Table des matières

Résumé iii
Abstract iv
Table des matières v
Liste des figures vi
Liste des tableaux xi
Liste des abréviations xii
Remerciements xvi
Chapitre 1 : Introduction 1
Pigments de cuve 2
4,10-dibromoanthanthrone 3
But du projet : anthanthrone et biradicaux 8
Composés biradicalaires 9
Applications potentielles 11
Stabilisation de biradicaux 13
Approche cinétique 13
Approche thermodynamique 16
Chapitre 2 : Techniques de caractérisation 23
Résonnance magnétique nucléaire (RMN) 23
Résonnance paramagnétique des électrons 23
Spectroscopie Raman 24
Interféromètre quantique supraconducteur (SQUID) 24
Calculs computationnels 25
Chapitre 3 : Synthèse et caractérisation de composés à caractère biradicalaire 26
Approche 26
Synthèse 27
Dérivés biphénylméthyles 27
Dérivés fluorényles 29
Caractérisation physicochimique des différents composés biphénylméthyles 32
Diffraction des rayons X et calculs théoriques 32
Résonance magnétique nucléaire 37
Spectroscopie Raman 53
Observation des propriétés magnétiques 58
Conclusion du chapitre 61
Chapitre 4 : Extension de la conjugaison de l'anthanthrone 62
Extension dans l'axe 6-12 62
Synthèse 63
Extension dans l'axe 4-10 70
Conclusion pour ce chapitre 75
Chapitre 5 : Conclusions et perspectives 76
Bibliographie 79
Annexes 89
Annexe 1 : Synthèse 89
Annexe 2 : Spectres RMN 99
Annexe 3 : Données cristallographiques du composé 2 114

Liste des figures

Figure 1 : Exemples de pigments de cuve utilisés en industrie 2
Figure 2 : Structure du 4,10-dibromoanthanthrone..... 3
Figure 3 : Spectres d'absorbance de dérivés tétraoctylthiophène (A) et 4,10-dioctylthiophène-6,12-[2'-diéthylnyl-5'-octylthiophène] (B) de l'anthanthrène et B en solution et sous forme de film mince. 6
Figure 4 : Spectres d'absorbance des dérivés 4,10-TIPSe-6,12-DPP (A) et 6,12-TIPSe-4,10-DPP (B) de l'anthanthrène en solution et sous forme de film mince. 7
Figure 5 : Représentation schématique des orbitales de molécules en couche fermée (à gauche) et en couche ouverte à l'état singulet (au centre) et triplet (à droite). 9
Figure 6 : a) Structure de la famille des acènes, b) nanoruban de graphène de type zigzag et c) nanoruban de graphène de type chaise. 11
Figure 7 : Dérivé diphényle du s-indacénodiphénalène et ses propriétés semi-conductrices. a) Structure et résonance, réponses caractéristiques du OFET basé sur ce biradical en mode : b) négatif et c) positif.[57] 12
Figure 8 : Diagramme de Jablonski pour les phénomènes d'optique non linéaire de génération de seconde harmonique (à gauche) et absorption à deux photons (à droite). 13
Figure 9 : Structure des formes couche fermée et couche ouverte des hydrocarbures a) de Thiele et b) de Chichibabin. 14
Figure 10 : Illustration du passage en couche ouverte de l'hydrocarbure de Chichibabin tétrabenzannulé (en haut) et d'un oligo(pérylène-N-annulé)quinodiméthane (nPer-CN en bas). L'encombrement stérique agissant comme force motrice et les rotations possibles après génération des radicaux sont illustrés en rouge. 14
Figure 11 : Protection stérique d'un groupement phényle par rapport à un groupement mésityle. 15
Figure 12 : Structures du a) phénalényle, b) triangulène, c) triphénylène et d) hexa-péri-hexabenzocoronène. 17
Figure 13 : Structures en couche fermée et ouverte du tri-p-quinodimethane synthétisé par Nakamura et coll. ainsi que la structure orbitalaire d'une des deux SOMOs. 18
Figure 14 : Chaleur d'hydrogénation de différents cycles carbonés insaturés à six membres. 19
Figure 15 : Structures de résonance de l'anthanthrène possédant respectivement un (à gauche) et deux (au centre et à droite) sextets aromatiques de Clar en bleu. 20
Figure 16 : Structures moléculaires du a) para-quinodiméthane et b) hydrocarbure de Chichibabin et leur forme de résonance en couche ouverte. 20
Figure 17 : Gain d'aromaticité dans les différents cycles thiophène lors du passage en couche ouverte. 21
Figure 18 : Transition entre la couche ouverte et la couche fermée d'un bisphénalényle dont les deux unités sont séparées par un pont quinodiméthane. 21
Figure 19 : Structures moléculaires de base du a) zéthrènes,[96] b) heptazéthrène,[97] c) octazéthrène,[71] d) bisanthène,[98] e) téranthène[99] et f) quartéranthène[100] et leur forme de résonance en couche ouverte. 22
Figure 20 : a) Encombrement stérique important entre le cœur de la molécule d'anthanthrone et les phényles, b) le bris des liaisons double génère des radicaux qui se recombinent pour donner le cœur anthanthrène, et c) composé biradicalaire : les fonctions biphényles peuvent tourner beaucoup plus librement. 26
Figure 21 : Schéma de synthèse général pour la préparation des différents composés biphénylméthyles (en haut) et différents acides et esters boroniques utilisés dans leur synthèse ainsi que le rendement de la dernière étape pour chaque substituant (en bas). 28

Figure 22 : Schéma de synthèse de la borylation des différents partenaires de couplage préparés en laboratoire. 29
Figure 23 : Délocalisation du radical dans un motif biphénylméthyle. 30
Figure 24 : Délocalisation du radical dans un motif fluorényle 30
Figure 25 : Synthèse du partenaire de couplage 21 et couplage final de la réaction de formation du dérivé fluorényle 22a. 31
Figure 26 : Composés portant des motifs biphénylméthyles synthétisés. 32
Figure 27 : Structure cristallographique du composé 2 vue de coté (à gauche), avec une rotation de 90° (au centre) et de dessus (à droite), représentation à l'aide d'ellipsoïdes à 50 % de précision. Les atomes d'hydrogène sont omis par souci de clarté. 33
Figure 28 : Structure cristalline du composé 2, illustration des angles et longueurs de liaison importantes. Les fonctions TIPSe ont été omises par soucis de clarté. 34
Figure 29 : Niveaux d'énergie des différentes espèces en couche fermée et ouverte ainsi que de l'état de transition du composé 2. 35
Figure 30 : Distribution des orbitales naturelles frontières (HONO et LUNO) des trois conformations (de gauche à droite : papillon, état de transition et planaire) au niveau fondamental du composé 2 et taux d'occupation de chacune de ces orbitales. N_U désigne le nombre d'électrons non appariés pour chaque forme. 36
Figure 31 : Présentation schématisée des niveaux d'énergie et des transitions possibles pour un électron et un noyau de spin ½ (à gauche), niveaux d'énergie résultant du couplage entre les spins de l'électron et du noyau (au centre); transitions possibles entre les différents niveaux avec couplage pour l'électron et le noyau (à droite); spectres résultants des transitions possibles (en bas). 40
Figure 32 : Allure d'un spectre RMN d'un noyau en fonction du temps de relaxation T_1 d'un électron avec lequel il couple. 41
Figure 33 : Agrandissement du spectre RMN ^{1}H du composé 2 dans la région aromatique et attribution des pics dans le chloroforme. 42
Figure 34 : Agrandissement du spectre RMN ^{13}C du composé 2 dans la région aromatique dans le chloroforme. 43
Figure 35 : Agrandissement du spectre RMN HSQC du composé 2 dans la région aromatique dans le chloroforme. 44
Figure 36 : Spectre RMN ^{1}H du composé 2 en fonction de la température entre -30 °C et 0 °C dans le tétrachloroéthane-d_2. 45
Figure 37 : Spectre RMN ^{1}H du composé 2 en fonction de la température entre 0 °C et 40 °C dans le tétrachloroéthane-d_2 46
Figure 38 : Illustration des deux phénomènes expliquant l'élargissement et la coalescence des pics en RMN ^{1}H du composé 2. 47
Figure 39 : Spectre RMN ^{1}H du composé 2 en fonction de la température entre 40 °C et 110 °C dans le tétrachloroéthane-d_2 48
Figure 40 : Délocalisation possible du radical dans les fonctions p-cyanophényle. 49
Figure 41 : Spectre RMN ^{1}H du composé 1 dans la région aromatique à température pièce dans le chloroforme et identification des différents pics. 50
Figure 42 : Spectre RMN ^{1}H du composé 1 dans la région aromatique en fonction de la température dans le tétrachloroéthane-d_2. 51
Figure 43 : Spectre RMN ^{1}H dans la région aromatique des composés 3 à 8 dans le chloroforme à température pièce, exception faite des composés 5 et 6, dont l'acquisition des spectres a été faite à 50 °C. 52
Figure 44 : Bandes Raman des élongations C-C dans un cycle benzénoïde et spectre Raman du composé 2 à différentes températures. 54
Figure 45 : Composé 2 à l'état initial (gauche), pressé à l'aide d'un pilon et d'un mortier (centre), après exposition à des vapeurs de solvant (droite). 54

Figure 46 : Bandes Raman pour différents types d'élongations C-C de cycles benzénoïdes et spectres Raman du composé 2 pressé (10 T/cm^2) à différentes températures..... 55
Figure 47 : Spectre Raman du composé 2 en fonction de la pression..... 57
Figure 48 : Spectres RPE du composé 2 à l'état solide. a) Comparaison entre la poudre non pressée (en noir) et pressée (en rouge) et b) entre la poudre pressée à 300 K (en rouge) et à 200 K (en bleu). 59
Figure 49 : Spectre RPE du composé 1 a) pressé à 10T/cm2 et b) non pressé, à différentes températures entre 10 et 300 K 60
Figure 50 : Réponse de l'appareil de SQUID pour le composé 1 (à gauche) sous forme pressée (en bleu) et sans pression (en rouge) et pour le composé 2 (à droite) sous forme pressée (en rouge) et sans pression (en noir)..... 61
Figure 51 : Schéma général de l'extension en 6-12, structure de l'ovalène et de l'hexa-peri-hexabenzocoronène. 62
Figure 52 : Schéma général de la réaction de cycloaromatisation sur les composés 8 et 23. 63
Figure 53 : Génération d'un cycle aromatique à la suite de la cyclisation d'un seul côté de la molécule. 66
Figure 54 : Schéma de la réaction de cyclodéshydrochlorination sur le composé 6. 67
Figure 55 : Molécules obtenues à la suite de la réaction de CDHC : produits de mono et dicyclisation. 68
Figure 56 : Schémas de synthèse tentés pour l'arylation directe intramoléculaire du composé 6. 69
Figure 57 : a) Mécanisme de réaction montrant les intermédiaires padallacycles à six et sept membres et les produits finaux des réactions. b) Monocyclisations possibles d'un côté du composé 6 favorisant la génération du dérivé fluorényle..... 70
Figure 58 : a) Structure du composé d'anthanthrène étendu et b) structures en couche fermée et en couche ouverte d'une molécule analogue aux composés à caractère biradicalaire formés et décrits au chapitre 3 utilisant l'architecture de a) comme bloc de départ. 71
Figure 59 : Préparation des deux dérivés 4,10-dibromoanthanthrène 24 et 25 (en haut) et schéma de synthèse pour parvenir aux diacides 28 et 29 correspondants (en bas)..... 72
Figure 60 : Schéma général pour la réaction de fermeture par Friedels-Crafts sur le composé 28. 73
Figure 61 : Schéma générique de la réaction de fermeture à partir du produit diacide 28. 74
Figure 62 : Illustration de combinaisons intéressantes afin de former des complexes de transfert de charge intramoléculaires. En bleu : groupement aryle électrodonneur. En rouge : groupement aryle électroattracteur. 77
Figure 63 : Utilisation potentielle des unités benzaldéhydes pour la cyclisation. 78
Figure 64 : Illustration de l'utilisation de l'axe 2-8 de l'anthanthrène pour générer des composés à caractère biradicalaire comprenant des motifs indénofluorènes..... 78
Figure 65 : Spectre RMN ^{1}H du composé p-tert-butylphényle (1) dans le chloroforme-d à 25 °C. 99
Figure 66 : Spectre RMN ^{13}C du composé p-tert-butylphényle (1) dans le chloroforme-d à 25 °C. 99
Figure 67 : Spectre RMN ^{1}H du composé p-cyanophényle (2) dans le chloroforme-d à 25 °C. 100
Figure 68 : Spectre RMN ^{13}C du composé p-cyanophényle (2) dans le chloroforme-d à 25 °C. 100
Figure 69 : Spectre RMN ^{1}H du composé 2-naphtyle (3) dans le chloroforme-d à 25 °C.101
Figure 70 : Spectre RMN ^{13}C du composé 2-naphtyle (3) dans le chloroforme-d à 25 °C. 101

Figure 71 : Spectre RMN ^{1}H du composé 4-fluorophényle (4) dans le chloroforme-d à 50 °C. 102
Figure 72 : Spectre RMN ^{13}C du composé 4-fluorophényle (4) dans le chloroforme-d à 50 °C. 102
Figure 73 : Spectre RMN ^{1}H du composé 2-fluorophényle (5) dans le chloroforme-d à 50 °C. 103
Figure 74 : Spectre RMN ^{13}C du composé 2-fluorophényle (5) dans le chloroforme-d à 50 °C. 103
Figure 75 : Spectre RMN ^{1}H du composé 2-chlorophényle (6) dans le chloroforme-d à 50 °C. 104
Figure 76 : Spectre RMN ^{13}C du composé 2-chlorophényle (6) dans le chloroforme-d à 50 °C. 104
Figure 77 : Spectre RMN ^{1}H du composé 3-méthoxyphényle (7) dans le chloroforme-d à 55 °C. 105
Figure 78 : Spectre RMN ^{13}C du composé 3-méthoxyphényle (7) dans le chloroforme-d à 55 °C. 105
Figure 79 : Spectre RMN ^{1}H du 2,2'-bispinacolborane-1,1'-biphényle (21) dans le chloroforme-d à 25 °C. 106
Figure 80 : Spectre RMN ^{13}C du 2,2'-bispinacolborane-1,1'-biphényle (21) dans le chloroforme-d à 25 °C. 106
Figure 81 : Spectre RMN ^{1}H du composé fluorényle (proton, 22 b) dans le chloroforme-d à 25 °C. 107
Figure 82 : Spectre RMN ^{13}C du composé fluorényle (proton, 22b) dans le chloroforme-d à 25 °C. 107
Figure 83 : Spectre RMN ^{1}H du composé fluorényle (deutérium, 22c) dans le chloroforme à 25 °C. 108
Figure 84 : Spectre RMN ^{13}C du composé fluorényle (deutérium, 22c) dans le chloroforme-d à 25 °C. 108
Figure 85 : Spectre RMN ^{2}H du composé fluorényle (deutérium, 22c) dans le chloroforme-d à 25 °C. 109
Figure 86 : Spectre RMN ^{1}H du composé p-dodécylphényle (23) dans le chloroforme-d à 25 °C. 109
Figure 87 : Spectre RMN ^{13}C du composé p-dodécylphényle (23) dans le chloroforme-d à 25 °C. 110
Figure 88 : Spectre RMN ^{1}H du 4,10-dibromo-6,12-bis(triisopropylsilyléthynyl)anthanthrène (25) dans le chloroforme-d à 25 °C. 110
Figure 89 : Spectre RMN ^{13}C du 4,10-dibromo-6,12-bis(triisopropylsilyléthynyl)anthanthrène (25) dans le chloroforme-d à 25 °C. 111
Figure 90 : Spectre RMN ^{1}H du 4,10-(Diméthyl-2,2')dibenzoate-6,12-bis(octyloxy)anthanthrène (26) dans le chloroforme-d à 25 °C. 111
Figure 91 : Spectre RMN ^{13}C du 4,10-(Diméthyl-2,2')dibenzoate-6,12-bis(octyloxy)anthanthrène (26) dans le chloroforme-d à 25 °C. 112
Figure 92 : Spectre RMN ^{1}H du 4,10-(Diméthyl-2,2')dibenzoate-6,12-bis(triisopropylsilyléthynyl)anthanthrène (27) dans le chloroforme-d à 25 °C. 112
Figure 93 : Spectre RMN ^{13}C du 4,10-(Diméthyl-2,2')dibenzoate-6,12-bis(triisopropylsilyléthynyl)anthanthrène (27) dans le chloroforme-d à 25 °C. 113
Figure 94 : Spectre RMN ^{1}H de l'acide 2,2'-(6,12-bis(triisopropylsilyléthynyl)anthanthrène)-4,10-dibenzoïque (28) dans le DMSO-d_6 à 25°C. 113
Figure 95 : Spectre RMN ^{13}C de l'acide 2,2'-(6,12-bis(triisopropylsilyléthynyl)anthanthrène)-4,10-dibenzoïque (28) dans le DMSO-d_6 à 25°C. 114

Figure 96 : Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot (ORTEP) du compose 2 avec les ellipsoïdes thermaux fixés au niveau de probabilité de 50 %. Les atomes d'hydrogène sont montrés avec un rayon arbitraire. 115

Liste des tableaux

Tableau 1 : Énergie des états de transition et des formes planaires biradicalaires des dérivés tert-butyles (1), cyano (2) et phényles (8) par rapport à la conformation papillon. 36
Tableau 2 : Conditions utilisées dans les tentatives d'effectuer la cycloaromatisation des composés 8 et 23 par l'intermédiaire de la réaction de Scholl. 64
Tableau 3 : Conditions utilisées dans les tentatives d'effectuer la cycloaromatisation des composés 8 et 23 par voie photochimique. 65
Tableau 4 : Conditions utilisées dans les tentatives d'effectuer la cyclodéshydrochlorination du composé 6 par voie photochimique. 67
Tableau 5 : Conditions utilisées dans les tentatives d'effectuer une fermeture intramoléculaire par Friedel-Crafts du composé 28 après transformation des acides carboxyliques en chlorure d'acide. 73
Tableau 6 : Conditions utilisées dans les tentatives d'effectuer une fermeture intramoléculaire à partir du produit diacide 28. 74
Tableau 7 : Données cristallographiques et raffinement de structure pour le composé 2. 116

Rapport-Gratuit.com

Liste des abréviations

$A_{con}/\hbar$:	Constante de couplage hyperfin
APPI :	Photo-ionisation à pression atmosphérique
br d :	Doublet large
CDHC :	Cyclodéshydrochlorination
d :	Doublet
DBU :	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène
DCE :	Dichloroéthane
dd :	Doublet de doublet
ddd :	Doublet de doublet de doublet
DDQ :	2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone
DMAc :	Diméthylacétamide
DMF :	Diméthylformamide
DPP :	Dikétopyrrolopyrrole
dppf :	1,1'-bis(diphénylphosphino)ferrocène
dtt :	Doublet de triplet de triplet
ESI :	Ionisation par électronébuliseur
g :	Moment magnétique sans dimension
g_e :	Moment magnétique sans dimension de l'électron seul
HAP :	Hydrocarbure aromatique polycyclique
HBC :	Hexa-*peri*-hexabenzocoronène
HOMO :	Orbitale moléculaire occupée la plus haute en énergie
HONO :	Orbitale naturelle occupée la plus haute en énergie
HRMS :	Spectrométrie de masse à haute résolution
HSQC :	*Heteronuclear single quantum coherence*
hv :	Rayonnement lumineux
J :	Interaction d'échange entre deux électrons non appariés
LCMS :	Spectromètre de masse couplé à un chromatographe en phase liquide
LUMO :	Orbitale moléculaire inoccupée la plus basse en énergie
LUNO :	Orbitale naturelle inoccupée la plus basse en énergie
m :	Multiplet
MO :	Four à micro-ondes
n-BuLi :	n-Butyllithium
NMP :	N-méthyl-2-pyrrolidone
nPer-CN :	Oligo(pérylène-N-annulé)quinodiméthane
o-DCB :	*ortho*-Dichlorobenzène
OFET :	Transistor organique à effet de champ
OLED :	Diode électroluminescente organique
OSC :	Cellule solaire organique
PhH :	Benzène

PhMe :	Toluène
PPO :	Oxyde de propylène
RAS-SF :	*Restricted active space spin-flip*
RMN :	Résonance magnétique nucléaire
RMN ^{13}C :	Résonance magnétique nucléaire du carbone 13
RMN ^{1}H :	Résonance magnétique nucléaire du proton
RMN ^{2}H :	Résonance magnétique nucléaire du deutérium
RPE :	Résonance paramagnétique des électrons
s :	Singulet
S_N2 :	Substitution nucléophile d'ordre 2
SQUID :	Interféromètre quantique supraconducteur
t :	Triplet
T_1 :	Temps de relaxation longitudinale
T_2 :	Temps de relaxation transversale
TBAB :	Bromure de tétrabutylammonium
TCNQ :	7,7,8,8-Tétracyano-*p*-quinodiméthane
td :	Triplet de doublet
TfOH :	Acide trifluorométhanesulfonique
THF :	Tétrahydrofurane
TIPS :	Triisopropylsilyle
TIPSA :	Triisopropylsilylacétilène
TIPSe :	Triisopropylsilyléthynyle
TMS :	Tétraméthylsilane
TOF :	Temps de vol
tq :	Triplet de quadruplet
tt :	Triplet de triplet
TTF :	Tétrathiafulvalène
y :	Caractère biradicalaire
ΔE_{S-T} :	Différence d'énergie entre l'état singulet et triplet

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

À Claire et Claude, mes biologistes préférés

« La chimie.
Une science alternative.
Des fois a marche.
Des fois a marche pas… »

–Adapté de François Pérusse

Remerciements

Ce mémoire de maîtrise n'aurait jamais vu le jour sans le soutien de personnes exceptionnelles. Je voudrais ici les remercier pour m'avoir permis d'y parvenir.

Tout d'abord, mon directeur de recherche, Jean-François Morin, qui m'a permis d'effectuer ces travaux dans son groupe et qui, malgré les embûches que j'ai pu rencontrer durant mes études de deuxième cycle, n'a pas perdu foi en moi. Grâce à son optimisme et ses idées, il a su m'aider tout au long de mon processus d'apprentissage. J'aimerais aussi remercier ma collègue Maude, avec qui j'ai travaillé de concert sur le projet des biradicaux et qui a été d'une aide précieuse pour ses conseils ainsi que pour les discussions éclairées. Les autres membres du groupe Morin sont aussi à l'honneur pour m'avoir épaulé au quotidien, enduré mes blagues parfois de qualité douteuse au cours de ces deux années. Un gros merci à mes collègues de cohorte, Audrey pour ses idées et ses cadeaux, Patrick pour les délires passagers et Charlo pour son sang-froid et les multiples discussions à propos des continents. Merci aussi à Maxime et Antoine pour leur encadrement et leurs recommandations au jour le jour. Il ne faudrait pas oublier Fred, qui au cours de son stage, m'a aidé avec le projet d'extension de l'anthanthrone. Je voudrais aussi remercier les professionnels Pierre Audet et Rodica Neagu Plesu, qui ont su aider un étudiant intéressé, mais un peu tête en l'air, avec leur savoir et leur grande compétence.

Il y a certaines personnes que j'aimerais remercier bien qu'elles n'aient pas touché directement au projet. À Steve, Julien, Stick, Matthew et Thierry, merci pour votre présence et votre bonne humeur, vos conseils et vos encouragements. Sans vous, ces dernières années n'auraient pas été pareilles. Un merci particulier à Murray pour les conversations sur le soccer et la vie d'étudiant gradué ainsi qu'à Mickael et Innes pour m'avoir permis de réaliser la magie d'une maîtrise. Merci aussi à Céline, qui en plus de son support, m'a aidé avec la version finale de ce mémoire. Un merci spécial à Sarajade pour son appui inconditionnel et sa curiosité sans bornes, sans lesquels la réalisation de cette maîtrise aurait été fort différente.

Deux personnes ont été très présentes au jour le jour ces deux dernières années et je voudrais les remercier un peu plus en détail. R, pour les millions de midis et de cafés passés à parler de hockey, de foot, de jeux, et d'à peu près n'importe quoi, merci. Je me souviendrai longtemps des Mcdis, des PSF et des nombreuses citations de François Pérusse qu'il était impératif de dire durant le trajet. Justine, pour toutes ces heures passées en ta compagnie,

ton soutien et la motivation que tu as su me donner tout au long du bac et de la maîtrise, je veux te dire un sincère merci. Tu as été présente aux moments cruciaux au cours des deux dernières années. Je n'oublierai jamais les longues soirées d'étude à saveur de popcorn et de jujubes ni les conversations interminables sur les sujets les plus loufoques qui soient.

Évidemment, rien de tout cela n'aurait vu le jour sans l'immense soutien de mes merveilleux parents. Merci à tous les deux d'être là, de m'encourager, peu importe le moment et de m'aider, peu importe ce qu'il se passe. Vous êtes les meilleurs et je vous aime très fort. Ce mémoire de chimiste « destructeur de l'environnement », je vous le dois. Merci également à ma petite sœur Annie pour ses questions, mais aussi pour son aide parfois bien utile!

Chapitre 1 : Introduction

Ces dernières décennies, un intérêt particulier pour l'utilisation de composés organiques hautement conjugués dans des dispositifs électroniques a émergé au sein de la communauté scientifique.[1-4] L'utilisation de ces molécules à base de carbone est attrayante en raison des avantages qu'elles peuvent procurer aux dispositifs les incorporant, comme une grande flexibilité, un coût de production peu élevé et une mise en œuvre aisée.[5-6] Les avancées dans le domaine des polymères conducteurs ont même été récompensées par le prix Nobel de Chimie en 2000 décerné à Alan Heeger, Alan MacDiarmid et Hideki Shirakawa.[7]

Les encres et les colorants sont une catégorie prometteuse de molécules de base pour développer de nouveaux semi-conducteurs organiques, puisqu'ils possèdent nombre de propriétés recherchées pour ces applications. Comme leur nom l'indique, ce sont des molécules très colorées, possédant des coefficients d'absorptivité molaire élevés dans le domaine du visible. Ce faisant, on peut penser à des utilisations dans des piles solaires (OSC)[8-10] ou des diodes électroluminescentes (OLED).[11-13] Les transitions électroniques résultant de l'absorption ou de l'émission d'un photon sont dans la bonne plage de longueurs d'onde pour transformer l'énergie du soleil en courant électrique ou, au contraire, transformer un courant électrique en une onde lumineuse. Une autre application de ce type de molécule est leur utilisation en tant que semi-conducteur dans les transistors organiques à effet de champ (OFET).[14-17] Cela est dû à leur structure moléculaire π-conjuguée et souvent très rigide qui permet un très bon transport de charges. Ce sont en outre des composés possédant une très grande stabilité thermique, chimique et environnementale, ce qui fait en sorte qu'ils sont de bons candidats pour de nombreuses applications. Il faut aussi mentionner que la majorité de ces composés sont produits chaque année à l'ordre de milliers de tonnes, ce qui les rend très abordables, et donc facilement accessibles aux chercheurs et aux manufacturiers. La demande globale pour les pigments et encres organiques est prévue d'augmenter de 6% par année jusqu'en 2019 et atteindre une valeur de 19,5 milliards de dollars.[18]

Pigments de cuve

Les pigments de cuve sont des composés colorés qui sont principalement utilisés pour faire la coloration de tissus. L'appellation pigment de cuve provient de la façon dont ces pigments sont utilisés pour en faire la teinture. Ces molécules possèdent une structure conjuguée qui est facile à réduire à l'aide d'un agent réducteur. Elles sont mises en suspension dans l'eau, dans laquelle elles sont insolubles, puis on ajoute cet agent réducteur qui, en réduisant le composé coloré, lui fait adopter une forme appelée *leuco* soluble dans l'eau. On trempe alors les tissus à teindre dans cette solution puis on oxyde de nouveau le mélange. Le composé retrouve donc sa couleur originale, mais il est maintenant emprisonné dans la structure du tissu.[19-20] Celui-ci ne perd donc pas ses couleurs lorsqu'il est nettoyé à la machine. Le premier pigment de cuve utilisé pour faire de la teinture de vêtements a été l'indigo (Figure 1), un colorant bleu provenant d'une plante, mais qui est maintenant synthétisé chimiquement.[21]

Ces composés se sont fait remarquer récemment pour leurs intéressantes propriétés optiques et électroniques. En plus de posséder les différents éléments qui font qu'un composé organique peut être utilisé en électronique, ils ont la particularité d'être à faible coût et leur structure moléculaire est facilement modifiable dû à la présence de fonctions organiques telles que des cétones ou des halogènes. Plusieurs types de chimie peuvent donc être utilisés afin d'en changer les propriétés en modifiant le degré de conjugaison et en augmentant ou en réduisant la densité électronique de la molécule.

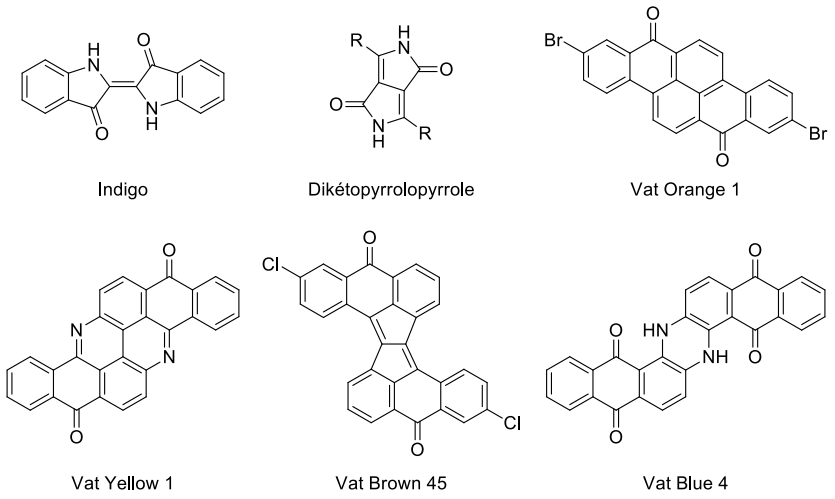

Figure 1 : Exemples de pigments de cuve utilisés en industrie

Le dikétopyrrolopyrrole (DPP) (Figure 1), principalement utilisé comme peinture rouge pour différentes compagnies automobiles, a démontré plusieurs caractéristiques prisées pour en faire des capteurs solaires.[22-23] En combinant cette petite molécule avec d'autres unités π-conjuguées à l'intérieur de polymères, des valeurs d'efficacité de conversion énergétique de l'ordre de 9 % pour des cellules solaires à simple jonction[24] et de 11 % à multiples jonctions ont été obtenues.[25] L'extension de la conjugaison et l'alternance d'unités riches et pauvres en électrons dans ces polymères permettent d'augmenter l'absorptivité molaire du DPP dans la région du visible et d'en faire un bon candidat pour capter et transformer l'énergie lumineuse du soleil. On peut aussi penser à des pigments provenant de la famille de l'anthraquinone qui, selon leur structure, peuvent adopter toutes sortes de couleurs différentes.[26]

4,10-dibromoanthanthrone

Le 4,10-dibromoanthanthrone est un pigment de cuve de couleur rouge-orange, autrement connu sous le nom de vat orange 3. Sa structure est constituée de six cycles conjugués ne comprenant que des carbones sp^2 (voir Figure 2). Cette molécule est intéressante pour plusieurs raisons. Elle possède une structure π-étendue très large avec six cycles, ce qui lui donne des propriétés optiques et électroniques qui sont déjà proches de ce que l'on cherche lorsqu'on veut mettre en application des molécules organiques dans des dispositifs électroniques. Elle est aussi rigide. Une bonne rigidité permet souvent de cristalliser facilement une molécule, ce qui est particulièrement intéressant dans le cas des transistors organiques, où l'arrangement des molécules dans l'espace est crucial pour le transport de charge.[27-28]

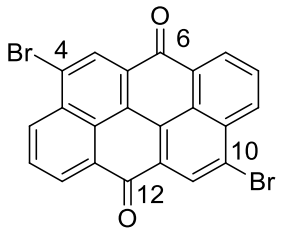

Figure 2 : Structure du 4,10-dibromoanthanthrone

La première synthèse de l'anthanthrone a été décrite en 1912 par Ludwig Kalb, travaillant alors dans le Laboratoire de Chimie de l'Académie Royale des Sciences de Munich. La synthèse repose sur la condensation de l'acide 1,1'-binaphthyl-8,8'-dicarboxylique à l'aide

d'acide sulfurique concentré.[29] Il est ensuite possible d'en faire l'halogénation aux positions 4 et 10 à l'aide de chlore, de brome ou d'iode moléculaire.

Les différentes fonctions organiques en périphérie du cœur moléculaire font du 4,10-dibromoanthanthrone une molécule intéressante. Les fonctions cétones, présentes aux positions 6 et 12, permettent d'effectuer plusieurs transformations, dont des attaques nucléophiles ou des réductions, pour obtenir la forme anthanthrène, un cœur complètement conjugué. De plus, la substitution des positions 4 et 10 par des atomes de brome permet l'utilisation d'une tout autre chimie. On peut penser en particulier aux couplages oxydatifs catalysés au palladium ou à d'autres métaux de transition.

La fonctionnalisation de ces positions permet d'agir sur les caractéristiques du cœur de la molécule en visant deux objectifs différents. Le premier est l'augmentation de la solubilité. La planéité et la rigidité de ce cœur moléculaire sont intéressantes d'un point de vue de ses propriétés optiques et électroniques, mais elles sont un gros désavantage lorsqu'on veut modifier ces dernières par voie chimique ainsi que pour en faire la mise en œuvre. En effet, plus une molécule est rigide, moins elle est soluble, ce qui rend son emploi plus ardu. Il est donc nécessaire d'installer sur l'anthanthrone des groupements solubilisants, comme des chaines alkyles, et ce, dès le début du processus de synthèse, afin de rendre les étapes subséquentes plus aisées.[30-31]

La deuxième utilisation qu'on peut faire de ces positions est l'introduction de groupements électro-actifs venant influencer les niveaux d'énergie de la molécule. Afin d'utiliser ces dérivés comme composantes actives dans les dispositifs électroniques, ceux-ci doivent être finement ajustés pour répondre aux besoins de l'application en découlant. Par exemple, une molécule pouvant absorber sur une grande région du spectre visible pourra possiblement convertir plus d'énergie provenant du soleil dans une cellule solaire qu'une autre n'absorbant que sur une plage de longueur d'onde restreinte.

Il est possible de faire la combinaison des deux utilisations des positions 4, 6, 10 et 12 afin de générer des composés utilisables en organique électronique. Un des premiers exemples répertoriés est celui du groupe de Neckers qui a fonctionnalisé les quatre positions avec des groupements aryles.[32-33] Le but était d'obtenir des matériaux très fluorescents afin d'en faire des diodes électroluminescentes. Ils y sont parvenus en modifiant les positions bromées pour y installer des groupements aryles à l'aide de couplages de Suzuki-Miyaura, puis en effectuant une réduction de l'anthanthrone en anthanthrène permettant la bromation

Rapport-Gratuit.com

subséquente des positions 6 et 12. Une dernière étape consistant en un autre couplage de Suzuki-Miyaura permet d'installer les dernières fonctions aryles sur le cœur de la molécule. Il est aussi possible de faire l'introduction directe des groupements en position 6 et 12 à l'aide d'une attaque nucléophile sur les cétones avec un lithien, suivie d'une déshydratation. Ces chercheurs ont démontré qu'il était possible de placer une grande variété de groupements aryles différents en position 6 et 12, comme les *o*-tolyles, les biphényles, les naphtyles, les *p*-*tert*-butyles et les *p*-trifluorométhylphényles, et ont obtenu des molécules exhibant une fluorescence acceptable (rendements quantiques jusqu'à 33 %) dans la région du vert et du bleu.

Plus récemment, notre groupe de recherche s'est intéressé au 4,10-dibromoanthanthrone en tant que bloc de départ. La fonctionnalisation des positions 4 et 10 avec plusieurs groupements différents a été effectuée. À l'aide du couplage de Stille, il a été possible d'introduire des fonctions thiophènes alkylées, permettant en une seule étape de modifier à la fois les niveaux électroniques et d'augmenter de manière significative la solubilité du produit. De même, il a été possible de placer des fonctions triisopropylsilyléthynyle (TIPSe) et diphénylamines à ces positions en utilisant un couplage de Castro-Stephen-Sonogashira et une amination de Buchwald-Hartwig, respectivement. La fonctionnalisation de ces sites a permis d'obtenir de bonnes variations des propriétés de l'anthanthrone, en particulier dans le cas des dérivés diphénylamines, où la fonction amine très riche en électrons permet d'obtenir un complexe de transfert de charge avec les cétones et donc de déplacer l'absorption vers le rouge par près de 120 nm.[34]

La modification de la molécule dans l'axe 6-12 se fait en utilisant les groupements cétones conjugués. Tel que mentionné précédemment, il est possible de faire l'attaque nucléophile d'un lithien sur le carbone de la cétone, puis d'en faire la déshydratation.[33, 35] Ce procédé a permis d'installer des groupements éthynyles et thiophènes à ces emplacements en obtenant au final la forme anthanthrène de la molécule et donnant des produits beaucoup plus fluorescents que l'anthanthrone de base. On peut aussi obtenir cette forme anthanthrène en générant la forme *leuco*, qui viendra effectuer une substitution nucléophile d'ordre deux (S_N2) sur une chaîne bromée introduite par la suite dans le mélange réactionnel. Cela permet d'obtenir un cœur anthanthrène substitué par deux fonctions alkoxyle.[36]

Afin de garder le patron de conjugaison sous la forme anthanthrone, une oléfination de Ramirez avec le tétrachlorométhane permet d'introduire des groupements *gem*-

dichlorooléfines, tandis qu'une condensation de Knoevenagel installe à ces positions des fonctions dicyanovinylènes. Une condensation imine permet de venir installer des groupements arylimine à la place des cétones, cette imine pouvant être réduite en amine secondaire par la suite et générer la forme anthanthrène.[37] Le cœur anthanthrone a aussi été utilisé pour la génération de tétrathiafulvalène (TTF) super-étendu, un composé très donneur d'électron pouvant former des complexes de transfert de charge avec le fullerène.[38]

Grâce à ces différentes transformations et à leurs combinaisons, plusieurs matériaux organiques ont été obtenus possédant des valeurs de largeur de bande interdite comprises entre 1,43 et 2,64 eV. L'influence de chacun des groupements installés a permis d'évaluer des tendances en ce qui concerne la modulation des propriétés optiques des matériaux. Par exemple, l'introduction de groupements donneurs comme les fonctions alkoxyles a provoqué un déplacement hypsochrome de près de 75 nm en plus d'augmenter le niveau de la HOMO (plus haute orbitale moléculaire occupée). Une étude nous a permis de déterminer que le cœur anthanthrone permettait de générer un très grand encombrement stérique, empêchant une bonne conjugaison entre les substituants aux positions 6 et 12 et le cœur moléculaire.[39] En utilisant l'anthanthrène substitué quatre fois par des unités thiophène, il a été possible d'observer un déplacement bathochrome de 68 nm en ajoutant une unité acétylène entre le thiophène et le cœur aux positions 6 et 12 (voir Figure 3). Cet ajout permettait d'éloigner le substituant et, par conséquent de diminuer les contraintes stériques et d'augmenter le recouvrement orbitalaire favorisant la conjugaison.

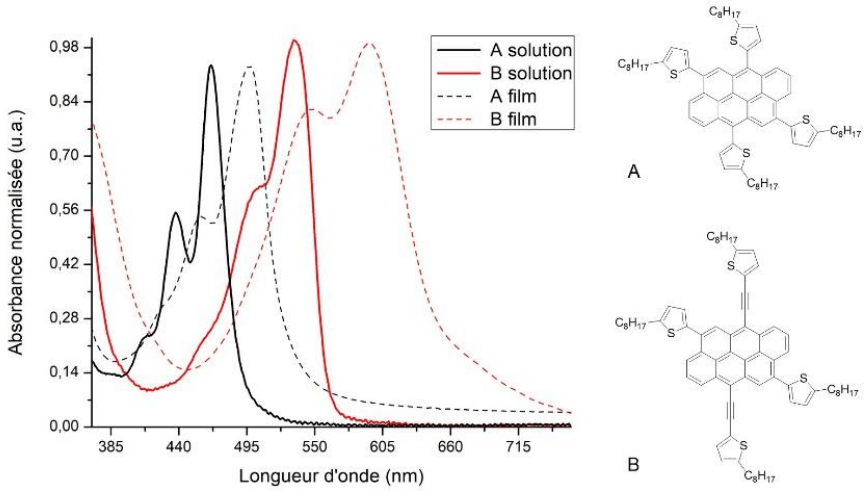

Figure 3 : Spectres d'absorbance de dérivés tétraoctylthiophène (A) et 4,10-dioctylthiophène-6,12-[2'-diéthylnyl-5'-octylthiophène] (B) de l'anthanthrène et B en solution et sous forme de film mince.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

La même étude a permis de démontrer que l'axe 6-12 était le plus approprié pour obtenir une meilleure conjugaison entre les groupements électro-actifs que nous avons greffés et le cœur de la molécule. En plaçant des fonctions DPP aux positions 6 et 12 de l'anthanthrène séparées du cœur par un espaceur acétylène, ainsi que des fonctions TIPSe en position 4 et 10, un déplacement de 58 nm vers le rouge a été observé par rapport au composé analogue ayant les groupements inversés (voir Figure 4). Cette conclusion a été confirmée par Geng et coll. qui ont effectué des mesures de conductance de molécules seules.[40] En utilisant des dérivés pyridinyl-4-éthynyles de l'anthanthrène, ils ont pu montrer une conductance près de 81 fois supérieure dans l'axe 6-12 que dans l'axe 4-10.

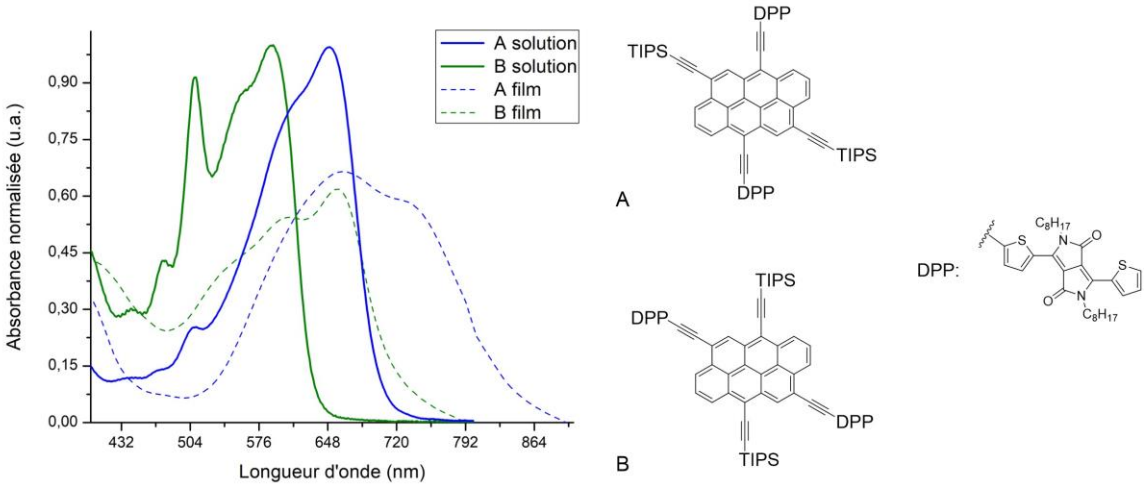

Figure 4 : Spectres d'absorbance des dérivés 4,10-TIPSe-6,12-DPP (A) et 6,12-TIPSe-4,10-DPP (B) de l'anthanthrène en solution et sous forme de film mince.

Plusieurs dérivés de l'anthanthrène ont été testés dans des dispositifs électroniques et ont présenté de bons résultats. Des efficacités de conversion de puissance de l'énergie du soleil de près de 2,3 % ont été atteintes, de même que des mobilités de transport de trous d'électron de l'ordre de 7,8 x 10^{-2} $cm^2V^{-1}s^{-1}$ en transistors à effet de champ. Cependant, un recuit par solvant est nécessaire à la bonne préparation de l'échantillon pour le test, une simple application par revêtement par centrifugation n'étant pas suffisante pour permettre un bon arrangement moléculaire.[41]

La synthèse de polymères intégrant à leur structure les motifs anthanthrone ou anthanthrène est aussi intéressante. Étudié pour la première fois par Yi et coll.,[42] un copolymère de 4,10-dibromoanthanthrone et de di(2-thienyldiméthylsilane) a été synthétisé, mais les monomères utilisés ne permettaient pas une bonne conjugaison. De plus, les

masses molaires résultantes ne dépassaient pas 1400 g/mol, n'en faisant pas un bon candidat pour des applications en électronique organique. Afin d'augmenter les masses molaires des polymères obtenus, notre groupe de recherche a introduit des unités 3-hexylthiophènes dans la structure permettant d'en augmenter la solubilité et donc de ralentir leur précipitation durant la réaction.[43] Les masses molaires obtenues sont légèrement plus élevées, mais l'absorption de ces polymères dans la région du visible et une largeur de bande interdite de près de 1,39 eV en font d'intéressants matériaux pour des cellules solaires. Ces polymères sont aussi sujets à un phénomène de transfert d'électrons sur le cœur anthanthrone ce qui entraine la formation d'un radical anion. La réduction du cœur se fait de façon photochimique et est assistée par la présence d'ions fluorure en solution. Ce processus est réversible, montrant que l'anthanthrone est un motif pouvant générer et stabiliser des radicaux.

Le motif anthanthrène a aussi été incorporé dans des polymères conjugués sous la forme substituée par des groupements alkoxyles et copolymérisé avec du 2,2'-thiophènevinylènethiophène et du 2,2'-bithiophène. Comparativement aux polymères à base d'anthanthrone, ceux-ci montrent une absorption dans la région beaucoup plus énergétique du spectre visible, soit entre 350 et 550 nm. Leur principal avantage, toutefois, est de posséder une plus grande solubilité due à la présence des chaines alkoxyles et donc de plus grandes masses molaires (jusqu'à 63 200 g/mol).[44] Notre groupe s'est intéressé à la polymérisation de l'anthanthrène dans l'axe 6-12 en effectuant une copolymérisation avec plusieurs comonomères différents possédant des propriétés de donneurs ou d'accepteurs d'électrons. Les résultats ont montré que la nature du co-monomère ne permet pas de modifier drastiquement les propriétés optique et électronique du polymère dans cet axe.[45]

Un autre avantage de du 4,10-dibromoanthanthrone est qu'il s'agit d'une molécule très peu toxique, comparativement à plusieurs autres hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

But du projet : anthanthrone et biradicaux

À la suite de différents travaux effectués au sein du laboratoire sur les relations structure/propriétés de la famille de l'anthanthrone, notre intérêt s'est porté sur la possible utilisation de ce motif dans la génération de composés à caractère biradicalaire. En effet, la structure des différentes molécules démontrant ces propriétés est semblable à celle de l'anthanthrone par leur squelette π—étendu. Cela permet de penser qu'avec les bonnes

modifications, il serait possible de générer de tels composés. De plus, il a déjà été démontré plus haut que la création de radicaux sur un polymère d'anthanthrone était possible,[43] laissant présager que sa structure moléculaire permettra de stabiliser le caractère biradicalaire des produits synthétisés.

L'objectif de ce projet est donc la synthèse de composés à caractère biradicalaire stables à base d'anthanthrone en utilisant l'encombrement stérique comme principale force motrice pour la génération des radicaux. Nous pensons que le squelette étendu et rigide du 4,10-dibromoanthanthrone permettra d'obtenir un encombrement assez grand pour que le bris de liaisons doubles soit compensé par le retrait des contraintes stériques du système, la délocalisation des radicaux dans le système conjugué et l'effet des groupements électro-actifs. Ces différentes stratégies seront expliquées plus en détail ci-dessous.

Composés biradicalaires

Un composé biradicalaire est une molécule dont les électrons de la couche de valence ne sont pas appariés (couche ouverte) (voir Figure 5).[46] La grande majorité des composés que l'on trouve dans la nature ou dans les laboratoires de chimie sont des molécules en couche fermée (électrons tous appariés). Puisque les composés en couche ouverte sont radicalaires, ils sont des espèces très réactives. On les trouve surtout en tant qu'états excités de molécules ou comme intermédiaires de réaction, des types d'espèces qui ont un temps de vie généralement très court.[47] Ces molécules vont réagir rapidement avec l'oxygène de l'air, d'autres radicaux présents ou tout simplement avec une autre molécule de la même espèce pour former un dimère. Ces réactions peuvent de plus être activées par la chaleur ou la lumière, en faisant des molécules difficilement manipulables.

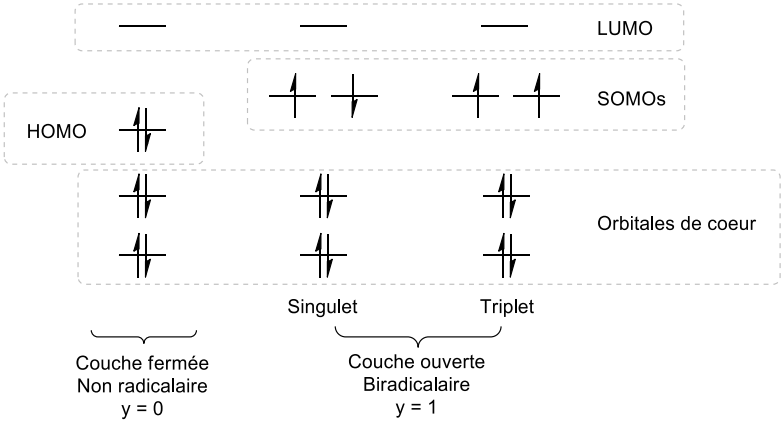

Figure 5 : Représentation schématique des orbitales de molécules en couche fermée (à gauche) et en couche ouverte à l'état singulet (au centre) et triplet (à droite).

Le caractère biradicalaire (y) est un ratio montrant la proportion de molécules d'un échantillon qui est à l'état biradicalaire à tout moment à une température donnée (généralement à 25 °C). Il s'agit d'une valeur contenue entre 0 et 1, y = 0 représentant une molécule dont les électrons sont tous appariés et y = 1 une molécule comprenant tout le temps deux électrons seuls. Il s'agit d'un équilibre : une molécule alternera entre les deux formes suivant un certain équilibre. Par exemple, un composé possédant un caractère biradicalaire de 0,42 aura à tout moment 42 % de sa population dans un état biradicalaire.

Plusieurs types de biradicaux organiques existent et il est plus commun de les diviser en deux classes distinctes, soient les biradicaux localisés et délocalisés. Les biradicaux localisés possèdent leurs deux électrons non appariés sur des sites précis sur leur structure et ceux-ci ne peuvent pas se déplacer par résonance.[48-50] On peut penser au bris homolytique d'une liaison simple à l'intérieur d'un cycle résultant en la génération de deux électrons seuls. Cette classe de molécules ne sera pas étudiée plus en détail dans ce mémoire.

Les biradicaux délocalisés, au contraire, sont des molécules dont les électrons non appariés peuvent se délocaliser sur le reste de la molécule.[51-52] Ce faisant, les électrons ne sont pas localisés à l'endroit d'un bris de liaison, mais bien sur les sites les plus stables de la molécule. Cette délocalisation se fait par la présence d'un système π-conjugué et permet de stabiliser des espèces autrement très peu stables. Dans ce mémoire, nous parlerons principalement de ce type de biradicaux.

Ces composés sont intéressants puisqu'ils sont très semblables aux nanographènes dont les bords zigzags présentent de fortes propriétés de polarisation de spin.[53] Autrement dit, les électrons présents sur ces bords adoptent préférentiellement le même spin, soit *α* ou *β*. Il est ardu d'effectuer la synthèse de composés comprenant une structure de bords de type zigzag, puisque ces molécules adoptent facilement un caractère radicalaire localisé sur ces bordures. C'est d'ailleurs pourquoi il est difficile de synthétiser des composés de la famille des acènes plus grands que le pentacène[54-55] ou de fabriquer des nanorubans de graphène de type zigzag (voir Figure 6).[56]

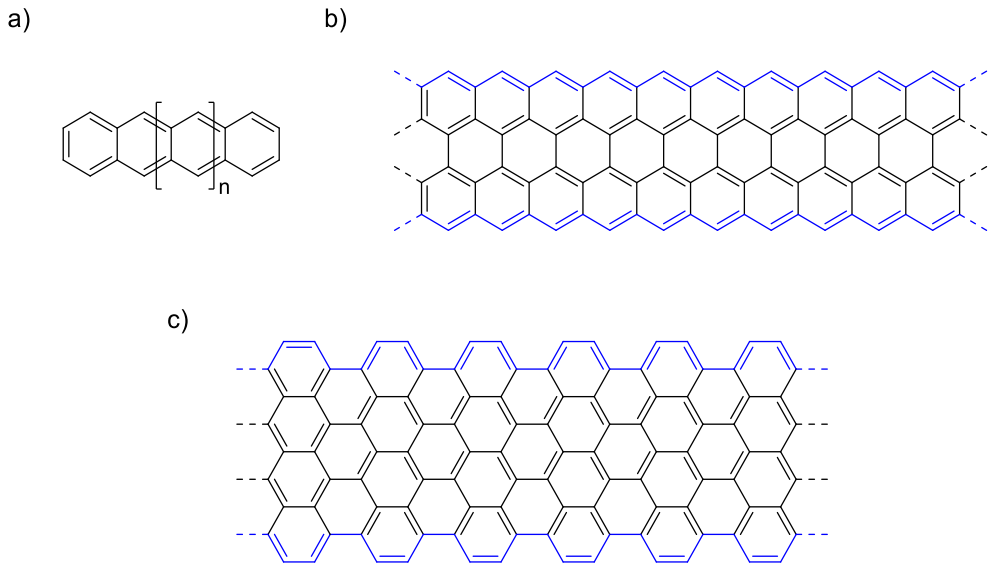

Figure 6 : a) Structure de la famille des acènes, b) nanoruban de graphène de type zigzag et c) nanoruban de graphène de type chaise.

Cependant, à l'aide de techniques de chimie organique, il est possible de jouer avec les niveaux d'énergie et les structures moléculaires afin d'obtenir une molécule possédant un équilibre entre sa forme couche fermée et sa forme couche ouverte (biradicalaire).

Applications potentielles

Obtenir de tels composés est intéressant d'un point de vue fondamental ainsi qu'industriel. Ces dernières décennies, un intérêt croissant envers les matériaux organiques pour remplacer le silicium et autres semi-conducteurs inorganiques dans les dispositifs électroniques s'est développé dans la communauté scientifique. L'attrait qu'ont les composés biradicalaires dans ce domaine est leur potentielle utilisation comme semi-conducteur dans des transistors organiques à effet de champ (OFET) ambipolaires. En effet, en raison de leur nature radicalaire, ces molécules sont généralement à la fois de bons conducteurs d'électrons et de trous d'électron, faisant d'elles des semi-conducteurs de type p et n en même temps. Leurs propriétés viennent des interactions fortes entre deux radicaux présents sur deux molécules différentes permettant une bonne conduction de porteurs de charge tout en gardant des propriétés de semi-conducteur dues aux interactions de Coulomb locales entre ces deux électrons non appariés.[57-58] Un exemple est présenté à la Figure 7.

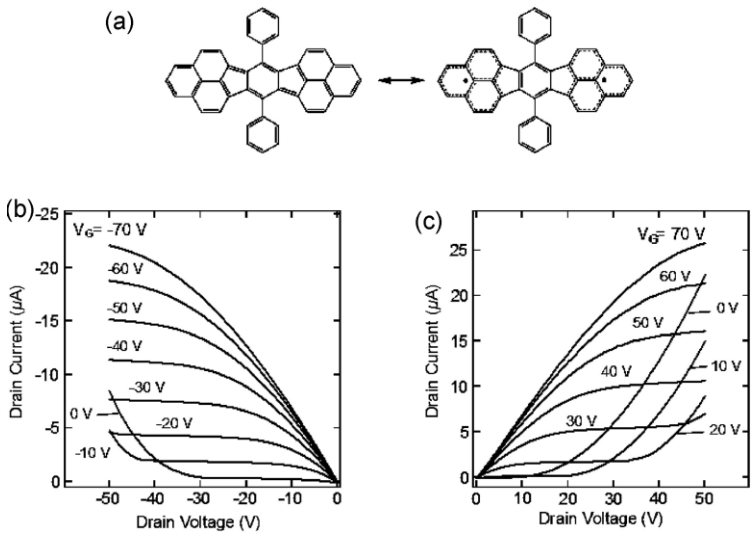

Figure 7 : Dérivé diphényle du s-indacénodiphénalène et ses propriétés semi-conductrices. a) Structure et résonance, réponses caractéristiques du OFET basé sur ce biradical en mode : b) négatif et c) positif.[57]

Plusieurs envisagent aussi une utilisation de ces molécules dans des dispositifs d'optique non linéaire.[59-60] Ces phénomènes permettent d'observer des réponses à un grand flux de lumière d'une manière différente de ce qu'on observe habituellement. Par exemple, on peut penser à la génération de deuxième ou troisième harmonique, où il est possible de générer une longueur d'onde exactement deux ou trois fois plus courte en exposant un matériau non linéaire non symétrique à un faisceau laser monochromatique intense. Les électrons présents dans le matériau éclairé par un rayon de lumière se mettent à osciller de façon non symétrique, ayant comme effet de créer une polarisation dans le matériau de fréquence égale au double ou au triple de celle incidente. Cela produit un photon possédant deux ou trois fois plus d'énergie que ceux incidents.[61-62]

Le même principe peut être utilisé pour faire de l'absorption à deux photons afin de produire de la fluorescence de conversion vers le haut (*up-conversion*).[63-64] Une molécule présentant des propriétés non linéaires est excitée à un niveau virtuel par un laser intense, puis peut absorber un deuxième photon (de même énergie ou d'énergie différente) presque simultanément. En relaxant, elle réémet de la fluorescence de plus haute énergie que celles des photons incidents. Ce phénomène peut être exploité dans plusieurs applications, comme l'imagerie médicale, la lithographie ou le stockage optique de données.

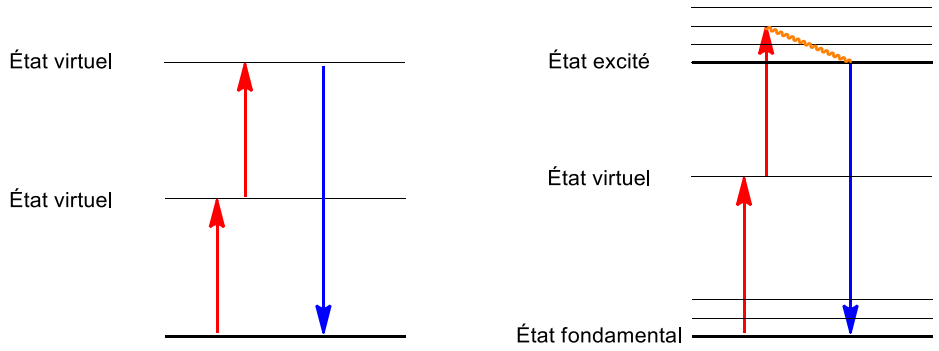

Figure 8 : Diagramme de Jablonski pour les phénomènes d'optique non linéaire de génération de seconde harmonique (à gauche) et absorption à deux photons (à droite).

L'attrait des composés biradicalaires pour ce type d'application provient du fait que pour obtenir des effets non linéaires dans un matériau, celui-ci doit posséder une forte hyperpolarisabilité, c'est-à-dire que les électrons peuvent se déplacer de façon presque libre dans le matériau. Cela permet une meilleure interaction avec la lumière incidente et donc de meilleurs taux de conversion pour les phénomènes lumineux.

Stabilisation de biradicaux

En raison des électrons non pairés sur leur structure, les composés à caractère biradicalaire sont très réactifs et leur temps de vie est court. Afin de pouvoir les synthétiser et les utiliser dans des dispositifs, il est nécessaire de les stabiliser suivant deux approches. La première est une approche se basant sur la cinétique visant soit à augmenter l'entropie du système, soit à diminuer la barrière d'énergie nécessaire pour passer de la forme couche fermée à couche ouverte. La deuxième technique mise sur le facteur thermodynamique en jouant sur les niveaux d'énergie de la molécule pour la rendre plus stable à l'état biradicalaire.

Approche cinétique

Augmentation de l'entropie

La stabilisation cinétique d'une molécule biradicalaire peut être effectuée en augmentant l'entropie du système lors du passage en couche ouverte. Cela peut être fait par le bris de liaisons doubles qui empêchent la rotation libre de certains substituants. Le bris de ces liaisons vient en premier lieu générer les radicaux voulus, puis permettre cette rotation (complète ou partielle) des substituants, venant ainsi augmenter le nombre de conformations possibles pour cette molécule et donc, augmenter l'entropie globale du système.[65] Par exemple, dans la Figure 9, les hydrocarbures de Thiele[66] et Chichibabin[67]

possèdent une structure rigide à l'état couche fermée, mais peuvent adopter beaucoup plus de conformations différentes à l'état biradicalaire.

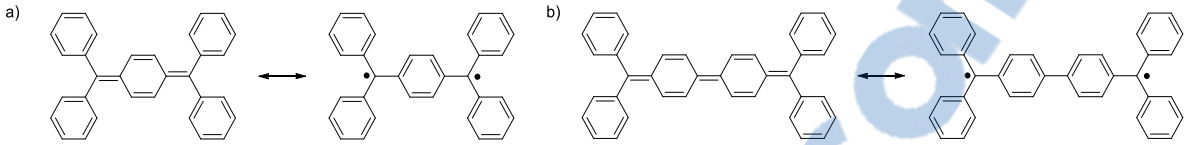

Figure 9 : Structure des formes couche fermée et couche ouverte des hydrocarbures a) de Thiele et b) de Chichibabin.

Diminution des contraintes stériques

Le bris de liaisons doubles permet aussi de diminuer les contraintes stériques qui pourraient être présentes lorsque la molécule est en couche fermée. En raison de la nature de la double liaison, les carbones hybridés sp^2 la formant possèdent une structure plane, ne permettant pas une très grande liberté de mouvement. Ce faisant, si on y attache des groupements très volumineux, on vient introduire une très grande interaction stérique sur ce site. En brisant la liaison π du lien double, la rotation sur l'axe de la liaison σ devient possible, permettant la réorientation des volumineux substituants dans un angle plus favorable. La relaxation stérique permet donc de stabiliser une molécule biradicalaire dont l'architecture aurait été dessinée afin d'atteindre un tel but (voir Figure 10).

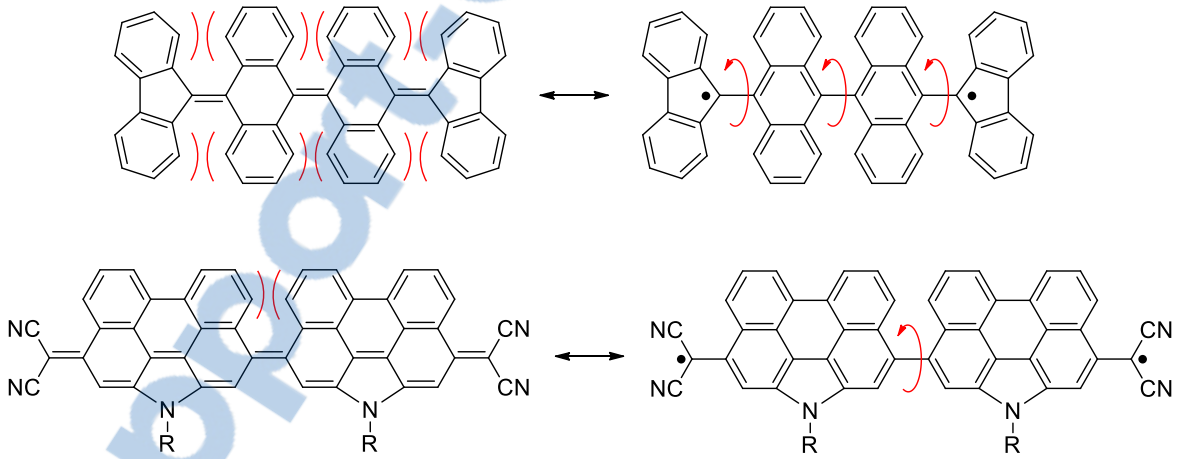

Figure 10 : Illustration du passage en couche ouverte de l'hydrocarbure de Chichibabin tétrabenzannulé (en haut) et d'un oligo(pérylène-N-annulé)quinodiméthane (nPer-CN en bas). L'encombrement stérique agissant comme force motrice et les rotations possibles après génération des radicaux sont illustrés en rouge.

Dans le cas des molécules précédentes, on voit bien que le bris des doubles liaisons permet d'atteindre une plus grande mobilité dans la structure. Dans le cas de l'hydrocarbure de Chichibabin tétrabenzannulé (Figure 9), les interactions entre les différentes unités anthracène et fluorène sont diminuées de beaucoup, puisqu'en brisant un lien double et en

réarrangeant le système π, on vient former trois liens simples entre ces unités.[68] Le cas du pérylène est semblable, puisqu'en présence de la double liaison entre les deux fonctions pérylènes, une très grande contrainte stérique est présente et disparait lors du bris de la liaison.[69]

Blocage de positions réactives

Les électrons non appariés présents sur un composé biradicalaire ne sont pas répartis également sur la structure de la molécule. Malgré qu'il y ait de la délocalisation possible grâce au nuage d'électrons π, la densité de spin est beaucoup plus importante à certains endroits sur la molécule. Cela se traduit par une plus grande présence des électrons seuls à ces endroits, rendant ces sites beaucoup plus réactifs que d'autres. Afin d'obtenir des composés biradicalaires stables, ces sites doivent être protégés en utilisant des groupements très volumineux. On viendra donc installer des fonctions organiques permettant de bloquer les attaques d'autres molécules, comme l'oxygène, ou tout simplement une autre molécule de la même espèce qui viendrait réagir pour former un dimère.

Afin de remplir ce rôle, les groupements aromatiques sont largement utilisés. Les fonctions phényles sont relativement efficaces pour stabiliser cinétiquement les biradicaux (p. ex. hydrocarbures de Chichibabin et Thiele), mais elles protègent difficilement de l'attaque de petites molécules comme l'oxygène. Ce problème peut être en partie réglé en utilisant des groupements aromatiques plus encombrés. L'un des plus utilisés dans la littérature est le mésityle, qui permet un blocage beaucoup plus important de la superficie libre de la molécule à laquelle il est rattaché (voir Figure 11).[70]

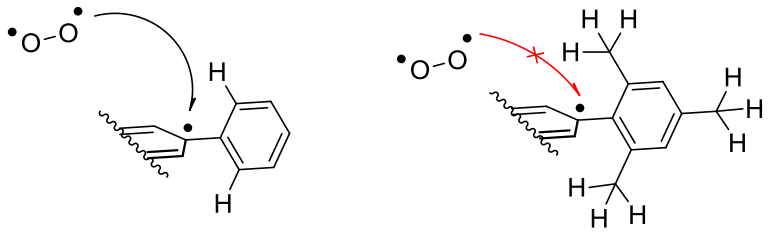

Figure 11 : Protection stérique d'un groupement phényle par rapport à un groupement mésityle.

Un autre type de fonction souvent utilisé pour protéger les radicaux formés est le triisopropylsilyléthynyle (TIPSe). En plus d'être très volumineux, ce groupement permet jusqu'à un certain point de stabiliser les radicaux par délocalisation dans la triple liaison. De nombreux exemples dans la littérature utilisent cette approche.[71-73]

Ces ajouts de substituant volumineux permettent aussi de rendre ces molécules plus solubles. Les composés à caractère biradicalaire qui sont synthétisés à partir d'hydrocarbures aromatiques polycycliques possèdent évidemment des propriétés physiques semblables à ceux-ci et sont difficilement mis en solution en raison de leur grande rigidité. En venant intégrer ces groupements protecteurs sur la molécule, on vient permettre un plus grand degré de liberté ainsi qu'un encombrement stérique important limitant l'agrégation en solution. Cela a comme avantage de rendre plus aisées la synthèse et la mise en œuvre de ces composés.

Approche thermodynamique

Plusieurs stratégies permettent de diminuer l'énergie totale d'un système biradicalaire. La plus utilisée, selon la littérature, consiste en la synthèse d'une molécule possédant une structure pro-aromatique en couche fermée. Lors du passage en couche ouverte, le réarrangement des liaisons doubles permet la génération d'une plus grande quantité de cycles aromatiques, diminuant ainsi l'énergie globale du système.

La stabilité d'un radical organique est semblable à celle d'un carbocation dans un sens où plus le carbone supportant le radical est substitué, plus ce radical sera stable. Un carbone tertiaire sera plus stable qu'un carbone secondaire qui sera à son tour plus stable qu'un carbone primaire. Cela est dû à l'effet inductif par lequel les substituants viennent « pousser » leur densité électronique en direction du radical, venant ainsi le stabiliser.[74]

De plus, l'utilisation de la délocalisation permet de stabiliser les radicaux de manière très importante. Encore une fois, comme dans le cas des carbocations, plus une molécule radicalaire a de formes de résonance, plus elle sera stabilisée.[75] C'est pourquoi des structures π-étendues, capables de délocaliser les électrons sur une grande surface, permettront de générer plus facilement des radicaux. De plus, une structure π-étendue possède une différence d'énergie entre la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) et la plus basse orbitale moléculaire non occupée (LUMO) inversement proportionnelle à sa surface. En général, plus une structure est grande, plus cette barrière énergétique (autrement appelée bande interdite) diminue, ce qui facilite un état excité où les deux électrons de valence peuvent se trouver dans des orbitales différentes.[51]

L'état fondamental d'un hydrocarbure polycyclique aromatique dépend principalement de deux facteurs : sa longueur de conjugaison et la structure de ses bordures. Tel que mentionné précédemment, un composé possédant des bordures uniquement de type zigzag

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

ne peut pas être formé sans posséder un caractère radicalaire. On peut mentionner l'exemple du phénalényle,[76] un composé monoradicalaire, ou au triangulène, un produit possédant deux électrons non appariés à l'état fondamental en raison de sa structure ne comprenant que des bords zigzag (voir Figure 12). Cette propriété en fait une molécule non synthétisable en laboratoire.[77] Les composés ne possédant que des bords de type chaise seront toujours présentés en forme couche fermée; le triphénylène en est un bon exemple, tout comme l'hexa-*peri*-hexabenzocoronène.[78] Une alternance entre les deux types de bordures peut donc laisser penser à des molécules ayant des propriétés modulables en fonction de leur longueur.[51]

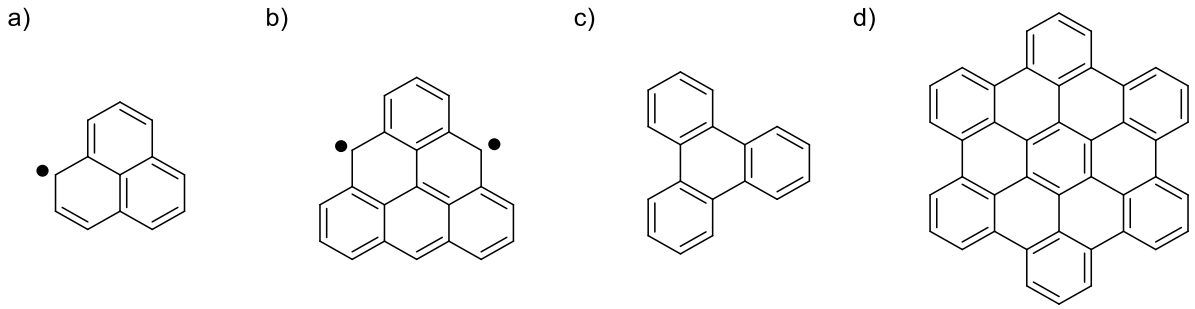

Figure 12 : Structures du a) phénalényle, b) triangulène, c) triphénylène et d) hexa-péri-hexabenzocoronène.

Introduction de groupements électro-actifs

Un autre moyen de stabiliser les composés biradicalaires de façon thermodynamique est d'introduire dans la structure moléculaire des groupements électro-actifs afin de modifier les niveaux d'énergie des orbitales frontières. En ajoutant ces groupements, il est possible de diminuer la barrière d'énergie de la bande interdite, rapprochant la HOMO et la LUMO l'une de l'autre et augmentant la stabilisation d'un état excité.

Les groupements électro-attracteurs qu'on installe sur une molécule conjuguée ont pour effet d'attirer la densité électronique vers eux.[79-80] Ce sont des groupements électronégatifs étant capable de stabiliser une densité d'électron importante. De ce fait, le reste de la molécule se retrouve appauvri en électrons, ce qui a pour effet d'abaisser l'énergie de la HOMO : la molécule étant moins pourvue en électrons, l'énergie nécessaire pour lui en enlever un autre augmente. Cela se démontre par la résistance à l'oxydation plus prononcée de ce type de molécules. Les groupements couramment installés pour obtenir cet effet sur les orbitales moléculaires sont les fonctions nitriles, nitros ou fluors.

Le *para*-quinodiméthane est un exemple de produit qui est stabilisé par la présence de ces groupements attracteurs. Le produit, consistant en une molécule de *para*-xylène dont on a retiré deux atomes d'hydrogène sur les groupements méthyles, est instable et réagit rapidement en phase vapeur dans les conditions ambiantes afin de former du poly(*p*-xylène) selon un mécanisme radicalaire.[81] Cependant, lorsqu'on ajoute deux groupements cyanos sur chacun des deux carbones terminaux pour en faire du 7,7,8,8-tétracyano-*p*-quinodiméthane (TCNQ), le produit devient beaucoup plus stable et peut être vendu commercialement. Ce composé est d'ailleurs très étudié en électronique organique comme matériau de type *n*, dû à sa capacité à former des complexes de transfert de charge, notamment avec le tétrathiafulvalène (TTF).[82] Mentionnons toutefois que le TCNQ n'est pas biradicalaire aux conditions ambiantes.

Un autre exemple de molécule utilisant la stabilisation induite par l'introduction de groupements électro-attracteurs est le cas des quinodiméthanes étendus substitués quatre fois par des groupements cyanos. Ces groupements cyanos vont aussi délocaliser la densité électronique en direction des extrémités substituées, ce qui a comme conséquence de déplacer les orbitales moléculaires vers ces sites moléculaires (voir Figure 13).

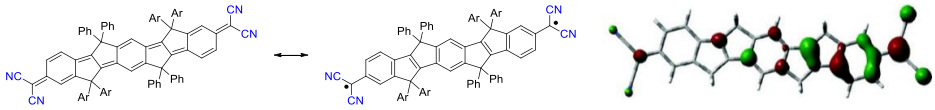

Figure 13 : Structures en couche fermée et ouverte du tri-p-quinodimethane synthétisé par Nakamura et coll. ainsi que la structure orbitalaire d'une des deux SOMOs.

Cette molécule possède une valeur de largeur de bande interdite très faible, soit de 1,02 eV, et un caractère biradicalaire observable à température pièce par résonance magnétique nucléaire (RMN) et résonance paramagnétique des électrons (RPE).[83] Les groupements cyanos ont été largement utilisés dans la littérature avec les nPer-CN présentés précédemment,[69] ainsi qu'avec les oligothiophènes quinoïdaux.[83-84] D'autres groupements stabilisateurs ont été utilisés pour stabiliser des familles de composés à caractère biradicalaire, particulièrement les fonctions imides pour la famille des zéthrènes (*vide infra*).[85-86]

Aromaticité

L'aromaticité est la délocalisation des électrons d'un cycle conjugué sur la totalité des atomes compris dans le cycle. Cette délocalisation a comme premier effet une égalisation des longueurs de liaisons dans le cycle, puisque chaque lien possède à la fois un caractère

de liaison double et de liaison simple. Le benzène, par exemple, soit la molécule aromatique la plus étudiée, possède six liaisons de 1,40 Angstrom (Å), ce qui est à mi-chemin des longueurs moyennes de liaison de 1,33 Å pour une liaison double et 1,47 Å pour une liaison simple.

Cette résonance a aussi une autre conséquence, soit de stabiliser la molécule au point de vue énergétique. Une molécule fictive analogue au benzène appelée cyclohexatriène, constituée de trois liaisons simples et trois liaisons doubles complètement localisées, dégagerait 152 kJ/mol de plus que le benzène à la suite d'une hydrogénation complète (Figure 14). Cela montre à quel point l'aromaticité et la délocalisation des électrons peuvent diminuer l'énergie globale d'un système.[87]

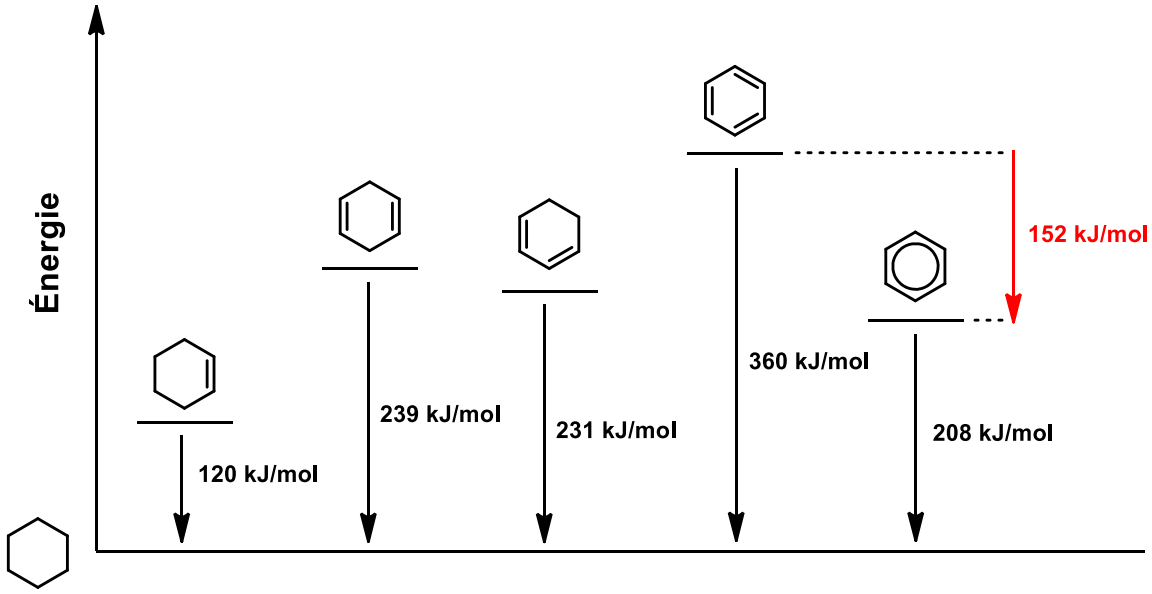

Figure 14 : Chaleur d'hydrogénation de différents cycles carbonés insaturés à six membres.

Selon la règle des sextets aromatiques de Clar, la structure de résonance d'un HAP possédant le plus de sextets aromatiques disjoints sera celle qui dictera ses propriétés physiques.[88-90] Un sextet aromatique est une représentation de la structure électronique d'une molécule qui comprend trois doubles liaisons à l'intérieur d'un même cycle. À la Figure 15, on peut voir les structures de résonances de l'anthanthrène montrant que cette molécule peut adopter plusieurs conformations. Cependant, les propriétés de cette molécule seront dictées par les deux dernières structures, celles-ci possédant plus de sextets de Clar que la première.

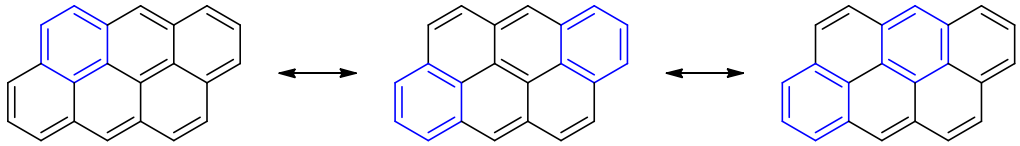

Figure 15 : Structures de résonance de l'anthanthrène possédant respectivement un (à gauche) et deux (au centre et à droite) sextets aromatiques de Clar en bleu.

Une stratégie très utilisée dans la littérature afin d'obtenir des composés biradicalaires est la génération d'une structure plus aromatique lors du passage de la forme couche fermée d'une molécule à sa forme couche ouverte. Cette approche peut être abordée de deux façons, soit en utilisant un motif pro-aromatique ou un motif anti-aromatique dans la forme couche fermée.[91-92]

Ces motifs se basent surtout d'un passage d'une forme quinoïdale à une forme aromatique lors de la génération du biradical. En prenant, par exemple, le cas de l'hydrocarbure de Chichibabin, déjà abordé dans une section précédente, la forme de départ est une structure quinoïdale. Cette appellation provient du fait que la structure est conjuguée avec l'alternance des liaisons simples et doubles dans un seul axe, comme dans le cas de la quinone ou du *para*-quinodiméthane, un produit très réactif dans les conditions ambiantes dû à sa nature biradicalaire (voir Figure 16). Pour passer en forme couche ouverte, il y a bris d'une liaison π, générant les deux radicaux, puis réarrangement dans la structure électronique de la molécule afin d'atteindre la création de deux cycles aromatiques. Cette conformation électronique est stabilisée dans la forme couche ouverte par la création de deux sextets aromatiques de Clar.

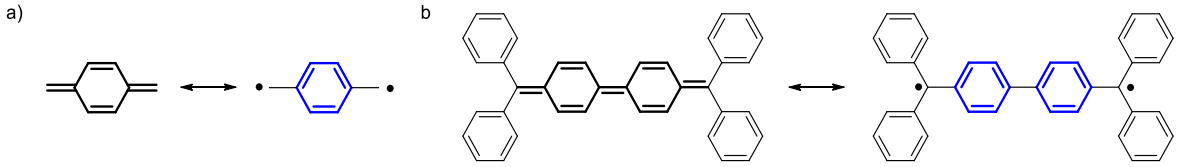

Figure 16 : Structures moléculaires du a) para-quinodiméthane et b) hydrocarbure de Chichibabin et leur forme de résonance en couche ouverte.

De nombreux exemples utilisant cette stratégie ont été rapportés dans la littérature en commençant par des oligothiophènes tétrasubstitués par des groupements nitriles. Le thiophène étant un cycle moins aromatique que le benzène, c'est-à-dire ayant une énergie d'aromatisation moins grande, une plus grande quantité de cycles liés entres eux est nécessaire afin de stabiliser la molécule par gain d'aromaticité.[93-94] (Figure 17)

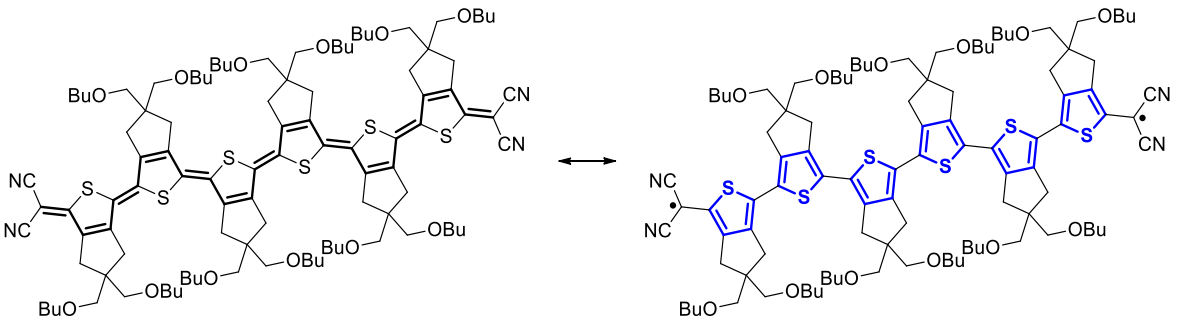

Figure 17 : Gain d'aromaticité dans les différents cycles thiophène lors du passage en couche ouverte.

Un autre motif utilisant cette approche est celui du bisphénalényle. Le phénalényle est une structure moléculaire conjuguée constituée de trois cycles à six membres ne permettant pas une répartition complète des électrons de façon appariée. Ce faisant, cette molécule possède toujours un électron seul sur sa structure le rendant très peu stable et prompt à la dimérisation et à l'oxydation. Cependant, Nakasuji et Kubo ont eu l'idée d'utiliser cette architecture, déjà bien connue pour sa nature radicalaire, afin de générer des produits biradicalaires.[63, 95] Pour y parvenir, ils ont lié deux unités phénalényles ensemble à l'aide d'un pont π-conjugué de type quinoïdal. Lors du passage en couche ouverte, les radicaux formés se délocalisent dans la structure bisphénalénique apte à les stabiliser (Figure 18).

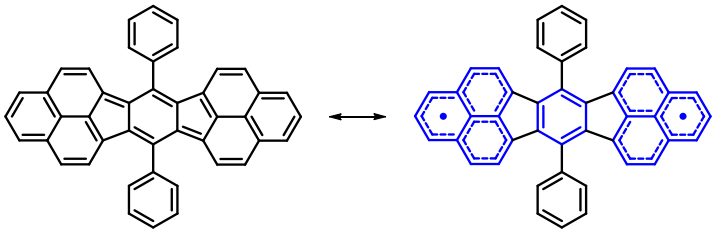

Figure 18 : Transition entre la couche ouverte et la couche fermée d'un bisphénalényle dont les deux unités sont séparées par un pont quinodiméthane.

D'autres cas d'utilisation de cette stratégie comprennent les familles des zéthrènes et des anthènes. Les zéthrènes possèdent une structure analogue aux bisphénalényles, puisqu'ils contiennent le même motif, mais cette fois-ci le pont π entre les deux unités lui donne la forme de la lettre Z. Le motif quinoïdal inclus dans le lien entre ces deux unités est responsable de la génération des deux radicaux (voir Figure 19). Dans le cas des anthènes, ce sont des acènes *péri*condensés, donnant au final une structure de nanographène rectangulaire ayant des bords de type chaises sur un axe, et des bords de type zigzag sur l'autre axe. Ces derniers permettent d'accentuer la génération des radicaux, ceux-ci étant stabilisés par la génération de plusieurs sextets de Clar lors du bris d'une liaison double.

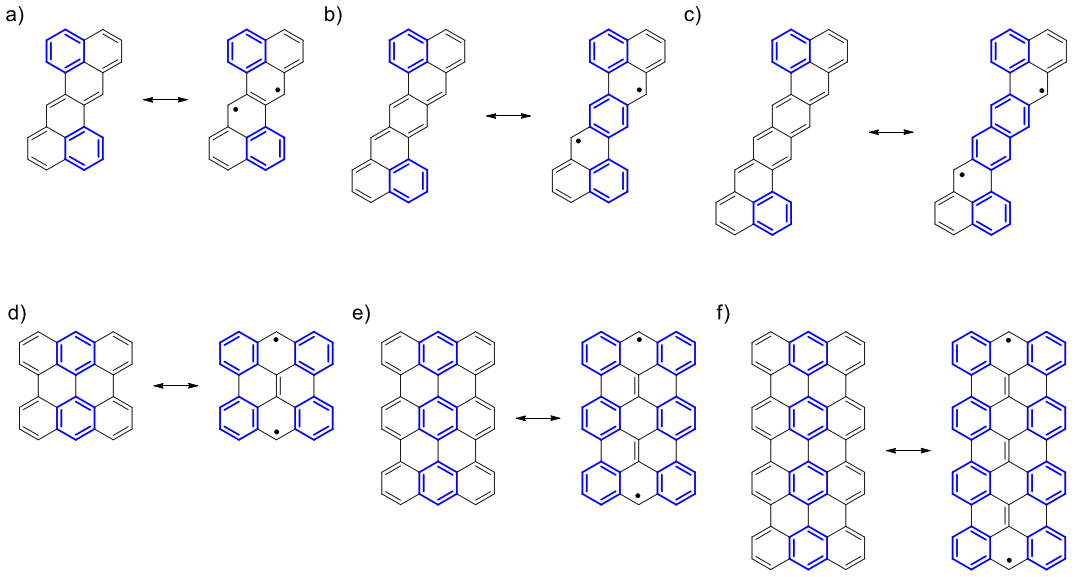

Figure 19 : Structures moléculaires de base du a) zéthrènes,[96] b) heptazéthrène,[97] c) octazéthrène,[71] d) bisanthène,[98] e) téranthène[99] et f) quartéranthène[100] et leur forme de résonance en couche ouverte.

Il est important de comprendre que les énergies calculées plus haut pour l'aromatisation du benzène sont adéquates pour le benzène à partir du cyclohexatriène, qui est une molécule fictive. Cette énergie est en réalité plus faible étant donné que si on fait abstraction de l'aromaticité, il y a toujours une résonance propre à tout système π-conjugué qui y est présente. Ce faisant, l'énergie d'aromatisation d'un sextet de Clar est d'environ 90 kJ/mol, basé sur l'énergie de stabilisation homodesmique.[101] En comparaison, l'énergie nécessaire pour faire le bris d'une liaison π d'un lien double, basé sur la barrière d'énergie d'isomérisation de l'éthylène, est d'environ 272 kJ/mol.[102] On remarque que pour compenser complètement le bris d'un lien π, il serait nécessaire de générer trois sextets de Clar supplémentaires en passant de la forme couche fermée à la forme couche ouverte.[103] Ce n'est évidemment pas le cas pour la grande majorité des molécules présentées précédemment, celles-ci possèdent d'ailleurs un caractère biradicalaire n'égalant pas 1, signe que l'équilibre entre les deux formes n'est pas complètement poussé dans cette direction. Par exemple, parmi les molécules présentées à la Figure 19, certains dérivés de l'heptazéthrène ont montré un caractère biradicalaire aussi haut que 0,576,[97] tandis que le quartéranthène est principalement sous forme biradicalaire avec une valeur de *y* de 0,91 dû au très grand nombre de cycles formés lors du passage entre les deux formes.[100]

Chapitre 2 : Techniques de caractérisation

Résonnance magnétique nucléaire (RMN)

La spectroscopie de résonnance magnétique nucléaire est basée sur la propriété de certains noyaux atomiques de posséder un moment cinétique de spin non nul, résultant de la proportion de protons et de neutrons le composant. Un atome possédant un tel spin peut exister dans un nombre d'états de spin égal à 2 S+1, où S est la valeur de spin du noyau. Par exemple, un atome d'hydrogène, de spin ½, pourra exister sous deux états quantiques de spin différents, soit un spin de ½ ou de -½.

En l'absence de champ magnétique externe, ces états de spin ont des niveaux d'énergie dégénérés, mais lorsqu'ils sont mis en présence d'un champ magnétique très puissant, ces niveaux d'énergie se dissocient les uns des autres, c'est ce que l'on appelle l'effet Zeeman. Ce faisant, dans ces conditions, un atome peut passer d'un état de spin à l'autre en absorbant de l'énergie. En revenant à l'équilibre, ce noyau réémet cette énergie sous forme de radiation, qu'il est possible de recueillir et d'analyser.

Un spectre RMN est une image des transitions possibles entre les niveaux énergétiques des noyaux d'une molécule. Ces transitions ne sont pas toutes équivalentes et l'énergie nécessaire pour les effectuer dépend de l'environnement chimique de l'atome étudié. La proximité d'atomes électronégatifs, l'influence de l'anisotropie magnétique générée par la proximité d'une liaison multiple ou d'un cycle aromatique ainsi que le solvant utilisé pour solubiliser le composé à analyser sont des facteurs qui modifient l'allure d'un spectre RMN.

La résonnance magnétique nucléaire est une technique intéressante pour faire la caractérisation de composés radicalaires. La présence de radicaux sur une molécule perturbe le champ magnétique local, venant changer de beaucoup l'allure d'un spectre.

Les présents travaux ont été effectués à l'aide des appareils spectromètre Varian Inova 400 MHz et spectromètre Agilent DD2 500 MHz à l'université Laval.

Résonnance paramagnétique des électrons (RPE)

La spectroscopie de résonnance paramagnétique des électrons (RPE) est une technique similaire à la RMN. Elle utilise la séparation des niveaux énergétiques de spin des électrons (½ ou -½) lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique externe (effet Zeeman). Il est par contre nécessaire de préciser que seuls les électrons libres (non appariés) sont sujets à ce phénomène ce qui rend cette technique très appropriée pour observer un caractère

biradicalaire dans une molécule. Ces mesures ont été effectuées à l'université de Malaga, en Espagne, par le groupe du professeur Juan Casado et ses collaborateurs

Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique de spectrométrie de diffusion permettant de déterminer les fréquences vibrationnelles d'une molécule. C'est une technique semblable à l'infrarouge selon le principe que toutes deux donnent des informations sur les niveaux vibrationnels, mais elle se distingue de cette dernière par son principe de base. Afin d'obtenir la signature spectrale d'une molécule, un échantillon de celle-ci est placé dans un faisceau laser monochromatique. L'énergie de ce rayon lumineux est choisie afin d'être insuffisante pour amener la molécule à un niveau électronique réel excité, mais suffisante pour l'amener à un niveau virtuel excité. La relaxation depuis ce niveau virtuel laisse la molécule à un niveau vibrationnel excité ce qui réémet un photon d'énergie légèrement plus faible que le photon incident. La différence d'énergie entre le photon incident et le photon réémis correspond à l'énergie de la vibration de la molécule. La diffusion Raman étant un phénomène de faible intensité, il est nécessaire d'éclairer l'échantillon avec un faisceau laser, permettant ainsi d'atteindre une puissance assez élevée pour pouvoir la détecter.

Les mesures de spectroscopie Raman ont été effectuées à l'université de Malaga à l'aide d'un spectromètre dispersif Senterra de Bruker avec une résolution de 3 cm^{-1} sous atmosphère inerte. Les mesures effectuées sous pression ont été conduites à l'aide d'une cellule à enclumes de saphir en utilisant de petits morceaux de diamant comme calibrant.

Interféromètre quantique supraconducteur (SQUID)

L'interféromètre quantique supraconducteur, de l'anglais Supraconducting Quantum Interference Device (SQUID), est un magnétomètre permettant de détecter des champs magnétiques très faibles. Un matériau supraconducteur possède une phase quantique décrivant l'entièreté de ses électrons et l'application d'un champ magnétique comme celui généré par la présence d'espèces triplets perturbe cette phase. L'interprétation de cette perturbation de phase quantique permet de calculer la susceptibilité magnétique d'un matériau, conséquence du champ magnétique qu'il génère. Ces mesures ont été effectuées à l'université de Malaga, en Espagne, par le groupe du professeur Juan Casado et ses collaborateurs

Rapport-Gratuit.com

Calculs computationnels

Les calculs computationnels peuvent être utilisés pour prédire les comportements de molécules étudiées dans le laboratoire. Dans le cadre de ce projet, la technique de calcul de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été privilégiée puisqu'elle permet d'obtenir des informations sur les niveaux d'énergie d'un système de grande taille tout en gardant une bonne précision. Les différentielles et les bases utilisées seront détaillées dans les prochains chapitres. Ces calculs ont été effectués à l'université de Malaga, en Espagne, par le groupe du professeur Juan Casado et ses collaborateurs.

Chapitre 3 : Synthèse et caractérisation de composés à caractère biradicalaire

Approche

Notre approche consiste à employer une méthode qui est négligée dans la littérature pour parvenir à des composés biradicalaires, soit d'utiliser l'encombrement stérique comme force motrice. Le squelette de l'anthanthrone est très étendu, ce qui en fait un bon candidat pour notre approche. Nous pensons qu'installer des groupements volumineux en proximité de ce cœur moléculaire pourra faire parvenir à notre but de générer des radicaux stables.

Pour ce faire, nous voulons introduire des groupements aryles près du cœur moléculaire (voir Figure 20).

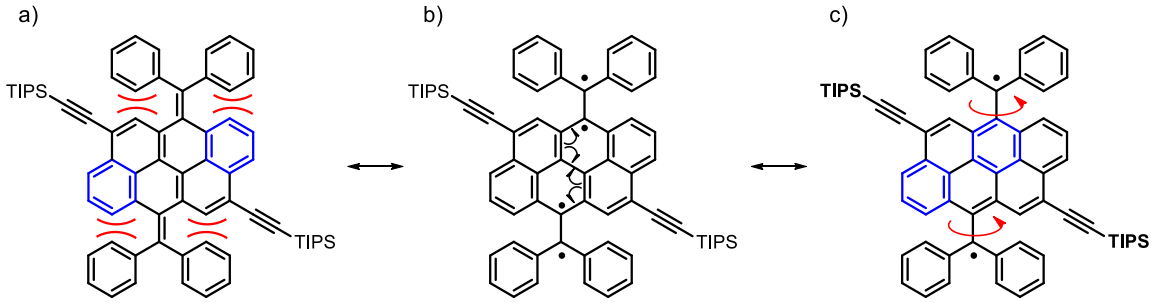

Figure 20 : a) Encombrement stérique important entre le cœur de la molécule d'anthanthrone et les phényles, b) le bris des liaisons double génère des radicaux qui se recombinent pour donner le cœur anthanthrène, et c) composé biradicalaire : les fonctions biphényles peuvent tourner beaucoup plus librement.

Nous pensons que l'encombrement stérique généré par la proximité de ces groupements aryles agira comme force motrice pour effectuer le bris des deux liaisons doubles et ainsi générer quatre radicaux, dont deux pourront se recombiner et reformer le motif anthanthrène dans le cœur de la molécule. Ce bris de liaisons permet à la molécule d'être beaucoup plus libre de faire la rotation sur l'axe de la liaison double et permet donc de réduire l'encombrement stérique. Le bris des deux doubles liaisons vient naturellement laisser en place deux radicaux sur les carbones liés en positions méso de l'anthanthrone, générant ainsi le biradical souhaité. Ce processus est semblable à celui retrouvé pour l'hydrocarbure de Chichibabin tétrabenzannulé[68] et les oligo(pérylène-N-annulé)quino-diméthanes présentés au chapitre 1.[69]

Un des points intéressants de cette approche pour générer des biradicaux est qu'il n'y a pas d'augmentation du nombre de sextets de Clar dans le cœur de la molécule. Comme on peut

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

voir en bleu sur la Figure 20, le nombre de sextets reste le même lors du passage en couche ouverte. Cela est très rare dans la littérature.

Deux types de dérivés ont été imaginés dans cette optique soit ceux comportant un motif biphénylméthyle et ceux comportant un motif fluorényle.

Synthèse

La synthèse des différents composés d'intérêt à partir du 4,10-dibromoanthanthrone se fait en trois étapes simples misant sur la grande polyvalence des couplages oxydatifs au palladium. Elle commence par un couplage de Sonogashira permettant d'installer aux positions 4 et 10 de la molécule un groupement triisopropylsilyléthynyle (TIPSe). Il est important d'effectuer cette étape en premier, le 4,10-dibromoanthanthrone étant une molécule très peu soluble et donc difficilement utilisable dans des réactions organiques standards. En lui accrochant de gros groupements solubilisants, on diminue cet effet et on augmente de beaucoup les rendements des réactions suivantes. En raison de ce manque de solubilité, il est nécessaire d'effectuer la réaction dans l'*ortho*-diclorobenzène (*o*-DCB) et de la laisser agiter durant trois jours afin d'obtenir un rendement intéressant.

La deuxième étape consiste à installer des partenaires de couplage dans les positions *méso* des atomes de carbone 6 et 12 de l'anthanthrone. Cet objectif est atteint en utilisant une oléfination de Ramirez afin d'installer deux chlores géminaux sur un carbone hybridé sp^2.[104] Cette réaction, très semblable à une réaction de Wittig pour la formation d'alcènes, s'effectue dans le tétrachlorométhane qui agit à la fois comme solvant et comme réactif. L'utilisation de tétrabromométhane dans cette réaction, afin d'installer des partenaires de couplage plus réactifs, n'est pas possible dans ce cas. Cela est dû au fait que l'encombrement stérique occasionné par les quatre atomes de brome est trop grand et nécessiterait une torsion plus importante du cœur moléculaire. La réaction avec le CBr_4 donne comme résultat un très faible rendement et des produits de dégradation.[34]

Dérivés biphénylméthyles

La dernière étape pour les composés comportant des unités biphénylméthyles consiste en un couplage de Suzuki-Miyaura entre les atomes de chlore installés à l'étape précédente et un dérivé aryle possédant une fonction acide ou ester boronique. La réaction s'effectue dans des conditions standards de couplage de Suzuki-Miyaura, ne serait-ce qu'il est nécessaire d'ajouter du bromure de tétrabutylammonium (TBAB), jouant le rôle d'agent de transfert de

phase et permettant d'obtenir un meilleur rendement. Le caractère biradicalaire d'une molécule pouvant apparaitre sous l'influence de plusieurs stimuli, comme la chaleur ou une longueur d'onde d'énergie suffisante, la réaction est effectuée à une température relativement basse de 50 à 60 °C, ainsi qu'à l'abri de la lumière. Une bonne protection vis-à-vis l'oxygène est aussi de mise puisque les radicaux ont tendance à réagir rapidement avec l'oxygène triplet de l'air (Figure 21).

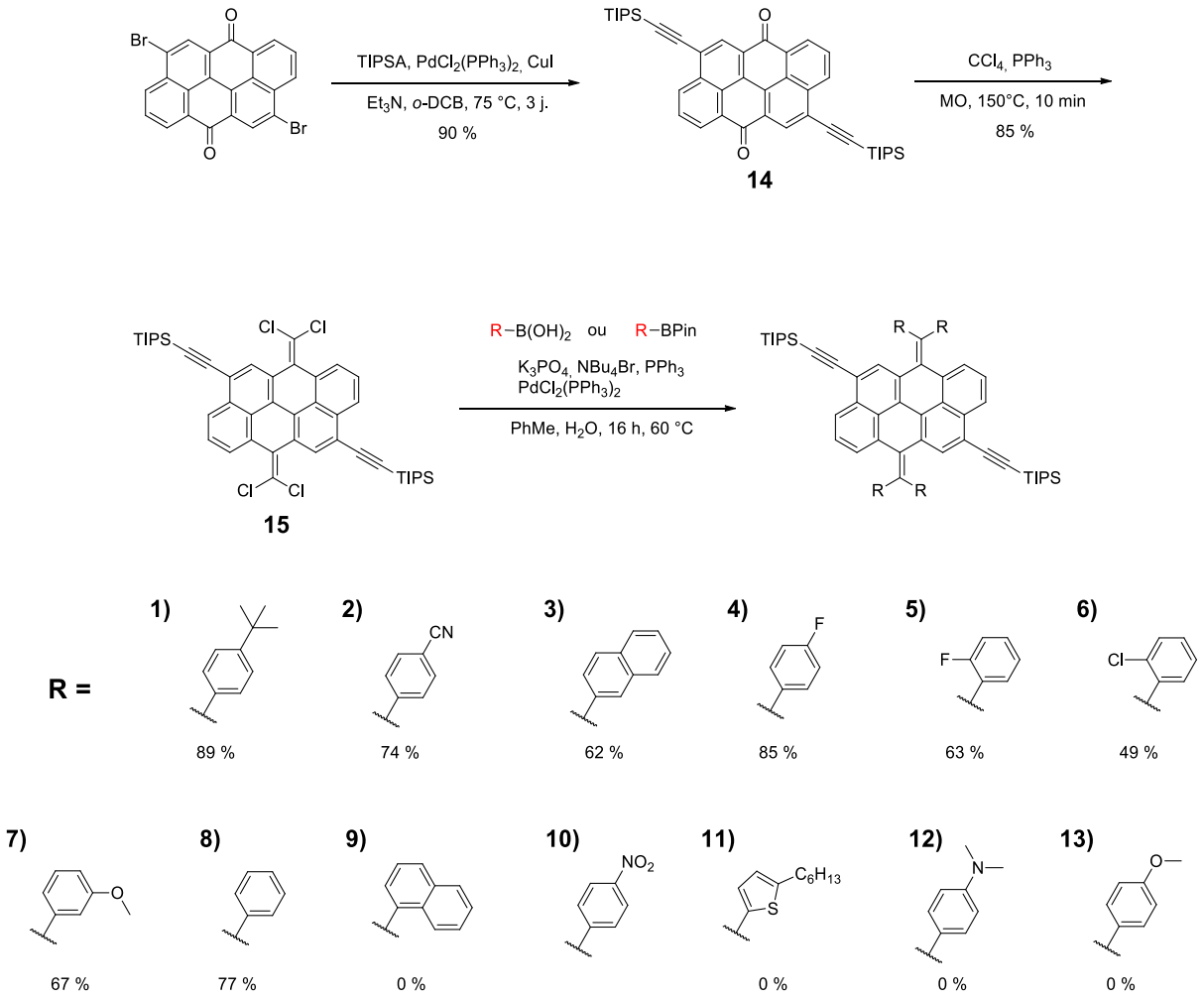

Figure 21 : Schéma de synthèse général pour la préparation des différents composés biphénylméthyles (en haut) et différents substituant R ainsi que le rendement de la dernière étape pour chaque substituant (en bas).

Une grande partie des partenaires de couplage étaient disponibles commercialement, mais certains ont dû être préparés en laboratoire. C'est le cas des esters boronique des dérivés *p*-nitro, *p*-diméthylamino et *p*-fluoro qui ont été synthétisés à partir de leur analogue bromé à l'aide d'une procédure de borylation de Miyaura standard catalysée au palladium. Les rendements sont acceptables et sont retrouvés à la Figure 22.

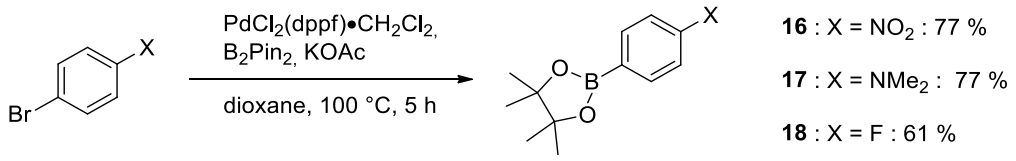

Figure 22 : Schéma de synthèse de la borylation des différents partenaires de couplage préparés en laboratoire.

Nous avons tenté d'introduire plusieurs types de groupements aryles sur les positions *méso* de l'anthanthrone, soit des groupements riches, neutres et pauvres en électrons. Les rendements pour les réactions avec des groupements neutres et pauvres en électrons ont généralement bien fonctionné pour un quadruple couplage, avec des rendements allant jusqu'à 89 % pour le dérivé *tert*-butyle (composé **1**). Cela correspond à un rendement de 97 % par couplage. Le dérivé 1-naphtyle (**9**) n'a pas pu être isolé, probablement dû au grand encombrement stérique induit dans la molécule. D'autres conditions seraient à essayer pour y parvenir. Le dérivé 4-nitro (**10**) a été synthétisé, mais jamais isolé sous sa forme pure. Il semble y avoir dégradation constante de la molécule lors de la purification, potentiellement due à la présence d'un caractère biradicalaire très facilement accessible. Le groupement nitro étant très électro-attracteur, la génération de radicaux est favorisée, rendant envisageables des réactions avec l'oxygène ou de la dimérisation.

En ce qui concerne les dérivés portant des groupements riches en électrons, nous avons tenté de reproduire la réaction avec les groupements 3-méthoxyphényle (**7**), 2-hexylthiophène (**11**), 4-diméthylaminophényle (**12**) et 4-méthoxyphényle (**13**). Cependant, seul le premier a été isolé. Les autres composés semblent s'oxyder très rapidement à l'air, et ce, dès l'ouverture du ballon réactionnel. Un groupement donneur en électrons a comme effet d'augmenter l'énergie des orbitales frontières, rendant l'oxydation du produit beaucoup plus aisée. Les différentes techniques de purification utilisées n'ont pas été fructueuses et ne mènent qu'à la dégradation des différents produits. En ce qui concerne le 3-méthoxyphényle, nous avons pu obtenir le produit pur, probablement dû à la plus faible conjugaison avec le reste de la molécule qu'offre un substituant en position *méta*.

Dérivés fluorényles

Nous avons aussi tenté d'effectuer la synthèse des dérivés 6,12-fluorényle. Ce substituant permet d'obtenir une meilleure délocalisation du radical, étant donné le lien entre les deux groupements phényles, et donc une meilleure stabilisation. Les Figure 23 et Figure 24 permettent de bien visualiser ce concept. Dans le motif diphénylméthyle, le radical doit

nécessairement passer par l'atome de carbone central avant de passer d'une fonction phényle à l'autre.

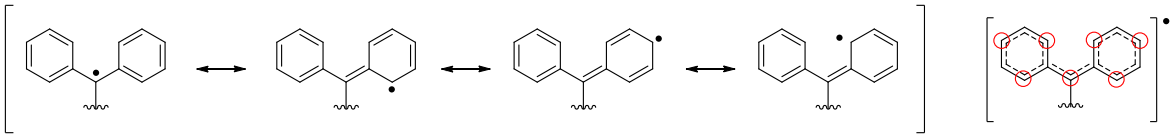

Figure 23 : Délocalisation du radical dans un motif biphénylméthyle.

Les cercles rouges dans la figure illustrent les différents sites où peut se délocaliser le radical sur le motif. Il est possible de voir que la résonance permet uniquement au radical de se situer sur les carbones en *ortho* ou en *para* du lien liant le groupement phényle au carbone central.

Lorsqu'on fait la substitution avec un groupement fluorényle, la conjugaison est très différente. Le patron de conjugaison permet au radical de se délocaliser sur la totalité des carbones de la fonction aromatique (Figure 24), ce qui permet une plus grande stabilité par résonance et donc une génération plus facile du biradical. Ce concept est aussi démontré par l'acidité des deux fonctions. Le fluorène possède un pKa de 22,6 tandis que la valeur pour le diphénylméthane est de 32,3. Le fluorène est plus acide, car il est possible pour lui de délocaliser la charge négative de la base conjuguée générée sur la totalité des carbones le constituant.

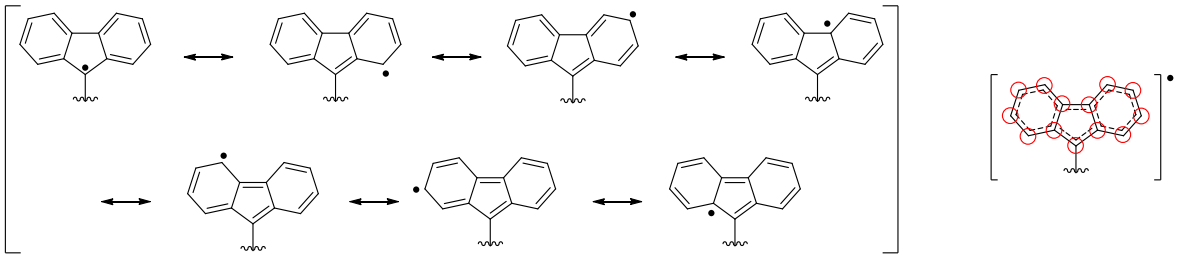

Figure 24 : Délocalisation du radical dans un motif fluorényle

La synthèse du composé 22a (Figure 25) a été tentée en effectuant un couplage de Suzuki-Miyaura sur le composé 15 en ayant comme partenaire de couplage le 2,2'-bispinacolborane-1,1'-biphényle (21). La réaction a été effectuée dans plusieurs conditions sans jamais réussir à isoler le composé souhaité. Cependant, nous avons réussi à isoler le dérivé anthanthrène doublement protoné sur les carbones centraux des fonctions fluorényles.

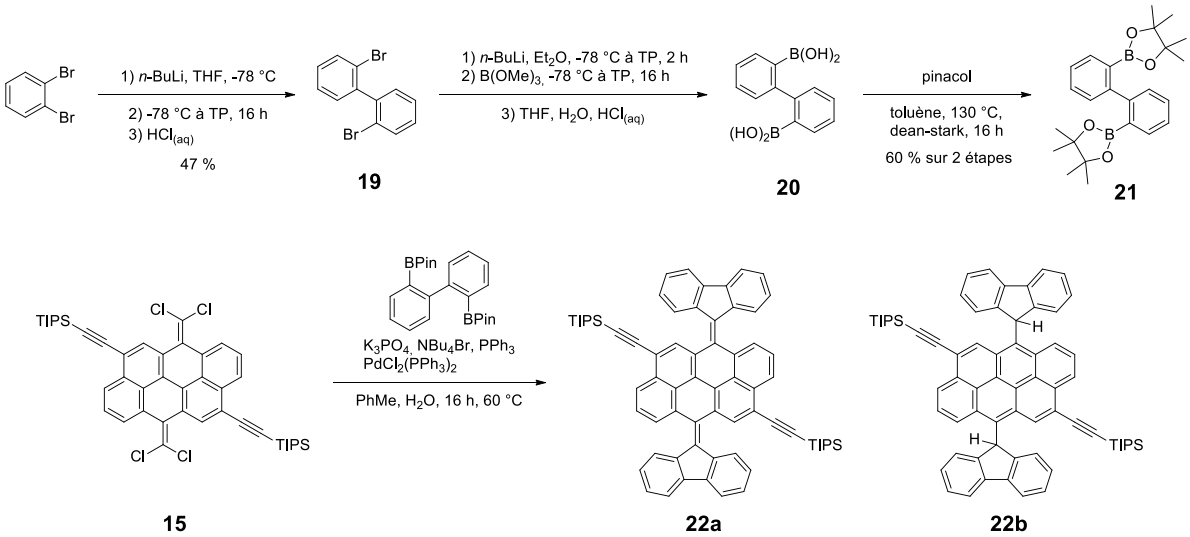

*Figure 25 : Synthèse du partenaire de couplage **21** et couplage final de la réaction de formation du dérivé fluorényle **22a**.*

Ce résultat laisse croire que la réaction se produit bel et bien et que les radicaux sont formés après celle-ci par activation thermique, puisque la présence de protons sur ces emplacements de la molécule suggère l'abstraction radicalaire d'atomes d'hydrogène. Portant notre réflexion plus loin, nous voulions voir si cette abstraction survenait sur l'eau contenue dans le mélange réactionnel. En répétant cette expérience à l'aide d'eau deutérée, nous avons réussi à isoler le composé portant des deutériums aux mêmes emplacements, venant confirmer cette hypothèse.

Ce phénomène n'a pas été observé pour les composés avec les substituants biphénylméthyles, montrant que la conjugaison plus importante dans les motifs fluorényles permet une stabilisation de la forme biradicalaire et donc une génération des radicaux favorisée. L'encombrement stérique moins important du dérivé fluorényle est responsable de la grande réactivité du produit par rapport à l'eau. Les cycles aromatiques du fluorène sont figés dans l'espace et bloquent beaucoup moins l'approche d'autres molécules que dans le cas des phényles plus libres des motifs biphénylméthyles, où ceux-ci peuvent s'orienter pratiquement à 90°, générant ainsi beaucoup de congestion.

Caractérisation physicochimique des différents composés biphénylméthyles

Des différents composés obtenus, deux ont été caractérisés plus en profondeur afin de vérifier la présence ou l'absence d'un caractère biradicalaire, soient les composés portant des fonctions *tert*-butyle (**1**) et cyano (**2**) (Figure 26). Les analyses de RPE, de SQUID, de Raman et les calculs théoriques ont été réalisées à l'université de Malaga, en Espagne, par nos collaborateurs et leurs étudiants. Les composés **3** à **8** n'ont pas pu être caractérisés complètement avant l'écriture de ce mémoire, faisant en sorte que la discussion les concernant sera brève dans cette section. Les différents résultats concernant les composés 1, 2, 22b et 22c ont été publiés.[105]

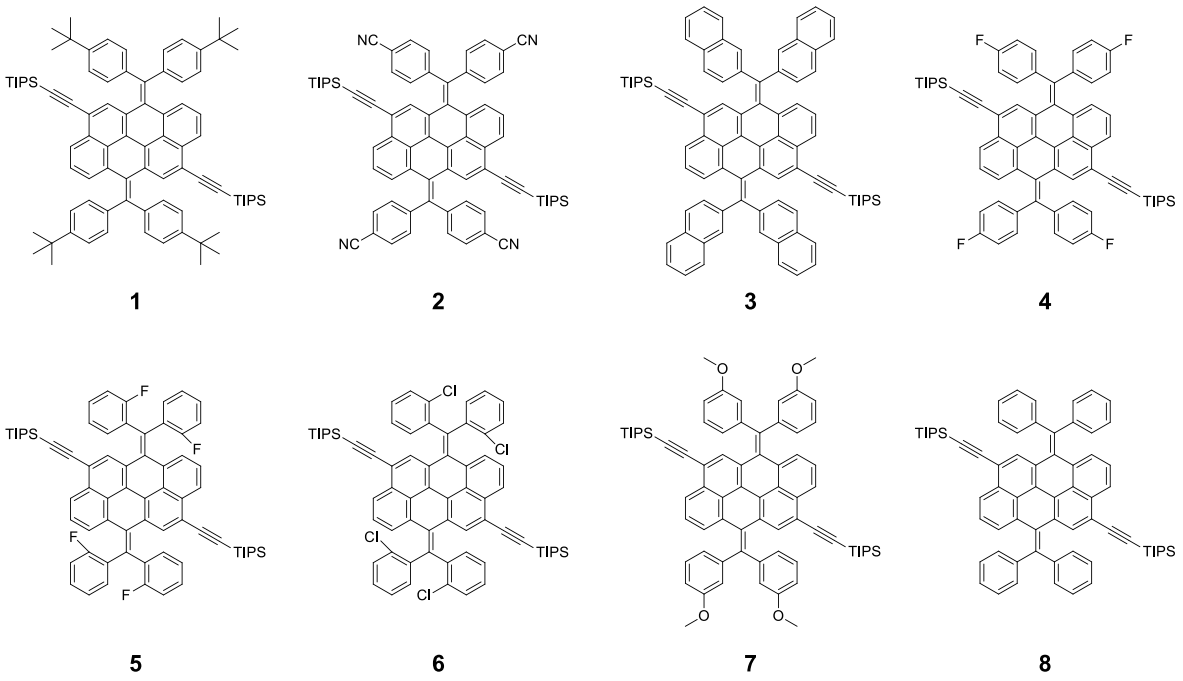

Figure 26 : Composés portant des motifs biphénylméthyles synthétisés.

Diffraction des rayons X et calculs théoriques

Nous avons réussi à cristalliser le composé **2** dans une solution de chloroforme à l'aide d'une diffusion lente de vapeurs de pentane, le tout à -30 °C. Le composé cristallise dans un système cristallin orthorhombique de type Pcbn. Il est à noter que lors de l'exposition du cristal aux rayons X, celui-ci se dégrade, passant de brun orangé à noir, malgré que les acquisitions aient été effectuées à une température de 150 K. Il est donc difficile de faire une acquisition de longue durée et l'incertitude la plus faible obtenue est de 0,0088 Å pour les mesures de liaison entre deux atomes (pour plus d'information concernant les

paramètres d'analyse, voir l'Annexe 3 : Données cristallographiques). D'autre part, toutes les tentatives pour cristalliser le composé 1 ont été infructueuses, le produit semble se dégrader en quelques jours lorsqu'il est en solution. Deux aspects de la structure cristalline (Figure 27) sont intéressants. Premièrement, la molécule adopte une forme ressemblant à un papillon, les deux motifs biphénylméthyles sont courbés vers l'intérieur, donnant au squelette une allure de selle de cheval.

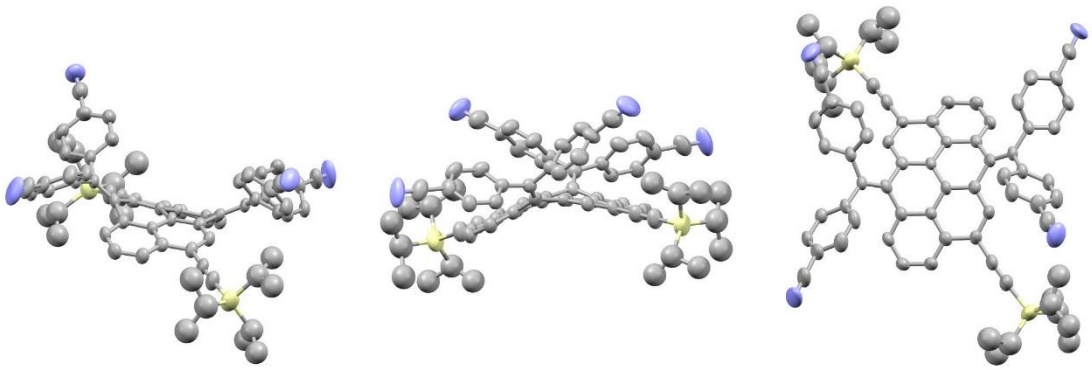

*Figure 27 : Structure cristallographique du composé **2** vue de coté (à gauche), avec une rotation de 90° (au centre) et de dessus (à droite), représentation à l'aide d'ellipsoïdes à 50 % de précision. Les atomes d'hydrogène sont omis par souci de clarté.*

L'angle entre le plan du cœur de l'anthanthrone et l'atome de carbone en périphérie est de 142,5°, soit 37,5° de différence par rapport à ce que devrait être l'angle d'une liaison double (180°), habituellement plane (voir Figure 28). Cet angle prononcé est dû à l'encombrement stérique entre les groupements phényles présents sur le carbone lié en position *méso* et les protons des positions *péri* du cœur de l'anthanthrone. Cette valeur est très semblable à celle de l'hydrocarbure de Chichibabin tétrabenzannulé, dont l'angle dièdre est de 136,7°.[68] La valeur est plus basse chez ce dernier, car la rigidité du cœur aromatique de l'anthracène est plus faible que celle de l'anthanthrone, permettant une plus grande contorsion.

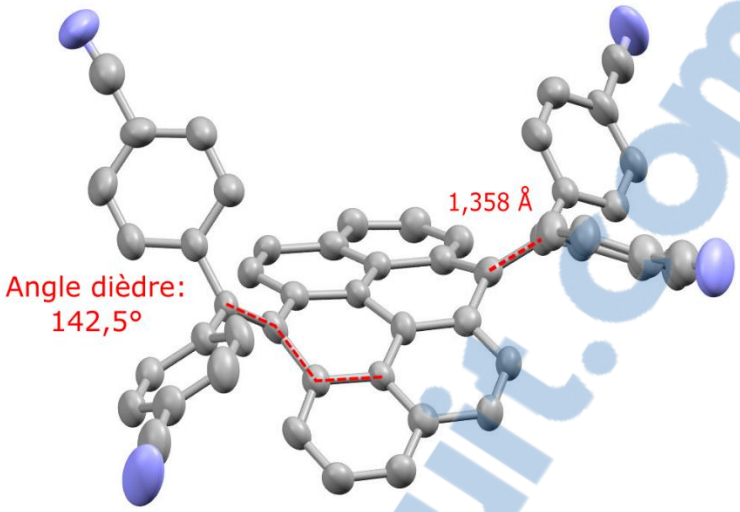

*Figure 28 : Structure cristalline du composé **2**, illustration des angles et longueurs de liaison importantes. Les fonctions TIPSe ont été omises par soucis de clarté.*

Il est aussi à noter que le cœur moléculaire lui-même est tordu. L'encombrement entre les fonctions TIPS et les fonctions phényles fait que le noyau de six cycles est courbé autour de l'axe transversal (l'axe entre les positions 6 et 12).

Deuxièmement, on observe que la longueur du lien double entre le carbone en position 6 et celui portant les deux fonctions phényles est de 1,358 Å, soit légèrement plus long que ce qui est attendu pour une liaison double (environ 1,33 -1,34 Å), démontrant un certain caractère de liaison simple, quoique très faible. Cette distance est moins grande que celles observées chez les hydrocarbures de Thiele et Chichibabin, respectivement de 1,381 Å et 1,415 Å, et qui possèdent un caractère biradicalaire important (ces deux molécules réagissent avec l'oxygène de l'air pour former des peroxydes organiques).[106]

Cette structure obtenue à l'aide de la diffraction des rayons X concorde très bien avec celle obtenue par calculs théoriques. Ces calculs, effectués dans le domaine de la théorie de la fonctionnelle de densité[107-108] à l'aide de la fonctionnelle hybride B3LYP[109-111] et la base 6-31G(d) de qualité double-zêta, montrent une structure optimisée en phase gazeuse qui est très proche de celle trouvée par cristallographie. Comme on peut voir sur la Figure 29, les angles des liaisons doubles sont semblables et le cœur de la partie anthanthrone est tordu. Les fonctions TIPSe ont été omises dans la représentation par souci de clarté. Ces résultats ont été obtenus à l'aide du logiciel Gaussian09.[112]

Rapport-Gratuit.com

Ces données proposent qu'à température pièce, l'état fondamental du composé **2** est la forme couche fermée et l'état singulet puisque la structure des liaisons doubles (angles et longueur de liaison) ne déroge pas significativement de celle attendue pour une liaison double moyenne. Cet état fondamental peut donc être attribué au composé **2** en phase solide.

Afin de déterminer si un caractère biradicalaire pourrait être associé à cette molécule, d'autres calculs théoriques ont été menés sur différentes géométries possibles. Ceux-ci ont révélé que le bris des liaisons doubles en positions méso de l'anthanthrone permet d'atteindre une forme où le cœur moléculaire est plan et où les deux fonctions biphénylméthyles sont perpendiculaires au plan de l'anthanthrone. Cette forme est théoriquement accessible à température pièce puisqu'il n'existe qu'une très petite différence d'énergie entre les deux (1,3 kcal/mol). Cependant, la transition entre la forme papillon en couche fermée et la forme planaire en couche ouverte passe par un état que l'on pourrait qualifier de biradicaloïde, à la limite entre les deux formes, situé à 8,3 kcal/mol au-dessus du niveau fondamental (voir Figure 29).

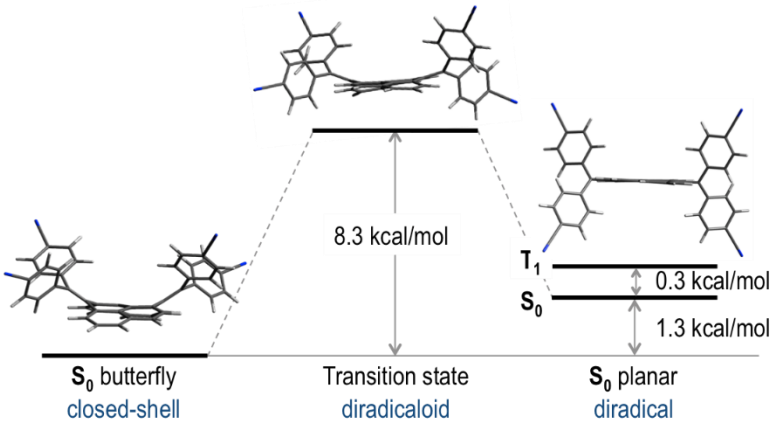

*Figure 29 : Niveaux d'énergie des différentes espèces en couche fermée et ouverte ainsi que de l'état de transition du composé **2**.*

Cette énergie étant aussi accessible à la température pièce, il est curieux qu'on n'observe pas ce caractère biradicalaire sous la forme solide. Cela est probablement dû au fait que les calculs théoriques sont effectués à l'aide d'un paramètre simulant un solvant possédant une constante diélectrique de 7,6, et non dans une matrice cristalline comprenant plusieurs molécules empilées les unes sur les autres. La présence de cet empilement augmente l'énergie d'activation du système à un point où la transformation de l'espèce en couche fermée vers celle en couche ouverte n'est pas accessible thermiquement à l'état solide. Les

calculs des énergies de chacune des conformations ont été effectués à partir des géométries optimisées précédemment à l'aide de la base 63111++G(2df,2p) de qualité triple-zêta. Elles ont aussi été calculées pour les dérivés *tert*-butylphényles (**1**) et phényles (**8**), présentées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Énergie des états de transition et des formes planaires biradicalaires des dérivés tert-*butyles (**1**), cyano (**2**) et phényles (**8**) par rapport à la conformation papillon.*

	État de transition		Planaire	
Composé	ΔG^{gaz} (kcal/mol)	$\Delta G^{solvant}$ (kcal/mol)	ΔG^{gaz} (kcal/mol)	$\Delta G^{solvant}$ (kcal/mol)
1	9,23	11,74	1,73	2,22
2	7,76	8,29	0,81	1,29
8	7,44	8,15	2,98	3,55

D'autres calculs ont permis de montrer la distribution électronique sur la structure moléculaire du composé **2** pour les trois états, soit papillon, état de transition, planaire (voir Figure 30).

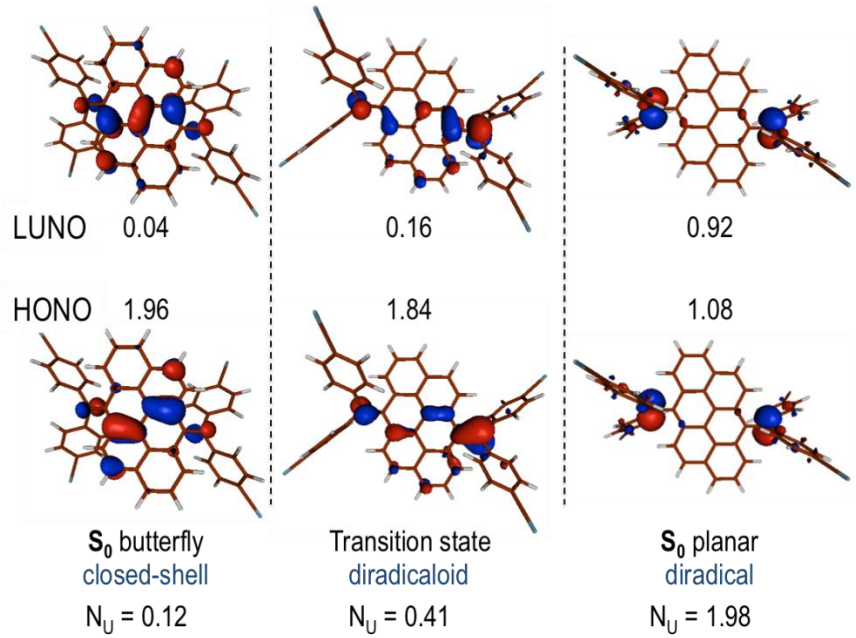

*Figure 30 : Distribution des orbitales naturelles frontières (HONO et LUNO) des trois conformations (de gauche à droite : papillon, état de transition et planaire) au niveau fondamental du composé **2** et taux d'occupation de chacune de ces orbitales. N_U désigne le nombre d'électrons non appariés pour chaque forme.*

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Effectués au niveau de théorie RAS-SF (*restricted active space spin-flip*)[113] avec la base 6-31G(d), ils ont permis de localiser les orbitales naturelles frontières (HONO, orbitale naturelle la plus haute occupée et LUNO, orbitale naturelle la plus basse non occupée), qui décrivent d'une façon adéquate le comportement des électrons pour des conformations où ceux-ci sont non appariés.[114]

Il est intéressant de constater qu'en passant de la forme papillon à la forme planaire biradicalaire, les orbitales naturelles frontières de la molécule **2** se déplacent du cœur de l'anthanthrone vers les carbones liés en position *méso* jusqu'à avoir la quasi-totalité de la densité électronique présente sur ces carbones. De plus, à l'état planaire, le taux d'occupation de chacune des deux orbitales frontières est très près d'un, signifiant la présence d'un radical dans chacune d'elles.

Il a aussi été possible de calculer théoriquement l'énergie entre l'état singulet et l'état triplet pour la forme planaire, soit 0,3 kcal/mol. Cette différence d'énergie est très faible et permet de dire que lorsque la molécule est à l'état couche ouverte, il y a une grande partie de sa population qui se trouve à l'état triplet.

À l'aide de ces calculs, il est possible de prédire que la formation du biradical à partir du composé **2** s'effectue par l'aplanissement du cœur anthanthrone et la rotation des groupements biphénylméthyles à 90° par rapport au plan du cœur moléculaire. Cette transformation nécessite le bris de deux liaisons π, générant au final deux radicaux localisés sur les atomes de carbone externes au cœur anthanthrone.

Résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique puissante pour étudier les propriétés magnétiques d'une substance. Elle est fortement utilisée afin d'élucider la structure de molécules diamagnétiques, mais permet aussi d'observer la présence de substances paramagnétiques. La présence d'électrons non appariés sur la structure d'une molécule affecte énormément ses propriétés magnétiques, et ce, de plusieurs façons.

Déplacements hyperfins

En premier lieu, on peut observer ce que l'on appelle le déplacement isotropique ou hyperfin. L'énergie d'une transition en RMN, soit l'énergie nécessaire pour faire changer l'état du spin d'un noyau atomique, est définie par deux principales composantes. Une première contribution provient des interactions diamagnétiques telles que celles entre le spin du

noyau et le champ magnétique externe, soit l'effet Zeeman, et le blindage dus à l'environnement chimique. Ces effets sont communs et ne seront pas discutés plus en détail. La deuxième contribution est celle de l'interaction entre les électrons libres et le spin des noyaux.

Cette interaction peut elle aussi être divisée en deux principaux phénomènes, le premier étant la contribution dipolaire au déplacement hyperfin, résultant du couplage spin-spin entre l'électron non apparié et le noyau de l'atome étudié. Ce phénomène est particulièrement observé dans les composés paramagnétiques organométalliques où les électrons sont la plupart du temps situés sur le métal. Il s'agit d'une interaction au travers de l'espace, donc plus un noyau est proche de l'électron, plus le couplage est possible et plus le déplacement chimique sera influencé. Le déplacement créé par ce couplage est aussi dépendant de la direction. Cet effet étant anisotrope, il dépend de l'orbitale dans laquelle est située l'électron non apparié et de son orientation. Ainsi, deux noyaux identiques auront des déplacements chimiques très différents s'ils ne sont pas dans la même orientation par rapport à l'orbitale qui contient l'électron seul.

Le deuxième phénomène relié à l'interaction entre les électrons libres et le spin des noyaux est appelé contact de Fermi. Il résulte de la présence directe de la densité de spin sur un atome particulier. Lorsqu'un électron non apparié est présent sur un atome de spin non nul, il y a couplage entre le moment angulaire du noyau et celui de l'électron. Plus le moment magnétique est important sur un atome étudié, plus le déplacement chimique sera influencé. Ce phénomène se propage au travers des liens, donc pour influencer un atome voisin, ce couplage doit se faire au travers de liaison σ ou π.

Le déplacement hyperfin peut donner lieu à des déplacements chimiques d'une envergure allant jusqu'à 150 ppm de part et d'autre de la référence commune qu'est le tétraméthylsilane (TMS). Rappelons que l'acquisition d'un spectre RMN ^{1}H standard se fait habituellement sur la plage de -2 à 12 ppm environ. Des déplacements importants sont beaucoup plus fréquents dans les molécules ayant un radical formel ou une structure paramagnétique formelle, tels que certains complexes organométalliques. Les composés à caractère biradicalaire, consistant en un équilibre entre la forme couche ouverte et la forme couche fermée, présentent des déplacements hyperfins d'une intensité très faible. Finalement, ceux-ci ont de plus une relation inverse avec la température; plus celle-ci est petite, plus les déplacements seront grands.[115]

Influence sur la relaxation

La deuxième façon qu'ont les électrons libres de modifier l'allure d'un spectre est en perturbant le phénomène de relaxation durant l'acquisition. Cela a comme effet l'évasement des pics influencés par l'électron non apparié, parfois jusqu'au point où le signal disparaît en se confondant avec la ligne de base.

Un électron non apparié a un spin de ½ et un moment magnétique 658 fois plus élevé que celui d'un proton (qui a le moment magnétique le plus élevé parmi les noyaux hormis le tritium). Cela a comme effet que les facteurs qui influencent les interactions magnétiques entre le noyau et les électrons sont principalement ceux affectant ces derniers. Ce moment magnétique important produit un fort champ magnétique local très efficace pour promouvoir la relaxation des noyaux environnants par couplage dipolaire.

L'électron ayant un spin, il peut effectuer des transitions entre ses deux états de spin de la même façon qu'un noyau de spin non nul. Ces transitions peuvent être influencées par la présence d'un noyau, ce qui résulte en un couplage entre les deux.

Comme on peut voir sur la Figure 31, un électron et un noyau ne peuvent, individuellement, effectuer qu'une transition entre deux états de spin chacun. Cependant, lorsque le spin d'un électron non apparié couple avec celui d'un noyau, chacun d'entre eux peut effectuer deux transitions, engendrant des combinaisons de spins qui génèrent de nouveaux niveaux énergétiques. Ce faisant, les spectres de chacun d'entre eux devraient donner un doublet, exactement comme dans le cas d'un couplage noyau-noyau (par exemple, un couplage proton-fluor). Ce doublet est caractérisé par une constante de couplage hyperfine ($A_{con}/\hbar$, en hertz), au même titre que les constantes de couplage donnant naissance aux multiplets présents dans un spectre proton. En RMN, il est pratiquement impossible d'observer un doublet dû à la présence d'un électron non apparié, conséquence de la relaxation très rapide de l'électron.

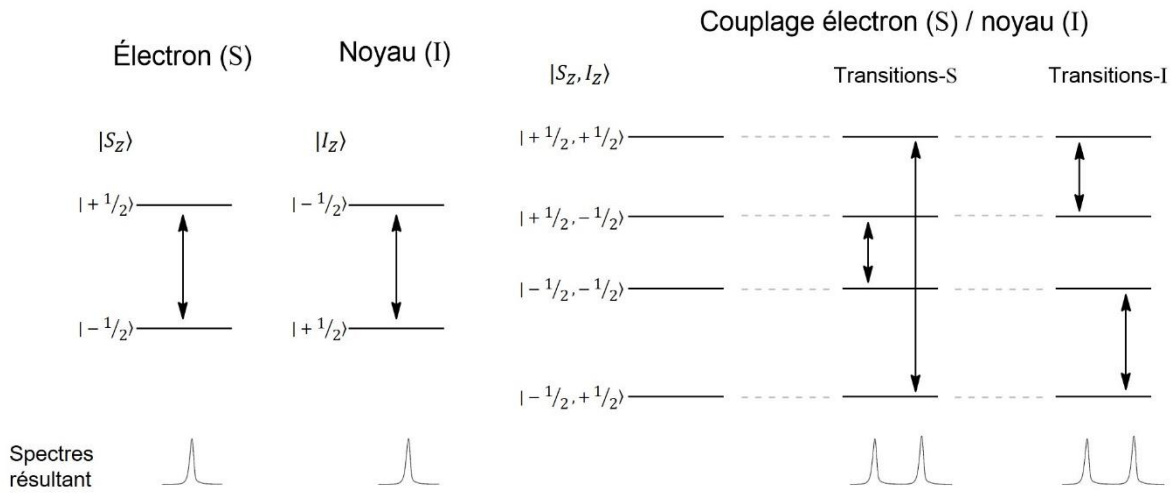

Figure 31 : Présentation schématisée des niveaux d'énergie et des transitions possibles pour un électron et un noyau de spin ½ (à gauche), niveaux d'énergie résultant du couplage entre les spins de l'électron et du noyau (au centre); transitions possibles entre les différents niveaux avec couplage pour l'électron et le noyau (à droite); spectres résultants des transitions possibles (en bas).

En résonance magnétique nucléaire, dans le modèle classique, la relaxation des noyaux et des électrons est définie par des constantes de temps T_1 et T_2 différentes. T_1 est la constante décrivant le retour à l'équilibre de la magnétisation totale d'un échantillon dans la direction du champ magnétique en *z*. Il s'agit d'un paramètre très important pour l'acquisition des spectres, car pour observer de façon optimale des transitions entre deux niveaux d'énergie, il faut que l'équilibre de la magnétisation soit atteint avant d'envoyer à nouveau une radiofréquence pour exciter l'échantillon. T_2, pour sa part, est la constante de temps qui décrit la diminution de cohérence de phase dans le plan *xy*. Autrement dit, lorsqu'on applique une radiofréquence transversale au champ magnétique externe qui est dans l'axe z, on vient basculer la magnétisation dans le plan xy. Chaque proton effectue une précession à une certaine vitesse dans ce plan autour de l'axe z et la différence entre ces vitesses fait en sorte que la magnétisation transversale finit par perdre sa magnitude. Ces deux constantes sont exprimées en secondes, mais peuvent aussi être utilisées selon leur inverse, soit T_1^{-1} et T_2^{-1}, appelées fréquences de relaxation et exprimées en Hz.

Le T_1 de l'électron à température pièce est beaucoup plus rapide par rapport que celui du noyau. Dans le cas où le T_1^{-1} de l'électron est très rapide (ou T1 est très petit, de l'ordre de 10^{-10} seconde), un noyau ne percevra pas les deux états de spin différents de l'électron, mais bien une valeur moyenne de l'état de spin. Cela produit, lorsqu'on fait l'acquisition du spectre, une seule transition entre les deux états de spin du noyau et donc un seul signal sur le spectre RMN, puisque le temps de relaxation de ce noyau est d'environs 10^{-2} à

plusieurs dizaines de secondes. Si le temps de relaxation de l'électron est très long (situation hypothétique), soit environ 10^{-4} seconde, les transitions entre les niveaux de spin des noyaux sont assez proches en termes de temps pour « voir » les différents spins des électrons et donner un spectre à deux pics séparés par une constante de couplage tel qu'illustré à la Figure 31. Dans le cas où ce temps de relaxation de l'électron est d'une vitesse intermédiaire et que le taux de relaxation approche la valeur de la moitié de la constante de couplage ($A_{con}/2\hbar$), la différence entre les différents niveaux d'énergie de l'électron (du point de vue du noyau) devient incertaine, ce qui a pour effet de donner un signal très large (voir Figure 32). Cet élargissement peut être énorme et peut s'élever à plus d'un million de hertz, faisant en sorte que le signal donné par l'appareil n'est pas assez élevé pour dépasser le bruit de fond et se confond donc avec la ligne de base. Un spectre sans signal est alors observé.[116-117]

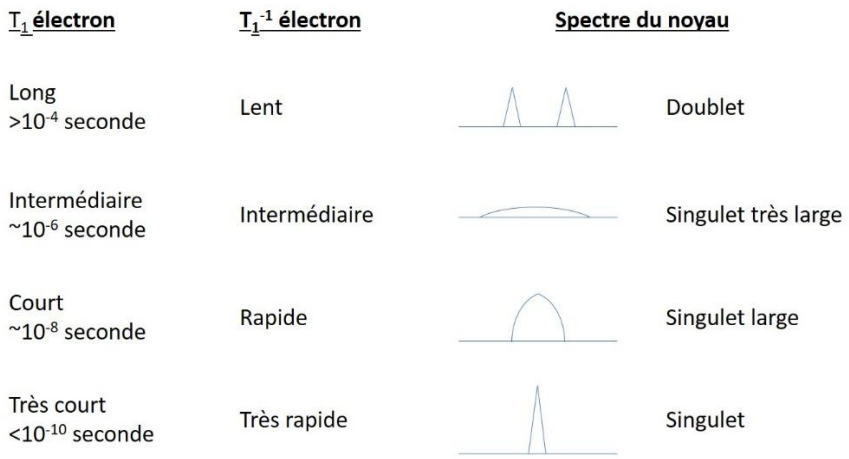

Figure 32 : Allure d'un spectre RMN d'un noyau en fonction du temps de relaxation T_1 d'un électron avec lequel il couple.

C'est le phénomène que l'on observe avec les molécules à caractère biradicalaire. Les électrons non appariés des molécules radicalaires organiques ont souvent des temps de relaxation très lents.[118] Ces composés possèdent aussi une très faible différence d'énergie entre leur état biradicalaire singulet (diamagnétique) et leur état biradicalaire triplet (paramagnétique). Il est donc possible d'observer un évasement des pics des espèces biradicalaires en résonance magnétique nucléaire due à l'accessibilité de cet état triplet. Plus une molécule aura un caractère biradicalaire élevé, plus la possibilité de la trouver dans un état triplet augmente. En conséquence, plus cet état triplet est présent, plus le phénomène d'évasement des pics se manifeste et on voit peu à peu la disparition des pics à proximité des radicaux. Il est possible d'augmenter l'ampleur de ce phénomène en

augmentant la température de notre échantillon, premièrement pour donner assez d'énergie aux molécules pour atteindre l'état biradicalaire, puis pour leur permettre d'atteindre l'état triplet paramagnétique.

Ce comportement est observé dans le cas de plusieurs molécules organiques biradicalaires, comme le téranthène, dont le spectre est totalement plat dans la région aromatique à température pièce puisque l'énergie nécessaire pour atteindre l'état triplet pour ce système est déjà présente.[99] Par contre, lorsque la température est abaissée jusqu'à -105 °C, des pics commencent à apparaitre de plus en plus. Un autre exemple est celui du diindéno[b,i]anthracène, qui possède un spectre RMN ^{1}H résolu à 25 °C, mais qui s'élargit jusqu'à presque disparaître à 150° C.[119] D'autres exemples d'évasement des pics dus à l'influence d'un biradical sont décrits dans la littérature.[68, 120-121]

Analyses sur le composé 2

Nous avons donc effectué des analyses de résonance magnétique nucléaire sur le composé dont nous avons réussi à obtenir la structure cristalline, soit le composé portant des groupements nitrile en position *para*. Nous avons en premier lieu fait l'acquisition d'un spectre RMN du proton pour obtenir les résultats montrés à la Figure 33.

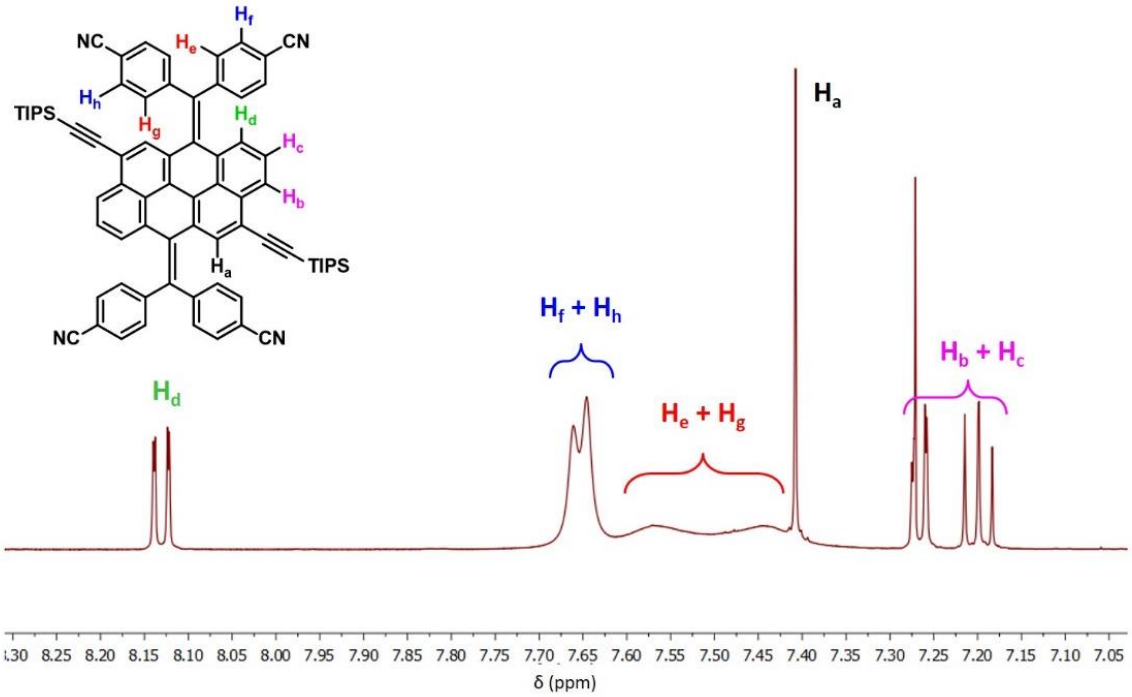

*Figure 33 : Agrandissement du spectre RMN ^{1}H du composé **2** dans la région aromatique et attribution des pics dans le chloroforme.*

L'étrange allure du spectre RMN proton dans la région aromatique (Figure 33), dont l'acquisition a été faite à la température pièce, peut être déchiffrée de la façon suivante. On retrouve en premier lieu les quatre protons du cœur de l'anthanthrone, facilement identifiables par leurs déplacements chimiques et leur multiplicité. Apparaissant comme des doublets de doublets, les protons H_b et H_c sont très différents l'un de l'autre d'un point de vue de déplacement chimique. Malgré qu'ils soient situés sur le même cycle conjugué, le proton H_b subit l'influence de la triple liaison à proximité, tandis que le proton H_c ressent l'anisotropie diamagnétique induite par le cycle aromatique de l'unité biphényle en plus de celle de la liaison double proche, justifiant un déblindage aussi élevé. Pour ce qui est des protons H_f, H_h, H_e et H_g, on observe un élargissement important des pics sur le spectre, pouvant provenir de couplage hyperfin.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons effectué de la RMN du carbone 13 (Figure 34).

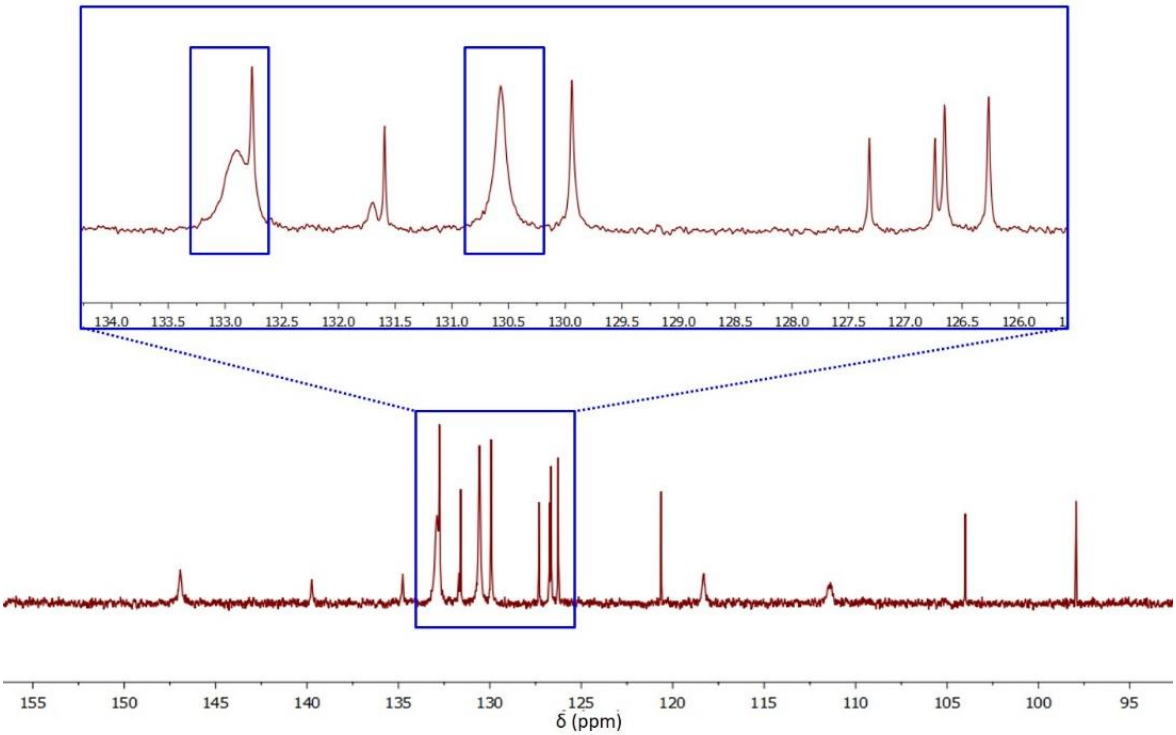

*Figure 34 : Agrandissement du spectre RMN ^{13}C du composé **2** dans la région aromatique dans le chloroforme.*

La région aromatique présente encore une fois des pics plus élargis que la moyenne, ce qui semble correspondre au comportement observé avec les protons. Afin de s'en assurer, une analyse de RMN en deux dimensions ($^{1}H/^{13}C$) a été entreprise (Figure 35). Grâce à ce spectre, on peut voir que les différents protons qui sont élargis couplent fortement avec les

carbones qui présentent le même aspect, nous amenant à dire que les deux phénomènes sont probablement liés.

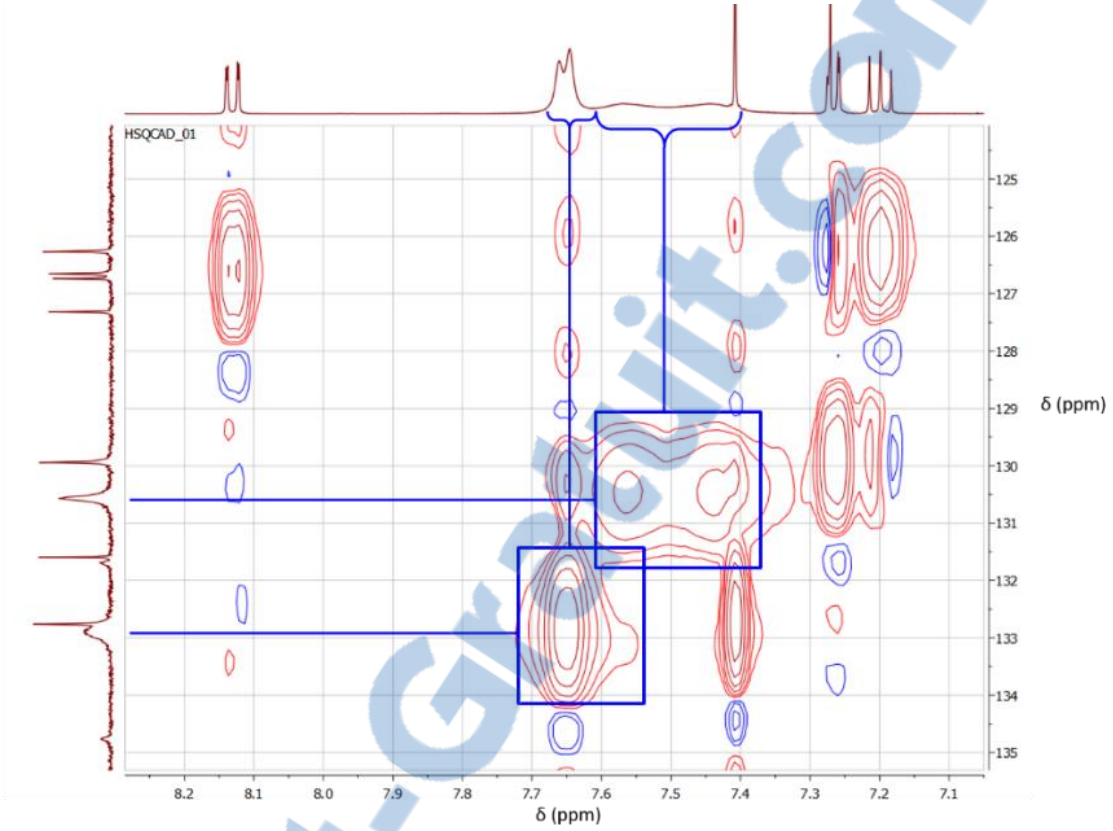

*Figure 35 : Agrandissement du spectre RMN HSQC du composé **2** dans la région aromatique dans le chloroforme.*

Afin de comprendre la nature de cet élargissement des pics, nous avons effectué de la RMN du proton en température variable entre -30 et 110 °C, une gamme de températures accessible à l'aide d'un seul solvant, soit le tétrachloroéthane-d_2 (Figure 36).

À une température de -30 °C, le spectre est très évasé, y compris les pics de l'anthanthrone. Ce phénomène, semblable à ce que l'on souhaite observer pour un composé biradicalaire, est néanmoins dû à la faible solubilité de notre molécule. Tel que mentionné précédemment, les HAP sont des composés très rigides dont la liberté de mouvement est faible. Ce faisant, ils précipitent assez facilement et cela semble survenir pour notre composé à des températures inférieures à -30 °C. L'agrégation des molécules conduit ici à l'élargissement des pics.

En augmentant graduellement la température jusqu'à 0 °C, on observe deux phénomènes. Premièrement, les pics individuels de la totalité de la molécule deviennent de plus en plus

Rapport-Gratuit.com

résolus, jusqu'à ce que l'on puisse observer grossièrement la multiplicité des protons H_f, H_h, H_e et H_g. De plus, on observe un léger déplacement des signaux vers les champs faibles à mesure que la température augmente.

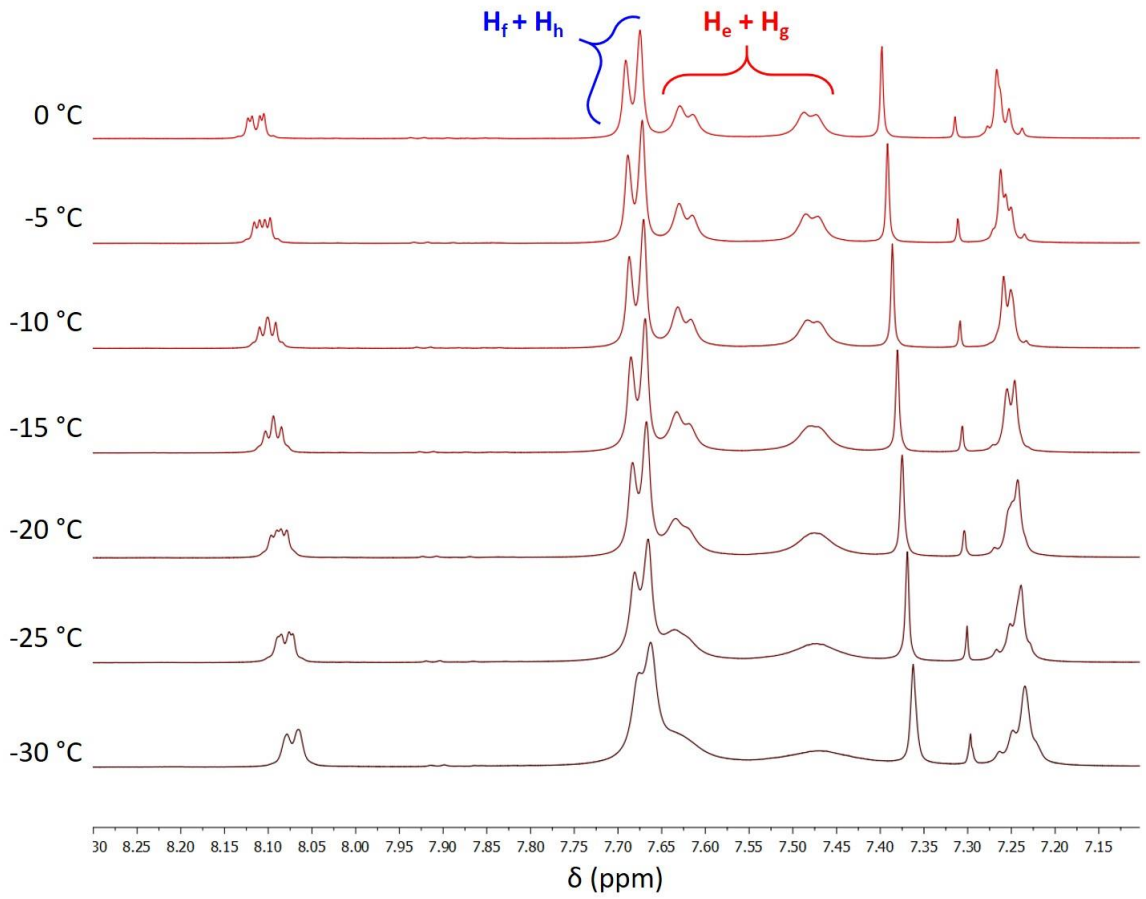

*Figure 36 : Spectre RMN ^1H du composé **2** en fonction de la température entre -30 °C et 0 °C dans le tétrachloroéthane-d_2.*

Lorsque la température est augmentée au-delà de 0 °C on recommence à observer une perte de multiplicité pour les pics des protons situés sur les unités phényles (Figure 37). À 20 °C, on n'observe plus aucune multiplicité pour ces pics. En continuant d'augmenter la température, on observe un autre phénomène. Au-dessus de 20 °C, les pics H_e et H_g se rapprochent l'un de l'autre pour finalement converger entre 30 et 40 °C et ne former qu'un seul pic très évasé.

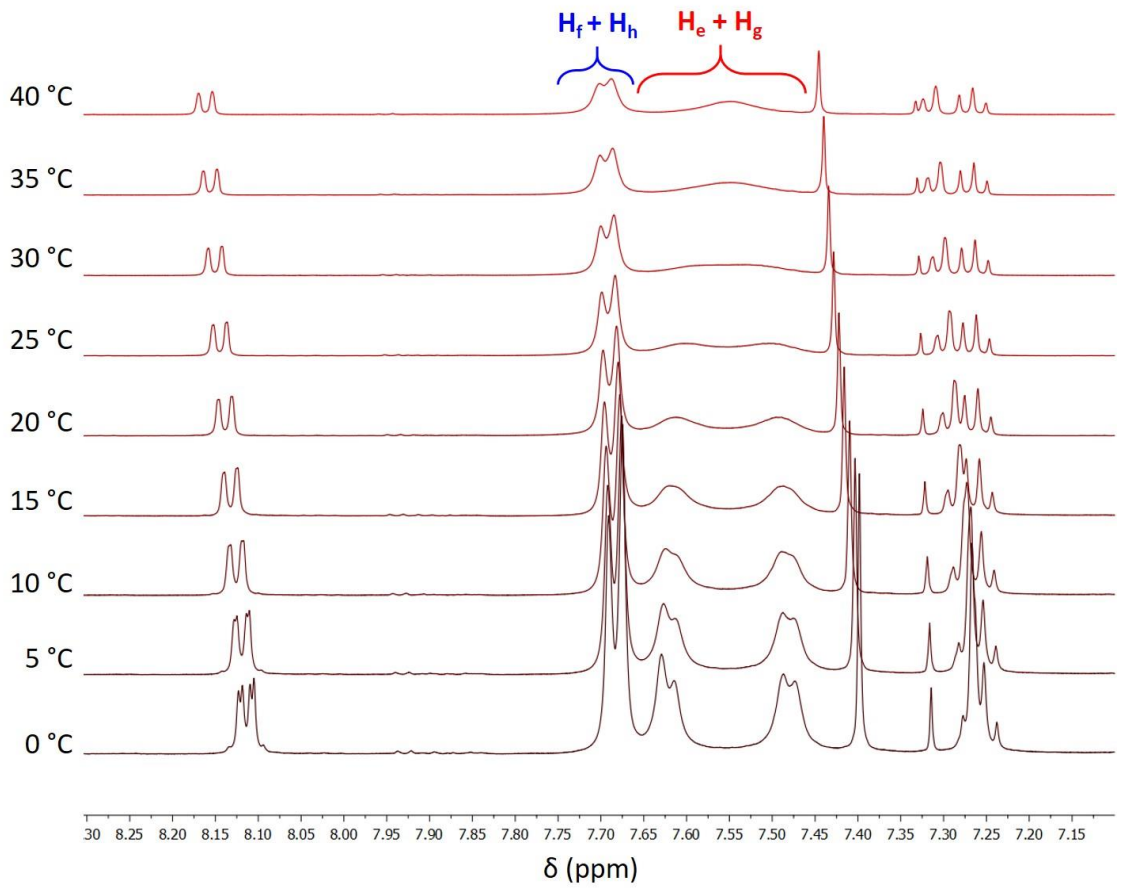

*Figure 37 : Spectre RMN ^1H du composé **2** en fonction de la température entre 0 °C et 40 °C dans le tétrachloroéthane-d_2*

Deux choses peuvent expliquer ce qui se passe dans ce spectre. Premièrement, comme il a été démontré à l'aide de la structure cristalline, les unités biphénylméthyles sont très encombrées et ne sont pas en mesure de tourner librement autour de l'axe. Cela a comme effet de rendre non équivalents les protons sur un même groupement phényle. Ce faisant, on voit à basse température deux ensembles de doublets (entre 7,40 et 7,65 ppm) qui sont très larges, étant donnée la barrière d'énergie relativement haute à traverser pour faire la rotation complète du phényle et venir moyenner le signal. Cette rotation doit se faire à une vitesse comparable à celle du phénomène de la RMN, ce qui fait en sorte que l'appareil n'est pas capable de détecter un ou deux protons séparément et qu'il y a donc une coalescence des pics. À 0 °C, l'énergie présente dans le système est très faible, la rotation n'est presque pas possible et c'est pourquoi les protons sont plus définis. Plus on augmente la température, plus la rotation devient aisée, mais un autre phénomène entre alors en ligne de compte et ne permet pas de voir une bonne moyenne des signaux.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Ce phénomène est la formation d'un biradical (). À basse température, les protons des deux groupements phényles ne sont pas équivalents, mais ils coalescent lorsqu'on augmente la température. Pour devenir équivalents, des protons doivent avoir des environnements chimiques équivalents et, dans le cas de notre molécule, cela n'est possible que s'il y a rotation autour de la liaison double en position *méso* de l'anthanthrone. Pour y parvenir, il faut évidemment briser cette double liaison, ce qui génère des radicaux au sein de la structure moléculaire. La coalescence des pics est donc une bonne indication qu'il y a formation d'un biradical.

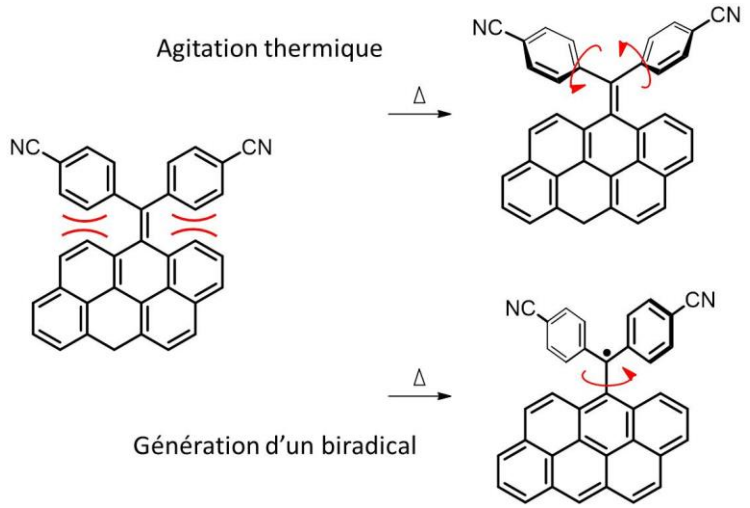

*Figure 38 : Illustration des deux phénomènes expliquant l'élargissement et la coalescence des pics en RMN ^{1}H du composé **2**.*

De plus, si on augmente encore la température, on observe un évasement des pics et une diminution marquée de leur intensité sur la totalité du spectre, en particulier pour les protons représentant les fonctions phényles. Cet évasement est très probablement créé par la présence d'électrons non appariés venant coupler avec les protons qu'on souhaite observer. Tel que mentionné précédemment, la barrière d'énergie calculée pour la génération du radical, soit l'énergie pour atteindre l'état de transition biradicaloïde, est de 8,3 kcal/mol. Cette différence d'énergie relativement faible permet de supposer qu'à des températures proches de celle de la pièce, il est possible d'observer le caractère biradicalaire de cette molécule. La différence entre les niveaux d'énergie des états biradicalaires singulet et triplet est encore plus mince, soit 0,3 kcal/mol, permettant un peuplement de cet état non négligeable. Il est possible de conclure que l'évasement des pics du composé **2** en solution dans le chloroforme est dû à la présence des radicaux présents sur la molécule.

En observant les changements qui surviennent dans le spectre lors de l'augmentation de la température, on remarque que les plus importants d'entre eux surviennent sur les protons portés par les groupements phényles (H_f, H_h, H_e et H_g). Ces pics sont ceux qui perdent le plus leur multiplicité et dont l'évasement se fait le plus rapidement (voir Figure 39 pour une illustration du phénomène entre 40 °C et 100 °C). Ces observations sont conformes avec les calculs théoriques de distribution des électrons. Les orbitales naturelles frontières contenant les deux électrons non appariés sont très majoritairement situées sur les carbones liés sur les positions méso de l'anthanthrone, et non sur le cœur de la molécule. L'orientation de l'unité biphénylméthyle fait en sorte que l'orientation de ces orbitales permet aussi une bonne conjugaison avec les deux groupements phényles, mais une très mauvaise communication avec le cœur moléculaire. Celui-ci est orienté à un angle de 90°, ne permettant pas un bon recouvrement orbitalaire. Ce faisant, les signaux provenant des pics du cœur de l'anthanthrone s'évasent beaucoup moins rapidement et gardent leur multiplicité malgré la hausse de la température.

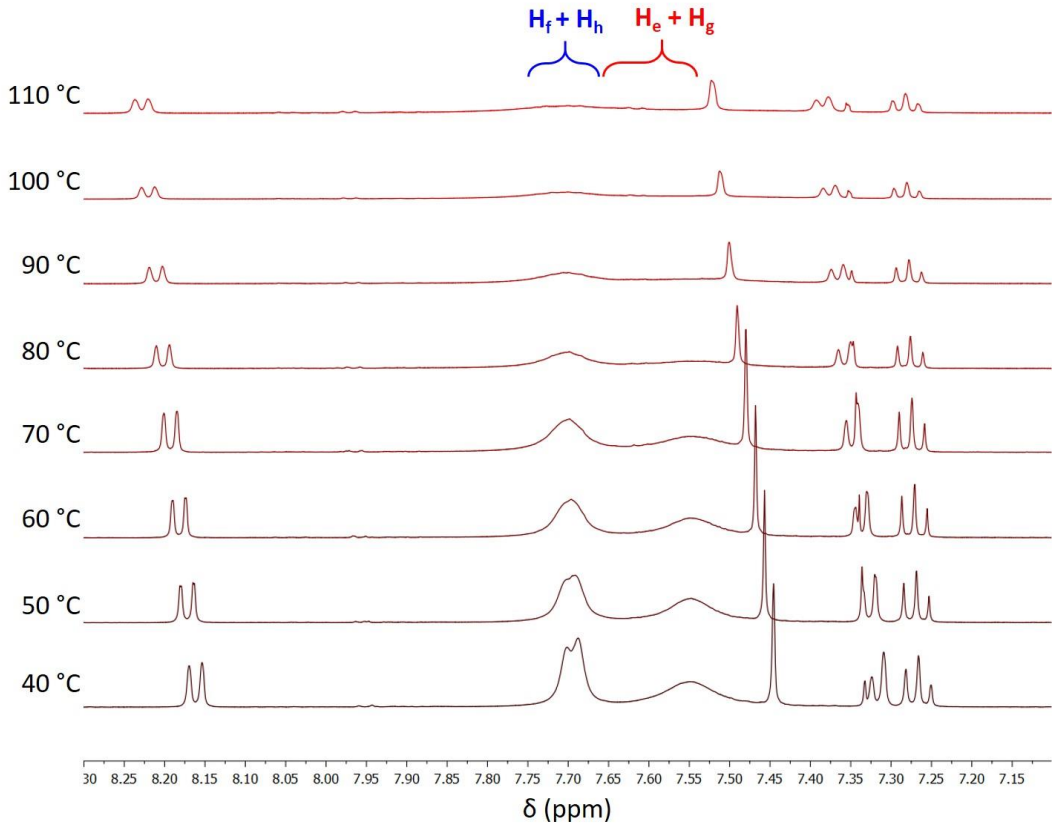

*Figure 39 : Spectre RMN ^{1}H du composé **2** en fonction de la température entre 40 °C et 110 °C dans le tétrachloroéthane-d_2*

Il est intéressant de constater que les différents pics présents en RMN pour les fonctions phényles ne s'élargissent pas à la même vitesse. En effet, les protons les plus déblindés du spectre, à un déplacement chimique de 7,70 ppm à 25 °C, subissent un effet moins marqué du couplage hyperfin avec les électrons et par le fait même, sont moins affectés par l'évasement. Cela est dû aux structures de résonance de la molécule lorsqu'elle est en forme couche ouverte. Les électrons non appariés peuvent se délocaliser dans les fonctions phényles, mais ne peuvent se trouver directement que sur les carbones en *ortho* et en *para* du lien vers l'anthanthrone, ainsi que sur la fonction cyano (voir Figure 40). Ces positions subissent donc une forte influence de la part de l'électron à proximité, tandis que les positions en méta sont moins affectées. Les protons à 7,70 ppm sont donc ceux associés à ces positions.

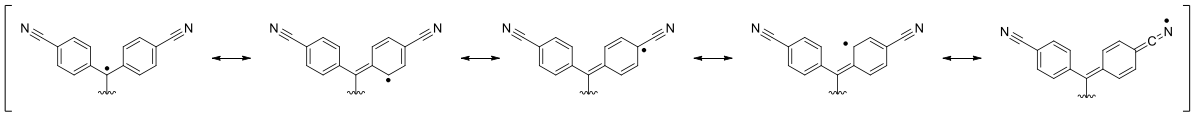

Figure 40 : Délocalisation possible du radical dans les fonctions p-cyanophényle.

Toutes ces données portent à croire qu'en solution, le composé **2** possède un caractère biradicalaire accessible thermiquement dont l'état triplet est proche en énergie de l'état singulet. Cet état biradicalaire semble être un état intermédiaire entre la molécule de forme papillon et cette même molécule en forme papillon inversé. L'encombrement stérique étant très grand, la molécule doit passer par un état où les deux doubles liaisons en position *méso* perdent leur caractère π. Cela permet la rotation autour de la liaison σ pour former une espèce où le cœur anthanthrone est planaire et où les plans des fonctions biphénylméthyles sont à 90° du cœur, tel que prédit par les calculs théoriques.

Analyses sur les autres composés synthétisés

Le composé 1 (*p-tert*-butyle) a lui aussi été étudié en résonance magnétique nucléaire. L'allure du spectre proton a permis d'observer les mêmes phénomènes d'évasement des pics à température ambiante dans le chloroforme (voir Figure 41).

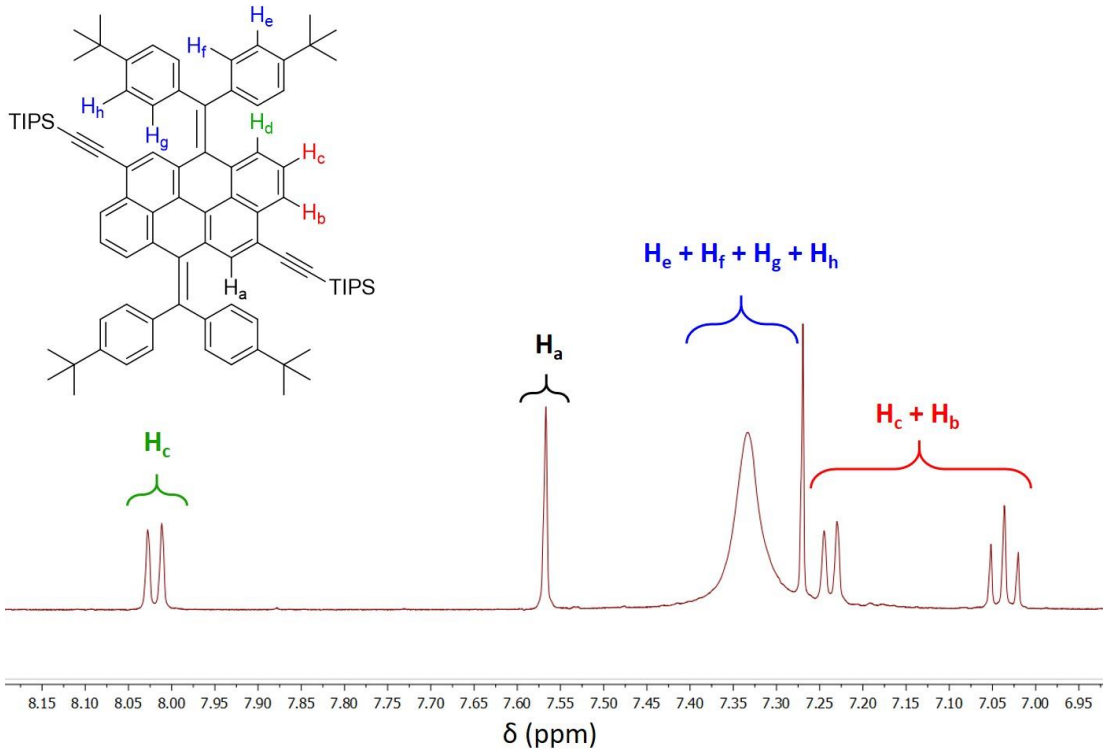

*Figure 41 : Spectre RMN ^{1}H du composé **1** dans la région aromatique à température pièce dans le chloroforme et identification des différents pics.*

En effet, les différents protons présents sur les unités phényles de la molécule ne sont pas bien définis sur le spectre, apparaissant comme un très large singulet. Ce phénomène d'évasement est encore une fois associé à l'encombrement stérique produit par les interactions entre le cœur moléculaire et les unités phényles à proximité, ainsi qu'à un certain caractère biradicalaire. Nous avons effectué des tests en augmentant la température jusqu'à 90 °C pour voir une diminution progressive de l'intensité du signal, majoritairement sur le pic associé aux protons des phényles, exactement comme dans le cas du composé **2**. Cependant, la diminution de signal est moins marquée, tel que l'on peut voir dans la Figure 42.

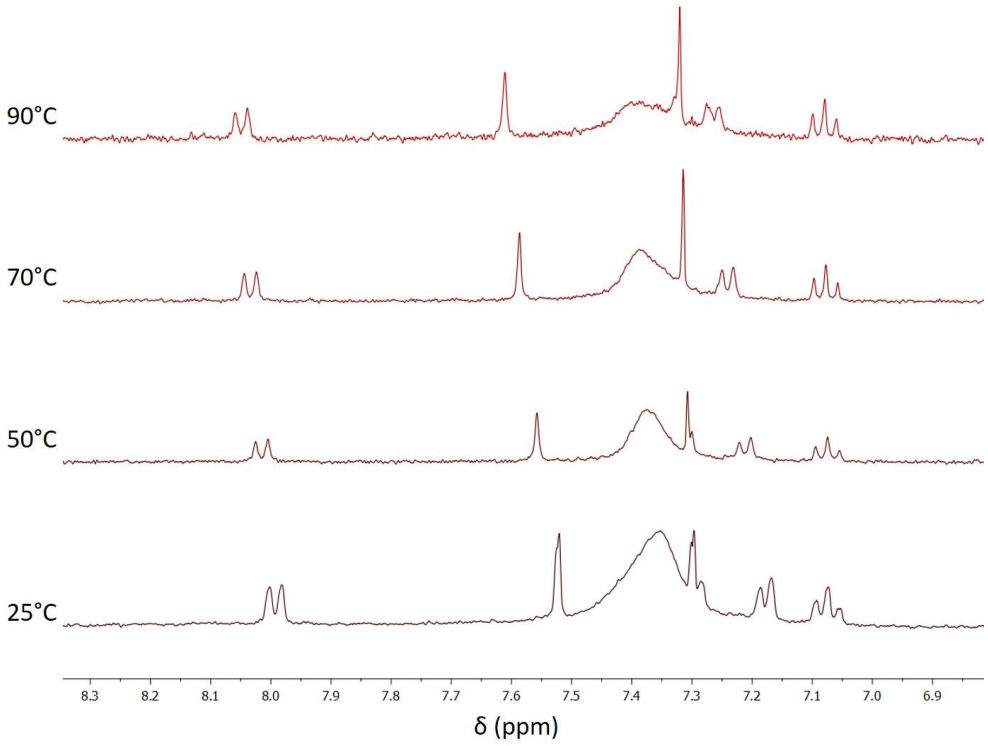

*Figure 42 : Spectre RMN ^1H du composé **1** dans la région aromatique en fonction de la température dans le tétrachloroéthane-d_2.*

En augmentant la température, on observe au fil des mesures que le produit commence à se dégrader. Les spectres obtenus à des températures supérieures à 90 °C pour le composé 1 comportent plusieurs signaux ne correspondant pas au produit de départ. Ce phénomène n'est pas observé dans le cas du composé 2.

L'évasement plus prononcé des signaux du spectre RMN^{1}H du composé portant des groupements cyanos (composé **2**), ainsi que la plus grande stabilité à haute température, semblent provenir de la nature du substituant. Tel que présenté au chapitre 1, l'introduction de groupements électroattracteurs dans la structure d'un composé conjugué a comme effet de diminuer l'énergie de ses orbitales frontières, le rendant plus stable à l'oxydation. De plus, l'effet inductif permet d'attirer les électrons non appariés vers le substituant, délocalisant plus fortement le radical dans le cycle benzénique. Dans le cas du composé *tert*-butyle (composé **1**), on a un substituant neutre et même légèrement donneur, ce qui a l'effet inverse et augmente les niveaux d'énergie des orbitales, rendant le composé plus à même de réagir. Les nouveaux pics présents dans les spectres n'ont pas pu être identifiés à des molécules spécifiques, mais pourraient être associés à des produits d'oxydation, des réarrangements radicalaires ou de la dimérisation.

En ce qui concerne les composés **3 à 8**, l'analyse en résonance magnétique à température variable n'a pas été effectuée, mais il est possible d'observer encore une fois le même évasement des pics dans la plupart des spectres (Figure 43).

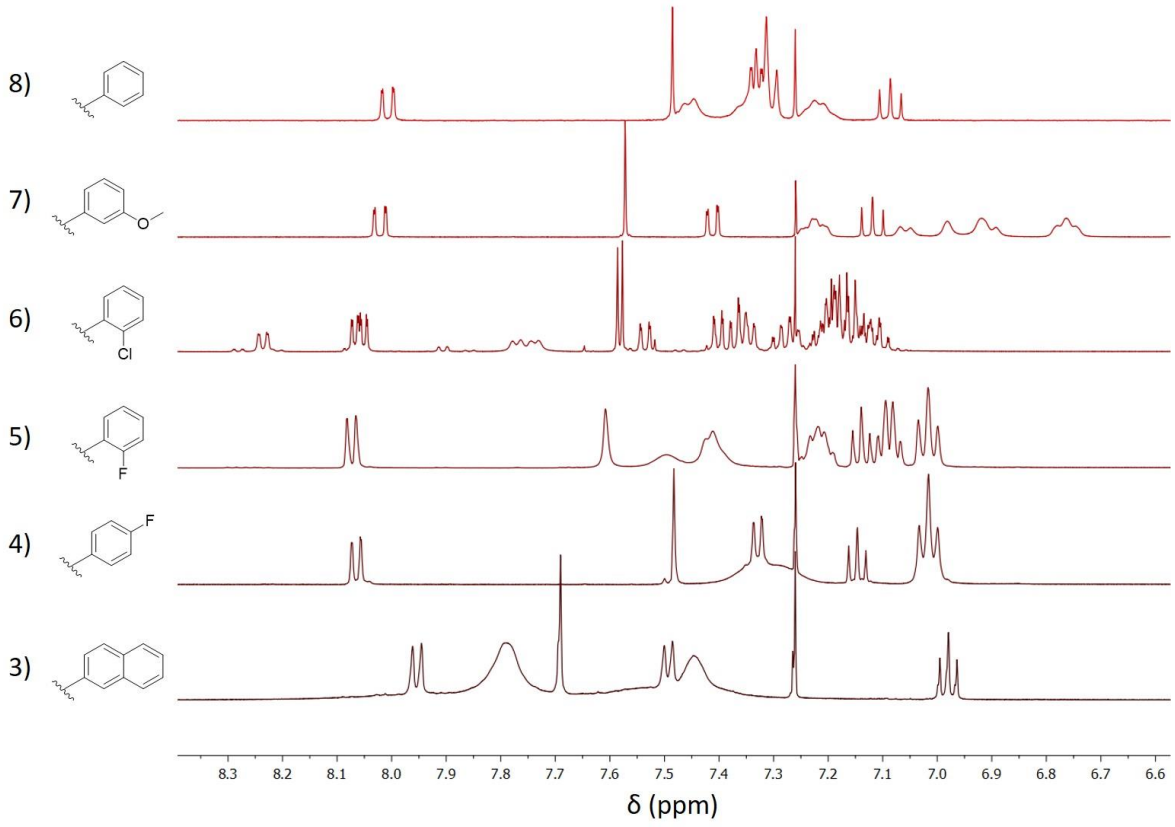

*Figure 43 : Spectre RMN ^{1}H dans la région aromatique des composés **3 à 8** dans le chloroforme à température pièce, exception faite des composés **5** et **6**, dont l'acquisition des spectres a été faite à 50 °C.*

La seule exception est celle du dérivé **6** portant des atomes de chlore en position *ortho*, où la quasi-totalité des pics est résolue. Cela est probablement dû au fait que les atomes de chlores sont très volumineux et empêchent toute rotation des phényles, et ce, même à 50 °C. Cette rotation étant prohibée, les unités phényles sont figées dans l'espace ce qui fait que tous les protons présents sont différents. L'intensité variable de chacun des pics est probablement due à la différence de population entre les conformères. Le spectre RMN peut sembler rempli d'impuretés, mais le produit est véritablement pur (établi par chromatographie sur couche mince et spectrométrie de masse à haute résolution). Ce phénomène ne se retrouve pas dans le cas du produit **5**, possédant un atome de fluor en *ortho*, conséquence de la plus faible taille de cet atome permettant une meilleure rotation.

Dans chacun des spectres, on remarque que les protons du cœur anthanthrone sont toujours bien définis et que ce sont les signaux des unités phényles qui sont plus évasés, ce qui concorde avec les résultats obtenus pour les composés 1 et 2. Puisque les différents produits semblent se comporter de la même façon en RMN, il est donc logique de penser que le caractère biradicalaire de ces molécules pourrait être atteint en augmentant la température en solution.

Spectroscopie Raman

Nous avons poursuivi la caractérisation du composé **2** (cyano) en utilisant la spectroscopie Raman. Celle-ci est très utile pour observer les vibrations à l'intérieur du squelette d'une molécule et varie en fonction de la conjugaison présente dans une molécule ayant un système π. Il est à mentionner que les prochaines mesures ont été effectuées sur la poudre à l'état solide et non pas en solution comme les analyses de RMN, ce qui apporte un nouveau point de vue sur la nature biradicalaire de nos molécules.

Afin d'obtenir des informations importantes sur la structure du système π sur une molécule conjuguée en spectroscopie Raman, la région autour de 1600 cm^{-1} est à examiner de près. Plusieurs bandes de résonances représentatives des élongations C-C des fonctions benzénoïdes se retrouvent dans cette région. Pour ce qui est des cycles benzénoïdes portant un caractère aromatique, cette bande apparait au-dessus de 1600 cm^{-1}, tandis que celles témoignant d'un caractère plus quinoïdal sont déplacées vers les fréquences plus basses, soit autour de 1580-1570 cm^{-1}. Cela est dû à une diminution de la force totale des liens C-C du cycle dans une forme quinoïdale par rapport à une forme plus aromatique.

En effectuant des mesures de spectroscopie Raman à l'aide d'un laser à une longueur d'onde de 532 nm, nous avons pu observer ces différentes bandes de résonance dans notre molécule (Figure 44). Celle présente à 1611 cm^{-1} est due à la présence des groupements phényles, tandis que celle qui apparaît à 1573 cm^{-1} montre très bien le type de conjugaison quinoïdal présent dans le cœur de l'anthanthrone. En diminuant la température, on n'observe aucun changement notable dans la structure des bandes, montrant qu'en phase solide, l'arrangement moléculaire est fixé dans l'espace et il n'est pas possible de générer les radicaux par bris des liaisons doubles à température pièce.

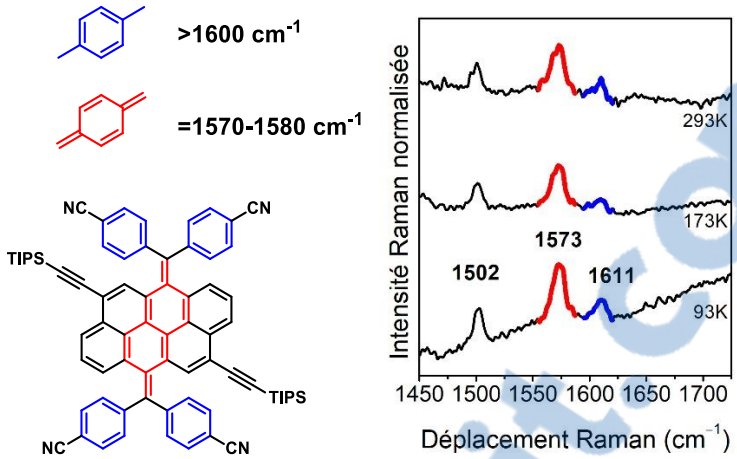

*Figure 44 : Bandes Raman des élongations C-C dans un cycle benzénoïde et spectre Raman du composé **2** à différentes températures.*

En manipulant le composé **2**, nous avons observé un changement de couleur lorsqu'il était soumis à une pression non négligeable, passant d'orange brillant à un brun foncé, presque noir. Nous avons donc fait un test qualitatif avec un pilon et un mortier afin de voir si ce changement de couleur était bel et bien le résultat de l'application de pression. À notre grande surprise, le composé change effectivement de couleur sous pression comme il est possible de le voir à la Figure 45. L'exposition à des vapeurs de solvant comme le toluène ou le dichlorométhane permet ensuite de retrouver l'état initial de notre produit. Ces vapeurs permettant au composé de recouvrer une certaine liberté de mouvement, elles peuvent donc retourner à leur état originel.

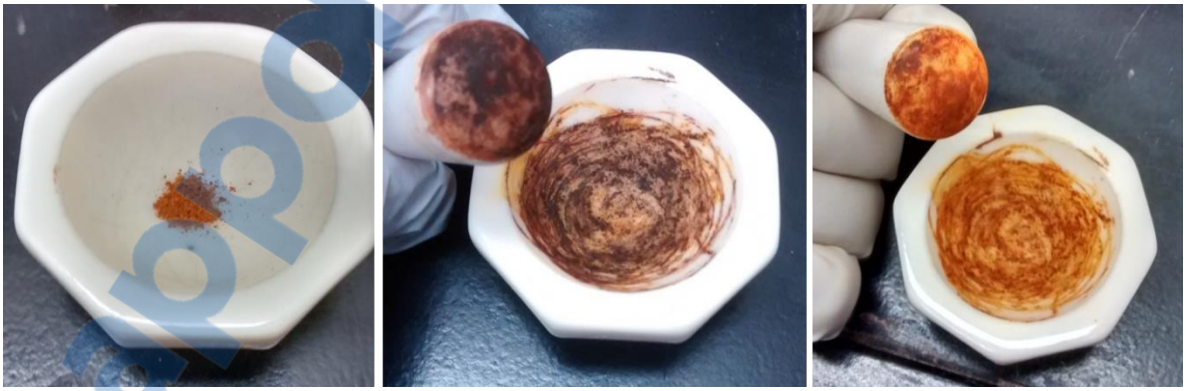

*Figure 45 : Composé **2** à l'état initial (gauche), pressé à l'aide d'un pilon et d'un mortier (centre), après exposition à des vapeurs de solvant (droite).*

D'autres mesures de spectroscopie Raman ont donc été effectuées, à l'aide d'un laser à 785 nm, sur un échantillon mélangé à du bromure de potassium afin d'en faire une pastille, puis compacté sous une pression de 10 T/cm^2. Les résultats, présentés à la Figure 46,

montrent l'apparition d'une nouvelle bande centrée à 1598 cm^{-1} indiquant le changement dans la structure de la conjugaison dans le système π de la molécule. De plus, les bandes présentes dans l'échantillon non pressé provenant des élongations aromatiques et quinoïdales diminuent en intensité. Ces données portent à croire que le système se réarrange pour délocaliser les électrons sur l'ensemble du squelette de la molécule, s'arrangeant d'une façon intermédiaire entre la forme quinoïdale et la forme aromatique. C'est donc pourquoi les bandes à 1611 et 1573 cm^{-1} sont remplacées par une bande d'une énergie moyenne à 1598 cm^{-1}. Cette délocalisation est potentiellement due à la présence de radicaux. Leur présence sur la molécule permet au système de se réarranger et la délocalisation de ces radicaux fait adopter au système cet intermédiaire entre les deux formes.

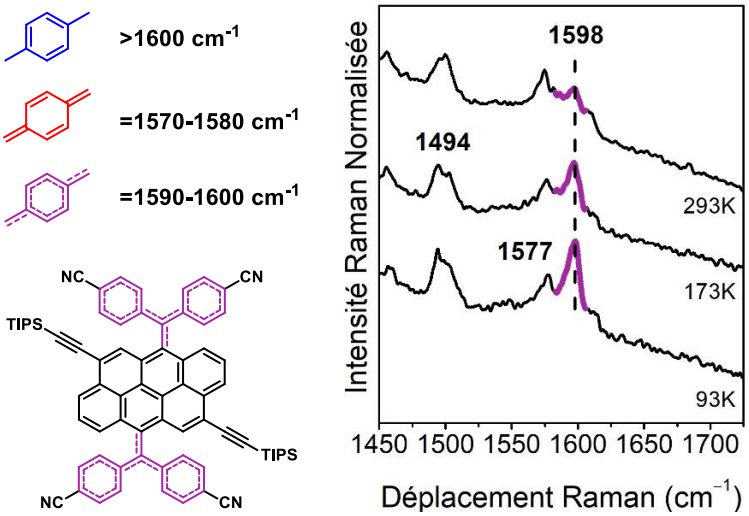

*Figure 46 : Bandes Raman pour différents types d'élongations C-C de cycles benzénoïdes et spectres Raman du composé **2** pressé (10 T/cm²) à différentes températures.*

Ces informations sont corroborées par des données tirées de calculs théoriques. En appliquant de la pression sur le composé, on force celui-ci à adopter une structure dont le cœur moléculaire anthanthrone est plan. Pour arriver à cette planéité, la molécule soit se réarranger afin d'atteindre le motif anthanthrène dans sa structure électronique et, pour y arriver, doit briser les liaisons doubles portant les motifs biphénylméthyles. Cela génère donc les radicaux escomptés. Ce comportement n'est pas observé dans le cas du composé **1** (*p-tert*-butyle), qui présente les mêmes bandes de résonance Raman, peu importe s'il est à l'état pressé ou non. Cela montre que les groupements cyanos électro-attracteurs permettent de générer plus facilement les radicaux ainsi que de les stabiliser.

D'autres calculs computationnels ont permis de démontrer que le volume occupé par cette molécule lorsqu'elle est en forme couche fermé (papillon), soit 864,418 cm^3/mol, est plus grand que lorsqu'elle est en couche ouverte (planaire), soit 821,380 cm^3/mol, malgré que les groupements biphénylméthyles soient placés perpendiculairement au cœur moléculaire. L'application de pression ayant comme effet de réduire le volume occupé par les molécules, ce résultat concorde avec les données expérimentales. Les molécules doivent changer de conformation afin de s'adapter au volume plus faible dans lequel elles sont compressées et ce changement de conformation semble se faire par l'adoption de la forme biradicalaire planaire.

Les spectres Raman théoriques des espèces planaire et papillon ont aussi été calculés à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de densité. En ce qui concerne le spectre de l'espèce en couche fermée, les calculs ont été effectués avec les paramètres B3LYP/6-31G** et permettent d'apercevoir deux bandes à 1670 et 1590 cm^{-1}, qui peuvent être respectivement corrélées aux bandes observées dans le spectre du produit non pressé à 1611 et 1573 cm^{-1}. Pour ce qui est de la forme planaire biradicalaire, les calculs effectués à l'aide des paramètres UB3LYP/6-31G**, afin de tenir compte des électrons non appariés, montrent une bande principale à 1615 cm^{-1}, ce qui correspond assez bien à celle obtenue à 1598 cm^{-1} dans le spectre de la poudre compressée. La bande à 1670 cm^{-1} est toujours présente dans le spectre théorique, montrant que la contribution quinoïdale est encore présente.

Afin de montrer la transformation du composé sous l'effet de la pression, une expérience de Raman à pression variable a été effectuée à l'aide d'une cellule à enclume de saphir. En augmentant la pression de 0 à 0,30 GPa, on observe une diminution progressive des deux bandes attribuables aux cycles benzénoïdes de types aromatique (bande bleue) et quinoïdal (bande rouge; voir Figure 47). Cependant, à partir de 0,21 GPa, on observe une croissance d'une nouvelle bande à 1598 cm^{-1} (bande mauve), jusqu'à la disparition quasi complète des deux autres. Il n'est donc pas nécessaire d'appliquer une pression énorme pour obtenir le caractère biradicalaire de cette molécule.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

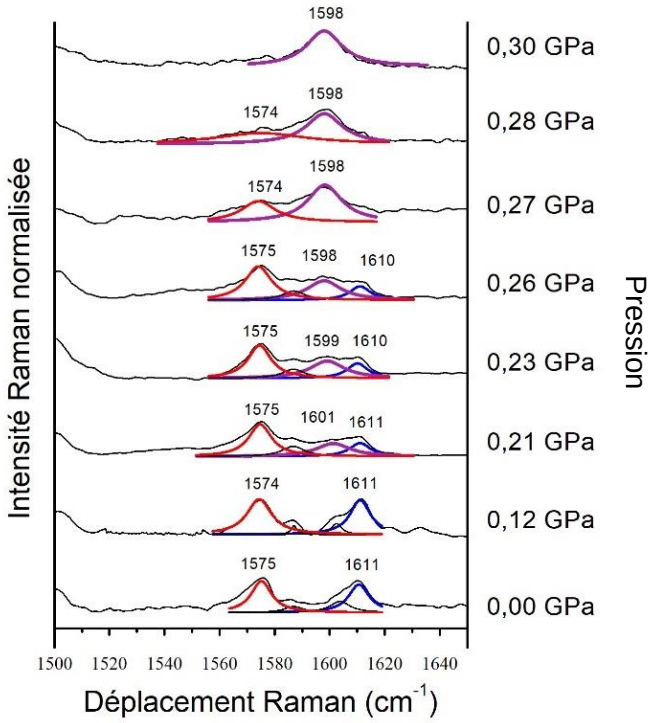

*Figure 47 : Spectre Raman du composé **2** en fonction de la pression.*

L'utilisation de la mécanochimie n'est pas nouvelle et est reconnue pour générer des radicaux dans une vaste classe de composés.[122] Le cas du composé 2 est, à notre connaissance, le premier cas de molécule de type hydrocarbure aromatique polycyclique pouvant générer un biradical relativement stable par application de pression. Quelques cas sont rapportés pour des composés des groupes principaux utilisant une architecture comportant deux fonctions dithiadiazolyle.[123,124] Une autre publication du groupe de Takashi Kubo fait mention de la génération d'espèces radicalaires par broyage de composés fluorényles, mais les espèces générées sont mono-radicalaires.[125] Dans cette étude, le broyage d'un dimère du composé synthétisé permet de briser le lien entre les deux unités et de générer deux molécules radicalaires. Ce clivage est facilement visible par le changement de couleur des cristaux utilisés.

Après relâchement de la pression, les bandes aromatiques et quinoïdales reviennent partiellement dans le spectre, mais la bande témoignant du caractère biradicalaire reste présente, quoique d'intensité moins importante.

Il est possible d'associer cette réminiscence de signal au fait qu'il existe une barrière d'énergie à franchir pour revenir à la forme couche fermée, assez importante pour que le

composé à l'état solide ne puisse pas faire la transition à température pièce. Ce faisant, malgré le relâchement de la pression, une certaine quantité de molécules restent à l'état biradicalaire.

Observation des propriétés magnétiques

La résonance paramagnétique des électrons (RPE) permet de détecter et caractériser des molécules paramagnétiques. Son fonctionnement est très semblable à celui de la RMN, la principale différence étant que ce sont les transitions entre les états de spins des électrons qui sont étudiées plutôt que celles des noyaux. Les électrons ainsi caractérisés ne doivent pas être appariés puisque de tels électrons ne génèreront pas de signal, leurs moments magnétiques s'annulant l'un l'autre.

Comme dans le cas d'un spectre RMN, lorsqu'on étudie un seul objet (un seul noyau en RMN ou un seul électron en RPE), on s'attend à observer un seul signal. Cependant, le signal peut être influencé de plusieurs façons, soit par les champs magnétiques locaux en proximité de l'électron analysé, soit par la présence d'un deuxième électron non apparié ou de noyaux pouvant coupler avec celui dont on observe le signal. Comme chaque électron possède un spin de ½, ils peuvent coupler entre eux et cela est aussi vrai pour les noyaux.

En ce qui concerne l'allure des spectres, on voit généralement un signal (appelé facteur *g* ou facteur de Landé, représentant l'amplitude du moment magnétique par rapport à son moment angulaire), apparaissant très près de 2,0023, ce qui est la valeur de *g* attendue pour un électron libre. Cette valeur est décalée dépendamment de l'environnement et de son orientation. Elle ne sera donc pas la même pour un échantillon en phase solide (où l'orientation des molécules est fixée par des contraintes de phase) ou en phase liquide (où les molécules peuvent s'orienter plus librement). Si cette valeur est différente de la valeur de *g* attendue pour l'électron seul (g_e), c'est qu'il y a eu un gain ou une perte de moment angulaire pour cet électron, principalement dû à un couplage spin-orbite.

Le couplage entre les électrons libres et les noyaux se fait d'une façon très semblable à celle de la RMN, ce qui est représenté à la Figure 31. Il est possible d'observer de la multiplicité dans un spectre RPE si un électron couple avec plusieurs noyaux équivalents. Un électron couplant avec trois atomes d'hydrogène équivalents donnera un quadruplet comme signal. Ces couplages, appelés encore une fois « hyperfins », possèdent une constante de couplage qui varie généralement en fonction de la distance entre l'électron

célibataire et le noyau couplant avec lui. Certaines exceptions existent, mais plus un électron est loin du noyau, plus la constante de couplage sera petite.

La RMN et la RPE sont des techniques de caractérisation complémentaires. Un spectre d'une molécule qui est non résolu en RMN en raison de la présence d'électrons non appariés sera généralement bien résolu en RPE, et inversement. Des mesures de RPE ont été effectuées sur les composés **1** et **2** (*t*-Bu et CN) sous forme solide en espérant déterminer une différence entre le solide pressé et non pressé (voir Figure 48).

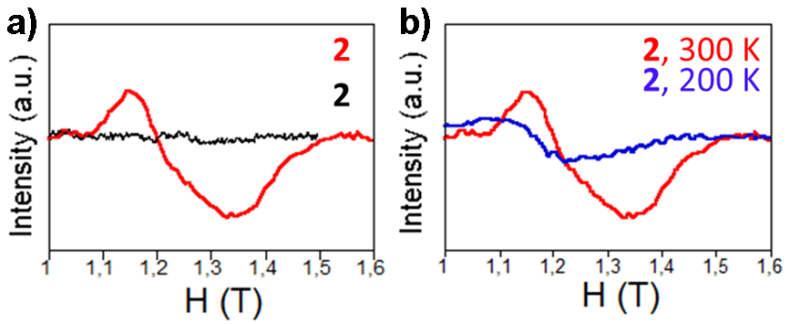

*Figure 48 : Spectres RPE du composé **2** à l'état solide. a) Comparaison entre la poudre non pressée (en noir) et pressée (en rouge) et b) entre la poudre pressée à 300 K (en rouge) et à 200 K (en bleu).*

Dans la figure ci-dessus, il est possible de voir en a) que le signal donné par l'appareil de RPE pour le composé **2** non pressé (en noir) est nul et qu'aucune absorption ne se fait dans l'échantillon à 300 K. Cependant, lorsque le produit est pressé (en rouge), on voit l'apparition d'une absorption très large due à la présence du biradical à une valeur de *g* de 2,013. Cette absorption est proportionnelle à la température : lorsqu'on la descend à 200 K, elle diminue de beaucoup, ce qui concorde avec la théorie, puisqu'il existe toujours une barrière énergétique entre l'état singulet et l'état triplet. L'allure du spectre provient du fait qu'il s'agit d'une caractérisation effectuée sur un solide. En effet, tel que déjà mentionné précédemment, les molécules composant l'échantillon ne peuvent pas bien s'orienter dans le champ magnétique, ce qui provoque différents signaux qui sont additionnés pour donner un spectre très large.[126] De plus, la largeur du spectre provient d'une autre contribution, soit celle du couplage avec les différents noyaux. Comme les électrons générés par la formation du biradical sont délocalisés dans les fonctions phényles, ils couplent avec une multitude de protons différents. Cela fait en sorte que même si l'acquisition du spectre avait été faite en solution, il n'aurait probablement pas été possible de voir les couplages individuels.

Le composé **1** ne présente aucun signal en RPE, peu importe la température ou la pression appliquée sur l'échantillon, comme on peut le voir à la Figure 49.

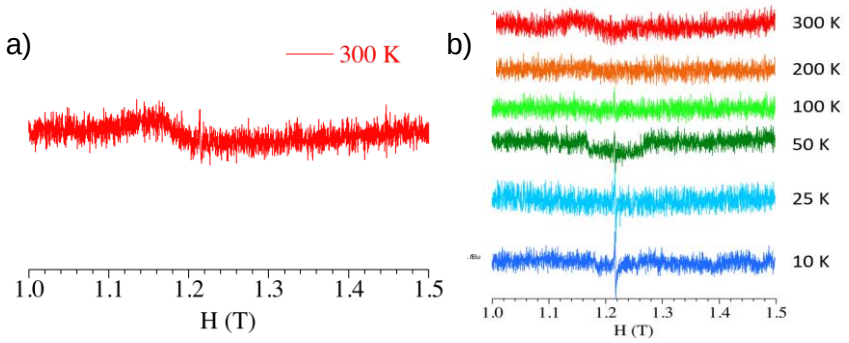

Figure 49 : Spectre RPE du composé 1 a) pressé à 10T/cm2 et b) non pressé, à différentes températures entre 10 et 300 K

Ce comportement est attendu pour le composé **1** puisqu'en spectroscopie Raman, aucun changement des bandes d'élongations C-C n'accompagnait une application de la pression sur l'échantillon. Cela confirme qu'un biradical n'est pas formé sous pression pour ce composé.

Des mesures à l'aide d'un interféromètre quantique supraconducteur (SQUID) ont été effectuées afin de déterminer la susceptibilité magnétique de ces différentes molécules. La susceptibilité magnétique, propriété d'un matériau à s'aimanter, c'est-à-dire à aligner le moment magnétique selon le champ magnétique, est proportionnelle à la quantité d'électrons libres à l'état triplet dans ce matériau. Ainsi, seules les espèces paramagnétiques sont visibles en SQUID. Les mesures ont été effectuées encore une fois sur les deux composés, sur le solide non pressé ainsi que pressé.

Les résultats sont conformes avec ceux attendus. Le composé **1** ne présente aucun signal pour ce qui est des solides pressés et non pressés, et ce, peu importe la température. Cela signifie que dans les deux cas, il n'y a aucune génération d'espèce paramagnétique pour toute la gamme de températures étudiée. Pour ce qui est du composé **2**, le solide non pressé présente le même comportement que le composé **1**, tandis que dans le solide pressé on remarque une augmentation de la susceptibilité magnétique molaire en fonction de la température. Cette augmentation montre le peuplement de plus en plus grand de l'état triplet du biradical en fonction de la température. Cette courbe a été adaptée à l'équation de Bleaney-Bowers permettant de trouver la différence d'énergie entre l'état singulet et l'état triplet de ce biradical (ΔE_{S-T}). Cette valeur, évaluée à -0,8 kcal/mol, est très proche de la valeur déterminée par les calculs théoriques renforçant l'hypothèse que la forme biradicalaire est planaire.

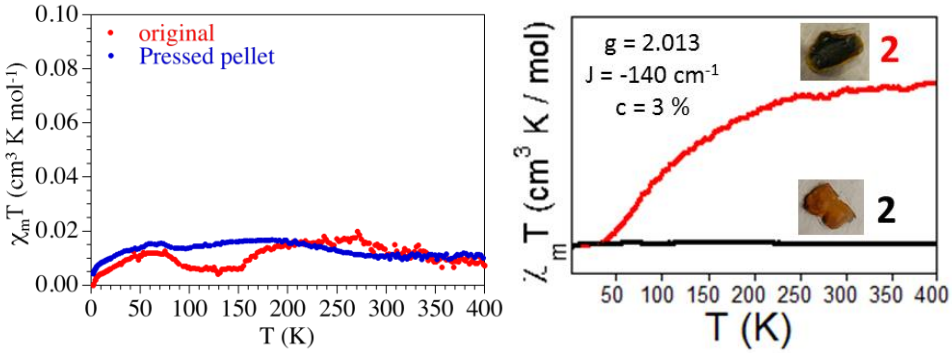

*Figure 50 : Réponse de l'appareil de SQUID pour le composé **1** (à gauche) sous forme pressée (en bleu) et sans pression (en rouge) et pour le composé **2** (à droite) sous forme pressée (en rouge) et sans pression (en noir).*

Une valeur négative de $\Delta E_{S\text{-}T}$ signifie un état fondamental singulet tandis qu'une valeur positive signifie un état fondamental triplet puisque calcul se fait par convention de la façon suivante :

$$\Delta E_{S-T} = E_S - E_T = 2J$$

où J représente l'interaction d'échange entre les deux électrons célibataires et permet d'obtenir la différence d'énergie entre les deux états à partir des données fournies par l'équation de Bleaney-Bowers[127]. Il est ici égal à 140 cm^{-1}. Encore une fois, il est donc possible de dire que le composé **2** possède un caractère biradicalaire lorsqu'on y applique une certaine pression.

Conclusion du chapitre

Nous avons synthétisé un composé à partir du squelette moléculaire de l'anthanthrone qui semble posséder des propriétés biradicalaires, soit le composé portant des groupements nitriles (**2**). Ce caractère est observable à l'aide des propriétés magnétiques de la molécule en solution en RMN, où un évasement des pics prononcé dû à la présence de couplage hyperfin. À l'état solide, l'application de pression permet d'observer une espèce paramagnétique en RPE et en SQUID. De plus, les expériences Raman ont permis de confirmer que l'application de pression permet de générer des radicaux par le changement dans la signature spectrale du composé. L'obtention de la structure cristalline a permis d'illustrer la grande congestion stérique présente dans le composé et qui joue le rôle de force motrice dans la génération des radicaux. Finalement, les calculs computationnels ont montré les conformations préférentielles adoptées par la molécule, ainsi que les énergies nécessaires pour passer de l'une à l'autre. Ces données concordent assez bien avec la partie expérimentale de ce projet.

Chapitre 4 : Extension de la conjugaison de l'anthanthrone

La deuxième partie du projet concernant l'anthanthrone a été de tenter d'en étendre la conjugaison dans les deux axes principaux, soit l'axe des positions 6-12 et celui des positions 4-10. Afin d'y parvenir, plusieurs méthodes de synthèse ont été tentées, et ce, sans grand succès.

Dans ce chapitre, ce qu'implique « étendre la conjugaison » est le fait d'ajouter un ou plusieurs cycles conjugués à la structure cyclique de l'anthanthrone de façon à forme un nouveau HAP rigide. Par conséquent, seul l'ajout d'un cycle fusionné avec le cœur de la molécule de départ est considéré pour cette partie.

Extension dans l'axe 6-12

L'objectif de ce projet est d'obtenir une plus longue conjugaison dans l'axe des positions 6 et 12 de l'anthanthrone en effectuant des cyclisations sur les composés synthétisés dans le chapitre précédent. Nous voulons obtenir des molécules hautement conjuguées dérivées de l'ovalène (voir Figure 51) afin de modifier les propriétés optiques et électroniques de la famille anthanthrone pour atteindre de nouvelles gammes de longueurs d'onde. Le but est d'obtenir des propriétés pouvant être exploitées en électronique organique ou en détection infrarouge. Le type de molécules que nous souhaitons obtenir est montré ci-dessous et correspond à un cœur moléculaire d'ovalène benzannulé quatre fois et portant des groupements triisopropylsilyléthynyles. Nous pensons que ce motif peut être intéressant pour des applications en électronique, et pourrait être utilisé dans les mêmes dispositifs que l'hexa-*peri*-hexabenzocoronène (HBC) et l'hexabenzocoronène tordu. Ces composés ont montré leur efficacité comme matériaux pouvant s'assembler de façon autonome, ainsi que de bonnes propriétés en transistors à effet de champ organiques[128] et pour former des cristaux liquides.[129] Ils possèdent une très bonne mobilité de porteurs de charge et peuvent même être utilisés pour former des nanotubes de carbone.[78]

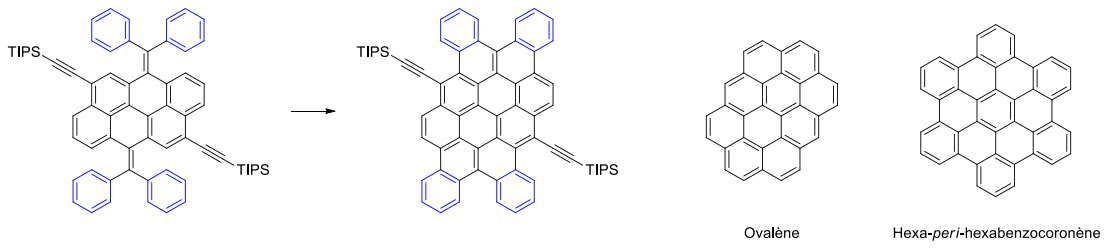

Figure 51 : Schéma général de l'extension en 6-12, structure de l'ovalène et de l'hexa-peri-hexabenzocoronène.

Pour y parvenir, nous voulons utiliser plusieurs réactions de cycloaromatisation de type oxydatif ou photochimique. Le résultat donnerait une nouvelle famille de HAP tordus dû à l'encombrement stérique entre les protons des cycles benzannulés. De tels composés contorsionnés sont intéressants en électronique organique puisque l'empilement des molécules se fait différemment par rapport aux molécules planes, ce qui permet d'obtenir des propriétés de transport de charges très variés.[130-131] De plus, de tels composés peuvent être utilisés pour former des jointures avec différents types de fullerènes afin de former des complexes supramoléculaires utilisables en cellules solaires.[132]

Synthèse

La synthèse des précurseurs est la même que celle utilisée pour les composés à caractère biradicalaire (voir Chapitre 3). À partir de cette étape, la première stratégie tentée pour d'obtenir les molécules voulues est celle utilisant la réaction de Scholl, soit un couplage oxydatif s'effectuant à l'aide d'un acide de Lewis ou d'un acide protique. Elle a été effectuée sur deux composés différents, soit le dérivé portant seulement des groupements phényles (composé **8**) et un nouveau dérivé portant des phényles alkylés (dodécyles) en utilisant plusieurs conditions différentes qui sont présentées dans le Tableau 2.

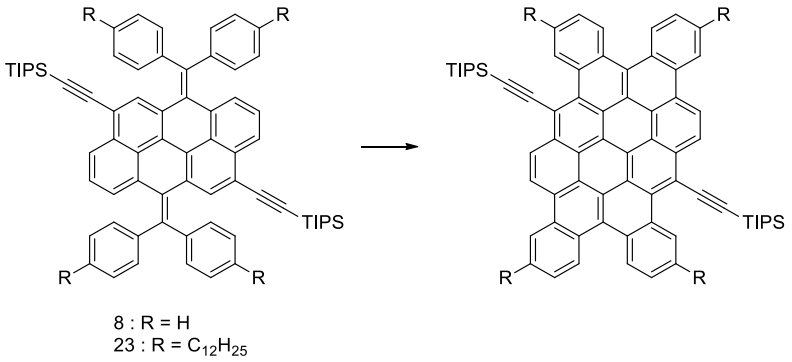

*Figure 52 : Schéma général de la réaction de cycloaromatisation sur les composés **8** et **23**.*

*Tableau 2 : Conditions utilisées dans les tentatives d'effectuer la cycloaromatisation des composés **8** et **23** par l'intermédiaire de la réaction de Scholl.*

Produit de départ	Conditions	Solvant	Température	Durée	Rendement
8	$FeCl_3$, NO_2Me, N_2	CH_2Cl_2	25 °C	1 h	0 %
8	$FeCl_3$, NO_2Me	CH_2Cl_2	25 °C	16 h	0 %
8	DDQ, TfOH	CH_2Cl_2	0 °C	10 min	0 %
23	DDQ, TfOH	CH_2Cl_2	0 °C	15 min	0 %
23	DDQ, CH_3SO_3H	CH_2Cl_2	0 °C	1 h	0 %

Tel qu'illustré dans le tableau précédent, peu importe les conditions utilisées pour parvenir aux produits finaux, aucune réaction n'est obtenue et les composés semblent se dégrader au courant de la réaction puisque très peu de produit de départ est récupéré. Il est possible que le caractère biradicalaire des molécules utilisées puisse affecter la réussite de la réaction. En effet, le 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ) et le $FeCl_3$ sont des oxydants pouvant venir affecter le produit en couche ouverte. Il n'a malheureusement pas été possible d'identifier avec certitude les produits de dégradation obtenus et donc, de trouver une alternative pour éviter ce phénomène. Une autre voie a donc été envisagée, soit l'utilisation de la photochimie.

La photochimie possède plusieurs avantages afin de créer des liens C-C. Il s'agit d'une technique peu coûteuse en termes de réactifs, puisque les principaux ingrédients dans une réaction photochimiques sont le produit de départ et les photons donnent l'énergie nécessaire pour que la réaction se produise. Elle permet donc d'éviter les catalyseurs qui sont souvent conçus à partir de métaux coûteux et qui sont sensibles à l'oxygène et à l'eau. De plus, elle permet d'utiliser plusieurs solvants différents, dépendant des longueurs d'onde utilisées lors de la réaction.[133] Une des réactions photochimiques les plus utilisées est celle de Mallory modifiée par Katz. Elle consiste en une formation d'un lien C-C entre deux cycles aromatiques provoquée par l'interaction entre la lumière et le réactif ou le solvant (souvent du benzène ou de l'acétone), qui peut agir comme agent sensibilisant et qui transmet l'énergie acquise au réactif.[134] Il s'en suit une déshydrogénation effectuée par un oxydant tel que l'oxygène ou l'iode moléculaire.[135-136] La principale modification effectuée par Katz est l'ajout d'oxyde de propylène (PPO) au milieu réactionnel.[137] Ce produit permet de

Rapport-Gratuit.com

neutraliser la formation d'acides forts tels que l'acide hydriodique (HI) au fur et à mesure qu'il se forme durant la réaction, limitant ainsi le nombre de réactions secondaires possibles. Cette réaction est intéressante puisqu'elle a permis au groupe de Collin Nuckolls de préparer des dérivés de l'hexabenzocoronène avec un très bon rendement.[138-139] Les composés que nous voulions synthétiser étant très semblables, l'utilisation de cette méthode nous semblait bien adaptée.

Cette réaction a donc été tentée en utilisant plusieurs conditions différentes sur les produits **8** et **23**, représentés dans le tableau suivant.

*Tableau 3 : Conditions utilisées dans les tentatives d'effectuer la cycloaromatisation des composés **8** et **23** par voie photochimique.*

Produit de départ	Conditions	Solvant	Température	Durée	Rendement
8	hv (254 nm), I_2, PPO	PhH	25 °C	16 h	0 %
23	hv (300 nm), I_2, PPO	PhH	50 °C	18 h	0 %
23	hv (300 nm), I_2, PPO	PhMe	25 °C	70 h	0 %
23	hv (300 nm), I_2, PPO	PhMe	80 °C	120 h	0 %
23	hv (300 nm), I_2, PPO	PhMe	80 °C	24 h	0 %
23	hv (300 nm), DDQ	CH_2Cl_2	25 °C	18 h	0 %

Comme le montre le tableau ci-dessus, les différentes conditions utilisées pour parvenir aux composés complètement cyclisés n'ont pas porté fruit. Il a tout de même été possible de recueillir différents produits de la réaction, ce qui a permis d'observer de la dégradation à l'aide de la spectrométrie de masse. La première constatation est que la cyclisation se produit, mais elle est limitée à une ou deux fermetures. Cela peut être causé par le fait que lorsqu'il y a formation d'un lien C-C entre un phényle et le cœur, la géométrie de la molécule peut changer. Dans un cas analogue publié par le groupe de Jishuan Wu, la cyclisation d'un composé anthraquinone avec des groupements phényles arrêtait après la deuxième cyclisation sur quatre.[140] Cela était causé par l'élongation du lien double entre l'unité biphénylméthyle et le cœur de l'anthraquinone après la cyclisation. Le cycle formé semble acquérir un caractère aromatique élevé, délocalisant les électrons sur la totalité des liens. Cela a pour effet d'augmenter la longueur du lien jusqu'à 1,405 Å, ce qui est largement plus

grand que la longueur attendue pour un lien double (environ 1,35 Å), et donc de distancer le deuxième phényle du site réactionnel. De plus, comme cette réaction fonctionne similairement à celui de la cyclisation du *trans*-stilbène, la première cyclisation se fait très bien puisqu'il s'agit d'un motif très semblable à cette structure. Cependant, après la première fermeture et la création d'un cycle aromatique, le motif stilbène est beaucoup moins important, diminuant l'efficacité de la réaction. Le même phénomène survient potentiellement durant nos réactions puisque les structures des molécules sont très semblables (voir Figure 53).

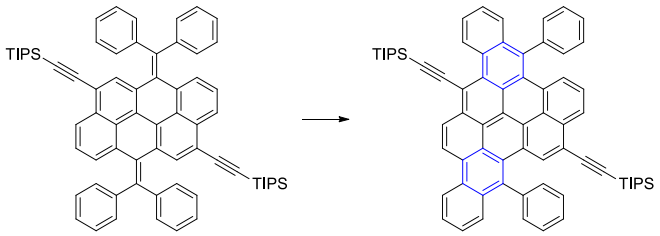

Figure 53 : Génération d'un cycle aromatique à la suite de la cyclisation d'un seul côté de la molécule.

Cependant, les produits de mono et difermeture ne sont pas les produits majoritaires de la réaction. Une grande quantité de produits de dégradation différents ont été obtenus, majoritairement des produits où les fonctions TIPS ou les chaines dodécyles avaient été clivées, ainsi que des produits d'oxydation comme la perte d'un motif biphénylméthyle pour retrouver une cétone. Cela laisse penser qu'encore une fois, le caractère biradicalaire des molécules utilisées a pu avoir une influence sur le déroulement de la réaction et ainsi ouvrir le chemin à différentes voies de dégradation.

Une troisième voie permettant d'obtenir le motif ovalène tétrabenzannulé a été de recourir à une réaction mise au point et optimisée dans le laboratoire et qui consiste à une cyclodéshydrochlorination (CDHC).[141] Elle procède probablement par une électrocyclisation conrotatoire photochimique (4 n+2) suivie par l'élimination de HCl.[142-144] D'autres mécanismes ont aussi été envisagés, soit le clivage homolytique du lien C-Cl donnant un intermédiaire radicalaire qui se recombine afin de former un nouveau cycle. Ce mécanisme, présent dans le cas des dérivés bromés et iodés, a toutefois été écarté puisque très peu de produits de dégradation par voie radicalaire ont été observés par Maxime Daigle et coll.[144] La réaction est effectuée dans un solvant agissant comme agent sensibilisateur tel que l'acétone ou le benzène, bien que les derniers développements dans ce domaine utilisent la décaline, un solvant totalement aliphatique.[145]

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Cette réaction est intéressante dans la génération de nouveaux HAP, puisqu'elle est régiosélective et permet d'éviter la formation d'isomères. Cela donne un meilleur contrôle sur la structure des molécules synthétisées vis-à-vis des réactions comme celle de Scholl. Les atomes de chlore peuvent être introduits aux sites réactionnels en préparant de façon adéquate le produit à cycliser et très peu de réarrangements sont observés lors de la réaction photochimique.

La molécule utilisée pour la réaction de CDHC est le composé **6** dont la synthèse a été préalablement décrite au chapitre 3. Plusieurs conditions afin d'effectuer la réaction présentée à la Figure 54 ont été tentées et sont décrites dans le Tableau 4.

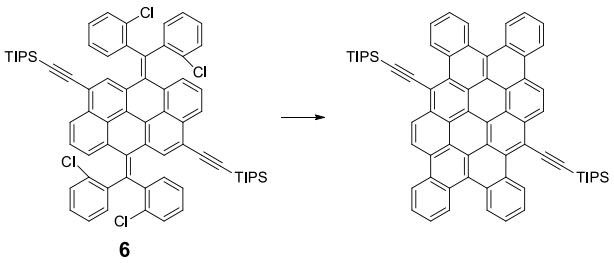

*Figure 54 : Schéma de la réaction de cyclodéshydrochlorination sur le composé **6**.*

*Tableau 4 : Conditions utilisées dans les tentatives d'effectuer la cyclodéshydrochlorination du composé **6** par voie photochimique.*

Conditions	Solvant	Température	Durée	Rendement
hv (300 nm)	PhH	25 °C	1 h	0 %
hv (254 nm)	PhH	25 °C	16 h	0 %
hv (254 nm)	PhH	55 °C	10 h	0 %
hv (365 nm)	PhH	1) 25 °C 2) 140 °C	1) 4 h 2) 4 h	0 %

Puisque le composé **6** possède le même motif quinodiméthane que les autres produits à caractère biradicalaire du chapitre 3 ainsi qu'un encombrement stérique important dû à la présence de groupements phényles, l'utilisation du benzène comme solvant a été privilégiée. En effet, le benzène est beaucoup plus stable vis-à-vis la décomposition par voie radicalaire par rapport à l'acétone, ce qui est souhaité dans notre milieu réactionnel, le composé **6** peut générer lui-même des radicaux. L'utilisation de plusieurs longueurs d'onde

se trouvant dans le spectre de l'absorption de la molécule a été tentée afin de parvenir au produit final.

Tel qu'illustré dans le Tableau 4, les différentes tentatives pour y arriver ont échoué. L'utilisation d'une longueur d'onde différente n'a provoqué aucun changement quant à la récupération du produit voulu, de même que l'augmentation de l'exposition à la lumière. Il a été mentionné dans la section des caractérisations du chapitre 3 que la présence des atomes de chlore en *ortho* génère un encombrement stérique très important empêchant la rotation. Afin de permettre de meilleurs mouvements moléculaires et possiblement une plus grande vitesse de réaction, la température a été augmentée à 55 °C, puis à 140 °C. Malheureusement, aucune des deux températures n'a donné de cyclisation complète du composé.

Il a cependant été possible d'isoler des produits secondaires de la réaction et de les analyser par spectrométrie de masse. La réaction semble donner des produits de mono et de dicyclisation (Figure 55), tel que vu précédemment dans le cas de la réaction de Mallory. De plus, différents produits présentant la perte d'une fonction TIPS ont été observés, ce qui indique une réaction secondaire dans le mélange impliquant cette fonction silane ou la fonction acétylène la portant.

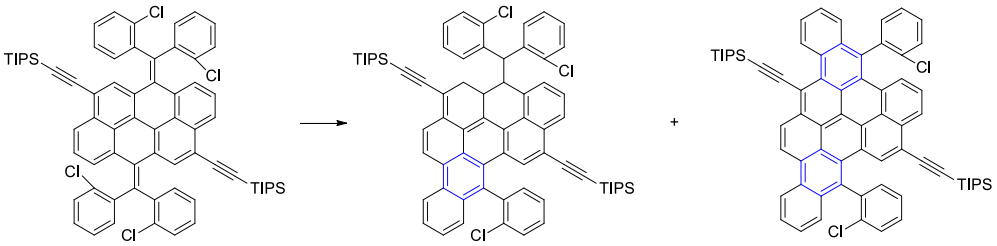

Figure 55 : Molécules obtenues à la suite de la réaction de CDHC : produits de mono et dicyclisation.

Finalement une quatrième et dernière stratégie a été utilisée pour parvenir au produit voulu, soit l'utilisation d'un couplage par arylation directe. Cette méthode est utile pour la génération de HAP puisqu'elle ne nécessite que la présence d'halogènes aux sites réactionnels pour fonctionner.[146] Elle consiste en un couplage au palladium utilisant une base afin de faire la déprotonation-métallation concertée sur le partenaire de réaction possédant le lien C-H à coupler. Cela forme un intermédiaire cyclique comprenant un atome de palladium, qui subit par la suite une élimination réductrice afin de parvenir au produit final, soit un lien C-C.[147]

Seuls deux ensembles de conditions réactionnelles ont été utilisés pour faire la cyclisation du produit **6** à l'aide de l'arylation directe. Ils sont présentés à la Figure 56.

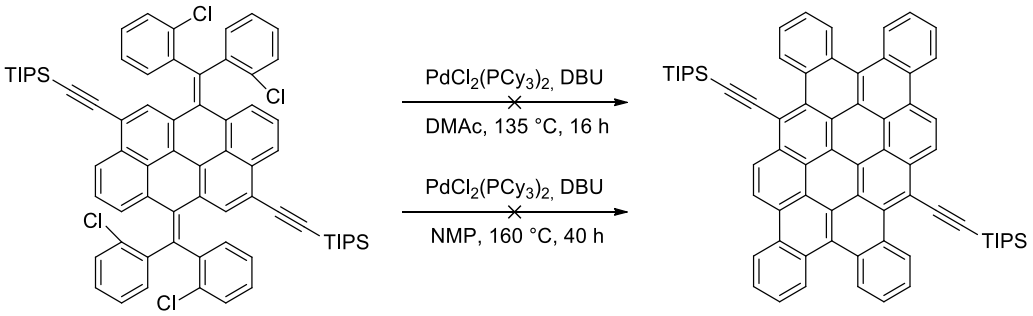

*Figure 56 : Schémas de synthèse tentés pour l'arylation directe intramoléculaire du composé **6**.*

Encore une fois, les différentes tentatives n'ont donné aucun produit de quadruple fermeture. Dans le cas de la réaction à 135 °C dans le diméthylacétamide (DMAc) et à l'aide du 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène (DBU), deux types de produits majoritaires ont été obtenus, soit le produit de départ et des produits de mono ou polydéchloration. En utilisant la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) comme solvant et en augmentant la température jusqu'à 160 °C, aucun produit n'a pu être identifié, signe qu'il y a beaucoup de dégradation durant la réaction.

La principale hypothèse permettant d'expliquer l'échec de cette réaction provient du mécanisme. L'intermédiaire de la réaction avant l'élimination réductrice est un métallacycle intégrant un atome de palladium. Afin de parvenir à l'intermédiaire adéquat pour la cyclisation, il est nécessaire d'obtenir un padallacycle à sept membres. Cependant, la formation d'un padallacycle à six membres est de loin favorisée par rapport à celle-ci et mène donc à la formation d'un cycle à cinq membres, soit un dérivé fluorényle (voir Figure 57).[148]

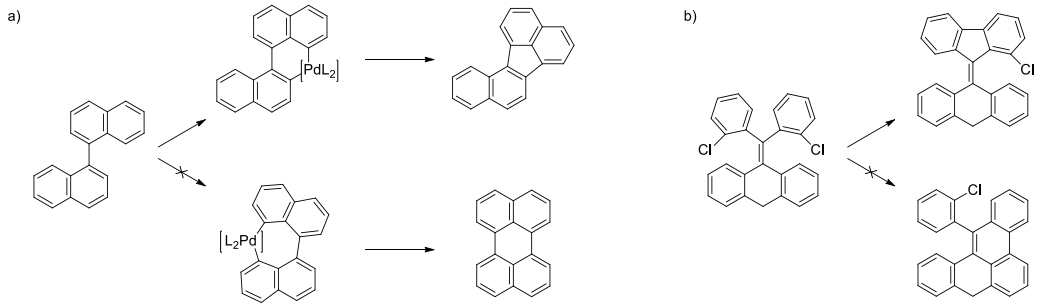

*Figure 57 : a) Mécanisme de réaction montrant les intermédiaires padallacycles à six et sept membres et les produits finaux des réactions. b) Monocyclisations possibles d'un côté du composé **6** favorisant la génération du dérivé fluorényle.*

Comme nous l'avons vu dans la section synthèse du chapitre 3, les dérivés fluorényles sont très réactifs et n'ont pas été isolés étant donné leur caractère biradicalaire très élevé. C'est pourquoi il est possible de penser que la formation de ce dérivé dans la réaction d'arylation directe a mené à une dégradation importante du matériel de départ.

Les réactions ont été tentées seulement sur le dérivé chloré (**6**) puisque celui-ci était déjà disponible, résultat des travaux décrit au chapitre précédent. L'utilisation d'un composé bromé aurait potentiellement donné de meilleurs résultats, mais n'a pas été effectuée, dû à des contraintes de temps.

En résumé, toutes les tentatives pour atteindre un dérivé tétrabenzannulé de l'ovalène n'ont pas fonctionnées. Le caractère radicalaire de la molécule semble jouer un rôle dans sa dégradation au courant des réactions qui lui sont imposées. De plus, en effectuant une première cyclisation, la géométrie de la molécule peut changer et rendre celle-ci beaucoup moins réactive vis-à-vis une autre fermeture. Ce projet a donc été laissé de côté.

Extension dans l'axe 4-10

L'objectif de ce projet est d'obtenir une plus longue conjugaison dans l'axe des positions 4 et 10 de l'anthanthrène afin d'en améliorer les propriétés optiques et électroniques. L'extension du système conjugué de l'anthanthrène a prouvé qu'il était possible de repousser la plage d'absorption de cette molécule dans des régions très proches de l'infrarouge.[37, 39, 149-150] Ces nouvelles propriétés recherchées pourraient rendre ces molécules appropriées pour des utilisations en piles solaires.

L'architecture moléculaire recherchée correspond à un cœur anthanthrène possédant des substituants solubilisant dans les positions 6 et 12, ainsi que des groupements phényles liés en position 4 et 10. Ces groupements phényles sont liés jusqu'aux carbones 3 et 9 respectivement par des ponts cétones, tel que présenté dans la Figure 58.

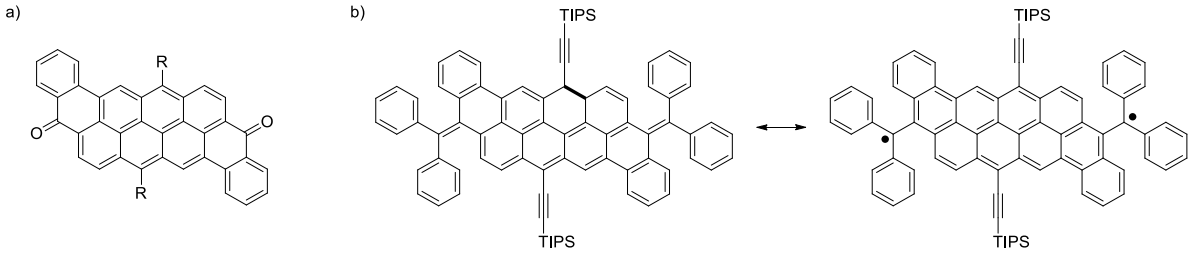

Figure 58 : a) Structure du composé d'anthanthrène étendu et b) structures en couche fermée et en couche ouverte d'une molécule analogue aux composés à caractère biradicalaire formés et décrits au chapitre 3 utilisant l'architecture de a) comme bloc de départ.

Cette structure moléculaire ressemble beaucoup à celle de l'anthanthrone ainsi qu'à celle d'autres pigments de cuve présentés dans le chapitre 1. Nous pensons que l'introduction de quatre cycles conjugués de plus permettra de déplacer l'absorption vers le rouge et favoriser une meilleure conversion de l'énergie solaire. De plus, cette structure est très analogue à celle que nous avons utilisée pour faire la synthèse de composés biradicalaires au chapitre 3. Nous pensons que notre stratégie utilisant la congestion stérique permettra de générer des radicaux si l'on remplace de nouveau les fonctions cétones avec des motifs biphénylméthyles. Nous jugeons aussi que cette molécule aura des propriétés biradicalaires plus importantes que les molécules du chapitre 3, étant donnée la grande proportion de bordures de type zigzag dans sa structure.

Pour parvenir à cette molécule, la principale voie envisagée est l'introduction par couplage de Suzuki-Miyaura de groupement phényles portant en position *ortho* une fonction carbonyle. Par la suite une réaction de substitution électrophile aromatique de type Friedel-Crafts permettra la fermeture des cycles pour donner la molécule finale.

Plusieurs schémas de synthèse ont été tentés afin de parvenir au produit final. Afin d'obtenir le motif anthanthrène, une attaque nucléophile à l'aide d'un organolithien a été effectuée sur les fonctions cétones du 4,10-dibromoanthanthrone, suivi d'une déshydratation au chlorure d'étain. Trois différents lithiens ont été utilisés, soit celui du benzène, celui d'un thiophène possédant une chaine hexyle en position 5 et celui du triisopropylsilylacétylène. Seul ce dernier a donné des résultats acceptables en termes de rendements et il a donc été retenu pour passer à l'étape suivante. Une autre méthode, consistant en la génération de la forme *leuco* de l'anthanthrone à l'aide de dithionite de sodium (voir Chapitre 1), suivie d'une substitution nucléophile d'ordre deux sur le 1-bromooctane, a permis d'obtenir un cœur anthanthrène substitué par deux fonctions alkoxyles avec un bon rendement (Figure 59).

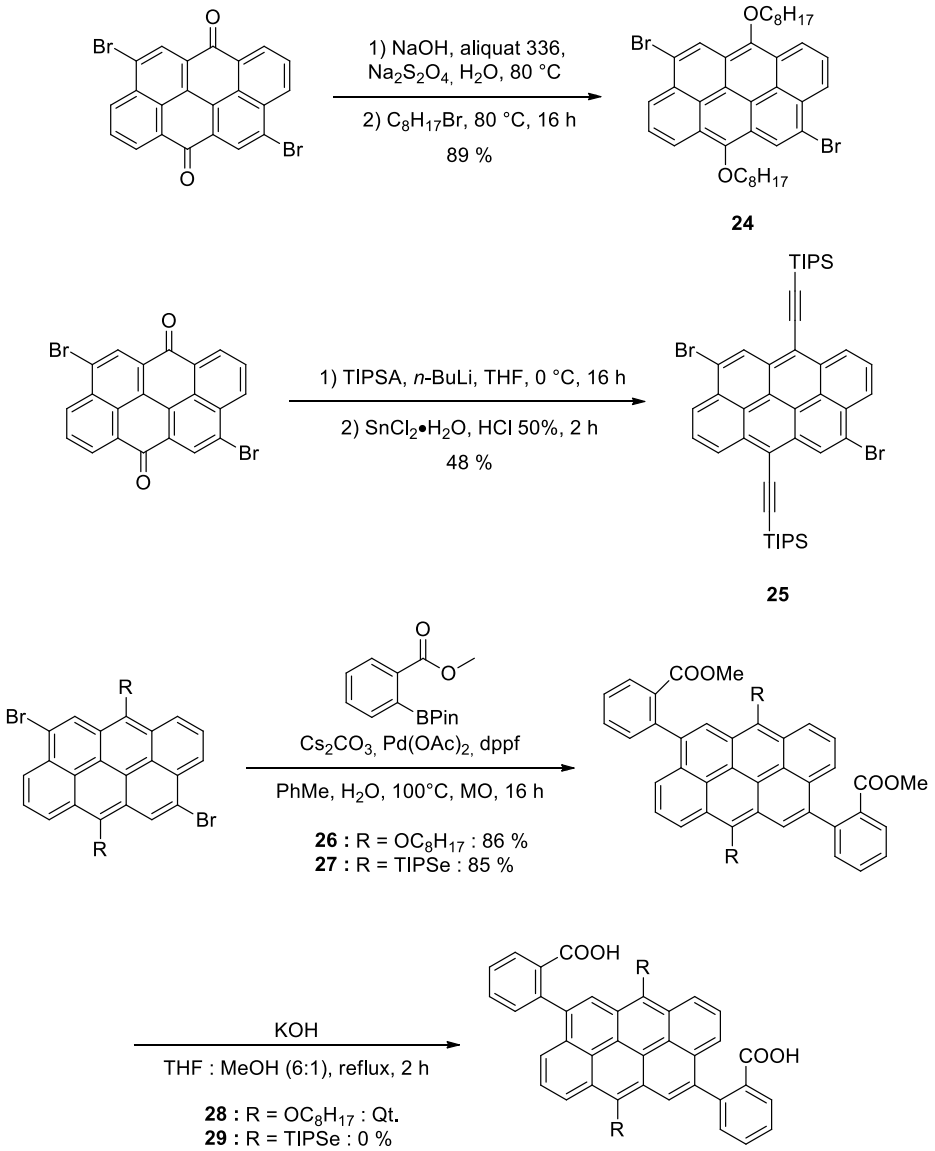

*Figure 59 : Préparation des deux dérivés 4,10-dibromoanthanthrène **24** et **25** (en haut) et schéma de synthèse pour parvenir aux diacides **28** et **29** correspondants (en bas).*

L'étape subséquente est le couplage de Suzuki-Miyaura sur les positions bromées avec un ester boronique d'un phényle portant un groupement méthoxycarbonyle en position 2. L'utilisation des micro-ondes et du carbonate de césium est nécessaire afin d'accommoder l'encombrement stérique important lors du couplage. Cette étape est suivie d'une hydrolyse des esters à l'aide d'hydroxyde de potassium afin d'obtenir les diacides **28** et **29** correspondants. Les rendements du couplage sont très semblables pour les deux molécules, mais il est nécessaire de mentionner que la réaction avec le dérivé **25** n'a pas pu être répétée, limitant les tests subséquents. De plus, la déprotection des acides carboxyliques sur la molécule **27** ne semble pas fonctionner, menant chaque fois à la

dégradation de la molécule. Cela a malheureusement mis un frein aux différentes tentatives pour effectuer la cyclisation de ce composé.

Afin de procéder à la formation de la cétone avec le composé **28**, plusieurs techniques ont été tentées. La première consistait à former des chlorures d'acide à partir des deux fonctions acides carboxyliques afin d'effectuer une fermeture par une réaction de Friedel-Crafts (Figure 60). Plusieurs conditions réactionnelles ont été tentées pour cette dernière étape. Elles sont décrites au Tableau 5.

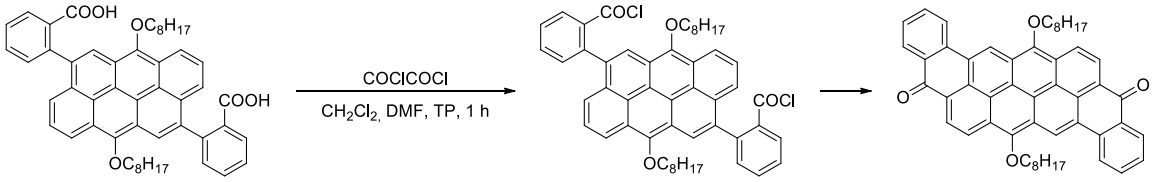

*Figure 60 : Schéma général pour la réaction de fermeture par Friedels-Crafts sur le composé **28.***

*Tableau 5 : Conditions utilisées dans les tentatives d'effectuer une fermeture intramoléculaire par Friedel-Crafts du composé **28** après transformation des acides carboxyliques en chlorure d'acide.*

Conditions	Solvant	Température	Durée	Rendement sur deux étapes
$SnCl_4$	CH_2Cl_2	25 °C	16 h	0 %
$AlCl_3$	CH_2Cl_2	25 °C	2 h	0 %
$AlCl_3$	CH_2Cl_2	1) 25 °C 2) Reflux	1) 2 h 2) 2 h	0 %
$AlCl_3$	CH_2Cl_2	1) 0 °C 2) 25 °C	1) 30 min 2) 12 h	0 %
$AlCl_3$	CH_2Cl_2	0 °C	12 h	0 %
CF_3COOH	-	Reflux	2 h	0 %
$(CF_3)_2CHOH$	CH_2Cl_2	25 °C	16 h	0 %

La transformation en chlorure d'acide s'est effectuée de la même façon pour chacun des produits, soit en utilisant le chlorure d'oxalyle comme agent chlorant et le diméthylformamide (DMF) comme catalyseur. Les chlorures d'acides étant peu stables aux conditions ambiantes, la réaction subséquente était lancée directement sur le produit obtenu, sans purification.

Comme on peut voir dans le Tableau 5, toutes les différentes conditions utilisées pour parvenir aux produits doublement cyclisés n'ont pas fonctionné. L'utilisation de chlorure d'aluminium semble toutefois donner des résultats un peu meilleurs que les autres conditions puisqu'il est possible d'isoler un peu de monofermetures. Cependant, il s'agit d'un produit très minoritaire dans la réaction et une grande partie du produit de départ se dégrade. Il n'a malheureusement pas été possible de déterminer la nature des différents produits de dégradation, ceux-ci étant présents en trop grand nombre et en trop petites quantités. Il se peut que l'utilisation d'acides de Lewis et de Bronsted ait pu mener au clivage des fonctions alkoxyles, celles-ci pouvant effectivement être transformées en alcool, même dans des conditions très douces.[151-152]

Nous avons donc décidé d'utiliser une voie alternative ne nécessitant pas la formation du chlorure d'acide. En passant directement du produit portant les acides carboxyliques au composé cyclisé, on limite ainsi les facteurs pouvant affecter la réussite de la réaction, surtout que l'intermédiaire chlorure d'acide était utilisé sans purification. Ces réactions ont été effectuées seulement sur le composé portant des chaînes alkoxyles **28** (voir Figure 61 et Tableau 6).

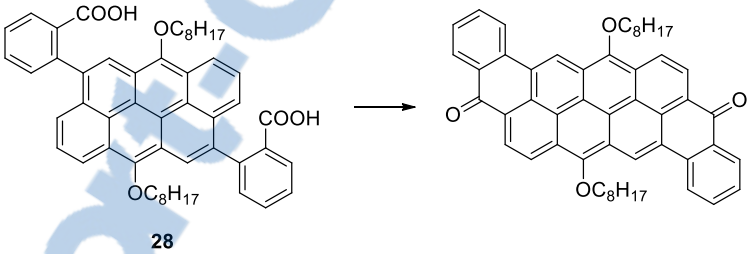

*Figure 61 : Schéma générique de la réaction de fermeture à partir du produit diacide **28.***

*Tableau 6 : Conditions utilisées dans les tentatives d'effectuer une fermeture intramoléculaire à partir du produit diacide **28.***

Conditions	Solvant	Température	Durée	Rendement
CF_3SO_3H	DCE	Reflux	16 h	0 %
PPA	-	1) 90 °C 2) 120 °C	1) 2 h 2) 3 h	0 %
PPA, CF_3COOH	-	120 °C	5 h	0 %
PPA, Aliquat 336	-	120 °C	4h	0 %

Rapport-Gratuit.com

La cyclisation à l'aide d'un agent de déshydratation acide est une méthode souvent utilisée pour effectuer la condensation d'un acide carboxylique aromatique. Plusieurs groupes de recherche ont utilisé cette méthode dans leurs schémas de synthèse afin de parvenir à des composés aromatiques polycycliques tels que des dérivés du bistétracène[153], du dibenzopentacène[154] et du dibenzanthanthrène[149]. L'acide le plus utilisé dans ces réactions est l'acide polyphosphorique, dû à sa grande viscosité et à son haut point d'ébullition.

Cette nouvelle voie n'a pas fonctionné non plus. Les produits qui ont été recueillis après la réaction n'étaient pas analysables par RMN et leurs spectres de masse ne correspondaient à aucun produit attendu. Le produit de départ semble se dégrader tout au long de la réaction, passant d'orange à brun noir. Contrairement au cas de la cyclisation avec le chlorure d'aluminium, il n'a pas été possible d'isoler de produit de mono fermeture, ce qui démontre que cette alternative n'est pas plus appropriée que la précédente pour atteindre les produits voulus. Il est possible qu'un acide fort, comme ceux utilisés durant la réaction, permette le clivage des éthers, comme dans le cas vu précédemment avec la réaction de Friedel-Crafts.

Conclusion pour ce chapitre

L'extension de la conjugaison de l'anthanthrone a été tentée dans deux axes différents, soit l'axe des positions 6-12 et celui des positions 4-10, afin d'évaluer l'effet de ces modifications sur les propriétés optiques et électroniques de cette molécule. L'agrandissement du système conjugué a été essayé à l'aide de plusieurs types de réactions différentes, soit les réactions de Scholl et de Mallory, l'arylation directe et la réaction de Fridel-Crafts. Toutefois, aucune des molécules attendues n'a été obtenue avec les conditions utilisées. La faible réactivité des systèmes anthanthrone et de l'anthanthrène sont probablement en cause, en plus de la dégradation induite par la présence de différents substituants.

Chapitre 5 : Conclusions et perspectives

Les travaux présentés dans ce mémoire ont permis de confirmer que l'utilisation de l'encombrement stérique était une stratégie viable et intéressante pour la génération de composés biradicalaires stables. Les fortes interactions spatiales, combinées à l'introduction de groupements électro-attracteurs aux bons sites de la molécule, permettent d'obtenir des composés présentant un caractère biradicalaire atteignable par l'augmentation de la température en solution. L'attrait principal de ces composés est surtout le fait que ce caractère biradicalaire peut être généré par l'application de pression sur le composé **2** possédant des groupements électroattracteurs nitriles. À notre connaissance, il s'agit du premier cas répertorié de ce genre. L'état biradicalaire semble stable et ne s'estompe pas complètement après le retrait de la contrainte mécanique.

Cette découverte est intéressante puisqu'elle permet d'imaginer plusieurs nouvelles architectures moléculaires encombrées pouvant posséder des propriétés semblables et même meilleures. Il est possible d'imaginer que plus une structure est stériquement bloquée, plus l'énergie nécessaire pour la faire passer de l'état couche fermée à l'état couche ouverte sera basse. Cela laisse présager que des groupements tels que le 2-napthyl (composé **3**) permettront d'obtenir des composés à caractère biradicalaire beaucoup plus facilement.

Les travaux futurs concernant cette classe de molécule sont bien évidemment de terminer la caractérisation des différents composés **3 à 8**, dont la synthèse est décrite au chapitre 3, et de faire une étude sur leurs propriétés en fonction de leur structure. Des questions demeurent quant à l'influence de la grosseur des groupements utilisés ainsi que sur les fonctions électro-actives y étant greffées. Nous voulons enquêter sur l'effet de l'emplacement du substituant (*ortho*, *meta*, *para*) et l'effet de la force du groupement électroattracteur d'un substituant par rapport à un autre sur la stabilité du composé. De plus il serait intéressant d'observer l'effet de l'introduction de deux types de groupements différents sur la molécule, que ce soit du même côté ou des deux bords, ce qui permettrait sûrement d'obtenir un caractère biradicalaire apparaissant à des températures variables selon la combinaison de substituants. De plus, on peut penser à la création de complexes de transfert de charge intramoléculaire si la combinaison des deux substituants comprend un électroattracteur et un électrodonneur (Figure 62).

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

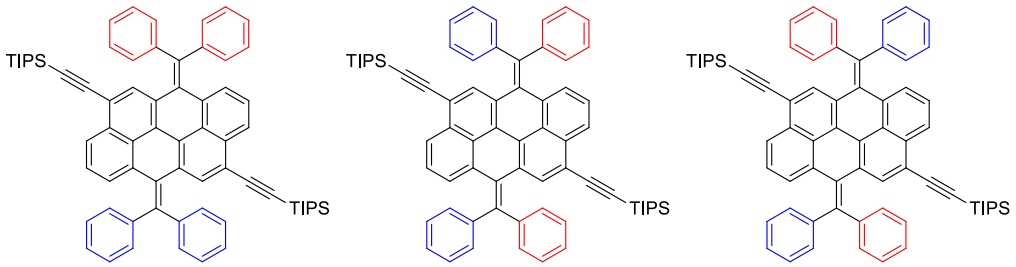

Figure 62 : Illustration de combinaisons intéressantes afin de former des complexes de transfert de charge intramoléculaires. En bleu : groupement aryle électrodonneur. En rouge : groupement aryle électroattracteur.

Nous pensons que l'anthanthrone est une plateforme très intéressante pour la génération de biradicaux, mais une forme de molécule plus étendue pourrait être encore meilleure. C'est pourquoi les efforts visant l'extension de la conjugaison de cette molécule seront poursuivis, malgré le peu de succès obtenu jusqu'à présent.

Parmi les pistes de solution envisagées afin de parvenir au dérivé de l'ovalène, l'essai de la réaction de Mallory sur le composé *m*-méthoxyphényle (**7**) devrait être tentée considérant que les groupements alkoxyles sont donneurs et permettraient une plus rapide oxydation du produit, et donc potentiellement une fermeture plus rapide. Il serait aussi intéressant d'essayer une réaction d'arylation directe sur le composé bromé analogue au dérivé **6**. Les liaisons C-Br étant plus facilement clivées et l'atome de brome étant beaucoup plus gros que celui de chlore, une activité plus importante est à prévoir. Cependant, l'obtention de ce composé bromé demanderait un schéma de synthèse adapté puisque la présence des bromes créerait un encombrement stérique beaucoup plus important.

La réaction CDHC devrait quant à elle être tentée dans la décaline ou un autre solvant n'absorbant pas dans la région du spectre électromagnétique avec laquelle nous voulons faire réagir nos molécules. De plus, l'emploi de ce type de solvant permettrait d'atteindre des températures plus élevées et ainsi favoriser une plus grande mobilité dans la structure moléculaire lors de la réaction.

En ce qui concerne l'extension dans l'axe 4-10, l'utilisation du dérivé 2'-benzaldéhyde pourrait être envisagée afin de former la cétone benzocyclique (Figure 63). En utilisant IPy_2BF_4 et HBF_4, il est possible de faire la cyclisation en une seule étape après avoir installé les groupements benzaldéhyde aux bons endroits.[155] Le changement de substituant en positions 6-12 devrait aussi être évalué, puisque la dégradation de la molécule semble être due à leur nature. L'introduction de groupements plus neutres, comme des chaines alkyles, pourrait être envisagée.

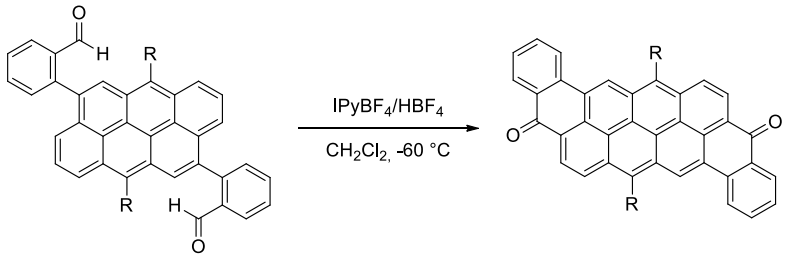

Figure 63 : Utilisation potentielle des unités benzaldéhydes pour la cyclisation.

Nous sommes présentement intéressés par l'utilisation d'un troisième axe de conjugaison, soit celui comprenant les positions 2 et 8. Ces positions nous permettront de synthétiser des composés semblables à ceux rapportés par Michael Haley, constitués d'un squelette comportant des unités indénofluorènes et possédant un caractère biradicalaire élevé.[156] Les formes couche fermée et couche ouverte de la molécule résultant de cette extension sont présentées à la Figure 64.

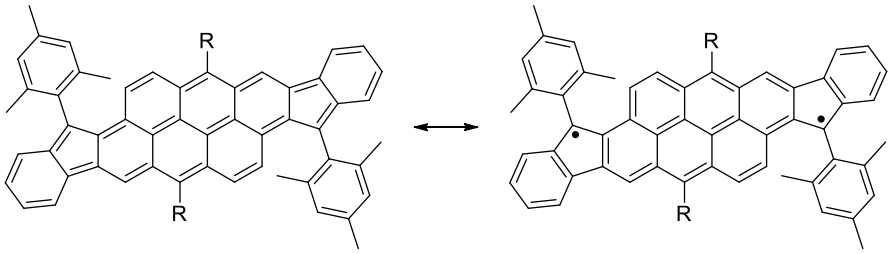

Figure 64 : Illustration de l'utilisation de l'axe 2-8 de l'anthanthrène pour générer des composés à caractère biradicalaire comprenant des motifs indénofluorènes.

Bibliographie

1. Kelley, T. W.; Baude, P. F.; Gerlach, C.; Ender, D. E.; Muyres, D.; Haase, M. A.; Vogel, D. E.; Theiss, S. D., Recent Progress in Organic Electronics: Materials, Devices, and Processes. *Chemistry of Materials* **2004,** *16* (23), 4413-4422.
2. Facchetti, A., π-Conjugated Polymers for Organic Electronics and Photovoltaic Cell Applications. *Chemistry of Materials* **2011,** *23* (3), 733-758.
3. Guo, X.; Baumgarten, M.; Müllen, K., Designing π-conjugated polymers for organic electronics. *Progress in Polymer Science* **2013,** *38* (12), 1832-1908.
4. Forrest, S. R.; Thompson, M. E., Introduction: Organic Electronics and Optoelectronics. *Chemical Reviews* **2007,** *107* (4), 923-925.
5. Ma, H.; Yip, H.-L.; Huang, F.; Jen, A. K. Y., Interface Engineering for Organic Electronics. *Advanced Functional Materials* **2010,** *20* (9), 1371-1388.
6. Kaltenbrunner, M.; White, M. S.; Głowacki, E. D.; Sekitani, T.; Someya, T.; Sariciftci, N. S.; Bauer, S., Ultrathin and lightweight organic solar cells with high flexibility. *Nature Communications* **2012,** *3*, 770.
7. Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J., Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1977,** (16), 578-580.
8. Horiuchi, T.; Miura, H.; Uchida, S., Highly-efficient metal-free organic dyes for dye-sensitized solar cells. *Chemical Communications* **2003,** (24), 3036-3037.
9. Hagberg, D. P.; Yum, J.-H.; Lee, H.; De Angelis, F.; Marinado, T.; Karlsson, K. M.; Humphry-Baker, R.; Sun, L.; Hagfeldt, A.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K., Molecular Engineering of Organic Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cell Applications. *Journal of the American Chemical Society* **2008,** *130* (19), 6259-6266.
10. Velusamy, M.; Justin Thomas, K. R.; Lin, J. T.; Hsu, Y.-C.; Ho, K.-C., Organic Dyes Incorporating Low-Band-Gap Chromophores for Dye-Sensitized Solar Cells. *Organic Letters* **2005,** *7* (10), 1899-1902.
11. Geffroy, B.; le Roy, P.; Prat, C., Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies. *Polymer International* **2006,** *55* (6), 572-582.
12. Müllen, K.; Scherf, U., *Organic Light Emitting Devices: Synthesis, Properties and Applications*. Wiley: **2006**.
13. Uoyama, H.; Goushi, K.; Shizu, K.; Nomura, H.; Adachi, C., Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature* **2012,** *492* (7428), 234-238.
14. Wang, C.; Dong, H.; Hu, W.; Liu, Y.; Zhu, D., Semiconducting π-Conjugated Systems in Field-Effect Transistors: A Material Odyssey of Organic Electronics. *Chemical Reviews* **2012,** *112* (4), 2208-2267.
15. Li, Y.; Singh, S. P.; Sonar, P., A High Mobility P-Type DPP-Thieno[3,2-b]thiophene Copolymer for Organic Thin-Film Transistors. *Advanced Materials* **2010,** *22* (43), 4862-4866.
16. Schmidt, R.; Ling, M. M.; Oh, J. H.; Winkler, M.; Könemann, M.; Bao, Z.; Würthner, F., Core-Fluorinated Perylene Bisimide Dyes: Air Stable n-Channel Organic Semiconductors for Thin Film Transistors with Exceptionally High On-to-Off Current Ratios. *Advanced Materials* **2007,** *19* (21), 3692-3695.
17. Facchetti, A., Semiconductors for organic transistors. *Materials Today* **2007,** *10* (3), 28-37.
18. Freedonia World Dyes & Organic Pigments. https://www.freedoniagroup.com/industry-study/world-dyes-organic-pigments-3264.htm# (accessed 09-05-2017).
19. Clark, R. J. H.; Cooksey, C. J.; Daniels, M. A. M.; Withnall, R., Indigo, woad, and Tyrian Purple: important vat dyes from antiquity to the present. *Endeavour* **1993,** *17* (4), 191-199.

20. Waring, D. R.; Hallas, G., *The Chemistry and Application of Dyes*. Springer US: **2013**.
21. Booth, G.; Zollinger, H.; McLaren, K.; Sharples, W. G.; Westwell, A., Dyes, General Survey. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: **2000**.
22. Bijleveld, J. C.; Gevaerts, V. S.; Di Nuzzo, D.; Turbiez, M.; Mathijssen, S. G. J.; de Leeuw, D. M.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J., Efficient Solar Cells Based on an Easily Accessible Diketopyrrolopyrrole Polymer. *Advanced Materials* **2010,** *22* (35), E242-E246.
23. Li, W.; Hendriks, K. H.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J., Diketopyrrolopyrrole Polymers for Organic Solar Cells. *Accounts of Chemical Research* **2016,** *49* (1), 78-85.
24. Choi, H.; Ko, S.-J.; Kim, T.; Morin, P.-O.; Walker, B.; Lee, B. H.; Leclerc, M.; Kim, J. Y.; Heeger, A. J., Small-Bandgap Polymer Solar Cells with Unprecedented Short-Circuit Current Density and High Fill Factor. *Advanced Materials* **2015,** *27* (21), 3318-3324.
25. Yusoff, A. R. b. M.; Kim, D.; Kim, H. P.; Shneider, F. K.; da Silva, W. J.; Jang, J., A high efficiency solution processed polymer inverted triple-junction solar cell exhibiting a power conversion efficiency of 11.83%. *Energy & Environmental Science* **2015,** *8* (1), 303-316.
26. Bien, H.-S.; Stawitz, J.; Wunderlich, K., Anthraquinone Dyes and Intermediates. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: **2000**.
27. Mas-Torrent, M.; Rovira, C., Role of Molecular Order and Solid-State Structure in Organic Field-Effect Transistors. *Chemical Reviews* **2011,** *111* (8), 4833-4856.
28. Beaujuge, P. M.; Fréchet, J. M. J., Molecular Design and Ordering Effects in π-Functional Materials for Transistor and Solar Cell Applications. *Journal of the American Chemical Society* **2011,** *133* (50), 20009-20029.
29. Schmidt, M. U.; Paulus, E. F.; Rademacher, N.; Day, G. M., Experimental and predicted crystal structures of Pigment Red 168 and other dihalogenated anthanthrones. *Acta Crystallographica Section B* **2010,** *66* (5), 515-526.
30. R. J. Muller, G.; Meiners, C.; Enkelmann, V.; Geerts, Y.; Mullen, K., Liquid crystalline perylene-3,4-dicarboximide derivatives with high thermal and photochemical stability. *Journal of Materials Chemistry* **1998,** *8* (1), 61-64.
31. Lei, T.; Dou, J.-H.; Pei, J., Influence of Alkyl Chain Branching Positions on the Hole Mobilities of Polymer Thin-Film Transistors. *Advanced Materials* **2012,** *24* (48), 6457-6461.
32. Shah, B. K.; Neckers, D. C.; Shi, J.; Forsythe, E. W.; Morton, D., Anthanthrene Derivatives as Blue Emitting Materials for Organic Light-Emitting Diode Applications. *Chemistry of Materials* **2006,** *18* (3), 603-608.
33. Shah, B. K.; Neckers, D. C.; Shi, J.; Forsythe, E. W.; Morton, D., Photophysical Properties of Anthanthrene-Based Tunable Blue Emitters. *The Journal of Physical Chemistry A* **2005,** *109* (34), 7677-7681.
34. Giguère, J.-B.; Verolet, Q.; Morin, J.-F., 4,10-Dibromoanthanthrone as a New Building Block for p-Type, n-Type, and Ambipolar π-Conjugated Materials. *Chemistry – A European Journal* **2013,** *19* (1), 372-381.
35. Zhang, L.; Walker, B.; Liu, F.; Colella, N. S.; Mannsfeld, S. C. B.; Watkins, J. J.; Nguyen, T.-Q.; Briseno, A. L., Triisopropylsilylethynyl-functionalized dibenzo[def,mno]chrysene: a solution-processed small molecule for bulk heterojunction solar cells. *Journal of Materials Chemistry* **2012,** *22* (10), 4266-4268.
36. Kraus, G. A.; Man, T. O., An Improved Reductive Methylation Procedure for Quinones. *Synthetic Communications* **1986,** *16* (9), 1037-1042.
37. Giguère, J.-B.; Morin, J.-F., Synthesis and Optoelectronic Properties of 6,12-Bis(amino)anthanthrene Derivatives. *The Journal of Organic Chemistry* **2013,** *78* (24), 12769-12778.

38. Giguère, J.-B.; Morin, J.-F., Superextended Tetrathiafulvalene: Synthesis, Optoelectronic Properties, Fullerenes Complexation, and Photooxidation Study. *The Journal of Organic Chemistry* **2015,** *80* (13), 6767-6775.
39. Giguère, J.-B.; Boismenu-Lavoie, J.; Morin, J.-F., Cruciform Alkynylated Anthanthrene Derivatives: A Structure–Properties Relationship Case Study. *The Journal of Organic Chemistry* **2014,** *79* (6), 2404-2418.
40. Geng, Y.; Sangtarash, S.; Huang, C.; Sadeghi, H.; Fu, Y.; Hong, W.; Wandlowski, T.; Decurtins, S.; Lambert, C. J.; Liu, S.-X., Magic Ratios for Connectivity-Driven Electrical Conductance of Graphene-like Molecules. *Journal of the American Chemical Society* **2015,** *137* (13), 4469-4476.
41. Giguere, J.-B.; Sariciftci, N. S.; Morin, J.-F., Polycyclic anthanthrene small molecules: semiconductors for organic field-effect transistors and solar cells applications. *Journal of Materials Chemistry C* **2015,** *3* (3), 601-606.
42. Yi, S.-H.; Ohashi, S.; Ogino, K.; Sato, H.; Nomori, H., Synthesis and electrochemical property of organosilicon polymers containing π-electron conjugating system. *Synthetic Metals* **1993,** *61* (3), 247-251.
43. Lafleur-Lambert, A.; Giguère, J.-B.; Morin, J.-F., Conjugated Polymers Based on 4,10-Bis(thiophen-2-yl)anthanthrone: Synthesis, Characterization, and Fluoride-Promoted Photoinduced Electron Transfer. *Macromolecules* **2015,** *48* (22), 8376-8381.
44. Kim, Y. J.; Lee, J. S.; Hong, J.; Kim, Y.; Lee, S. B.; Kwon, S.-K.; Kim, Y.-H.; Park, C. E., Two dibenzo[Def, Mno]chrysene-based polymeric semiconductors: Surprisingly opposite device performances in field-effect transistors and solar cells. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2016,** *54* (16), 2559-2570.
45. Lafleur-Lambert, A.; Giguere, J.-B.; Morin, J.-F., Anthanthrene as a large PAH building block for the synthesis of conjugated polymers. *Polymer Chemistry* **2015,** *6* (27), 4859-4863.
46. Abe, M., Diradicals. *Chemical Reviews* **2013,** *113* (9), 7011-7088.
47. Choi, T.; Peterfy, K.; Khan, S. I.; Garcia-Garibay, M. A., Molecular Control of Solid-State Reactivity and Biradical Formation from Crystalline Ketones. *Journal of the American Chemical Society* **1996,** *118* (49), 12477-12478.
48. Coms, F. D.; Dougherty, D. A., 1,3-Diphenyl-1,3-cyclopentanediyl: A remarkably stable localized biradical. *Tetrahedron Letters* **1988,** *29* (31), 3753-3756.
49. Arnold, D. R.; Evnin, A. B.; Kasai, P. H., Triplet electron spin resonance signal of 1,3-diradicals from bicyclic azo compounds. *Journal of the American Chemical Society* **1969,** *91* (3), 784-785.
50. Jain, R.; Sponsler, M. B.; Coms, F. D.; Dougherty, D. A., Cyclobutanediyls: a new class of localized biradicals. Synthesis and EPR spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society* **1988,** *110* (5), 1356-1366.
51. Sun, Z.; Ye, Q.; Chi, C.; Wu, J., Low band gap polycyclic hydrocarbons: from closed-shell near infrared dyes and semiconductors to open-shell radicals. *Chemical Society Reviews* **2012,** *41* (23), 7857-7889.
52. Sun, Z.; Zeng, Z.; Wu, J., Benzenoid Polycyclic Hydrocarbons with an Open–Shell Biradical Ground State. *Chemistry – An Asian Journal* **2013,** *8* (12), 2894-2904.
53. Yamashiro, A.; Shimoi, Y.; Harigaya, K.; Wakabayashi, K., Spin- and charge-polarized states in nanographene ribbons with zigzag edges. *Physical Review B* **2003,** *68* (19), 193410.
54. Zade, S. S.; Bendikov, M., Reactivity of acenes: mechanisms and dependence on acene length. *Journal of Physical Organic Chemistry* **2012,** *25* (6), 452-461.
55. Zade, S. S.; Zamoshchik, N.; Reddy, A. R.; Fridman-Marueli, G.; Sheberla, D.; Bendikov, M., Products and Mechanism of Acene Dimerization. A Computational Study. *Journal of the American Chemical Society* **2011,** *133* (28), 10803-10816.

56. Jiang, D.-e.; Sumpter, B. G.; Dai, S., Unique chemical reactivity of a graphene nanoribbon's zigzag edge. *The Journal of Chemical Physics* **2007,** *126* (13), 134701.
57. Chikamatsu, M.; Mikami, T.; Chisaka, J.; Yoshida, Y.; Azumi, R.; Yase, K.; Shimizu, A.; Kubo, T.; Morita, Y.; Nakasuji, K., Ambipolar organic field-effect transistors based on a low band gap semiconductor with balanced hole and electron mobilities. *Applied Physics Letters* **2007,** *91* (4), 043506.
58. Koike, H.; Chikamatsu, M.; Azumi, R.; Tsutsumi, J. y.; Ogawa, K.; Yamane, W.; Nishiuchi, T.; Kubo, T.; Hasegawa, T.; Kanai, K., Stable Delocalized Singlet Biradical Hydrocarbon for Organic Field-Effect Transistors. *Advanced Functional Materials* **2016,** *26* (2), 277-283.
59. Nakano, M.; Kishi, R.; Ohta, S.; Takahashi, H.; Kubo, T.; Kamada, K.; Ohta, K.; Botek, E.; Champagne, B., Relationship between Third-Order Nonlinear Optical Properties and Magnetic Interactions in Open-Shell Systems: A New Paradigm for Nonlinear Optics. *Physical Review Letters* **2007,** *99* (3), 033001.
60. Muhammad, S.; Nakano, M.; Al-Sehemi, A. G.; Kitagawa, Y.; Irfan, A.; Chaudhry, A. R.; Kishi, R.; Ito, S.; Yoneda, K.; Fukuda, K., Role of a singlet diradical character in carbon nanomaterials: a novel hot spot for efficient nonlinear optical materials. *Nanoscale* **2016,** *8* (42), 17998-18020.
61. Nakano, M.; Champagne, B., Diradical character dependence of third-harmonic generation spectra in open-shell singlet systems. *Theoretical Chemistry Accounts* **2015,** *134* (3), 23.
62. Kishida, H.; Hibino, K.; Nakamura, A.; Kato, D.; Abe, J., Third-order nonlinear optical properties of a π-conjugated biradical molecule investigated by third-harmonic generation spectroscopy. *Thin Solid Films* **2010,** *519* (3), 1028-1030.
63. Kamada, K.; Ohta, K.; Kubo, T.; Shimizu, A.; Morita, Y.; Nakasuji, K.; Kishi, R.; Ohta, S.; Furukawa, S.-i.; Takahashi, H.; Nakano, M., Strong Two-Photon Absorption of Singlet Diradical Hydrocarbons. *Angewandte Chemie International Edition* **2007,** *46* (19), 3544-3546.
64. Botek, E.; Champagne, B., Remarkable two-photon absorption in open-shell singlet systems. *The Journal of Chemical Physics* **2009,** *131* (11), 114316.
65. Mutoh, K.; Nakagawa, Y.; Hatano, S.; Kobayashi, Y.; Abe, J., Entropy-controlled biradical-quinoid isomerization of a [small pi]-conjugated delocalized biradical. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015,** *17* (2), 1151-1155.
66. Thiele, J.; Balhorn, H., Ueber einen chinoïden Kohlenwasserstoff. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1904,** *37* (2), 1463-1470.
67. Tschitschibabin, A. E., Über einige phenylierte Derivate des p, p-Ditolyls. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1907,** *40* (2), 1810-1819.
68. Zeng, Z.; Sung, Y. M.; Bao, N.; Tan, D.; Lee, R.; Zafra, J. L.; Lee, B. S.; Ishida, M.; Ding, J.; López Navarrete, J. T.; Li, Y.; Zeng, W.; Kim, D.; Huang, K.-W.; Webster, R. D.; Casado, J.; Wu, J., Stable Tetrabenzo-Chichibabin's Hydrocarbons: Tunable Ground State and Unusual Transition between Their Closed-Shell and Open-Shell Resonance Forms. *Journal of the American Chemical Society* **2012,** *134* (35), 14513-14525.
69. Zeng, Z.; Ishida, M.; Zafra, J. L.; Zhu, X.; Sung, Y. M.; Bao, N.; Webster, R. D.; Lee, B. S.; Li, R.-W.; Zeng, W.; Li, Y.; Chi, C.; Navarrete, J. T. L.; Ding, J.; Casado, J.; Kim, D.; Wu, J., Pushing Extended p-Quinodimethanes to the Limit: Stable Tetracyano-oligo(N-annulated perylene)quinodimethanes with Tunable Ground States. *Journal of the American Chemical Society* **2013,** *135* (16), 6363-6371.
70. Kaur, I.; Jia, W.; Kopreski, R. P.; Selvarasah, S.; Dokmeci, M. R.; Pramanik, C.; McGruer, N. E.; Miller, G. P., Substituent Effects in Pentacenes: Gaining Control over HOMO−LUMO Gaps and Photooxidative Resistances. *Journal of the American Chemical Society* **2008,** *130* (48), 16274-16286.

71. Li, Y.; Heng, W.-K.; Lee, B. S.; Aratani, N.; Zafra, J. L.; Bao, N.; Lee, R.; Sung, Y. M.; Sun, Z.; Huang, K.-W.; Webster, R. D.; López Navarrete, J. T.; Kim, D.; Osuka, A.; Casado, J.; Ding, J.; Wu, J., Kinetically Blocked Stable Heptazethrene and Octazethrene: Closed-Shell or Open-Shell in the Ground State? *Journal of the American Chemical Society* **2012,** *134* (36), 14913-14922.
72. Rudebusch, G. E.; Espejo, G. L.; Zafra, J. L.; Peña-Alvarez, M.; Spisak, S. N.; Fukuda, K.; Wei, Z.; Nakano, M.; Petrukhina, M. A.; Casado, J.; Haley, M. M., A Biradical Balancing Act: Redox Amphoterism in a Diindenoanthracene Derivative Results from Quinoidal Acceptor and Aromatic Donor Motifs. *Journal of the American Chemical Society* **2016,** *138* (38), 12648-12654.
73. Liu, J.; Ravat, P.; Wagner, M.; Baumgarten, M.; Feng, X.; Müllen, K., Tetrabenzo[a,f,j,o]perylene: A Polycyclic Aromatic Hydrocarbon With An Open-Shell Singlet Biradical Ground State. *Angewandte Chemie International Edition* **2015,** *54* (42), 12442-12446.
74. Zavitsas, A. A.; Rogers, D. W.; Matsunaga, N., Shortcomings of Basing Radical Stabilization Energies on Bond Dissociation Energies of Alkyl Groups to Hydrogen. *The Journal of Organic Chemistry* **2010,** *75* (16), 5697-5700.
75. Henry, D. J.; Parkinson, C. J.; Mayer, P. M.; Radom, L., Bond Dissociation Energies and Radical Stabilization Energies Associated with Substituted Methyl Radicals. *The Journal of Physical Chemistry A* **2001,** *105* (27), 6750-6756.
76. Reid, D. H., Stable π-electron systems and new aromatic structures. *Tetrahedron* **1958,** *3* (3), 339-352.
77. Pavliček, N.; Mistry, A.; Majzik, Z.; Moll, N.; Meyer, G.; Fox, D. J.; Gross, L., Synthesis and characterization of triangulene. *Nat Nano* **2017,** *12* (4), 308-311.
78. Hill, J. P.; Jin, W.; Kosaka, A.; Fukushima, T.; Ichihara, H.; Shimomura, T.; Ito, K.; Hashizume, T.; Ishii, N.; Aida, T., Self-Assembled Hexa-peri-hexabenzocoronene Graphitic Nanotube. *Science* **2004,** *304* (5676), 1481-1483.
79. Chen, H.-Y.; Hou, J.; Zhang, S.; Liang, Y.; Yang, G.; Yang, Y.; Yu, L.; Wu, Y.; Li, G., Polymer solar cells with enhanced open-circuit voltage and efficiency. *Nat Photon* **2009,** *3* (11), 649-653.
80. Jiao, C.; Huang, K.-W.; Luo, J.; Zhang, K.; Chi, C.; Wu, J., Bis-N-annulated Quaterrylenebis(dicarboximide) as a New Soluble and Stable Near-Infrared Dye. *Organic Letters* **2009,** *11* (20), 4508-4511.
81. Bigelow, R. W., Semiempirical molecular orbital studies on p-quinodimethane. Electronic structure assignments based on total energies and comparisons with photoelectron and absorption spectra. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **1983,** *94* (3), 391-399.
82. Torrance, J. B.; Scott, B. A.; Kaufman, F. B., Optical properties of charge transfer salts of tetracyanoquinodimethane (TCNQ). *Solid State Communications* **1975,** *17* (11), 1369-1373.
83. Zhu, X.; Tsuji, H.; Nakabayashi, K.; Ohkoshi, S.-i.; Nakamura, E., Air- and Heat-Stable Planar Tri-p-quinodimethane with Distinct Biradical Characteristics. *Journal of the American Chemical Society* **2011,** *133* (41), 16342-16345.
84. González, S. R.; Ie, Y.; Aso, Y.; López Navarrete, J. T.; Casado, J., The Frontiers of Quinoidal Stability in Long Oligothiophenes: Raman Spectra of Dicationic Polaron Pairs. *Journal of the American Chemical Society* **2011,** *133* (41), 16350-16353.
85. Sun, Z.; Huang, K.-W.; Wu, J., Soluble and Stable Heptazethrenebis(dicarboximide) with a Singlet Open-Shell Ground State. *Journal of the American Chemical Society* **2011,** *133* (31), 11896-11899.
86. Das, S.; Lee, S.; Son, M.; Zhu, X.; Zhang, W.; Zheng, B.; Hu, P.; Zeng, Z.; Sun, Z.; Zeng, W.; Li, R.-W.; Huang, K.-W.; Ding, J.; Kim, D.; Wu, J., para-Quinodimethane-Bridged Perylene Dimers and Pericondensed Quaterrylenes: The Effect of the Fusion Mode on the Ground States and Physical Properties. *Chemistry – A European Journal* **2014,** *20* (36), 11410-11420.

87. Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. B., *Chimie organique*. Modulo: Mont-Royal, Québec, **2000**; p xxvi, 1151 p.
88. Portella, G.; Poater, J.; Solà, M., Assessment of Clar's aromatic π-sextet rule by means of PDI, NICS and HOMA indicators of local aromaticity. *Journal of Physical Organic Chemistry* **2005,** *18* (8), 785-791.
89. Solà, M., Forty years of Clar's aromatic π-sextet rule. *Frontiers in Chemistry* **2013,** *1* (22), 1-8.
90. Clar, E., *Polycyclic hydrocarbons*. Academic Press: London, **1964**; p v.
91. Zeng, Z.; Shi, X.; Chi, C.; Lopez Navarrete, J. T.; Casado, J.; Wu, J., Pro-aromatic and anti-aromatic [small pi]-conjugated molecules: an irresistible wish to be diradicals. *Chemical Society Reviews* **2015,** *44* (18), 6578-6596.
92. Zafra, J. L.; Cano, R. C. G.; Delgado, M. C. R.; Sun, Z.; Li, Y.; Navarrete, J. T. L.; Wu, J.; Casado, J., Zethrene biradicals: How pro-aromaticity is expressed in the ground electronic state and in the lowest energy singlet, triplet, and ionic states. *The Journal of Chemical Physics* **2014,** *140* (5), 054706.
93. Ponce Ortiz, R.; Casado, J.; Rodríguez González, S.; Hernández, V.; López Navarrete , J. T.; Viruela, P. M.; Ortí , E.; Takimiya, K.; Otsubo, T., Quinoidal Oligothiophenes: Towards Biradical Ground-State Species. *Chemistry – A European Journal* **2010,** *16* (2), 470-484.
94. Ponce Ortiz, R.; Casado, J.; Hernández, V.; López Navarrete, J. T.; Viruela, P. M.; Ortí, E.; Takimiya, K.; Otsubo, T., On the Biradicaloid Nature of Long Quinoidal Oligothiophenes: Experimental Evidence Guided by Theoretical Studies. *Angewandte Chemie International Edition* **2007,** *46* (47), 9057-9061.
95. Kubo, T.; Shimizu, A.; Uruichi, M.; Yakushi, K.; Nakano, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Morita, Y.; Nakasuji, K., Singlet Biradical Character of Phenalenyl-Based Kekulé Hydrocarbon with Naphthoquinoid Structure. *Organic Letters* **2007,** *9* (1), 81-84.
96. Shan, L.; Liang, Z.; Xu, X.; Tang, Q.; Miao, Q., Revisiting zethrene: synthesis, reactivity and semiconductor properties. *Chemical Science* **2013,** *4* (8), 3294-3297.
97. Sun, Z.; Lee, S.; Park, K. H.; Zhu, X.; Zhang, W.; Zheng, B.; Hu, P.; Zeng, Z.; Das, S.; Li, Y.; Chi, C.; Li, R.-W.; Huang, K.-W.; Ding, J.; Kim, D.; Wu, J., Dibenzoheptazethrene Isomers with Different Biradical Characters: An Exercise of Clar's Aromatic Sextet Rule in Singlet Biradicaloids. *Journal of the American Chemical Society* **2013,** *135* (48), 18229-18236.
98. Hirao, Y.; Konishi, A.; Matsumoto, K.; Kurata, H.; Kubo, T., Synthesis and electronic structure of bisanthene: A small molecular-sized graphene with zigzag edges. *AIP Conference Proceedings* **2012,** *1504* (1), 863-866.
99. Konishi, A.; Hirao, Y.; Nakano, M.; Shimizu, A.; Botek, E.; Champagne, B.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Matsumoto, K.; Kurata, H.; Kubo, T., Synthesis and Characterization of Teranthene: A Singlet Biradical Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Having Kekulé Structures. *Journal of the American Chemical Society* **2010,** *132* (32), 11021-11023.
100. Konishi, A.; Hirao, Y.; Matsumoto, K.; Kurata, H.; Kishi, R.; Shigeta, Y.; Nakano, M.; Tokunaga, K.; Kamada, K.; Kubo, T., Synthesis and Characterization of Quarteranthene: Elucidating the Characteristics of the Edge State of Graphene Nanoribbons at the Molecular Level. *Journal of the American Chemical Society* **2013,** *135* (4), 1430-1437.
101. Glukhovtsev, M. N.; Bach, R. D.; Laiter, S., Isodesmic and homodesmotic stabilization energies of [n]annulenes and their relevance to aromaticity and antiaromaticity: is absolute antiaromaticity possible? *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **1997,** *417* (1), 123-129.
102. Rabinovitch, B. S.; Looney, F. S., Nitric Oxide Catalyzed Cis-Trans Isomerization of Dideuteroethylene. *The Journal of Chemical Physics* **1955,** *23* (12), 2439-2440.
103. Shimizu, A.; Hirao, Y.; Kubo, T.; Nakano, M.; Botek, E.; Champagne, B. t., Theoretical consideration of singlet open-shell character of polyperiacenes using Clar's aromatic sextet

valence bond model and quantum chemical calculations. *AIP Conference Proceedings* **2012,** *1504* (1), 399-405.
104. Desai, N. B.; McKelvie, N.; Ramirez, F., A New Synthesis of 1,1-Dibromoölefins via Phosphine-Dibromomethylenes. the Reaction of Triphenylphosphine with Carbon Tetrabromide. *Journal of the American Chemical Society* **1962,** *84* (9), 1745-1747.
105. Desroches, M.; Burrezo, P. M.; Boismenu-Lavoie, J.; Álvarez, M. P.; Gómez-García, C.; Matxain, J. M.; Casanova, D.; Morin, J.-F.; Casado, J., Breaking bonds, Forming Nanographene Diradicals with Pressure. *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, 56, 16212-16217.
106. Montgomery, L. K.; Huffman, J. C.; Jurczak, E. A.; Grendze, M. P., The molecular structures of Thiele's and Chichibabin's hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society* **1986,** *108* (19), 6004-6011.
107. Hohenberg, P.; Kohn, W., Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review* **1964,** *136* (3B), B864-B871.
108. Kohn, W.; Sham, L. J., Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review* **1965,** *140* (4A), A1133-A1138.
109. Becke, A. D., Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A* **1988,** *38* (6), 3098-3100.
110. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B* **1988,** *37* (2), 785-789.
111. Becke, A. D., Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics* **1993,** *98* (7), 5648-5652.
112. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; J. A. Montgomery, J.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. *Gaussian09*, Revision A.1; Gaussian Inc: Wallingford CT, **2009**.
113. Casanova, D.; Head-Gordon, M., Restricted active space spin-flip configuration interaction approach: theory, implementation and examples. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009,** *11* (42), 9779-9790.
114. Hachmann, J.; Dorando, J. J.; Avilés, M.; Chan, G. K.-L., The radical character of the acenes: A density matrix renormalization group study. *The Journal of Chemical Physics* **2007,** *127* (13), 134309.
115. Satterlee, J. D., Fundamental Concepts of NMR in Paramagnetic Systems Part I: The Isotropic Shift. *Concepts in Magnetic Resonance* **1990,** *2* (2), 69-79.
116. Bertini, I.; Luchinat, C.; Lever, A. B. P., *NMR of paramagnetic substances*. Elsevier: Amsterdam, 1996; p x, 296 p.
117. Satterlee, J. D., Fundamental Concepts of NMR in Paramagnetic Systems. Part II: Relaxation Effects. *Concepts in Magnetic Resonance* **1990,** *2* (3), 119-129.
118. Gerson, F.; Huber, W., Physical Fundamentals of Electron Spin Resonances. In *Electron Spin Resonance Spectroscopy of Organic Radicals*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2004; pp 3-9.

119. Rudebusch, G. E.; Zafra, J. L.; Jorner, K.; Fukuda, K.; Marshall, J. L.; Arrechea-Marcos, I.; Espejo, G. L.; Ponce Ortiz, R.; Gómez-García, C. J.; Zakharov, L. N.; Nakano, M.; Ottosson, H.; Casado, J.; Haley, M. M., Diindeno-fusion of an anthracene as a design strategy for stable organic biradicals. *Nat Chem* **2016,** *8* (8), 753-759.
120. Shimizu, A.; Kishi, R.; Nakano, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Hisaki, I.; Miyata, M.; Tobe, Y., Indeno[2,1-b]fluorene: A 20-π-Electron Hydrocarbon with Very Low-Energy Light Absorption. *Angewandte Chemie International Edition* **2013,** *52* (23), 6076-6079.
121. Wentrup, C.; Regimbald-Krnel, M. J.; Müller, D.; Comba, P., A Thermally Populated, Perpendicularly Twisted Alkene Triplet Diradical. *Angewandte Chemie International Edition* **2016,** *55* (47), 14600-14605.
122. Beyer, M. K.; Clausen-Schaumann, H., Mechanochemistry: The Mechanical Activation of Covalent Bonds. *Chemical Reviews* **2005,** *105* (8), 2921-2948.
123. Antorrena, G.; Brownridge, S.; Cameron, T. S.; Palacio, F.; Parsons, S.; Passmore, J.; Thompson, L. K.; Zarlaida, F., The neutral diradical 5,5'-bis(1,3,2,4-dithiadiazolyl) [-], the first main group radical to exhibit a dramatic increase in paramagnetism on mechanical grinding. *Canadian Journal of Chemistry* **2002,** *80* (11), 1568-1583.
124. Cameron, T. S.; Lemaire, M. T.; Passmore, J.; Rawson, J. M.; Shuvaev, K. V.; Thompson, L. K., Preparation and Solid-State Characterization of the Novel Mixed Biradical •NSNSC−CNSSN•. *Inorganic Chemistry* **2005,** *44* (8), 2576-2578.
125. Tian, Y.; Uchida, K.; Kurata, H.; Hirao, Y.; Nishiuchi, T.; Kubo, T., Design and Synthesis of New Stable Fluorenyl-Based Radicals. *Journal of the American Chemical Society* **2014,** *136* (36), 12784-12793.
126. Murphy, D. M., EPR (Electron Paramagnetic Resonance) Spectroscopy of Polycrystalline Oxide Systems. In *Metal Oxide Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2009; pp 1-50.
127. Su, Y.; Wang, X.; Wang, L.; Zhang, Z.; Wang, X.; Song, Y.; Power, P. P., Thermally controlling the singlet-triplet energy gap of a diradical in the solid state. *Chemical Science* **2016,** *7* (10), 6514-6518.
128. Pisula, W.; Menon, A.; Stepputat, M.; Lieberwirth, I.; Kolb, U.; Tracz, A.; Sirringhaus, H.; Pakula, T.; Müllen, K., A Zone-Casting Technique for Device Fabrication of Field-Effect Transistors Based on Discotic Hexa-peri-hexabenzocoronene. *Advanced Materials* **2005,** *17* (6), 684-689.
129. Craats, A. M. v. d.; Warman, J. M.; Fechtenkötter, A.; Brand, J. D.; Harbison, M. A.; Müllen, K., Record Charge Carrier Mobility in a Room-Temperature Discotic Liquid-Crystalline Derivative of Hexabenzocoronene. *Advanced Materials* **1999,** *11* (17), 1469-1472.
130. Xiao, S.; Tang, J.; Beetz, T.; Guo, X.; Tremblay, N.; Siegrist, T.; Zhu, Y.; Steigerwald, M.; Nuckolls, C., Transferring Self-Assembled, Nanoscale Cables into Electrical Devices. *Journal of the American Chemical Society* **2006,** *128* (33), 10700-10701.
131. Ball, M.; Zhong, Y.; Wu, Y.; Schenck, C.; Ng, F.; Steigerwald, M.; Xiao, S.; Nuckolls, C., Contorted Polycyclic Aromatics. *Accounts of Chemical Research* **2015,** *48* (2), 267-276.
132. Tremblay, N. J.; Gorodetsky, A. A.; Cox, M. P.; Schiros, T.; Kim, B.; Steiner, R.; Bullard, Z.; Sattler, A.; So, W.-Y.; Itoh, Y.; Toney, M. F.; Ogasawara, H.; Ramirez, A. P.; Kymissis, I.; Steigerwald, M. L.; Nuckolls, C., Photovoltaic Universal Joints: Ball-and-Socket Interfaces in Molecular Photovoltaic Cells. *ChemPhysChem* **2010,** *11* (4), 799-803.
133. Morin, J.-F.; Daigle, M.; Desroches, M., Photochemical and Direct C-H Arylation Routes toward Carbon Nanomaterials. In *Synthetic Methods for Conjugated Polymers and Carbon Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: **2017**; pp 229-253.
134. Albini, A.; Germani, L., Photochemical Methods. In *Handbook of Synthetic Photochemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2010; pp 1-24.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

135. Wood, C. S.; Mallory, F. B., Photochemistry of Stilbenes. IV. The Preparation of Substituted Phenanthrenes1a-c. *The Journal of Organic Chemistry* **1964,** *29* (11), 3373-3377.
136. Mallory, F. B.; Wood, C. S.; Gordon, J. T., Photochemistry of Stilbenes. III. Some Aspects of the Mechanism of Photocyclization to Phenanthrenes. *Journal of the American Chemical Society* **1964,** *86* (15), 3094-3102.
137. Liu, L.; Yang, B.; Katz, T. J.; Poindexter, M. K., Improved methodology for photocyclization reactions. *The Journal of Organic Chemistry* **1991,** *56* (12), 3769-3775.
138. Chiu, C.-Y.; Kim, B.; Gorodetsky, A. A.; Sattler, W.; Wei, S.; Sattler, A.; Steigerwald, M.; Nuckolls, C., Shape-shifting in contorted dibenzotetrathienocoronenes. *Chemical Science* **2011,** *2* (8), 1480-1486.
139. Plunkett, K. N.; Godula, K.; Nuckolls, C.; Tremblay, N.; Whalley, A. C.; Xiao, S., Expeditious Synthesis of Contorted Hexabenzocoronenes. *Organic Letters* **2009,** *11* (11), 2225-2228.
140. Zhang, X.; Jiang, X.; Zhang, K.; Mao, L.; Luo, J.; Chi, C.; Chan, H. S. O.; Wu, J., Synthesis, Self-Assembly, and Charge Transporting Property of Contorted Tetrabenzocoronenes. *The Journal of Organic Chemistry* **2010,** *75* (23), 8069-8077.
141. Daigle, M.; Picard-Lafond, A.; Soligo, E.; Morin, J.-F., Regioselective Synthesis of Nanographenes by Photochemical Cyclodehydrochlorination. *Angewandte Chemie International Edition* **2016,** *55* (6), 2042-2047.
142. Takeo, S.; Shigeru, S.; Kazuo, H., A New Route to Polycondensed Aromatics: Photolytic Formation of Triphenylene and Dibenzo[fg,op]naphthacene Ring Systems. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1971,** *44* (9), 2484-2490.
143. Schnapperelle, I.; Bach, T., Modular Synthesis of Phenanthro[9,10-c]thiophenes by a Sequence of C-H Activation, Suzuki Cross-Coupling and Photocyclization Reactions. *Chemistry – A European Journal* **2014,** *20* (31), 9725-9732.
144. Woodward, R. B.; Hoffmann, R., The Conservation of Orbital Symmetry. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1969,** *8* (11), 781-853.
145. Daigle, M.; Miao, D.; Lucotti, A.; Tommasini, M.; Morin, J.-F., Helically Coiled Graphene Nanoribbons. *Angewandte Chemie International Edition* **2017,** *56* (22), 6213-6217.
146. Jin, T.; Zhao, J.; Asao, N.; Yamamoto, Y., Metal-Catalyzed Annulation Reactions for π-Conjugated Polycycles. *Chemistry – A European Journal* **2014,** *20* (13), 3554-3576.
147. Gorelsky, S. I.; Lapointe, D.; Fagnou, K., Analysis of the Concerted Metalation-Deprotonation Mechanism in Palladium-Catalyzed Direct Arylation Across a Broad Range of Aromatic Substrates. *Journal of the American Chemical Society* **2008,** *130* (33), 10848-10849.
148. Rice, J. E.; Cai, Z. W., An intramolecular arene-triflate coupling reaction for the regiospecific synthesis of substituted benzofluoranthenes. *The Journal of Organic Chemistry* **1993,** *58* (6), 1415-1424.
149. Reus, C.; Lechner, M. P.; Schulze, M.; Lungerich, D.; Diner, C.; Gruber, M.; Stryker, J. M.; Hampel, F.; Jux, N.; Tykwinski, R. R., Unexpected Michael Additions on the Way to 2.3,8.9-Dibenzanthanthrenes with Interesting Structural Properties. *Chemistry – A European Journal* **2016,** *22* (27), 9097-9101.
150. Geng, Y.; Yi, C.; Bircher, M. P.; Decurtins, S.; Cascella, M.; Gratzel, M.; Liu, S.-X., Anthanthrene dye-sensitized solar cells: influence of the number of anchoring groups and substitution motif. *RSC Advances* **2015,** *5* (119), 98643-98652.
151. Bhatt, M. V.; Kulkarni, S. U., Cleavage of Ethers. *Synthesis* **1983,** *1983* (04), 249-282.
152. Weissman, S. A.; Zewge, D., Recent advances in ether dealkylation. *Tetrahedron* **2005,** *61* (33), 7833-7863.
153. Zhang, L.; Fonari, A.; Liu, Y.; Hoyt, A.-L. M.; Lee, H.; Granger, D.; Parkin, S.; Russell, T. P.; Anthony, J. E.; Brédas, J.-L.; Coropceanu, V.; Briseno, A. L., Bistetracene: An Air-Stable, High-

Mobility Organic Semiconductor with Extended Conjugation. *Journal of the American Chemical Society* **2014,** *136* (26), 9248-9251.
154. Li, Y.; Huang, K.-W.; Sun, Z.; Webster, R. D.; Zeng, Z.; Zeng, W.; Chi, C.; Furukawa, K.; Wu, J., A kinetically blocked 1,14:11,12-dibenzopentacene: a persistent triplet diradical of a non-Kekule polycyclic benzenoid hydrocarbon. *Chemical Science* **2014,** *5* (5), 1908-1914.
155. Barluenga, J.; Trincado, M.; Rubio, E.; González, J. M., Direct Intramolecular Arylation of Aldehydes Promoted by Reaction with IPy2BF4/HBF4: Synthesis of Benzocyclic Ketones. *Angewandte Chemie International Edition* **2006,** *45* (19), 3140-3143.
156. Chase, D. T.; Rose, B. D.; McClintock, S. P.; Zakharov, L. N.; Haley, M. M., Indeno[1,2-b]fluorenes: Fully Conjugated Antiaromatic Analogues of Acenes. *Angewandte Chemie International Edition* **2011,** *50* (5), 1127-1130.
157. Oehlke, A.; Auer, A. A.; Schreiter, K.; Hofmann, K.; Riedel, F.; Spange, S., Electrophilic Substituent Constant σ+ of Electron Donor Substituents in Nonpolar Media. *The Journal of Organic Chemistry* **2009,** *74* (9), 3316-3322.
158. Del Grosso, A.; Singleton, P. J.; Muryn, C. A.; Ingleson, M. J., Pinacol Boronates by Direct Arene Borylation with Borenium Cations. *Angewandte Chemie International Edition* **2011,** *50* (9), 2102-2106.
159. Mo, F.; Jiang, Y.; Qiu, D.; Zhang, Y.; Wang, J., Direct Conversion of Arylamines to Pinacol Boronates: A Metal-Free Borylation Process. *Angewandte Chemie International Edition* **2010,** *49* (10), 1846-1849.
160. Miyake, Y.; Wu, M.; Rahman, M. J.; Kuwatani, Y.; Iyoda, M., Efficient Construction of Biaryls and Macrocyclic Cyclophanes via Electron-Transfer Oxidation of Lipshutz Cuprates. *The Journal of Organic Chemistry* **2006,** *71* (16), 6110-6117.

Annexes

Annexe 1 : Synthèse

Matériel et méthodes

Les produits chimiques ont été achetés chez *Sigma-Aldrich Co. Canada* et utilisés tels que reçus. Le toluène, le tétrahydrofurane, le dichlorométhane et l'éther diéthylique utilisés dans les réactions ont été purifiés en utilisant un *Solvent Purifier System* (*Vacuum Atmosphere Co*., Hawthorne, USA). Les spectres RMN ont été obtenus à l'aide de spectromètres *Varian Inova AS400* à 400 MHz et *Agilent DD2* à 500 MHz. Les signaux sont décrits de la façon suivante : m (multiplet), s (singulet), d (doublet), t (triplet), dd (doublet de doublet), br d (doublet large), tt (triplet de triplet), td (triplet de doublet), tq (triplet de quadruplet) dtt (doublet de triplet de triplet), ddd (doublet de doublet de doublet) et les constantes de couplage sont écrite en hertz (Hz). Le déplacement chimique est décrit en fonction du pic de solvant résiduel. Les spectres de masse de haute résolution ont été acquis à l'aide d'un appareil *Agilent 6210 time-of-flight* (TOF) LCMS équipé de sources d'ions ESI et APPI (Agilent Technologies, Toronto, Canada).

Composé *p-tert*-butylphényle (1)

Dans un ballon de 100 mL, introduire le composé **15** (0,300 g, 0,375 mmol), l'acide 4-*tert*-butylphénylboronique (0,534 g, 3,00 mmol), le phosphate de potassium tribasique (1,27 g, 5,98 mmol), le bromure de tétrabutylammonium (0,060 g, 0,19 mmol), le dichlorobis (triphénylphosphine)palladium (0,053 g, 0,075 mmol) et la triphénylphosphine (0,020 g, 0,076 mmol). Ajouter le toluène (36 mL) et l'eau (3 mL), bullés précédemment à l'azote. Le mélange est agité à 60 °C durant 16 h sous atmosphère inerte et à l'abri de la lumière. La solution est ensuite refroidie à la température de la pièce, diluée dans le CH_2Cl_2, extraite trois fois avec de l'eau et séchée à l'aide de sulfate de magnésium anhydre. Les solvants sont évaporés par pression réduite et le produit brut est trituré au méthanol. Le résidu est ensuite purifié par chromatographie éclair sur gel de silice avec un éluant hexanes/CH_2Cl_2 (19 : 1) pour obtenir le composé **1** (0,400 g, 89 %) sous forme de poudre jaune-orange.
RMN ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$, 50 °C) δ 8.01 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.56 (s, 2H), 7.32 (s, 16H), 7.23 (d, *J* = 7.6 Hz, 3H), 7.03 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H), 1.32 (s, 36H), 1.13 (d, *J* = 1.4 Hz, 42H).
RMN ^{13}C (126 MHz, $CDCl_3$) δ 149.73, 144.13, 140.68, 133.97, 133.26, 132.21, 131.43, 131.41, 129.32, 128.19, 128.12, 127.45, 125.70, 125.54, 124.87, 119.47, 105.49, 95.17, 34.65, 31.52, 31.45, 18.95, 11.50.
HRMS (APPI+) : *m/z* calculé pour $C_{86}H_{102}Si_2$: 1190,7520, obtenu : 1190,7542 [M*]+.

Composé p-cyanophényle (2)

Dans un ballon de 25 mL, introduire le composé **15** (0,100 g, 0,124 mmol), l'acide 4-cyanophénylboronique (0,229 g, 0,999 mmol), le phosphate de potassium tribasique (0,424 g, 2,00 mmol), le bromure de tétrabutylammonium (0,020 g, 0,062 mmol), le dichlorobis(triphénylphosphine)palladium (0,018 g, 0,025 mmol) et la triphénylphosphine (0,007 g, 0,03 mmol). Ajouter le toluène (12 mL) et l'eau (1 mL), bullés précédemment à l'azote. Le mélange est agité à 60 °C durant 16 h sous atmosphère inerte et à l'abri de la lumière. La solution est ensuite refroidie à la température de la pièce, diluée dans le $CHCl_3$, extraite trois fois avec de l'eau et séchée à l'aide de sulfate de sodium anhydre. Les solvants sont évaporés par pression réduite. Le résidu est ensuite purifié par chromatographie éclair

sur gel de silice avec un gradient d'éluant passant de $CHCl_3$ à $CHCl_3$/acétone (49 : 1) pour obtenir le composé **2** (0,084 g, 63 %) sous forme de poudre orange.
RMN ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.12 (dd, *J* = 8.2, 1.1 Hz, 2H), 7.64 (br d, *J* = 7.7 Hz, 8H), 7.50 (d, *J* = 59.6 Hz, 0H), 7.40 (s, 2H), 7.26 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H), 7.25 (d, *J* = 1.2 Hz, 1H), 7.20 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 1.15 (s, 42H).
RMN ^{13}C (126 MHz, $CDCl_3$) δ 147.06, 139.88, 134.89, 133.01, 132.89, 131.83, 131.72, 130.69, 130.07, 127.44, 126.86, 126.77, 126.39, 120.75, 118.44, 111.52, 104.12, 98.06, 18.88, 11.39.
HRMS (APPI+) : *m/z* calculé pour $C_{74}H_{66}N_4Si_2$: 1066,4826, obtenu : 1066,4840 $[M^*]^+$.

Composé 2-naphtyle (3)

Dans un ballon de 100 mL, introduire le composé **15** (0,300 g, 0,375 mmol), l'acide 2-naphtylboronique (0,516 g, 3,00 mmol), le phosphate de potassium tribasique (1,27 g, 5,98 mmol), le bromure de tétrabutylammonium (0,060 g, 0,19 mmol), le dichlorobis (triphénylphosphine)palladium (0,053 g, 0,075 mmol) et la triphénylphosphine (0,020 g, 0,076 mmol). Ajouter le toluène (36 mL) et l'eau (3 mL), bullés précédemment à l'azote. Le mélange est agité à 60 °C durant 16 h sous atmosphère inerte et à l'abri de la lumière. La solution est ensuite refroidie à la température de la pièce, diluée dans le CH_2Cl_2, extraite trois fois avec de l'eau et séchée à l'aide de sulfate de magnésium anhydre. Les solvants sont évaporés par pression réduite et le résidu est ensuite purifié par chromatographie éclair sur gel de silice avec un gradient d'éluant hexanes/CH_2Cl_2 (97.5:2.5 à 19 : 1) pour obtenir le composé **3** (0,274 g, 62 %) sous forme de poudre rouge-orange.
RMN ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$, 50 °C) δ 8.00 (s, 8H), 7.96 (dd, *J* = 8.1, 1.1 Hz, 2H), 7.80 (s, 12H), 7.69 (s, 2H), 7.52 – 7.47 (m, 2H), 7.48 – 7.41 (m, 8H), 7.00 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 0.96 (s, 42H).
RMN ^{13}C (126 MHz, $CDCl_3$) δ 143.81, 141.32, 133.84, 133.78, 133.17, 132.94, 132.38, 131.47, 131.22, 129.33, 128.98, 128.54, 128.33, 128.20, 127.95, 127.85, 127.39, 126.20, 126.08, 125.98, 125.43, 119.66, 105.09, 95.93, 18.75, 18.74, 11.32.
HRMS (APPI+) : *m/z* calculé pour $C_{86}H_{78}Si_2$: 1166,5642, obtenu : 1166,5651 [M*]+.

Composé 4-fluorophényle (4)

Dans un ballon de 25 mL, introduire le composé **15** (0,100 g, 0,124 mmol), l'ester pinacolique de l'acide 4-fluorophénylboronique (0,224 g, 1,01 mmol), le phosphate de potassium tribasique (0,424 g, 2,00 mmol), le bromure de tétrabutylammonium (0,020 g, 0,062 mmol), le dichlorobis (triphénylphosphine)palladium (0,018 g, 0,025 mmol) et la triphénylphosphine (0,007 g, 0,03 mmol). Ajouter le toluène (12 mL) et l'eau (1 mL), bullés précédemment à l'azote. Le mélange est agité à 60 °C durant 16 h sous atmosphère inerte et à l'abri de la lumière. La solution est ensuite refroidie à la température de la pièce, diluée dans le CH_2Cl_2, extraite trois fois avec de l'eau et séchée à l'aide de sulfate de sodium anhydre. Les solvants sont évaporés par pression réduite. Le résidu est ensuite purifié par chromatographie éclair sur gel de silice avec un éluant hexanes/CH_2Cl_2 (4 : 1) pour obtenir le composé **4** (0,111 g, 85 %) sous forme de poudre jaune.
RMN ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.06 (dd, *J* = 8.2, 1.1 Hz, 2H), 7.48 (s, 2H), 7.41 – 7.23 (m, 10H), 7.15 (s, 2H), 7.02 (t, *J* = 8.5 Hz, 8H), 1.16 (d, *J* = 1.5 Hz, 42H).
RMN ^{13}C (126 MHz, $CDCl_3$, 50 °C) δ 163.11, 161.14, 141.86, 139.52, 133.59, 133.52, 132.96, 131.61, 131.59, 131.55, 131.03, 129.09, 127.85, 127.42, 125.99, 125.72, 120.01, 116.17, 116.01, 105.23, 96.64, 18.89, 11.63.
HRMS (APPI+) : *m/z* calculé pour $C_{70}H_{66}Si_2F_4$: 1038,4639, obtenu : 1038,4655 [M*]+.

Composé 2-fluorophényle (5)

Dans un ballon de 100 mL, introduire le composé **15** (0,300 g, 0,375 mmol), l'acide 2-fluorophénylboronique (0,419 g, 3,00 mmol), le phosphate de potassium tribasique (1,27 g, 5,98 mmol), le bromure de tétrabutylammonium (0,060 g, 0,19 mmol), le dichlorobis (triphénylphosphine)palladium (0,053 g, 0,075 mmol) et la triphénylphosphine (0,020 g, 0,076 mmol). Ajouter le toluène (36 mL) et l'eau (3 mL), bullés précédemment à l'azote. Le mélange est agité à 60 °C durant 16 h sous atmosphère inerte et à l'abri de la lumière. La solution est ensuite refroidie à la température de la pièce, diluée dans le CH_2Cl_2, extraite trois fois avec de l'eau et séchée à l'aide de sulfate de sodium anhydre. Les solvants sont évaporés par pression réduite et le résidu est ensuite purifié par chromatographie éclair sur gel de silice avec un éluant hexanes/CH_2Cl_2 (9 : 1) pour obtenir le composé **5** (0,246 g, 63 %) sous forme de poudre jaune.
RMN ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$, 50 °C) δ 8.07 (dd, *J* = 8.2, 1.2 Hz, 2H), 7.61 (s, 2H), 7.57 – 7.30 (m, 6H), 7.22 (dtt, *J* = 9.0, 5.3, 2.0 Hz, 4H), 7.14 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.11 – 7.06 (m, 2H), 7.02 (t, *J* = 8.9 Hz, 4H), 1.16 (d, *J* = 1.1 Hz, 42H). (Deux protons sont trop évasés pour apparaître dans le spectre)
RMN ^{13}C (126 MHz, $CDCl_3$, 50 °C) δ 137.43, 132.87, 131.84, 131.65, 131.47, 130.85, 130.43, 130.29, 130.18, 129.28, 129.21, 128.95, 128.88, 127.47, 127.39, 126.78, 125.77, 125.70, 124.50, 119.85, 116.10, 115.92, 115.75, 105.19, 95.93, 77.17, 76.92, 76.66, 18.72, 11.44.
HRMS (APPI+) : *m/z* calculé pour $C_{70}H_{67}Si_2F_4$: 1039,4717, obtenu : 1039,4747 [M+H]+.

Composé 2-chlorophényle (6)

Dans un ballon de 100 mL, introduire le composé **15** (0,300 g, 0,375 mmol), l'acide 2-chlorophénylboronique (0,469 g, 3,00 mmol), le phosphate de potassium tribasique (1,27 g, 5,98 mmol), le bromure de tétrabutylammonium (0,060 g, 0,19 mmol), le dichlorobis(triphénylphosphine)palladium (0,053 g, 0,075 mmol) et la triphénylphosphine (0,020 g, 0,076 mmol). Ajouter le toluène (36 mL) et l'eau (3 mL), bullés précédemment à l'azote. Le mélange est agité à 60 °C durant 16 h sous atmosphère inerte et à l'abri de la lumière. La solution est ensuite refroidie à la température de la pièce, diluée dans le CH_2Cl_2, extraite trois fois avec de l'eau et séchée à l'aide de sulfate de sodium anhydre. Les solvants sont évaporés par pression réduite et le résidu est ensuite purifié par chromatographie éclair sur gel de silice avec un éluant hexanes/CH_2Cl_2 (1 : 1) pour obtenir le composé **6** (0,314 g, 76 %) sous forme de poudre jaune.
Les spectres RMN sont très encombrés dû à la présence de plusieurs isomères.
RMN ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$, 50 °C) δ 8.31 – 8.22 (m, 1H), 8.11 – 8.02 (m, 2H), 7.91 (dd, *J* = 7.6, 1.1 Hz, 1H), 7.80 – 7.71 (m, 2H), 7.61 – 7.50 (m, 2H), 7.44 – 7.30 (m, 4H), 7.33 – 7.05 (m, 12H), 1.19 – 1.11 (m, 42H).
RMN ^{13}C (126 MHz, $CDCl_3$, 50 °C) δ 141.72, 141.59, 141.58, 141.31, 137.65, 137.64, 135.57, 135.18, 134.95, 133.18, 132.89, 132.56, 132.48, 132.20, 132.06, 131.80, 131.46, 131.36, 131.30, 131.13, 131.06, 130.74, 130.42, 130.20, 129.88, 129.85, 129.63, 128.81, 128.73, 128.70, 128.54, 127.89, 127.88, 127.58, 127.57, 127.47, 127.45, 126.94, 126.81, 126.69, 126.56, 126.06, 125.84, 125.75, 125.63, 119.71, 119.42, 105.24, 105.17, 95.79, 18.87, 18.85, 11.43.
HRMS (APPI+) : *m/z* calculé pour $C_{70}H_{67}Si_2Cl_4$: 1103,3535, obtenu : 1103,3508 [M+H]+.

Composé 3-méthoxyphényle (7)

Dans un ballon de 100 mL, introduire le composé **15** (0,300 g, 0,375 mmol), l'ester pinacolique de l'acide 3-méthoxyphénylboronique (0,702 g, 3,00 mmol), le phosphate de

potassium tribasique (1,27 g, 5,98 mmol), le bromure de tétrabutylammonium (0,060 g, 0,19 mmol), le dichlorobis (triphénylphosphine)palladium (0,053 g, 0,075 mmol) et la triphénylphosphine (0,020 g, 0,076 mmol). Ajouter le toluène (36 mL) et l'eau (3 mL), bullés précédemment à l'azote. Le mélange est agité à 60 °C durant 16 h sous atmosphère inerte et à l'abri de la lumière. La solution est ensuite refroidie à la température de la pièce, diluée dans le CH_2Cl_2, extraite trois fois avec de l'eau et séchée à l'aide de sulfate de sodium anhydre. Les solvants sont évaporés par pression réduite et le résidu est ensuite purifié par chromatographie éclair sur gel de silice avec un éluant hexanes/CH_2Cl_2 (1 : 1) pour obtenir le composé **7** (0,272 g, 67 %) sous forme de flocons orange.
RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$, 55 °C) δ 8.02 (dd, J = 8.1, 1.1 Hz, 2H), 7.57 (s, 2H), 7.41 (dd, J = 7.5, 1.1 Hz, 2H), 7.18-7.26 (m, 4H), 7.12 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.06 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.02 – 6.84 (m, 6H), 6.76 (t, J = 7.4 Hz, 4H), 3.76 (s, 2H), 3.74 (s, 2H) 1.14 (s, 42H).
RMN ^{13}C (101 MHz, $CDCl_3$) δ 159.97, 159.71, 144.78, 144.59, 143.25, 133.37, 132.79, 132.25, 131.23, 130.86, 129.91, 129.68, 128.68, 127.57, 127.12, 125.65, 125.14, 122.28, 121.96, 119.33, 115.62, 115.39, 112.08, 111.92, 105.33, 95.46, 77.32, 77.00, 76.68, 55.19, 18.77, 11.36.
HRMS (APPI+) : *m/z* calculé pour $C_{74}H_{79}O_4Si_2$: 1087,5517, obtenu : 1087,5511 [M+H]+.

Composé phényle (8)

Dans un ballon de 100 mL, introduire le composé **15** (0,300 g, 0,375 mmol), l'acide phénylboronique (0,366 g, 3,00 mmol), le phosphate de potassium tribasique (1,27 g, 5,98 mmol), le bromure de tétrabutylammonium (0,060 g, 0,19 mmol), le dichlorobis (triphénylphosphine)palladium (0,053 g, 0,075 mmol) et la triphénylphosphine (0,020 g, 0,076 mmol). Ajouter le toluène (36 mL) et l'eau (3 mL), bullés précédemment à l'azote. Le mélange est agité à 60 °C durant 16 h sous atmosphère inerte et à l'abri de la lumière. La solution est ensuite refroidie à la température de la pièce, diluée dans le CH_2Cl_2, extraite trois fois avec de l'eau et séchée à l'aide de sulfate de sodium anhydre. Les solvants sont évaporés par pression réduite et le résidu est ensuite purifié par chromatographie éclair sur gel de silice avec un éluant hexanes/CH_2Cl_2 (9 : 1) pour obtenir le composé **8** (0,279 g, 77 %) sous forme de poudre jaune.
Pour caractérisations, voir Giguère, Verolet et coll. 2013.[34]

4,10-bis((triisopropylsilyl)éthynyl)anthanthrone (14)

Dans un ballon de 250 mL anhydre, introduire le 4,10-dibromoanthanthrone (5,00 g, 10,8 mmol), le dichlorobis(triphénylphosphine)palladium (0,379 g, 0,540 mmol) et l'iodure de cuivre (I) (0,103 g, 0,540 mmol). Ajouter l'*o*-dichlorobenzène (120 mL) et la triéthylamine (20 mL, 14,45 g, 142,8 mmol) bullés précédemment à l'azote. Ajouter le triisopropylsilylacétylène (5,89 g, 32,3 mmol) et laisser agiter à 75 °C durant 3 jours sous atmosphère inerte. La solution est ensuite refroidie à la température de la pièce, puis précipitée dans le méthanol. Le précipité est ensuite filtré, puis récupéré au $CHCl_3$ bouillant. Les solvants sont évaporés par pression réduite et le résidu est ensuite purifié par chromatographie éclair sur gel de silice avec un gradient d'éluant hexanes/CH_2Cl_2 (1 : 1 à 3 : 1) pour obtenir le composé **14** (6,45 g, 90 %) sous forme poudre rouge.
Pour caractérisations, voir Giguère, Verolet et coll. 2013.[34]

4,10-Bis(triisopropylsilylethynyl)-6,12-bis(gem-dichlorovinylene) dihydroanthanthrene (15)

Dans un réacteur adapté à l'appareil de micro-ondes de 30 mL, introduire le composé **14** (1,00 g, 1,50 mmol), et la triphénylphosphine (3,15 g, 12,0 mmol). Ajouter le CCl_4 et buller le mélange 10 min. La réaction est agitée à 150 °C sous atmosphère inerte durant 10 min après une rampe de température de 10 min pour amener le four micro-onde de la température de la pièce à 150 °C. La solution est ensuite refroidie à la température de la pièce, diluée dans le CH_2Cl_2, et élué sur une petite flute de silice avec du CH_2Cl_2. Les solvants sont évaporés par pression réduite et le résidu est ensuite purifié par chromatographie éclair sur gel de silice avec un éluant hexanes/CH_2Cl_2 (1 : 1) pour obtenir le composé **15** (1,05 g, 85 %) sous forme de flocons dorés.
Pour caractérisations, voir Giguère, Verolet et coll. 2013.[34]

Ester pinacolique de l'acide 4-nitrophénylboronique (16)

Dans un ballon de 100 mL anhydre, introduire le 4-bromo-nitrobenzène (2,50 g, 12,4 mmol), le bis(pinacolato)dibore (3,77 g, 14,9 mmol), l'acétate de potassium (4,25 g, 43,3 mmol) et le complexe de [1,1′-bis(diphénylphosphino)ferrocène]dichloropalladium(II) et de dichlorométhane ($PdCl_2$(dppf)•CH_2Cl_2) (0,253 g, 0,310 mmol). Ajouter le dioxane (50 mL) bullé précédemment à l'azote. Le mélange est agité à 100 °C durant 5 h sous atmosphère inerte. La solution est ensuite refroidie à la température de la pièce, diluée dans l'éther diéthylique, extraite trois fois avec de l'eau et séchée à l'aide de sulfate de sodium anhydre. Les solvants sont évaporés par pression réduite et le résidu est ensuite purifié par chromatographie éclair sur gel de silice avec un éluant hexanes/CH_2Cl_2 (1 : 1), puis recristallisé dans l'hexane pour obtenir le composé **16** (2,38 g, 77 %) sous forme de cristaux incolores.
Pour caractérisations, voir Oehlke, Auer et coll. 2009.[157]

Ester pinacolique de l'acide 4-(N,N-diméthylamino)phénylboronique (17)

Dans un ballon de 100 mL anhydre, introduire le 4-bromo-N,N-diméthylaniline (2,50 g, 12,5 mmol), le bis(pinacolato)dibore (3,80 g, 15,0 mmol), l'acétate de potassium (4,29 g, 43,7 mmol) et le complexe de [1,1′-bis(diphénylphosphino)ferrocène]dichloropalladium(II) et de dichlorométhane ($PdCl_2$(dppf)•CH_2Cl_2) (0,255 g, 0,313 mmol). Ajouter le dioxane (50 mL) bullé précédemment à l'azote. Le mélange est agité à 90 °C durant 16 h sous atmosphère inerte. La solution est ensuite refroidie à la température de la pièce, diluée dans l'éther diéthylique, extraite trois fois avec de l'eau et séchée à l'aide de sulfate de sodium anhydre. Les solvants sont évaporés par pression réduite et le résidu est ensuite filtré sur silice avec du CH_2Cl_2, puis recristallisé dans l'hexane pour obtenir le composé **17** (2,39 g, 77 %) sous forme de longs cristaux incolores.
Pour caractérisations, voir Del Grosso, Singleton et coll. 2011.[158]

Ester pinacolique de l'acide 4-fluorophénylboronique (18)

Dans un ballon de 100 mL anhydre, introduire le 4-bromo-fluorobenzène (2,19 g, 12,5 mmol), le bis(pinacolato)dibore (3,80 g, 15,0 mmol), l'acétate de potassium (4,29 g, 43,7 mmol) et le complexe de [1,1′-bis(diphénylphosphino)ferrocène]dichloropalladium(II) et de dichlorométhane ($PdCl_2$(dppf)•CH_2Cl_2) (0,255 g, 0,313 mmol). Ajouter le dioxane (50 mL) bullé précédemment à l'azote. Le mélange est agité à 100 °C durant 5 h sous atmosphère inerte. La solution est ensuite refroidie à la température de la pièce, diluée dans l'acétate d'éthyle, extraite trois fois avec de l'eau et séchée à l'aide de sulfate de sodium anhydre.

Les solvants sont évaporés par pression réduite et le résidu est ensuite filtré sur silice avec du CH_2Cl_2. Le produit est ensuite purifié par chromatographie éclair sur gel de silice avec un éluant hexanes/Acétate d'éthyle (19 : 1) pour obtenir le composé **18** (1,70 g, 61 %) sous forme d'un liquide transparent jaunâtre.
Pour caractérisations, voir Mo, Jiang et coll. 2010.[159]

2,2'-dibromo-1,1'-biphényle (19)

Dans un ballon de 50 mL anhydre contenant 22 mL de tétrahydrofurane, introduire l'*o*-dibromobenzène (3,00 g, 12,7 mmol) et buller le mélange 5 min. Descendre la température à -78 °C puis ajouter goutte à goutte le *n*-butyllithium 2,5M (2,80 mL, 7,00 mmol) sur une période de 10 min. Laisser agiter sous atmosphère inerte jusqu'au lendemain en laissant la température remontrer progressivement jusqu'à la température de la pièce. Ajouter de l'acide chlorhydrique 2M jusqu'à pH acide, puis extraire à l'éther diéthylique. Les solvants sont évaporés par pression réduite et le résidu est ensuite purifié par recristallisation avec de l'éthanol pour obtenir le composé **19** (1,56 g, 79 %) sous forme de solide blanc transparent.
Pour caractérisations, voir Miyake, Wu et coll. 2006.[160]

2,2'-bispinacolborane-1,1'-biphényle (21)

Dans un ballon de 250 mL anhydre contenant 80 mL d'éther diéthylique, introduire le 2,2'-dibromo-1,1'-biphényle (1,24 g, 3,97 mmol) et buller le mélange 5 min. Descendre la température à -78 °C puis ajouter goutte à goutte le *n*-butyllithium 1,6M (5,00 mL, 8,00 mmol) sur une période de 10 min. Retirer le bain cryogénique, et laisser agiter à température pièce durant 3 heures sous atmosphère inerte. Redescendre la température à -78 °C et ajouter le triméthylborate en une seule portion. Retirer le bain cryogénique, et laisser agiter à température pièce sous atmosphère inerte jusqu'au lendemain. Ajouter 25 mL de tétrahydrofurane et de l'acide chlorhydrique 2M jusqu'à pH acide et laisser agiter une heure. Évaporer l'éther diéthylique, puis extraire au dichlorométhane. Le produit est utilisé sans autre purification dans l'étape suivante.
Dissoudre le produit de l'étape précédente dans le toluène (25 mL) dans un ballon de 50 mL. Ajouter le pinacol (0,945 g, 8,00 mmol) et faire chauffer à 130 °C durant 16 heures en éliminant l'eau à l'aide d'un appareil Dean-Stark dont le doigt est rempli avec du toluène. La solution est ensuite refroidie à la température de la pièce et filtrée. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le résidu est recristallisé dans l'hexane pour obtenir le composé **21** (0,975 g, 60 %) sous la forme de cristaux transparents incolores.
RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.66 (ddd, *J* = 7.4, 1.5, 0.6 Hz, 1H), 7.38 (td, *J* = 7.5, 1.5 Hz, 1H), 7.32 – 7.22 (m, 2H), 1.09 (s, 12H).
RMN ^{13}C (101 MHz, $CDCl_3$) δ 149.48, 133.59, 129.15, 129.01, 125.68, 83.15, 77.33, 77.01, 76.69, 24.56. Le carbone lié à l'atome de bore n'est pas visible sur le spectre.
HRMS (ESI+) : *m/z* calculé pour $C_{24}H_{32}B_2O_4$: 404,2559, obtenu : 404,2562 [M*]+.

Composé fluorényle (proton, 22b)

Dans un ballon de 10 mL, introduire le composé **15** (0,050 g, 0,062 mmol), le 2,2'-bispinacolborane-1,1'-biphényle (**21**) (0,089 g, 0,22 mmol), le carbonate de potassium (0,138 g, 0,999 mmol), le bromure de tétrabutylammonium (0,010 g, 0,031 mmol), le dichlorobis(triphénylphosphine)palladium (0,009 g, 0,012 mmol) et la triphénylphosphine (0,0030 g, 0,012 mmol). Ajouter le toluène (5 mL) et l'eau (0,5 mL), bullés précédemment à l'azote. Le mélange est agité à 60 °C durant 3 jours sous atmosphère inerte et à l'abri de la

lumière. La solution est ensuite refroidie à la température de la pièce, diluée dans le $CHCl_3$, extraite trois fois avec de l'eau et séchée à l'aide de sulfate de sodium anhydre. Les solvants sont évaporés par pression réduite. Le résidu est ensuite purifié par chromatographie éclair sur gel de silice avec un gradient d'éluant à hexanes/$CHCl_3$ (9 : 1 à 4 : 1) pour obtenir le composé **22b** (0,010 g, 17 %) sous forme de poudre vert pâle.
RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.24 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 8.69 (d, J = 7.4 Hz, 2H), 8.28 (dd, J = 8.5, 7.4 Hz, 2H), 8.04 (d, J = 7.6 Hz, 4H), 7.47 (t, J = 7.5 Hz, 4H), 7.31 (s, 2H), 7.19 (td, J = 7.4, 1.1 Hz, 4H), 7.11 (dd, J = 7.5, 0.9 Hz, 4H), 6.83 (s, 2H), 1.17 (s, 42H).
RMN ^{13}C (126 MHz, $CDCl_3$) δ 149.42, 140.46, 132.41, 131.83, 131.29, 130.47, 127.76, 127.50, 127.33, 126.87, 124.63, 123.96, 123.45, 122.85, 122.33, 120.90, 120.87, 105.37, 95.32, 19.03, 11.52.
HRMS (APPI+) : *m/z* calculé pour $C_{70}H_{68}Si_2$: 964,4859, obtenu : 964,4868 [M*]+.

Composé fluorényle (deutérium, 22c)

Dans un ballon de 10 mL, introduire le composé **15** (0,050 g, 0,062 mmol), le 2,2'-bispinacolborane-1,1'-biphényle (**21**) (0,089 g, 0,219 mmol), le carbonate de potassium (0,138 g, 0,999 mmol), le bromure de tétrabutylammonium (0,010 g, 0,031 mmol), le dichlorobis(triphénylphosphine)palladium (0,009 g, 0,012 mmol) et la triphénylphosphine (0,0030 g, 0,012 mmol). Ajouter le toluène (5 mL) et l'eau deutérée (0,5 mL), bullés précédemment à l'azote. Le mélange est agité à 60 °C durant 3 jours sous atmosphère inerte et à l'abri de la lumière. La solution est ensuite refroidie à la température de la pièce, diluée dans le $CHCl_3$, extraite trois fois avec de l'eau et séchée à l'aide de sulfate de sodium anhydre. Les solvants sont évaporés par pression réduite. Le résidu est ensuite purifié par chromatographie éclair sur gel de silice avec un gradient d'éluant à hexanes/$CHCl_3$ (9 : 1 à 4 : 1) pour obtenir le composé **22c** (0,010 g, 17 %) sous forme de poudre vert pâle.
RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.23 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 8.69 (d, J = 7.3 Hz, 2H), 8.28 (dd, J = 8.5, 7.4 Hz, 2H), 8.04 (d, J = 7.7 Hz, 4H), 7.47 (td, J = 7.5, 1.1 Hz, 4H), 7.31 (s, 2H), 7.22 – 7.16 (m, 4H), 7.11 (d, J = 7.5 Hz, 4H), 1.17 (s, 42H).
RMN ^{13}C (126 MHz, $CDCl_3$) δ 149.42, 140.46, 132.41, 131.83, 131.29, 130.47, 127.76, 127.50, 127.33, 126.87, 124.63, 123.96, 123.45, 122.85, 122.33, 120.90, 120.87, 105.37, 95.32, 19.03, 11.52.
RMN ^{2}H (77 MHz, $CHCl_3$) δ 6.85.
HRMS (APPI+) : *m/z* calculé pour $C_{70}H_{67}D_2Si_2$: 967,5057, obtenu : 967,5057[M+H]+.

Composé p-dodécylphényle (23)

Dans un ballon de 100 mL, introduire le composé **15** (0,300 g, 0,375 mmol), l'ester pinacolique de l'acide 4-*p*-dodécylphénylboronique (1,11 g, 3,00 mmol), le phosphate de potassium tribasique (1,27 g, 5,99 mmol), le bromure de tétrabutylammonium (0,060 g, 0,19 mmol), le dichlorobis (triphénylphosphine)palladium (0,053 g, 0,075 mmol) et la triphénylphosphine (0,020 g, 0,076 mmol). Ajouter le toluène (36 mL) et l'eau (3 mL), bullés précédemment à l'azote. Le mélange est agité à 60 °C durant 16 h sous atmosphère inerte et à l'abri de la lumière. La solution est ensuite refroidie à la température de la pièce, diluée dans le CH_2Cl_2, extraite trois fois avec de l'eau et séchée à l'aide de sulfate de magnésium anhydre. Les solvants sont évaporés par pression réduite et le résidu est ensuite purifié par chromatographie éclair sur gel de silice avec un éluant constitué d'hexanes à 100 % pour obtenir le composé **23** (0,139 g, 23 %) sous forme de solide orange.
RMN ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.02 (dd, *J* = 8.1, 1.1 Hz, 2H), 7.56 (s, 2H), 7.56 – 7.54 (m, 0H), 7.42 – 7.18 (m, 10H), 7.18 – 7.10 (m, 7H), 7.10 – 7.05 (m, 2H), 2.58 (s, 8H), 1.61 (s, 8H), 1.36 – 1.26 (m, 73H), 1.19 – 1.12 (m, 40H), 0.92 – 0.89 (m, 12H).

RMN ^{13}C (126 MHz, $CDCl_3$) δ 144.16, 141.40, 140.87, 133.89, 133.12, 131.96, 131.19, 131.14, 129.40, 128.67, 128.33, 127.86, 127.32, 125.45, 124.73, 119.12, 105.40, 95.08, 77.27, 77.01, 76.76, 35.71, 31.95, 31.36, 29.72, 29.71, 29.68, 29.68, 29.54, 29.39, 22.72, 18.77, 14.15, 11.36.
HRMS (APPI+) : *m/z* calculé pour $C_{118}H_{167}Si_2$: 1640,2601, obtenu : 1640,2506 [M+H]+.

4,10-Dibromo-6,12-bis(octyloxy)anthanthrène (24)

Dans un ballon de 500 mL anhydre contenant 250 mL d'eau, introduire le 4,10-dibromoanthanthrone (5,00 g, 10,8 mmol), l'hydroxyde de sodium (2,15 g, 53,9 mmol) et l'aliquat 336 (5,23 g, 12,9 mmol) et buller le mélange 25 min en augmentant graduellement la température à 80 °C. Ajouter rapidement le dithionite de sodium (4,88 g, 28,0 mmol). Lorsque le mélange est de couleur bleu-mauve, rajouter le 1-bromooctane et buller 5 min, puis laisser réagir à 80 °C jusqu'au lendemain. Décanter l'eau, ajouter du méthanol, filtrer le précipité et rincer à l'hexane. Récupérer au CH_2Cl_2, évaporer les solvent sous pression réduite et purifier le produit par chromatographie éclair sur gel de silice avec un éluant constitué d'hexanes à 100 % pour deux volumes, puis un mélange hexanes/CH_2Cl_2 (1 : 1) pour obtenir le composé **24** (6,63 g, 89 %) sous forme d'un solide jaune orange.
Pour caractérisations, voir Giguère, Verolet et coll. 2013.[34]

4,10-dibromo-6,12-bis(triisopropylsilyléthynyl)anthanthrène (25)

Dans un ballon de 250 mL anhydre contenant 90 mL de tétrahydrofurane, introduire le triisopropylsilylacétylène (7,86 g, 43,1 mmol) et buller 5 min. Descendre la température à 0 °C puis ajouter goutte à goutte le *n*-butyllithium 1,6M (26,9 mL, 43,1 mmol) sur une période de 20 min. Laisser agiter sous atmosphère inerte 30 min à 0 °C. Transférer le 4,10-dibromoanthanthrone (4,00 g, 8,62 mmol) préalablement séché sous vide, en une seule portion dans le mélange réactionnel. Laisser réagir 30 min, puis retirer le bain de glace et laisser agiter à température pièce jusqu'au lendemain. Ajouter le chlorure d'étain (II) monohydraté (11,23 g, 37,06 mmol) dilué dans 20 mL d'acide chlorhydrique 50 % goutte à goutte et laisser réagir 30 min. Précipiter le mélange dans le méthanol, filtrer et récupérer le résidu avec du $CHCl_3$. Les solvants sont évaporés par pression réduite et le résidu est ensuite purifié par chromatographie éclair sur gel de silice avec un éluant constitué d'hexanes à 100 %, puis par recristallisation avec de l'hexanes pour obtenir le composé **25** (3,29 g, 48 %) sous forme d'aiguilles rouge foncé.
RMN ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) δ 9.17 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H), 8.76 (dd, *J* = 7.6, 0.9 Hz, 2H), 8.33 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H), 1.46 – 1.31 (m, 40H).
RMN ^{13}C (126 MHz, $CDCl_3$) δ 132.25, 130.57, 130.31, 129.80, 127.31, 126.91, 126.24, 125.44, 122.65, 120.55, 116.74, 105.47, 103.17, 77.27, 77.02, 76.76, 19.00, 11.63.
HRMS (APPI+) : *m/z* calculé pour $C_{44}H_{50}Br_2Si_2$: 792,1818, obtenu : 792,1860 [M*]+.

4,10-(Dimethyl-2,2')dibenzoate-6,12-bis(octyloxy)anthanthrène (26)

Dans un réacteur adapté au four micro-ondes de 30 mL, introduire le composé **24** (0,300 g, 0,435 mmol), l'ester pinacolique de l'acide 2-méthylbenzoateboronique (0,575 g, 2,19 mmol), le carbonate de césium (0,800 g, 2,45 mmol) et le toluène (14 mL). Buller le mélange 10 min, puis ajouter l'acétate de palladium (0,0050 g, 0,022 mmol), le 1,1'-bis(diphénylphosphino)ferrocène (0,024 g, 0,044 mmol) et l'eau (1,4 mL) bullée précédemment à l'azote. Mettre au four micro-ondes à 100 °C durant 16 h sous atmosphère inerte. La solution est ensuite refroidie à la température de la pièce, diluée dans le $CHCl_3$,

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

extraite trois fois avec de l'eau et séchée à l'aide de sulfate de magnésium anhydre. Les solvants sont évaporés par pression réduite et le résidu est ensuite purifié par chromatographie éclair sur gel de silice avec un éluant hexanes/CH_2Cl_2 (3 : 2) pour obtenir le composé **26** (0,307 g, 88 %) sous forme de solide jaune orange. Le produit **26** est sous la forme de deux conformères, expliquant la présence de pics dédoublés en RMN.
RMN ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.79 (ddd, *J* = 8.1, 2.5, 1.0 Hz, 1H), 8.34 (s, 1H), 8.18 (ddd, *J* = 8.0, 2.6, 1.3 Hz, 1H), 8.06 (ddd, *J* = 8.1, 7.5, 1.9 Hz, 1H), 7.83 (ddd, *J* = 7.5, 2.6, 0.9 Hz, 1H), 7.77 (tt, *J* = 7.5, 1.2 Hz, 1H), 7.74 – 7.68 (m, 1H), 7.68 – 7.63 (m, 1H), 4.39 (tq, *J* = 5.2, 1.8 Hz, 2H), 3.30 (d, *J* = 21.2 Hz, 3H), 2.17 – 2.07 (m, 2H), 1.71 (p, *J* = 7.4 Hz, 2H), 1.45 (ddd, *J* = 15.1, 8.8, 6.8 Hz, 2H), 1.39 – 1.26 (m, 6H), 0.91 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H).
RMN ^{13}C (126 MHz, $CDCl_3$) δ 168.02, 167.98, 149.61, 141.70, 141.65, 139.60, 132.08, 132.05, 132.03, 131.93, 131.85, 131.82, 130.37, 127.91, 125.92, 125.73, 125.71, 124.05, 122.53, 122.47, 121.73, 121.71, 121.65, 121.62, 120.40, 119.98, 119.94, 77.28, 77.23, 77.02, 76.77, 76.52, 76.51, 51.87, 51.78, 31.85, 31.83, 30.75, 29.56, 29.34, 26.28, 22.69, 14.14.
HRMS (ESI+) : *m/z* calculé pour $C_{54}H_{56}O_6$: 800,4077 obtenu : 800,4073 [M*]+.

4,10-(Dimethyl-2,2')dibenzoate-6,12-bis(triisopropylsilyléthynyl)anthanthrène (27)

Dans un réacteur adapté au four micro-ondes de 30 mL, introduire le composé **25** (0,300 g, 0,377 mmol), l'ester pinacolique de l'acide 2-méthylbenzoateboronique (0,495 g, 1,89 mmol), le carbonate de césium (0,678 g, 2,08 mmol) et le toluène (12 mL). Buller le mélange 10 min, puis ajouter l'acétate de palladium (0,0090 g, 0,038 mmol), le 1,1'-bis(diphénylphosphino)ferrocène (0,042 g, 0,075 mmol) et l'eau (1,2 mL) bullée précédemment à l'azote. Mettre au four micro-ondes à 110 °C durant 16 h sous atmosphère inerte. La solution est ensuite refroidie à la température de la pièce, diluée dans le $CHCl_3$, extraite trois fois avec de l'eau et séchée à l'aide de sulfate de magnésium anhydre. Les solvants sont évaporés par pression réduite et le résidu est ensuite purifié par chromatographie éclair sur gel de silice avec un gradient d'éluant hexanes/CH_2Cl_2 (7 : 3 à 1 : 1) pour obtenir le composé **27** (0,289 g, 85 %) sous forme de solide jaune orange. Le produit voulu se retrouve sous la forme de deux conformères, expliquant la présence de pics dédoublés en RMN.
Cette réaction n'a pas été reproduite par la suite, malgré toutes les tentatives effectuées. Il est donc nécessaire de mentionner qu'elle n'est pas répétable.
RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.13 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 8.75 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 8.19 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.14 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.96 (dd, *J* = 7.6, 1.0 Hz, 2H), 7.79 – 7.69 (m, 4H), 7.68 – 7.60 (m, 2H), 3.22 (d, *J* = 3.7 Hz, 6H), 1.32 – 1.21 (m, 42H).
RMN ^{13}C (101 MHz, $CDCl_3$) δ 167.78, 167.77, 141.62, 141.60, 141.26, 141.24, 132.48, 132.48, 132.06, 132.05, 132.00, 131.95, 131.65, 131.61, 131.43, 131.42, 131.18, 130.44, 127.99, 126.64, 126.33, 125.46, 123.71, 123.65, 122.19, 121.51, 117.20, 104.35, 104.22, 77.30, 76.99, 76.67, 51.74, 51.68, 18.86, 11.54.
HRMS (APPI+) : *m/z* calculé pour $C_{60}H_{64}O_4Si_2$: 904,4343 obtenu : 904,4351 [M*]+.

Acide 2,2'-(6,12-bis(octyloxy)anthanthrène)-4,10-dibenzoïque (28)

Dans un ballon de 50 mL, introduire le composé **26** (0,170 g, 0,212 mmol), le tétrahydrofurane (14 mL), le méthanol (3 mL) et l'hydroxyde de potassium (0,190 g, 3,40 mmol). Amener le mélange à reflux et laisser agiter durant 4 h. Les solvants sont évaporés par pression réduite et de l'acide chlorhydrique à 25 % v/v est ajouté. Le mélange est ensuite filtré et le résidu est récupéré directement sur le papier filtre pour obtenir le produit **28** de façon quantitative.

RMN ^{1}H (500 MHz, DMSO-d6) δ 12.35 (s, 2H), 8.75 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 8.25 (d, J = 5.1 Hz, 2H), 8.15 (td, J = 7.9, 5.4 Hz, 2H), 8.10 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.83 – 7.74 (m, 4H), 7.72 – 7.64 (m, 4H), 4.43 – 4.31 (m, 4H), 2.04 (tt, J = 10.7, 5.2 Hz, 4H), 1.70 – 1.62 (m, 4H), 1.40 (q, J = 7.6, 6.9 Hz, 5H), 1.33 – 1.21 (m, 13H), 0.85 (t, J = 6.8 Hz, 6H).
RMN ^{13}C (126 MHz, DMSO-d6) δ 168.58, 168.56, 149.56, 149.54, 140.73, 140.71, 140.22, 140.19, 133.39, 133.14, 132.12, 132.09, 132.07, 131.99, 131.95, 130.40, 129.65, 128.91, 128.59, 126.70, 126.68, 125.88, 125.86, 123.85, 123.83, 123.12, 123.09, 121.68, 121.60, 121.59, 120.61, 120.59, 119.48, 119.47, 76.61, 40.74, 40.58, 40.41, 40.24, 40.08, 39.91, 39.74, 31.59, 30.55, 29.23, 29.08, 26.17, 22.45, 14.27.
HRMS (ESI+) : *m/z* calculé pour $C_{52}H_{53}O_6$: 773,3842 obtenu : 773,3827 [M+H]+.

Acide 2,2'-(6,12-bis(triisopropylsilyléthynyl)anthanthrène)-4,10-dibenzoïque (29)

Les caractérisations n'ont pas pu être menées sur ce composé et son obtention n'a pas pu être confirmée puisque la réaction la précédant n'est pas répétable.

Annexe 2 : Spectres RMN

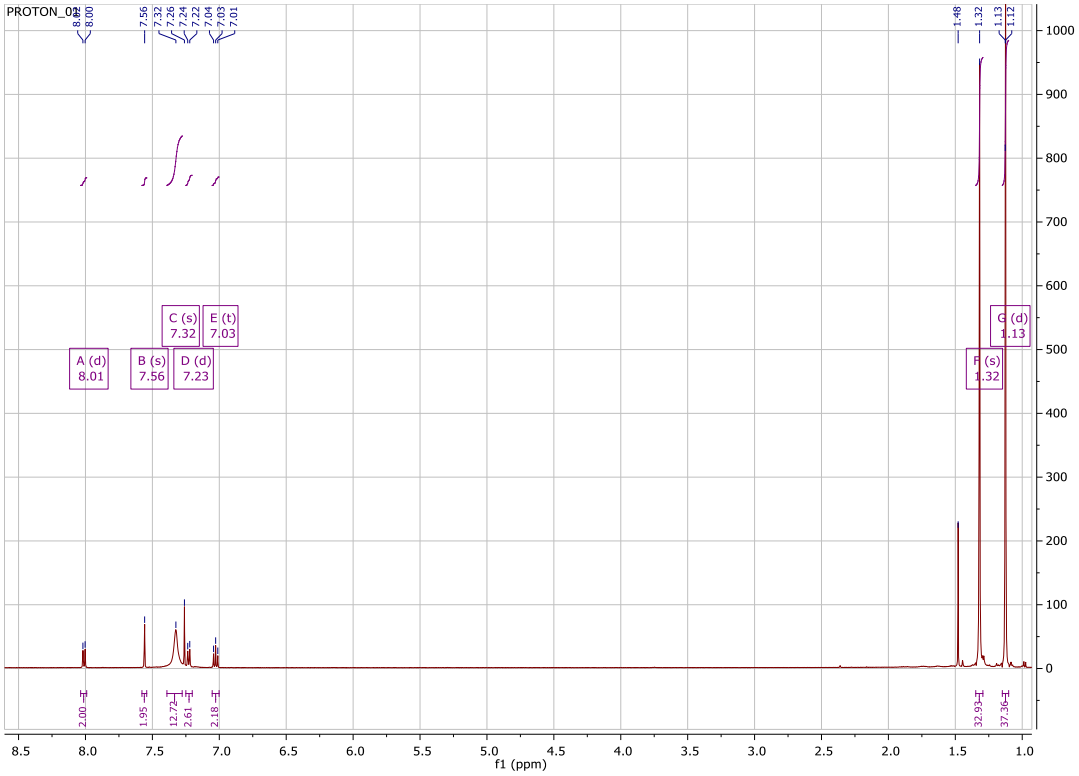

*Figure 65 : Spectre RMN ^{1}H du composé p-tert-butylphényle (**1**) dans le chloroforme-d à 25 °C.*

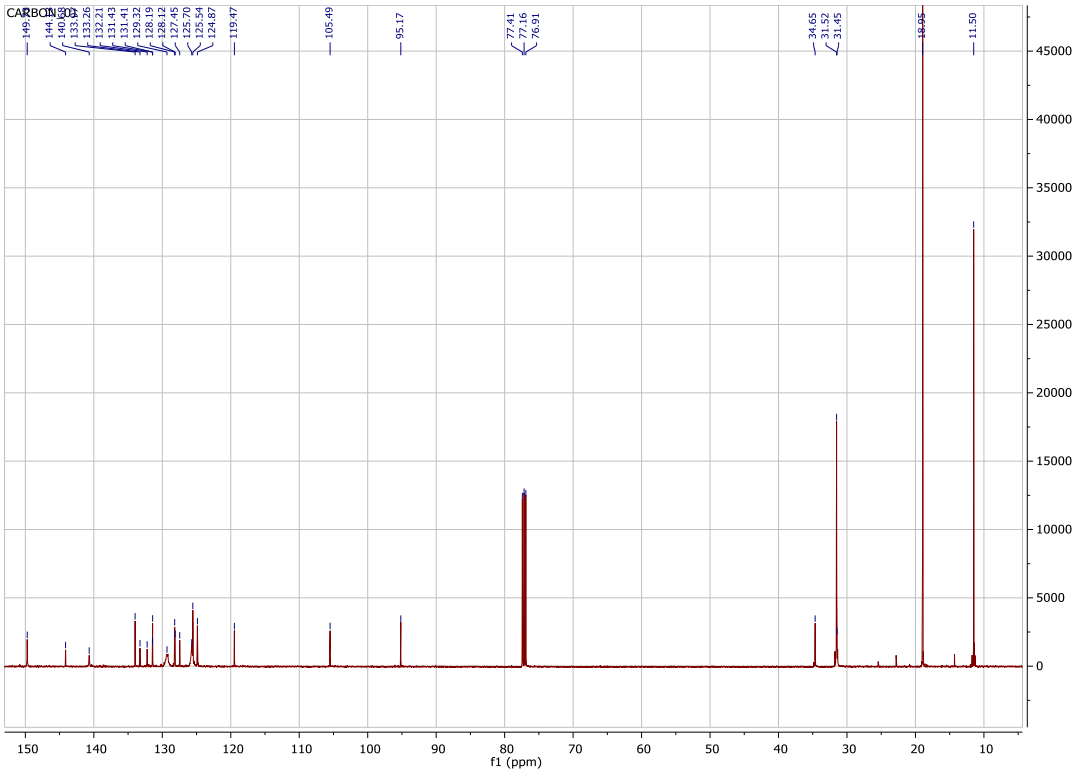

*Figure 66 : Spectre RMN ^{13}C du composé p-tert-butylphényle (**1**) dans le chloroforme-d à 25 °C.*

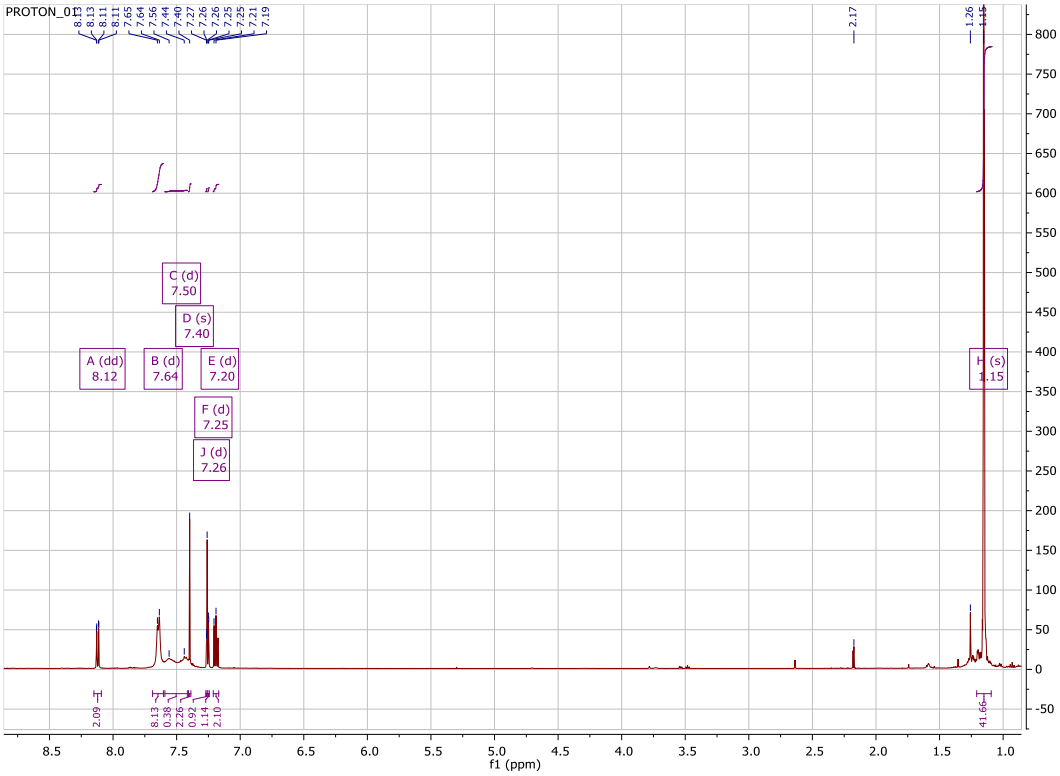

*Figure 67 : Spectre RMN ^{1}H du composé p-cyanophényle (**2**) dans le chloroforme-d à 25 °C.*

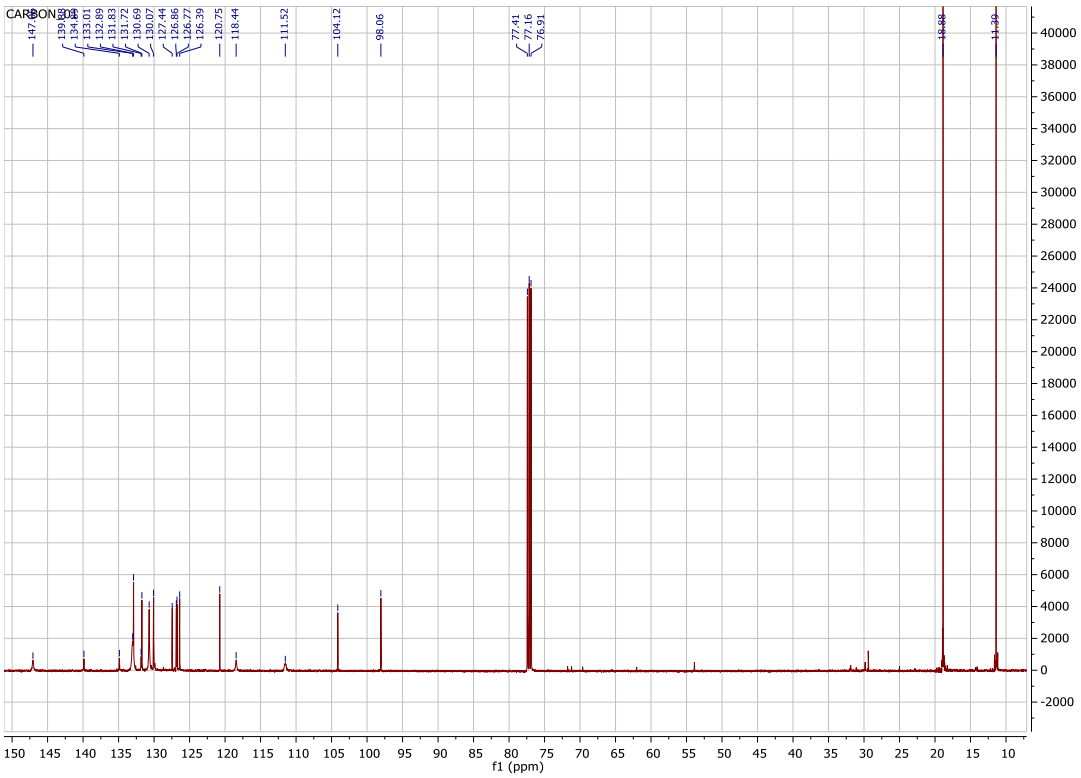

*Figure 68 : Spectre RMN ^{13}C du composé p-cyanophényle (**2**) dans le chloroforme-d à 25 °C.*

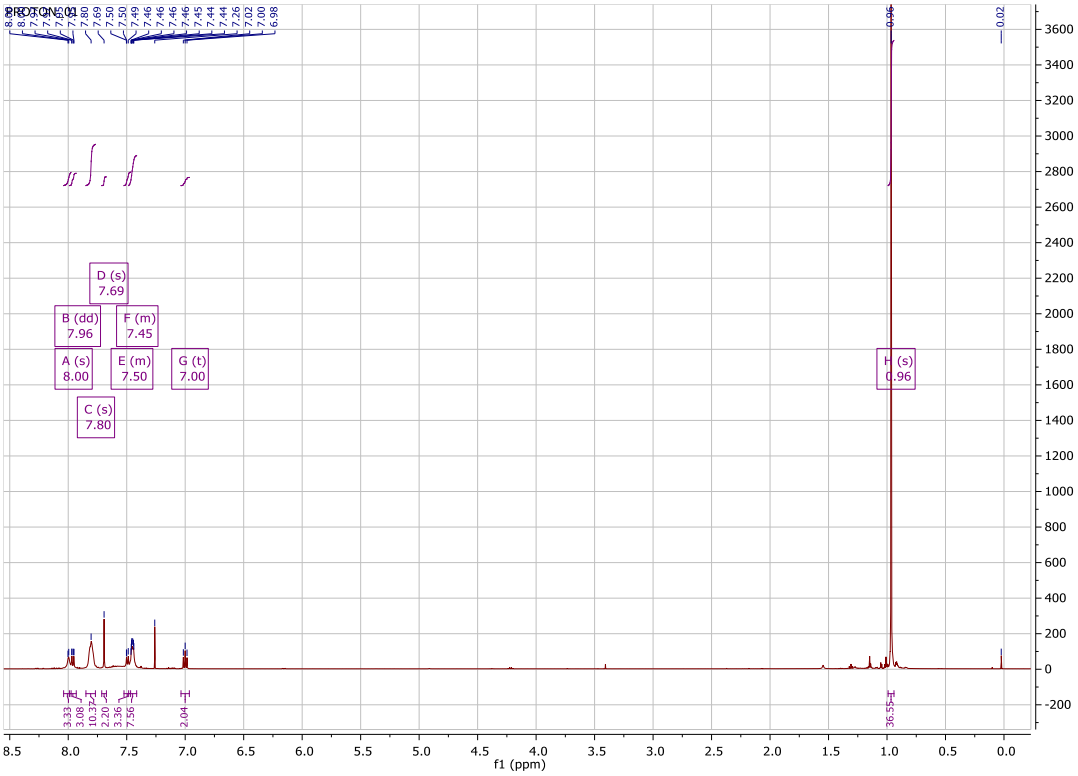

*Figure 69 : Spectre RMN ^{1}H du composé 2-naphtyle (**3**) dans le chloroforme-d à 25 °C.*

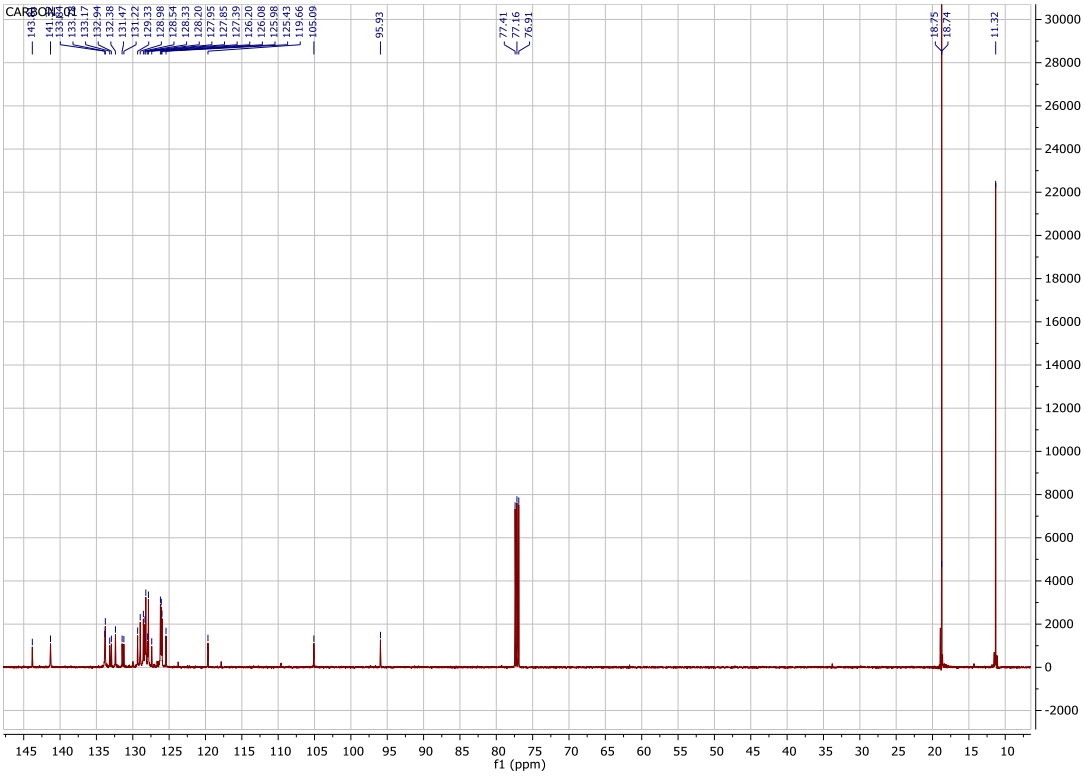

*Figure 70 : Spectre RMN ^{13}C du composé 2-naphtyle (**3**) dans le chloroforme-d à 25 °C.*

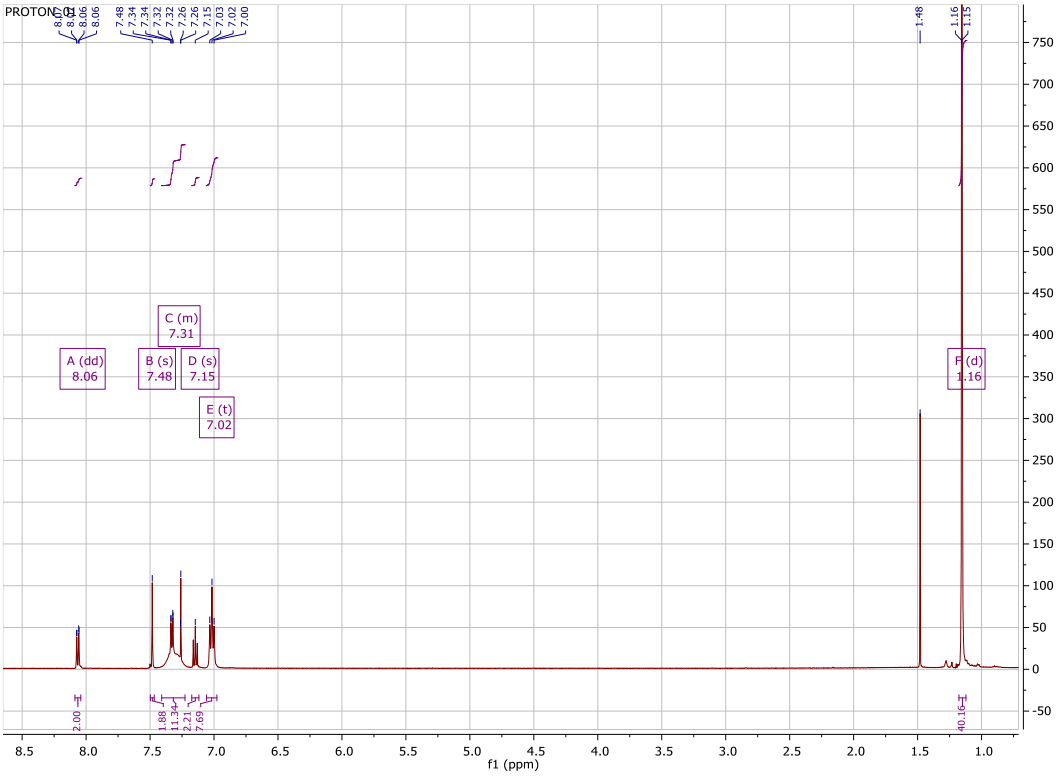

*Figure 71 : Spectre RMN ^{1}H du composé 4-fluorophényle (**4**) dans le chloroforme-d à 50 °C.*

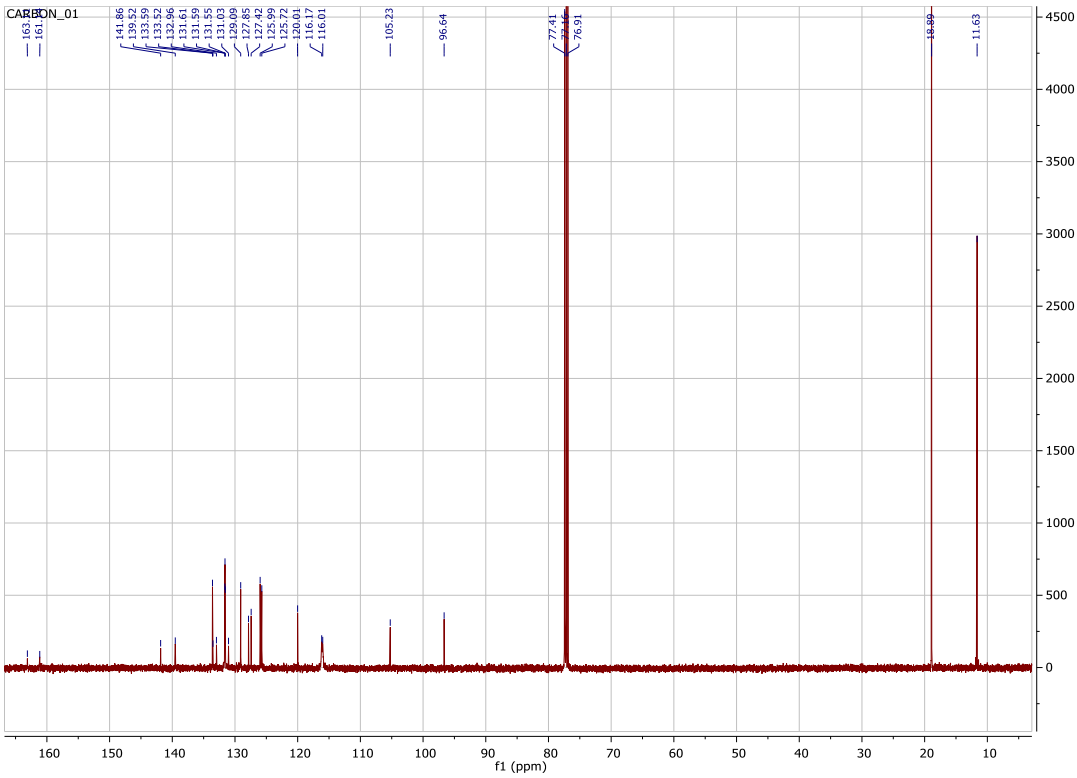

*Figure 72 : Spectre RMN ^{13}C du composé 4-fluorophényle (**4**) dans le chloroforme-d à 50 °C.*

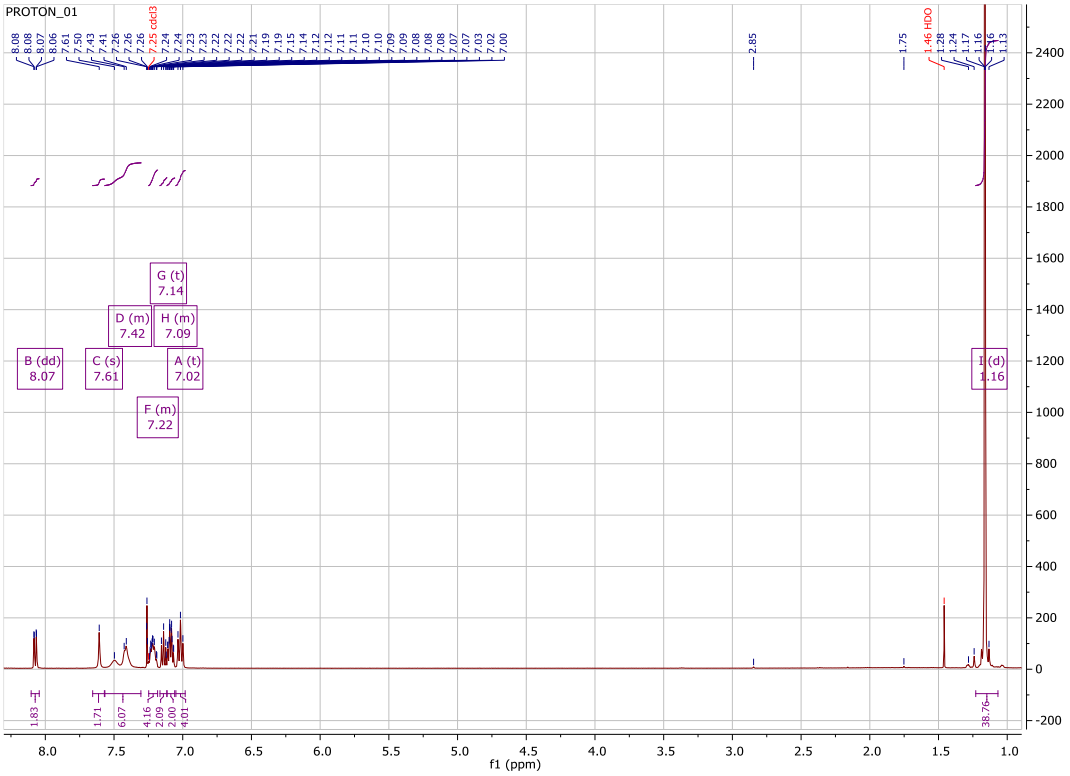

*Figure 73 : Spectre RMN ^{1}H du composé 2-fluorophényle (**5**) dans le chloroforme-d à 50 °C.*

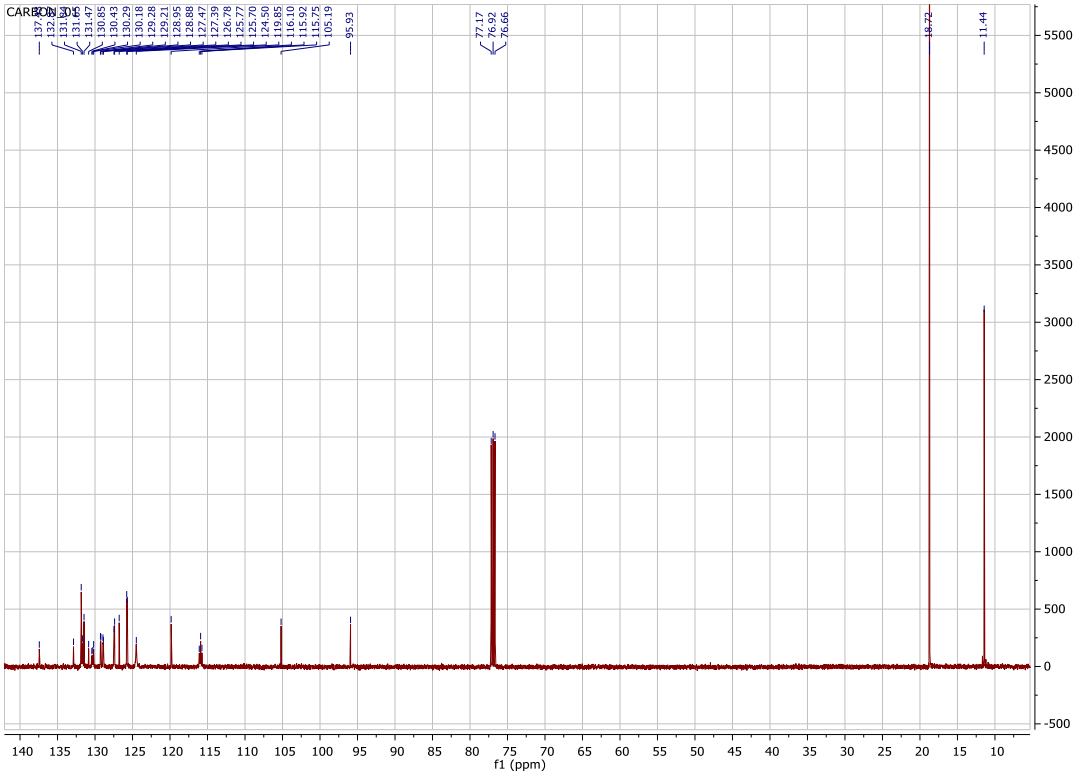

*Figure 74 : Spectre RMN ^{13}C du composé 2-fluorophényle (**5**) dans le chloroforme-d à 50 °C.*

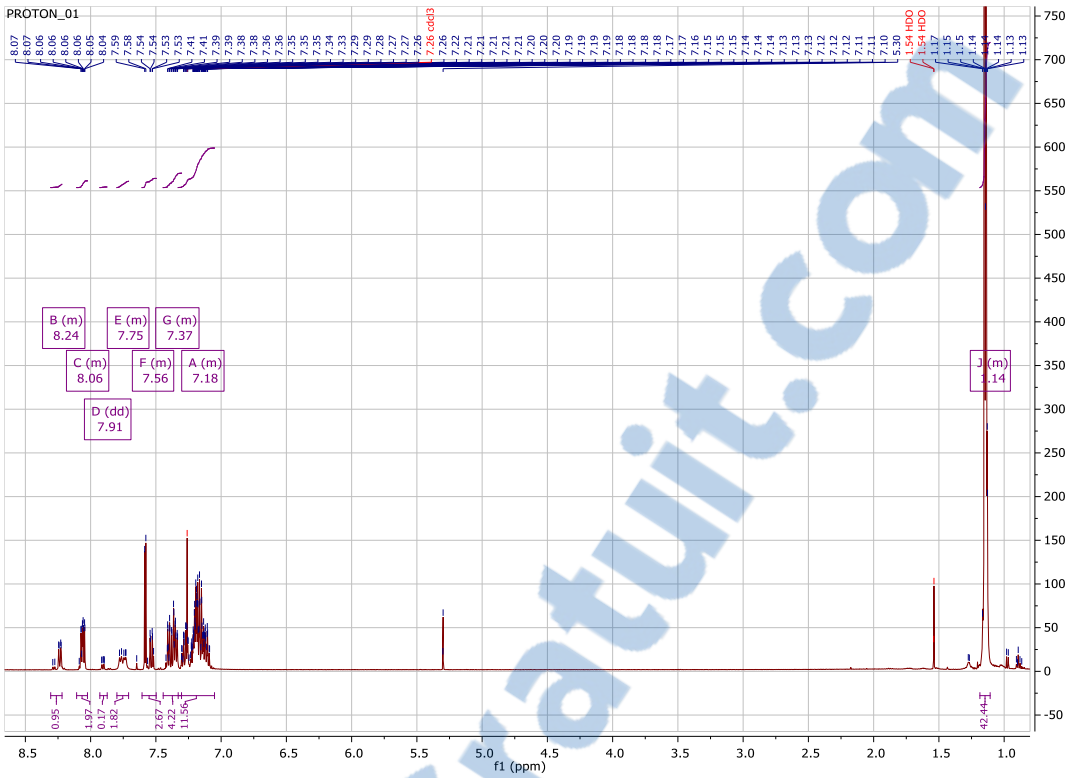

*Figure 75 : Spectre RMN ^{1}H du composé 2-chlorophényle (**6**) dans le chloroforme-d à 50 °C.*

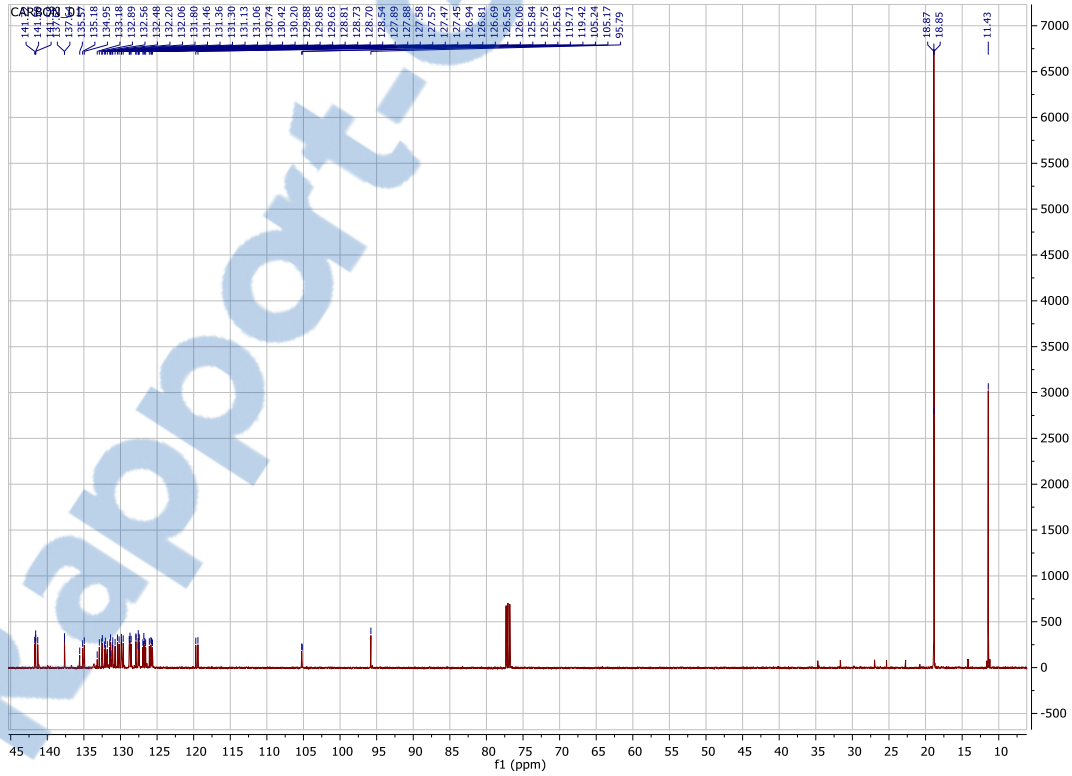

*Figure 76 : Spectre RMN ^{13}C du composé 2-chlorophényle (**6**) dans le chloroforme-d à 50 °C.*

Rapport-Gratuit.com

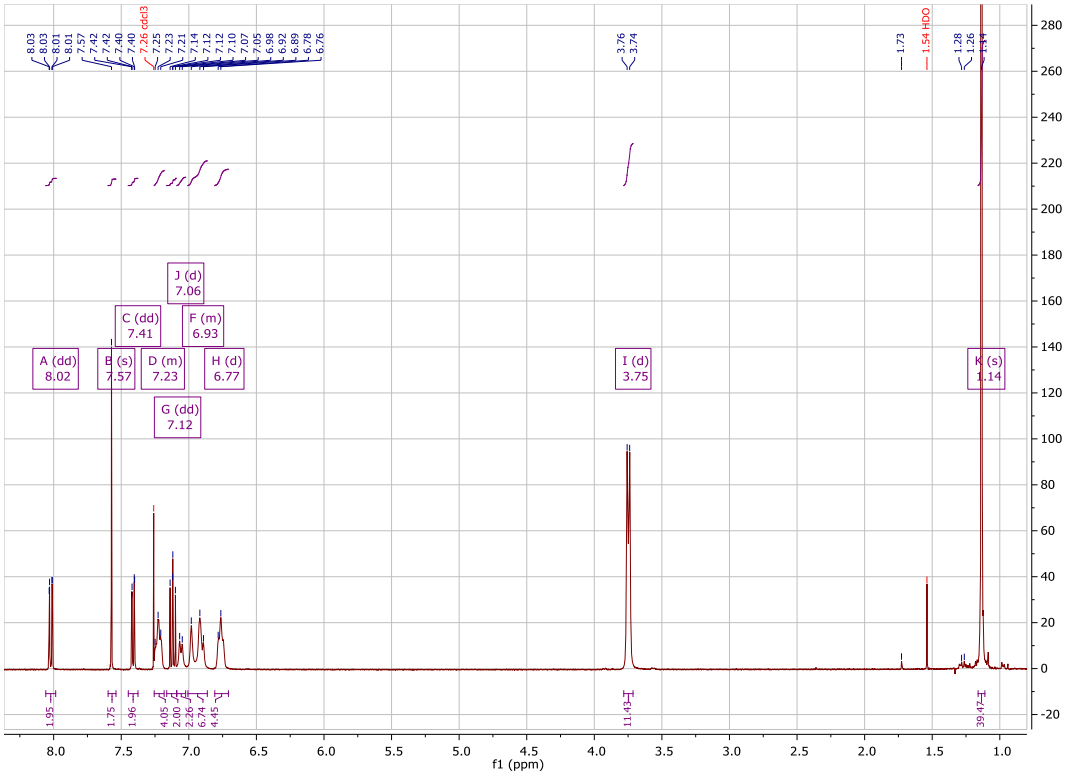

*Figure 77 : Spectre RMN ^{1}H du composé 3-méthoxyphényle (**7**) dans le chloroforme-d à 55 °C.*

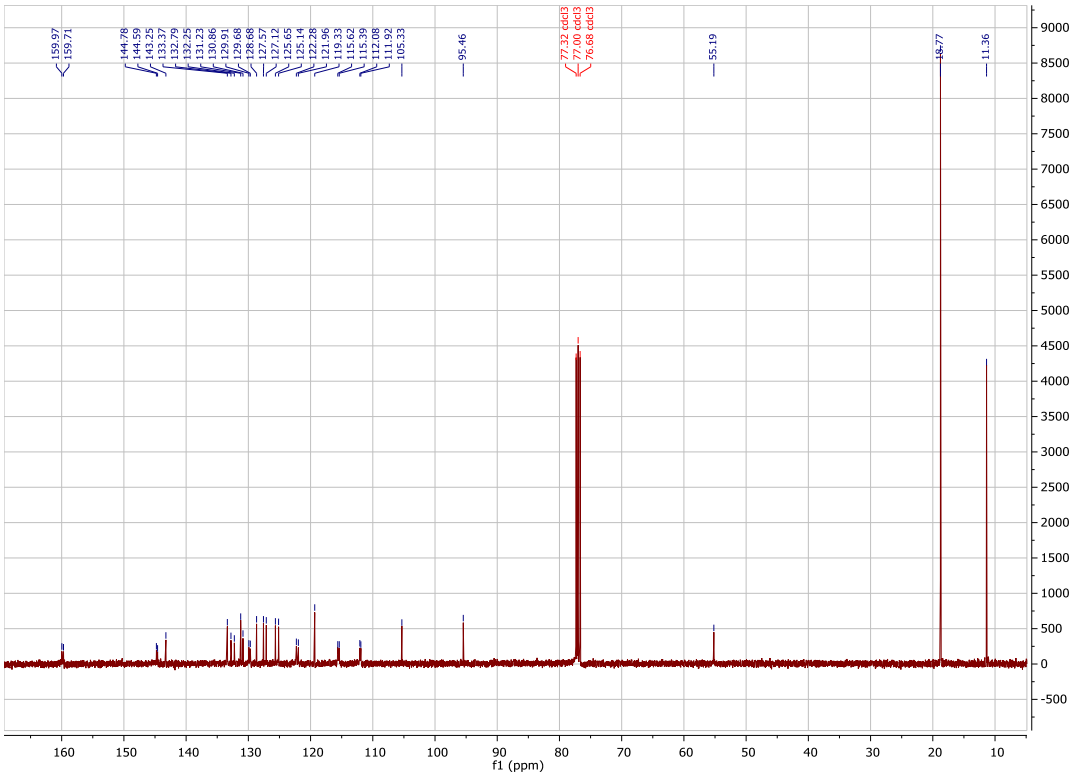

*Figure 78 : Spectre RMN ^{13}C du composé 3-méthoxyphényle (**7**) dans le chloroforme-d à 55 °C.*

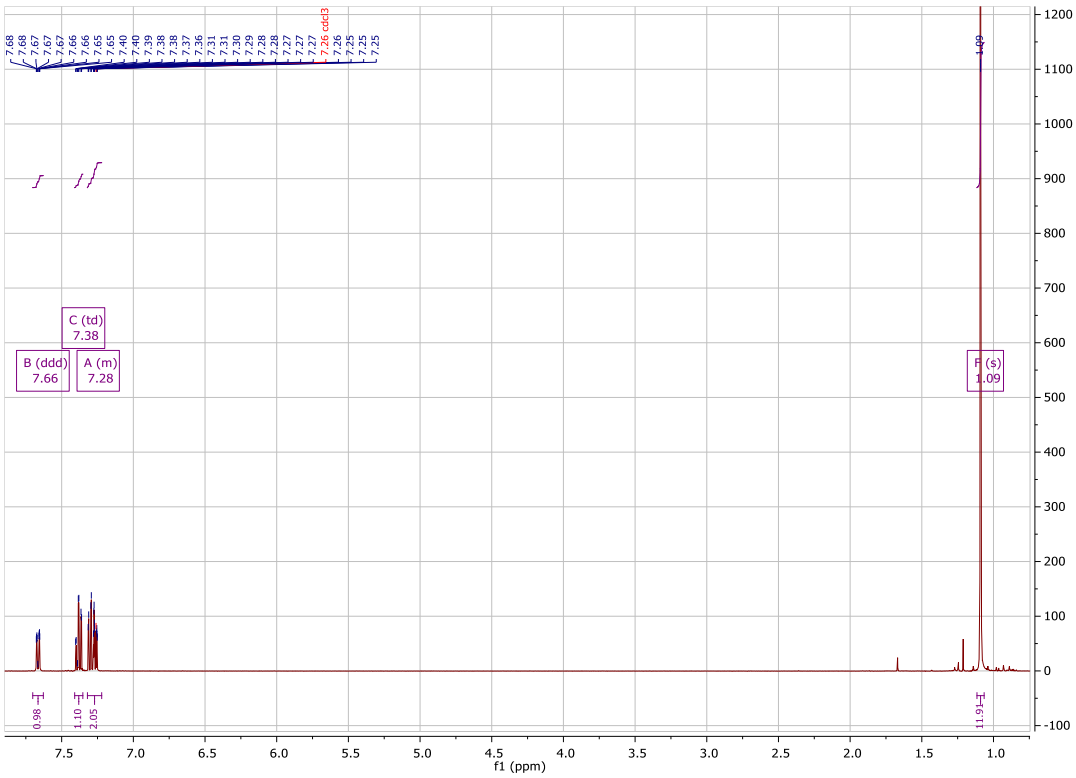

*Figure 79 : Spectre RMN ^{1}H du 2,2'-bispinacolborane-1,1'-biphényle (**21**) dans le chloroforme-d à 25 °C.*

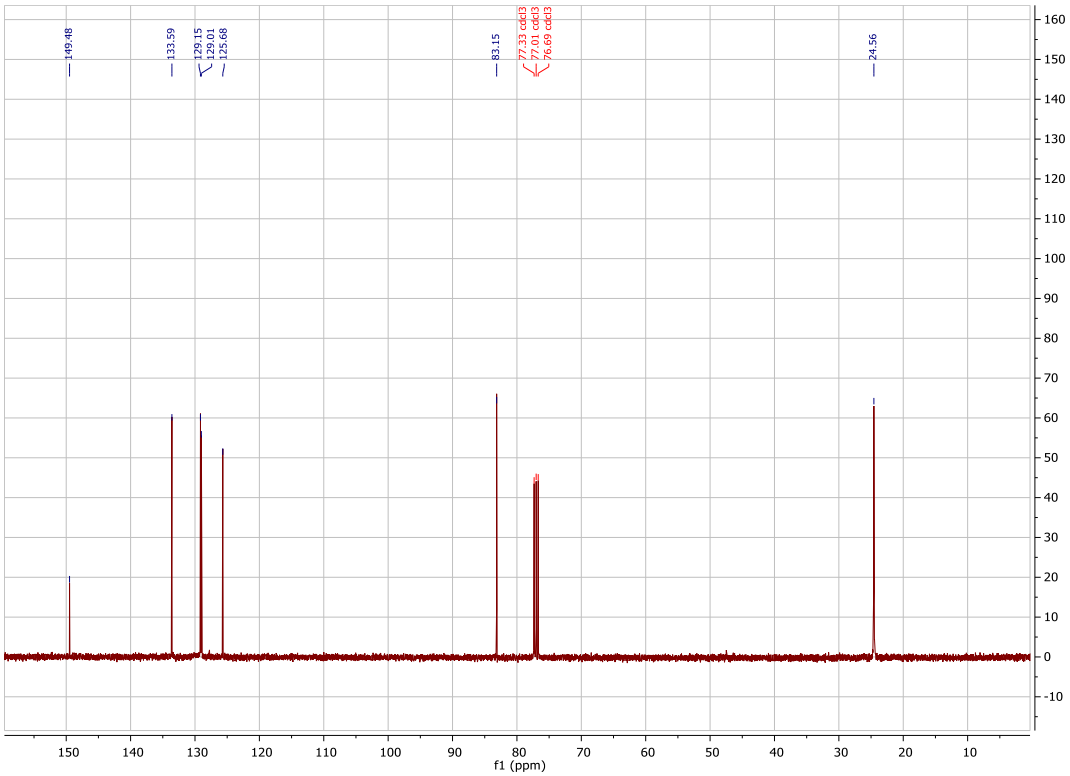

*Figure 80 : Spectre RMN ^{13}C du 2,2'-bispinacolborane-1,1'-biphényle (**21**) dans le chloroforme-d à 25 °C.*

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

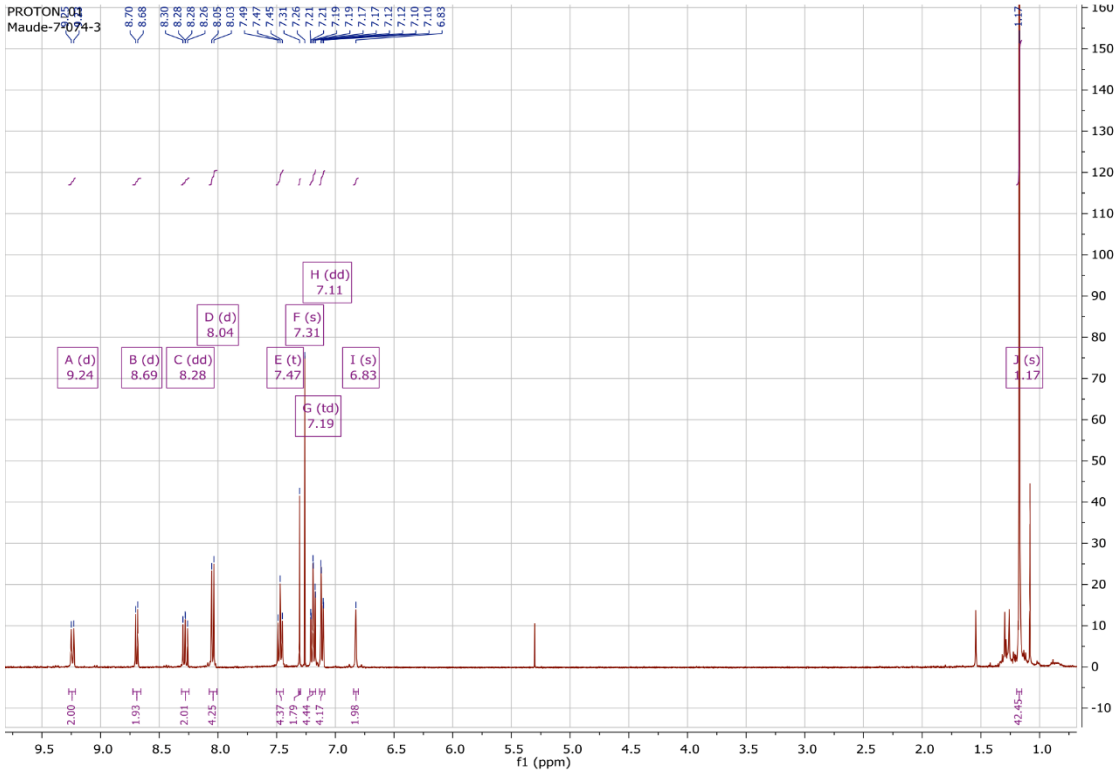

*Figure 81 : Spectre RMN ^{1}H du composé fluorényle (proton, **22 b**) dans le chloroforme-d à 25 °C.*

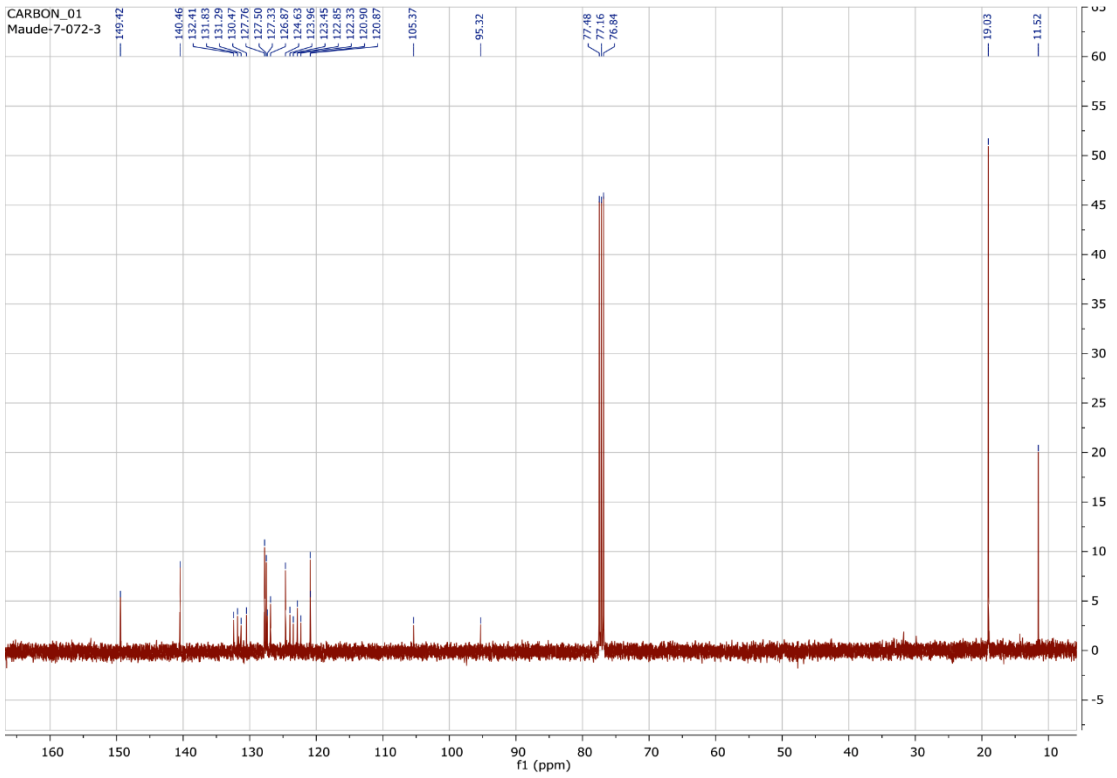

*Figure 82 : Spectre RMN ^{13}C du composé fluorényle (proton, **22b**) dans le chloroforme-d à 25 °C.*

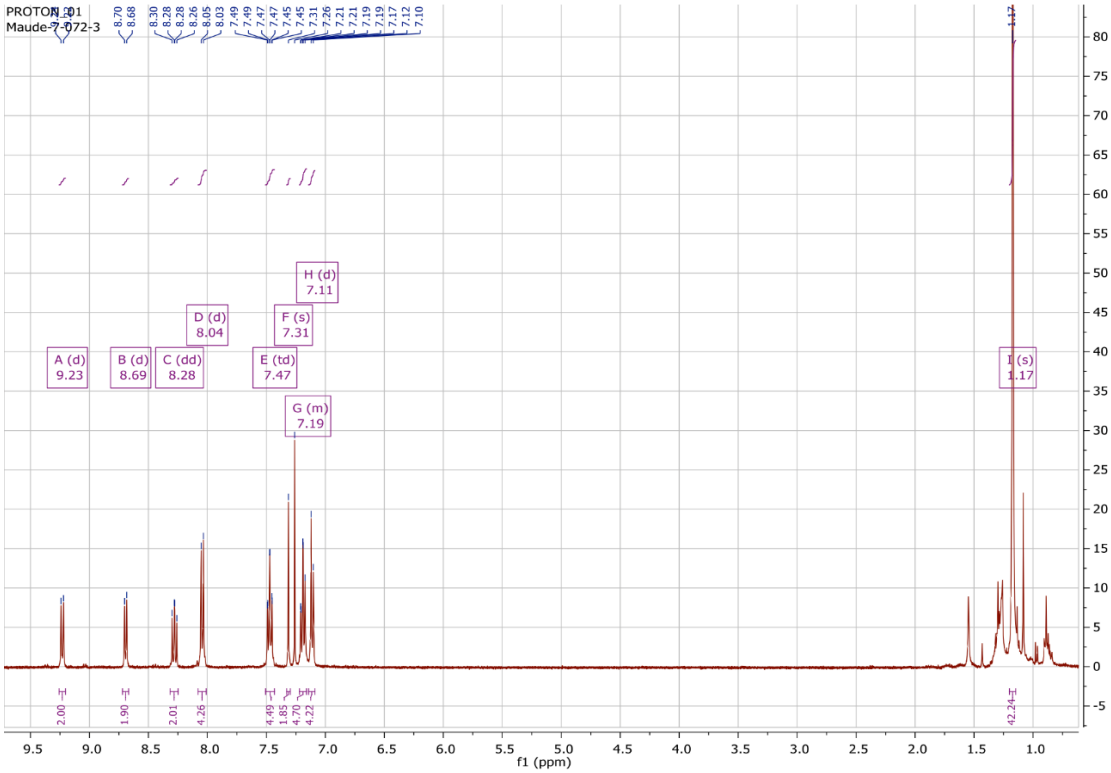

*Figure 83 : Spectre RMN ^{1}H du composé fluorényle (deutérium, **22c**) dans le chloroforme à 25 °C.*

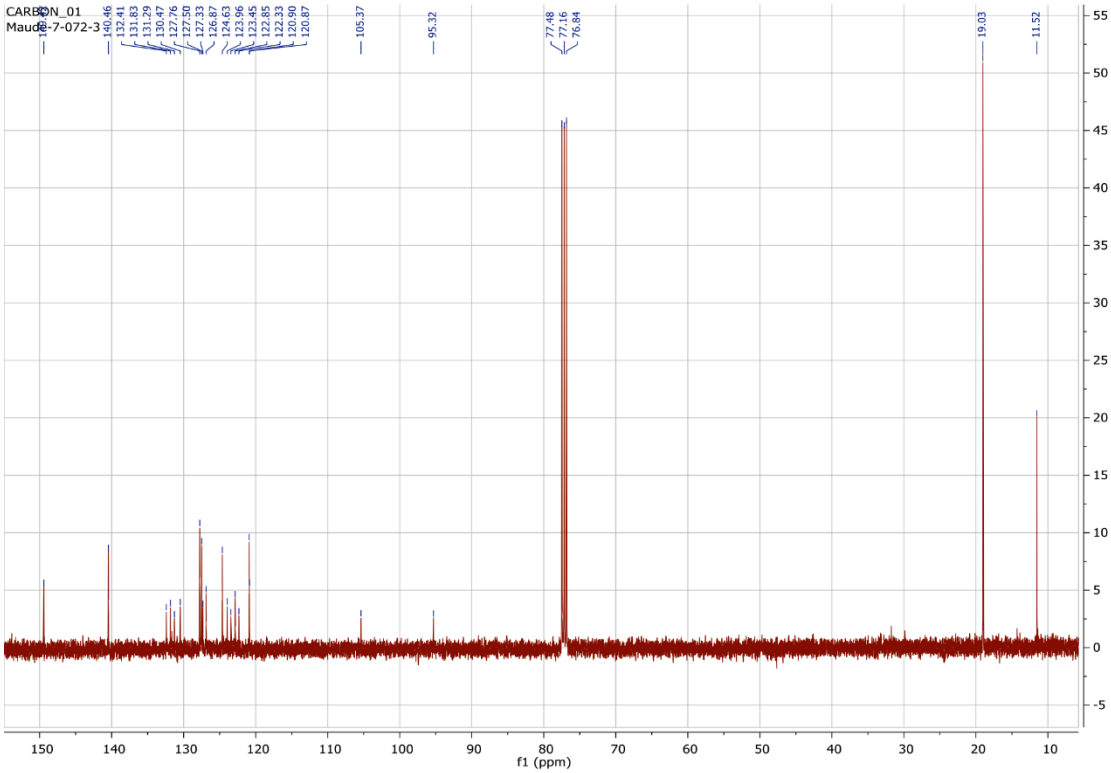

*Figure 84 : Spectre RMN ^{13}C du composé fluorényle (deutérium, **22c**) dans le chloroforme-d à 25 °C.*

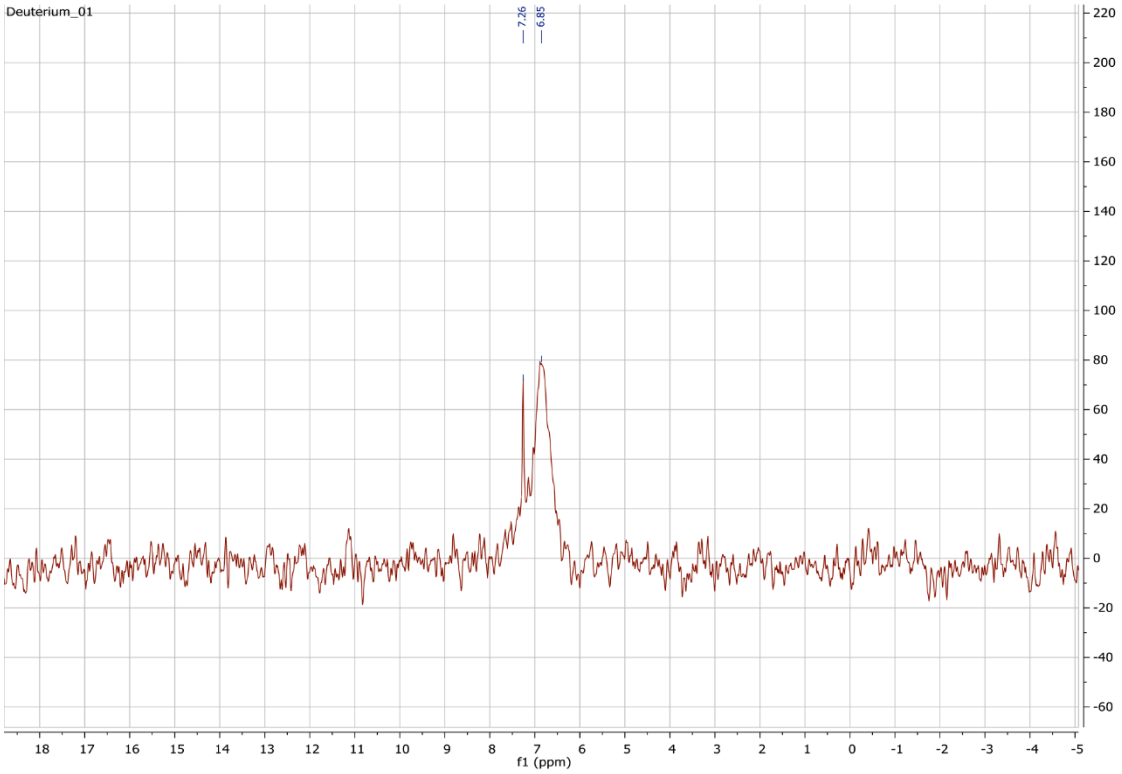

*Figure 85 : Spectre RMN ^{2}H du composé fluorényle (deutérium, **22c**) dans le chloroforme-d à 25 °C.*

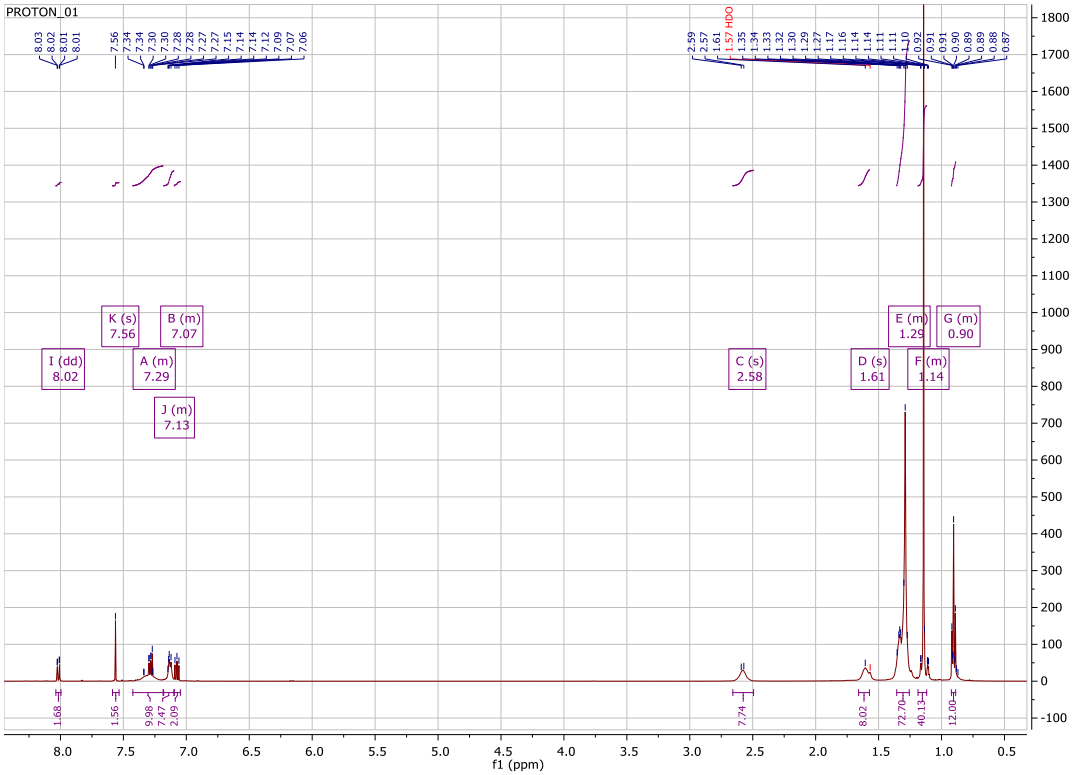

*Figure 86 : Spectre RMN ^{1}H du composé p-dodécylphényle (**23**) dans le chloroforme-d à 25 °C.*

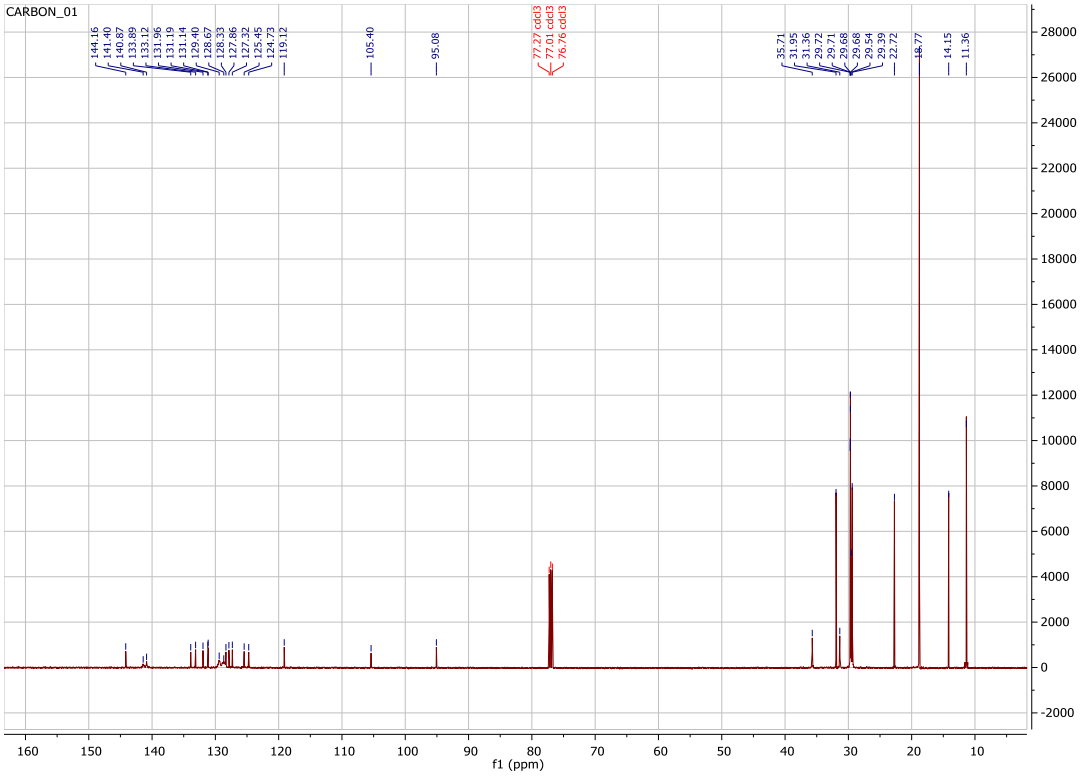

*Figure 87 : Spectre RMN ^{13}C du composé p-dodécylphényle (**23**) dans le chloroforme-d à 25 °C.*

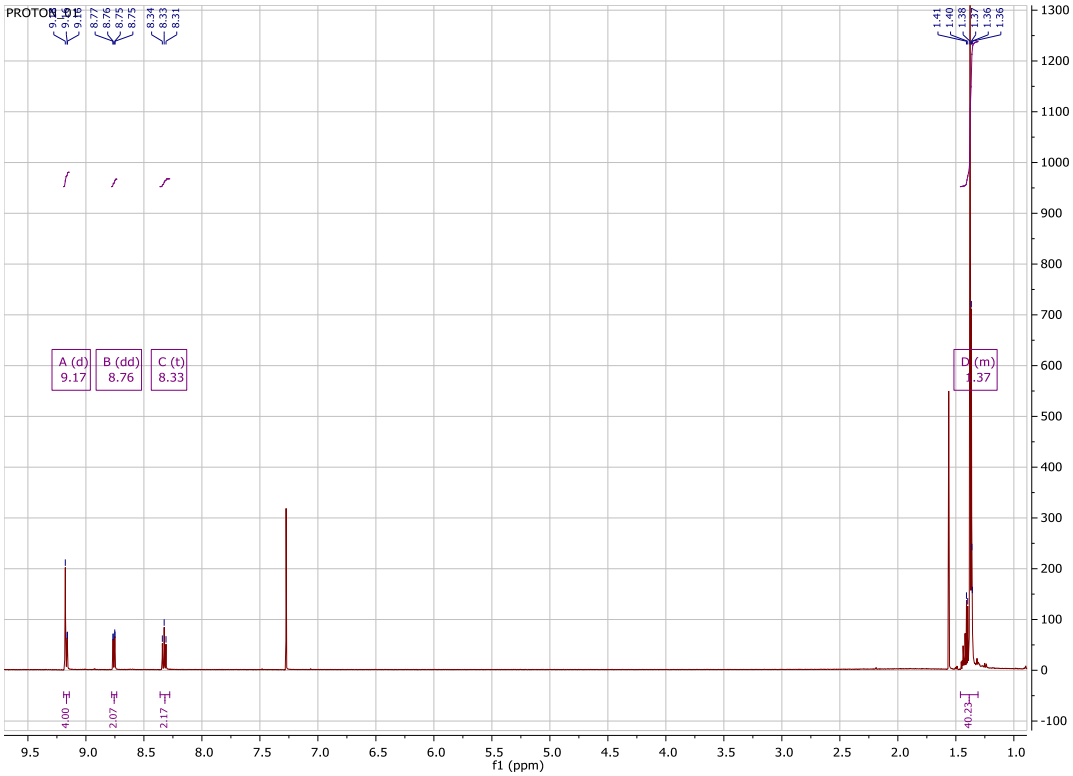

*Figure 88 : Spectre RMN ^{1}H du 4,10-dibromo-6,12-bis(triisopropylsilyléthynyl)anthanthrène (**25**) dans le chloroforme-d à 25 °C.*

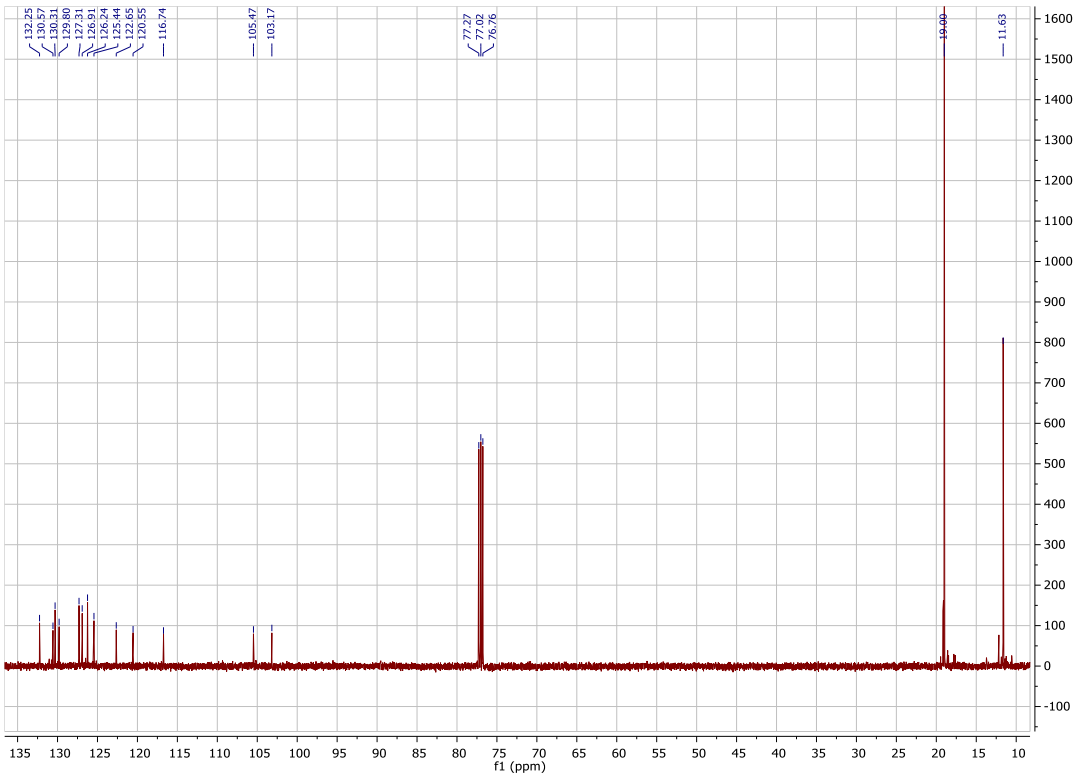

*Figure 89 : Spectre RMN ^{13}C du 4,10-dibromo-6,12-bis(triisopropylsilyléthynyl)anthanthrène (**25**) dans le chloroforme-d à 25 °C.*

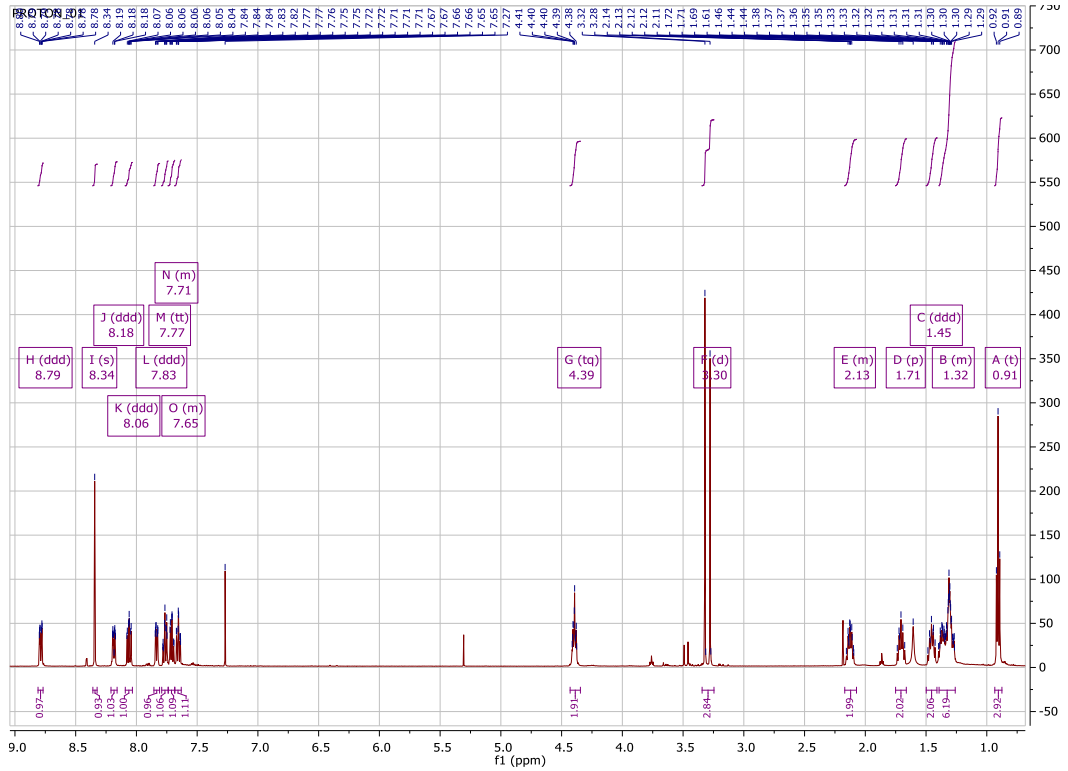

*Figure 90 : Spectre RMN ^{1}H du 4,10-(Diméthyl-2,2')dibenzoate-6,12-bis(octyloxy)anthanthrène (**26**) dans le chloroforme-d à 25 °C.*

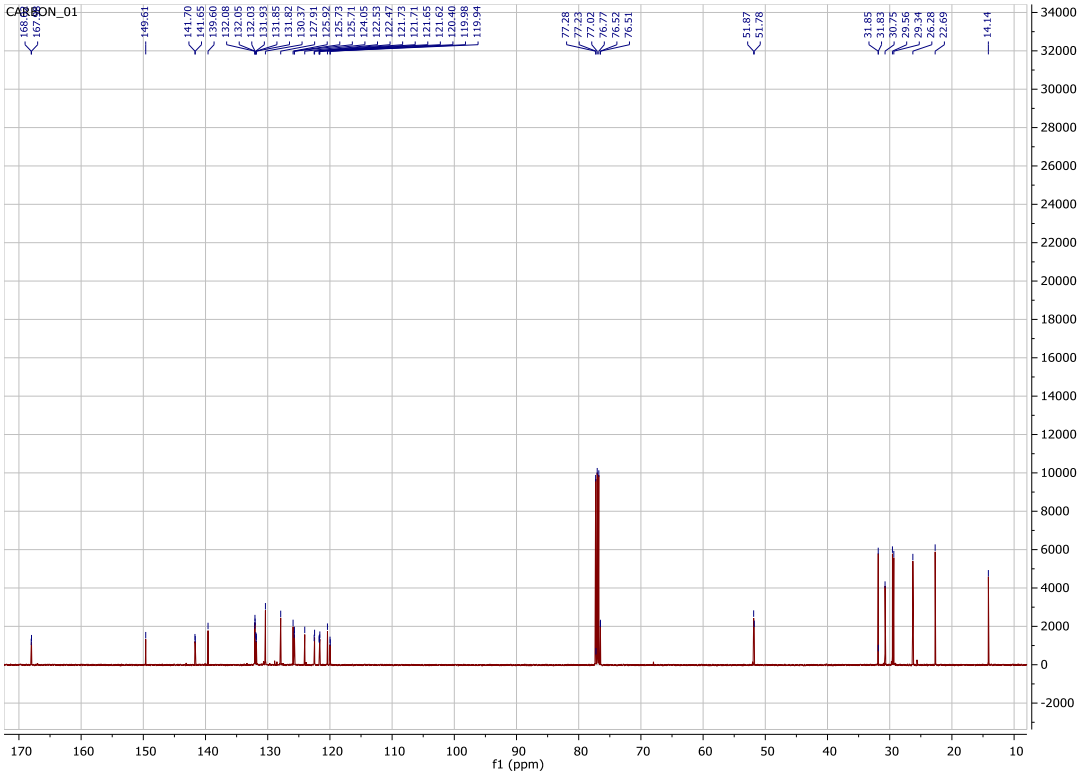

*Figure 91 : Spectre RMN ^{13}C du 4,10-(Diméthyl-2,2')dibenzoate-6,12-bis(octyloxy)anthanthrène (**26**) dans le chloroforme-d à 25 °C.*

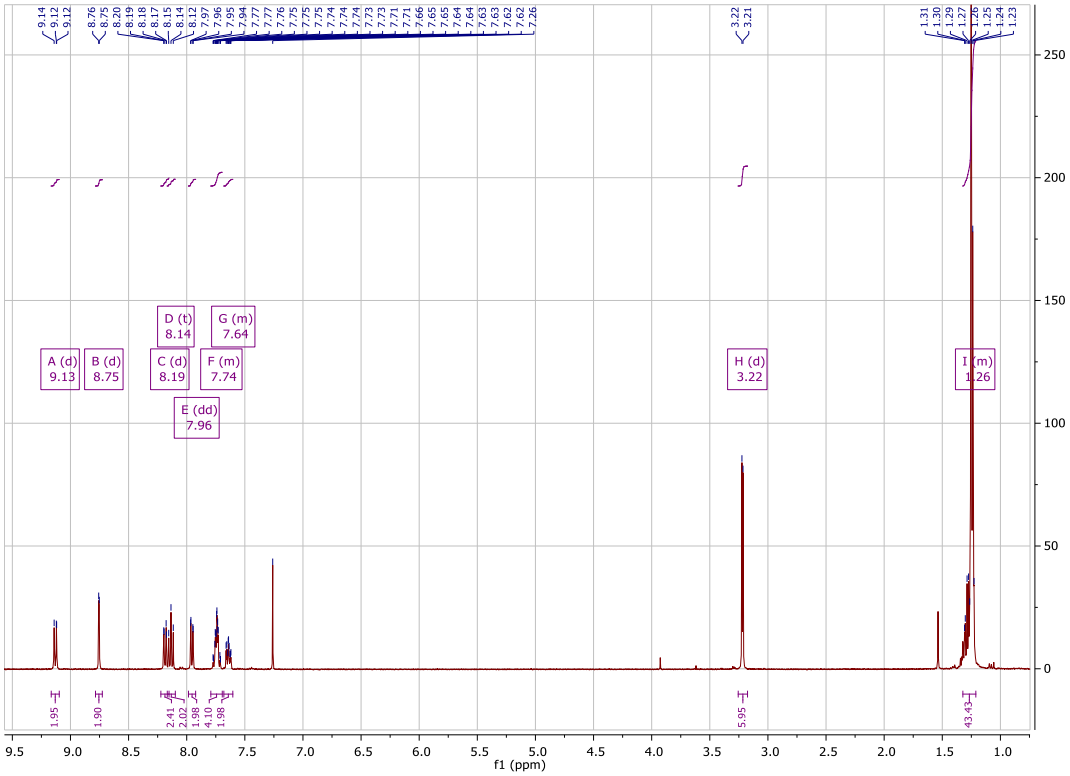

*Figure 92 : Spectre RMN ^{1}H du 4,10-(Diméthyl-2,2')dibenzoate-6,12-bis(triisopropylsilyléthynyl)anthanthrène (**27**) dans le chloroforme-d à 25 °C.*

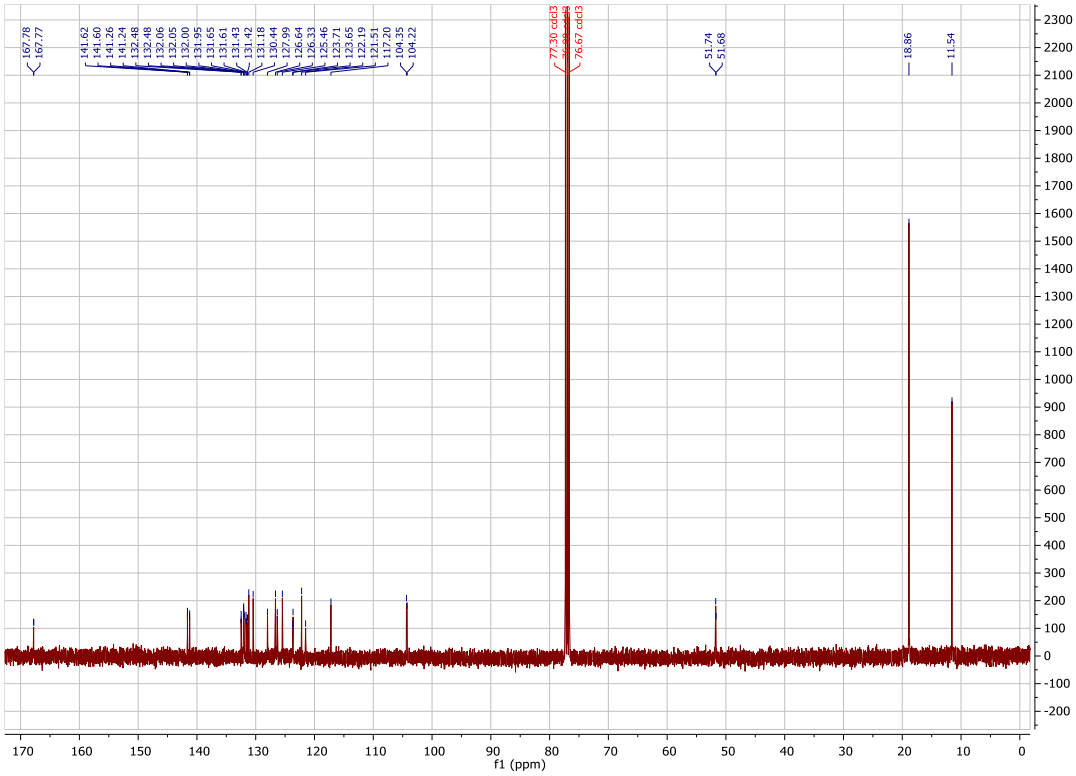

*Figure 93 : Spectre RMN ^{13}C du 4,10-(Diméthyl-2,2')dibenzoate-6,12-bis(triisopropylsilyléthynyl)anthanthrène (**27**) dans le chloroforme-d à 25 °C.*

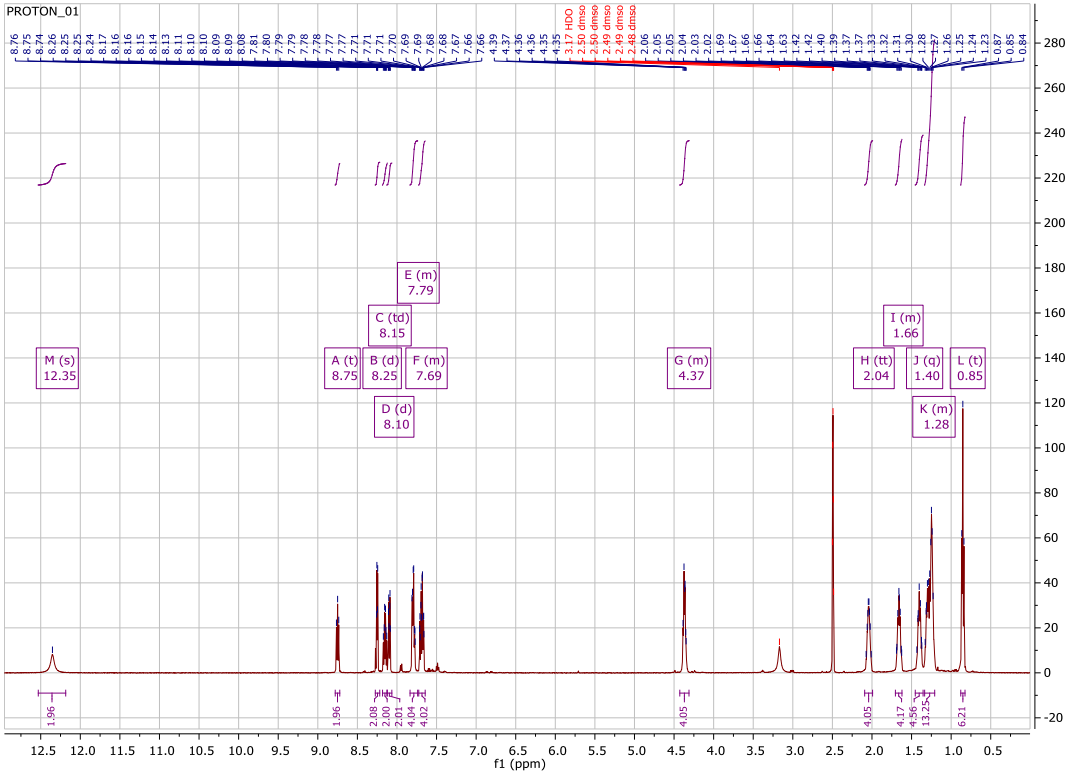

*Figure 94 : Spectre RMN ^{1}H de l'acide 2,2'-(6,12-bis(triisopropylsilyléthynyl)anthanthrène)-4,10-dibenzoïque (**28**) dans le DMSO-d_6 à 25°C.*

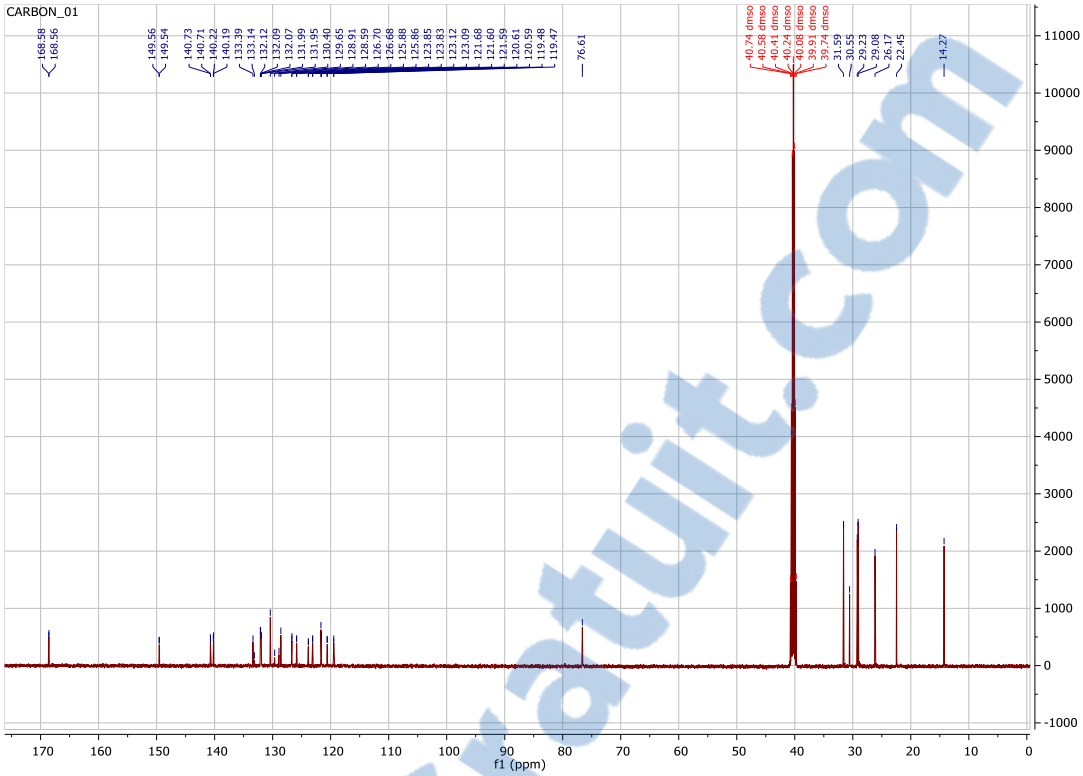

*Figure 95 : Spectre RMN ^{13}C de l'acide 2,2'-(6,12-bis(triisopropylsilyléthynyl)anthanthrène)-4,10-dibenzoïque (**28**) dans le DMSO-d_6 à 25°C.*

Annexe 3 : Données cristallographiques du composé 2

L'acquisition des données a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre *Venture Metaljet* de *Bruker* en utilisant la radiation GaKα (λ= 1.34139 Å). Durant toute la durée de l'expérience, l'échantillon a été gardé à une température constante de 150 K en utilisant un appareil refroidissant à l'azote liquide *Oxford CryoStream*. Les paramètres de réseaux ont été déterminés en utilisant les réflexions de trois ensembles de 104 photographies récoltées et mesurées à l'aide de la suite de programmes *APEX3*. L'intégration des photographies a été faite à l'aide du programme *SAINT* et une correction sur l'absorption a été appliquée par le programme *SADABS*. La structure a été résolue en utilisant le programme *SHELXT* par des méthodes directes et le raffinement a été fait à l'aide du *SHELXL-2016/6*. Tous les calculs ont été effectués dans le logiciel *OLEX2 GUI*. Les positions des atomes, autres que les atomes d'hydrogène, ont été raffinées de façon anisotrope en utilisant la matrice pleine des moindres carrés pondérée sur F^2. Les atomes d'hydrogène ont été inclus dans des positions calculées et traités comme des atomes dépendants en utilisant les paramètres par défaut de *SHELXL*. L'acquisition des résultats a dû être tronquée à une faible résolution (thêta max = 47,6°) puisque le cristal ne diffractait pas aux grands angles, et ce, malgré l'utilisation d'une source à haute intensité. La structure résolue comporte des molécules de chloroforme (utilisé comme solvant lors de la cristallisation) qui semblent tordues. Quelques-unes ont pu être modélisées en divisant les atomes dans la partie tordue, mais les autres ont dû être comptabilisés en utilisant l'option *SQUEEZE* intégrée sans le programme *PLATON*. Le programme *PLATON* a calculé un volume accessible au solvant de 730 $Å^3$ occupé par 248 électrons, ce qui correspond approximativement à quatre molécules de chloroforme. Les informations cristallographiques pour toutes les phases obtenues sont résumées dans le

Rapport-Gratuit.com

Tableau 7 et la Figure 96. Les données cristallographiques ont été déposées avec CCDC (CCDC 1542456). Ces données sont disponibles sur demande au *Cambridge Crystallographic Data Centre*, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK, courriel : deposit@ccdc.cam.ac.uk, ou sur internet au www.ccdc.cam.ac.uk.

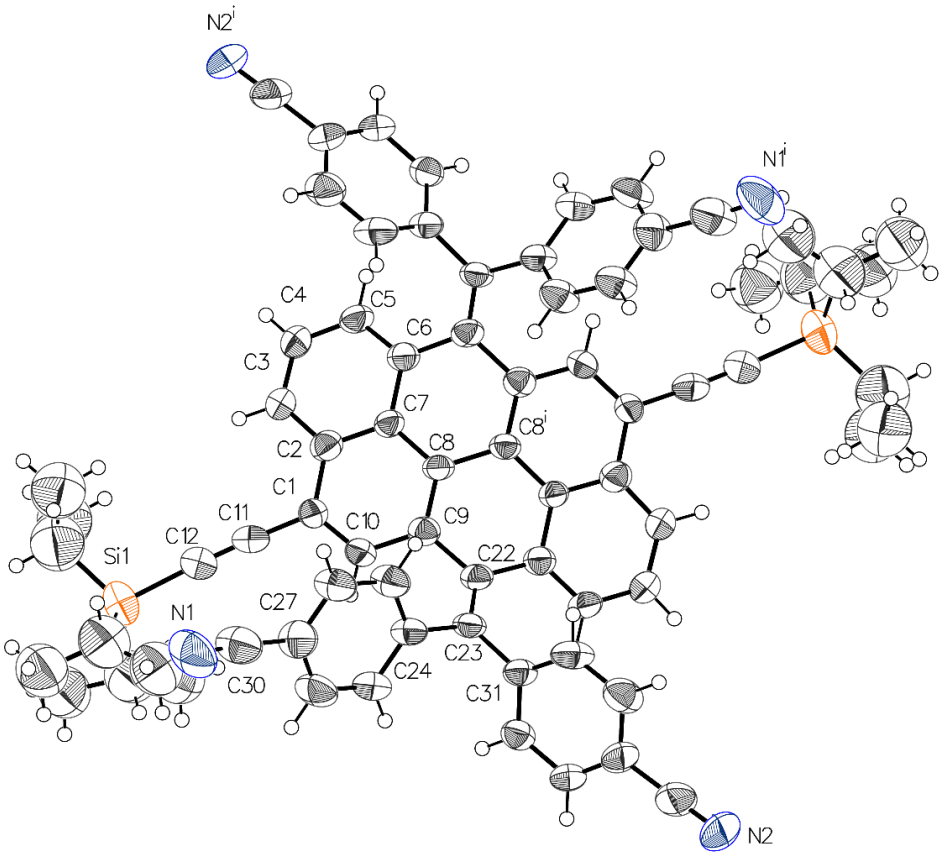

Figure 96 : Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot (ORTEP) du compose 2 avec les ellipsoïdes thermaux fixés au niveau de probabilité de 50 %. Les atomes d'hydrogène sont montrés avec un rayon arbitraire.

Tableau 7 : Données cristallographiques et raffinement de structure pour le composé 2.

Code d'identification	**Composé 2**
Formule empirique	$C_{78}H_{70}Cl_{12}N_4Si_2$
Poids moléculaire	1544,96
Température (K)	150
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pbcn
a (Å)	21,1635(10)
b (Å)	23,7027(10)
c (Å)	16,3658(7)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Volume (Å^3)	8209,6(6)
Z	4
ρ_{calc}g (cm^3)	1,250
μ (mm^{-1})	2,867
F(000)	3192,0
Crystal size (mm^3)	0,45 × 0,07 × 0,07
Radiation	GaKα (λ= 1,34139)
Plage de 2Θ pour l'acquisition des données (°)	4,87 à 95,328
Index ranges	-23 ≤ h ≤ 23, -26 ≤ k ≤ 26, -18 ≤ l ≤ 17
Réflexions collectées	49 499
Réflexions indépendantes	5464 [R_{int} = 0,0735, R_{sigma} = 0,0381]
Données/contraintes/paramètres	5464/332/535
Qualité de la concordance avec F^2	1,783
Indices finaux de R [I>=2σ (I)]	R_1 = 0,1329, wR_2 = 0,3917
Indices finaux de R [toutes les données]	R_1 = 0,1537, wR_2 = 0,4106
Plus grande différence pic/trou (e Å^{-3})	0,93/-0,77

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES