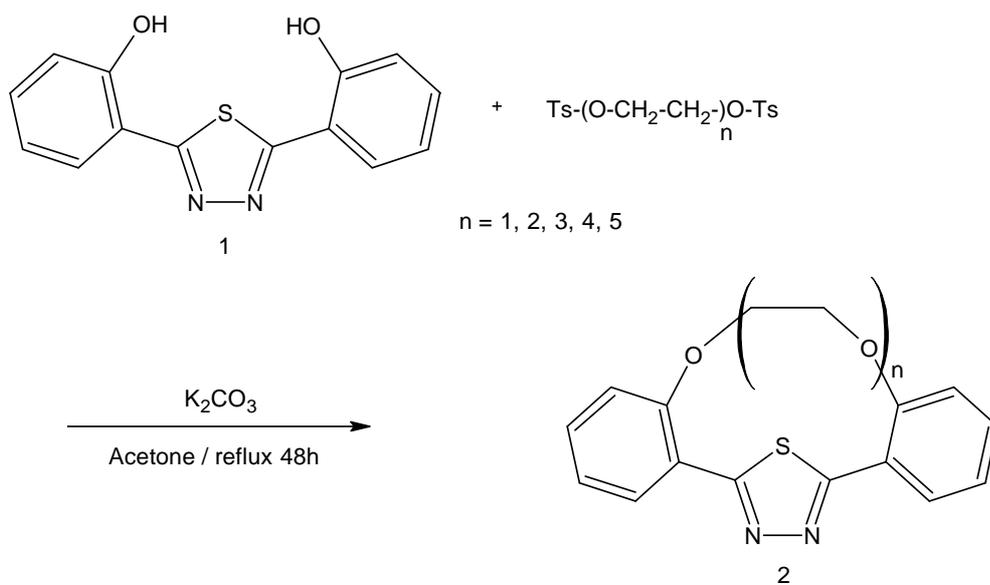


III.2.2 Polyéthers macrocycliques contenant l'entité thiadiazole :

Des polyéthers macrocycliques **3** sont préparés par l'hétérocyclisation du 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole **1** avec les dihalogènes de l'éthylène ou des polyéthylènes glycols **2** au reflux de l'éthanol pendant 24 heures [6].

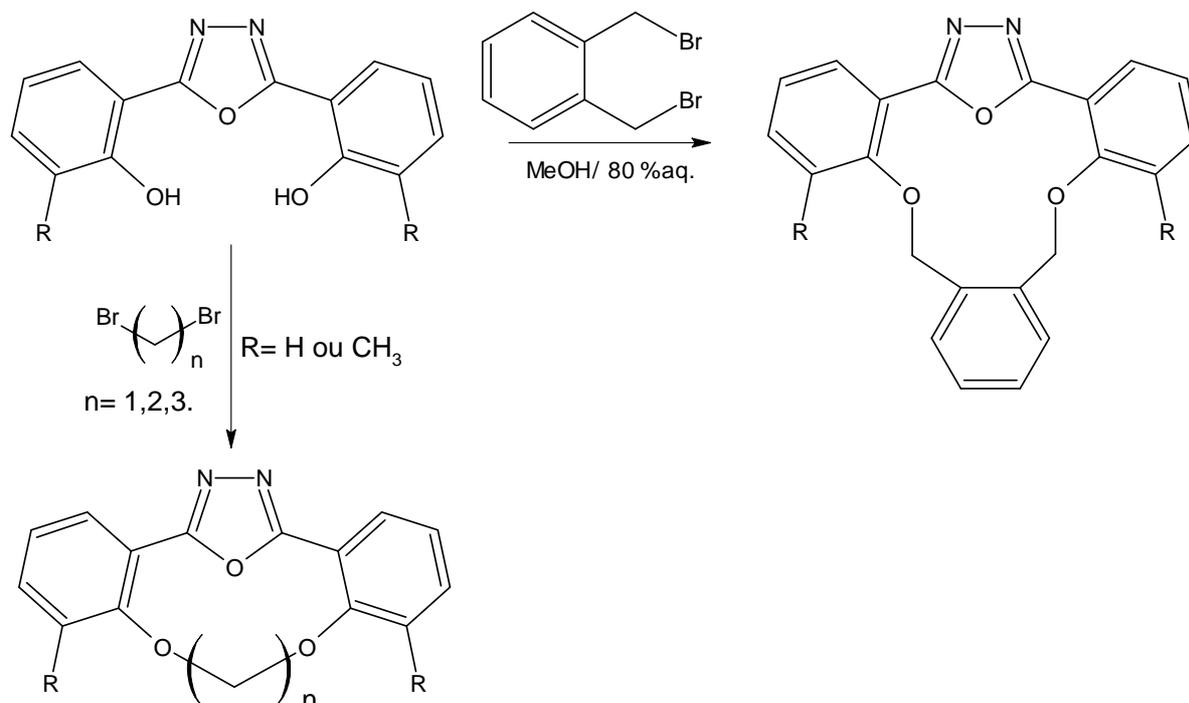


Récemment, des polyéthers macrocycliques contenant l'entité 1,3,4-thiadiazole résultent d'une condensation du 2,5 bis(hydroxyphényl)-1,3,4-thiadiazole et le ditosylate de l'éthylène glycol ou des polyéthylènes glycols en milieu basique au reflux de l'acétone pendant 48 heures [7]:

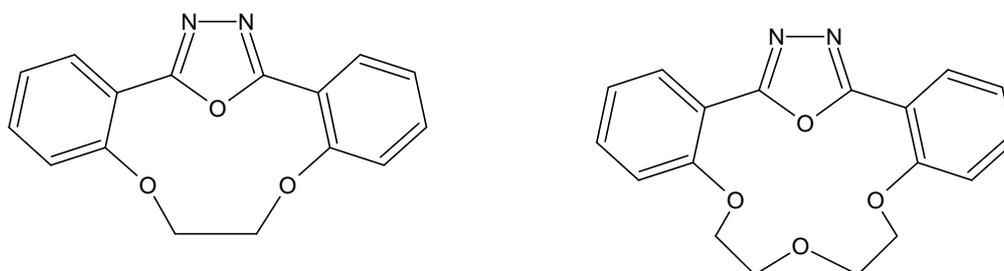


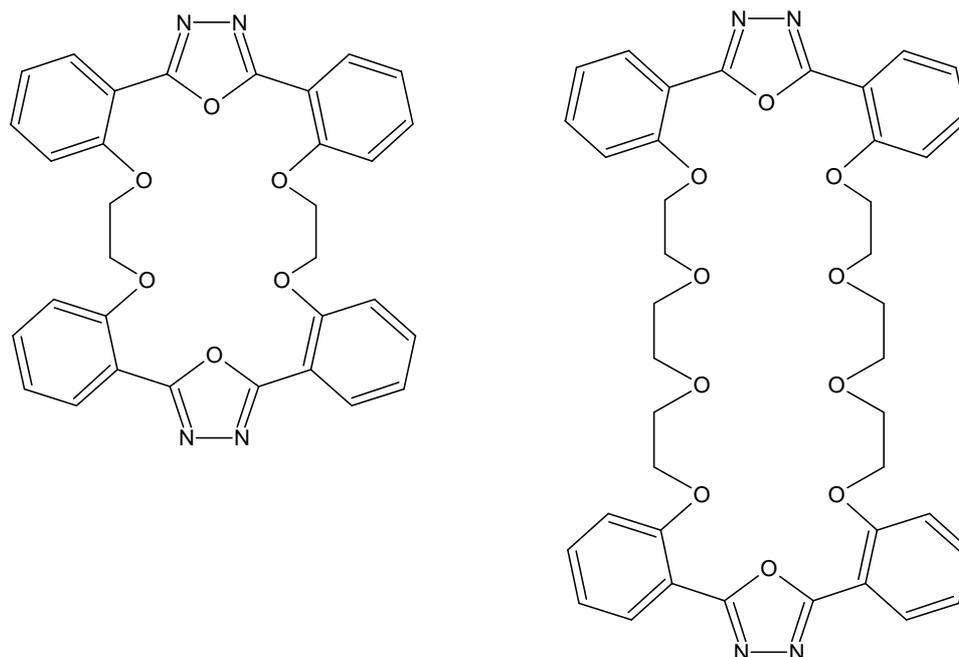
III.2.3 Polyéthers macrocycliques contenant l'entité oxadiazole :

Des polyéthers macrocycliques contenant l'entité 1,3,4-oxadiazole sont préparés par cyclisation du 2,5 bis(hydroxyphényl)-1,3,4-oxadiazole avec des dérivés halogènes issus de l'éthylène glycol ou polyéthylènes glycols correspondants [8]:



De même Zhoo et coll. ont mis au point la synthèse des polyéthers macrocycliques contenant l'entité 1,3,4-oxadiazole à partir du 2,5 bis(hydroxyphényl)-1,3,4-oxadiazole. Ces réactions sont conduites à une température élevée (140°C) dans le DMF en présence de carbonate de potassium, les temps de réactions sont élevés, de 36 à 60 heures [9] :





III.3. Procédure expérimentale :

III.3.1 Méthode proposée

En s'inspirant des travaux précédents, une nouvelle voie de synthèse des polyéthers macrocycliques contenant l'entité 1,3,4-oxadiazole, en une seule étape, a été mise au point. Les composés **2a-d** ont été préparés sous irradiation micro-ondes par une réaction de substitution nucléophile, impliquant le ditosylate de l'éthylène glycol ou des polyéthylènes glycols (schéma III.2).

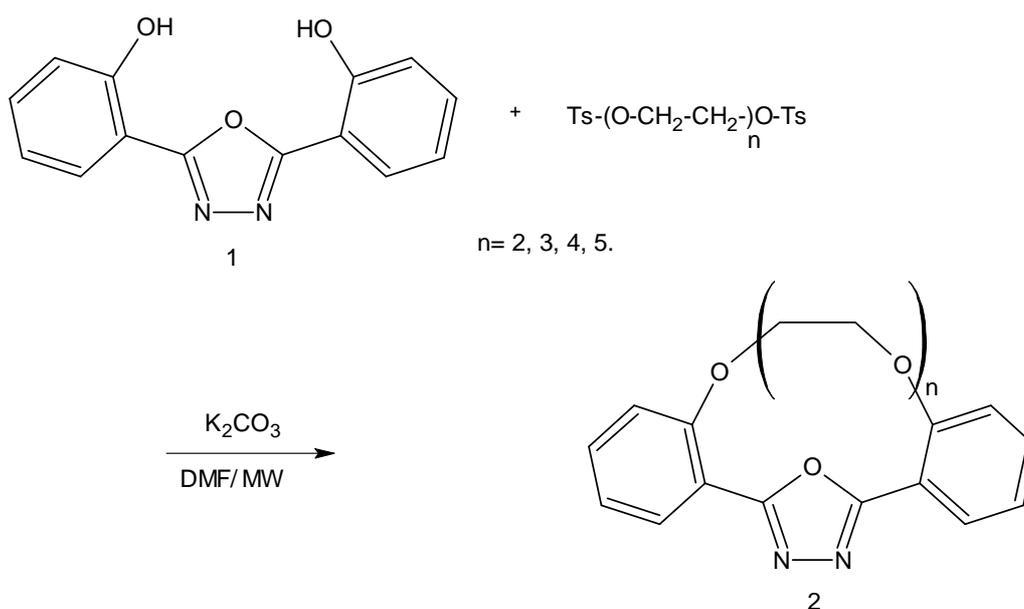
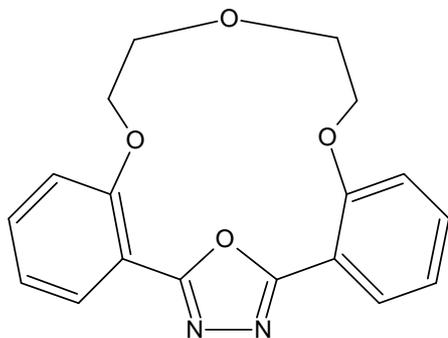


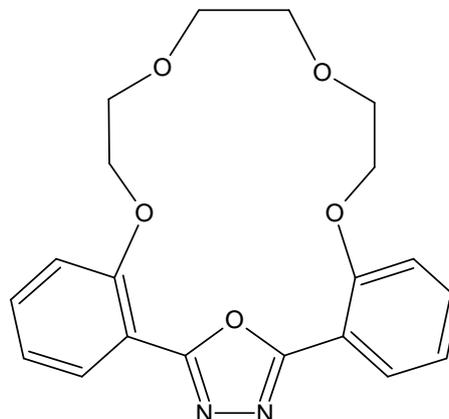
Schéma III.2

La figure III.1 montre la structure moléculaire de quatre composés macrocycliques synthétisés. Ces polyéthers macrocycliques sont nommés en utilisant une extension du système de Hantzsch-Widman concernant les systèmes bicycliques.



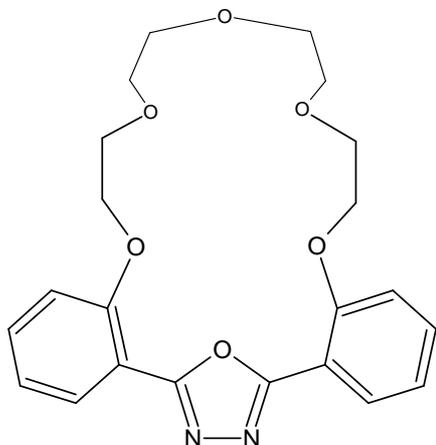
2,3,11,12-Dibenzo-4,7,10,16-tetraoxa-14,15-diazabicyclo[11.2.1] hexadeca-13,15-diene

2a



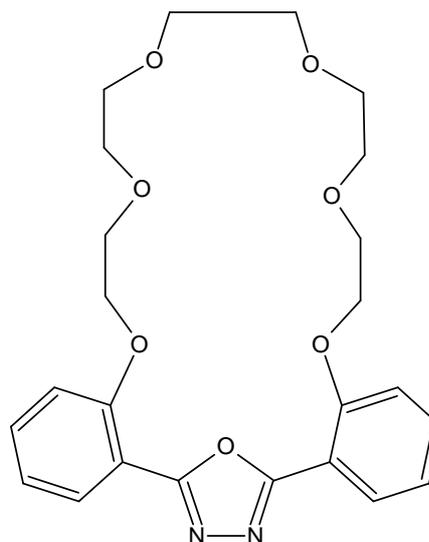
2,3,14,15-Dibenzo-4,7,10,13,19-pentaoxa-17,18-diazabicyclo[14.2.1]nona deca-16,18-diene

2b



2,3,17,18-Dibenzo-4,7,10,13,16,22-hexaoxa-20,21-diazabicyclo[17.2.1]docosa-19,21-diene

2c



2,3,20,21-Dibenzo-4,7,10,13,16,19,25-heptaoxa-23,24-diazabicyclo[20.2.1]pentacoza-21,24-diene

2d

Figure III.1 : Structures moléculaires de macrocycles contenant l'entité 1,3,4-oxadiazole.

III.3.2 Mécanisme réactionnel

La préparation des polyéthers macrocycliques contenant l'entité 1,3,4-oxadiazole (**2a-d**) est basé sur une réaction de substitution nucléophile (SN). Le mécanisme réactionnel proposé pour cette réaction est décrit dans le schéma III.3 pour le macrocycle **2a**. En effet, le carbonate de potassium (K_2CO_3) arrache les protons portés par le diphénoles; le diphénoolate obtenu joue le rôle de nucléophile et réagit avec les ditosylates pour former le macrocycle correspondant.

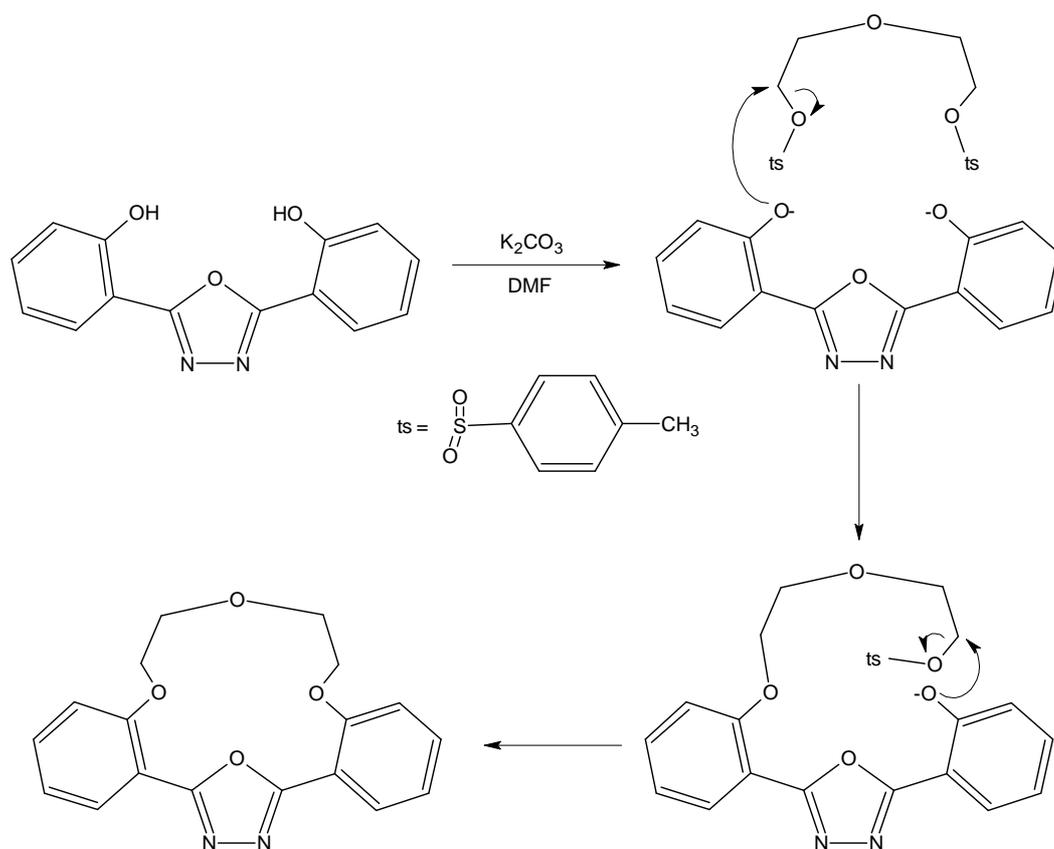


Schéma III.3

III.3.3 Résultats et discussions

La synthèse des polyéthers macrocycliques contenant l'entité 1,3,4-oxadiazole **2a-d** nécessite 9 heures de réaction dans le solvant en utilisant l'irradiation micro-ondes du four multimodes. En revanche, aucun produit n'a été isolé par chauffage classique.

Afin de mieux comprendre le mécanisme de la substitution nucléophile permettant la cyclisation de ditosylates de l'éthylène glycol ou des polyéthylènes glycols avec le 2,5-bis(2-hydroxyphényl)-1,3,4-oxadiazole, des calculs quantiques ont été réalisés par la méthode DFT

(Density Functional Theory), pour différentes conformations du 2,5-bis(2-hydroxyphényl)-1,3,4-oxadiazole. Ces calculs ont été réalisés dans le vide et dans le solvant en utilisant la méthode de solvation PCM (Polarised Continuum Method) à l'aide du logiciel Gaussian 03. Cette méthode tient principalement compte de la constante diélectrique du solvant considéré. Les résultats ont été analysés en termes d'énergie électronique calculée pour toutes les conformations possibles de la molécule (figure III.2.).

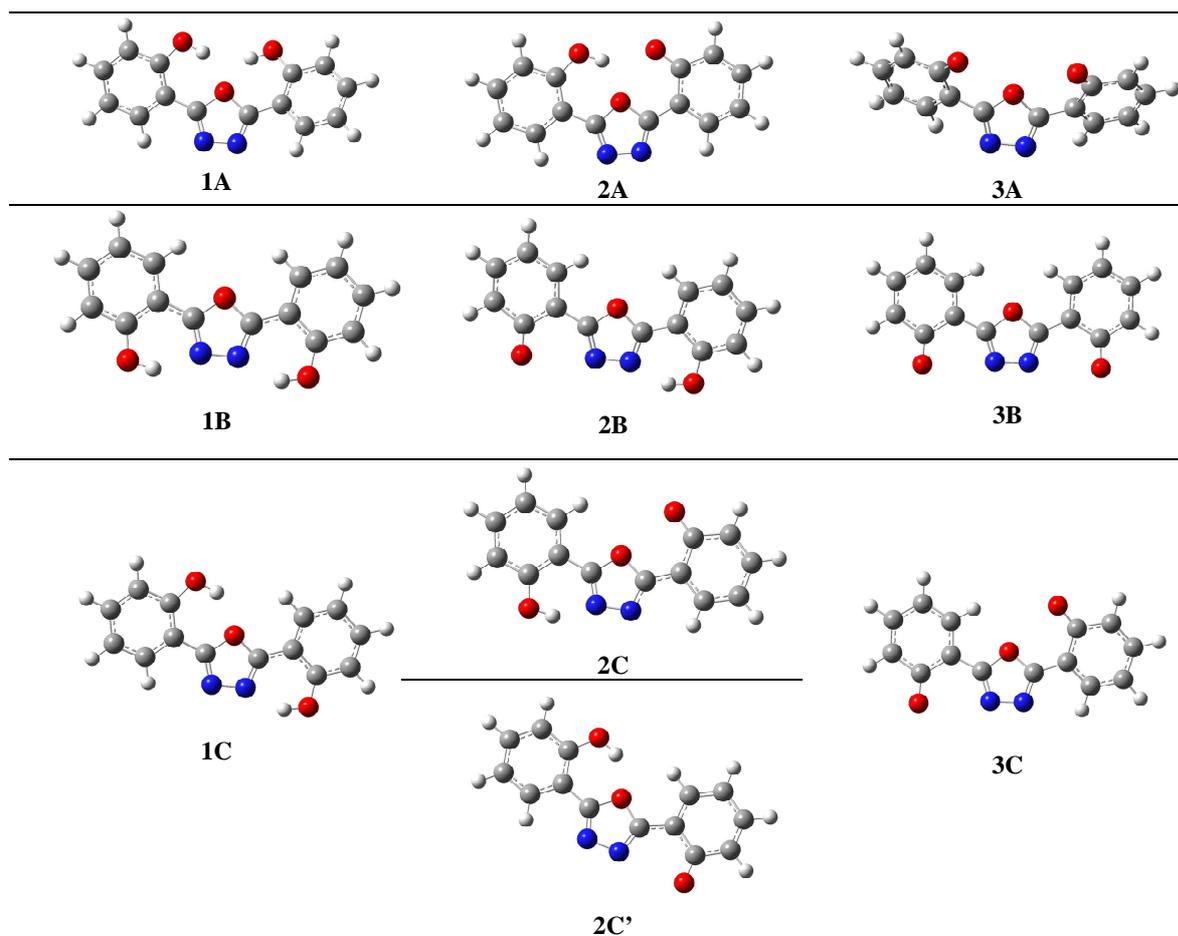


Figure III.2 : Différentes conformations de 2,5-bis(2-hydroxyphényl)-1,3,4-oxadiazole optimisées à B3LYP/6-31+G(d,p) par la méthode PCM.

La réaction a été effectuée en milieu basique pour permettre l'ionisation du groupe hydroxyle du ligand 2,5-bis (2-hydroxyphényl)-1,3,4-oxadiazole, menant ainsi à la formation des espèces anioniques et dianioniques. Les calculs théoriques ont été effectués avec une fonction diffuse afin de mieux décrire la taille des orbitales pour les espèces chargées négativement. Les valeurs des énergies calculées sont données dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Les valeurs d'énergie de différentes conformations de 2,5-bis (2-hydroxyphényl)-1,3,4-oxadiazole

Conformation	B3LYP 6-31 ⁺ G(d,p) dans le vide (hartree)	B3LYP 6-31 ⁺ G(d,p) PCM dans le solvant (hartree)
1A	-874,717938410	-874,710294
1B	-874,740668712	-874,739813
1C	-874,73075401	-874,729552
2A anion	-874,190378405	-874,1903784
2B anion	-874,186833196	-874,257452
2C anion	-874,19330239	-874,257388
2C' anion	-874,17600013	-874,257388
3A dianion	-873,525021131	-873,763897
3B dianion	-873,529037209	-873,769389
3C dianion	-873,532195626	-873,769079

* **1 Hartree = 627.21 kcal/mol**

Pour les espèces protonées, les conformations les plus stables résultent de la stabilisation de la structure par liaisons hydrogène, dues à la position des groupements OH proches des deux atomes d'azote du cycle oxadiazole (conformation **1B**) comparé à la position des groupements OH dans la conformation **1A**, proches de l'atome d'oxygène ou dans la conformation **1C** dont l'un des groupement OH est proche de l'atome d'azote du cycle oxadiazole et le second groupement est proche de l'atome d'oxygène. Cette stabilisation se traduit par une diminution des valeurs d'énergie de l'ordre de 14,26 kcal mol⁻¹ dans le vide et de 18,51 kcal mol⁻¹ dans le solvant, elle est inférieure à celles calculées dans le cas de la conformation **1A** et de la conformation **1C**. L'augmentation de la basicité par l'addition du K₂CO₃ mène à la formation des formes anioniques ou dianioniques. Dans le cas monoanionique, les valeurs énergétiques des quatre conformations correspondantes (figure III.2.) ont été calculées. La structure la plus stable correspond à celle dont les deux oxygènes se trouvent du côté de l'azote (conformation **2B**). En effet, après déprotonation, l'oxygène anionique est préférentiellement localisé dans cette conformation. De plus, la valeur de l'enthalpie de la déprotonation doit être prise en considération. En effet, la valeur de l'enthalpie de la déprotonation de la structure **2B** dans le solvant, (correspondant à la

conformation la plus stable due à la liaison hydrogène), menant à la structure monoanionique, est de l'ordre de $302,54 \text{ kcal mol}^{-1}$ alors que l'enthalpie libre à 298 K est égale à $294,8 \text{ kcal mol}^{-1}$, indiquant une contribution entropique. La différence d'énergie de rotation et de déprotonation est de l'ordre de $6,39 \text{ kcal mol}^{-1}$ pour une rotation de 180° (conformation **2C** ou **2C'**). Ces valeurs expliquent que la déprotonation se produit non seulement avec l'augmentation du pH dans des conditions expérimentales, mais également en raison de chauffage du système pour augmenter la contribution entropique. De la même manière, la déprotonation du deuxième groupement OH mène à une structure plus stable impliquant la déprotonation et la rotation du second atome d'oxygène vers l'atome d'oxygène du cycle oxadiazole (structure **3A**), avec une différence d'énergie de $15,2 \text{ kcal/mol}$ dans le solvant et avec une enthalpie de $306,27 \text{ kcal/mol}$. Ces résultats montrent que les valeurs des énergies sont très proches pour les deux protons des groupements hydroxyphényles pour conduire à la forme dianionique. En comparant avec les résultats des valeurs énergétiques calculées dans le cas de la molécule de thiadiazole suivant le même mécanisme réactionnel, nous pouvons constater que la différence d'énergie de rotation dans la conformation dianionique de l'atome d'oxygène du groupement hydroxyphényle vers l'atome d'oxygène/soufre du cycle oxa/thiadiazole, est plus élevée de 10 kcal.mol^{-1} approximativement dans le cas de 1,3,4-oxadiazole [10]. L'effet spécifique des micro-ondes a été observé pour cette réaction, la polarité augmente pendant la réaction de l'état initial vers l'état de transition, et la stabilisation de l'état de transition noté (ET) est plus efficace que celle de l'état initial (EI) (Figure III.3). Ce résultat est traduit par une baisse de l'énergie d'activation menant à une amélioration de la réactivité [11].

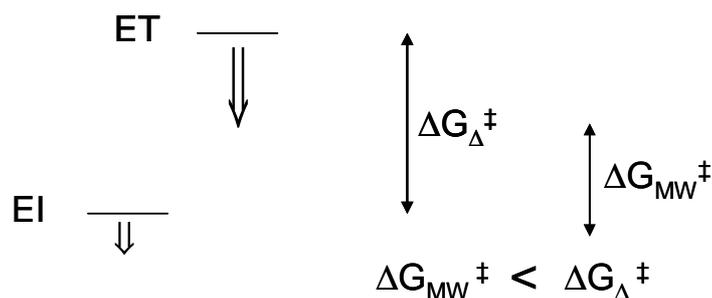


Figure III.3 : Stabilisation relative de l'état de transition et de l'état initial.

III.3.4 Mode opératoire :

Un mélange de 2,5-bis(2-hydroxyphényl)-1,3,4-oxadiazole **1** (0,75 g, 2,77 mmoles), de carbonate de potassium anhydre (1,65 g, 12 mmoles) et de ditosylate de l'éthylène glycol ou du polyéthylènes glycols (2,78 mmoles) dans 30 ml de diméthylformamide (DMF) ou

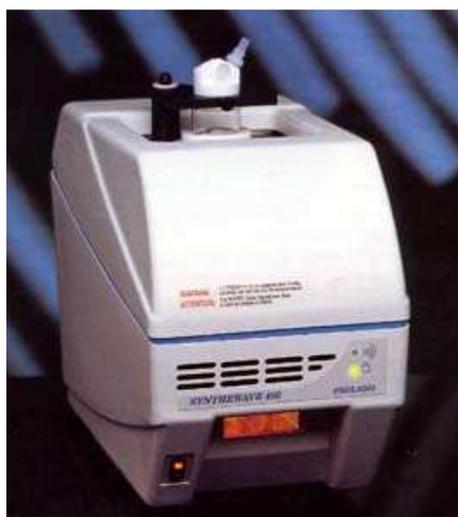
d'acétonitrile est introduit dans un réacteur cylindrique en fluoropolymère placé dans un four multimode MARS 5 XP-1500 Plus (figure II.2) et irradié pendant 9 heures (300 W) à 150°C sous agitation thermique. Le solvant est éliminé du mélange réactionnel par évaporation sous pression réduite. Le résidu est dissous dans 20 ml d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (20 %) et chauffé à reflux pendant une heure. Après refroidissement, le produit est filtré, puis lavé avec de l'eau et recristallisé dans l'éthanol. Les rendements, les points de fusion et les analyses élémentaires des macrocycles **2a-d** sont donnés dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Données et analyses élémentaires des macrocycles 2a-d

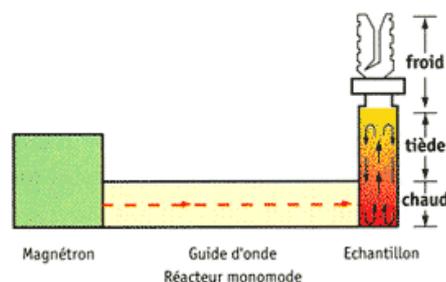
Composé No.	Rdt	Rdt	F °C	Formule	Analyse (%) Trouvé (Calculé.)		
	Multimodes	Littérature Réf.			C	H	N
2a (n = 2)	36	17	175	C ₁₈ H ₁₆ O ₄ N ₂	66,52	5,10	8,71
		9			(66,66)	(4,97)	(8,64)
2b (n = 3)	33	–	200	C ₂₀ H ₂₀ O ₅ N ₂	65,01	5,63	7,84
					(65,21)	(5,47)	(7,60)
2c (n = 4)	30	–	185	C ₂₂ H ₂₄ O ₆ N ₂	63,95	6,06	6,82
					(64,07)	(5,87)	(6,79)
2d (n = 5)	27	–	187	C ₂₄ H ₂₈ O ₇ N ₂	62,98	6,33	6,27
					(63,15)	(6,18)	(6,14)

L'utilisation de l'irradiation micro-ondes a permis la synthèse de différents polyéthers macrocycliques contenant l'entité 1,3,4-oxadiazole **2b-d** avec une bonne pureté et des rendements moyens de l'ordre de 30%. Toutefois le macrocycle **2a** a été obtenu avec un rendement deux fois supérieur à celui donné dans la littérature [9]. Un bon achèvement de cette synthèse exige 9 heures de réaction en utilisant l'irradiation micro-ondes (300 watts) du four multimodes dans le DMF à 150°C.

Afin de réduire le temps de réaction, les mêmes composés macrocycliques ont été synthétisés sous irradiation micro-ondes en utilisant le four micro-ondes monomode Synthewave 402 (figure III.3a). L'efficacité maximale est obtenue avec des ondes provenant d'une seule direction et délivrées via un guide d'onde, de forme appropriée permettant de sélectionner et de guider vers les réactifs l'onde souhaitée (figure III.3b).



a



b

Figure III.3. a) Représentation du four micro-ondes monomode Synthewave 402, b) dispersion de l'énergie micro-ondes à travers un réacteur monomode (ondes focalisées).

La synthèse des polyéthers macrocycliques contenant l'entité 1,3,4-oxadiazole **2a-d** en utilisant l'irradiation micro-ondes (300 watts) du four multimodes, nécessite 9 heures de réaction dans le DMF. En revanche, l'utilisation du four micro-ondes monomode (60 watts) permet de réduire la durée de synthèse des polyéthers macrocycliques de façon très significative en suivant le même protocole expérimental que celui utilisé précédemment et d'obtenir ces composés avec des rendements supérieurs à ceux obtenus en utilisant le four micro-ondes multimodes (tableau III.3). Cependant, aucun produit n'a été obtenu en utilisant le chauffage classique.

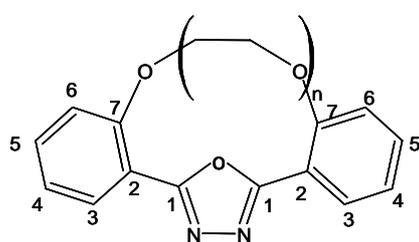
Tableau III. 3 : Rendement de la synthèse des macrocycles **2a-d** par micro-ondes

Composé	Rdt %		F
No.	Monomode	Multimodes	°C
2a (n = 2)	47	36	175
2b (n = 3)	51	33	200
2c (n = 4)	42	30	185
2d (n = 5)	39	27	187

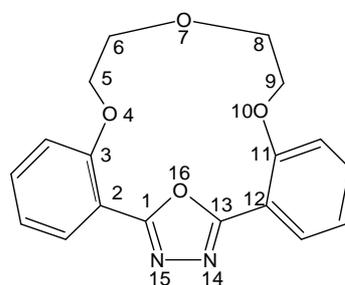
III.3.5 Spectroscopie

Les polyéthers macrocycliques contenant l'entité 1,3,4-oxadiazole ont été obtenus avec des rendements satisfaisants. Les analyses élémentaires et les spectres de masse sont en bon accord avec les structures proposées. Les données R.M.N. ^1H et ^{13}C sont également en bon accord avec les structures proposées.

La formule générale du composé macrocyclique avec la numérotation utilisée pour la localisation du carbone aromatique est donnée dans le schéma III.3. La localisation des groupes méthylène dans le macrocycle a été effectuée en utilisant les règles de l'IUPAC concernant les différents systèmes bicycliques. La structure des composés **2a-d** a été assignée sur la base de leurs spectres RMN et de masse.



Numérotation utilisée pour la localisation du carbone aromatique



Exemple de numérotation utilisée pour les systèmes bicycliques (**2a**)

Schéma III.3

2,3,11,12-Dibenzo-4,7,10,16-tetraoxa-14,15-diazabicyclo[11,2,1] hexadeca-13,15-diene (**2a**)

^1H nmr (CDCl_3): δ (ppm) 3,95-3,99 (m, 4H, CH_2 (6) and CH_2 (8)); 4,26-4,29 (m, 4H, CH_2 (5) and CH_2 (9)); 7,07 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H, ArH); 7,26 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H, ArH); 7,48 (t, $J = 8,0$ Hz, 2H, ArH); 8,11 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H, ArH). ^{13}C nmr (CDCl_3): δ (ppm) 61,49 (CH_2 (5) and CH_2 (9)); 63,43 (CH_2 (6) and CH_2 (8)); 110,81 (C_6); 113,49 (C_4); 122,49 (C_2); 127,20 (C_3); 138,62 (C_5); 150,13 (C_7); 163,42 (C_1 -oxadiazole). MALDI-TOFMS: m/z 325 ($\text{M} + 1$).

2,3,14,15-Dibenzo-4,7,10,13,19-pentaoxa-17,18-diazabicyclo[14,2,1]nona deca-16,18-diene(**2b**)

^1H nmr (CDCl_3): δ (ppm) 3,54 (s, 4H, CH_2 (8) and CH_2 (9)); 3,87-3,91 (m, 4H, CH_2 (6) and CH_2 (11)); 4,24-4,28 (m, 4H, CH_2 (5) and CH_2 (12)); 7,08 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H, ArH);

7,27 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H, ArH); 7,48 (t, $J = 7,9$ Hz, 2H, ArH); 7,92 (d, $J = 7,9$ Hz, 2H, ArH).

^{13}C nmr (CDCl_3): δ (ppm) 60,31 (CH_2 (5) and CH_2 (12)); 62,73 (CH_2 (8) and CH_2 (9)); 73,19 (CH_2 (6) and CH_2 (11)); 108,03 (C_6); 114,52 (C_4); 121,33 (C_2); 126,30 (C_3); 138,29 (C_5); 152,85 (C_7); 164,01 (C_1 -oxadiazole). MALDI-TOFMS: m/z 369 ($\text{M} + 1$).

2,3,17,18-Dibenzo-4,7,10,13,16,22-hexaoxa-20,21-diazabicyclo[17,2,1] docosa-19,21-diene (2c)

^1H nmr (CDCl_3): δ (ppm) 3,61-3,68 (m, 8H, CH_2 (8, 9, 11, and 12)); 4,11 (t, $J = 5,7$ Hz, 4H, CH_2 (6) and CH_2 (14)); 4,32 (t, $J = 5,6$ Hz, 4H, CH_2 (5) and CH_2 (15)); 7,01 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H, ArH); 7,23 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, ArH); 7,50 (t, $J = 7,8$ Hz, 2H, ArH); 8,02 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H, ArH). ^{13}C nmr (CDCl_3): δ (ppm) 60,33 (CH_2 (5) and CH_2 (15)); 61,42 (CH_2 (6) and CH_2 (14)); 63,11 (CH_2 (8) and CH_2 (12)); 64,04 (CH_2 (9) and CH_2 (11)); 108,78 (C_6); 115,38 (C_4); 123,09 (C_2); 128,72 (C_3); 134,97 (C_5); 153,45 (C_7); 165,51 (C_1 -oxadiazole). MALDI-TOFMS: m/z 413 ($\text{M} + 1$).

2,3,20,21-Dibenzo-4,7,10,13,16,19,25-heptaoxa-23,24-diazabicyclo[20,2,1] pentacoza-21,24-diene (2d)

^1H nmr (CDCl_3): δ (ppm) 3,57 (s, 4H, CH_2 (11) and CH_2 (12)); 3,69-3,74 (m, 4H, CH_2 (9) and CH_2 (14)); 3,83-3,88 (m, 4H, CH_2 (8) and CH_2 (15)); 4,11 (t, $J = 5,4$ Hz, 4H, CH_2 (6) and CH_2 (17)); 4,54 (t, $J = 5,5$ Hz, 4H, CH_2 (5) and CH_2 (18)); 7,04 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H, ArH); 7,25 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H, ArH); 7,49 (t, $J = 7,9$ Hz, 2H, ArH); 8,09 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H, ArH). ^{13}C nmr (CDCl_3): δ (ppm) 60,77 (CH_2 (5) and CH_2 (18)); 62,58 (CH_2 (6) and CH_2 (17)); 64,07 (CH_2 (8) and CH_2 (15)); 64,11 (CH_2 (9, 11, 12 and 14)); 108,92 (C_6); 114,94 (C_4); 121,99 (C_2); 126,48 (C_3); 138,84 (C_5); 152,75 (C_7); 164,68 (C_1 -oxadiazole). MALDI-TOFMS: m/z 457 ($\text{M} + 1$).

III.4. Conclusion

Nous avons mis en évidence une méthode directe permettant la synthèse des polyéthers macrocycliques contenant l'entité 1,3,4-oxadiazole avec une bonne pureté et des rendements satisfaisants, en utilisant l'irradiation micro-ondes. L'utilisation du four micro-ondes monomode permet une réduction significative de la durée de synthèse des polyéthers macrocycliques et d'obtenir ces composés avec des rendements comparables. Vue l'efficacité inhibitrice de corrosion des macrocycles contenant l'entité 1,3,4-thiadiazole en milieu acide, les composés synthétisés seront testés comme inhibiteurs de corrosion.

Bibliographie

- [1] J. S. Bradshaw, D. A. Chamberlin, P. E. Harrison, B. E. Wilson, G. Arena, N. K. Dalley, J. D. Lamb and M. Izatt, *J. Org. Chem.*, **50**, 3065 (1985).
J. S. Bradshaw, C. W. McDaniel, B. D. Skidmore, R. B. Nielsen, B. E. Wilson, N. K. Dalley and R.M. Izatt, *J. Heterocyclic Chem.*, **24**, 1085 (1987).
Y. Tokunaga, S. Kakuchi and Y. Shimomura, *Heterocycles*, **63**, 2713 (2004).
C. J. Staveren, J. Eerden, F.C.J.M. Veggel, S. Harkema and D.N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4994 (1998).
- [2] M. Lebrini, M. Lagrenee, H. Vezin, M. Traisnel and F. Bentiss, *Corrosion Science*, **49**(5), 2254 (2007).
- [3] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7017 (1967).
C. J. Pedersen and H.K. Frensdorff, *Angew. Chem.*, **11**, 16 (1972).
- [4] J. S. Bradshaw, R. B. Nielsen, P. K. Tse, G. Arena, B. E. Wilson, N. K. Dalley, J. D. Lamb, J. J. Christensen and R. M. Izatt, *J. Heterocyclic Chem.*, **23**, 361 (1986).
- [5] J. S. Bradshaw, D. A. Chamberlin, P. E. Harrison, B. E. Wilson, G. Arena, N. K. Dalley, J. D. Lamb and R. M. Izatt, *J. Org. Chem.*, **50**, 3065 (1985).
- [6] S. Pappalardo, F. Bottino, C. Tringali and F. R. Fronczek, *J. Org. Chem.*, **52**, 3409 (1987).
- [7] F. Bentiss, M. Lebrini and M. Lagrenee, *J. Heterocyclic Chem.*, **41**(3), 419 (2004).
- [8] M. S. Chande, A. A Godbole, E. Coutinho, and P. Desai, *Ind. J. Chem.*, **42**(2), 397 (2003).
- [9] J. M. Zhou, W. T. Hua and Q. C. Yang, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **17**(11), 1721 (1996).
- [10] M. Lebrini, F. Bentiss, H. Vezin, J. P. Wignacourt, P. Roussel, and M. Lagrenee, *Heterocycles*, **65**(12), 2847 (2005).
- [11] L. perreux and A. loupy, *Tetrahedron*, **57**, 9199 (2001).

Chapitre IV : ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER EN MILIEU ACIDE PAR DES 3,5-BIS(N-PYRIDYL)-1,2,4-OXADIAZOLES

IV.1. Introduction

La corrosion (du latin *corrodere*, qui signifie ronger, attaquer) traduit la réactivité de la plupart des matériaux industriels vis-à-vis des environnements au contact desquels ils sont placés au cours de leur emploi [1]. L'emploi des inhibiteurs est une des méthodes les plus utilisées pour protéger les métaux contre la corrosion [2], en particulier en milieu acide. L'effet de l'addition de nouveaux composés hétérocycliques, à savoir les oxadiazoles, thiadiazoles et triazoles sur l'acier en milieu acide a été évalué en utilisant différentes techniques électrochimiques [3]. Dans ce chapitre, nous allons étudier et comparer le pouvoir inhibiteur de trois isomères des pyridyloxadiazoles synthétisés, en milieu HCl 1M, en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Cette étude a pour objectif de trouver un lien entre l'efficacité inhibitrice et la position de l'atome d'azote dans le cycle pyridyle des 3,5-bis(2-pyridyl)-1,2,4-oxadiazole (2-DPOX), 3,5-bis(3-pyridyl)-1,2,4-oxadiazole (3-DPOX) et 3,5-bis(4-pyridyl)-1,2,4-oxadiazole (4-DPOX). Pour ce faire, nous avons étudié le système électrochimique métal / solution à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique. Puis, nous avons calculé et commenté certaines valeurs thermodynamiques du processus d'adsorption (ΔG , ΔH et ΔS) à partir des isothermes d'adsorption. Pour compléter ces méthodes de base et afin de mieux comprendre le mécanisme d'inhibition, nous avons effectué des analyses de surface par spectroscopie des photoélectrons (XPS). Enfin, nous avons mis en évidence l'existence, à l'aide des ressources de la chimie quantique, d'une corrélation entre la structure moléculaire des inhibiteurs testés et leur activité anticorrosion.

Lors de cette étude expérimentale, le système électrochimique métal / solution considéré est composé par :

- une électrode d'acier C38,
- un milieu acide.

IV.1.1 Matériel

Le matériau testé dans cette étude est un acier C38, non allié, dont la composition chimique déterminée par la microsonde de Castaing est reproduite sur le tableau suivant :

C	Si	Cr	S	Mn	Ni	Fe
0,38	0,23	0,08	0,01	0,68	0,06	balance

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit, avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface de l'électrode au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine (SiC #120, #600 et #1200), suivi d'un rinçage à l'eau distillée, puis un dégraissage dans l'éthanol sous ultrasons et enfin un séchage sous un flux d'air. En effet, une très bonne reproductibilité des expériences avec ce traitement mécanique a été observée.

L'électrolyte est une solution acide 1M HCl, préparée à partir d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique (37%) et d'eau bidistillée. La gamme des concentrations utilisées pour les trois inhibiteurs est de 2×10^{-4} M à 12×10^{-4} M. Cette gamme de concentrations a été déterminée après étude de la solubilité des inhibiteurs dans le milieu corrosif (1M HCl).

IV.1.2 Inhibiteurs

La synthèse des inhibiteurs étudiés est faite selon la procédure précédemment décrite dans le premier chapitre [4]. La figure IV.1 montre les structures moléculaires des 3,5-bis(n-pyridyl)-1,2,4-oxadiazoles (n-DPOX).

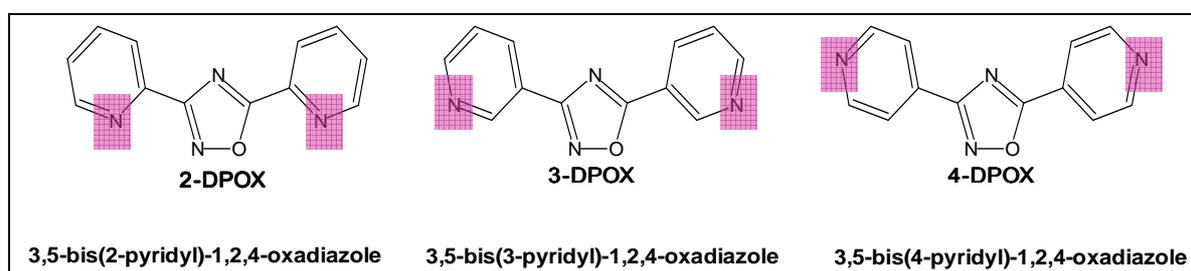


Figure IV.1 : Structures moléculaires des 3,5-bis(n-pyridyl)-1,2,4-oxadiazoles (n-DPOX).

IV.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La mesure de l'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude. L'avantage de cette technique est de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences; lorsque la fréquence appliquée diminue, apparaîtra la contribution des étapes plus lentes, tels que les phénomènes de transport ou de diffusion en solution [1].

Les mesures d'impédance électrochimique sont effectuées à l'aide d'un système électrochimique (TACUSSEL PGZ 301) piloté par un logiciel d'analyse « *Zplots* ». Les résultats de cette méthode sont obtenus sous forme de diagrammes, appelés diagrammes de Nyquist. Ce dernier est traité à l'aide du logiciel *ZView* en proposant un circuit électrique équivalent (CEE) respectant les conditions primordiales.

Les spectres d'impédance obtenus au potentiel de corrosion sont enregistrés après 24 heures d'immersion en milieu HCl 1M à 30°C pour différentes concentrations en n-DPOX. Les diagrammes de Nyquist obtenus pour le 2-DPOX, 3-DPOX et 4-DPOX sont présentés respectivement dans les figures IV.2, IV.3 et IV.4. Le même comportement est observé pour les trois isomères.

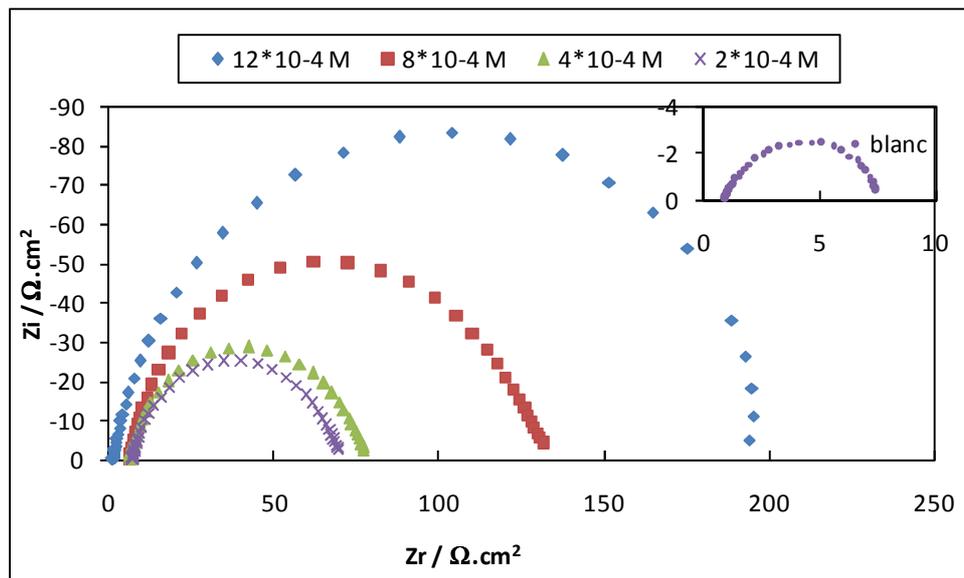


Figure IV.2 : Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de 2-DPOX à 30°C.

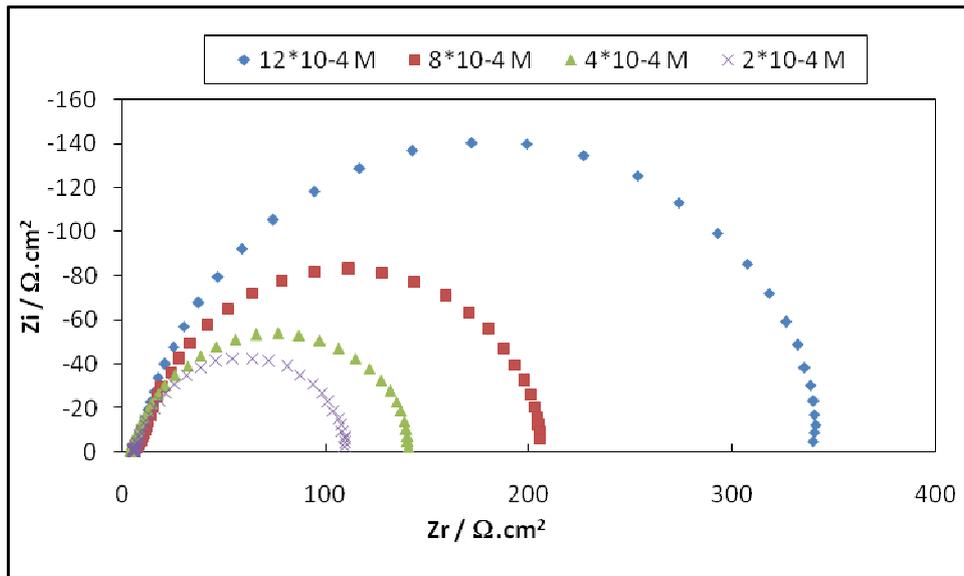


Figure IV.3 : Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de 3-DPOX à 30°C.

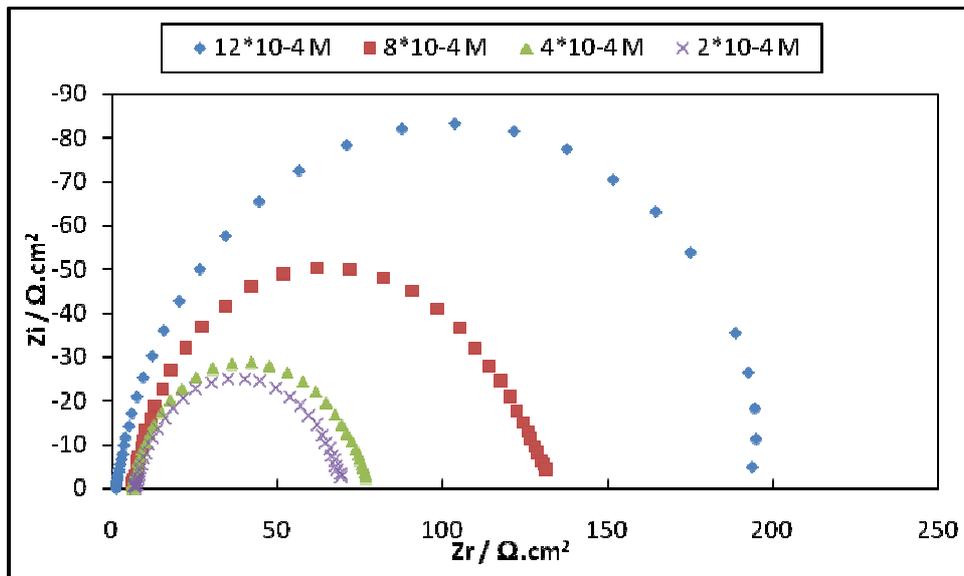


Figure IV.4 : Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de 4-DPOX à 30°C.

Ces diagrammes sont représentés par des boucles capacitives plus ou moins aplanies, présentant un déphasage par rapport à l'axe des réels (figure IV.5). Ce type de diagramme est généralement interprété comme un mécanisme de transfert de charges sur une surface inhomogène [5]. En effet une seule constante de temps est détectée sur le diagramme de Bode (figure IV.6, exemple représentatif); le même comportement est observé pour les autres composés. Les tailles des boucles capacitives augmentent avec une concentration croissante en inhibiteur.

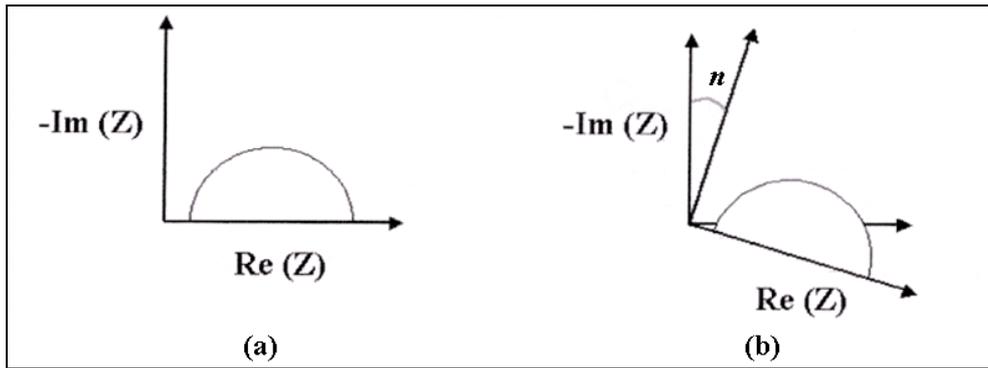


Figure IV.5 : Déphasage n observé au niveau du repère du spectre:
a) cas idéal, en théorie pour une surface uniformément accessible,
b) spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques

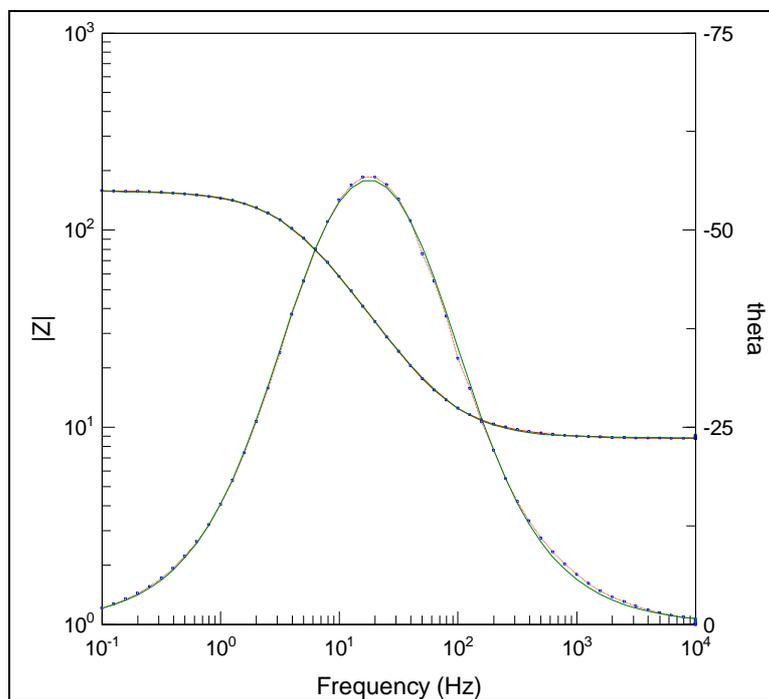


Figure IV.6 : Diagramme de Bode pour l'acier en milieu HCl 1M contenant 12×10^{-4} M de 4-DPOX à 30°C.

Dans la majorité des travaux, le déphasage n est expliqué par les inhomogénéités de la surface de l'électrode : celles-ci proviennent soit de la formation de produits de corrosion ou encore de l'oxydation du métal et induisent ainsi une modification de la surface active de l'électrode comme cela est décrit sur la figure IV.7. Par contre, ce comportement lié au déphasage n'est pas obtenu sur électrode de mercure : en effet, tout comme un liquide, celle-ci est parfaitement lisse à l'échelle atomique [6].

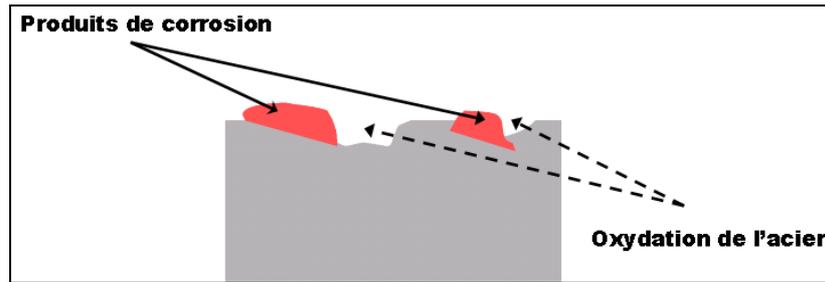


Figure IV.7. Inhomogénéités à la surface de l'acier, observées après immersion de l'électrode dans l'électrolyte.

D'autres auteurs attribuent encore ce déphasage à des impuretés ou des dislocations [7], à l'adsorption de l'inhibiteur [8], à la formation d'une couche poreuse et/ou à des variations d'épaisseur ou de composition d'un film ou revêtement à la surface de l'électrode [9]. C'est par un élément à phase constante (CPE) que l'on rend compte des inhomogénéités de surface par l'intermédiaire du coefficient n . Un tel élément est décrit par l'équation suivante [17,24,25] :

$$Z_{CPE} = A^{-1} (i\omega)^{-n}$$

où A est un coefficient de proportionnalité, ω est la fréquence angulaire (en rad s⁻¹), $i^2 = -1$ est un nombre imaginaire et n est lié au déphasage [7,8,9]. Pour les nombres entiers $n = 1, 0, -1$ la CPE est réduite respectivement à un condensateur plan (C), à une résistance (R) et à une inductance (L). Quand $n = 0,5$, il s'agit de l'impédance de Warburg (W).

Le circuit électrique équivalent (CEE) représentatif dans le cas d'adsorption des n -DPOX est représenté sur la figure IV.8d. Ce circuit est constitué d'un élément à phase constante (CPE), utilisé pour rendre compte des inhomogénéités précédemment décrites, de la résistance d'électrolyte (R_{Ω}), et de la résistance de transfert de charges (R_t). La valeur de la capacité est obtenue par l'équation suivante [10]:

$$C = (A \cdot R^{1-n})^{1/n}$$

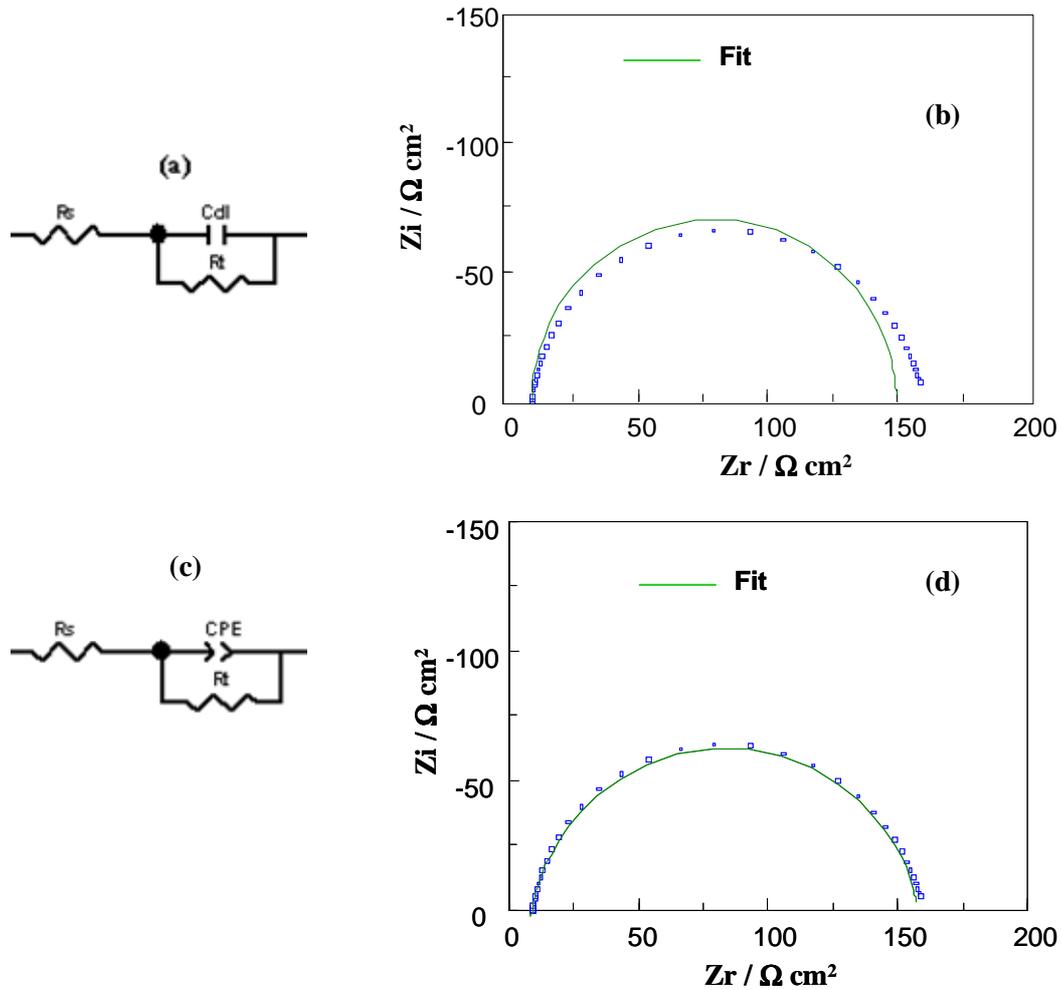


Figure IV.8 : Modèles des circuits équivalents pour l'interface acier / HCl $1M + 12 \times 10^{-4} M$ de 4-DPOX (a et c) et Diagrammes d'impédance (b et d); (...) courbe expérimentale; (—) courbe ajustée.

Un excellent ajustement paramétrique des spectres d'impédance expérimentaux pour toute la série des composés DPOX a été obtenu en utilisant le nouveau modèle. Les spectres expérimentaux et simulés sont bien corrélés. Le diagramme de Nyquist pour le $12 \times 10^{-4} M$ de 4-DPOX est présenté, à titre d'exemple, sur la figure IV.8d. A titre comparatif, le même diagramme a été mal ajusté à l'aide du CEE classique sur la figure IV.8b. Les valeurs de différents paramètres issues de l'ajustement paramétrique en utilisant la CPE, sont répertoriées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Paramètres impédancemétriques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de n-DPOX à 30°C

	R_t ($\Omega \text{ cm}^2$)	A ($\text{S}^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} 10^{-3}$)	n	C ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	$E(\%)$
Blanc	6,8	0,0338	0,78	2031	
2-DPOX					
2,00E-04	62,1	0,0326	0,87	188	85,51
4,00E-04	70,6	0,0314	0,87	179	87,26
8,00E-04	123,4	0,0275	0,87	169	92,71
1,20E-03	197,6	0,0240	0,88	160	95,45
3-DPOX					
2,00E-04	110,5	0,0385	0,81	149	91,86
4,00E-04	139,3	0,0375	0,84	126	93,54
8,00E-04	209,4	0,0227	0,81	109	95,70
1,20E-03	350,6	0,0121	0,84	66	97,43
4-DPOX					
2,00E-04	47,6	0,0338	0,91	260	81,12
4,00E-04	54,8	0,0311	0,89	227	83,60
8,00E-04	102,3	0,0314	0,91	220	91,20
1,20E-03	149,3	0,0235	0,91	169	93,97

Lorsque la concentration en n-DPOX augmente dans le milieu corrosif (HCl 1M), R_t augmente conjointement à une diminution de la valeur de la capacité et du coefficient A . Ces évolutions respectives caractérisent d'une part un blocage croissant du transfert de charges à la surface de l'acier et d'autre part une diminution de la surface de contact liée à l'adsorption de l'inhibiteur. Ainsi, l'augmentation de la valeur de n avec la concentration, en comparaison avec celle obtenue dans le cas de HCl 1M, peut être expliquée par une certaine diminution de l'hétérogénéité de la surface, due à l'adsorption de l'inhibiteur sur les sites d'adsorption les plus actifs [11].

En présence des n-DPOX, l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration et atteint une valeur maximale de 97,43 % dans le cas de 3- DPOX. En effet, le 3- DPOX est

plus performant que les autres isomères et $E(\%)$ des dérivés testés évolue dans le sens suivant : 3-DPOX > 2-DPOX > 4-DPOX.

Ainsi, l'étude comparative des n-DPOX par S.I.E montre que le pouvoir protecteur de l'acier contre la corrosion en milieu acide dépend essentiellement de la position de l'atome d'azote dans le cycle pyridyle qui contribue à l'adsorption par l'intermédiaire de liaisons "donneur-accepteur" entre les électrons des doublets libres et les orbitales "d" non saturées du métal.

IV.3. Influence du temps d'immersion

Compte tenu de l'importance du temps d'immersion, nous avons tracé les courbes de R_t et C_{dl} en fonction du temps d'immersion (Figure IV.9). Le choix de la concentration $12 \times 10^{-4} M$ est justifié par le fait qu'à cette concentration, l'efficacité est maximale. Nous pouvons remarquer que la résistance de transfert (R_t) de l'acier sans addition de 3-DPOX diminue avec le temps d'immersion, alors qu'avec l'addition de l'inhibiteur, elle augmente.

Le changement de R_t est vraisemblablement dû au déplacement des molécules d'eau par les anions de l'acide et l'adsorption des molécules organiques sur la surface métallique, diminuant ainsi la vitesse des réactions de dissolution [11].

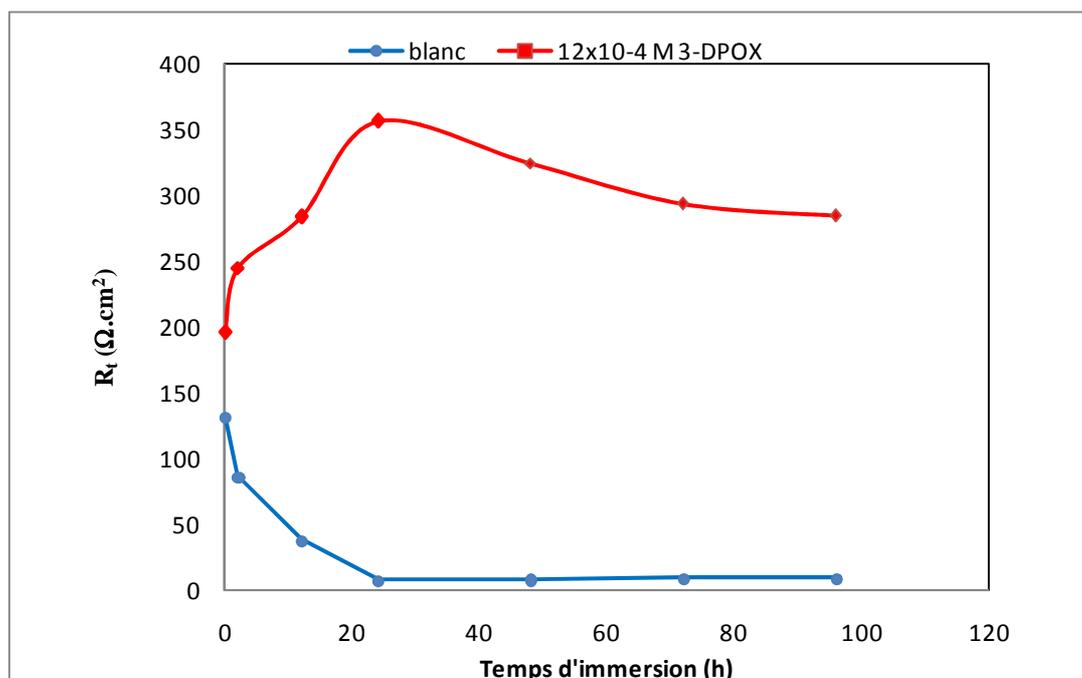


Figure IV.9 : Relation entre R_t et le temps d'immersion de l'acier dans HCl 1M avec ou sans $12 \times 10^{-4} M$ 3-DPOX.

IV.4. Isotherme d'adsorption

L'aptitude de la molécule organique à s'adsorber sur la surface de l'acier dépend de la position de l'atome d'azote dans le cycle pyridyle. L'interaction entre la surface métallique et les molécules n-DPOX peut se faire de deux manières. En solution acide, le substituant pyridyle existe sous forme de cation pyridinium et peut interagir avec le métal chargé négativement suite à l'adsorption des anions (Cl⁻) sur sa surface. L'adsorption des n-DPOX peut également se produire directement par l'intermédiaire de liaisons « donneur- accepteur » entre les électrons « π » de composés hétérocycliques et les orbitales «d» non saturées du métal [12]. Dans le cas du 2-DPOX et du 4-DPOX, le substituant pyridinium exerce un effet attracteur mésomère direct sur l'hétérocycle de l'oxadiazole. Cet effet est très faible dans le cas du 3-DPOX, où nous ne pouvons observer aucun effet attracteur direct (Figure IV.10), cela peut expliquer les efficacités inhibitrices plus élevées obtenues dans le cas du 3-DPOX.

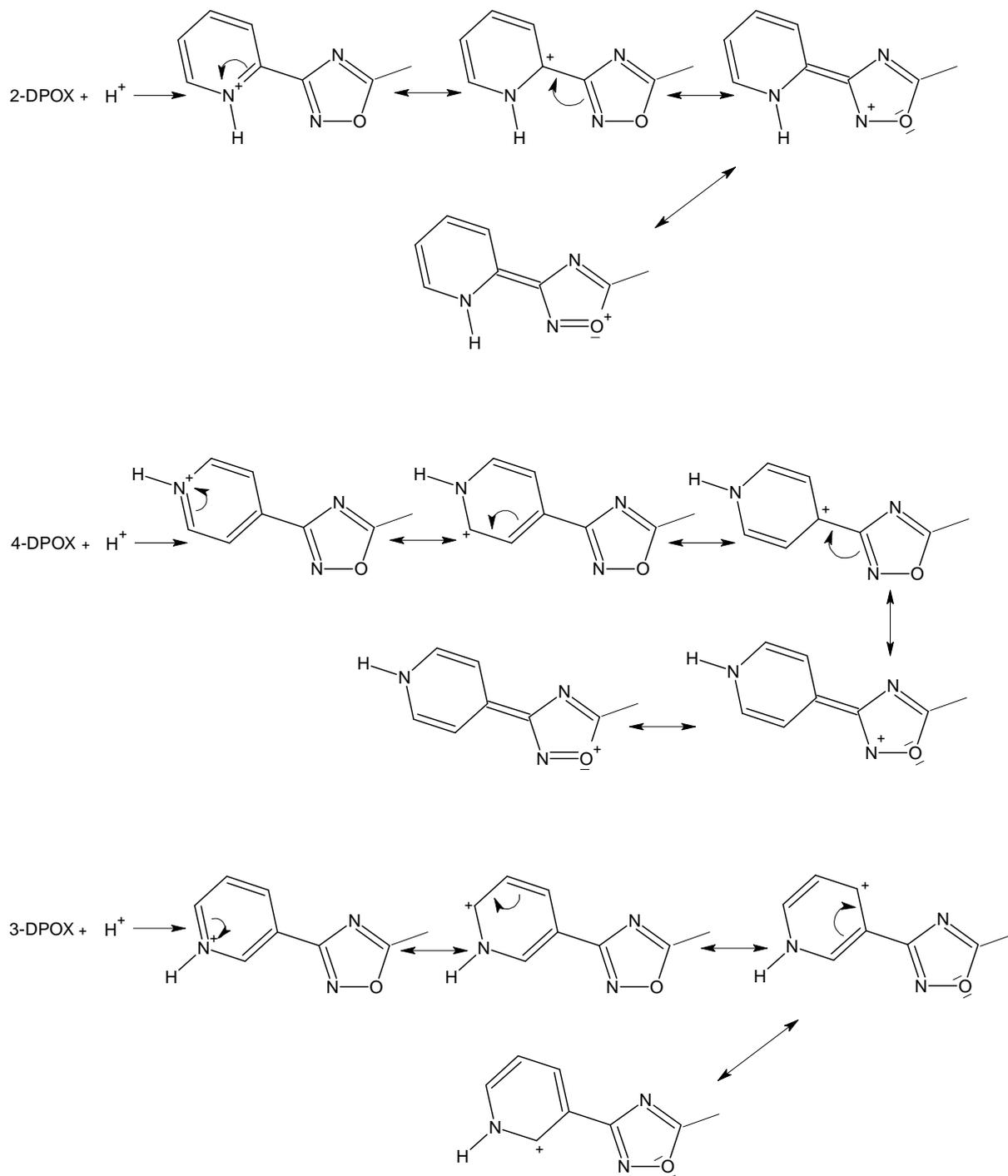


Figure IV.10 : Effet attracteur du pyridinium dans les molécules *n*-DPOX.

L'isotherme d'adsorption peut être déterminée si le mode d'action de l'inhibiteur est dû principalement à l'adsorption sur la surface métallique (càd à son blocage). Le type de l'isotherme d'adsorption peut fournir des informations supplémentaires concernant les propriétés inhibitrices des composés testés.

Afin de déterminer le type d'isotherme correspondant à l'adsorption des *n*-DPOX, les valeurs du taux de recouvrement de surface (θ) ont été calculées à l'aide de S.I.E. selon le

rapport $E(\%)/100$. Plusieurs isothermes d'adsorption ont été évaluées et l'isotherme d'adsorption de Langmuir s'est avérée le meilleur modèle capable de décrire l'adsorption des composés étudiés. L'isotherme de Langmuir est donnée par l'équation suivante :

$$\theta = \frac{bC_{inh}}{1 + bC_{inh}}$$

La courbe C_{inh}/θ en fonction de la concentration des n -DPOX est linéaire avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,99 (figures IV.11, IV.12 et IV.13). Les valeurs des pentes sont très proches de 1, confirmant que l'adsorption des n -DPOX en milieu chlorhydrique molaire obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

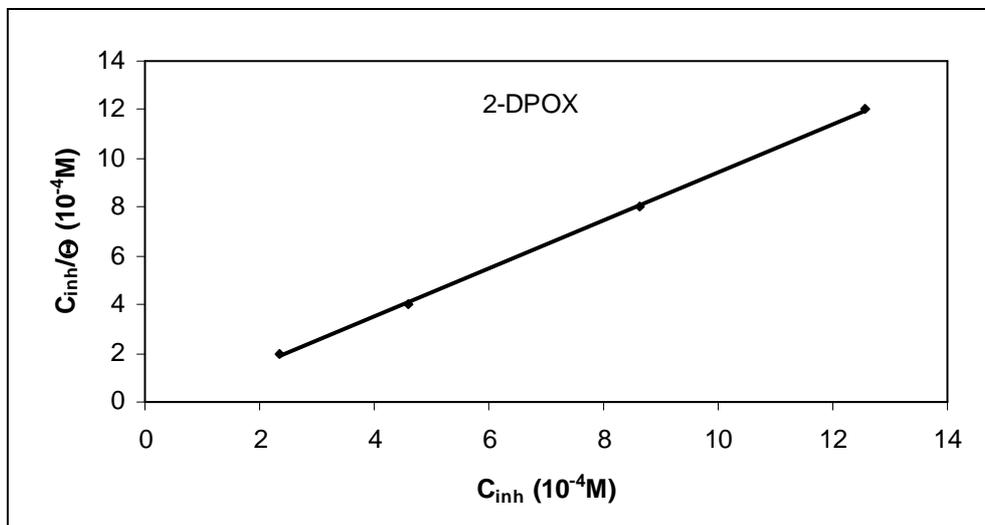


Figure IV.11 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence de 2-DPOX à 30°C.

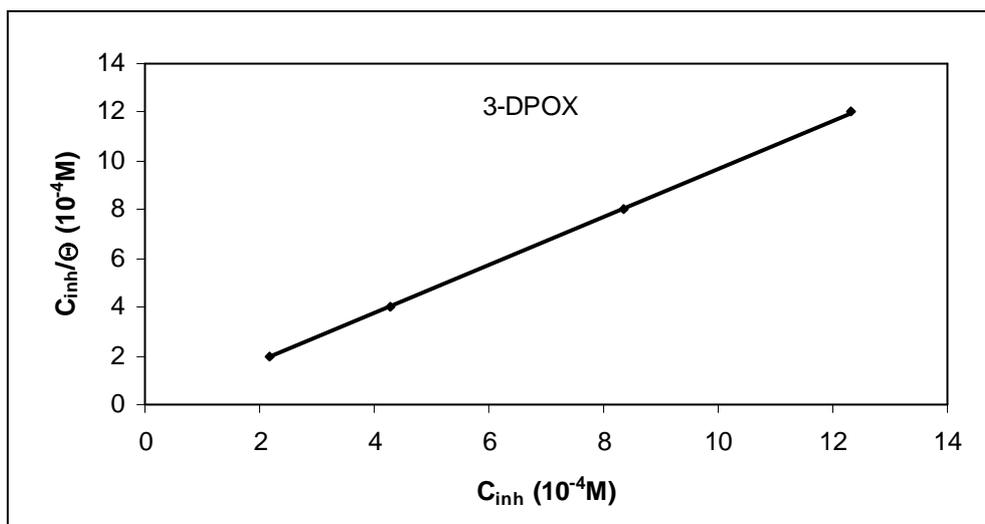


Figure IV.12 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence de 3-DPOX à 30°C.

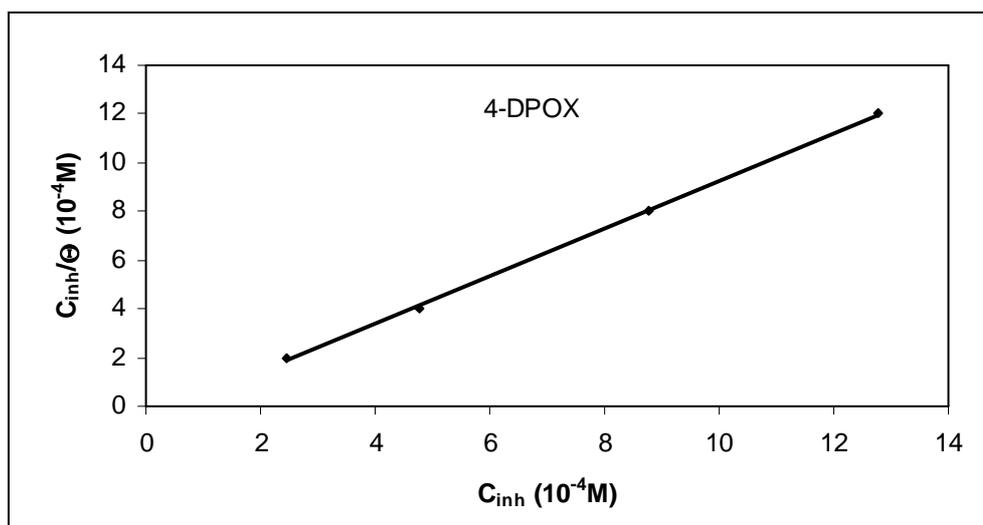


Figure IV.13 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence de 4-DPOX à 30°C.

L'isotherme d'adsorption de Langmuir a été utilisée, afin de déterminer les paramètres thermodynamiques. La valeur de la constante d'équilibre (K) est liée à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}^0) par l'équation suivante :

$$K = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}^0}{RT}\right)$$

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol l^{-1}) [13]. L'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}^0) peut donc être calculée (Tableau IV.2)

Les valeurs négatives de ΔG_{ads}^0 indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique. Généralement, les valeurs de ΔG_{ads}^0 , voisines de -20 kJ.mol^{-1} ou moins négatives, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), alors que celles proches de -40 kJ.mol^{-1} ou plus négatives impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [14]. Les valeurs de ΔG_{ads}^0 calculées sont voisines de -40 kJ.mol^{-1} dans le cas des n -DPOX, montrant que ces inhibiteurs sont chimisorbés sur la surface métallique (tableau IV.2).

Tableau IV.2 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption de n-DPOX dans HCl 1M

Inhibiteur	K (M ⁻¹)	R ²	ΔG^0_{ads} (kJ mol ⁻¹)
2- DPOX	24443,9012	0,999	-34,827
3- DPOX	51203,277	0,999	-36,633
4- DPOX	18152,1147	0,999	-34,075

IV.5. Analyse du film organique formé par spectroscopie des photoélectrons XPS

Pour une meilleure compréhension du mécanisme d'inhibition, nous avons effectué des analyses de surface par spectroscopie des photoélectrons XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) sur le film organique adsorbé sur la surface d'acier. Cette technique repose sur la mesure de l'énergie cinétique E_C du photoélectron éjecté de son orbite après l'envoi de rayons X sur l'échantillon placé sous vide (10⁻⁷ torrs) ; le tube à rayons X est équipé d'un monochromateur capable de sélectionner une longueur d'onde de travail. La caractérisation par XPS est effectuée sur le disque d'acier immergé pendant 24 h dans HCl 1M en présence de 12×10⁻⁴ M des n-DPOX. Ce dernier est retiré du milieu corrosif, rincé à l'eau distillée puis nettoyé et dégraissé dans l'éthanol sous ultrasons et finalement séché.

La présence des n-DPOX sur la surface de l'acier a été décelée en se basant sur les signaux caractéristiques C1s, O1s et N1s, présentés respectivement dans les figures ci-après.

Les spectres XPS C1s des n-DPOX ont montré la présence de trois pics, le premier vers 285,1 eV est caractéristique de la bande C-C [15], le deuxième pic à 286,8 eV correspond à la bande C-N [16] et le dernier à 289 eV est attribué à la bande C-O [17].

Les spectres XPS O1s des n-DPOX ont montré la présence de trois pics dont deux importants vers 530,3 et 531,7 eV attribués aux ions oxygène O²⁻ et au groupement hydroxyle OH⁻ dans l'oxyde FeOOH et/ou Fe(OH)₃ [18]. Ce résultat confirme les interactions entre le Cl⁻ et l'oxyde formé sur la surface du métal. Un troisième pic vers 533,2 correspond à l'oxygène de l'eau adsorbée.

Les spectres XPS $N1s$ ont montré la présence d'un pic vers 398,9 eV correspondant à la bande C-N puis un pic à 400,2 eV attribué à la bande N-O et un pic à 401,1 caractérisant l'azote chargé positivement $-N^+$ [18].

La surface de l'acier couverte par les molécules des n-DPOX (Figure IV.17, IV.21 et IV.25) a révélé l'existence d'une composante d'énergie de liaison à 711 eV ($Fe2p_{3/2}$) et à 724 eV ($Fe2p_{1/2}$) caractéristique de Fe^{3+} , montrant l'oxydation de la surface de l'acier [19]. L'augmentation du signal de $Fe2p$ confirme l'adsorption et la formation de film sur la surface de l'acier.

Ces études XPS montrent que les n-DPOX sont chimisorbés sur la surface de l'acier, que celle-ci est oxydée, et que l'inhibiteur organique est modifié. Le mécanisme d'adsorption des n-DPOX est donc essentiellement basé sur un transfert de charges entre l'inhibiteur organique et la surface d'acier en milieu HCl.

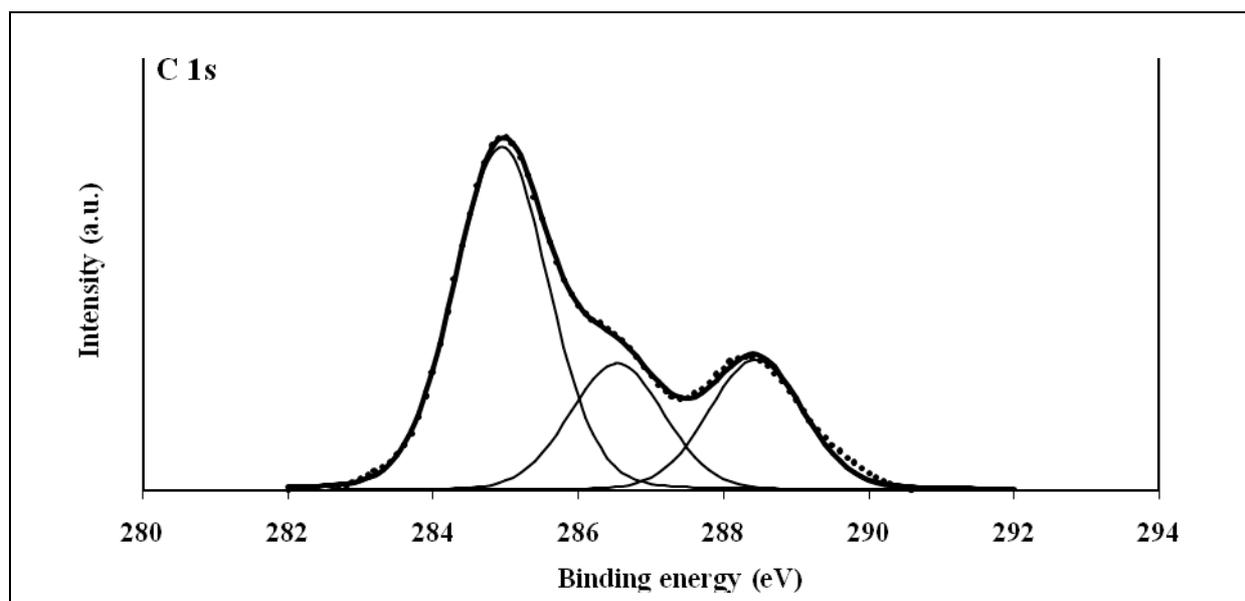


Figure IV.14 : Spectre $C1s$ pour la surface de l'acier exposée à une solution ($12 \times 10^{-4} M$ 2-DPOX+ HCl 1M) pendant 24 h à 30°C.

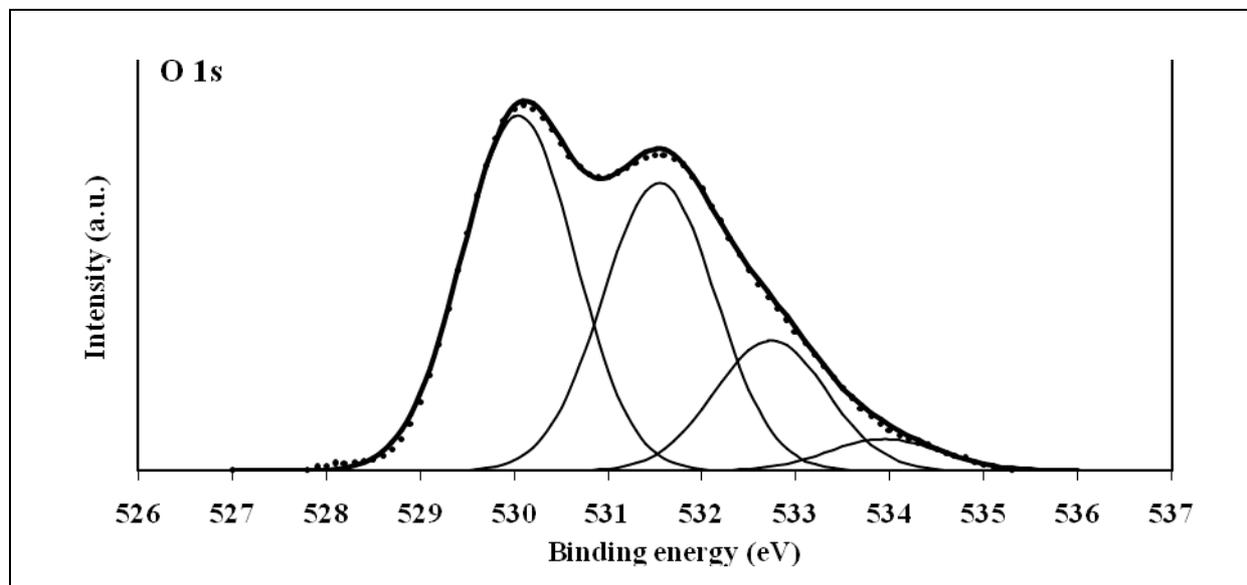


Figure IV.15 : Spectre O1s pour la surface de l'acier exposée à une solution (12×10^{-4} M 2-DPOX+ HCl 1M) pendant 24 h à 30°C.

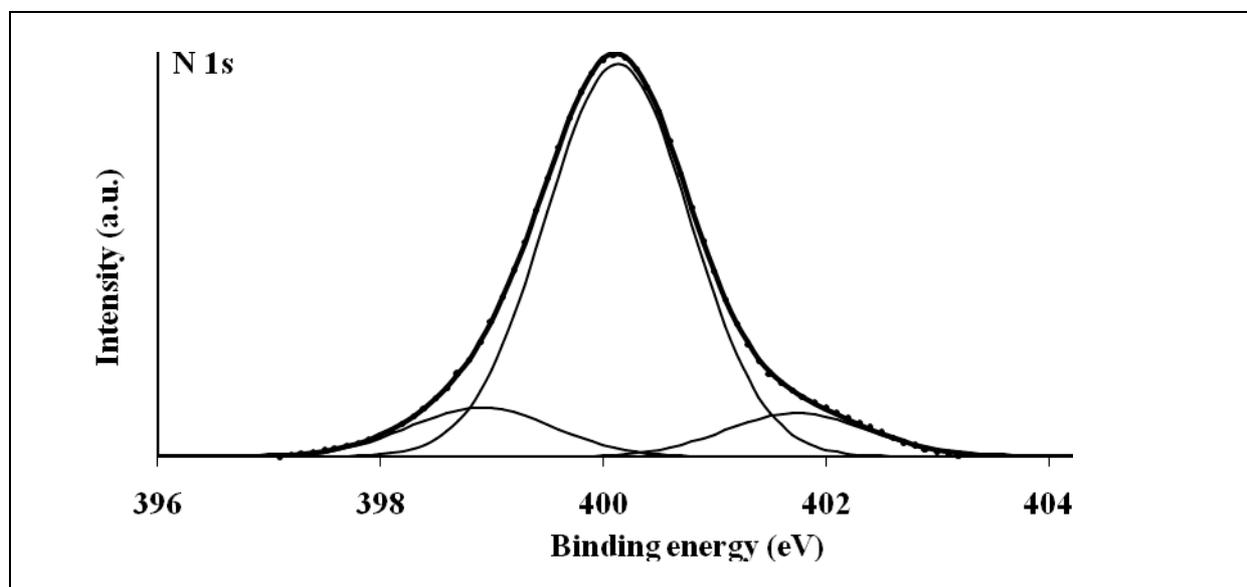


Figure IV.16 : Spectre N1s pour la surface de l'acier exposée à une solution (12×10^{-4} M 2-DPOX+ HCl 1M) pendant 24 h à 30°C.

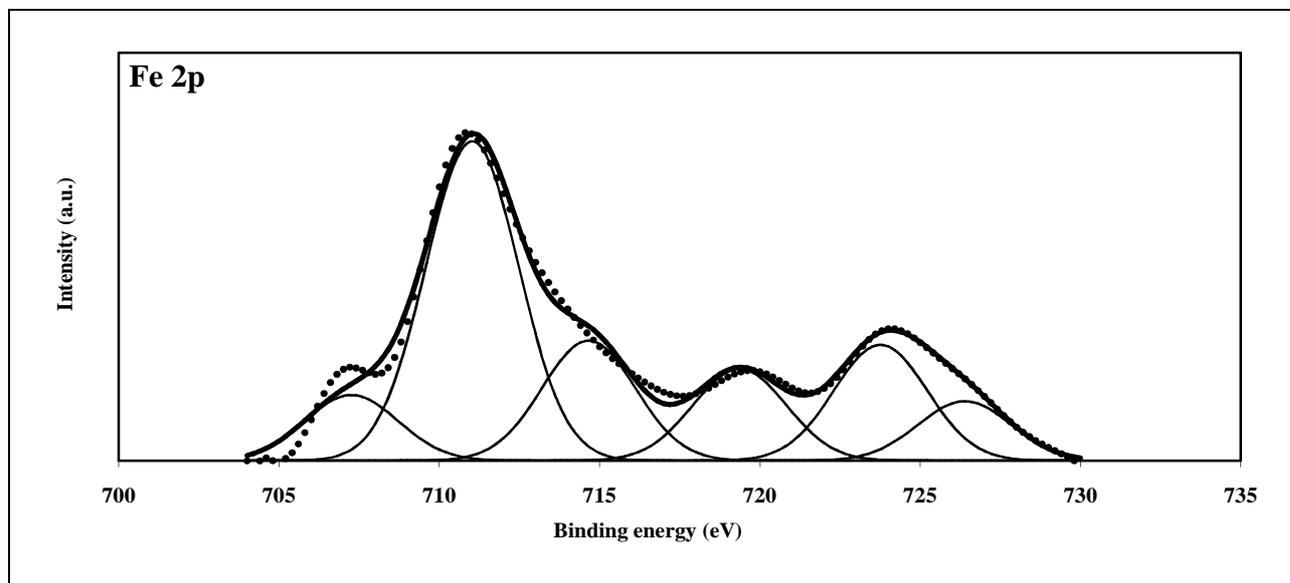


Figure IV.17 : Spectre Fe2p pour la surface de l'acier exposée à une solution (12×10^{-4} M 2-DPOX+ HCl 1M) pendant 24 h à 30°C.

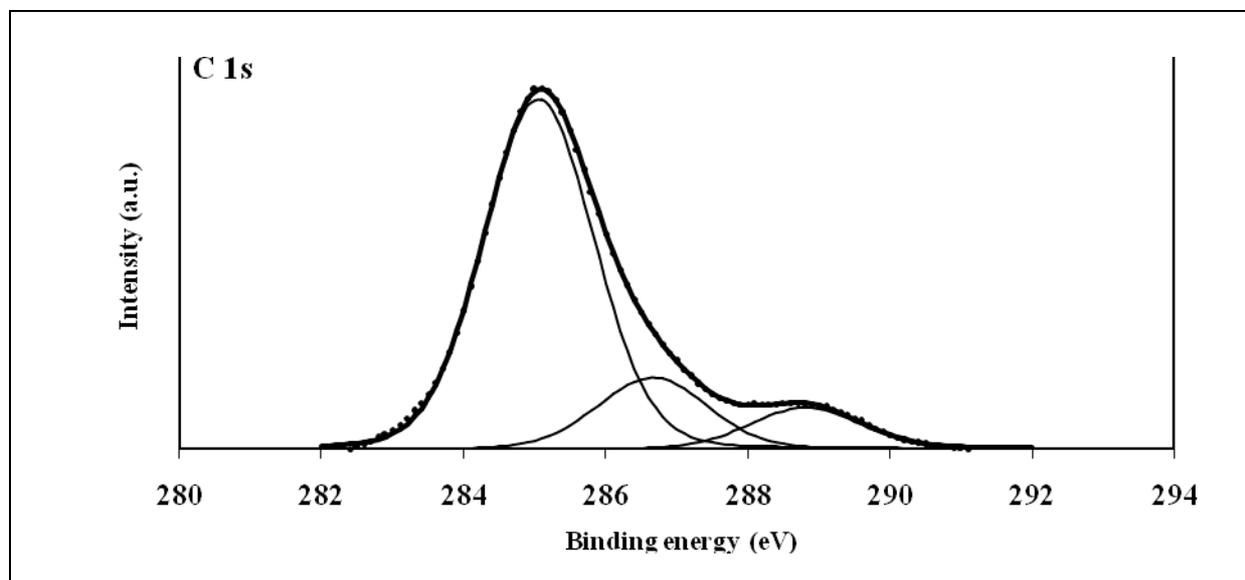


Figure IV.18 : Spectre C1s pour la surface de l'acier exposée à une solution (12×10^{-4} M 3-DPOX+ HCl 1M) pendant 24 h à 30°C.

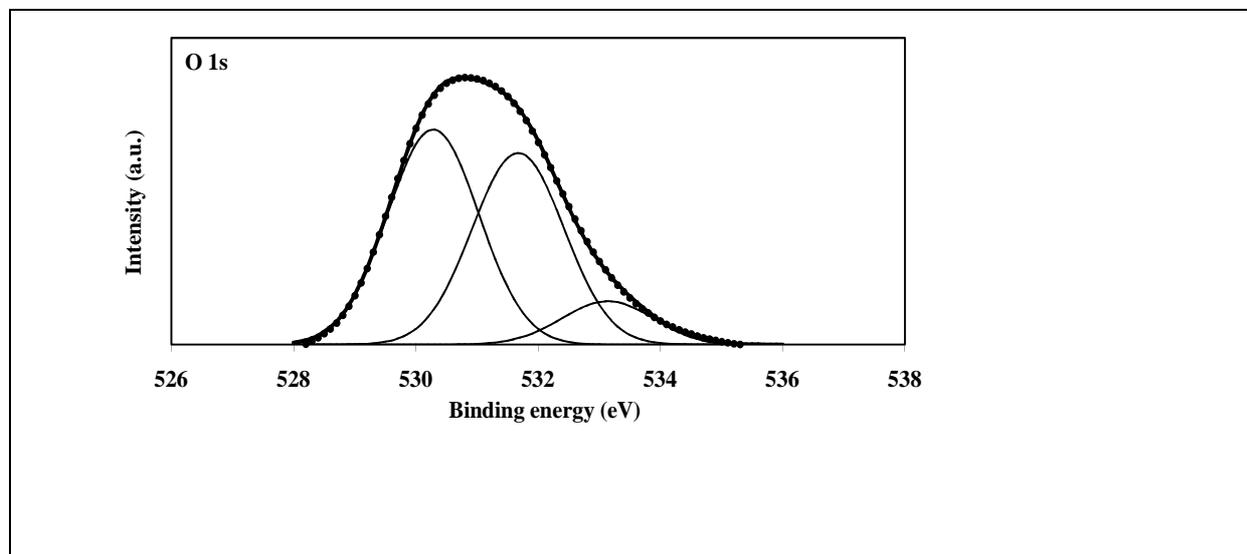


Figure IV.19 : Spectre O1s pour la surface de l'acier exposée à une solution (12×10^{-4} M 3-DPOX+ HCl 1M) pendant 24 h à 30°C.

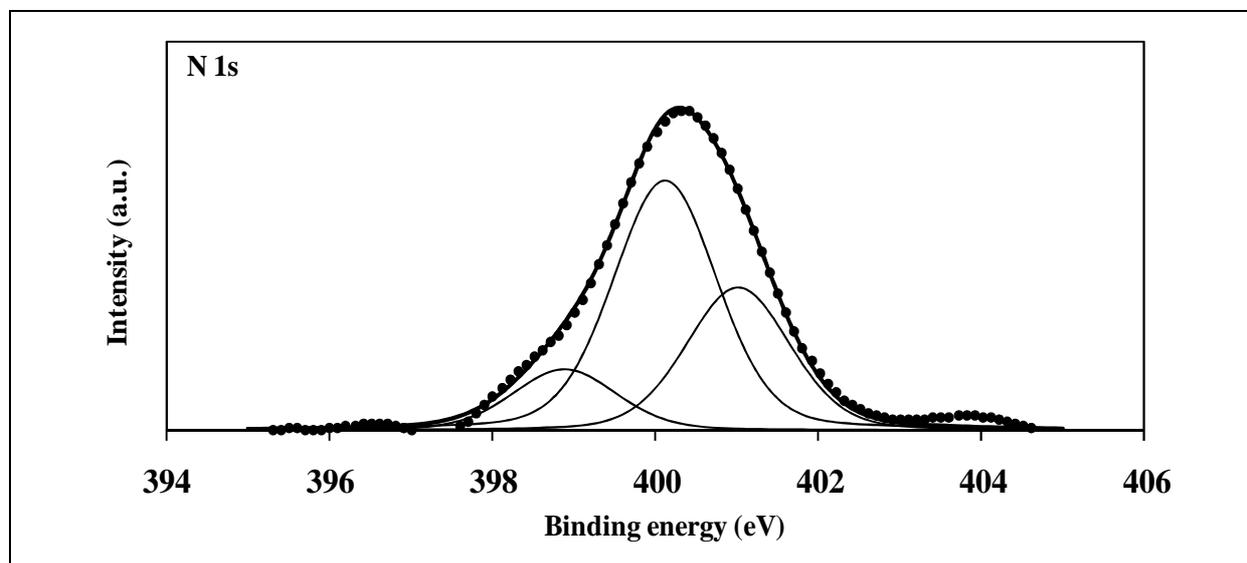


Figure IV.20 : Spectre N1s pour la surface de l'acier exposée à une solution (12×10^{-4} M 3-DPOX+ HCl 1M) pendant 24 h à 30°C.

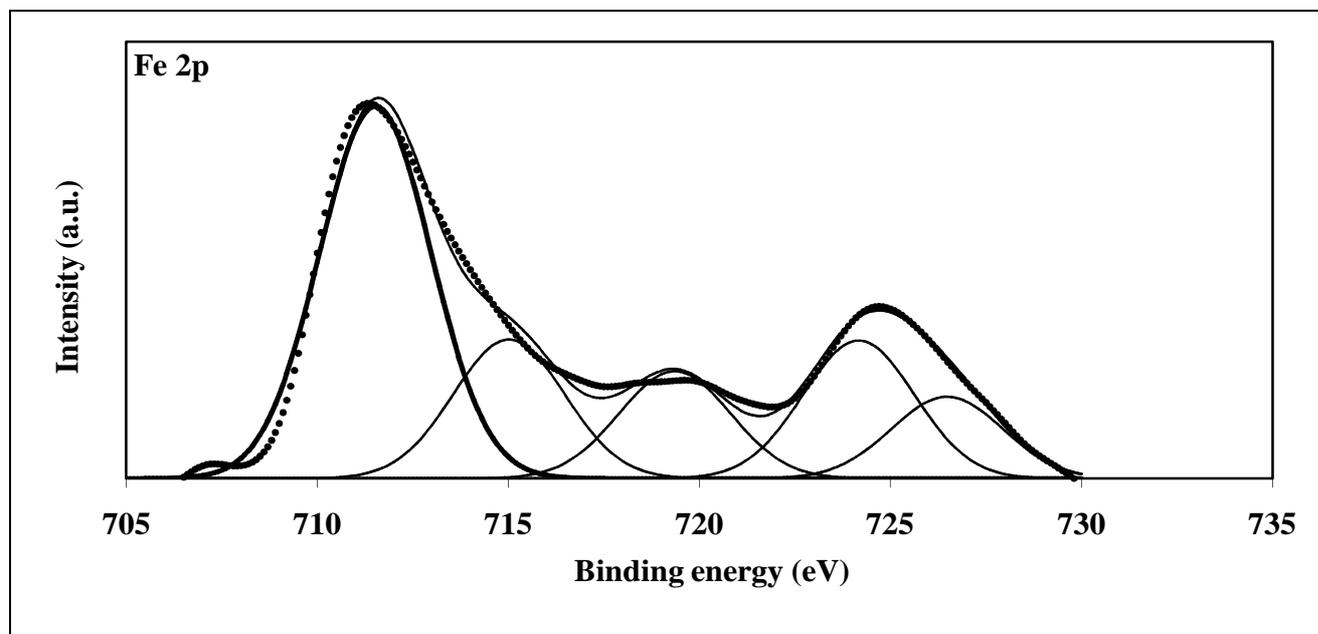


Figure IV.21 : Spectre Fe2p pour la surface de l'acier exposée à une solution (12×10^{-4} M 3-DPOX+ HCl 1M) pendant 24 h à 30°C.

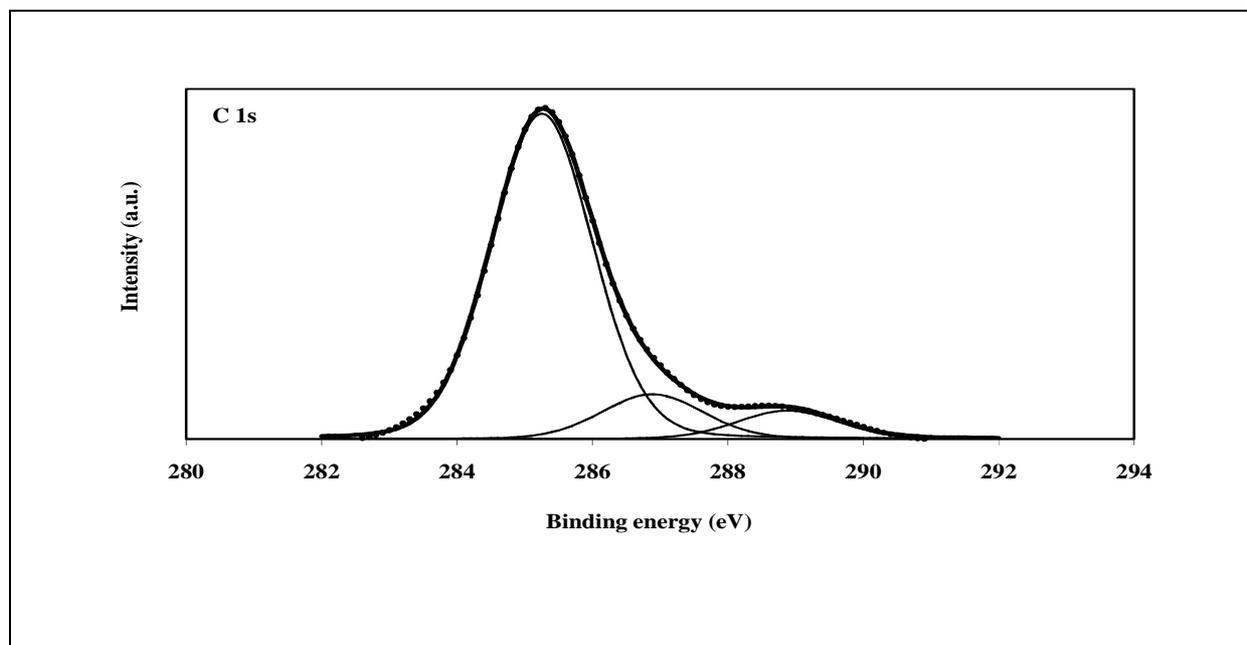


Figure IV.22 : Spectre C1s pour la surface de l'acier exposée à une solution (12×10^{-4} M 4-DPOX+ HCl 1M) pendant 24 h à 30°C.

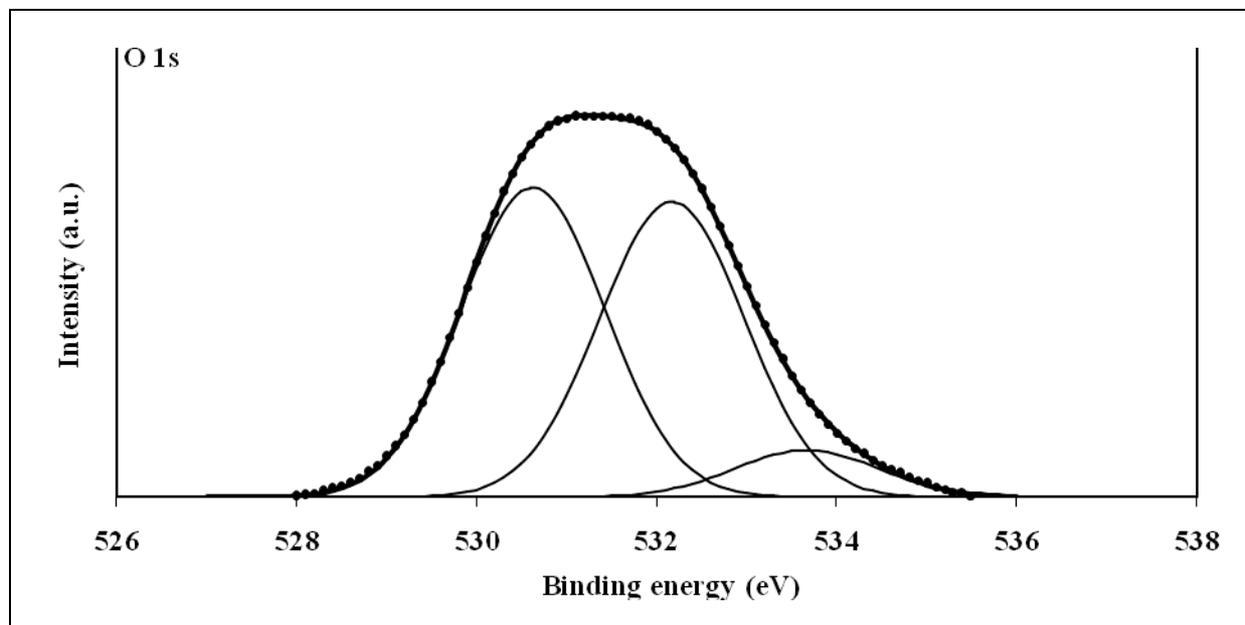


Figure IV.23 : Spectre *O1s* pour la surface de l'acier exposée à une solution (12×10^{-4} M 4-DPOX+ HCl 1M) pendant 24 h à 30°C.

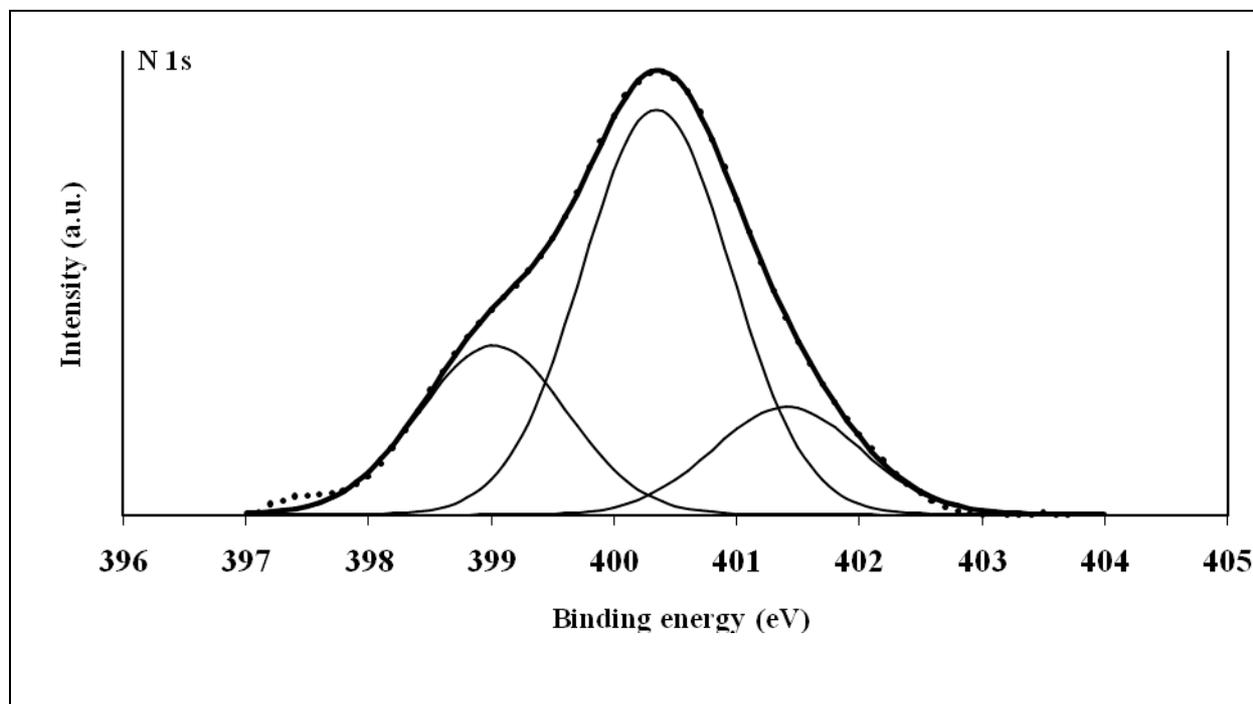


Figure IV.24 : Spectre *N1s* pour la surface de l'acier exposée à une solution (12×10^{-4} M 4-DPOX+ HCl 1M) pendant 24 h à 30°C.

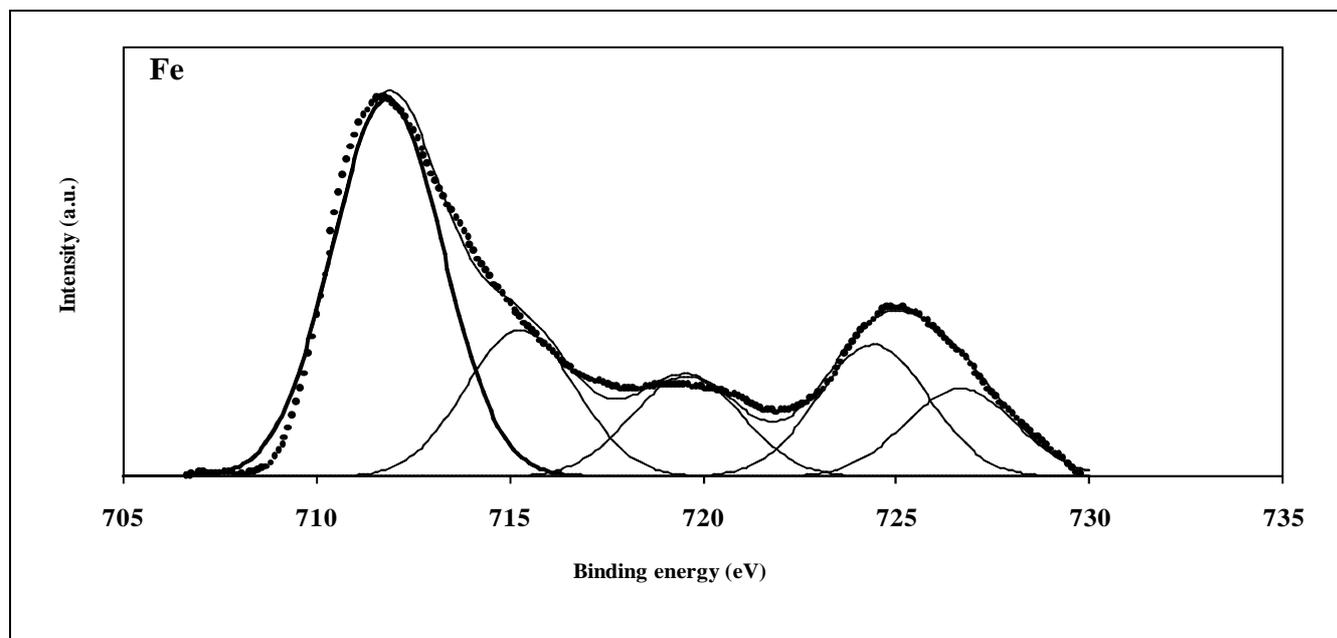


Figure IV.25 : Spectre Fe2p pour la surface de l'acier exposée à une solution (12×10^{-4} M 4-DPOX+ HCl 1M) pendant 24 h à 30°C.

IV.6. Corrélation entre structure moléculaire et activité anti-corrosion

IV.6.1 Généralités

Plusieurs travaux ont été réalisés afin de corréler l'effet des substituants à l'efficacité inhibitrice des molécules organiques à base de pyridines [20], d'anilines [21], d'amines aliphatiques [22], de thiophènes [23], d'acides benzoïques [24], etc... Une relation quantitative a été proposée par Donahue et Nobe [25] reliant l'efficacité inhibitrice et la constante de Hammett qui est une mesure de l'aptitude d'un substituant à augmenter ou à diminuer la densité électronique sur un site donné dans une structure aromatique.

Parmi les méthodes utilisées pour corréler les phénomènes observés avec la structure moléculaire, on trouve le QSAR (quantitative structure-activity relationships) [26].

La conception des molécules capables d'inhiber la corrosion des métaux peut être envisagée en utilisant le QSAR [27]. Deux différentes approches ont été utilisées pour le

développement du QSAR dans le domaine de l'inhibition de la corrosion par les composés organiques [28]. La première est une approche empirique pour laquelle chaque groupe fonctionnel de la molécule inhibitrice contribue d'une façon unique, indépendante et additive à l'inhibition de la corrosion [29]. La deuxième approche est une approche semi-empirique. Les différents descripteurs de la molécule, à savoir l'énergie HOMO (*highest occupied molecular orbital*) = l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée, l'énergie LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) = l'énergie de la première orbitale moléculaire inoccupée et le moment dipolaire (μ), déterminés par la mécanique quantique sont corrélés avec l'efficacité inhibitrice. Le problème de la corrélation entre la structure des composés organiques et leur effet inhibiteur en utilisant le QSAR semi-empirique a fait l'objet de plusieurs investigations. L'application du QSAR dans l'étude de quelques inhibiteurs organiques de la corrosion des métaux en milieu acide a été reportée par Growcock et coll. [30], Abdul-Ahad et Al-Madfai [31], Dupin et coll. [32] et Lukovits et coll. [33]. Le travail de Growcock et coll. s'est basé sur les modèles de Hansch [34] et celui de Dupin et coll. était fondé sur un modèle linéaire proposé par Free et Wilson (group-contribution).

IV.6.2 Le modèle utilisé

Les modèles linéaires ou non linéaires proposés dans la littérature pour l'étude de la corrélation entre l'efficacité inhibitrice des composés organiques et leurs structures moléculaires en utilisant le QSAR, ont été basés sur les isothermes d'adsorption [33]. L'efficacité inhibitrice a été évaluée à l'aide de la gravimétrie ou l'intensité du courant de corrosion.

Etant donné que le mécanisme d'inhibition de la corrosion des métaux en milieu acide par des composés organiques est essentiellement basé sur le processus de transfert de charges électroniques, il nous a donc semblé judicieux de faire appel à la résistance de transfert de charges (R_t) déterminée par la spectroscopie d'impédance électrochimique pour trouver une corrélation entre la structure moléculaire et l'activité anti-corrosion.

Par conséquent, il nous a semblé intéressant de proposer un modèle linéaire basé sur la deuxième approche du QSAR, la méthode semi-empirique, qui relie le rapport $1/R_t$ aux indices chimiques quantiques de la molécule, à savoir E_{HOMO} , E_{LUMO} , le moment dipolaire μ et C_{inh} , la concentration en inhibiteur dans le milieu corrosif [35], soit:

$$1/R_{t,i} = \sum_j (A \mu_{,j} + B E_{\text{HOMO},j} + C E_{\text{LUMO},j}) C_{\text{inh},i} \quad \text{“Linear Resistance” (LR)}$$

où A, B et C sont les coefficients des variables énergétiques de la molécule j. $C_{\text{inh},i}$ correspond à la concentration de l'inhibiteur pour (i) essais. $1/R_{t,i}$ est l'inverse de la résistance de transfert de charges pour (i) expériences.

Tous les calculs théoriques sont effectués en utilisant la méthode AM1 [73] au niveau RHF (Restricted Hartree Fock) à l'aide du logiciel Spartran Plus (5,0) package pour PC (Irvine Inc.). Aucune contrainte n'est imposée pour l'optimisation de la géométrie.

IV.6.3 Résultats

Afin de mieux comprendre les réactions des inhibiteurs étudiés, des calculs théoriques ont été réalisés pour les différentes conformations possibles du 3,5-bis(n-pyridyl)-1,2,4-oxadiazole ; des calculs quantiques ont été réalisés par la méthode DFT. Les résultats sont analysés en terme de pKa calculé pour les conformations possibles de la molécule étudié. La réaction a été effectuée en milieu acide pour permettre la protonation de l'atome d'azote du cycle pyridyle du ligand 3,5-bis (n-pyridyl)-1,2,4-oxadiazole, menant ainsi à la formation des espèces protonées ou diprotonées.

Pour les espèces protonées, deux conformations résultent de la position de l'atome d'azote protoné du cycle pyridyle. Une conformation dont l'azote protoné est plus proche des deux atomes d'azote du cycle oxadiazole (conformation **a**) et une seconde conformation dont l'azote protoné est plus proche à la fois de l'atome d'oxygène et de l'atome d'azote du cycle oxadiazole (conformation **b**).

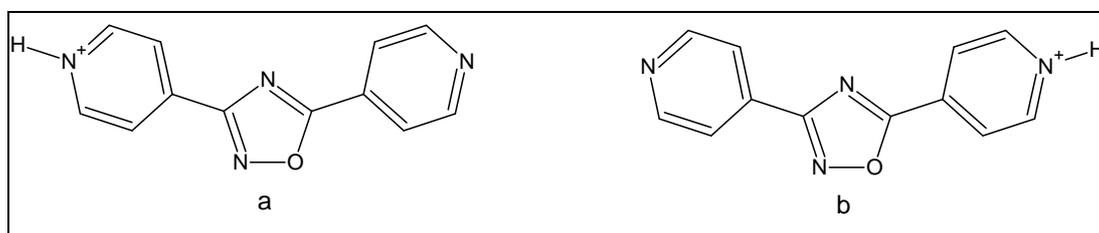


Figure IV.26 : Structures protonées de 3,5-bis(4-pyridyl)-1,2,4-oxadiazole.

Nous avons établi des corrélations en utilisant le modèle LR pour chaque conformation séparément (déprotonée, protonée côté oxygène, protonée côté azote et diprotonée) dans le vide.

La corrélation entre les valeurs mesurées et calculées de R_t est excellente, avec un coefficient de corrélation $R = 0,99$ et une valeur de Fischer $F = 89$, dans tout les cas étudiés (Figure IV.25), traduisant la bonne corrélation entre la structure moléculaire des dérivés hétérocycliques testés et leur activité anticorrosion. Cette corrélation significative montre que la variation, du pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu acide avec la structure, peut être expliquée en termes de propriétés électroniques.

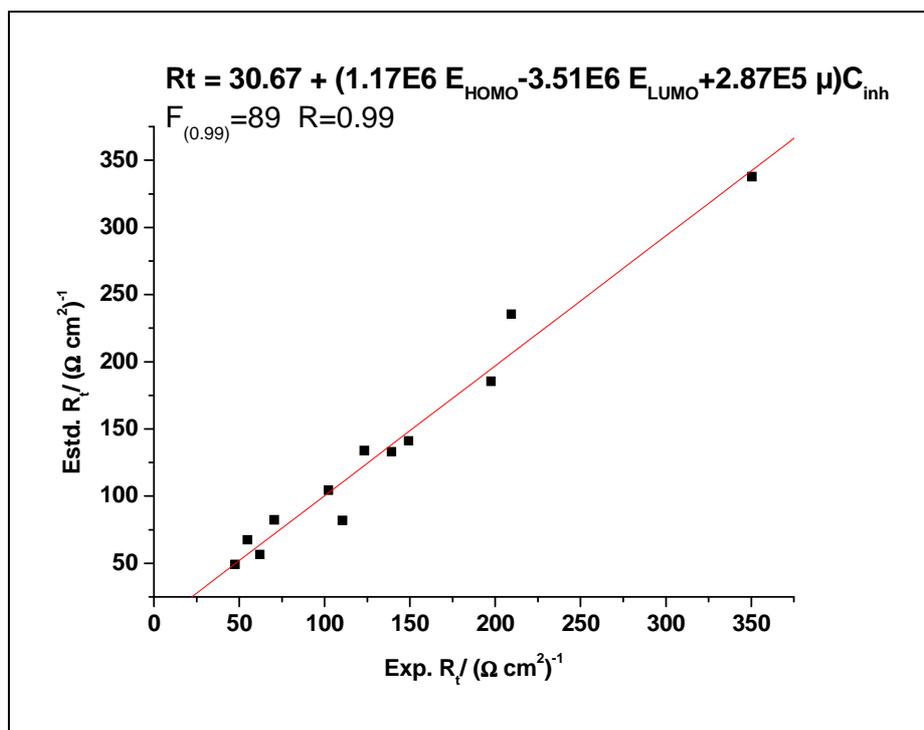


Figure IV.25. R_t calculée en fonction de R_t mesurée pour la famille n -DPOX avec calcul dans le vide

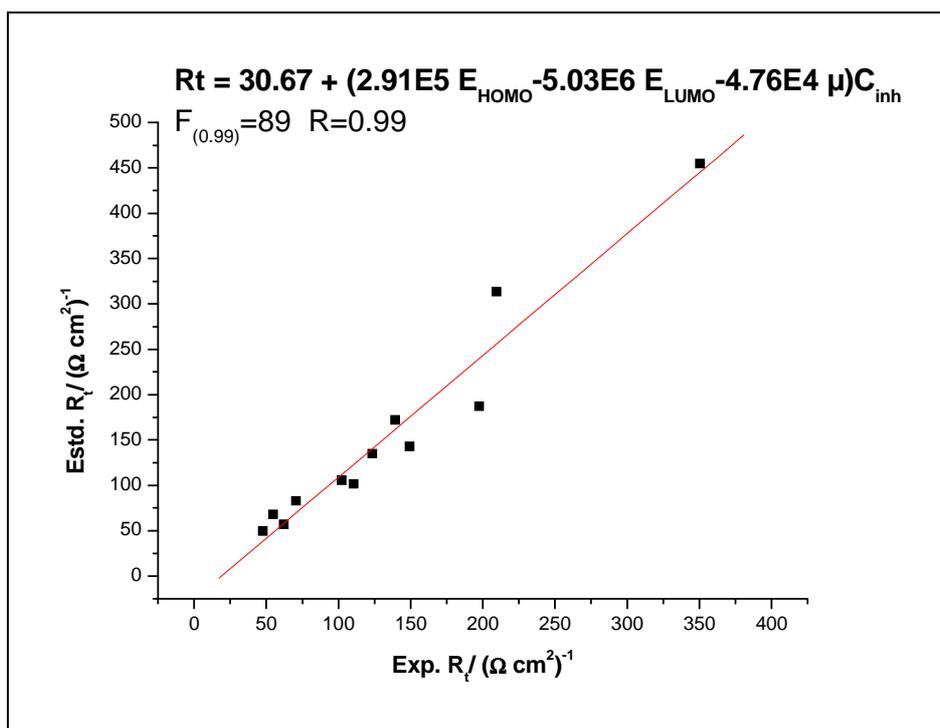


Figure IV.26. R_t calculée en fonction de R_t mesurée pour la famille protonée côté oxygène avec calcul dans le vide

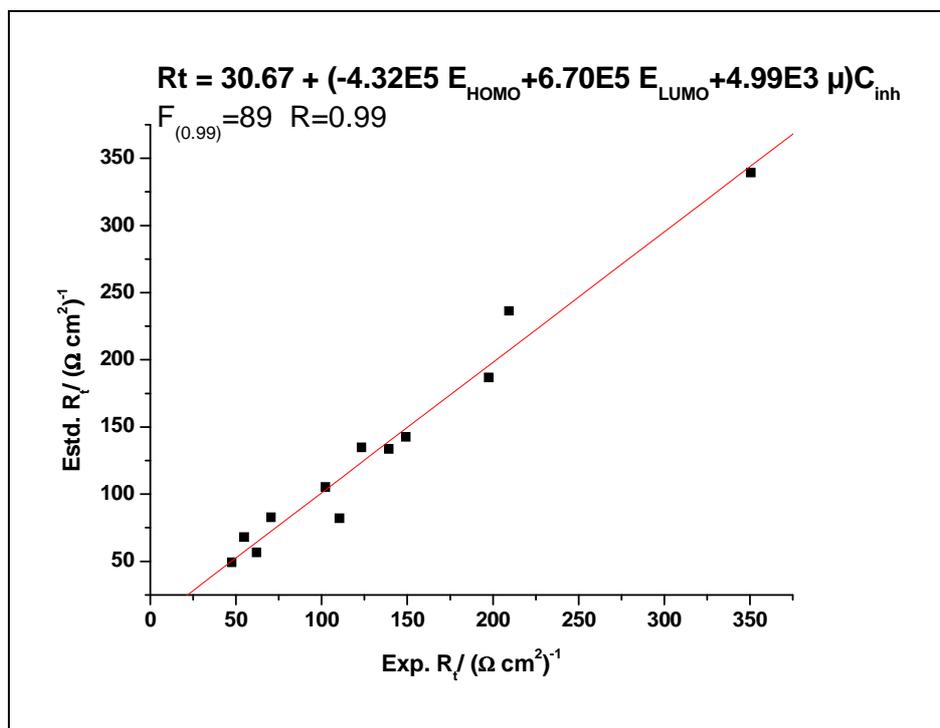


Figure IV.27. R_t calculée en fonction de R_t mesurée pour la famille protonée côté azote avec calcul dans le vide

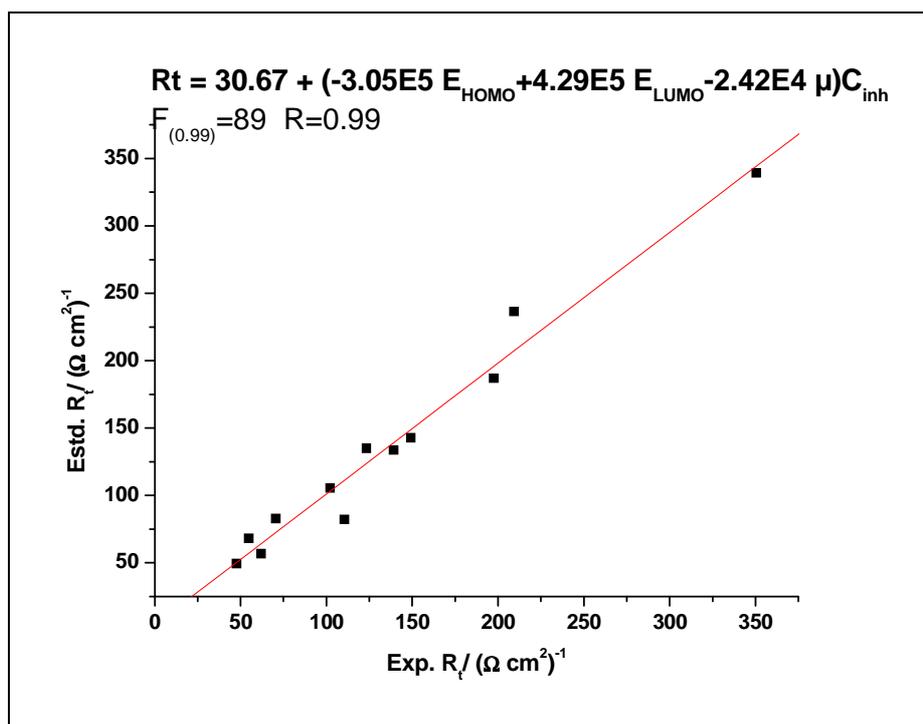


Figure IV.28. R_t calculée en fonction de R_t mesurée pour la famille diprotonée avec calcul dans le vide

IV.7. Conclusion

Substitués en position 3 et 5 par des groupements aromatiques (pyridyl), les 1,2,4-oxadiazoles sont d'excellents inhibiteurs de la corrosion de l'acier en milieu acide, même à très faibles concentrations. Le 3,5-bis(3-pyridyl)-1,2,4-oxadiazole présente une meilleure efficacité inhibitrice, de l'ordre de 97% pour la concentration 12×10^{-4} en milieu acide chlorhydrique. Les *n*-DPOX agissent par adsorption à la surface de l'acier selon l'isotherme de Langmuir. Les valeurs de ΔG_{ads}^0 calculées et l'analyse XPS montrent que les (n-pyridyl)-1,2,4-oxadiazoles sont chimisorbés sur la surface métallique. Ces études ont été complétées par des calculs théoriques visant à corréliser les résultats issus des mesures expérimentales à l'effet de la structure moléculaire des différentes familles testées en employant un modèle linéaire basé sur l'approche de QSAR semi-empirique, joignant la résistance de transfert de charges (R_t) et certains paramètres quantiques de la molécule. Un coefficient de régression ($R \sim 0,99$) a été obtenu, traduisant la bonne corrélation entre les valeurs de R_t mesurées et celles calculées en utilisant le modèle théorique. Une étude de l'action inhibitrice des *n*-DPOX est envisagée en milieu sulfurique et en milieu perchlorique.

Bibliographie

- [1] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edition, Alden Press, Oxford* (1993).
- [2] Nace Glossary of Corrosion Terms, *Mat. Prot.*, **4**, 79 (1965).
- [3] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, B. Mernari and H. Elattari, *J. Appl. Electrochem.*, **29**, 1073 (1999).
F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel and J. C. Hornez, *Corros. Sci.*, **41**, 789 (1999).
M. A. Quraishi and R. Sardar, *Mat. Chem. Phys.*, **78**, 425 (2002).
F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel and J.C. Hornez, *Corrosion*, **55**, 968 (1999).
F. Bentiss, M. Traisnel, H. Vezin, H. F. Hildebrand and M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **46**, 2781 (2004).
- [4] M. Outirite, M. lebrini, F. bentiss and M. Lagrenée, *J. Heterocyclic chem.*, **45**(2), 503 (2008).
- [5] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva and M. Christov, *Corros. Sci.*, **45**, 33 (2003).
F. Mansfeld, M.W. Kending and S. Tsai, *Corrosion*, **37**, 301 (1982).
- [6] K. Es-salah, M. Keddad, K. Rahmouni, A. Shrirri and H. Takenouti, *Electrochim. Acta*, **49**, 2771 (2004).
- [7] F. B. Growcock and R. J. Jasinski, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2310 (1989).
P. Li, J. Y. Lin, K. L. Tan and J. Y. Lee, *Electrochim. Acta*, **42**, 605 (1997).
- [8] A. A. Hermas, M. S. Morad and M. H. Wahdan, *J. Appl. Electrochem.*, **34**, 95 (2004).
- [9] C. A. Schiller and W. Strunz, *Electrochim. Acta*, **46**, 3619 (2001).
D. A. Lopez, S. N. Simison and S. R. de Sanchez, *Electrochim. Acta*, **48**, 845 (2003).
- [10] S. Martinez and M. Metikos-Hukovic, *J. Appl. Electrochem.*, **33**, 1137 (2003).
H. Ma, X. Cheng, G. Li, S. Chen, Z. Quan, S. Zhao and L. Niu, *Corros. Sci.*, **42**, 1669 (2000).
- [11] F. B. Growcock and R.J. Jasinski, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2310 (1989).
- [12] N. Hackerman and A. C. Makrids., *J. Phys.Chem.*, **59**, 707 (1955).
- [13] J. Flis and T. Zakroczymski, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2458 (1996).
- [14] F. M. Donahue and K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 886 (1965).
G. Banerjee and S. N. Malhotra, *Corrosion*, **48**, 10 (1992).
W. Durnie, R.D. Marco, A. Jefferson and B. Kinsella, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1751 (1999).
- [15] K. Yamamoto, Y. Koga and S. Fujiwara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 123 (2001).

- [16] A. Mansour and D. Ugolini, *Phys. Rev.*, **47**, 10201 (1993).
- [17] J. J. Lia, W. T. Zheng, Z. S. Jin, T. X. Gai, G. R. Gu, H. J. Bian and C. Q. Hu, *Vacuum* **72**, 233 (2004).
- [18] K. Babic-samardzija, C. Lupu, N. Hackerman, A. R. Barron and A. Luttge, *Langmuir*, **21**, 12196 (2005).
- [19] W. Temesghem and P. M. a. Sherwood, *Anal. Bioanal Chem.*, **373**, 601 (2002).
- A. S. Lima and A. Atrens, *Appl. Phys.*, **51**, 411 (1990).
- [20] V.P. Grigoev and V.V. Eklilil, *Prot. Met.*, **4**, 23 (1968).
- J. Vosta and J. Eliasek, *Corros. Sci.*, **11**, 223 (1971).
- [21] J. Vosta, J. Eliasek and P. Knizek, *Corrosion*, **32**, 183 (1976).
- [22] B.M. Larkin and I.L. Rosenfeld, *Prot. Met.*, **12**, 235 (1976).
- [23] Z.S. Smialowska and M. Kaminski, *Corros. Sci.*, **13**, 1 (1973).
- [24] A. Akimaya and k. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 999 (1970).
- [25] F.M. Donahue and K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 886 (1966).
- F.M. Donahue and K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 1012 (1967).
- [26] C. Hansch and A. Leo, *Exploring QSAR : Fundamentals and Applications in Chemistry and Biology*, American Chemical Society, Washington, DC 1995.
- [27] W. R. Purcell, G. E. Bass and J. M. Clayton, *Strategy of Drug Design : A Guide to Biological Activity*, John Willey & Sons, New York, (1973) p. 120.
- T. Ban, T. Fujita, *J. Med. Chem.*, **12**, 353 (1969).
- [28] F. B. Growcock, *Corrosion*, **45**, 1003 (1989).
- [29] S. M. Free, J. W. Wilson, *J. Med. Chem.*, **7**, 395 (1964).
- C. Hansch and T. Fujita, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 1616 (1964).
- C. Hansch, *Ann. Rep. Med. Chem. U.S.A.*, **33**, 348 (1968).
- G. W. Snedecor and W.G. Cochran, *Statistical Methods*, Ames, IA: Iowa State University Press, 117 (1972).
- [30] F. B. Growcock and W.W. Frenier, P.A. Andreozzi, *Corrosion*, **45**, 1007 (1989).
- [31] P. G. Abdul-Ahad and S.H.F. Al Madfai, *Corrosion*, **45**, 978 (1989).
- [32] P. Dupin, D.A. Vilovia-Vera, A. de Savignac, A. Lattes and P. Haicour, Proc. 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 1980, p.301.
- [33] I. Lukovits, K. Pálfi, I. Bakó and E. Kálmán, *Corrosion*, **53**, 915 (1997).
- [34] C. Hansch, *Ann. Rep. Med. Chem. U.S.A.*, **33**, 348 (1968).
- [35] F. Bentiss, M. Traisnel, H. Vezin and M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **45**, 371 (2003).

Chapitre V : SYNTHÈSE ET ÉTUDE STRUCTURALE DES COMPLEXES BINUCLEAIRES DU CUIVRE (II) AVEC LE 3,5-DIACÉTOXIME-4-MÉTHYLPYRAZOLE

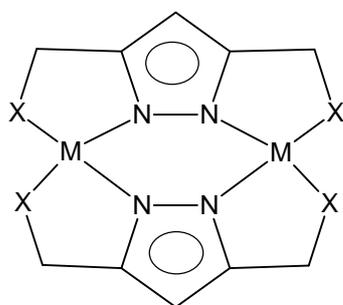
V.1. Introduction

La conception et la synthèse de nouveaux complexes de coordination pouvant conduire à l'élaboration de nouvelles structures polymériques ont été intensivement explorées au cours de cette décennie [1], ces composés ayant des applications potentielles prometteuses dans le domaine de la chimie supramoléculaire, en catalyse, magnétisme, inhibition de la corrosion... [2].

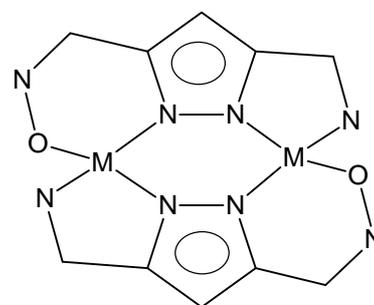
En conséquence, de nombreux polymères de coordination ont été préparés en prenant en considération la nature de l'ion métallique ainsi que la forme, la flexibilité, la symétrie et la fonctionnalité du ligand organique [3].

L'anion pyrazolate peut se comporter comme un ligand pontant par l'intermédiaire de ses deux atomes d'azote et conduire à des espèces bi et polynucléaires [4].

Substitué en position 3 et 5 par des fonctions chélatantes, l'anion pyrazolate peut conduire à des complexes binucléaires endogènes du type 1.



Type 1



Type 2

Schéma V.1: Complexes binucléaires de l'anion pyrazolate

L'utilisation de groupements fonctionnels tels que les oximes pour complexer les métaux peut s'avérer intéressante car elles sont généralement d'une préparation facile, de plus de tels systèmes peuvent tirer avantage de la possibilité de deux modes de coordination différents via l'atome d'azote et l'atome d'oxygène conduisant à des complexes binucléaires du type 2 avec des métallocycles à 5 et 6 chaînons [5]. Nous exposons dans ce chapitre la

synthèse et l'étude des complexes du cuivre (II) avec le 3,5-diacétoxime-4-méthylpyrazole noté H₃dampdo. Leurs propriétés magnétiques seront aussi présentées.

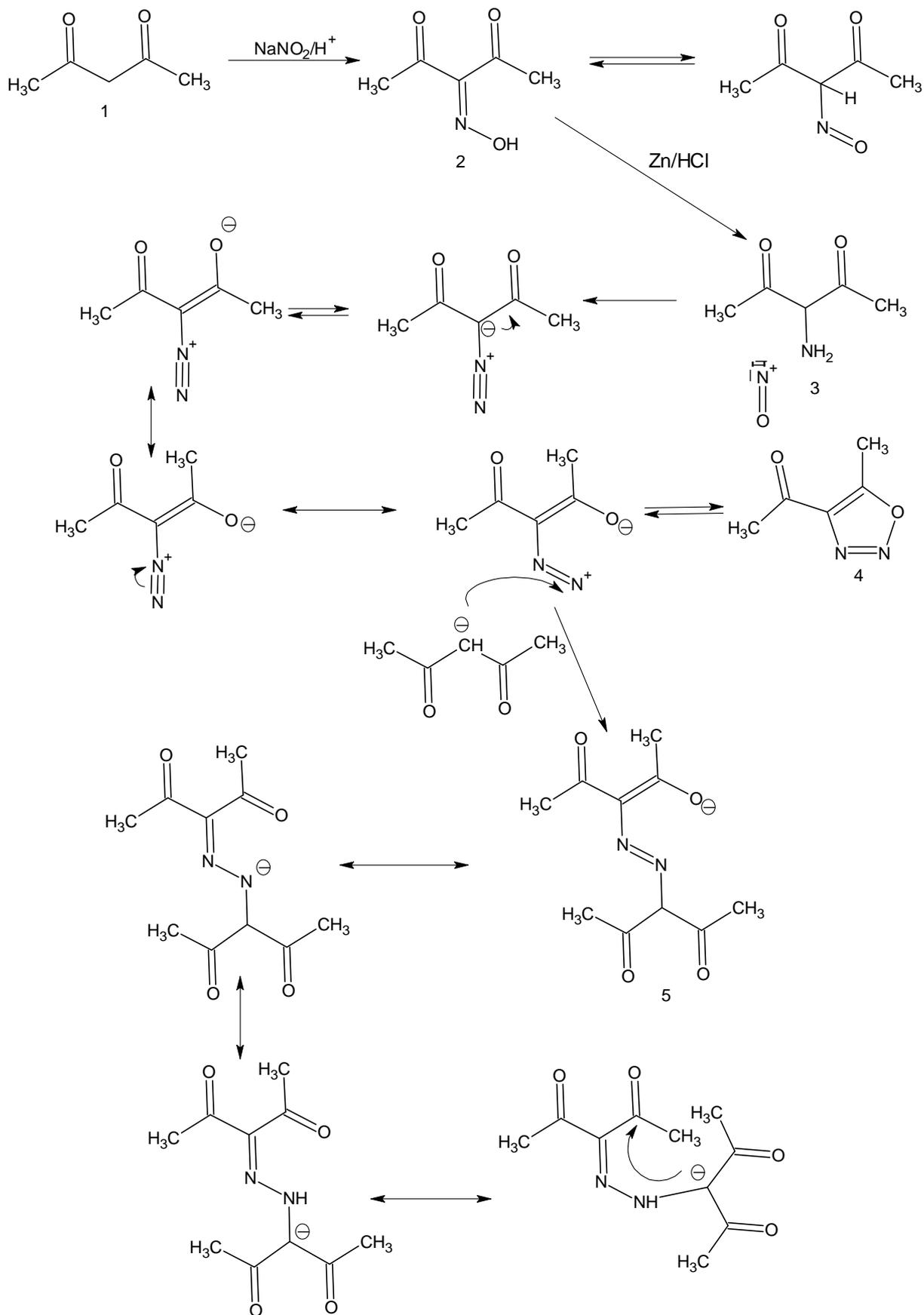
V.2. Synthèse du 3,5-diacétyl-4-méthylpyrazole

V.2.1 Principe de synthèse

La synthèse du 3,5-diacétyl-4-méthylpyrazole noté Hdamp et du 3,5-diacétoxime-4-méthylpyrazole noté H₃dampdo est effectuée selon un mode opératoire décrit dans la littérature légèrement modifié [6].

Les réactions effectuées pour obtenir Hdamp sont données dans le schéma V.2. La nitrosation de l'acétylacétone **1** par le nitrite de sodium conduit à la fixation d'un premier atome d'azote. La réduction de l'oxime **2** obtenue en amine primaire par le couple Zinc/Acide sulfurique permet la synthèse de l'amine primaire **3** correspondante. Une seconde nitrosation sur l'atome d'azote par le nitrite de sodium en milieu acide conduit à la formation d'un composé diazoïque en équilibre avec un oxadiazole **4**. La réaction de ce dernier en milieu basique avec le carbanion formé à partir de l'acétylacétone conduit à la formation d'un énolate **5**, qui se réarrange (schéma V.2) en pyrazoline **6** qui n'est pas isolé. L'étape suivante est induite par acidification du milieu. Le carbocation formé par la déshydratation se réarrange pour donner l'hétérocycle aromatique **7** par libération d'acide acétique.

Chapitre V : Synthèse et étude structurale des complexes binucléaires du cuivre (II) avec le 3,5-diacétoxime-4-méthylpyrazole



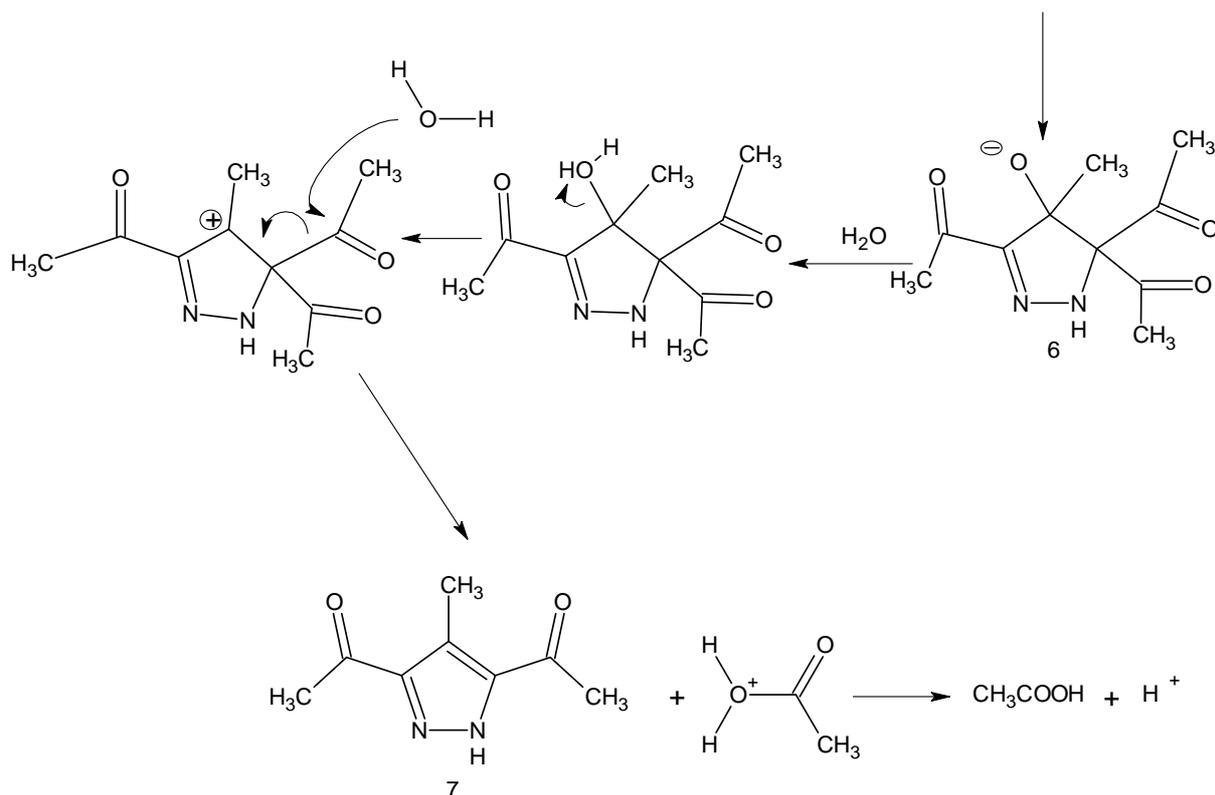


Schéma V.2: Synthèse du 3,5-diacétyl-4-méthylpyrazole

V.2.2 Mode opératoire

La synthèse du 3,5-diacétyl-4-méthylpyrazole s'effectue en plusieurs étapes :

Synthèse de l'isonitroacétylacétone :

Une solution de nitrite de sodium (35g, 0,5 moles) dans l'eau (150 ml) est ajoutée goutte à goutte sous agitation thermique à un mélange d'acétylacétone **1** (50g, 0,5mol) avec l'acide sulfurique à 7% (500 ml). Après 1h30 de réaction sous agitation, le mélange réactionnel est extrait à l'éther, la phase organique est séchée puis évaporée à l'évaporateur rotatif. Le solide blanc obtenu est recristallisé dans l'éthanol. Rdt 77,5 %, F= 71°C.

Synthèse de l'oxadiazole :

De la poudre de zinc (15g, 0,23 mole) est ajoutée par portion à raison d'1 g toute les 5 minutes à une suspension d'isonitroacétylacétone **2** (10g, 0,07 mole) dans l'acide sulfurique à 30% (100ml). Le mélange est refroidi dans la glace puis filtré pour éliminer le zinc en excès. De l'eau (50 ml) est ajoutée au filtrat puis une solution de nitrite de sodium (6g, 0,08 mole) dans l'eau (30 ml) est introduite goutte à goutte au milieu réactionnel. Les produits

organiques sont extraits 2 fois à l'éther (20 ml). Les solutions étherées sont séchées puis évaporées. Le produit **4** obtenu est immédiatement mis en réaction.

Synthèse du 3,5-diacétyl-4-méthylpyrazole :

Un mélange de **4** (2g ; 0,015 moles), d'acétylacétone **1** (1,6g ; 0,015 moles) et de carbonate de sodium (0,6g ; 0,28 moles) dissout dans l'eau (30mL) est chauffé à 50°C pendant 90 minutes. Après refroidissement, le milieu réactionnel est acidifié avec l'acide chlorhydrique. Le solide obtenu est filtré et recristallisé dans l'éthanol. Le 3,5-diacétyl-4-méthylpyrazole **7** est obtenu avec un rendement de 75%. F= 112°C ; RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm) 10,78 (s, 1H); 2,51 (s, 6H); 2,46 (s, 3H); RMN ¹³C (CDCl₃) δ (ppm) 192,96; 144,94; 121,58; 28,57; 10,21. MALDI-TOFMS: m/z 167 (M +1). Anal. Calculé pour C₈H₁₀N₂O₂: C 57,82; H 6,08; N 16,86. Expérimentale: C 58,02; H 5,98; N 16,75. Le point de fusion est en bon accord avec celui rapporté dans la littérature. Les spectres de masses et les analyses élémentaires sont en bon accord avec la structure proposée. Les spectres R.M.N. du ¹H et du ¹³C montrent l'existence d'un plan de symétrie passant par le milieu de la liaison N-N et perpendiculaire au plan de la molécule. Les protons des méthyles résonnent à 2,50 ppm et le proton mobile du cycle pyrazole donne un signal à 10,78 ppm. Les signaux obtenus en R.M.N. ¹³C sont en bon accord avec la structure proposée.

V.3. Etude structurale du 3,5-diacétyl-4-méthylpyrazole

Des monocristaux de 3,5-diacétyl-4-méthylpyrazole (Hdamp) hydraté ont été obtenus sous forme d'aiguilles marron, par évaporation lente, à température ambiante à partir d'une solution aqueuse de Hdamp.

V.3.1 Détermination de la structure

Une étude cristallographique par diffraction X a été effectuée pour le composé **7** (Hdamp). Les intensités diffractées ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre à trois cercles Bruker AXS SMART (figure V.1), équipé d'un tube à rayons X au molybdène ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) et d'un détecteur bidimensionnel CCD 4K.

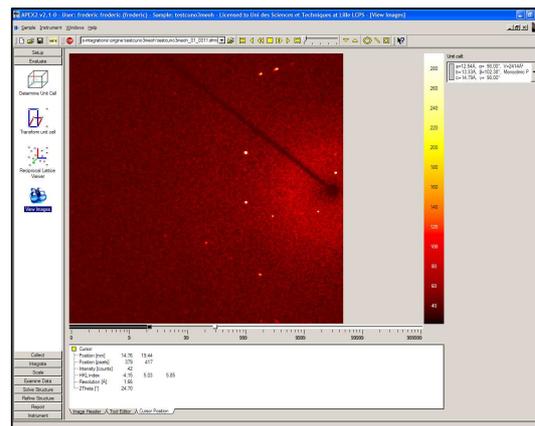


Figure V.1 : *Diffractomètre Brucker AXS SMART à 3 cercles - détecteur CCD 4k, anticathode Mo(K α) : $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$*

Les intensités sont ensuite extraites et corrigées du facteur L.P (Lorentz-Polarisation) grâce au programme SaintPlus. Ainsi pour un monocristal marron de forme géométrique simple, bâtonnet de section carrée et de taille suffisante de l'ordre de $0,180 \times 0,254 \times 0,628 \text{ mm}^3$, le balayage d'une sphère réciproque a permis la collecte d'un total de 13460 réflexions avec des intensités $I \geq 2\sigma(I)$. Dans un premier temps, l'utilisation d'une partie de ces réflexions (3430) a permis la détermination et l'affinement des paramètres de maille dans une symétrie orthorhombique [$a=7,7798 (10) \text{ \AA}$, $b=18,337(3) \text{ \AA}$ et $c = 6,7735(11) \text{ \AA}$]. Après toutes les corrections nécessaires, les réflexions sont regroupées en 1653 réflexions indépendantes dans le groupe de Laue mmm avec un facteur de regroupement (R_{int}) de 0,026. Les données cristallographiques, les conditions de mesure des intensités et les résultats de l'affinement structural sont rassemblés dans le tableau V.1.

Tableau V.1. *Données cristallographiques et paramètres de l'affinement structural du 3,5-diacétyl-4-méthylpyrazole monohydraté*

Formule	C ₈ H ₁₂ N ₂ O ₃
Masse moléculaire	184.2
Température	296 K
Symétrie	orthorhombique
Groupe d'espace	P b c m
Paramètres de maille	a=7,7798 (10) Å b=18,337(3) Å c = 6,7735(11) Å.
$\alpha = \beta = \gamma$	90 (°)
Volume	966,3 (2) Å ³
Z	4
Densité (calculée)	1,266 g/cm ³
Coefficient d'absorption	0,098 mm ⁻¹
F(000)	392
Dimension du cristal	0,180 x 0,254 x 0,628 mm ³
Domaine angulaire	2,22 à 31,03°.
Espace réciproque exploré	-11 < h < 11 ; -26 < k < 23 ; -9 < l < 9
Nbre de réflexions mesurées / indépendantes	13460 / 1653
Rint	2,64
Perfection au $\theta = 31,03^\circ$	99,3 %
Paramètres / contraintes	88 / 0
R [$I > 2 \sigma(I)$]	R = 4,89 ; wR = 14,08
R (toutes les données)	Rall = 7,43;wRall = 15, 96
Max/Min $\Delta\rho$ e/ Å ³	0,28 / -0,15

La structure cristalline a été résolue dans le groupe spatial Pbcm avec quatre unités formulaires C₈H₁₀N₂O₂, H₂O par maille, en utilisant les méthodes directes. La première étape de la résolution structurale consiste à la localisation des atomes non-hydrogène, en utilisant l'option XS de la chaîne des programmes SHELXSTL [7]. Après affinement des positions atomiques et des facteurs de déplacement thermique des atomes non-hydrogène en utilisant le programme d'affinement XL de SHELXSLT [8], les atomes plus légers (hydrogène) sont localisés à partir d'une succession d'affinements suivis de synthèses de Fourier différences.

L'affinement des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotropes pour les atomes non-hydrogène conduit à un facteur de reliabilité final R1 [$I > 2\sigma(I)$] = 0,049.

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents en fin d'affinement sont rassemblés dans le tableau V.2. Les coordonnées des atomes d'hydrogène et les facteurs d'agitation thermique anisotropes sont donnés en annexe dans les tableaux V.3 et V.4.

Tableau V.2. Coordonnées des atomes non-hydrogène et coefficients d'agitation thermique isotrope équivalents du 3,5-diacétyl-4-méthylpyrazole monohydraté

Atomes	x	y	z	U _{éq} (Å ²)
N1	0,6307(2)	0,15617(7)	1/4	0,0547(4)
N2	0,5408(2)	0,21765(7)	1/4	0,0557(4)
C1	0,9273(2)	0,10700(9)	1/4	0,0610(5)
C2	0,8038(2)	0,16751(8)	1/4	0,0521(4)
C3	0,8288(2)	0,24286(9)	1/4	0,0501(4)
C4	0,9949(2)	0,28354(9)	1/4	0,0599(5)
C5	0,6606(2)	0,27101(8)	1/4	0,0507(4)
C6	0,6021(2)	0,34760(9)	1/4	0,0570(5)
C7	0,8583(3)	0,03073(9)	1/4	0,0774(7)
C8	0,4134(3)	0,36152(9)	1/4	0,0828(7)
O1	1,0799(2)	0,11936(9)	1/4	0,1014(7)
O2	0,7067(2)	0,39751(6)	1/4	0,0772(5)
O3	0,3918(2)	0,04499(7)	1/4	0,0941(7)

V.3.2 Description de la structure et discussion

La figure V.2 montre une vue perspective du composé Hdamp, H₂O dans le plan (\vec{a} , \vec{b}) avec la numérotation affectée aux différents atomes.

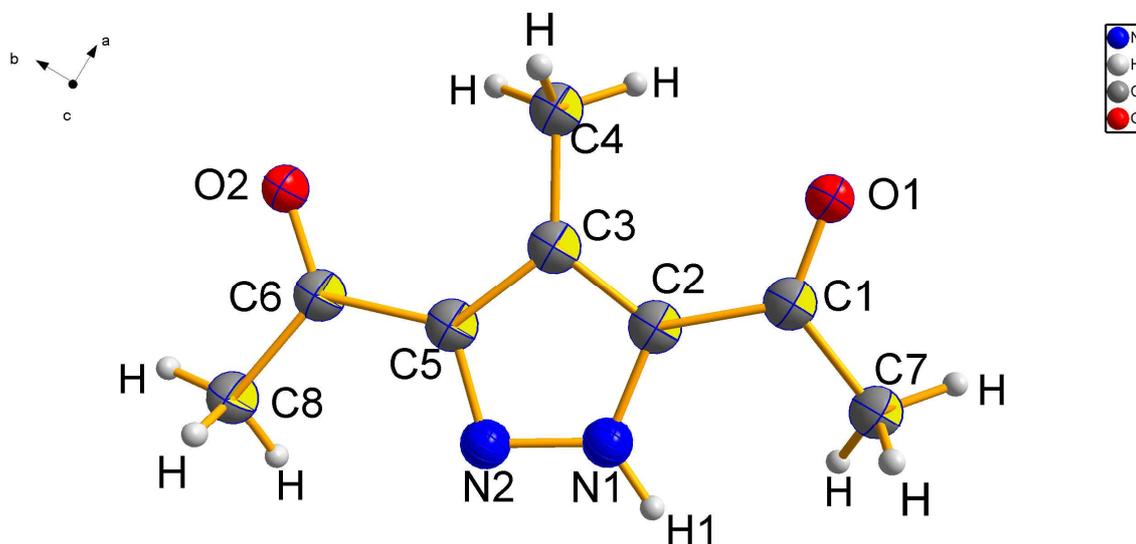


Figure V.2. Vue perspective de la molécule *Hdamp*.

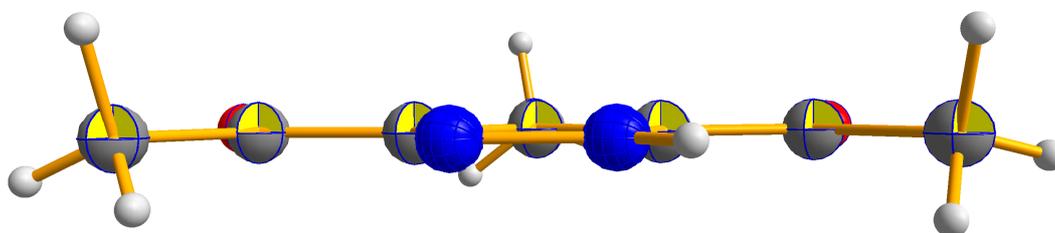


Figure V.3. Vue en projection de la molécule *Hdamp*.

Une vue dans un plan perpendiculaire au plan (\vec{a} , \vec{b}) confirme la planéité de cette molécule avec tous les atomes non-hydrogène, dans le plan (\vec{a} , \vec{b}). Les principales distances interatomiques et angles sont reportés dans le tableau V.5.

Tableau V.5. Les distances (Å) et les principaux angles (°) du 3,5-diacétyl-4-méthylpyrazole

<i>Distances</i>			
N1—N2	1,327(2)	C3—C4	1,492(2)
N2—C5	1,351(2)	C5—C3	1,407(2)
N1—C2	1,363(2)	C5—C6	1,476(2)
C1—C7	1,498(3)	C6—O2	1,225(2)
C1—C2	1,468(2)	C6—C8	1,490(3)
C2—C3	1,395(2)	O1—C1	1,209(2)
<i>Angles</i>			
N2—N1—C2	113,0(1)	C2—C3—C4	128,0(1)
N1—N2—C5	104,6(1)	C5—C3—C4	128,5(1)
O1—C1—C2	120,1(1)	N2—C5—C3	112,1(1)
O1—C1—C7	121,8(2)	N2—C5—C6	118,4(1)
C2—C1—C7	118,1(2)	C3—C5—C6	129,5(1)
N1—C2—C1	122,1(1)	O2—C6—C5	120,4(2)
C3—C2—C1	131,1(1)	C5—C6—C8	117,8(1)
N1—C2—C3	106,8(1)	O2—C6—C8	121,8(2)
C2—C3—C5	103,5(1)		

Les molécules $C_8H_{10}N_2O_2$ sont reliées entre elles par des molécules d'eau partageant des liaisons hydrogène entre deux molécules voisines, pour former une structure bidimensionnelle empilée parallèlement à l'axe c (figure V.4). En effet ces deux liaisons hydrogène entre molécules voisines, sont assurées à la fois par le proton porté par l'azote du cycle pyrazole relié à l'atome d'oxygène porté par la molécule d'eau ($O3-H1 = 1.9571 \text{ \AA}$) ; et par un second atome d'hydrogène porté par la molécule d'eau et relié à l'atome d'oxygène de la fonction cétone du pyrazole ($H1w-O1 = 1,9207 \text{ \AA}$) (figure V.5).

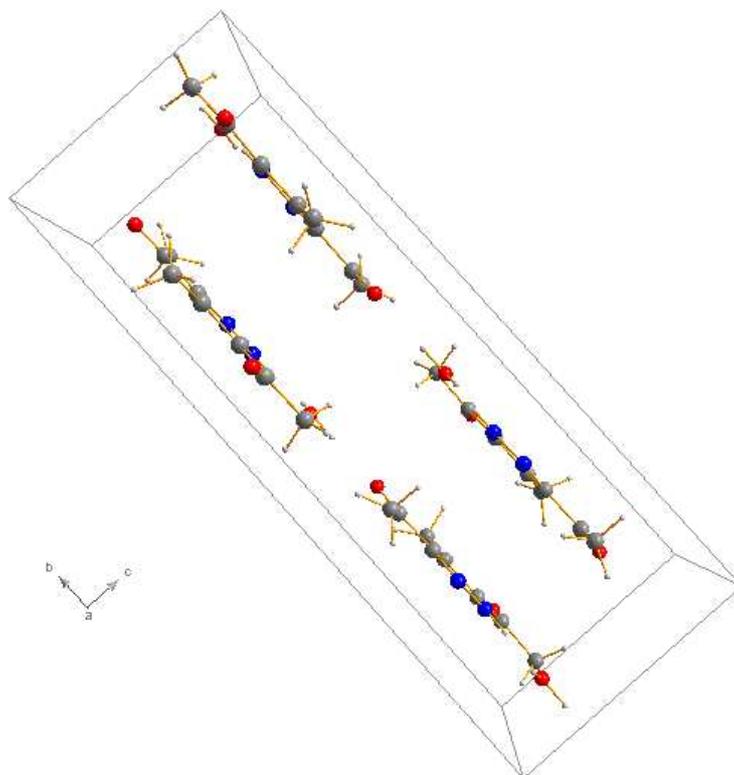


Figure V.4. Maille du 3,5-diacétyl-4-méthylpyrazole monohydraté

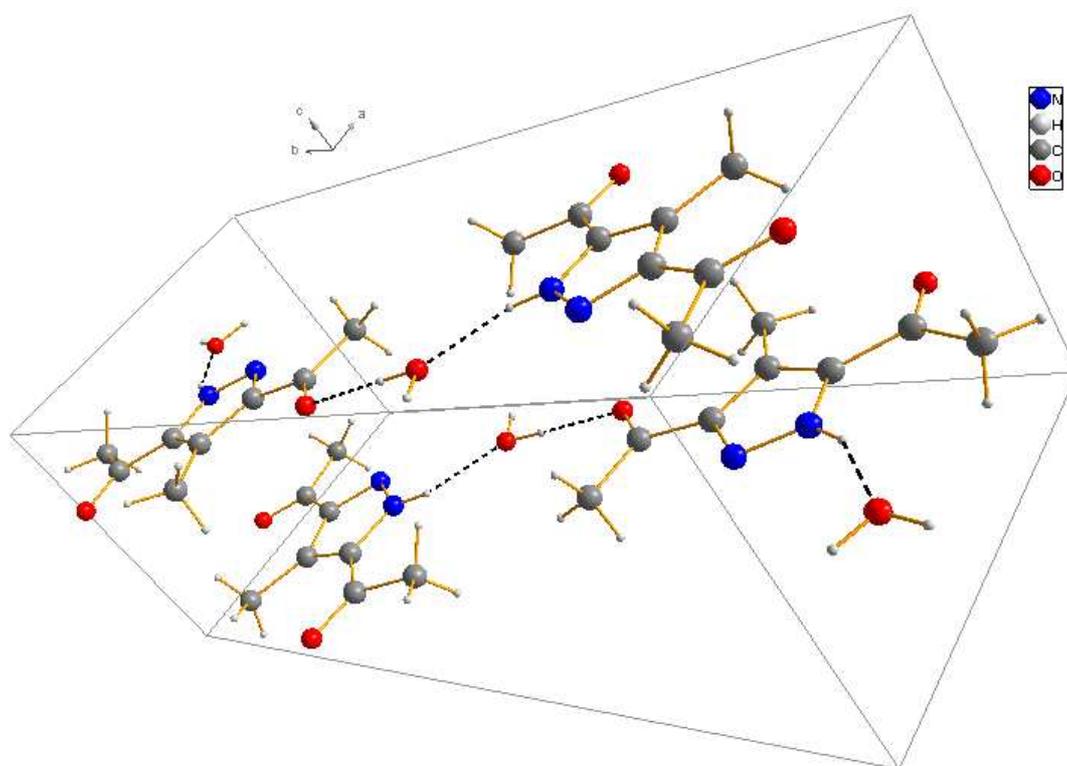


Figure V.5. Liaisons hydrogène dans le 3,5-diacétyl-4-méthylpyrazole monohydraté

V.4. Complexes binucléaires du cuivre (II) avec le 3,5-diacétoxime-4-méthylpyrazole

La dioxime 3,5-diacétoxime-4-méthylpyrazole **8** notée H₃dampdo permet la formation des complexes cuivrés de rapport cuivre/ligand différents et de géométrie très variable.

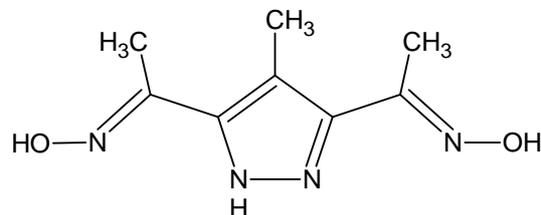


Schéma V.3 : *Le ligand 3,5-diacétoxime-4-méthylpyrazole*

Dans nos complexes, le rôle des deux fonctions oximes du ligand H₃dampdo est tout à fait différent. La structure de la fonction oxime a fait l'objet de nombreuses discussions [9] : le choix entre la structure classique (I) et la structure zwitterion (II) (schéma V.4) ne s'est fait qu'en 1961 grâce aux travaux de HAMILTON [10] par diffraction neutronique, qui a établi que le groupe oxime possède la structure (I).

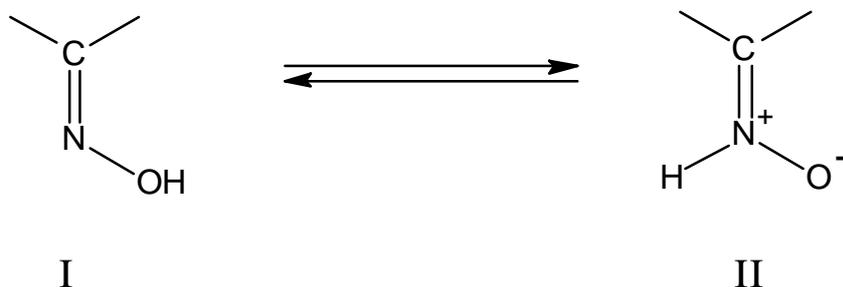
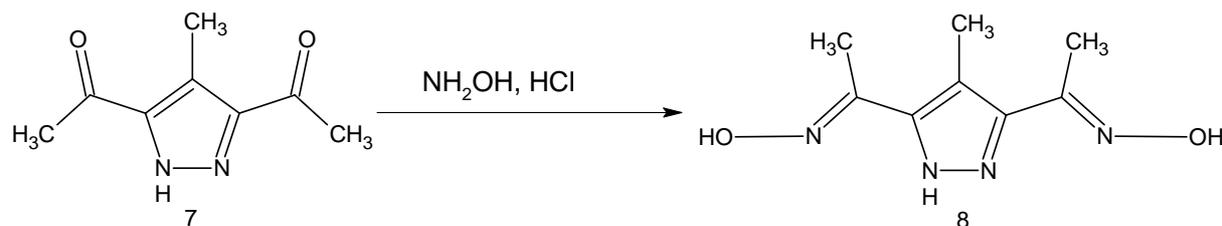


Schéma V.4 : *Forme oxime classique (I), Forme zwitterion (II)*

V.4.1 Synthèse du 3,5-diacétoxime-4-méthylpyrazole

L'action du chlorhydrate hydroxylamine en milieu basique sur le 3,5-diacétyl-4-méthylpyrazole **7** conduit à la formation du 3,5-diacétoxime-4-méthylpyrazole **8** (schéma V.5).



Mode opératoire :

Une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine (1,4g ; 20 mmoles) et de soude (0,8g ; 20 mmoles) dans un mélange 50/50 eau-méthanol (10 ml) est ajoutée à une solution de 3,5-diacétyl-4-méthylpyrazole **7** (1.5g ; 9 mmoles) dans l'eau (20 ml). Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 2 heures. Après refroidissement, le solide obtenu est filtré et recristallisé. La dioxime est obtenue avec un rendement de 81 % ; point de fusion de 218°C ; RMN ¹H (DMSO-d₆) δ (ppm) 12,96 (s, H, NH); 11,33 (s, 1H, OH); 10,97 (s, 1H, OH); 2,27 (s, 3H); 2,14 (s, 6H); RMN ¹³C (CDCl₃) δ (ppm) 150,39; 141,51; 134,62; 111,88; 11,70. MALDI-TOFMS: m/z 197 (M +1). Anal. Calculé pour C₈H₁₂N₄O₂: C 48,97; H 6,16; N 28,56. Expérimentale: C 49,02; H 5,98; N 28,78.

V.4.2 Préparation des complexes du cuivre (II) du 3,5-diacétoxime-4-méthylpyrazole

Nous avons mis au point la synthèse de différents complexes binucléaires du cuivre (II) avec le 3,5-diacétoxime-4-méthylpyrazole et différents co-ligands minéraux issus des sels métalliques utilisés pour effectuer la complexation :

- un complexe avec le perchlorate **9** noté [Cu₂(H₂dampdo)₂(ClO₄)₂]
- un complexes avec le nitrate-eau **10** noté [Cu₂(H₂dampdo)₂(H₂O)₂]2NO₃
- un complexe avec le triflate **12** noté [Cu₂(H₂dampdo)₂(CF₃SO₃)₂]
- un complexe avec le tétrafluoroborate **13** noté [Cu₂(H₂dampdo)₂(BF₄)₂]

L'étude structurale par diffraction X a permis de préciser le mode de coordination adopté par le 3,5-diacétoxime-4-méthylpyrazole. Les propriétés magnétiques des complexes perchlorate et eau-nitrate sont également présentées. Dans les quatre complexes, l'une des fonctions oximes a la structure (I) alors que la seconde a la structure zwitterion (II). La distance N-O de la structure zwitterion (valeur moyenne = 1,33 Å) est inférieure à la distance N-O de la forme oxime (valeur moyenne = 1,39 Å) dans les quatre complexes.

Les réactions menées avec différents sels de cuivre (schéma V.6) conduisent aux complexes **9**, **10**, **11** et **12** :

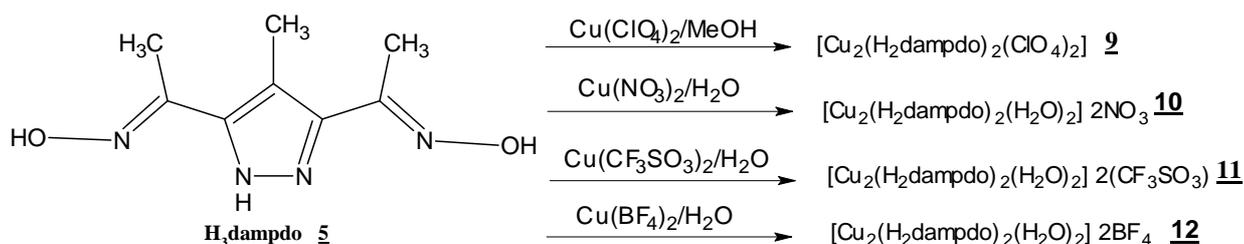


Schéma V.6 : La dioxime du ligand $H_3dampdo$ avec le cuivre (II)

- la réaction du 3,5-diacétoxime-4-méthylpyrazole ($H_3dampdo$) en proportion stoechiométrique avec le perchlorate de cuivre (II) conduit à la formation de monocristaux verts du complexe **9** noté $[Cu_2(H_2dampdo)_2(ClO_4)_2]$.
- la même réaction a été menée avec le nitrate de cuivre (II) en milieu aqueux, des cristaux verts du complexe **10** noté $[Cu_2(H_2dampdo)_2(H_2O)_2] 2NO_3$ ont été formés.
- la réaction du ligand $H_3dampdo$ en proportion stoechiométrique dans l'eau avec le triflate de cuivre (II) conduit à la formation de monocristaux du complexe **11** noté $[Cu_2(H_2dampdo)_2(CF_3SO_3)_2]$.
- la dioxime du tétrafluoroborate de cuivre (II) avec le ligand $H_3dampdo$ dans l'eau conduit au complexe **12** noté $[Cu_2(H_2dampdo)_2(BF_4)_2]$.

Mode opératoire :

Pour le complexe $[Cu_2(H_2dampdo)_2(ClO_4)_2]$ **9** :

A une solution de perchlorate de cuivre (II), (74,2 mg, 0,2 mmol) dans 10 cm³ d'eau, est ajoutée une solution de $H_3dampdo$ (39,2 mg, 0,2 mmol) dans 30 cm³ d'eau à 40°C. Le mélange est laissé à température ambiante. Des cristaux verts foncés du complexe **9** sont collectés après cinq jours. Ils sont filtrés, lavés à l'eau et séchés à l'air.

Les composés **10**, **11**, et **12** sont synthétisés suivant des modes opératoires identiques au précédent. Les cristaux obtenus du complexe **10** sont verts, ceux des complexes **11** et **12** sont marron.

Pour les quatre composés **9**, **10**, **11** et **12**, l'analyse centésimale confirme sans ambiguïté le rapport 1 métal/ 1 ligand. Les masses molaires et les analyses élémentaires sont données dans le tableau V.6.

Tableau V.6 : Analyse centésimale des quatre complexes **9**, **10**, **11** et **12**.

Composé No.	Formule brute	Masse molaire	Analyses élémentaire Expérimentale/calculée							
			C	H	N	S	B	F	Cl	Cu
9	C ₁₆ H ₂₂ N ₈ Cu ₂ O ₁₂ Cl ₂	716,38	26,83	3,09	15,64	-	-	-	9,90	17,74
			26,96	3,10	15,28	-	-	-	9,83	17,42
10	C ₁₆ H ₂₆ N ₁₀ Cu ₂ O ₁₂	677,55	28,36	3,87	20,67	-	-	-	-	18,76
			28,65	3,92	20,36	-	-	-	-	18,38
11	C ₁₈ H ₂₂ N ₈ Cu ₂ O ₁₀ S ₂ F ₆	815,64	26,51	2,72	13,74	7,86	-	13,91	-	15,58
			26,88	2,84	13,48	7,71	-	13,69	-	15,36
12	C ₁₆ H ₂₂ N ₈ Cu ₂ O ₄ B ₂ F ₈	691,12	27,81	3,21	16,21	-	3,13	21,99	-	18,37
			28,02	3,47	16,08	-	2,89	21,75	-	18,13

V.5. Structures cristallines

Les caractéristiques cristallographiques et les résultats de l'affinement pour les monocristaux des quatre complexes étudiés, [Cu₂(H₂dampdo)₂(ClO₄)₂] **9** ; [Cu₂(H₂dampdo)₂(H₂O)₂]2NO₃ **10** ; [Cu₂(H₂dampdo)₂(CF₃SO₃)₂] **11** et [Cu₂(H₂dampdo)₂(BF₄)₂] **12** sont rassemblés dans le tableau V.7. Les déterminations structurales ont été réalisées à partir des données de diffraction X obtenues en utilisant un diffractomètre à trois cercles Bruker-AXS SMART équipé d'un compteur bidimensionnel APEX II (CCD 4K) pour le complexe **11** et d'un diffractomètre à quatre cercles de type Bruker-AXS X8 équipé d'un compteur APEX II (CCD 4K) pour les complexes **9**, **10** et **12**. Les coordonnées atomiques en fin d'affinement et les coefficients d'agitation thermique isotrope équivalents sont donnés dans les tableaux V.8, V.9, V.10 et V.11 respectivement pour les composés **9**, **10**, **11** et **12**. Les coefficients d'agitation thermique anisotrope sont présentés en annexe dans les tableaux V.12, V.13, V.14 et V.15, respectivement, pour les quatre composés **9**, **10**, **11** et **12**.

Tableau V.7 : Données cristallographiques et paramètres de l'affinement structural pour les quatre complexes **9**, **10**, **11** et **12**.

Complexe	[Cu ₂ (H ₂ dampdo) ₂ (ClO ₄) ₂]	[Cu ₂ (H ₂ dampdo) ₂ (H ₂ O) ₂]2NO ₃	[Cu ₂ (H ₂ dampdo) ₂ (CF ₃ SO ₃) ₂]	[Cu ₂ (H ₂ dampdo) ₂ (BF ₄) ₂]
Formule	C ₁₆ H ₂₂ N ₈ Cu ₂ O ₁₂ Cl ₂	C ₁₆ H ₂₆ N ₁₀ Cu ₂ O ₁₂	C ₁₈ H ₂₂ N ₈ Cu ₂ O ₁₀ S ₂ F ₆	C ₁₆ H ₂₂ N ₈ Cu ₂ O ₄ B ₂ F ₈
Masse moléculaire	716,38	677,55	815,64	691,12
Température (K)	100	100	100	100
Symétrie	monoclinique	monoclinique	triclinique	monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P $\bar{1}$	P2 ₁ /n
Paramètres de maille	a=6,0301(1) (Å) b=14,1095(3) (Å) c=14,5486(3) (Å) α =γ=90°; β=99,38(0)	a=5,348(1) (Å) b=24,310(3) (Å) c=8,313(1) (Å) α =γ=90°; β =94,08(1)	a=6,0222(1) (Å) b=9,7762(2) (Å) c=12,6304(3) (Å) α =95,183(1);° β =91,314(1);° γ=106,396(1)	a=5,9943(1) (Å) b=13,8734(2) (Å) c=14,4575(2) (Å) α =γ=90°; β =98,793(5)°
Volume Å ³	1217,26(4)	1177,9(3)	709,53(3)	1188,17(3)
Z	4	2	2	4
Densité (calculée) g/cm ³	1,955	1,910	1,909	1,932
Coefficient d'absorption	2,047	1,893	1,753	1,897
F(000)	724	692	410	692

Chapitre V : Synthèse et étude structurale des complexes binucléaires du cuivre (II) avec le 3,5-diacétoxime-4-méthylpyrazole

Dimension cristal mm ³	0,07x0,10x0,32	0,07x0,15x0,43	0,12x0,18x0,48	0,09x0,27x0,35
Domaine angulaire (°)	2,02 à 30,55	3,35 à 35,94	1,62 à 35,71	2,85 à 28,68
Espace réciproque z	-8 < h < 8; -20 < k < 20 ; -19 < l < 20	-9 < h < 9; -39 < k < 40 ; -13 < l < 13	-9 < h < 9; -16 < k < 15; -20 < l < 20	-9 < h < 8; -21 < k < 20; -21 < l < 22
Nbre de réflexions mesurées/indép.	14276/ 3728	21875/5643	28029/6319	24639/4518
Rint	0,061	0,054	0,049	0,062
Perfection au thêta	30,55 (99,8%)	36,41 (98,1%)	35,71 (96,3%)	33,14 (99,8%)
Paramètres/contraintes	192/0	200/0	252/0	192/0
R [I>2 sigma(I)]	R=0,043 ; wR=0, 090	R=0,057 ; wR=0, 090	R= 0,044; wR=0, 075	R= 0,086; wR=0,106
R (toutes les données)	R=0,080;wR=0, 103	R=0,035; wR=0, 079	R=0,079; wR=0,109	R= 0,043; wR=0, 092
Max/Min Δρ e/ Å ³	1,15 ; -0,48	0,58 ; -0,84	0,80 ; -1,01	0,56 ; -1,05

Tableau V.8 : Coordonnées des atomes non-hydrogène et coefficients d'agitation thermique isotrope équivalents du complexe $[Cu_2(H_2dampdo)_2(ClO_4)_2]$ **9**.

Atomes	x	y	z	U _{eq} (Å ²)
Cu	0,74335(5)	0,03290(3)	0,93948(2)	0,0165(1)
N2	0,0081(4)	0,8963(2)	0,8596(2)	0,0202(5)
N3	0,6357(4)	0,9078(2)	0,9583(2)	0,0161(5)
N4	0,5245(3)	0,1105(2)	0,9910(6)	0,0160(5)
N5	0,8426(4)	0,1630(2)	0,9107(2)	0,0180(5)
C1	0,8232(2)	0,8843(4)	0,8694(2)	0,0185(6)
C2	0,7088(4)	0,8235(2)	0,92762(19)	0,0161(6)
C3	0,9329(5)	0,7380(2)	0,8160(2)	0,0256(7)
C4	0,5902(4)	0,9609(2)	0,7482(2)	0,0179(6)
C5	0,6131(5)	0,6432(2)	0,9472(2)	0,0229(6)
C6	0,5566(4)	0,2056(2)	0,9881(2)	0,0164(6)
C7	0,7334(4)	0,2347(2)	0,9349(2)	0,0175(6)
C8	0,7751(5)	0,3355(2)	0,9112(2)	0,0239(7)
O5	0,0137(3)	0,9790(1)	0,9046(1)	0,0206(5)
O6	0,0106(3)	0,1817(2)	0,8579(1)	0,0226(5)
Cl	0,60735(11)	0,99988(5)	0,28414(5)	0,0205(2)
O1	0,6789(4)	0,0958(1)	0,2661(2)	0,0310(5)
O2	0,6185(4)	0,9861(2)	0,3820(1)	0,0277(5)
O3	0,7499(4)	0,9333(2)	0,2476(2)	0,0369(6)
O4	0,3783(4)	0,9874(2)	0,2384(2)	0,0328(6)

Tableau V.9 : Coordonnées des atomes non-hydrogène et coefficients d'agitation thermique isotrope équivalents du complexe $[Cu_2(H_2dampdo)_2(H_2O)_2]2NO_3 \cdot 10H_2O$.

Atomes	x	y	z	U _{eq} (Å ²)
Cu	0,27351(3)	0,01544(1)	0,12526(2)	0,0104(1)
N1	0,0469(2)	0,1898(1)	0,2346(2)	0,0156(2)
N2	0,5408(2)	0,1139(1)	-0,0849(1)	0,0132(2)
N3	0,1224(2)	0,0621(1)	-0,03713(1)	0,0103(2)
N4	0,0731(2)	0,9514(1)	0,1184(1)	0,0108(2)
N5	0,4502(2)	0,9650(1)	0,2806(1)	0,0115(2)
C1	0,3939(2)	0,1388(1)	-0,0152(2)	0,0119(2)
C2	0,1865(2)	0,1129(1)	0,0858(2)	0,0109(2)
C3	0,4548(3)	0,1971(1)	-0,0517(2)	0,0157(3)
C4	-0,0212(2)	0,8670(1)	0,2056(2)	0,0111(2)
C5	-0,0132(3)	0,8130(1)	0,2938(2)	0,0171(3)
C6	0,1372(2)	0,9099(1)	0,2217(2)	0,0109(2)
C7	0,3554(2)	0,9194(1)	0,3188(2)	0,0112(2)
C8	0,4549(3)	0,8812(1)	-0,4457(2)	0,0184(3)
O1	-0,0163(2)	0,2242(1)	0,1293(1)	0,0199(2)
O2	0,2379(2)	0,1914(1)	0,3084(2)	0,0233(3)
O3	-0,0921(2)	0,1512(1)	0,2674(1)	0,0208(2)
O4	-0,0921(2)	0,1512(1)	0,2674(1)	0,0208(2)
O5	0,5371(2)	0,0620(1)	0,1387(1)	0,0172(2)
O6	0,6588(2)	0,9775(1)	0,3648(1)	0,0145(2)

Tableau V.10 : Coordonnées des atomes non-hydrogène et coefficients d'agitation thermique isotrope équivalents du complexe $[Cu_2(H_2dampdo)_2(CF_3SO_3)_2]$ **II**.

Atomes	x	y	z	U _{éq} (Å ²)
Cu	0,22526(4)	0,9106(2)	0,9514(2)	0,01679(7)
N2	0,5314(3)	1,0131(2)	0,7900(1)	0,0181(3)
N3	0,1694(3)	1,0815(2)	0,9052(1)	0,0165(3)
N4	-0,0158(3)	0,8579(2)	1,0528(1)	0,0165(3)
N5	0,2810(3)	0,7321(2)	0,9964(1)	0,0173(3)
S	-0,1424(1)	0,7742(0)	0,7192(0)	0,0194(1)
O1	-0,1397(3)	0,9123(1)	0,6838(1)	0,0236(3)
O2	0,0661(3)	0,7728(2)	0,7772(1)	0,0261(3)
O3	-0,3566(3)	0,6993(2)	0,7630(1)	0,0259(3)
O5	0,5171(2)	0,9588(1)	0,8832 (1)	0,0188(3)
O6	0,4402(3)	0,6659(1)	0,9553(1)	0,0211(3)
F1	0,0502(3)	0,7214(2)	0,5422(1)	0,0422(4)
F2	-0,1449(3)	0,53215(15)	0,6108(1)	0,0400(4)
F3	-0,3232(3)	0,6587(2)	0,5309(1)	0,0381(3)
C1	0,4246(3)	1,102(2)	0,7570(2)	0,0188(4)
C2	0,2612(3)	1,1521(2)	0,8211(2)	0,0173(3)
C3	0,4738(4)	1,1425(3)	0,6468(2)	0,0266(5)
C4	-0,1599(3)	0,7359(2)	1,1910(2)	0,0176(4)
C5	-0,2049(4)	0,6279(2)	1,2712(2)	0,0233(4)
C6	-0,0065(3)	0,7474(2)	1,1091(2)	0,0168(3)
C7	0,1641(3)	0,6730 (2)	1,0731(2)	0,0172(3)
C8	0,1990(4)	0,5459(2)	1,1200(2)	0,0225(4)
C9	-0,1383(4)	0,6661(2)	0,5940(2)	0,0272(4)

Tableau V.11 : Coordonnées des atomes non-hydrogène et coefficients d'agitation thermique isotrope équivalents du complexe $[Cu_2(H_2dampdo)_2(BF_4)_2]$ **12**.

Atomes	x	y	z	U _{eq} (Å ²)
Cu	0,25401(5)	0,53333(2)	0,56032(2)	0,01683(9)
N2	-0,0109(3)	0,3950(1)	0,6417(1)	0,0210(4)
N3	0,6353(3)	0,5939(1)	0,4580(1)	0,0172(4)
N4	0,4732(3)	0,6122(1)	0,5084(1)	0,0176(4)
N5	0,1526(3)	0,6652(1)	0,5897(1)	0,0188(4)
C1	0,8858(4)	0,6794(2)	0,3681(2)	0,0197(5)
C2	0,7094(4)	0,6795(2)	0,4271(1)	0,0174(4)
C3	0,9342(5)	0,7670(2)	0,3139(2)	0,0267(5)
C4	0,5887(4)	0,7562(2)	0,4597(2)	0,0183(4)
C5	0,6112(4)	0,8631(2)	0,4458(2)	0,0236(5)
C6	0,4407(4)	0,7090(2)	0,5113(2)	0,0172(4)
C7	0,2617(4)	0,7385(2)	0,5644(2)	0,0194(4)
C8	0,2176(5)	0,8411(2)	0,5879(2)	0,0263(5)
O5	-0,0159(3)	0,4786(1)	0,5963(1)	0,0206(3)
O6	-0,0163(3)	0,6843(1)	0,6426(1)	0,0227(4)
B	0,6065(5)	0,5004(2)	0,7808(2)	0,0234(6)
F1	0,6800(3)	0,4058(1)	0,7648(1)	0,0336(4)
F2	0,6190(3)	0,5154(1)	0,8761(1)	0,0279(3)
F3	0,3857(3)	0,5107(1)	0,7370(1)	0,0335(4)
F4	0,7428(3)	0,5657(1)	0,7432(1)	0,0373(4)

Le cation $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{dampdo})_2]^{2+}$ est l'unité commune aux quatre complexes $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{dampdo})_2(\text{ClO}_4)_2]$ **9** ; $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{dampdo})_2(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{NO}_3$ **10** ; $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{dampdo})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]$ **11** et $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{dampdo})_2(\text{BF}_4)_2]$ **12** préparés à partir du ligand H_3dampdo . La figure V.6 montre une vue perspective de l'unité $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{dampdo})_2]$ avec la numérotation affectée aux différents atomes.

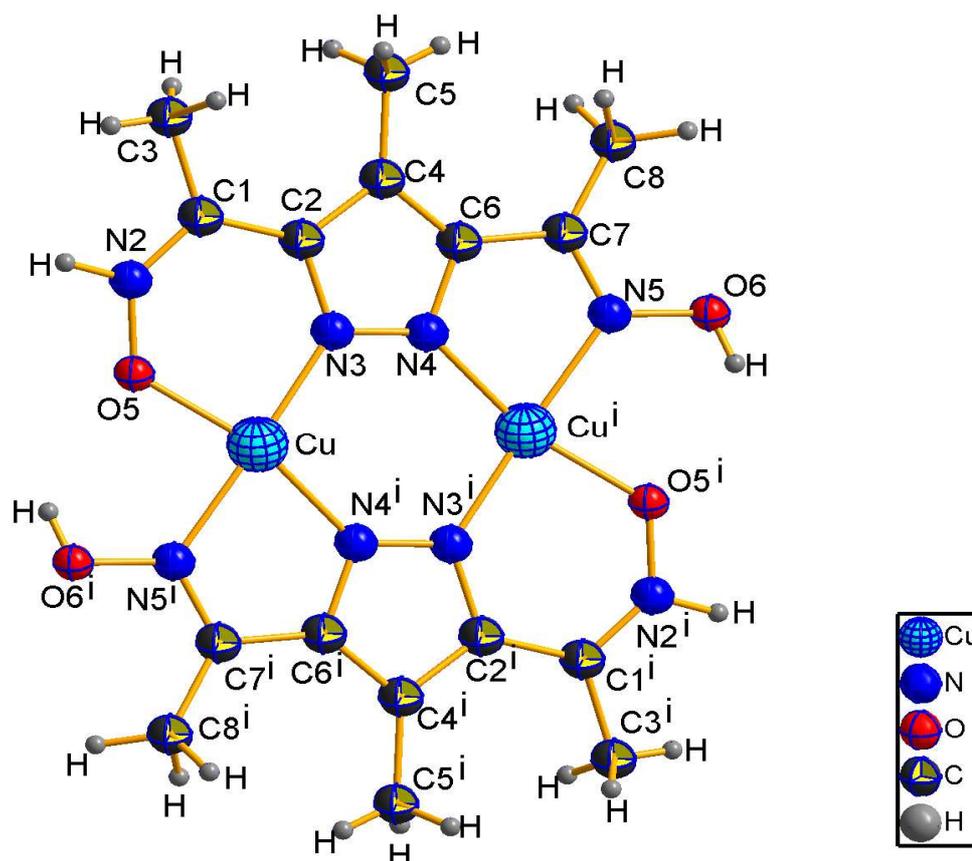


Figure V.6 : L'ion $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{dampdo})_2]^{2+}$ dans les quatre complexes i =opération de symétrie

La structure cristalline présente deux configurations moléculaires qui se déduisent l'une de l'autre par une rotation de 180° autour de l'axe passant par le milieu des deux pont azote-azote des deux cycles pyrazole du cation $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{dampdo})_2]^{2+}$. Le ligand H_3dampdo relie deux ions $\text{Cu}(\text{II})$ par l'intermédiaire des atomes d'azote N_3 et N_4 du pont N-N déprotoné du cycle pyrazole. Chaque ion $(\text{H}_2\text{dampdo})^-$ joue le rôle de tétradentate par les deux atomes d'azote N_3 et N_4 , par l'atome d'azote N_5 d'une fonction oxime et par l'atome d'oxygène O_5 de la forme zwitterion. Un second ion $(\text{H}_2\text{dampdo})^-$ vient compléter la coordination plan-carré des ions $\text{Cu}(\text{II})$; il est déduit du premier par un centre de symétrie situé au milieu de la liaison cuivre-cuivre (figure V.6).

L'atome de cuivre forme avec l'ion $(H_2dampdo)^-$ un cycle à cinq chaînons si l'atome chélatant de la fonction oxime est l'atome d'azote (Cu-N4-C6-C7-N5), et un cycle à six chaînons si l'atome chélatant est l'atome d'oxygène de la forme zwitterion (Cu-N3-C2-C1-N2-O5).

Les principales distances interatomiques et les angles de liaison à l'intérieur du dimère $[Cu_2(H_2dampdo)_2]^{2+}$ sont reportés pour les quatre complexes **9**, **10**, **11** et **12**, dans les tableaux V.16 et V.17.

Tableau V.16 : Principales distances à l'intérieur du cation $[Cu_2(H_2dampdo)_2]^{2+}$ pour les quatre complexes **9**, **10**, **11** et **12**.

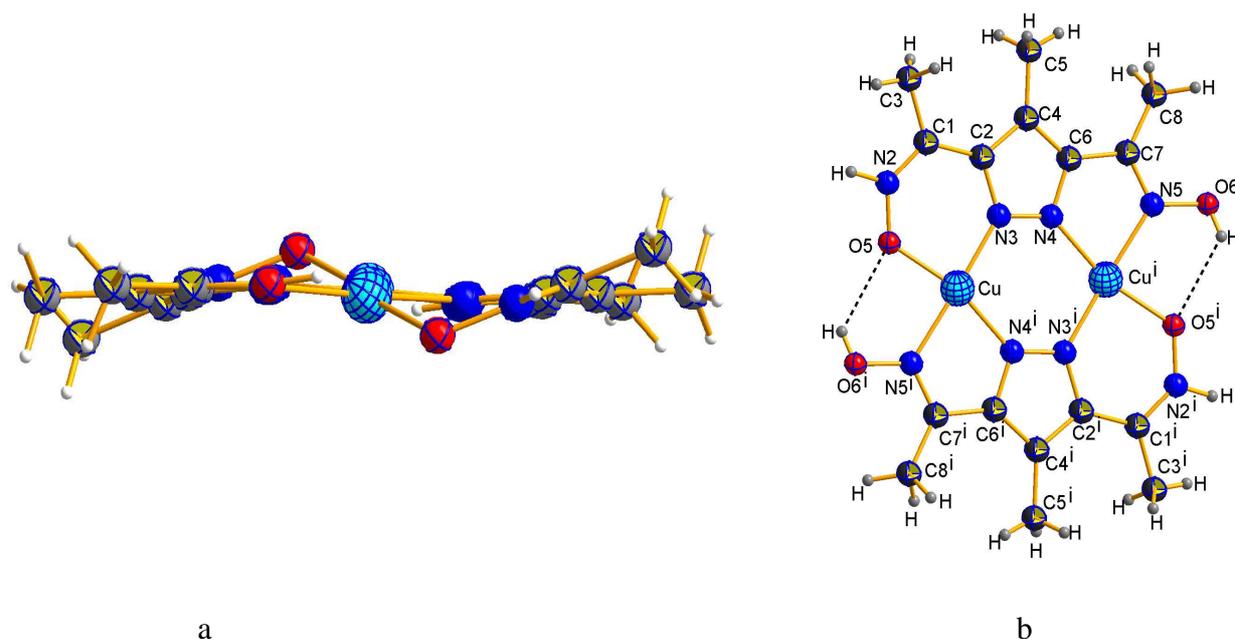
Distances	9	10	11	12
Cu—Cu ⁱ	3,768(0)	3,764(0)	3,789(4)	3,764(4)
Cu—N3	1,915(2)	1,928(1)	1,931(2)	1,918(2)
Cu—N4	1,952(2)	1,946(1)	1,948(2)	1,947(2)
Cu—N5	1,995(2)	2,011(1)	1,996(2)	1,993(2)
N3—N4	1,330(3)	1,326(2)	1,327(2)	1,325(3)
Cu—O5	1,935(2)	1,909(1)	1,931(1)	1,929(2)
O5—N2	1,336(3)	1,338(2)	1,332(2)	1,330(3)
N2—C1	1,292(4)	1,302(2)	1,300(2)	1,296(3)
C1—C3	1,486(4)	1,497(2)	1,495(3)	1,498(3)
C1—C2	1,457(4)	1,452(2)	1,450(3)	1,456(3)
C2—N3	1,368(4)	1,360(2)	1,362(2)	1,368(3)
C2—C4	1,409(4)	1,424(2)	1,413(2)	1,408(4)
C4—C5	1,505(4)	1,502(2)	1,504(3)	1,505(3)
C4—C6	1,402(4)	1,395(2)	1,393(3)	1,406(3)
C6—N4	1,358(4)	1,359(2)	1,359(2)	1,358(3)
C6—C7	1,471(4)	1,478(2)	1,475(3)	1,470(3)
C7—C8	1,493(4)	1,491(2)	1,488(3)	1,496(3)
C7—N5	1,286(4)	1,291(2)	1,292(3)	1,292(3)
N5—O6	1,390(3)	1,395(2)	1,386(2)	1,385(3)

Tableau V.17 : Principaux angles à l'intérieur du cation $[Cu_2(H_2dampdo)_2]^{2+}$ pour les quatre complexes **9**, **10**, **11** et **12**.

Angles	9	10	11	12
O5—Cu—N3	89,6(1)	91,1(1)	88,7(1)	89,(0)
N3—Cu—N4 ⁱ	101,3(1)	101,8(1)	100,9(1)	101,3(1)
O5—Cu—N4 ⁱ	165,3(1)	163,3(1)	164,4(1)	165,6(1)
N3—Cu—N5 ⁱ	175,9(1)	175,1(1)	178,9(1)	175,4(1)
N4 ⁱ —Cu—N5 ⁱ	79,0(1)	79,2(1)	79,5(1)	79,2(1)
O5—Cu—N5 ⁱ	90,9(1)	87,0(1)	91,1(1)	90,5(1)
Cu—N3—C2	128,4(2)	128,3(1)	127,1(1)	128,1(2)
Cu—N3—N4	123,4(2)	123,1(1)	123,8(1)	123,4(2)
C2—N3—N4	108,2(2)	108,6(1)	108,8(1)	108,4(2)
N3—N4—C6	109,1(2)	109,1(1)	108,7(2)	109,1(2)
N3—N4—Cu	134,3(2)	135,0(1)	134,9(1)	134,3(2)
C6—N4—Cu	115,8(2)	115,9(1)	115,3(1)	115,8(2)
N2—O5—Cu	121,1(2)	124,8(1)	119,9(1)	121,3(1)
C1—N2—O5	127,7(2)	128,8(1)	128,2(2)	127,6(2)
N2—C1—C3	115,0(3)	114,5(1)	115,5(2)	115,3(3)
N2—C1—C2	123,1(3)	123,3(1)	122,1(2)	123,3(2)
C2—C1—C3	121,9(3)	122,2(1)	122,3(2)	121,4(2)
N3—C2—C4	109,6(2)	109,4(1)	109,1(2)	109,7(2)
N3—C2—C1	119,6(3)	120,9(1)	120,0(2)	119,5(2)
C4—C2—C1	130,8(3)	129,7(1)	130,7(2)	130,8(2)
C2—C4—C6	103,2(2)	102,9(1)	103,4(2)	103,0(2)
C2—C4—C5	129,4(3)	129,6(1)	129,3(2)	129,7(2)
C5—C4—C6	127,4(3)	127,5(1)	127,3(2)	127,4(2)
C4—C6—N4	109,8(2)	110,1(1)	109,9(2)	109,8(2)
C4—C6—C7	136,0(2)	135,2(1)	135,5(2)	135,9(2)
N4—C6—C7	114,2(2)	114,7(1)	114,5(2)	114,3(2)
C6—C7—C8	123,3(3)	124,6(1)	124,1(2)	123,5(2)
C6—C7—N5	111,6(3)	111,6(1)	111,9(2)	111,7(2)
N5—C7—C8	125,0(3)	123,8(1)	124,0(2)	124,8(2)
C7—N5—Cu	118,9(2)	118,2(1)	118,1(1)	118,6(2)
O6—N5—Cu	124,0(1)	125,5(1)	126,2(1)	124,(2)
C7—N5—O6	116,8(2)	116,0(1)	115,7(1)	116,7(2)

On ne remarque pas de différences significatives dans les longueurs de liaisons entre les quatre cations. Les distances et les angles mesurés dans les quatre complexes sont proches de ceux trouvés dans les complexes avec l'ion chlorure [5]. En effet, les longueurs des liaisons Cu-N sont comprises entre 1,915(2) Å correspondant à la distance Cu-N3 dans le complexe perchlorate **9** et 2,011(1) Å correspondant à la distance Cu-N5 dans le complexe eau-nitrate **10**, aussi la longueur de la liaison Cu-O5 varie de 1,909(1) Å dans le complexe **10** à 1,935(2) Å dans le complexe perchlorate **9**. La distance cuivre-cuivre dans le cation $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{dampdo})_2]^{2+}$ est la même dans les trois complexes perchlorate **9**, eau-nitrate **10** et tétrafluoroborate **13** (3,768(0) Å; 3,764(0) Å et 3,764(4) Å), distance très proche de celle mesurée dans le complexe de cuivre avec le ligand 3,6-diformyloximepyridazine (3,760 (2) Å) [11]; par contre, pour le complexe triflate **11**, elle est sensiblement plus grande (3,789(4) Å). La distance métal-métal dans les quatre complexes **9**, **10**, **11** et **12** est légèrement plus faible que celle mesurée pour les complexes de chlorure (3,832(1) Å; 3,815(0) Å) [5]. A l'intérieur du système $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{dampdo})_2]^{2+}$ l'atome de cuivre est coordonné par trois atomes d'azote dont deux du cycle pyrazole et un de la fonction oxime et par l'atome d'oxygène de la forme zwitterion. Les deux distances cuivre-azote du cycle pyrazole ne sont pas identiques (valeur moyenne Cu-N3= 1,92 Å ; Cu-N4= 1,95 Å) et elles sont plus faibles que la distance cuivre-azote de la forme oxime (valeur moyenne Cu-N5= 1,99 Å).

Pour les quatre complexes, les ions $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{dampdo})_2]^{2+}$ ne sont pas plans, en particulier, les atomes d'oxygène de la forme zwitterion sont légèrement décalés par rapport au plan moyen formé par l'ensemble des atomes du système (figure V.7a). Aussi, une faible liaison hydrogène intramoléculaire relie l'atome d'oxygène O5 de la fonction zwitterion et l'atome d'oxygène O6ⁱ de la fonction oxime du second ion (figure V.7b). Les distances et les angles qui caractérisent cette liaison hydrogène dans les quatre complexes sont donnés dans le tableau V.18.



a

b

Figure V.7 : a) Vue en projection du cation $[Cu_2(H_2dampdo)_2]^{2+}$
 b) Liaisons hydrogène dans le cation $[Cu_2(H_2dampdo)_2]^{2+}$

Tableau V.18 : Caractéristiques des liaisons hydrogène dans les quatre complexes 9, 10, 11 et 12.

Complexes	Distances (Å)			Angles (°)
	O5-----H	H-O6 ⁱ	O5-----O6 ⁱ	O5-----H-O6 ⁱ
<u>9</u>	2,41(5)	0,88(5)	2,938(3)	118,0(4)
<u>10</u>	2,30(3)	0,76(3)	2,841(2)	127,5(2)
<u>11</u>	2,47(3)	0,83(3)	2,998(2)	121,6(2)
<u>12</u>	2,39(4)	0,95(4)	2,932(2)	115,3(2)

La figure V.8 présente l'environnement de l'ion cuivre (II) dans le complexe perchlorate 9, eau-nitrate 10, triflate 11 et tétrafluoroborate 12. Dans ces quatre complexes 9, 10, 11 et 12, la coordination du cuivre (II) est 6. En effet, l'atome d'oxygène O5 de la forme zwitterion vient compléter la sphère de coordination d'un atome de cuivre d'un autre dimère (Figure V.9). La liaison interdimère Cu-O5 correspondante est nettement plus faible que la liaison Cu-O5 à l'intérieur du cation $[Cu_2(H_2dampdo)_2]^{2+}$ et elle varie dans des proportions importantes d'un complexe à l'autre. L'atome d'oxygène O5 relie donc les dimères $[Cu_2(H_2dampdo)_2]^{2+}$ les uns aux autres pour former des chaînes polynucléaires monométalliques à distances cuivre-cuivre alternées.

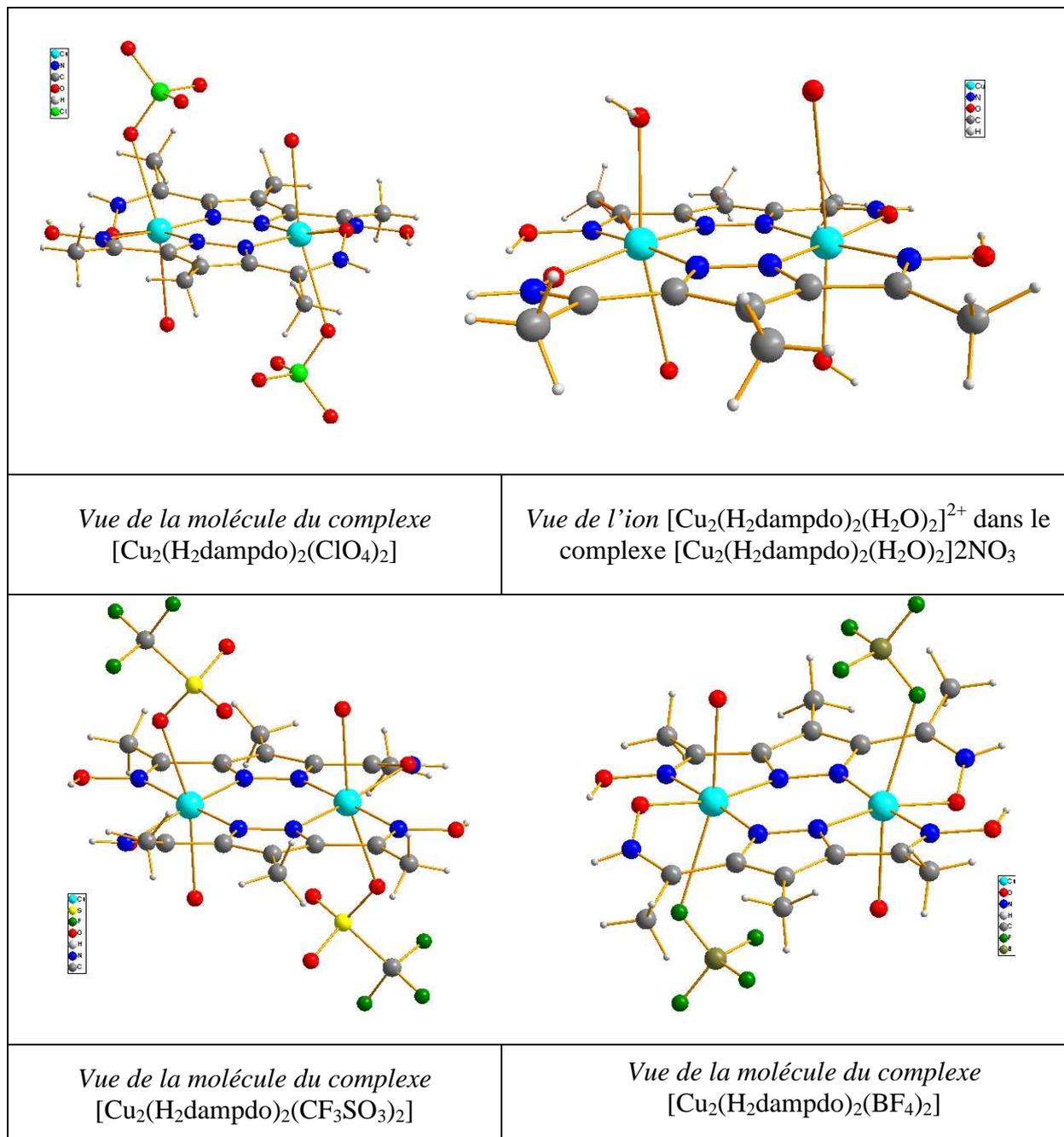


Figure V.8 : *Vue de la molécule des quatre complexes 9, 10, 11 et 12.*

Dans le complexe perchlorate **9**, eau-nitrate **10**, triflate **11** et tétrafluoroborate **12**, les molécules binucléaires sont parallèles entre elles et se relient par un quadrilatère résultant d'une liaison intrachaîne entre deux atomes d'oxygène de la forme zwitterion et deux atomes de cuivre (Cu-O5-Cu'-O5') tels que Cu' et O5', deux atomes de la seconde molécule déduite d'une translation de maille de vecteurs \vec{b} pour le complexe **11** et \vec{c} pour les complexes **9**, **10**, et **12**. La figure V.9 présente les chaînes pour les complexes **9**, **10**, **11** et **12**.

Dans le complexe perchlorate **9**, il existe une liaison intrachaîne qui relie l'atome d'azote N2 et l'atome d'oxygène O1 de l'ion perchlorate du second dimère par l'intermédiaire de l'atome d'hydrogène HN2 (figure V.9a), les caractéristiques de cette liaison sont (N2---H = 0,86(4) Å; H---O1 = 1,97(4) Å; N2---O1 = 2,83(0) Å; N2---H---O1 = 173,0(4)°). Dans le complexe triflate **11**, la liaison intrachaîne relie l'atome N2 et l'atome d'oxygène O1 du groupement triflate (N2---H = 0,81(3) Å; H---O1 = 1,99(3) Å; N2---O3 = 2,77(0) Å; N2---H---O3 = 160,4(2)°) (figure V.9c). De même, dans le complexe tétrafluoroborate **12**, la liaison intrachaîne relie l'azote N2 et l'atome du fluor F1 (figure V.9d). Cette liaison hydrogène est légèrement plus forte dans le complexe tétrafluoroborate **12** (N2---H = 0,95(3) Å; H---F3 = 1,81(3) Å; N2---F1 = 2,76(0) Å; N2---H---F1 = 170,0(1)°).

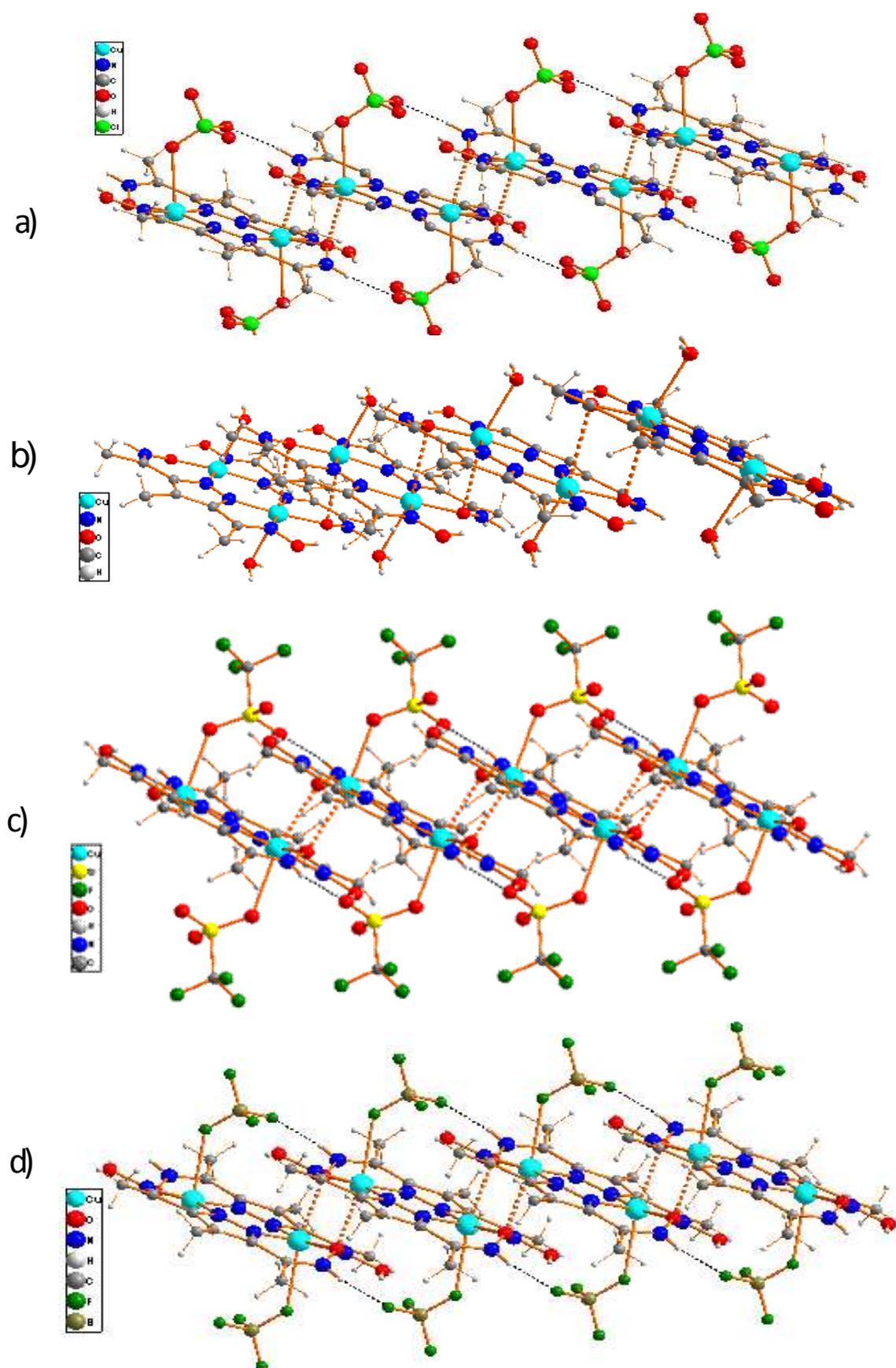


Figure V.9 : Les chaînes *a*- $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{dampdo})_2(\text{ClO}_4)_2]$ **9** ; *b*- $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{dampdo})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ **10**
c- $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{dampdo})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]$ **12** ; *d*- $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{dampdo})_2(\text{BF}_4)_2]$ **13**

La figure V.10 présente les distances et les angles caractérisant les liaisons dans les quadrilatères formés par deux atomes de cuivre et deux atomes d'oxygène de la forme zwitterion dans le complexe perchlorate **9**, eau-nitrate **10**, triflate **11** et tétrafluoroborate **12**. La distance cuivre-cuivre interdimer est inférieure à la distance métal-métal à l'intérieur du cation $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{dampdo})_2]^{2+}$. Cette distance interdimer varie dans les quatre complexes, puisqu'elle passe de 3,3981(4) Å à 3,416(0) Å à 3,4220(4) Å à 3,562(1) Å pour les complexes **12**, **11**, **9** et **10** respectivement.

Dans les quatre complexes, le sixième atome de la sphère de coordination du cuivre est :

- l'atome d'oxygène O4 de l'ion perchlorate situé à 2,589(2) Å du cuivre dans le complexe $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{dampdo})_2(\text{ClO}_4)_2]$ **9**.
- l'atome d'oxygène O4 de la molécule d'eau avec une distance Cu-O de 2,438(1) Å dans le complexe $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{dampdo})_2(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{NO}_3$ **10**. Les distances O-H dans la molécule d'eau sont du même ordre (O4-H1=0,79(2) Å; O4-H2=0,82(3) Å).
- l'atome d'oxygène O2 de l'ion triflate avec une distance Cu-O de 2,493(2) Å dans le complexe $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{dampdo})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]$ **11**.
- l'atome de fluorure F3 de l'ion tétrafluoroborate avec une distance Cu-F3 de 2,575(2) Å dans le complexe $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{dampdo})_2(\text{BF}_4)_2]$ **12**.

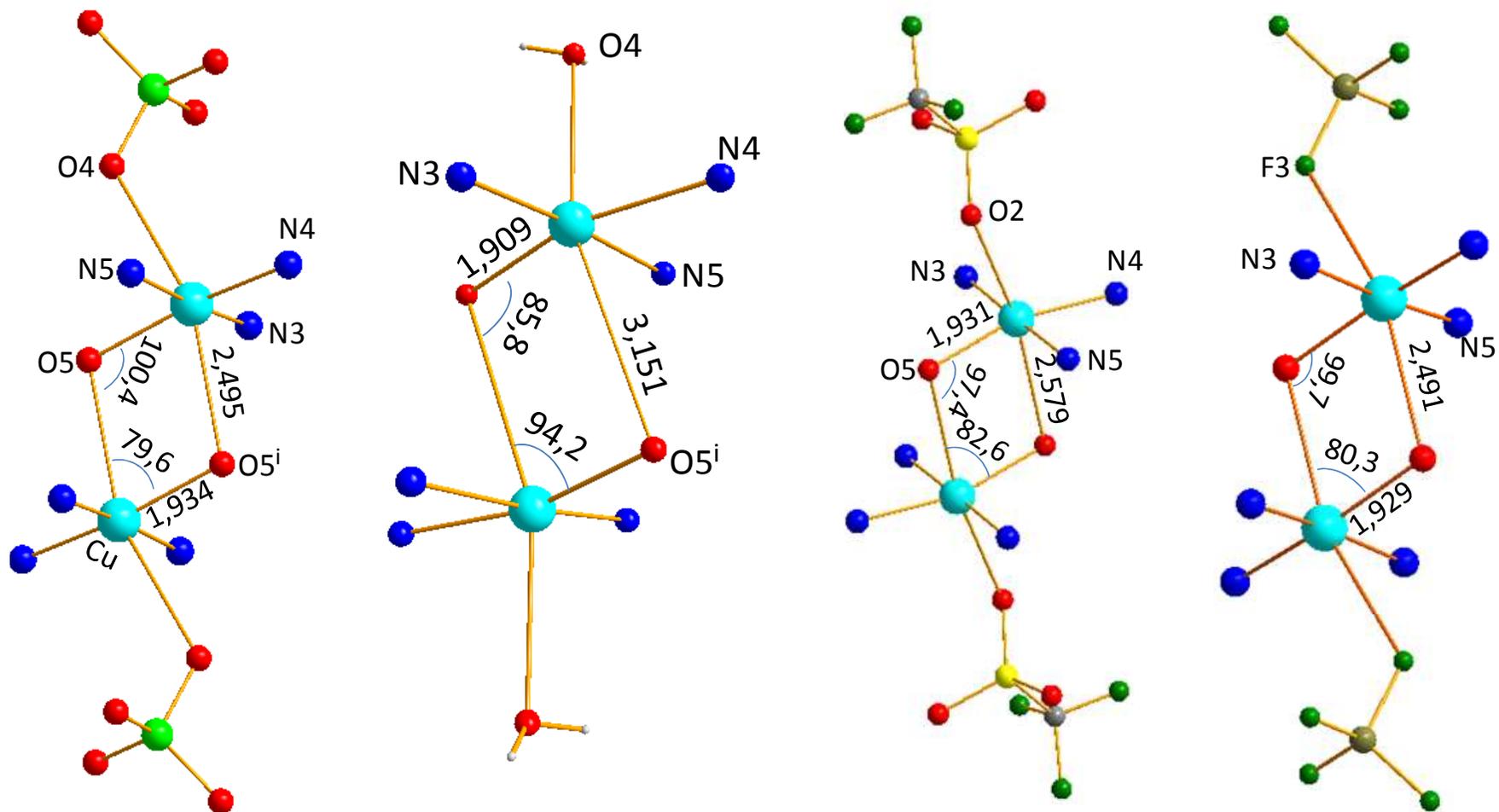


Figure V.10 : Distances et angles des liaisons interchaînes pour les quatre complexes 9, 10, 11 et 12.

Les différences entre ces quatre complexes reflètent une nouvelle fois la plasticité de la sphère de coordination du cuivre. Les distances et angles à l'intérieur de l'ion perchlorate, nitrate, sulfate et tétrafluoroborate sont de l'ordre de grandeur des valeurs généralement observées (Tableaux V.19, V. 20, V.21 et V.22).

Tableau V.19 : Distances et angles à l'intérieur de l'ion ClO_4^- dans le complexe **9**

<i>Distances</i>			
Cl—O1	1,457(2)	Cl—O3	1,430(2)
Cl—O2	1,428(2)	Cl—O4	1,438(2)
<i>Angles</i>			
O1—Cl—O2	109,8(1)	O2—Cl—O3	110,3(1)
O1—Cl—O3	109,3(1)	O2—Cl—O4	109,3(1)
O1—Cl—O4	108,6(1)	O3—Cl—O4	109,5(2)

Tableau V.20 : Distances et angles à l'intérieur de l'ion NO_3^- dans le complexe **10**

<i>Distances</i>			
N1—O1	1,248(2)	N1—O3	1,283(2)
N1—O2	1,235(2)		
<i>Angles</i>			
O1—N1—O2	122,6(1)	O2—N1—O3	118,6(1)
O1—N1—O3	118,8(1)		

Tableau V.21 : Distances et angles à l'intérieur de l'ion $CF_3SO_3^-$ dans le complexe **11**

<i>Distances</i>			
S—O1	1,456(1)	C9—F1	1,326(3)
S—O2	1,443(2)	C9—F2	1,335(2)
S—O3	1,442(2)	C9—F3	1,336(3)
S—C9	1,826(2)		
<i>Angles</i>			
O1—S—O2	114,8(1)	F1—C9—F2	108,4(2)
O1—S—O3	114,6(1)	F1—C9—F3	108,1(2)
O2—S—O3	115,4(1)	F2—C9—F3	107,3(2)
O1—S—C9	102,5(1)	F1—C9—S	111,4(2)
O2—S—C9	103,7(1)	F2—C9—S	111,0(1)
O3—S—C9	103,4(1)	F3—C9—S	110,4(1)

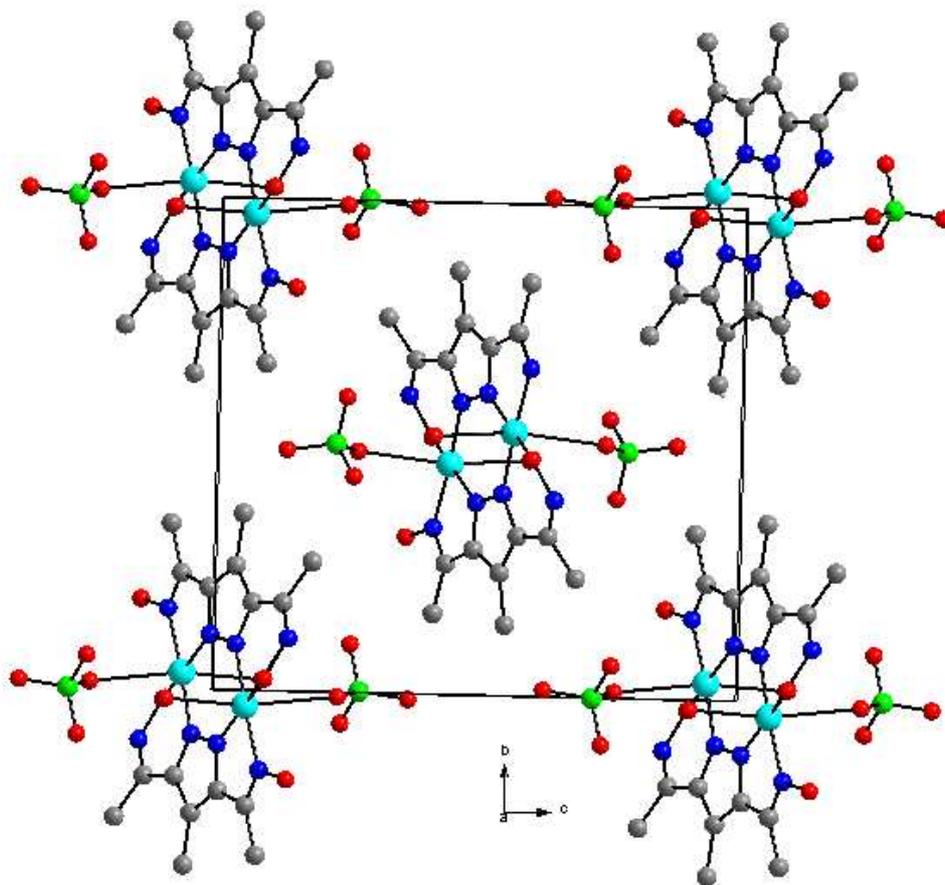
Tableau V.22 : Distances et angles à l'intérieur de l'ion BF_4^- dans le complexe **12**

<i>Distances</i>			
B—F1	1,415(3)	B—F3	1,384(3)
B—F2	1,383(3)	B—F4	1,385(4)
<i>Angles</i>			
F1—B—F2	109,3(2)	F2—B—F3	110,0(2)
F1—B—F3	108,8(2)	F2—B—F4	110,3(2)
F3—B—F4	109,0(2)	F3—B—F4	109,4(2)

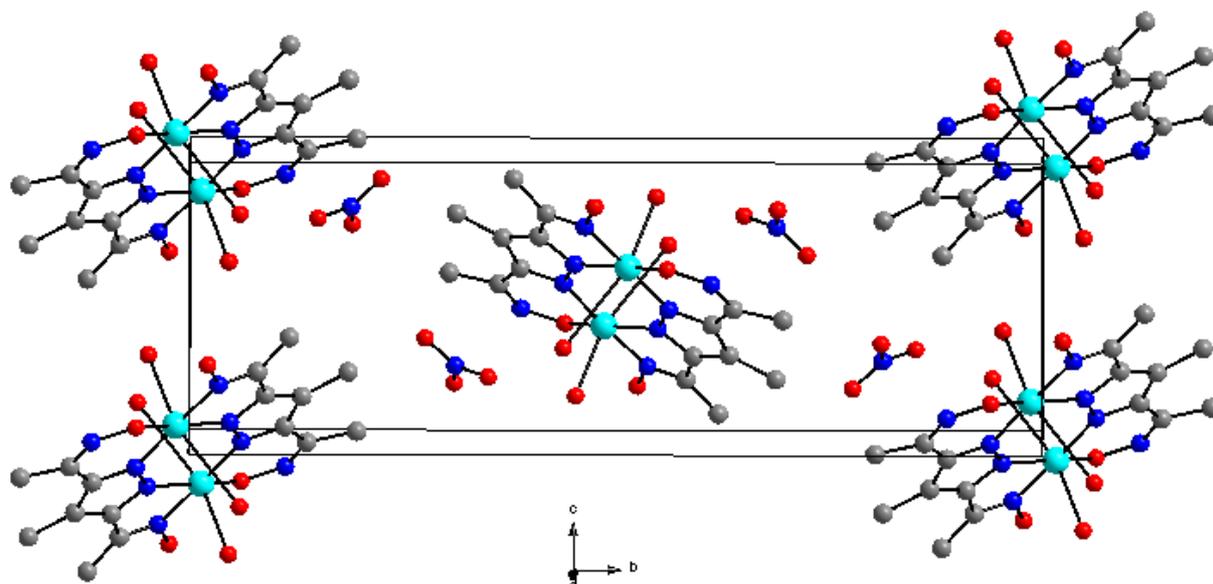
La coordination de certains atomes d'oxygène aux atomes métalliques n'entraîne pas de différence significative de longueur de liaison Cl-O, H-O ou S-O.

Les figures V.11 et V.12 montrent l'arrangement des structures cristallines dans les plans qui leurs sont perpendiculaires pour le complexe perchlorate **9** et eau-nitrate **10** respectivement.

Dans le complexe perchlorate **9**, la cohésion est assurée par des liaisons de Van der Waals. La même disposition de structures est remarquée dans les complexes triflate **11** et tétrafluoroborate **12**. Par contre, dans le complexe eau-nitrate, la cohésion est assurée essentiellement par des interactions électrostatiques entre les chaînes chargées positivement et les ions nitrates.



Figures V.11 : Projection de la structure cristalline sur le plan YOZ du complexe $[Cu_2(H_2dampdo)_2(ClO_4)_2]$



Figures V.12 : Projection de la structure cristalline du complexe $[Cu_2(H_2dampdo)_2(H_2O)_2]2NO_3$ sur le plan YOZ

V.6. Résonance magnétique électronique et propriétés magnétiques

V.6.1 R.P.E. des complexes

Le spectre R.P.E. a été enregistré à 300K, en bande X, pour le complexe $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{dampdo})_2(\text{ClO}_4)_2]$, il correspond à un spectre de triplet quasi isotrope (figure V.13).

Nous ne pouvons mettre en évidence ni l'éclatement des niveaux en champ nul ni le signal à champ moitié correspondant à la transition $\Delta M_s = \pm 2$.

La valeur de g mesurée dans le complexe perchlorate **2** est de l'ordre de 2,1, valeur déjà obtenue pour le complexe de chlorure cuivrique $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{dampdo})_2\text{Cl}_2]2\text{H}_2\text{O}$ [5].

Le spectre enregistré dans le cas du complexe perchlorate montre que le signal décroît avec la baisse de la température pour disparaître pratiquement à 4K.

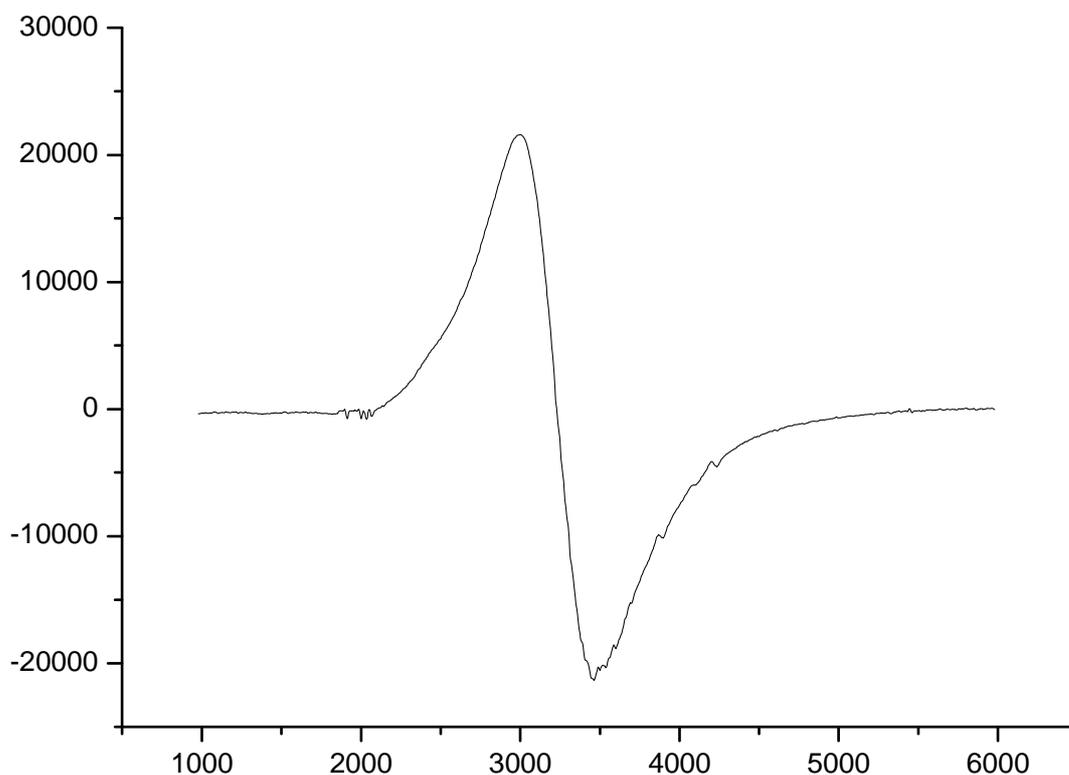


Figure V.13 : Spectre R.P.E observé à 300K pour le complexe **2**

V.6.2. Propriétés magnétiques

La susceptibilité magnétique du composé $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{dampdo})_2(\text{ClO}_4)_2]$ **2** a été mesurée dans le domaine de température 20 à 300 K.

Nous avons vu dans la première partie que le pont N-N permettait un fort couplage antiferromagnétique entre les atomes de cuivre de dimères isolés (schéma V.7a). D'autre part des études magnétiques ont été réalisées sur des monomères reliés deux à deux par un atome d'oxygène selon le schéma V.7b ; ce pontage conduit à des dimères qui sont le siège de faibles interactions antiferromagnétiques [12]. Hatfield a montré que, pour ce type de complexes, le couplage entre les centres métalliques augmente avec le rapport f/r où f est l'angle Cu-O-Cu et r la valeur moyenne de la distance Cu-O [13].



Schéma V.7 a) couplage à l'intérieur des dimères. *Type I*
b) couplage interdimère. *Type II*

Dans le complexe perchlorate **9**, les deux types de cycles sont présents simultanément, le premier I à l'intérieur des dimères, le second II entre les dimères ; nous pouvons donc raisonnablement envisager deux types de couplage antiferromagnétiques qui conduisent à des chaînes alternées (schéma.V.8).

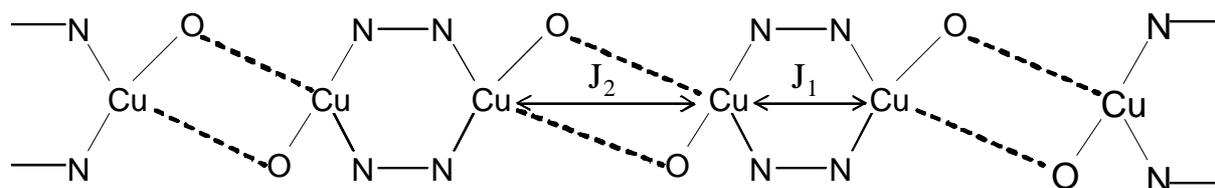


Schéma V.8 chaîne alternée antiferromagnétique dans le complexe **9**

La variation de la susceptibilité magnétique mesurée et la courbe théorique correspondantes sont présentées sur la figure V.14 pour le complexe perchlorate **9**. L'amplitude de la susceptibilité magnétique et sa variation à l'approche de la température ambiante sont caractéristiques d'un fort couplage antiferromagnétique, au sein des entités dimériques.

Chapitre V : Synthèse et étude structurale des complexes binucléaires du cuivre (II) avec le 3,5-diacétoxime-4-méthylpyrazole

L'affinement des paramètres ajustables par moindres carrés donne les résultats suivants :

composé	J(cm ⁻¹)	g	R
[Cu ₂ (H ₂ dampdo) ₂ (ClO ₄) ₂] 9	-324,08	2,02	0,015

$$R = \sum \{(\chi_M^{\text{obs}} - \chi_M^{\text{cal}})^2 / (\chi_M^{\text{obs}})^2\}$$

Les valeurs de J obtenues indiquent un fort couplage antiferromagnétique, valeurs déjà obtenues dans le cas du complexe chlorure cuivrique [5]. Par ailleurs ces résultats ne présentent pas d'écart significatif dans les deux complexes alors que les études structurales présentées dans le paragraphe précédent montrent que le complexe **9** se présente sous forme d'une chaîne par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène O5 chélatant (figure V.9a) alors que le complexe chlorure cuivrique correspond à un dimère isolé. Afin de tenir compte de l'enchaînement des dimères pour le complexe **9**, un paramétrage théorique des données expérimentales a été effectué sur la base d'un modèle de chaîne de spins ½ dimérisée à échange alterné J₁, J₂. Le programme de calcul a été réalisé pour un anneau de 10 spins [14] en considérant des interactions entre ions proches-voisins isotropes de type Heisenberg.

L'Hamiltonien du système est donné par la formule suivante :

$$\mathcal{H} = -\sum J_1 \vec{S}_{2i} \vec{S}_{2i+1} + J_2 \vec{S}_{2i+1} \vec{S}_{2i+2} - g \beta H \sum \vec{S}_i^Z$$

L'expression de la susceptibilité magnétique en fonction de la température est donnée par l'équation de Van Vleck :

$$\chi_M = g^2 \beta^2 N / KT \left(\sum_{i=1}^n N S_{iz}^2 \times \exp(-E_i/kT) \right)$$

Z est la fonction de partition ; $Z = \sum_{i=1}^n \exp(-E_i/kT)$

Ce modèle conduit à la courbe théorique donnée dans la figure V.15 pour le complexe **9**. les propriétés magnétiques obtenues pour le complexe [Cu₂(H₂dampdo)₂(ClO₄)₂] **9** sont :

J ₁ (cm ⁻¹)	J ₂ (cm ⁻¹)	g	R
-346,87	-119,15	2,19	0,017

En effet, la valeur de couplage interdimère J₂ est inférieure par rapport à la valeur de couplage J₁ à l'intérieur du cation [Cu₂(H₂dampdo)₂]²⁺, proche de celle déterminée précédemment à l'aide du modèle de dimère isolé.

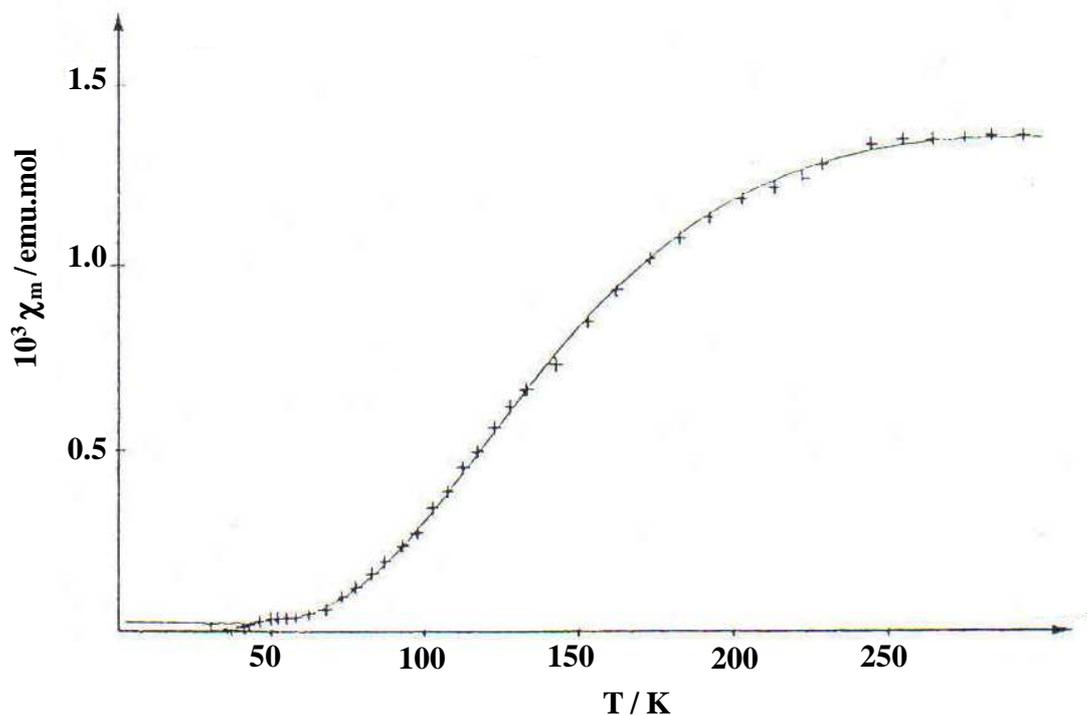


Figure V.14 : La variation de la susceptibilité magnétique dans le complexe **2** (+ : points expérimentaux, - : courbe théorique obtenue avec le modèle de dimère isolé)

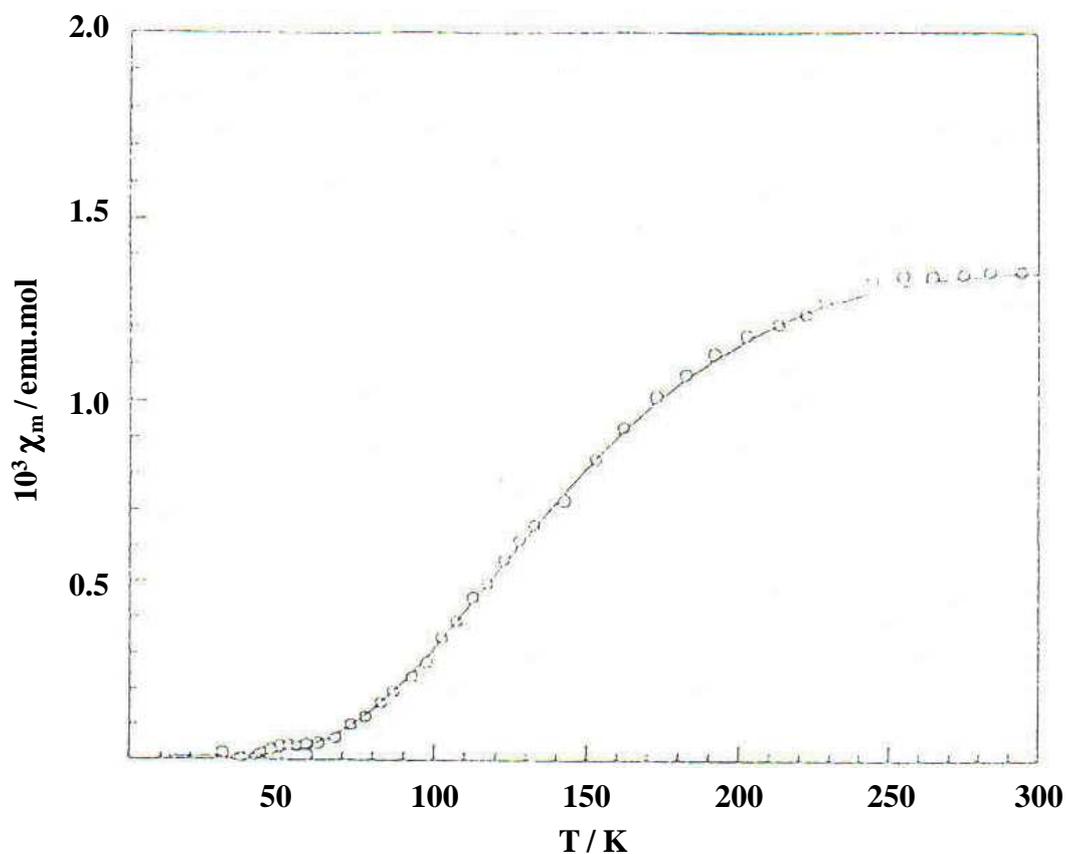


Figure V.15 : Variation de la susceptibilité magnétique dans le complexe **2** (° : points expérimentaux, - : courbe théorique obtenue avec le modèle anneau)

V.7. Conclusion

Le 3,5-diacétoxime-4-méthylpyrazole ($H_3dampdo$) est un agent complexant capable de réagir avec un grand nombre de sels métalliques.

Nous avons synthétisé quatre complexes binucléaires de cuivre (II) $[Cu_2(H_2dampdo)_2(ClO_4)_2]$; $[Cu_2(H_2dampdo)_2(H_2O)_2]2NO_3$; $[Cu_2(H_2dampdo)_2(CF_3SO_3)_2]$; $[Cu_2(H_2dampdo)_2(BF_4)_2]$. Les structures cristallines de ces quatre complexes rendent compte d'une dissymétrie dans le mode de coordination des fonctions oxime du ligand pyrazole ($H_2dampdo$), la première des fonctions oxime coordonne le cuivre par son atome d'azote et la seconde coordonne par l'atome d'oxygène. Cet atome d'oxygène joue un double rôle, il complète aussi la sphère de coordination d'un atome de cuivre d'une unité dimère voisine, pour former donc des chaînes polynucléaire monométalliques à distances cuivre-cuivre alternées. Les mesures magnétiques ont été réalisées sur le complexe obtenu avec le perchlorate. Elle révèle un fort couplage antiferromagnétique. L'ajustement des points expérimentaux en appliquant un modèle de chaîne dimérisée conduit à une constante de couplage interdimère loin d'être négligeable par rapport à la constante de couplage à l'intérieur du cation $[Cu_2(H_2dampdo)_2]^{2+}$.

L'étude structurale a montré que les ions $[Cu_2(H_2dampdo)_2]^{2+}$ ne sont pas plans et que une faible liaison hydrogène intramoléculaire relie l'atome d'oxygène de la fonction zwitterion et l'atome d'oxygène de la fonction oxime du second ion. Dans les complexes obtenus en utilisant le perchlorate, le triflate et le tétrafluoroborate de cuivre (II), des liaisons intrachaîne ont été montrées également.

Bibliographie

- [1] R. Lescouezec, L. M. Toma, J. Vaissermann, M. Verdaguer, F. S. Delgado, C. Ruiz-Perez, F. Lloret and M. Julve, *Coordination Chem. Rev.*, **249(23)**, 2691 (2005).
S. Leininger, B. Olenyuk and P.J. Stang, *Chem. Rev.*, **100**, 853 (2000).
- [2] G. F. Swiegers and T. J. Malefetse, *Chem. Rev.* **100**, 3483 (2000).
P. J. Hagrman, D. Hagrman and J. Zubieta, *Angew. Chem.*, **38**, 2638 (1999).
Q. D. Liu, J. R. Li, S. Gao, B. Q. Ma, H. Z. Kou, L. Ouyang, R. L. Huang, X. X. Zhang and K. B. Yu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 731 (2003)
W. F. Yeung, W. L. Man, W. Y. Ya, T. C. Lau and S. Gao, *Angew. Chem.*, **40**, 3031 (2001).
J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, I. Jun, J. Oh, Y.J. Jeon and K. Kim, *Nature (London)* **404**, 982 (2000).
K. Inoue, H. Imai, P. S. Ghalsasi, K. Kikuchi, M. Ohba, H. Okawa and J.V. Yakhmi, *Angew. Chem.*, **40**, 4242 (2001).
- [3] D. L. Reger, T. D. Wright, R. F. Semeniuc, T. C. Grattan and M. D. Smith, *Inorg. Chem.* **40**, 6212, (2001).
M. B. Zaman, M. D. Smith and H. C. Loye, *Chem. Commun.*, 2256 (2001).
R. Kitaura, K. Seki, G. Akiyama and S. Kitagawa, *Angew. Chem.*, **42**, 428, (2003).
R. Kitaura, K. Fujimoto, S. Noro, M. Kondo and S. Kitagawa, *Angew. Chem.*, **41**, 133 (2002).
X. H. Bu, W. Chen, S. L. Lu, R. H. Zhang, D. Z. Liao, W. M. Bu, M. Shionoya, F. Brisse and J. Ribas, *Angew. Chem.*, **40**, 3201 (2001).
- [4] S. Trofimenko, *Prog. Inorg. Chem.*, **34**, 115 (1986).
M. K. Ehlert, A. Storr and R. C. Thompson, *Can. J. Chem.* **70**, 1121 (1992).
M. K. Ehlert, S. J. Rettig, A. Storr, R. C. Thompson and J. Trotter, *Can. J. Chem.* **71**, 331, (1993).
- [5] B. Mernari, F. Abraham, M. Lagrenee, M. Drillon and P. Legoll, *J. Chem. Soc.*, **11**, 1707 (1993).
- [6] L. Wolff, *liebigs Ann. Chem.*, **325**, 185 (1902).
A. Sachse, L. Penkova, G. Noel, S. Dechert, O. A. Varzatskii, I. O. Fritsky and F. Meyer, *Synthesis* **5**, 800 (2008).
- [7] SAINT Plus version 5.00, Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, WI, (1998).
G. M. R. H. Blessing, SADABS, Program for absorption correction using SMART CCD based on the method of Blessing, (1995).

- [8] G. M. Sheldrick, SHELXTL PC, Version 6.12, An Integrated System for Solving, Refining, and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data, Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc., Madison, WI, (2001).
- [9] J. Donohue, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 4172 (1956).
- [10] W. C. Hamilton, *Acta. Cryst.*, **14**, 95 (1961).
- [11] A. El Gueddi, S. Guesmi, B. Mernari, H. Stoeckli-Evans, J. Ribas and, R. Vicente and M. Lagrenee, *Polyhedron*, **15** (23), 4283 (1996).
- [12] E. Spodine, A. M. Atria, O. Pena, H. L'helgouach and M. T. Garland, *J. Chem. Soc.*, 1435, (1989).
- [13] W. E. Hatfield, magnetic and structural correlations in exchange-coupled systems. Edited by R. D. Willett, D. Gatteschi and O. Kahn. *Mathematic and physical sciences* 140,155.
- [14] J. C. Bonner and M. E. Fisher, *physical review*, 3, 135 (1964).

CONCLUSION GENERALE

L'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire s'articule autour de trois étapes consécutives :

La première étape décrit la conception et le développement de voies de synthèse de nouveaux composés organiques destinés essentiellement à l'inhibition de la corrosion des métaux, en particulier, l'acier en milieu acide. Certaines de ces molécules, étant potentiellement chélatantes, permettent la synthèse de nouveaux complexes de coordination. Les hétérocycles pentaatomiques auxquels nous nous sommes intéressés peuvent être regroupés en trois familles, à savoir les 1,2,4-oxadiazoles, les pyrazoles et les polyéthers macrocycliques contenant l'entité 1,3,4-oxadiazole. De nouveaux protocoles de synthèse ont été mis au point en utilisant soit le chauffage classique, soit l'irradiation micro-ondes. L'utilisation des techniques d'irradiation par rayonnements micro-ondes a permis d'obtenir des produits de grande pureté avec des rendements acceptables et des temps de réaction plus courts.

La deuxième étape est consacrée à l'étude physicochimique de nouveaux hétérocycles comme inhibiteurs de la corrosion de l'acier en milieu acide. Les 3,5-bis(n-pyridyl)-1,2,4-oxadiazoles ont été étudiés en milieu acide en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Ces trois isomères sont d'excellents inhibiteurs de la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique, même à très faibles concentrations. L'action inhibitrice de ces inhibiteurs dépend de leur concentration et de la position de l'atome de l'azote sur le cycle pyridyle. L'évaluation du pouvoir inhibiteur a révélé que le 3,5-bis(3-pyridyl)-1,2,4-oxadiazole est l'inhibiteur le plus efficace ; une efficacité inhibitrice de l'ordre de 97% pour la concentration 12×10^{-4} M de 3-DPOX a été obtenue. L'étude approfondie du mécanisme d'inhibition nous a amené à effectuer des analyses de surface par spectroscopie des photoélectrons (XPS). L'étude de surface par XPS montre que l'inhibiteur est globalement réduit, que l'acier a été oxydé et que les molécules sont chimisorbées sur la surface métallique. L'adsorption de ces inhibiteurs en milieu acide suit l'isotherme de Langmuir. Les données thermodynamiques du processus d'adsorption (ΔG , ΔH et ΔS) ont été calculées à partir des isothermes d'adsorption. En utilisant le modèle LR, nous avons mis en évidence l'existence d'une corrélation entre la structure moléculaire et leur pouvoir inhibiteur avec un facteur de régression de 0,99.

La troisième étape est consacrée à la synthèse de nouveaux composés de coordination matériaux à propriétés magnétiques et électriques. Dans ce cadre, nous avons effectué la synthèse d'un ligand potentiellement chélatant dérivé du pyrazole, à savoir le 3,5-diacétoxime-4-méthylpyrazole à partir du 3,5-diacétyl-4-méthylpyrazole. La structure cristalline du 3,5-diacétyl-4-méthylpyrazole (Hdamp) hydraté a été résolue. L'étude structurale a montré que ces molécules sont planes et reliées entre elles par des molécules d'eau insérées dans le réseau grâce à des liaisons hydrogène. Les réactions entre le 3,5-diacétoxime-4-méthylpyrazole et différents sels de cuivre (II) ($\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$; $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$) en milieu aqueux ou alcoolique, conduisent respectivement à la formation des quatre complexes suivant $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{dampdo})_2(\text{ClO}_4)_2]$; $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{dampdo})_2(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{NO}_3$; $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{dampdo})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]$; $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{dampdo})_2(\text{BF}_4)_2]$. Les structures cristallines de ces quatre complexes rendent compte d'une dissymétrie dans le mode de coordination des fonctions oxime du ligand pyrazole (H_2dampdo), la première des fonctions oxime coordonne le cuivre par son atome d'azote et la seconde coordonne par l'atome d'oxygène. Cet atome d'oxygène joue un double rôle, il complète aussi la sphère de coordination d'un atome de cuivre d'une unité dimère voisine, pour former des chaînes polynucléaires homométalliques à distances cuivre-cuivre alternées. Les mesures magnétiques ont été réalisées sur le complexe obtenu avec le perchlorate. Elle révèle un fort couplage antiferromagnétique. L'ajustement des points expérimentaux en appliquant un modèle de chaîne dimérisée conduit à une constante de couplage interdimère loin d'être négligeable par rapport à la constante de couplage intradimère. L'étude structurale a montré que les ions $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{dampdo})_2]^{2+}$ ne sont pas plans et que une faible liaison hydrogène intramoléculaire relie l'atome d'oxygène de la fonction zwitterion et l'atome d'oxygène de la fonction oxime du second ion par l'intermédiaire de l'atome d'hydrogène.

ANNEXE

Tableau V.3. Coordonnées des atomes hydrogène et coefficients d'agitation thermique isotrope du 3,5-diacétyl-4-méthylpyrazole monohydraté

Atomes	x	y	z	U _{eq} (Å ²)
H _{N1}	0,5845	0,1136	1/4	0,0660
H _{C4}	0,9853	0,3255	0,1660	0,0900
H _{C4}	0,0848	0,2524	0,2020	0,0900
H _{C4}	0,0215	0,2989	0,3820	0,0900
H _{C1}	0,3566	0,3249	0,1725	0,1240
H _{C1}	0,3910	0,4087	0,1945	0,1240
H _{C1}	0,3710	0,3599	0,3830	0,1240
H _{C6}	0,8124	0,0195	0,3780	0,1160
H _{C6}	0,9492	-0,0028	0,2191	0,1160
H _{C6}	0,7689	0,0266	0,1528	0,1160
H _{w1}	0,363(3)	-0,002(2)	1/4	0,089(8)
H _{w2}	0,294(4)	0,067(2)	1/4	0,101(9)

Tableau V.4. *Coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes non-hydrogène du 3,5-diacétyl-4-méthylpyrazole monohydraté*

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
N1	0,0412(7)	0,0322(6)	0,0907(11)	0,0037(5)	0	0
N2	0,0408(6)	0,0358(6)	0,0905(11)	0,0018(5)	0	0
C1	0,0485(9)	0,0408(8)	0,0935(14)	0,0056(7)	0	0
C2	0,0418(8)	0,0353(7)	0,0794(12)	0,0010(6)	0	0
C3	0,0388(7)	0,0364(7)	0,0752(11)	0,0033(6)	0	0
C4	0,0405(8)	0,0453(9)	0,0939(13)	0,0089(6)	0	0
C5	0,0407(7)	0,0330(7)	0,0786(11)	0,0024(5)	0	0
C6	0,0481(8)	0,0353(8)	0,0876(13)	0,0012(6)	0	0
C7	0,0737(13)	0,0366(9)	0,1218(19)	0,0058(8)	0	0
C8	491(10)	0,0503(10)	0,0149(2)	0,0116(8)	0	0
O1	0,0444(7)	0,0057(8)	0,0204(2)	0,0107(6)	0	0
O2	0,0588(8)	0,0342(6)	0,1385(14)	0,0035(5)	0	0
O3	0,0448(7)	0,0333(7)	0,0204(2)	0,0008(5)	0	0

Tableau V.12. Coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes non-hydrogène du complexe $[Cu_2(H_2dampdo)_2(ClO_4)_2]$ **9**

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C4	0,0170(12)	0,0169(15)	0,0183(14)	0,0008(11)	0,0013(10)	0,0000(12)
C2	0,0167(12)	0,0159(16)	0,0149(15)	0,0019(10)	0,0002(10)	0,0004(11)
C5	0,0248(14)	0,0143(16)	0,0304(18)	0,0000(12)	0,0073(12)	0,0002(13)
C6	0,0146(11)	0,0143(15)	0,0194(15)	0,0004(10)	0,0005(10)	0,0007(11)
C7	0,0161(12)	0,0174(16)	0,0177(14)	0,0013(11)	-0,0007(10)	0,0013(12)
C8	0,0287(15)	0,0165(16)	0,0285(18)	0,0049(12)	0,0105(13)	0,0016(13)
C1	0,0160(12)	0,0197(17)	0,0184(15)	0,0000(11)	-0,0010(11)	0,0016(12)
C3	0,0330(16)	0,0211(18)	0,0236(17)	0,0025(13)	0,0077(13)	-0,0018(13)
Cu	0,01389(15)	0,01472(19)	0,0213(2)	0,00006(13)	0,00401(12)	0,00061(15)
N4	0,0131(10)	0,0147(12)	0,0199(13)	0,0000(9)	0,0020(9)	0,0019(10)
N3	0,0146(10)	0,0164(13)	0,0172(12)	0,0018(9)	0,0023(9)	-0,0002(10)
N5	0,0145(10)	0,0198(14)	0,0200(13)	-0,0020(9)	0,0039(9)	0,0018(10)
N2	0,0198(11)	0,0224(15)	0,0188(14)	0,0007(10)	0,0042(10)	-0,0005(10)
O6	0,0197(10)	0,0245(13)	0,0253(12)	-0,0035(9)	0,0087(9)	0,0005(9)
O5	0,0181(9)	0,0201(12)	0,0238(12)	-0,0021(8)	0,0044(8)	-0,0034(9)
O1	0,0366(12)	0,0221(13)	0,0387(14)	-0,0048(10)	0,0191(10)	-0,0021(10)
O2	0,0324(11)	0,0277(14)	0,0219(12)	0,0039(10)	0,0014(9)	-0,0006(9)
O3	0,0474(14)	0,0295(14)	0,0385(15)	0,0120(11)	0,0207(11)	0,0011(11)
O4	0,0269(11)	0,0385(16)	0,0306(14)	-0,0062(10)	-0,0026(10)	0,0079(11)

Tableau V.13. *Coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes non-hydrogène du complexe $[Cu_2(H_2dampdo)_2(H_2O)_2]2NO_3$* **10**

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C2	0,0125(6)	0,0096(6)	0,0107(6)	-0,0003(5)	0,0012(4)	0,0006(5)
C4	0,0123(6)	0,0105(6)	0,0104(6)	0,0017(5)	0,0005(4)	0,0006(5)
C6	0,0127(6)	0,0101(6)	0,0097(6)	0,0012(5)	0,0000(4)	0,0023(5)
C1	0,0130(6)	0,0117(6)	0,0110(6)	-0,0009(5)	0,0017(4)	-0,0003(5)
C7	0,0117(5)	0,0110(6)	0,0108(6)	0,0016(5)	0,0006(4)	0,0011(5)
C3	0,0183(6)	0,0110(6)	0,0175(7)	-0,0031(5)	-0,0011(5)	0,0009(5)
C5	0,0174(6)	0,0123(7)	0,0209(7)	-0,0016(5)	-0,0029(5)	0,0060(5)
C8	0,0183(7)	0,0183(8)	0,0176(7)	-0,0013(6)	-0,0053(5)	0,0080(6)
Cu	0,01034(8)	0,00960(9)	0,01083(8)	-0,00112(6)	-0,00162(5)	0,00239(6)
N4	0,0114(5)	0,0102(5)	0,0105(5)	-0,0007(4)	-0,0012(4)	0,0016(4)
N3	0,0109(5)	0,0098(5)	0,0102(5)	-0,0006(4)	-0,0002(4)	0,0013(4)
N2	0,0136(5)	0,0114(6)	0,0142(6)	-0,0025(4)	-0,0005(4)	0,0014(4)
N5	0,0098(5)	0,0131(6)	0,0112(5)	0,0004(4)	-0,0012(4)	0,0003(4)
N1	0,0166(6)	0,0153(6)	0,0147(6)	0,0008(5)	0,0009(4)	-0,0026(5)
O5	0,0151(5)	0,0126(5)	0,0234(6)	-0,0033(4)	-0,0035(4)	0,0078(4)
O6	0,0123(4)	0,0158(5)	0,0151(5)	-0,0027(4)	-0,0022(4)	0,0023(4)
Ow	0,0232(5)	0,0154(6)	0,0158(5)	0,0013(5)	-0,0027(4)	0,0003(4)
O1	0,0230(5)	0,0172(6)	0,0193(6)	0,0013(4)	0,0000(4)	0,0040(4)
O2	0,0149(5)	0,0278(7)	0,0265(6)	-0,0045(5)	-0,0045(4)	0,0049(5)
O3	0,0187(5)	0,0183(6)	0,0249(6)	-0,0050(4)	-0,0026(4)	0,0030(5)

Tableau V.14. *Coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes non-hydrogène du complexe [Cu₂(H₂dampdo)₂(CF₃SO₃)₂] II.*

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cu	0,01827(12)	0,01348(11)	0,02186(13)	0,00873(8)	0,00295(9)	0,00465(9)
S	0,0242(2)	0,0166(2)	0,0200(2)	0,00988(17)	0,00203(18)	0,00176(18)
O2	0,0250(7)	0,0191(7)	0,0248(8)	0,0136(6)	0,0073(6)	0,0055(6)
N5	0,0189(7)	0,0147(7)	0,0209(8)	0,0092(6)	0,0011(6)	0,0010(6)
F3	0,0511(9)	0,0379(8)	0,0266(7)	0,0173(7)	-0,0114(6)	-0,0017(6)
O6	0,0296(8)	0,0232(7)	0,0276(8)	0,0124(6)	-0,0047(6)	-0,0006(6)
F2	0,0715(11)	0,0238(7)	0,0314(8)	0,0265(7)	-0,0019(7)	-0,0033(6)
N3	0,0176(7)	0,0143(7)	0,0194(8)	0,0074(6)	0,0012(6)	0,0020(6)
O3	0,0285(8)	0,0222(7)	0,0285(8)	0,0088(6)	0,0066(6)	0,0044(6)
O5	0,0215(7)	0,0177(6)	0,0198(7)	0,0091(5)	0,0016(5)	0,0051(5)
N4	0,0183(7)	0,0131(7)	0,0202(8)	0,0074(6)	0,0006(6)	0,0030(6)
O1	0,0280(7)	0,0197(7)	0,0277(8)	0,0131(6)	0,0058(6)	0,0050(6)
F1	0,0492(9)	0,0476(9)	0,0338(8)	0,0202(7)	0,0173(7)	0,0010(7)
C4	0,0193(8)	0,0148(8)	0,0202(9)	0,0069(6)	0,0004(7)	0,0031(7)
C7	0,0192(8)	0,0126(7)	0,0205(9)	0,0066(6)	-0,0014(7)	-0,0002(7)
C1	0,0215(9)	0,0158(8)	0,0200(9)	0,0071(7)	0,0008(7)	0,0018(7)
C5	0,0287(11)	0,0218(10)	0,0240(11)	0,0125(8)	0,0060(9)	0,0074(8)
N2	0,0203(8)	0,0163(7)	0,0195(8)	0,0073(6)	0,0031(6)	0,0036(6)
C8	0,0277(11)	0,0170(9)	0,0265(11)	0,0110(8)	0,0028(9)	0,0062(8)
C6	0,0191(8)	0,0122(7)	0,0201(9)	0,0062(6)	-0,0011(7)	0,0019(7)
C3	0,0365(12)	0,0263(11)	0,0227(11)	0,0167(10)	0,0065(9)	0,0061(9)
C9	0,0393(12)	0,025(1)	0,022(1)	0,0172(9)	0,0005(9)	0,0012(8)
C2	0,0200(9)	0,0135(8)	0,0192(9)	0,0062(6)	0,0009(7)	0,0026(7)

Tableau V.15. *Coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes non-hydrogène du complexe* $[Cu_2(H_2dampdo)_2(BF_4)_2]$ **12.**

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cu	0,01577(14)	0,01149(13)	0,02276(14)	0,00002(11)	0,00144(10)	-0,0004(1)
O5	0,0189(8)	0,0162(8)	0,0269(8)	0,0007(6)	0,0039(7)	0,0027(7)
N2	0,0212(10)	0,019(1)	0,0219(10)	-0,0006(8)	0,0009(8)	-0,0002(8)
C2	0,0169(11)	0,0143(10)	0,0194(11)	-0,0003(8)	-0,0027(8)	0,0003(8)
C7	0,0201(11)	0,0165(10)	0,0202(10)	0,0007(9)	-0,0012(8)	-0,0008(9)
F1	0,0398(9)	0,0194(8)	0,0454(9)	0,0051(7)	0,0192(8)	0,0021(7)
N5	0,0184(9)	0,0171(9)	0,0205(9)	0,0027(8)	0,0014(7)	-0,0013(7)
O5	0,0210(9)	0,0196(9)	0,0288(9)	0,0020(7)	0,0076(7)	-0,0007(7)
N4	0,0177(9)	0,0124(8)	0,0216(9)	0,0001(7)	-0,0004(7)	-0,0006(7)
N3	0,0173(9)	0,0127(9)	0,0201(9)	-0,0021(7)	-0,0018(7)	0,0001(7)
C6	0,0182(10)	0,0116(10)	0,0209(10)	0,0010(8)	-0,0003(8)	-0,0015(8)
F3	0,0310(9)	0,0343(9)	0,0318(8)	0,0049(7)	-0,0058(7)	-0,0065(7)
F4	0,0484(10)	0,0240(8)	0,0441(10)	-0,0061(7)	0,0214(8)	0,0022(7)
F2	0,0318(8)	0,0258(8)	0,0248(7)	-0,0032(6)	0,0001(6)	0,0003(6)
C4	0,0179(11)	0,0145(10)	0,0211(11)	0,0013(8)	-0,0018(8)	-0,0001(8)
C3	0,0329(14)	0,0205(12)	0,0276(13)	-0,0027(10)	0,0071(11)	0,002(1)
C5	0,0226(12)	0,0127(11)	0,0358(13)	0,0007(9)	0,0054(10)	0,0008(10)
C1	0,0190(11)	0,0165(11)	0,0218(11)	-0,0019(9)	-0,0025(9)	-0,0016(9)
B	0,0244(14)	0,0184(12)	0,0274(14)	0,0009(11)	0,0037(11)	0,0014(11)
C8	0,0323(14)	0,0140(11)	0,0336(13)	0,004(1)	0,0084(11)	-0,0024(10)

RESUME : L'objectif de ce travail est la synthèse de nouvelles familles de molécules inhibitrices de corrosion des métaux, et en particulier de l'acier, et l'évaluation de leur pouvoir inhibiteur. Certaines de ces molécules étant potentiellement chélatantes, la synthèse et l'étude structurale de nouveaux complexes de coordination ont été réalisées. L'originalité du travail réside dans la préoccupation de synthétiser des produits dénués de toxicité par des méthodes de synthèse originales faisant notamment appel aux techniques d'irradiation par micro-ondes.

Les molécules organiques utilisées sont des hétérocycles pentaatomiques substitués par des groupements aromatiques riches en électrons ou par des groupements carbonylés aisément transformable en fonctions chélatantes (oximes, imines...) et pouvant conduire à des macrocycles. Des procédures de synthèse simples, permettant l'obtention de ces produits avec d'excellents rendements ont été mises au point.

Les mesures d'efficacité de ces molécules en tant qu'inhibiteurs de corrosion sont effectuées par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique. Dans chaque cas, l'influence du substituant est étudiée, par exemple, pour le groupement pyridyle, la position de l'atome d'azote est discutée.

Outre les propriétés inhibitrices de corrosion, Certains dérivés de ces molécules azotés à cinq chaînons tels que les oxadiazoles et pyrazoles présentent l'avantage d'être des ligands potentiellement chélatants et permettent d'obtenir des complexes mono, bi et polymétalliques. Des interactions entre métaux porteurs de spin peuvent s'effectuer par l'intermédiaire de ces ligands assembleurs.

The aim of this work is the synthesis of new corrosion inhibitors of steel in acidic media. Some of these compounds, being potentially chelating, the synthesis and the crystal structure determination of new coordination complexes have been achieved. The originality of this work resides into the synthesis of non-toxic products by original methods of synthesis, and particularly by microwave irradiation.

The used organic molecules are heterocyclic compounds substituted by electrons rich aromatic groups or by carbonyl groups derivatives (oximes, imines) being able to lead to macrocyclic compounds. Simple methods of synthesis, able to synthesize these products with excellent yields, have been finalized.

The electrochemical impedance spectroscopy has been applied to assess the efficiency of these corrosion inhibitors. In every case, the influence of the substituent is studied. For instance, in the case of pyridyl groups, the nitrogen atom position is studied and discussed.

Besides the fact that they act as corrosion inhibitors, some of these five membered ring heterocyclic compounds, such as oxadiazoles and pyrazoles, present the advantage to be potentially chelating ligands and permit the formation of mono, bi and polynuclear complexes. These compounds possess the ability to link several metal centers in close proximity and provide a pathway for spin exchange interactions.

Mots clés : Oxadiazoles ; Pyrazoles ; Micro-ondes ; Composés macrocycliques ; Inhibiteurs de corrosion ; Complexes.