

Chapitre 2 : Techniques de caractérisation

Résonance magnétique nucléaire (RMN)

La spectroscopie de résonance 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 $2S+1$, où S est la valeur de spin du noyau. Par exemple, un atome d'hydrogène, de spin $\frac{1}{2}$, pourra exister sous deux états quantiques de spin différents, soit un spin de $\frac{1}{2}$ ou de $-\frac{1}{2}$.

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 résonance 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.

Résonance paramagnétique des électrons (RPE)

La spectroscopie de résonance paramagnétique des électrons (RPE) est une technique similaire à la RMN. Elle utilise la séparation des niveaux énergétiques de spin des électrons ($\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$) 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

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).

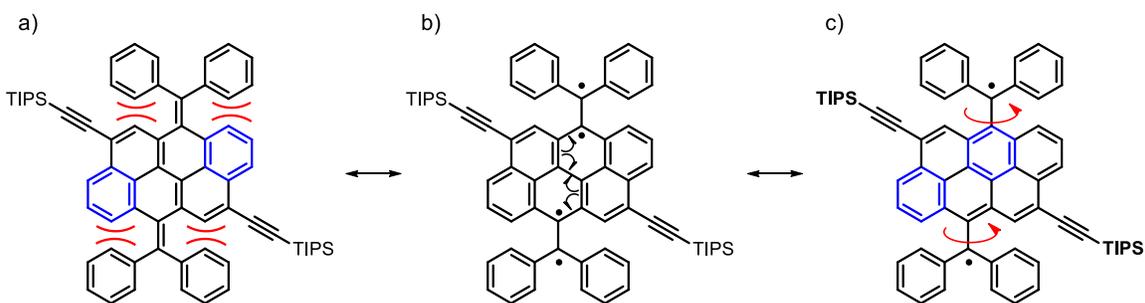


Figure 20 : a) Encombrement stérique important entre le cœur de la molécule d'anthanthrone et les phényles, b) le bris des liaisons double génère des radicaux qui se recombinent pour donner le cœur anthanthrène, et c) composé biradicalaire : les fonctions biphényles peuvent tourner beaucoup plus librement.

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 tétrabenzannulé⁶⁸ 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

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-dibromoanthrone 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-dibromoanthrone 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*-dichlorobenzène (*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'anthrone. 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 apparaître 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).

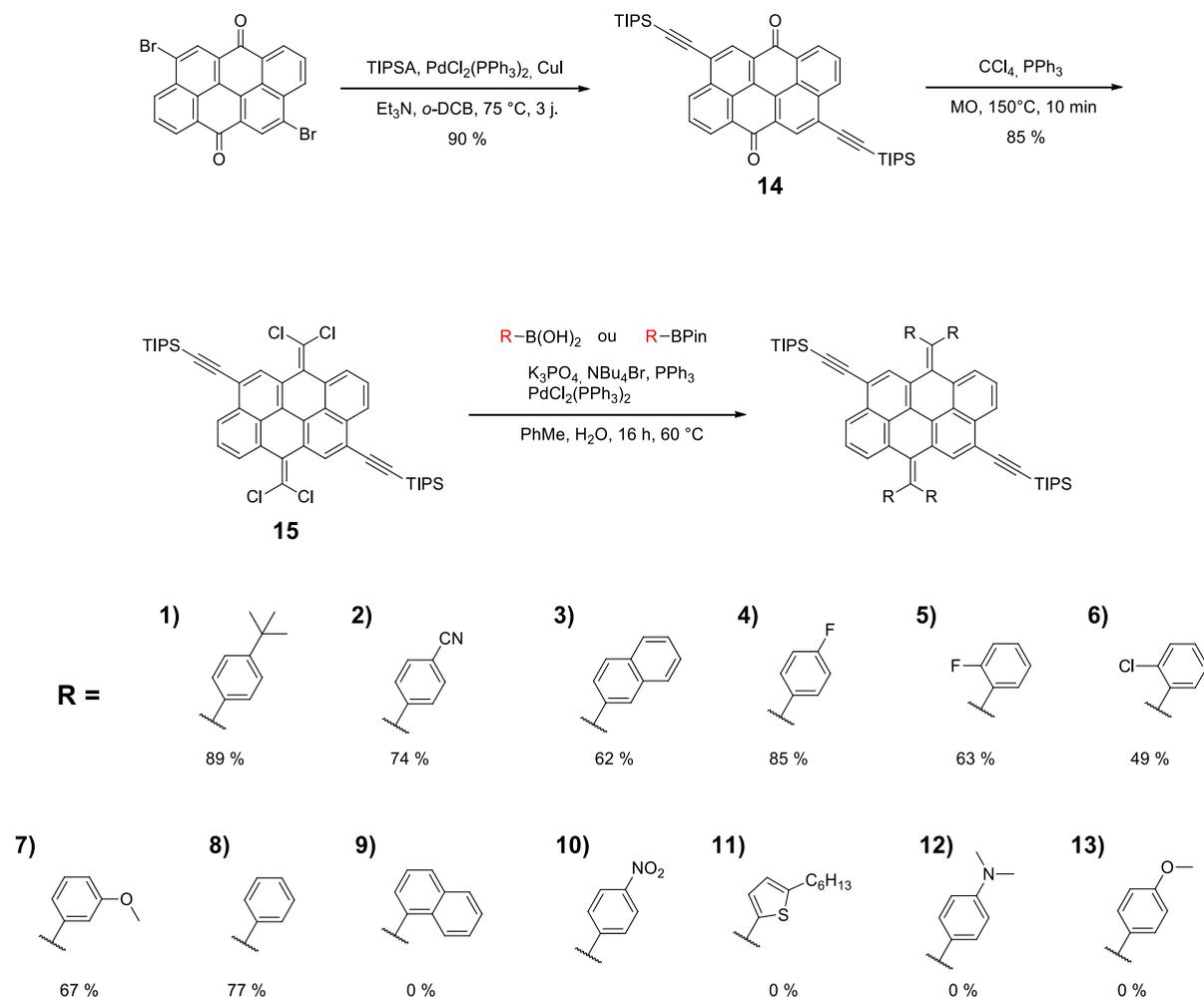


Figure 21 : Schéma de synthèse général pour la préparation des différents composés biphenylméthyles (en haut) et différents substituant R ainsi que le rendement de la dernière étape pour chaque substituant (en bas).

Une grande partie des partenaires de couplage étaient disponibles commercialement, mais certains ont dû être préparés en laboratoire. C'est le cas des esters boroniques 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.

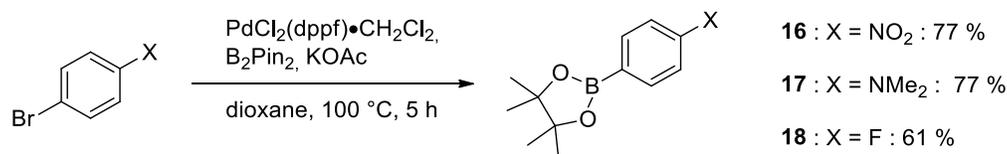


Figure 22 : Schéma de synthèse de la borylation des différents partenaires de couplage préparés en laboratoire.

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 *méto*.

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.

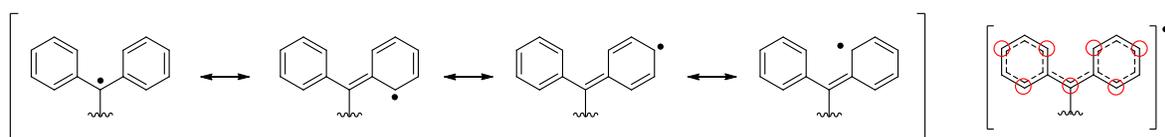


Figure 23 : Délocalisation du radical dans un motif biphenylméthyle.

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 diphenylméthane 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.

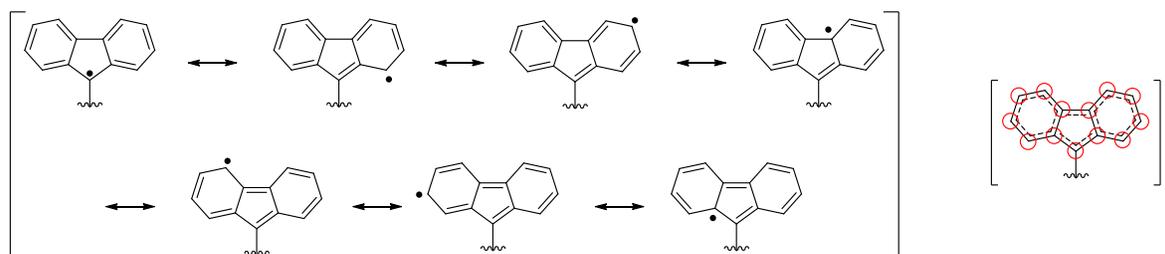


Figure 24 : Délocalisation du radical dans un motif fluorényle

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 anthranthène doublement protoné sur les carbones centraux des fonctions fluorényles.

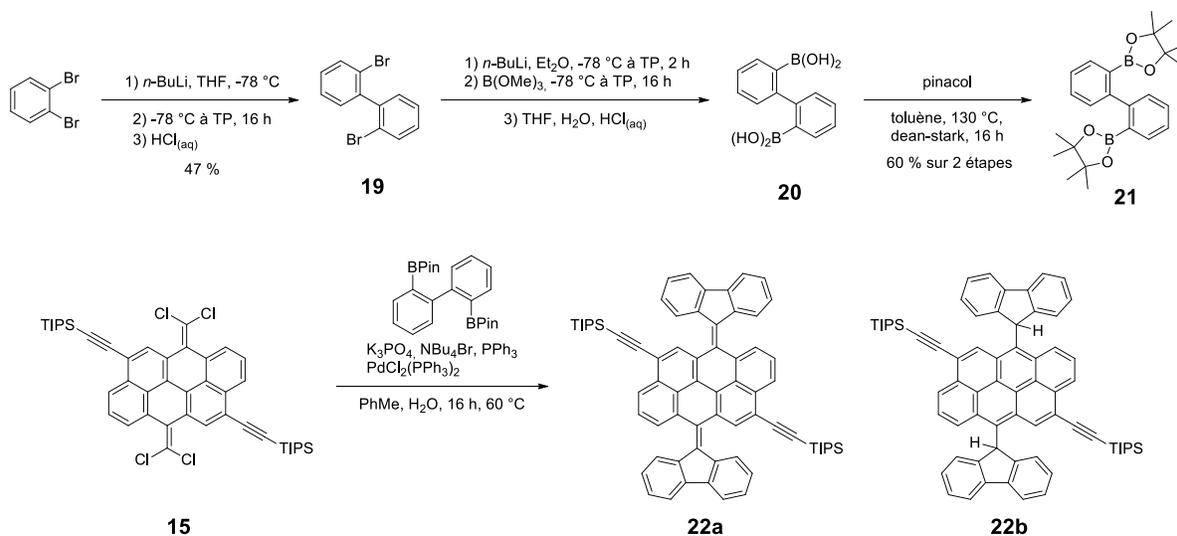


Figure 25 : Synthèse du partenaire de couplage **21** et couplage final de la réaction de formation du dérivé fluorényle **22a**.

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 biphenylméthyles, 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 biphenylméthyles, 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

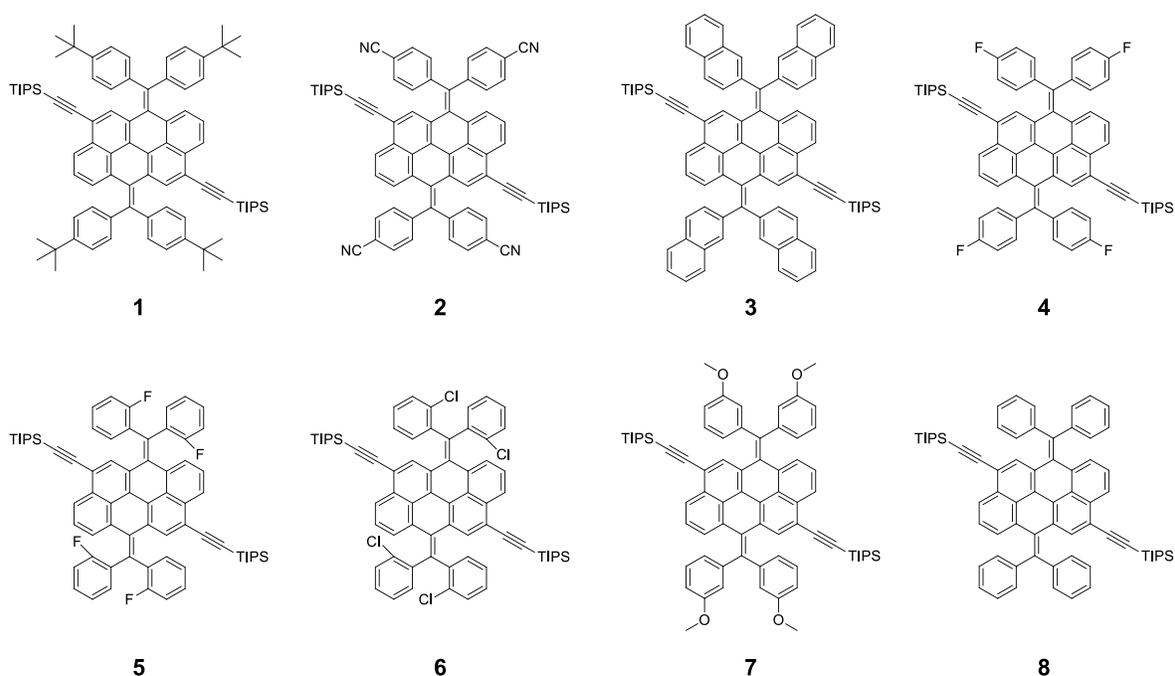


Figure 26 : Composés portant des motifs biphénylméthyles synthétisés.

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.

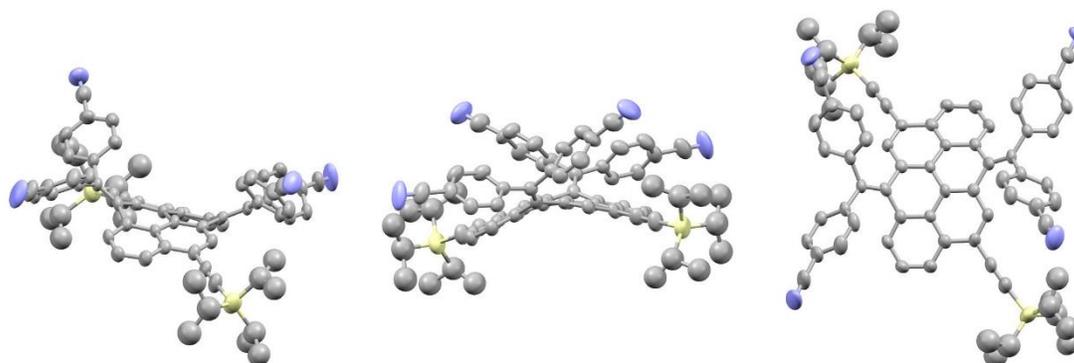


Figure 27 : Structure cristallographique du composé **2** vue de côté (à gauche), avec une rotation de 90° (au centre) et de dessus (à droite), représentation à l'aide d'ellipsoïdes à 50 % de précision. Les atomes d'hydrogène sont omis par souci de clarté.

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.

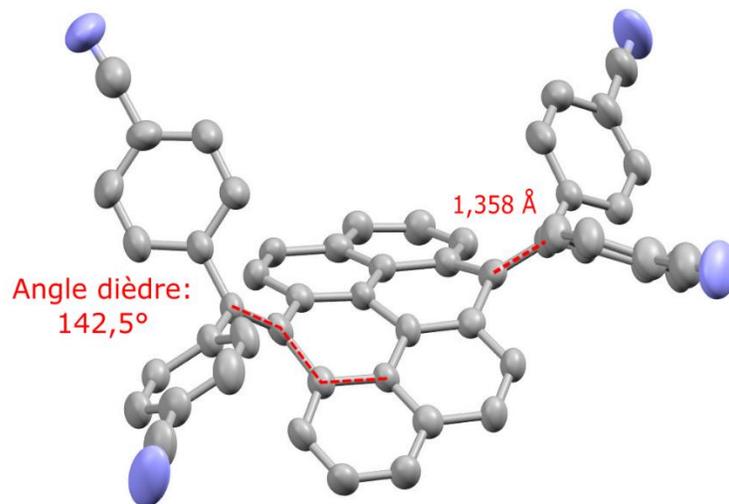


Figure 28 : Structure cristalline du composé **2**, illustration des angles et longueurs de liaison importantes. Les fonctions TIPSe ont été omises par soucis de clarté.

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 densité¹⁰⁷⁻¹⁰⁸ à l'aide de la fonctionnelle hybride B3LYP¹⁰⁹⁻¹¹¹ 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

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).

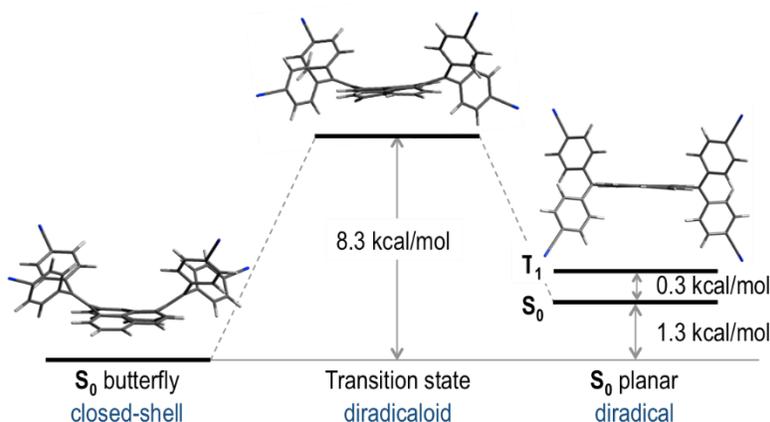


Figure 29 : Niveaux d'énergie des différentes espèces en couche fermée et ouverte ainsi que de l'état de transition du composé **2**.

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.

Composé	État de transition		Planaire	
	ΔG^{gaz} (kcal/mol)	$\Delta G^{\text{solvant}}$ (kcal/mol)	ΔG^{gaz} (kcal/mol)	$\Delta G^{\text{solvant}}$ (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).

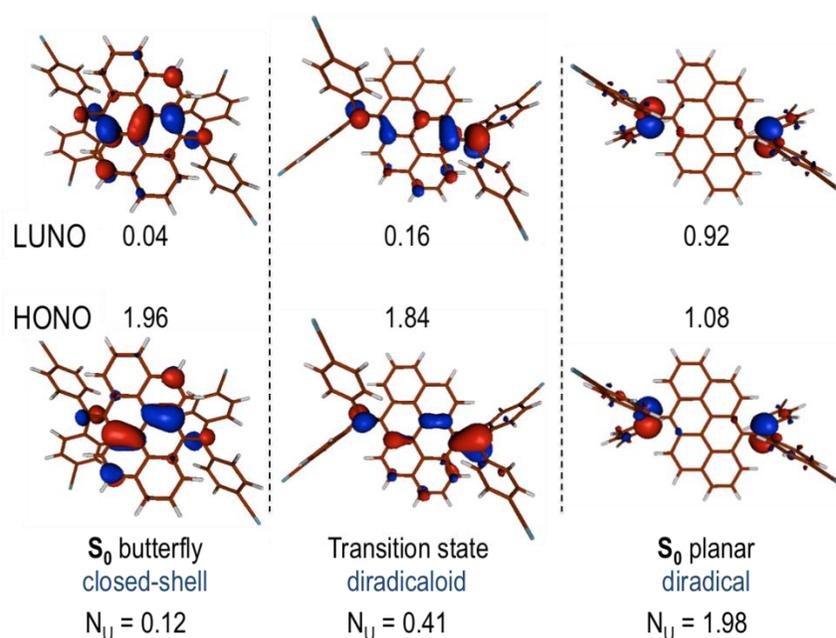


Figure 30 : Distribution des orbitales naturelles frontières (HONO et LUNO) des trois conformations (de gauche à droite : papillon, état de transition et planaire) au niveau fondamental du composé **2** et taux d'occupation de chacune de ces orbitales. N_U désigne le nombre d'électrons non appariés pour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

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 biphenylméthyles 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 ^1H 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 $\frac{1}{2}$ 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.

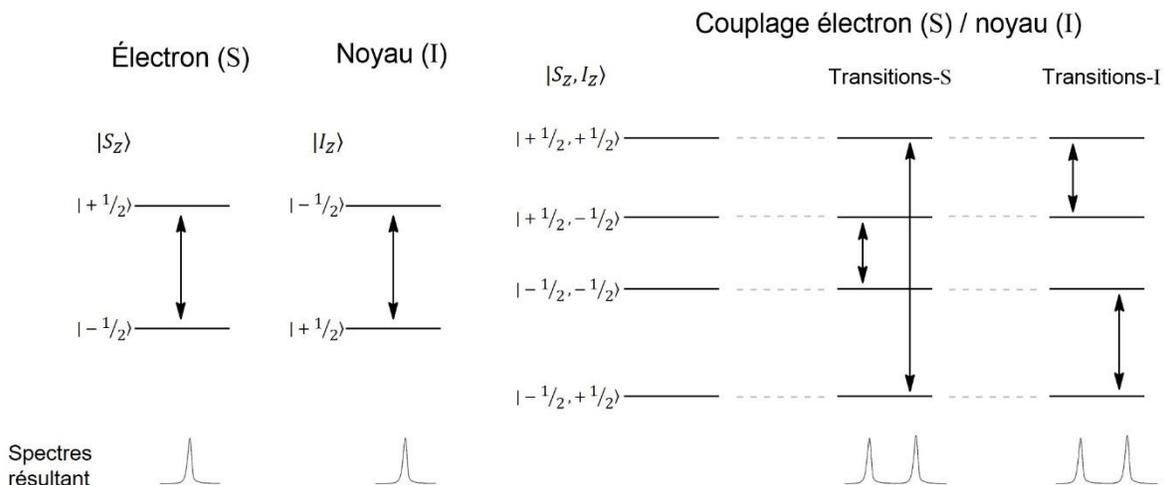


Figure 31 : Présentation schématisée des niveaux d'énergie et des transitions possibles pour un électron et un noyau de spin $1/2$ (à gauche), niveaux d'énergie résultant du couplage entre les spins de l'électron et du noyau (au centre); transitions possibles entre les différents niveaux avec couplage 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 T_1 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'environ 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 ($A_{\text{con}}/2\hbar$), 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

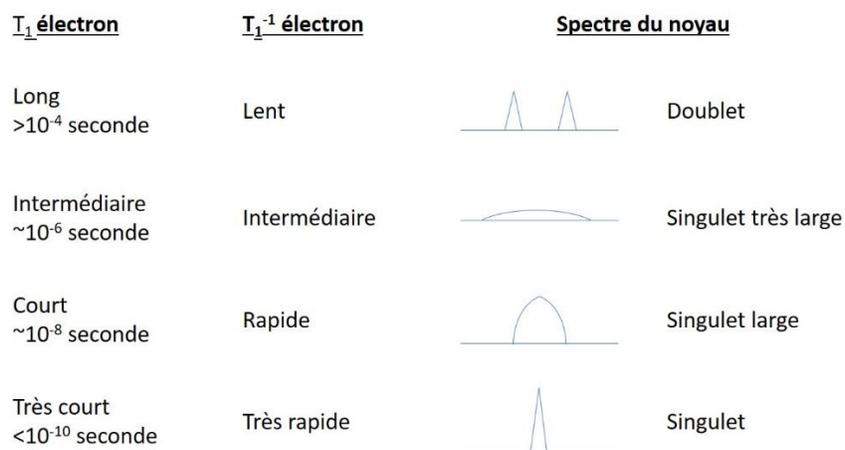


Figure 32 : Allure d'un spectre RMN d'un noyau en fonction du temps de relaxation T_1 d'un électron avec lequel il couple.

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 apparaître de plus en plus. Un autre exemple est celui du diindéno[b,i]anthracène, qui possède un spectre RMN ¹H 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.

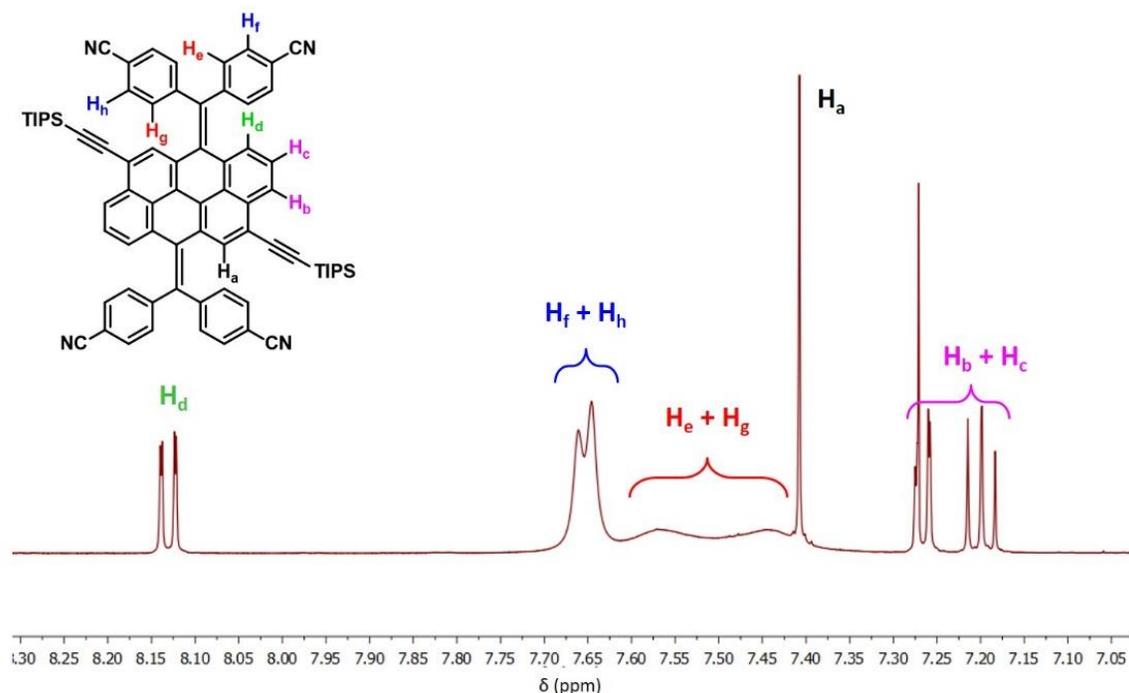


Figure 33 : Agrandissement du spectre RMN ¹H du composé 2 dans la région aromatique et attribution des pics dans le chloroforme.

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'anthranthone, 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 biphenyle 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).

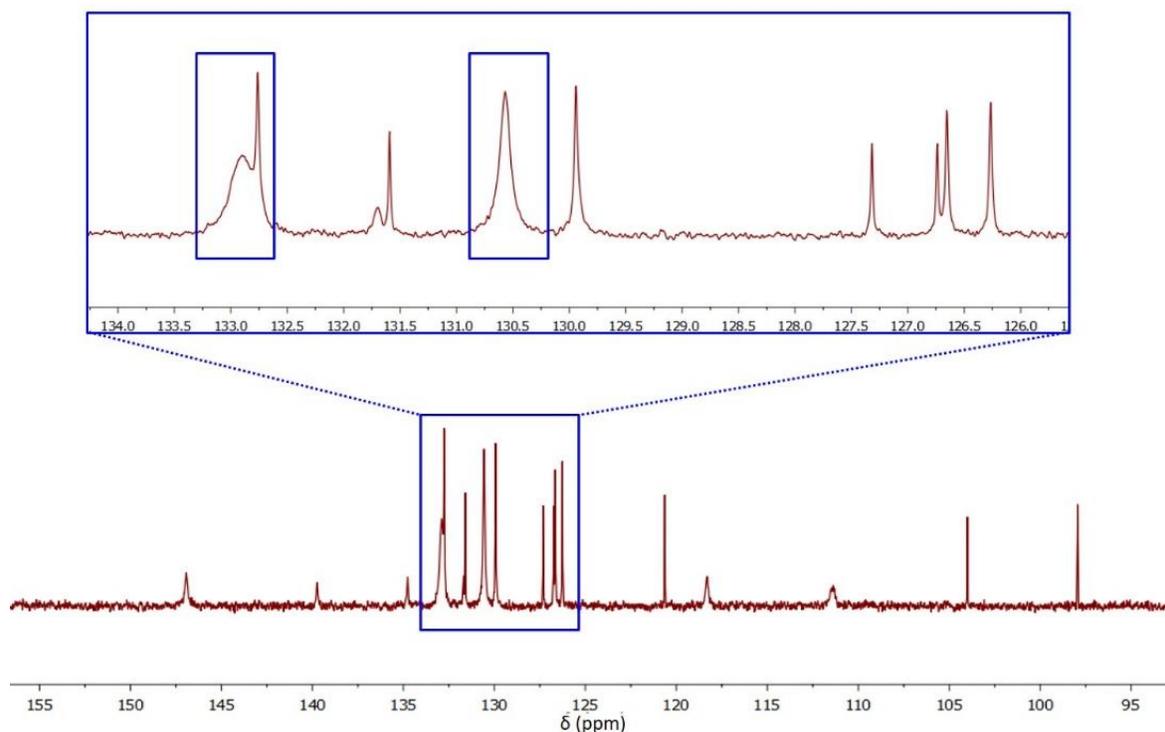


Figure 34 : Agrandissement du spectre RMN ¹³C du composé **2** dans la région aromatique dans le chloroforme.

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 (¹H/¹³C) 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.

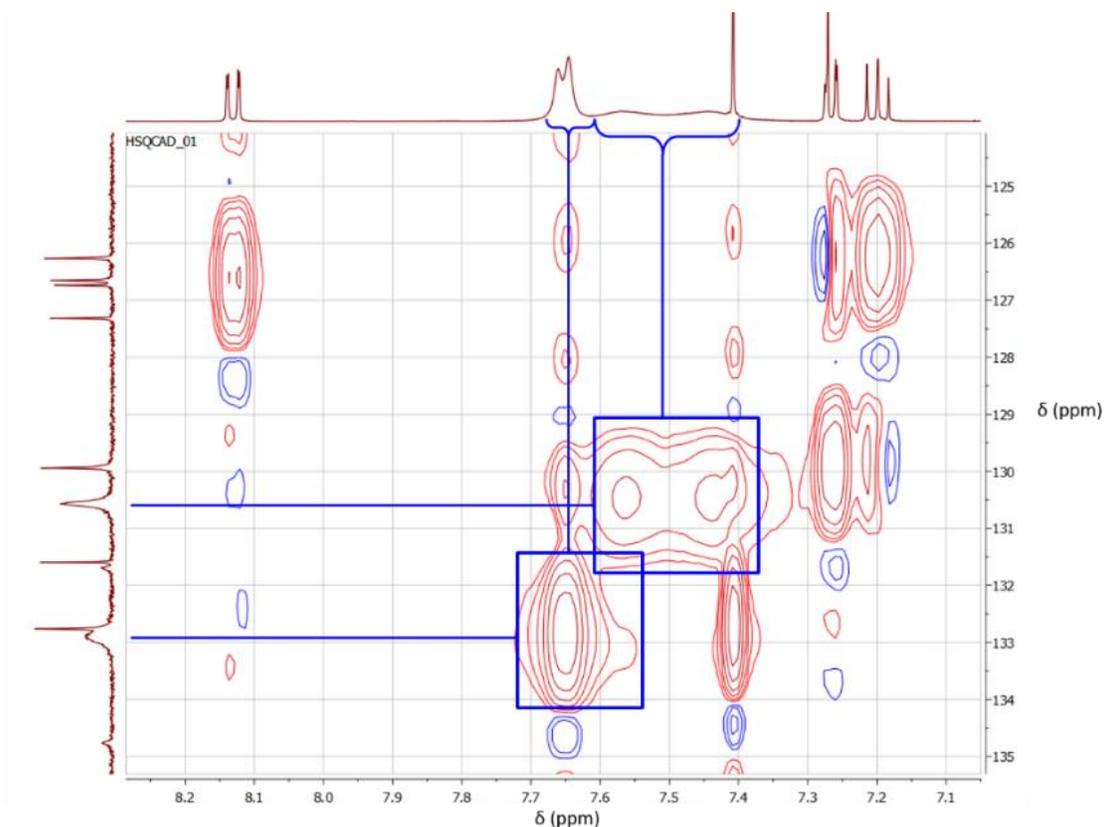


Figure 35 : Agrandissement du spectre RMN HSQC du composé **2** dans la région aromatique dans le chloroforme.

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-d₂ (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

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.

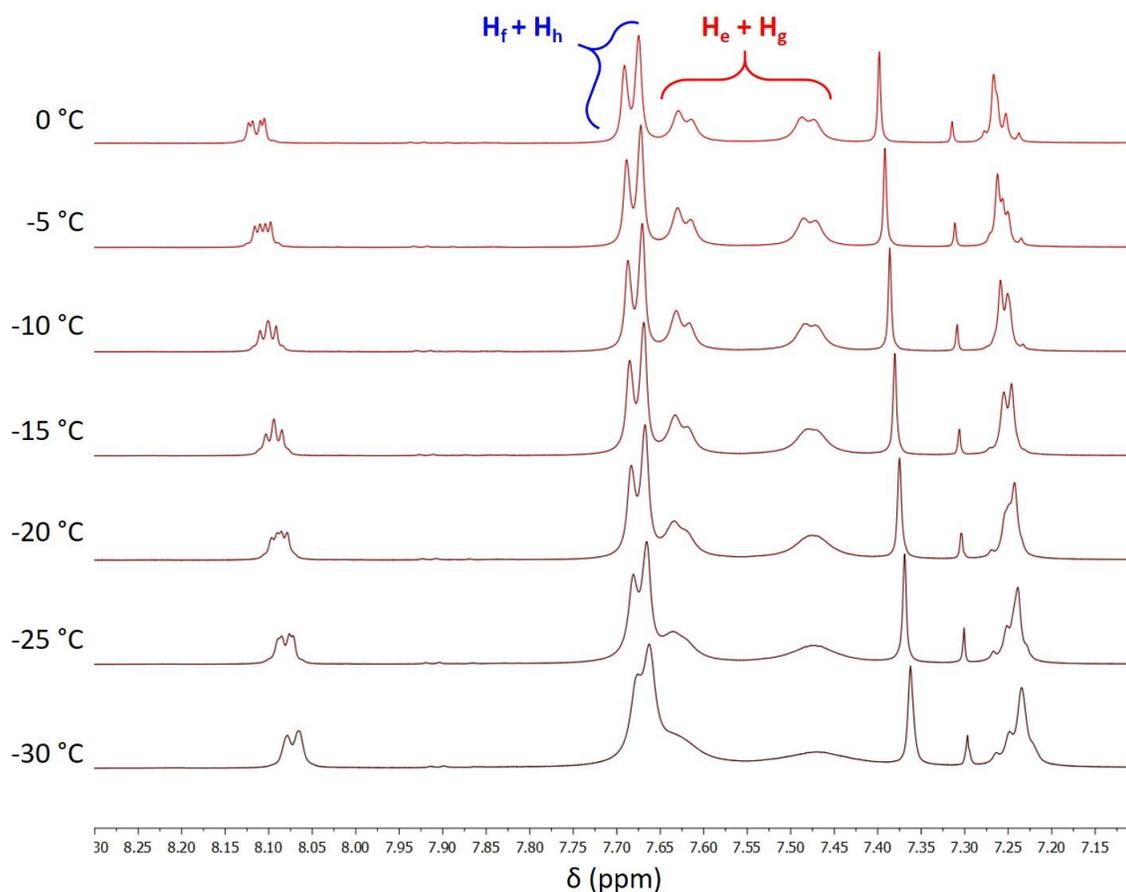


Figure 36 : Spectre RMN ^1H du composé **2** en fonction de la température entre -30 °C et 0 °C dans le tétrachloroéthane- d_2 .

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.

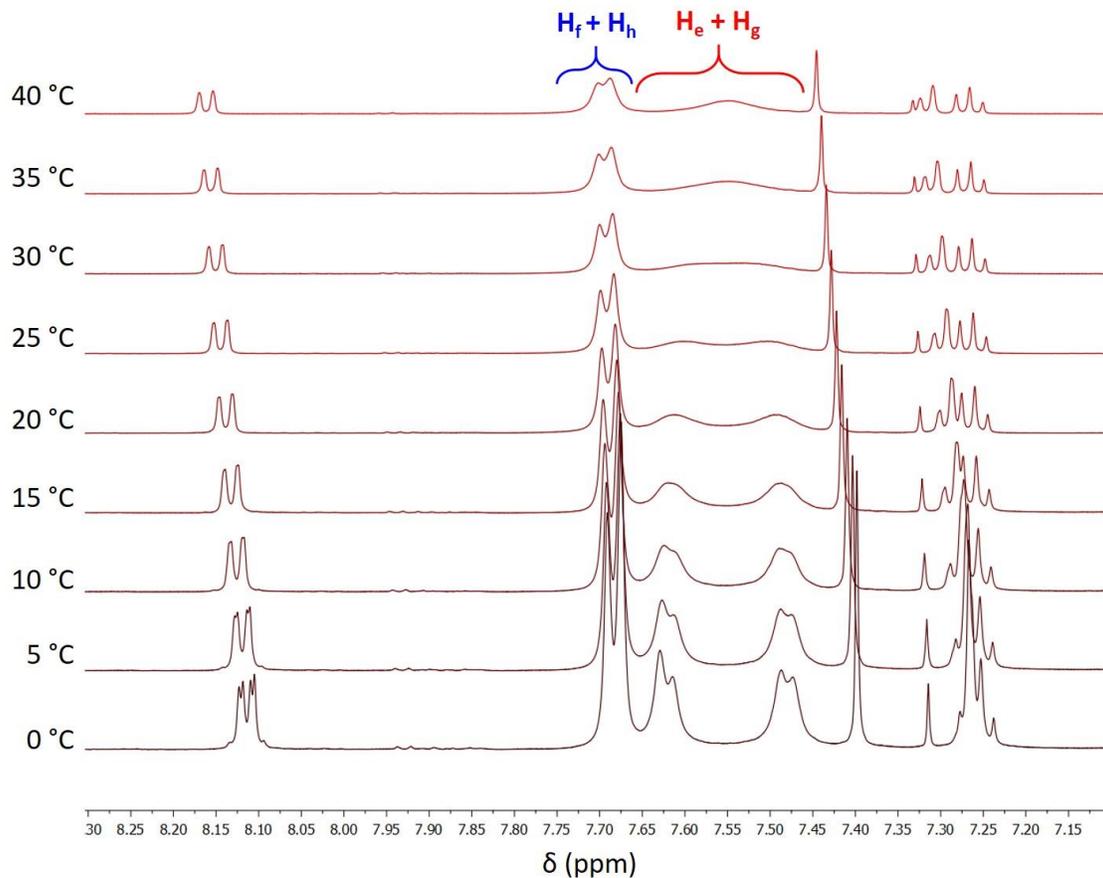


Figure 37 : Spectre RMN ^1H du composé **2** en fonction de la température entre 0 °C et 40 °C dans le tétrachloroéthane- d_2

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 biphenylméthyles 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.

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.

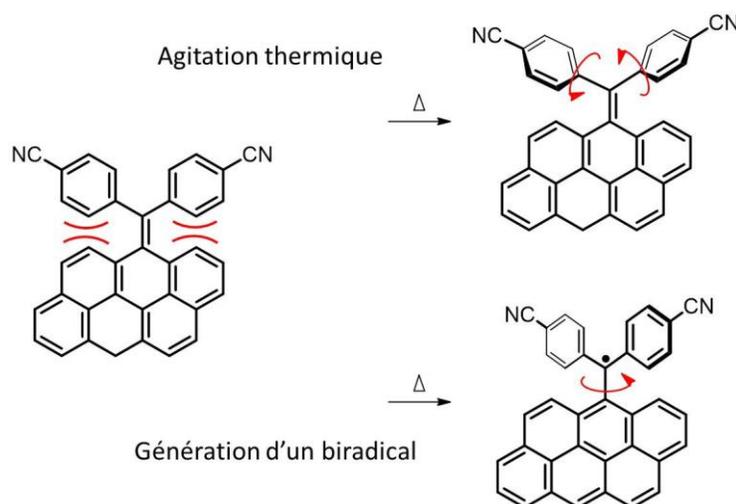


Figure 38 : Illustration des deux phénomènes expliquant l'élargissement et la coalescence des pics en RMN ^1H du composé **2**.

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'anthranthone, et non sur le cœur de la molécule. L'orientation de l'unité biphenylméthyle 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'anthranthone s'évasent beaucoup moins rapidement et gardent leur multiplicité malgré la hausse de la température.

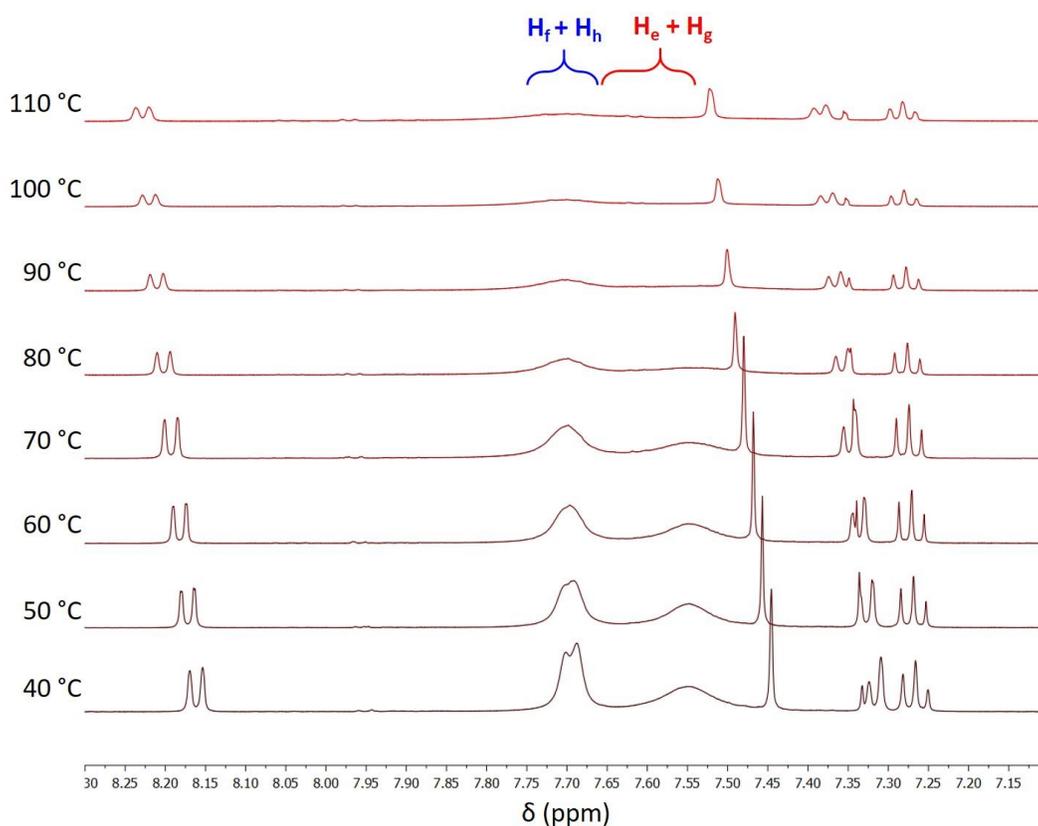


Figure 39 : Spectre RMN ^1H du composé 2 en fonction de la température entre 40 °C et 110 °C dans le tétrachloroéthane- d_2

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'anthranthone, 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.

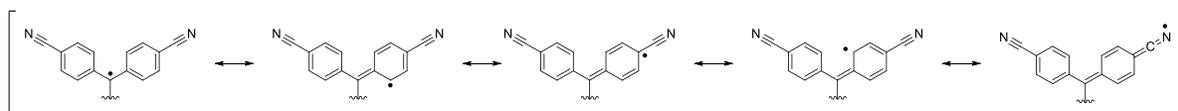


Figure 40 : Délocalisation possible du radical dans les fonctions *p*-cyanophényle.

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 anthranthone est planaire et où les plans des fonctions biphenylméthyles 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).

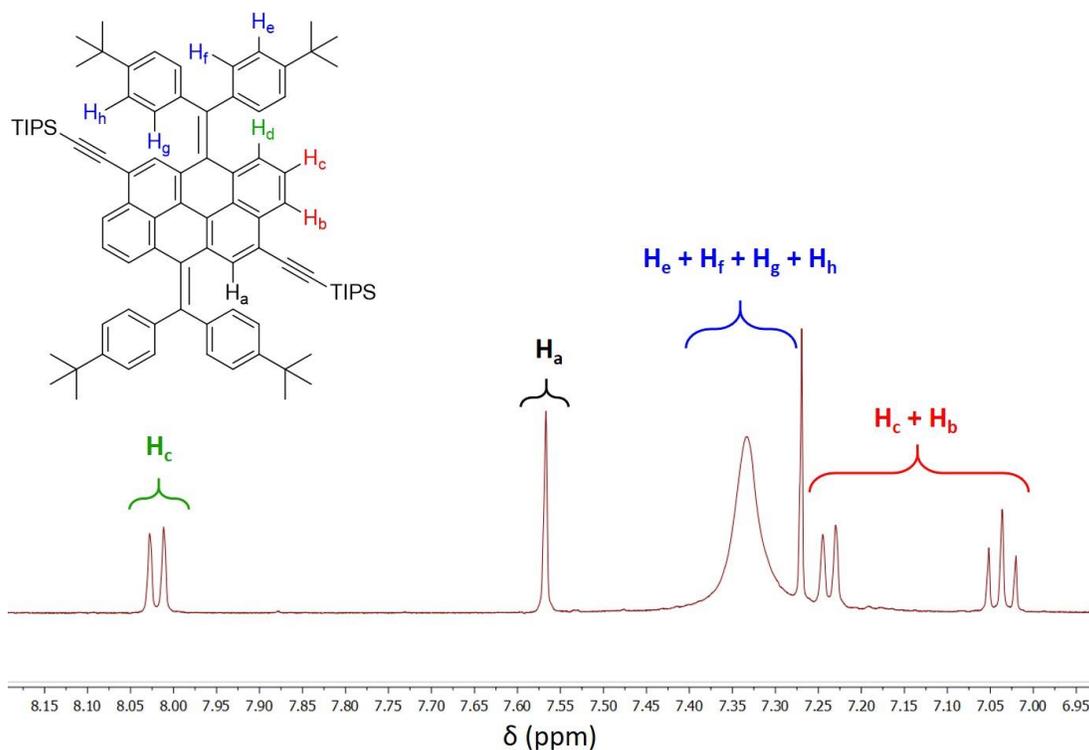


Figure 41 : Spectre RMN ¹H du composé 1 dans la région aromatique à température pièce dans le chloroforme et identification des différents pics.

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.

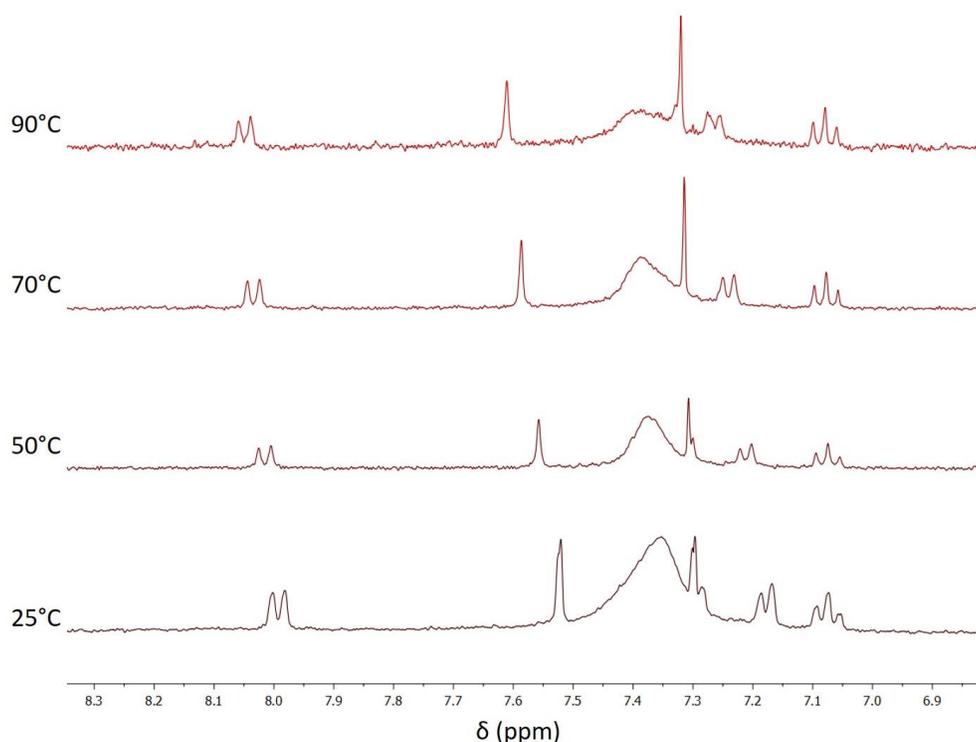


Figure 42 : Spectre RMN ^1H du composé **1** dans la région aromatique en fonction de la température dans le tétrachloroéthane- d_2 .

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 ^1H 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).

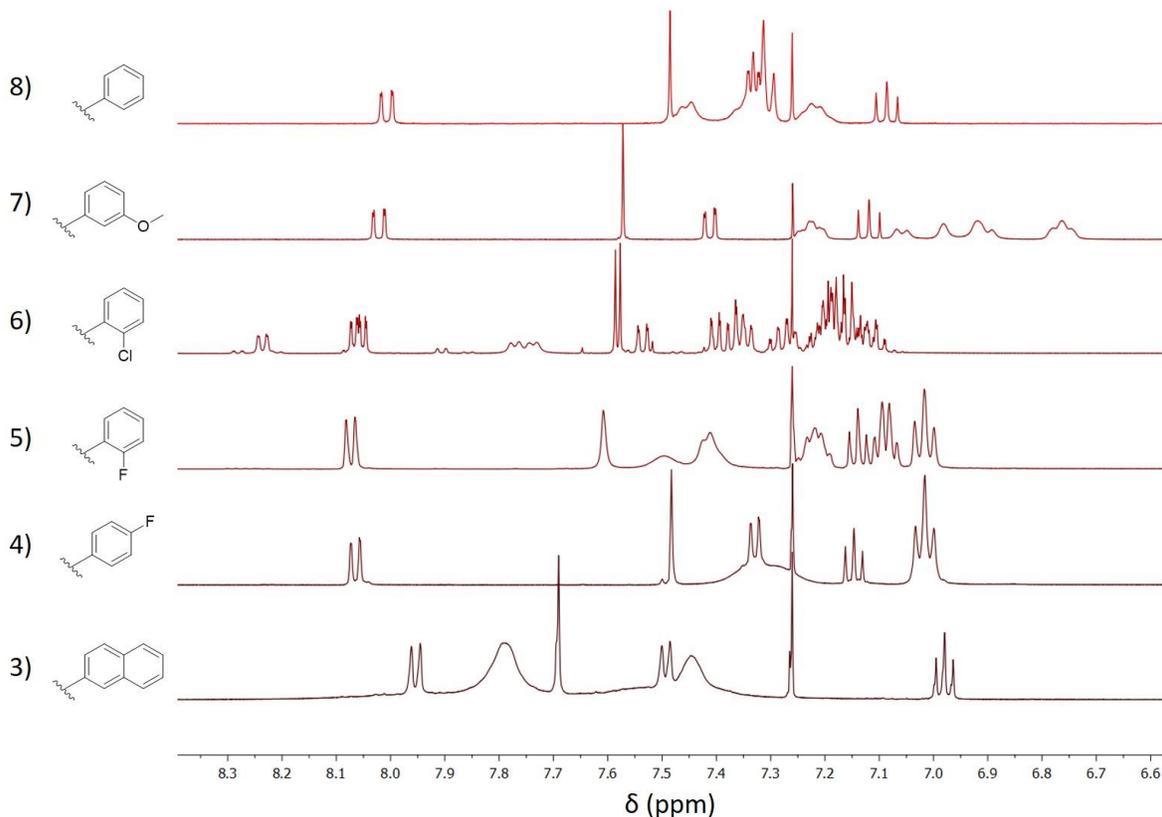


Figure 43 : Spectre RMN ^1H dans la région aromatique des composés **3 à 8** dans le chloroforme à température pièce, exception faite des composés **5** et **6**, dont l'acquisition des spectres a été faite à 50 °C.

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 anthranthone 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 apparaît 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 $1580\text{-}1570\text{ cm}^{-1}$. 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'anthranthone. 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.

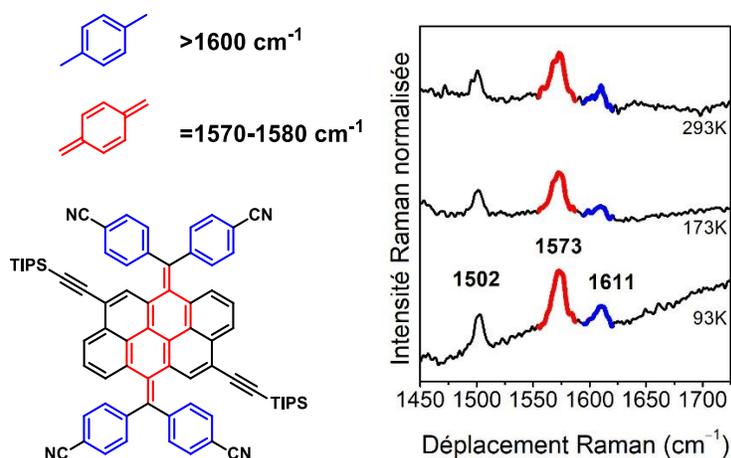


Figure 44 : Bandes Raman des elongations C-C dans un cycle benzénoïde et spectre Raman du composé **2** à différentes températures.

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/cm². 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 elongations 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.

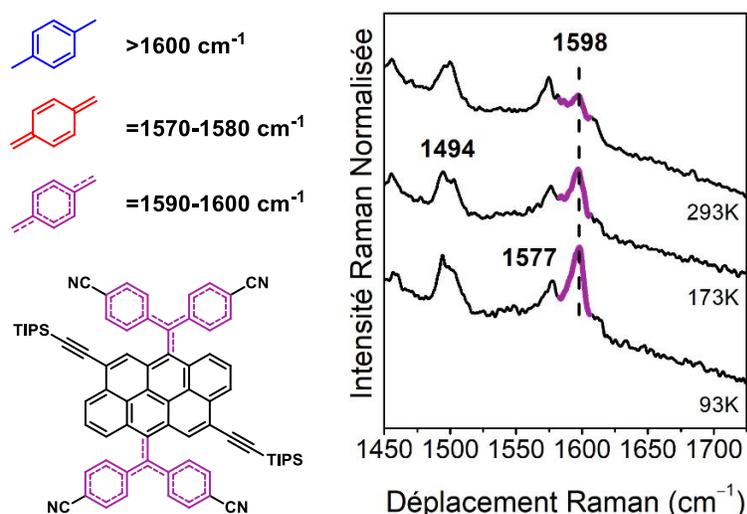


Figure 46 : Bandes Raman pour différents types d'elongations C-C de cycles benzénoïdes et spectres Raman du composé **2** pressé (10 T/cm^2) à différentes températures.

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 anthanthrone dans sa structure électronique et, pour y arriver, doit briser les liaisons doubles portant les motifs biphenylméthyles. 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 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 fermée (papillon), soit 864,418 cm³/mol, est plus grand que lorsqu'elle est en couche ouverte (planaire), soit 821,380 cm³/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 comprimées 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 comprimée. 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.

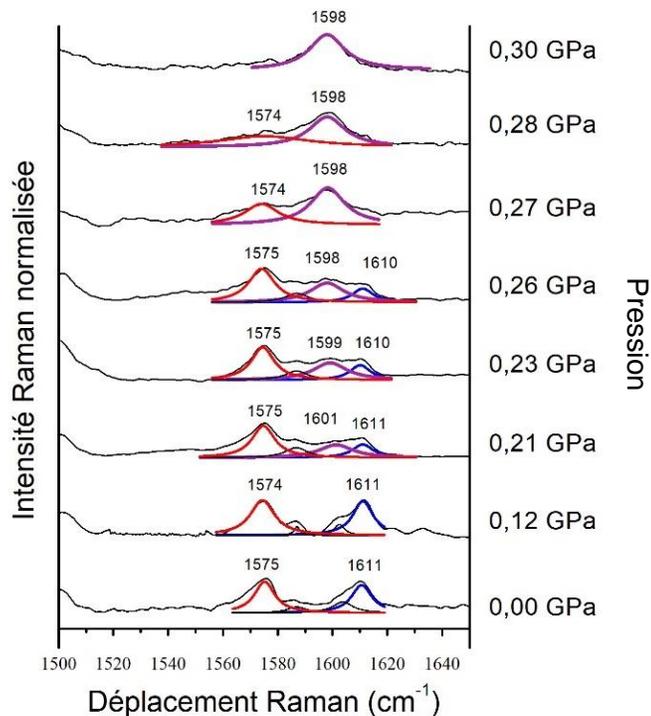


Figure 47 : Spectre Raman du composé **2** en fonction de la pression.

L'utilisation de la mécano-chimie 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 dithiadiazolyne.^{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 généreront 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 $\frac{1}{2}$, 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).

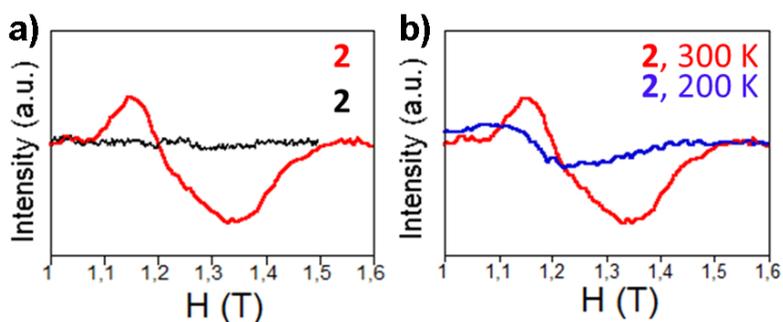


Figure 48 : Spectres RPE du composé **2** à l'état solide. a) Comparaison entre la poudre non pressée (en noir) et pressée (en rouge) et b) entre la poudre pressée à 300 K (en rouge) et à 200 K (en bleu).

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.

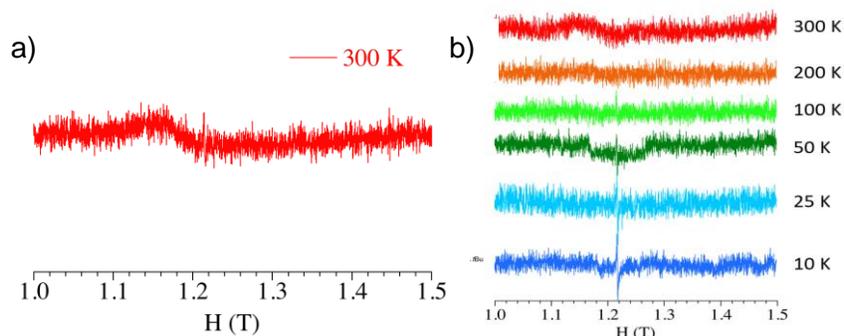


Figure 49 : Spectre RPE du composé **1** a) pressé à 10T/cm² et b) non pressé, à différentes températures entre 10 et 300 K

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.

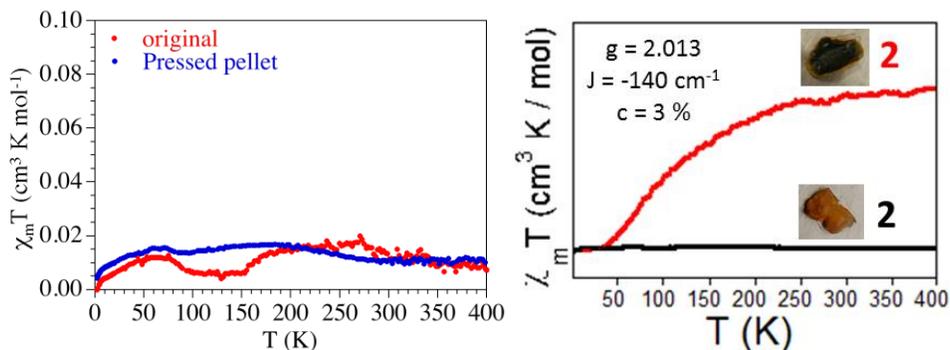


Figure 50 : Réponse de l'appareil de SQUID pour le composé **1** (à gauche) sous forme pressée (en bleu) et sans pression (en rouge) et pour le composé **2** (à droite) sous forme pressée (en rouge) et sans pression (en noir).

Une valeur négative de ΔE_{S-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-Bowers¹²⁷. 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.