

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 former 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 organiques¹²⁸ 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

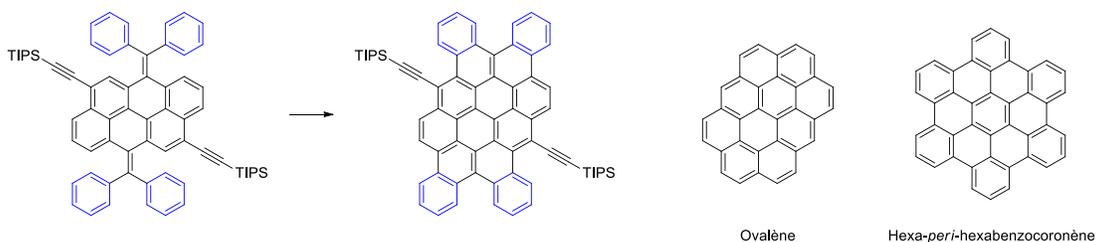


Figure 51 : Schéma général de l'extension en 6-12, structure de l'ovalène et de l'hexa-*peri*-hexabenzocoronène.

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.

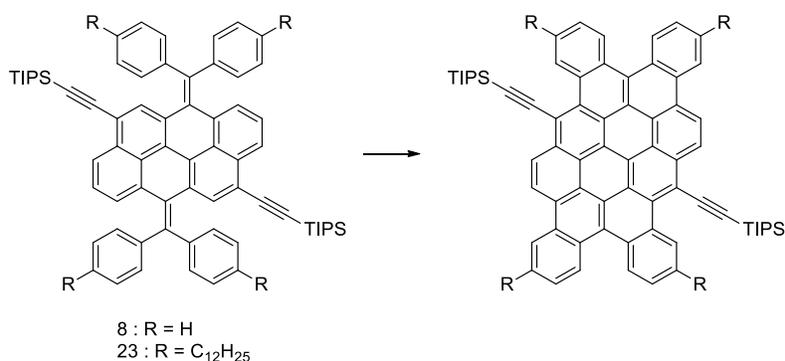


Figure 52 : Schéma général de la réaction de cycloaromatisation sur les composés **8** et **23**.

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 ₂ Me, N ₂	CH ₂ Cl ₂	25 °C	1 h	0 %
8	FeCl ₃ , NO ₂ Me	CH ₂ Cl ₂	25 °C	16 h	0 %
8	DDQ, TfOH	CH ₂ Cl ₂	0 °C	10 min	0 %
23	DDQ, TfOH	CH ₂ Cl ₂	0 °C	15 min	0 %
23	DDQ, CH ₃ SO ₃ H	CH ₂ Cl 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 FeCl₃ 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

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 cycloaromatization 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 ₂ Cl 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 biphenylméthyle et le cœur de l'antraquinone 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).

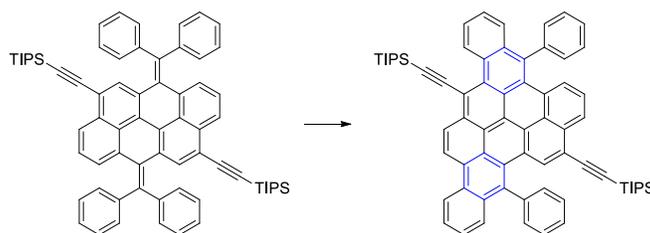


Figure 53 : Génération d'un cycle aromatique à la suite de la cyclisation d'un seul côté de la molécule.

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 chaînes dodécyles avaient été clivées, ainsi que des produits d'oxydation comme la perte d'un motif biphenylméthyle 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 (4n+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

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.

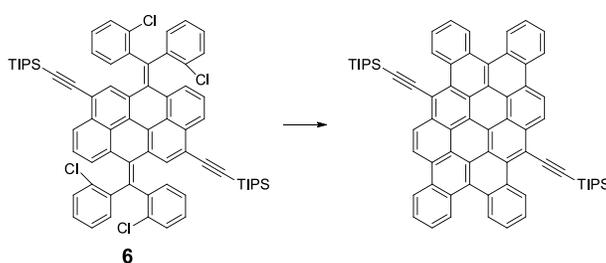


Figure 54 : Schéma de la réaction de cyclodéshydrochlorination sur le composé **6**.

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.

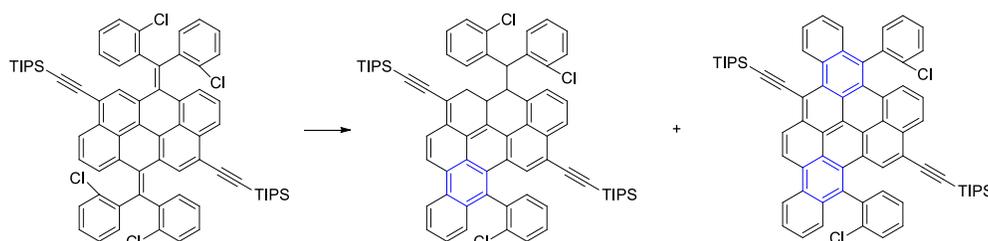


Figure 55 : Molécules obtenues à la suite de la réaction de CDHC : produits de mono et dicyclisation.

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.

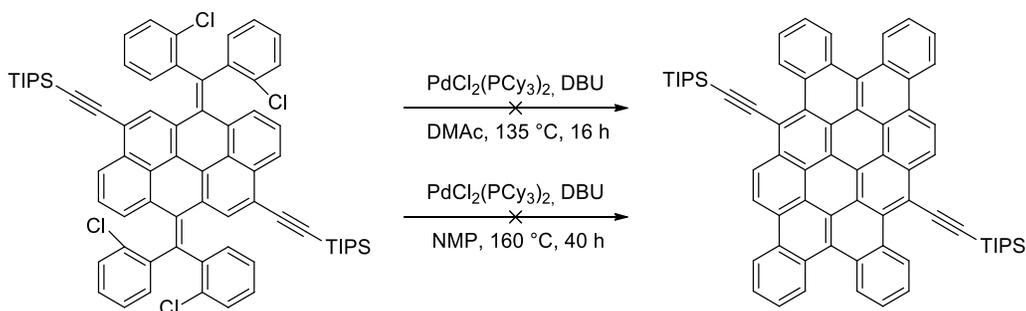


Figure 56 : Schémas de synthèse tentés pour l'arylation directe intramoléculaire du composé **6**.

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

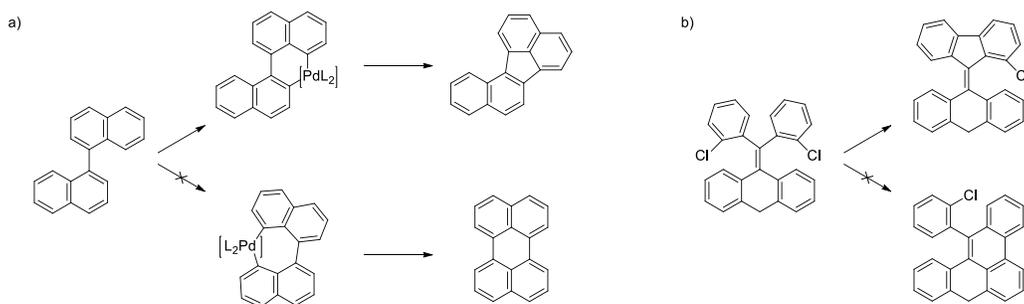


Figure 57 : a) Mécanisme de réaction montrant les intermédiaires padallacycles à six et sept membres et les produits finaux des réactions. b) Monocyclisations possibles d'un côté du composé **6** favorisant la génération du dérivé fluorényle.

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.

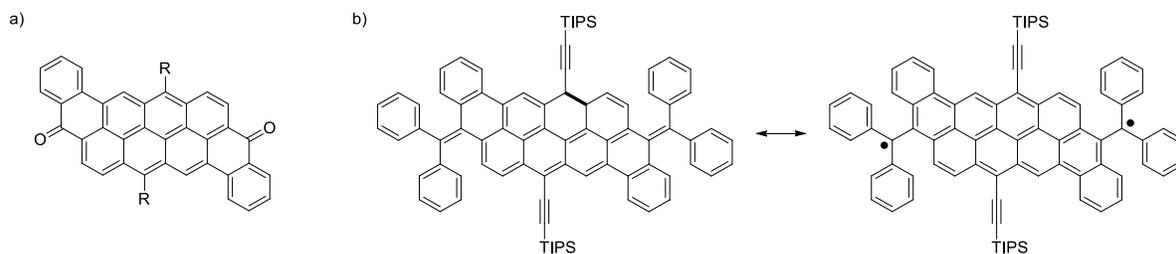


Figure 58 : a) Structure du composé d'anthanthrène étendu et b) structures en couche fermée et en couche ouverte d'une molécule analogue aux composés à caractère biradicalaire formés et décrits au chapitre 3 utilisant l'architecture de a) comme bloc de départ.

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 biradicaux 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 biphenylméthyles. Nous jugeons aussi que cette molécule aura des propriétés biradicaux 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 chaîne 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 alkoxyes avec un bon rendement (Figure 59).

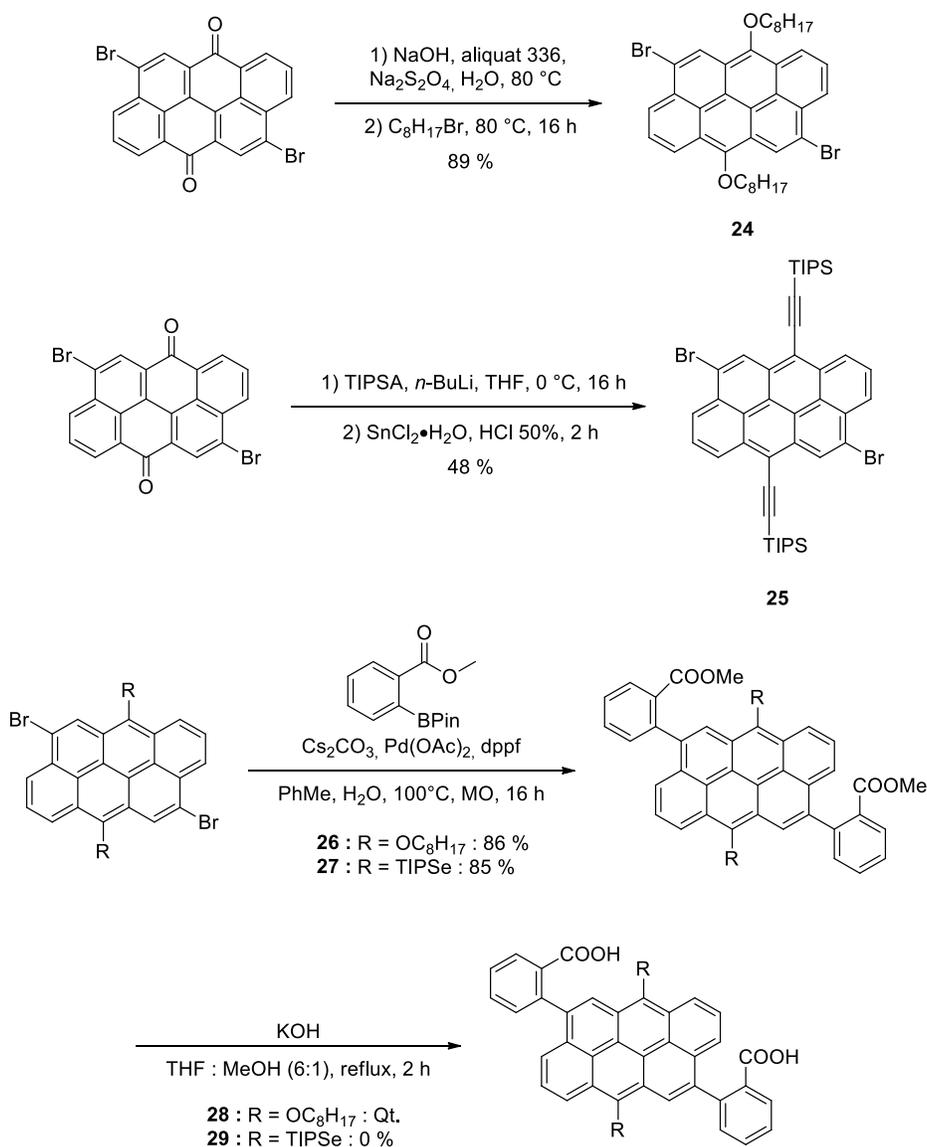


Figure 59 : Préparation des deux dérivés 4,10-dibromoanthanthrène **24** et **25** (en haut) et schéma de synthèse pour parvenir aux diacides **28** et **29** correspondants (en bas).

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.

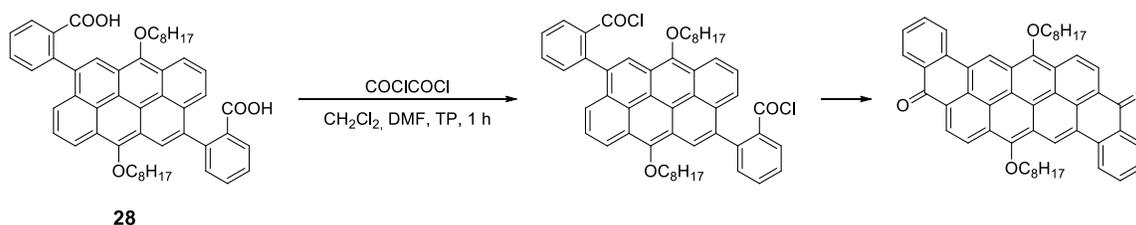


Figure 60 : Schéma général pour la réaction de fermeture par Friedel-Crafts sur le composé **28**.

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
SnCl₄	CH ₂ Cl ₂	25 °C	16 h	0 %
AlCl₃	CH ₂ Cl ₂	25 °C	2 h	0 %
AlCl₃	CH ₂ Cl ₂	1) 25 °C 2) Reflux	1) 2 h 2) 2 h	0 %
AlCl₃	CH ₂ Cl ₂	1) 0 °C 2) 25 °C	1) 30 min 2) 12 h	0 %
AlCl₃	CH ₂ Cl ₂	0 °C	12 h	0 %
CF₃COOH	-	Reflux	2 h	0 %
(CF₃)₂CHOH	CH ₂ Cl 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).

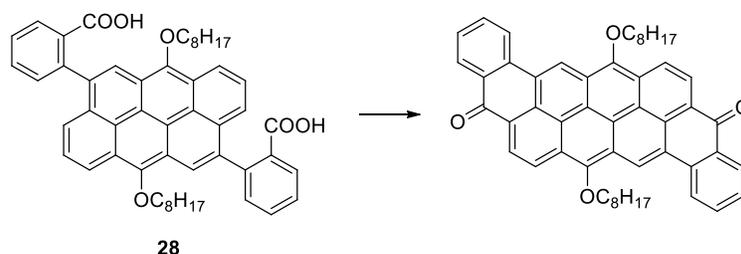


Figure 61 : Schéma générique de la réaction de fermeture à partir du produit diacide **28**.

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

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

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 bistétracène¹⁵³, du dibenzopentacène¹⁵⁴ et du dibenzanthanthrène¹⁴⁹. 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 Friedel-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 biradicaux 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 électro-attracteurs 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-naphthyl (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 électro-attracteur 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 électro-attracteur et un électro-donneur (Figure 62).

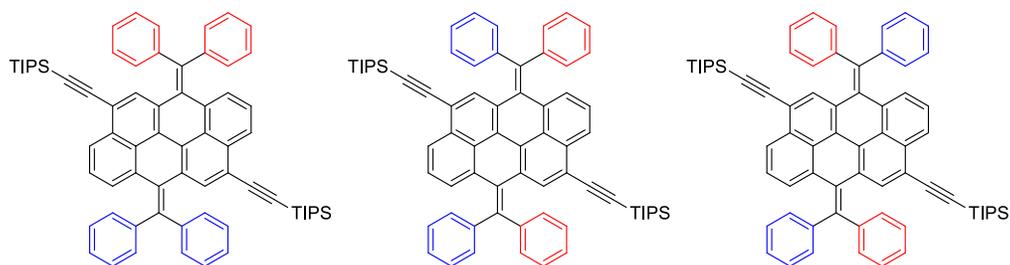


Figure 62 : Illustration de combinaisons intéressantes afin de former des complexes de transfert de charge intramoléculaires. En bleu : groupement aryle électrodonneur. En rouge : groupement aryle électroattracteur.

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 chaînes alkyles, pourrait être envisagée.

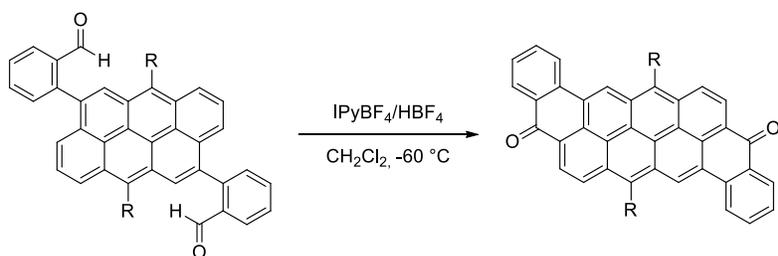


Figure 63 : Utilisation potentielle des unités benzaldéhydes pour la cyclisation.

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.

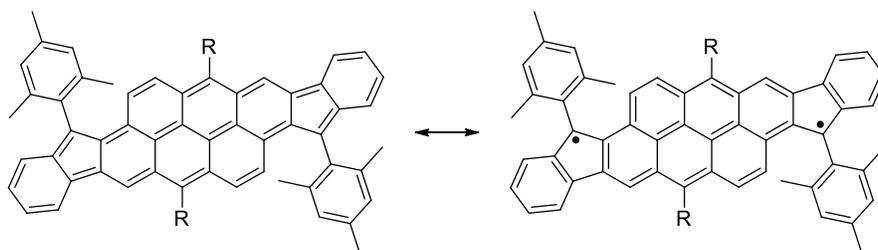


Figure 64 : Illustration de l'utilisation de l'axe 2-8 de l'anthanthrène pour générer des composés à caractère biradicalaire comprenant des motifs indénofluorènes.