

Pigments de cuve

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

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

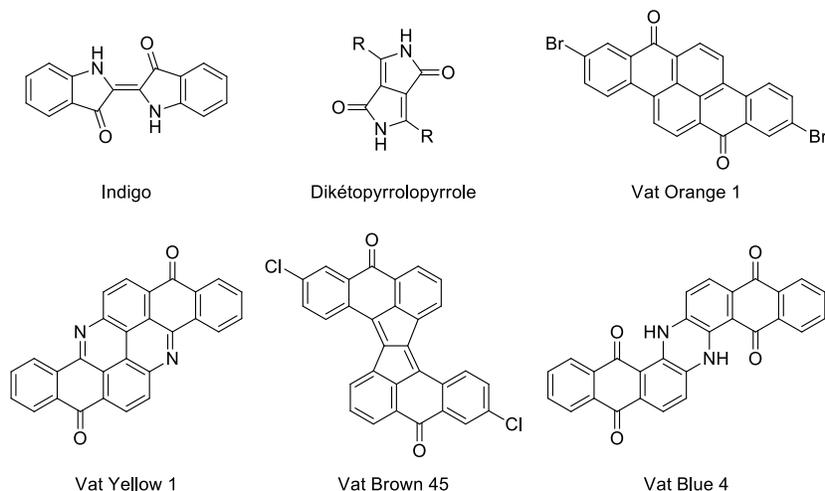


Figure 1 : Exemples de pigments de cuve utilisés en industrie

Le dikétopyrrolopyrrole (DPP) (Figure 1), principalement utilisé comme peinture rouge pour différentes compagnies automobiles, a démontré plusieurs caractéristiques prisées pour en faire des capteurs solaires.²²⁻²³ En combinant cette petite molécule avec d'autres unités π -conjuguées à l'intérieur de polymères, des valeurs d'efficacité de conversion énergétique de l'ordre de 9 % pour des cellules solaires à simple jonction²⁴ et de 11 % à multiples jonctions ont été obtenues.²⁵ L'extension de la conjugaison et l'alternance d'unités riches et pauvres en électrons dans ces polymères permettent d'augmenter l'absorptivité molaire du DPP dans la région du visible et d'en faire un bon candidat pour capter et transformer l'énergie lumineuse du soleil. On peut aussi penser à des pigments provenant de la famille de l'antraquinone qui, selon leur structure, peuvent adopter toutes sortes de couleurs différentes.²⁶

4,10-dibromoanthanthrone

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

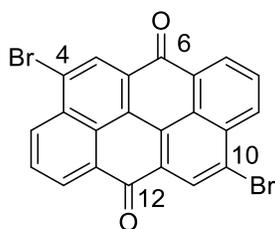


Figure 2 : Structure du 4,10-dibromoanthanthrone

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

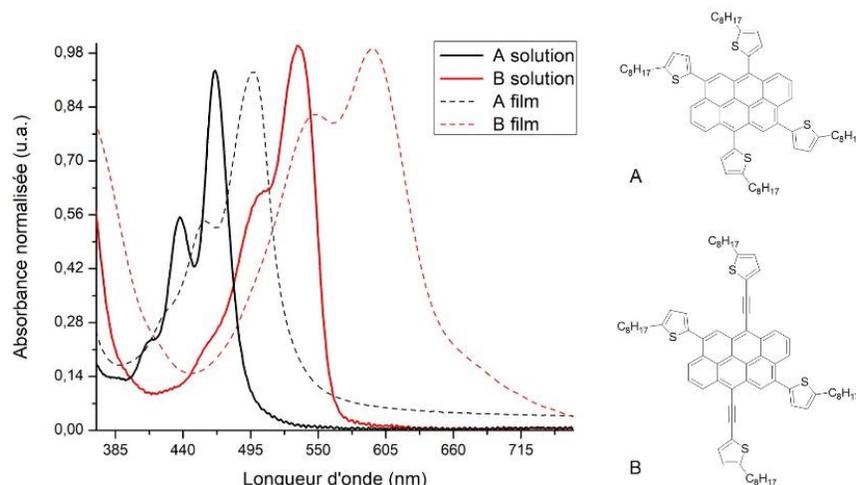


Figure 3 : Spectres d'absorbance de dérivés tétraoctylthiophène (A) et 4,10-dioctylthiophène-6,12-[2'-diéthylnyl-5'-octylthiophène] (B) de l'anthanthrone et B en solution et sous forme de film mince.

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

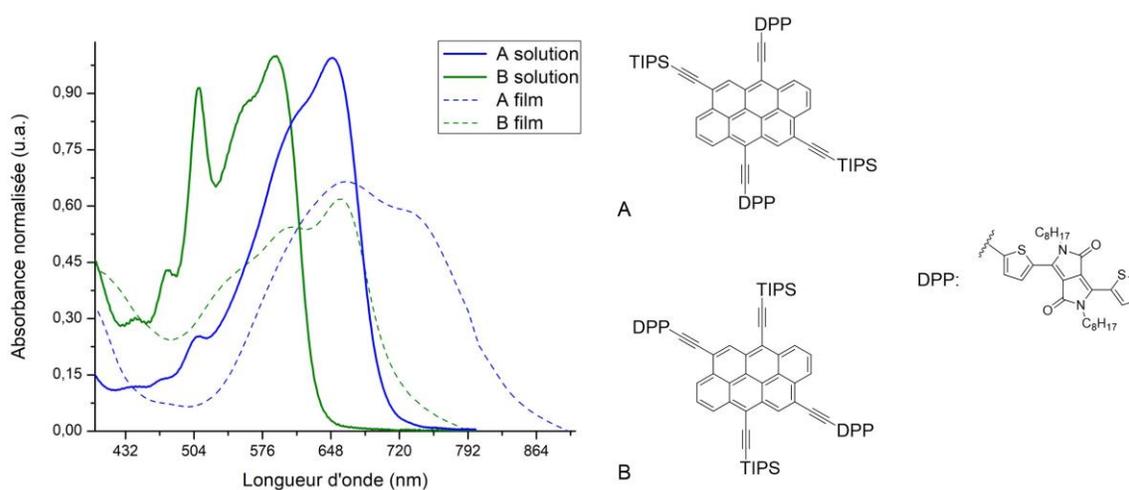


Figure 4 : Spectres d'absorbance des dérivés 4,10-TIPSe-6,12-DPP (A) et 6,12-TIPSe-4,10-DPP (B) de l'anthanthrène en solution et sous forme de film mince.

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

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

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

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

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

But du projet : anthanthrone et biradicaux

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

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

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

Composés biradicalaires

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

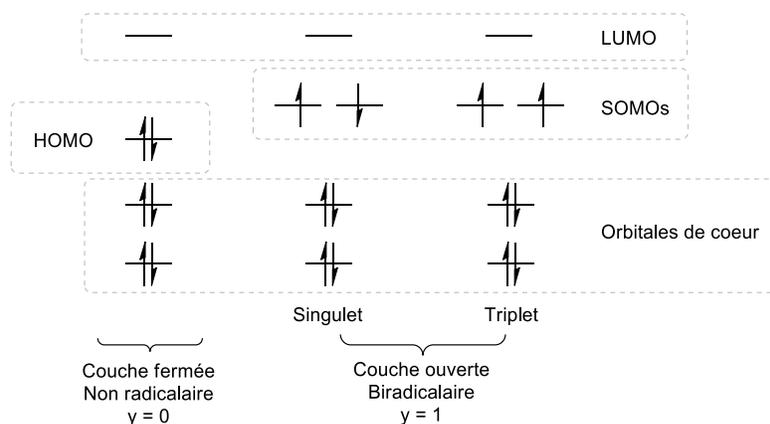


Figure 5 : Représentation schématique des orbitales de molécules en couche fermée (à gauche) et en couche ouverte à l'état singulet (au centre) et triplet (à droite).

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

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

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

Ces composés sont intéressants puisqu'ils sont très semblables aux nanographènes dont les bords zigzags présentent de fortes propriétés de polarisation de spin.⁵³ Autrement dit, les électrons présents sur ces bords adoptent préférentiellement le même spin, soit α ou β . Il est ardu d'effectuer la synthèse de composés comprenant une structure de bords de type zigzag, puisque ces molécules adoptent facilement un caractère radicalaire localisé sur ces bordures. C'est d'ailleurs pourquoi il est difficile de synthétiser des composés de la famille des acènes plus grands que le pentacène⁵⁴⁻⁵⁵ ou de fabriquer des nanorubans de graphène de type zigzag (voir Figure 6).⁵⁶

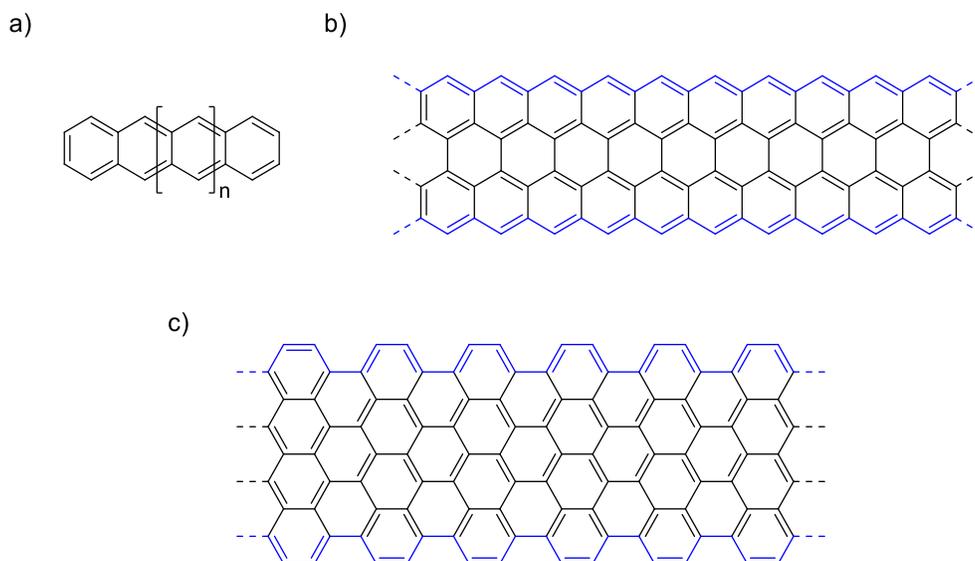


Figure 6 : a) Structure de la famille des acènes, b) nanoruban de graphène de type zigzag et c) nanoruban de graphène de type chaise.

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

Applications potentielles

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

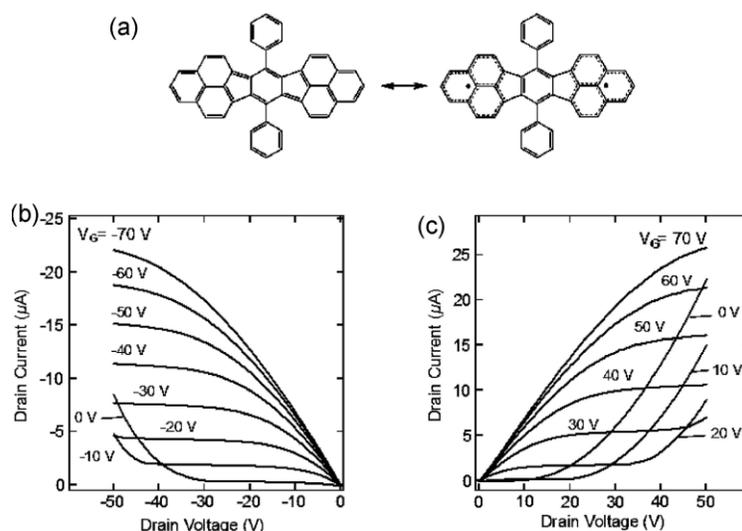


Figure 7 : Dérivé diphenyle du *s*-indacénodiphénalène et ses propriétés semi-conductrices. a) Structure et résonance, réponses caractéristiques du OFET basé sur ce biradical en mode : b) négatif et c) positif.⁵⁷

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

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

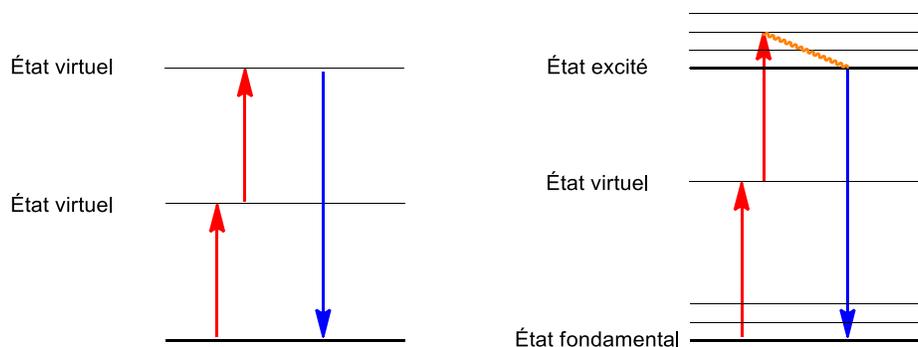


Figure 8 : Diagramme de Jablonski pour les phénomènes d'optique non linéaire de génération de seconde harmonique (à gauche) et absorption à deux photons (à droite).

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

Stabilisation de biradicaux

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

Approche cinétique

Augmentation de l'entropie

La stabilisation cinétique d'une molécule biradicalaire peut être effectuée en augmentant l'entropie du système lors du passage en couche ouverte. Cela peut être fait par le bris de liaisons doubles qui empêchent la rotation libre de certains substituants. Le bris de ces liaisons vient en premier lieu générer les radicaux voulus, puis permettre cette rotation (complète ou partielle) des substituants, venant ainsi augmenter le nombre de conformations possibles pour cette molécule et donc, augmenter l'entropie globale du système.⁶⁵ Par exemple, dans la Figure 9, les hydrocarbures de Thiele⁶⁶ et Chichibabin⁶⁷

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

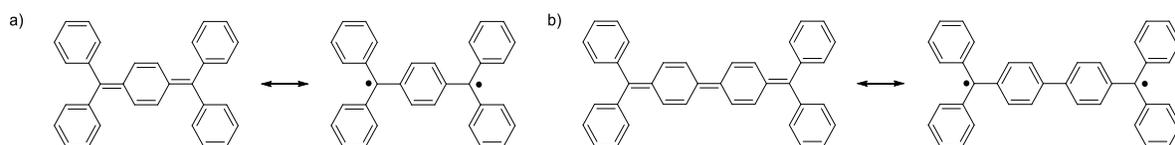


Figure 9 : Structure des formes couche fermée et couche ouverte des hydrocarbures a) de Thiele et b) de Chichibabin.

Diminution des contraintes stériques

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

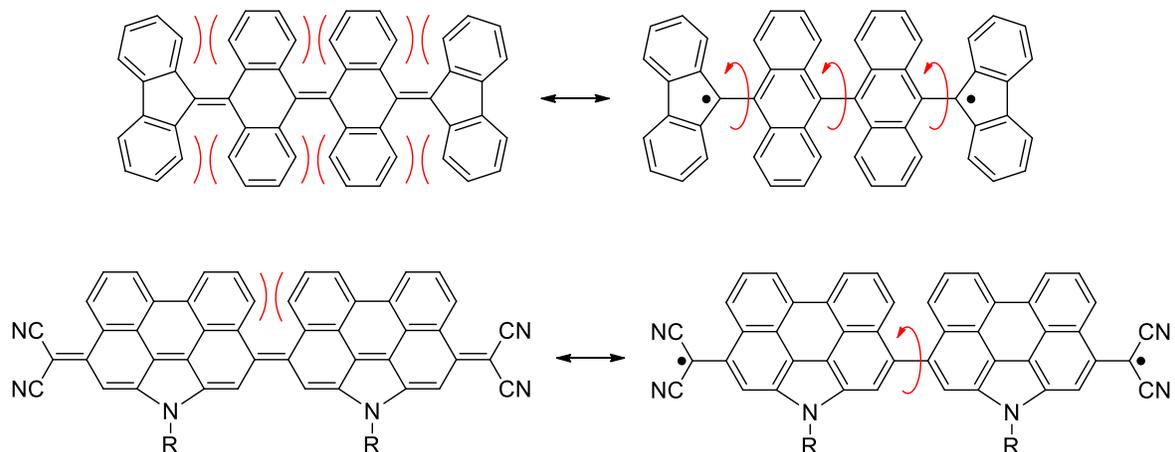


Figure 10 : Illustration du passage en couche ouverte de l'hydrocarbure de Chichibabin tétrabenzannulé (en haut) et d'un oligo(pérylène-N-annulé)quinodiméthane (nPer-CN en bas). L'encombrement stérique agissant comme force motrice et les rotations possibles après génération des radicaux sont illustrés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

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

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

Blocage de positions réactives

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

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

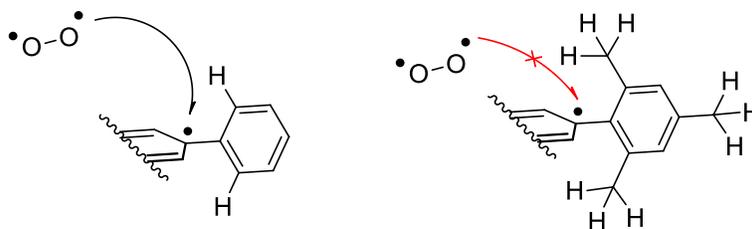


Figure 11 : Protection stérique d'un groupement phényle par rapport à un groupement mésityle.

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

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

Approche thermodynamique

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

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

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

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

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

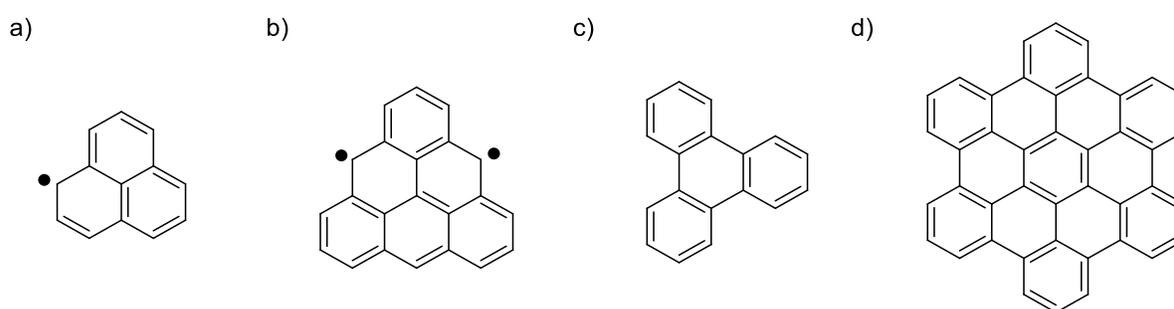


Figure 12 : Structures du a) phénalényle, b) triangulène, c) triphénylène et d) hexa-*peri*-hexabenzocoronène.

Introduction de groupements électro-actifs

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

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

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

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

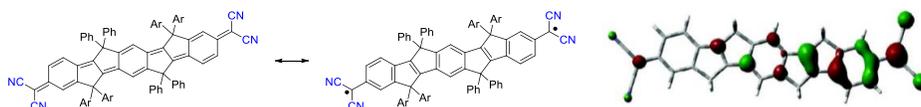


Figure 13 : Structures en couche fermée et ouverte du tri-*p*-quinodiméthane synthétisé par Nakamura et coll. ainsi que la structure orbitale d'une des deux SOMOs.

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

Aromaticité

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

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

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

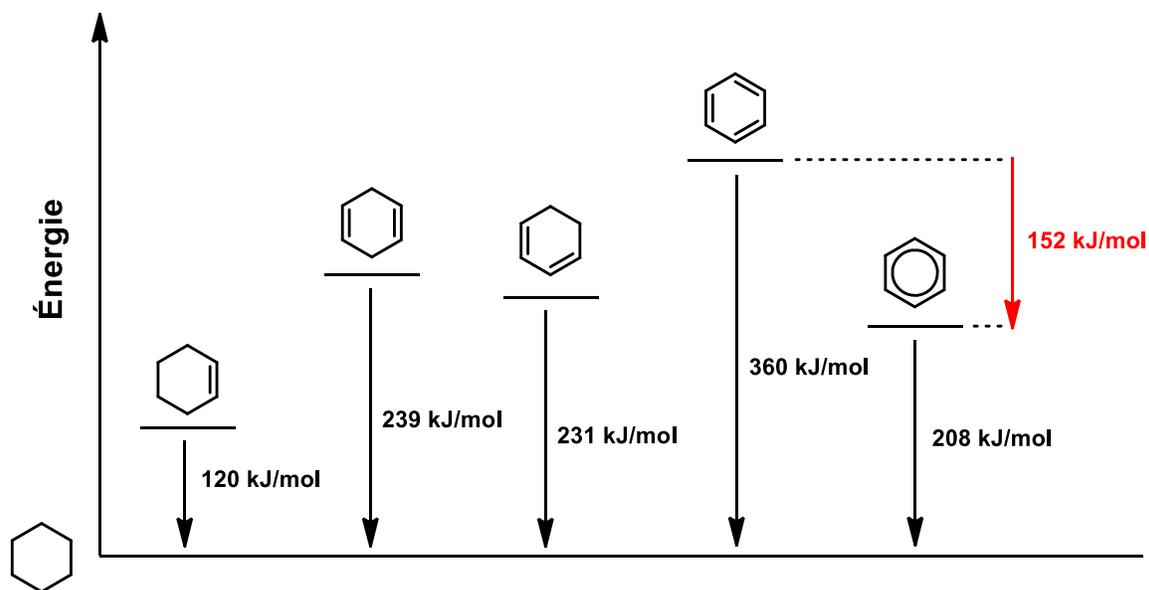


Figure 14 : Chaleur d'hydrogénation de différents cycles carbonés insaturés à six membres.

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

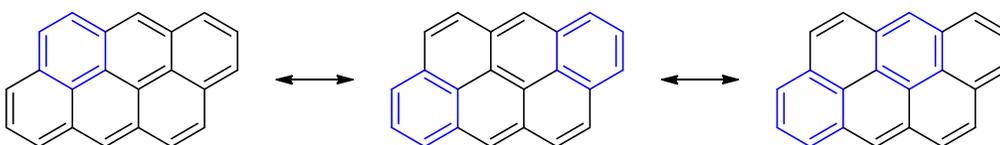


Figure 15 : Structures de résonance de l'anthanthrène possédant respectivement un (à gauche) et deux (au centre et à droite) sextets aromatiques de Clar en bleu.

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

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

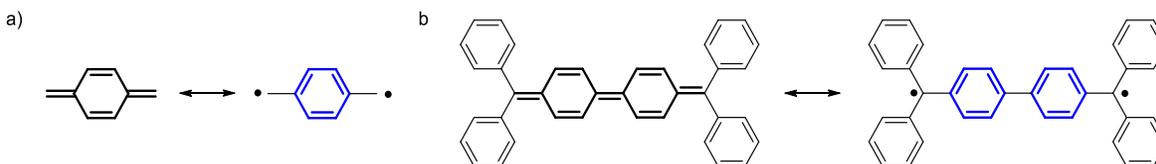


Figure 16 : Structures moléculaires du a) *para*-quinodiméthane et b) hydrocarbure de Chichibabin et leur forme de résonance en couche ouverte.

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

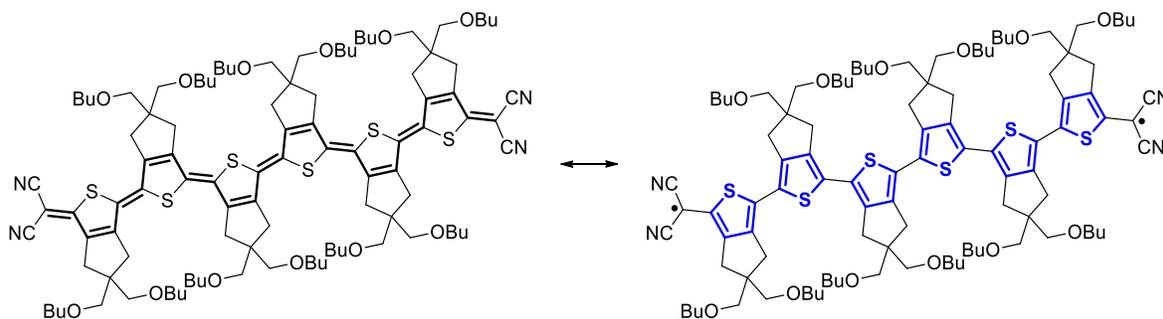


Figure 17 : Gain d'aromaticité dans les différents cycles thiophène lors du passage en couche ouverte.

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

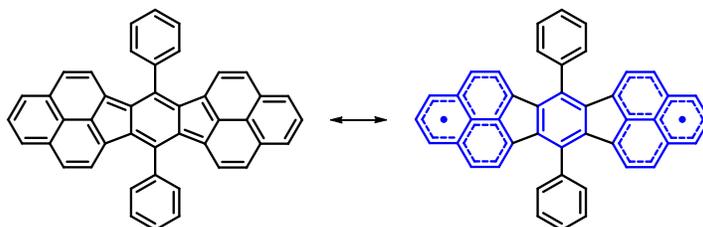


Figure 18 : Transition entre la couche ouverte et la couche fermée d'un bisphénalényle dont les deux unités sont séparées par un pont quinoïdiméthane.

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

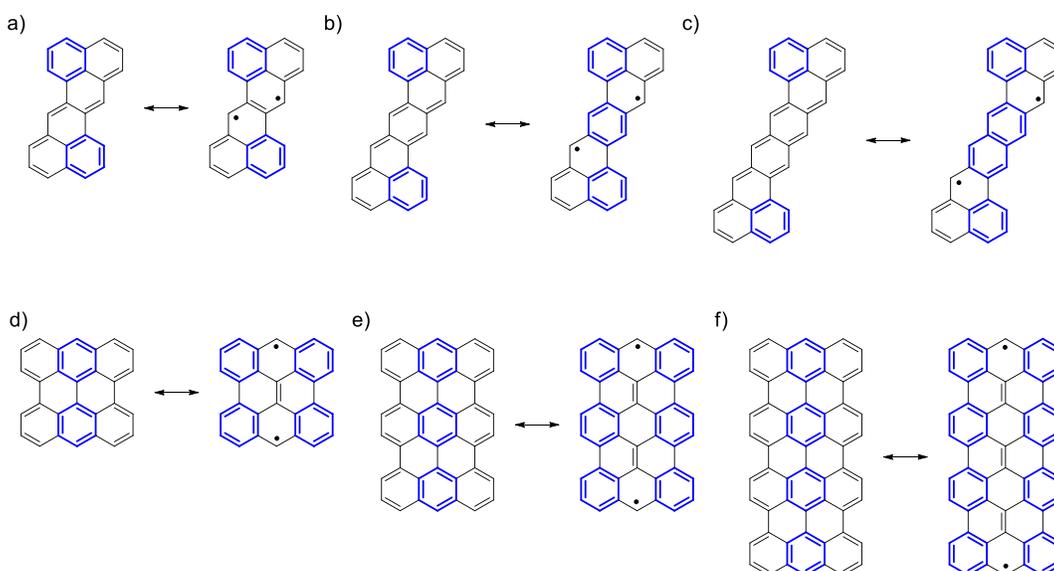


Figure 19 : Structures moléculaires de base du a) zéthrénes,⁹⁶ b) heptazéthréne,⁹⁷ c) octazéthréne,⁷¹ d) bisanthène,⁹⁸ e) téranthène⁹⁹ et f) quartéranthène¹⁰⁰ et leur forme de résonance en couche ouverte.

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