



HAL
open science

Dérivés de s-tétrazine et de triphénylamine : du design aux applications

Cassandre Quinton

► **To cite this version:**

Cassandre Quinton. Dérivés de s-tétrazine et de triphénylamine : du design aux applications. Autre. École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2013. Français. NNT : 2013DENS0047 . tel-00957915

HAL Id: tel-00957915

<https://theses.hal.science/tel-00957915v1>

Submitted on 11 Mar 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THÈSE DE DOCTORAT
DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE CACHAN**

Présentée par

Cassandre Quinton

**pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE CACHAN**

Domaine : **CHIMIE**

Sujet de la thèse :

Dérivés de s-tétrazine et de triphénylamine : du design aux applications

Thèse présentée et soutenue à Cachan le 15 novembre 2013 devant le jury composé de :

N. Avarvari	Directeur de recherches	Rapporteur
O. Maury	Directeur de recherches	Rapporteur
F. Odobel	Directeur de recherches	Examineur
C. Poriel	Chargé de recherches	Examineur
V. Alain-Rizzo	Maître de conférences	Encadrante de thèse
C. Dumas-Verdes	Professeure agrégée	Encadrante de thèse
P. Audebert	Professeur des universités	Directeur de thèse

Laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires
ENS CACHAN/CNRS/UMR 8531
61, avenue du Président Wilson, 94235 CACHAN CEDEX (France)

« Je pourrais raconter des histoires à n'en plus finir : d'atomes de carbone qui deviennent couleur et parfum dans les fleurs ; d'autres qui, d'algues menues en petits crustacés, puis en poissons de plus en plus gros, redeviennent anhydride carbonique dans les eaux de la mer, dans un perpétuel, un effrayant carroussel de vie et de mort où chaque dévorant est immédiatement dévoré ; de ceux qui atteignent au contraire à une très digne semi-éternité dans les pages jaunies de quelque document d'archives ou dans la toile d'un peintre fameux ; d'autres à qui échet le privilège de faire partie d'un grain de pollen et qui laissèrent leur empreinte fossile dans les roches, pour notre curiosité ; d'autres encore qui s'abaissèrent à faire partie des mystérieux messagers en forme de semence humaine et participèrent au subtil processus de scission, duplication et fusion dont chaun de nous est né. »

Primo Levi, Le système périodique

REMERCIEMENTS

Je remercie vivement Keitaro Nakatani pour m'avoir accueillie au laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires.

J'exprime ma gratitude envers Pierre Audebert pour m'avoir laissé une très grande liberté, m'avoir fait confiance et m'avoir permis de partir plusieurs fois à l'aventure (humaine et scientifique) en France et à l'étranger. Je témoigne une reconnaissance toute particulière à Valérie Alain-Rizzo et Cécile Dumas-Verdes tout d'abord pour leur gentillesse, mais aussi bien évidemment pour avoir su me faire profiter de leur expérience et leurs connaissances dans de nombreux domaines. Elles ont su m'écouter, m'encourager, me conseiller et me guider, ce depuis mes premières années en tant qu'étudiante à Cachan et jusqu'à mon M2 et ma thèse. Travailler à leurs côtés dans des conditions aussi favorables, combinant liberté et attention, fût un réel plaisir.

Je remercie chaleureusement l'ensemble des membres du jury, Narcis Avarvari (*Université d'Angers*), Olivier Maury (*ENS Lyon*), Fabrice Odobel (*Université de Nantes*) et Cyril Poriel (*Université de Rennes*) pour avoir accepté d'examiner et juger mon travail, pour les échanges intéressants et discussions fructueuses qui m'ont permis d'approfondir mes réflexions.

Je suis particulièrement reconnaissante à Seth Marder et Joseph Perry pour m'avoir accueillie au cours de ma thèse pendant six mois dans leurs laboratoires respectifs de Georgia Institute of Technology à Atlanta. Travailler avec eux fût une chance inestimable. Merci également à San-Hui Chi qui m'a patiemment enseigné les mystères de l'absorption à deux photons et à Reddy Dasari qui m'a fait découvrir le monde complexe des transistors. Je salue également Steve, Tim, Véronique, Denise, Walaa, Yulia, Iryna, Qinqin, Fadi, Siyuan, Anthony, Rebecca, O'Neil pour l'accueil, les échanges scientifiques et culturels.

Je remercie évidemment Laurence Vignau pour m'avoir fait découvrir le monde des cellules photovoltaïques organiques au laboratoire de l'intégration du matériau au système à Bordeaux. Je souhaite saluer les entretiens enrichissants que nous avons eus tout au long de ma thèse. Merci à Antoine Rimboud, Sokha Khiev et Mahfoud Raissi pour l'intérêt porté à mes « petites molécules » et les mesures effectuées.

Merci également à Léandre Le Noac'h et Jean-Baptiste Harlé pour l'aide fournie durant quelques semaines, j'espère vous avoir apporté autant que vous m'avez donné.

Je remercie sincèrement l'ensemble des membres du PPSM pour l'ambiance vraiment sympa, chacun y contribuant à sa manière...

Certains veillent au bon fonctionnement du laboratoire telle une maman kangourou sur son petit, rapportent des crabes de contrées lointaines que nous mangeons tous ensemble lors d'apéros improvisés,

Certains ont le don de transformer les tracasseries administratives et autres jeux de piste hallucinants en pirouettes simples comme bonjour, le tout avec sourires, blagues et bonne humeur,

Certains ont formé aux joies de la photochimie et de la photophysique plusieurs générations d'étudiants,

Certains donnent joyeusement des fraises tagada et autres granola en échange de bugs informatiques, sortent vainqueurs par KO des batailles à l'encontre du calculateur, filezilla ou putty,

Certains guident les novices dans les méandres de la modélisation moléculaire, certains règlent habilement les sons et lumières du « PPSM lab » au sous-sol, certains agissent dans l'ombre pour le bien des doctorants, certains dirigent efficacement l'école doctorale,

Certains réussissent l'exploit de faire mille et une choses dans une journée et prennent le temps, après avoir descendu les nombreuses marches de l'université de Coimbra, pour écouter du fado, boire une caipirinha, manger une bacalhau,

Certains font éclater caquètements et autres bruits en peuplant la basse-cour par de jolis canards et autres volatiles étranges, certains m'ont fait découvrir le chicken-olives,

Certains colorent tout ce qui leur tombe sous la main en utilisant la meilleure molécule au monde : la tétrazine,

Certains ne refusent jamais un échange vraiment profitable autour d'un brownie accompagné d'une tasse de thé,

Certains créent l'animation en réclamant avec insistance, mais non sans raison, des pots sous prétexte d'une naissance, d'une arrivée au labo, d'un départ,

Certains garantissent un voyage au Japon réussi grâce à leurs conseils inépuisables sur Nara et les daims, Osaka et les takoyaki, le Fujiyama,

Certains accueillent avec joie les nouveaux enseignants du département,

Certains sont bienveillants, accueillants, certains aiment les jeux de mots bizarres, les contrepèteries, certains ont des idées farfelues et insolites, certains jouent les pompiers aux heures perdues, certains ont des histoires incroyables à raconter,

Certains volent aujourd'hui de leurs propres ailes vers de nouveaux horizons, certains font découvrir Berlin, la bière allemande, les curry Wurtz et les Kartoffeln, certains partagent leurs connaissances d'Igor, des traitements des déclins de fluorescence, des formidables triphénylaminés, certains organisent des pique-niques sympas sur les quais, des soirées

projection de films sur grand écran, certains sont partis en Chine, au Japon, en Allemagne, chez les italiens ou les anglais, certains sont descendus de trois étages, certains tentent leurs chances à la capitale, certains jouent les Don Juan, certains adorent les rumeurs et autres bruits de couloirs qui restent rarement longtemps des mystères, certains ne sont pas restés de simples collègues mais des amis, voir plus si affinités ;-),

Certains appellent joyeusement au grand rassemblement pour le goûter à quatre heures, certains fournissent le thé, certains participent activement à l'étude des biscuits recouverts de chocolat, certains sont trop heureux de diffuser les secrets de specfit, certains aiment aller au théâtre, au musée, certains se rejoignent au cinéma, certains forment la meilleure équipe de ping pong jamais vue au laboratoire,

Certains assurent la relève, certains remplissent les couloirs de joie et d'« eurêka », certains sont portés par l'enthousiasme extraordinaire et l'envie de victoire sans limite que seuls peuvent avoir les débutants.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance à Boris Vauzeilles (*Université de Paris XI*) qui a accompagné mes premiers balbutiements en recherche.

Je remercie bien amicalement Yoann Coquerel, Jean Rodriguez, Thomas Boddaert, Marc Pisset, Christophe Allais et Agnès Corbères auprès de qui j'ai beaucoup appris lors d'un stage dans l'équipe Stéréo de l'ISM2 (*Université d'Aix-Marseille*). Leur enthousiasme, leur joie de vivre (et de chercher !) m'ont fait embarquer dans l'aventure formidable qu'est la recherche !

Un dernier merci à ma famille, mes amis, Isabel, André, Tristan, Salomé, Anne-Marie, Yves, Soizik, Amélie, Alice, Laurent, Benti, Adam, Flo & Flo, Damien, Lisa, pour votre soutien sans limite, votre encouragement, votre accueil, votre présence (même depuis l'autre bout du monde !), les soirées improvisées, les fruits de mer à Cancale, les pique-niques printaniers, les gnocchis, les invitations en Australie, pour avoir joué les rôles de relecteur, costumier, traducteur, imprimeur, directeur artistique, pour être vous-mêmes tout simplement ! La plupart d'entre vous ne savent pas ce qu'est une molécule et pourtant ce travail n'aurait pas été ce qu'il est si vous n'aviez pas été là !

SOMMAIRE

ABRÉVIATIONS UTILISÉES	15
INTRODUCTION	17
CHAPITRE 1 : SYNTHÈSES, PROPRIÉTÉS, APPLICATIONS DE DÉRIVÉS DE S-TÉTRAZINE & PROJETS DE THÈSE ...	21
Partie 1 : Voies de synthèses de s-tétrazines	21
A/ Synthèse du noyau tétrazine par oxydation d'une dihydrotétrazine	21
B/ Synthèses de dihydrotétrazines substituées par des atomes de carbone	21
I- Diversité des voies de synthèses de la dihydrotétrazine	21
II- Dihydrotétrazines synthétisées à partir de nitrile : synthèses de type Pinner	22
III- Dihydrotétrazines synthétisées à partir de chlorures d'acide : synthèse de Stollé	23
C/ Synthèses de dihydrotétrazines substituées par des hétéroatomes	24
I- 3,6-Di-(thiométhyl)-s-tétrazine	24
II- 3,6-Dichloro-s-tétrazine	24
D/ Fonctionnalisations du noyau tétrazine	25
I- Fonctionnalisation du noyau tétrazine pour la synthèse de tétrazines substituées par des hétéroatomes	25
II- Fonctionnalisation du noyau tétrazine pour la synthèse de tétrazines substituées par des atomes de carbone	26
E/ Aménagement fonctionnel par couplages organométalliques	28
I- Couplage d'Ullman pour la synthèse de tétrazines substituées par une amine	28
II- Couplages de Suzuki-Miyaura et de Stille sur une dibromoaryltétrazine	28
Partie 2 : Relations structures-propriétés	29
A/ Electrochimie	29
I- Caractéristiques générales	29
II- Influence des substituants sur la valeur du potentiel de réduction : rationalisation par l'utilisation des constantes de Hammett	30
III- Influence des substituants sur la valeur du potentiel de réduction : rationalisation par l'utilisation de la modélisation moléculaire	31
B/ Spectroscopie	32
I- Absorption UV-visible	33
II- Émission de fluorescence	35
Partie 3 : Domaines d'application	42
A/ Matériaux énergétiques	42
I- Définition et applications des matériaux énergétiques	42
II- La tétrazine : une molécule pour les matériaux énergétiques	42
B/ Réaction de Diels-Alder à demande inverse : réaction de Carboni-Lindsey	43
I- La tétrazine : un bon hétérodiène	43
II- Vers la synthèse de pyridazines	43
III- Vers la synthèse d'hétérocycles azotés	44
C/ Chimie de coordination	45
D/ Electrofluorochromisme	46
I- Définition et applications de l'électrofluorochromisme	46
II- La tétrazine : un fluorophore intrinsèquement électrofluorochrome	46
E/ Électronique organique	48
I- Cellule photovoltaïque organique	48
II- Transistor organique à effet de champ	52
F/ Optique non linéaire	53
G/ La tétrazine comme moyen de détection	54
I- La tétrazine comme sonde des polluants électrodonneurs	54
II- La tétrazine pour la détection d'empreintes digitales	55

Partie 4 : Projets de thèse	55
A/ Choix de trois domaines d'application.....	55
I- Électrofluorochromisme.....	56
II- Dérivés multichromophoriques à base de tétrazine pour l'électronique organique et l'absorption à deux photons	58
B/ Choix de la triphénylamine comme partenaire	58
I- Synthèses	59
II- Propriétés.....	60
III- Applications.....	60
 CHAPITRE 2 : MODULATION DES PROPRIÉTÉS SPECTROSCOPIQUES PAR LE CONTRÔLE DE L'ÉTAT RÉDOX DE DÉRIVÉS DE TRIPHÉNYLAMINE ET DE COMPOSÉS MULTICHROMOPHORQUES CONTENANT LES UNITÉS TRIPHÉNYLAMINE ET S-TÉTRAZINE	65
Partie 1 : Principe de la modulation de la fluorescence par contrôle de l'état rédox	65
A/ États rédox possibles du bichromophore et propriétés de fluorescence attendues	65
I- Bichromophore à l'état neutre.....	65
II- Bichromophore à l'état réduit.....	67
III- Bichromophore à l'état oxydé.....	67
B/ Transfert d'électron photoinduit et équations de Rehm-Weller	68
C/ Choix du lien.....	69
I- Conjugaison	69
II- Taille du lien	69
III- Atome directement lié au cœur tétrazine.....	69
Partie 2 : Modulation des propriétés spectroscopiques des dérivés de triphénylamine par oxydation	70
A/ Synthèses.....	70
B/ Propriétés.....	73
I- Electrochimie.....	73
II- Spectroscopie.....	73
III- Modélisation moléculaire	76
C/ Application : modulation des propriétés spectroscopiques	77
I- Modulation des propriétés spectroscopiques par oxydation chimique.....	78
II- Modulation des propriétés spectroscopiques par oxydation électrochimique	84
III- Modulation des propriétés spectroscopiques par protonation	88
D/ Conclusion sur la modulation des propriétés spectroscopiques des dérivés de triphénylamine par oxydation.....	90
Partie 3 : Modulation des propriétés spectroscopiques par oxydoréduction de composés multichromophoriques : liens oxime et benzylique	90
A/ Synthèses.....	90
B/ Caractérisations électrochimiques.....	91
C/ Caractérisations spectroscopiques	93
Partie 4 : Modulation des propriétés spectroscopiques par oxydoréduction de composés multichromophoriques : lien oxygène	95
A/ Deux composés modèles	95
I- Synthèses	95
II- Caractérisations électrochimiques	96
B/ Composés avec un dérivé de triphénylamine bloqué en para.....	96
I- Synthèses	96
II- Caractérisations électrochimiques	98
III- Caractérisations spectroscopiques.....	99
IV- Application : modulation des propriétés spectroscopiques par oxydoréduction	101
V- Modélisation moléculaire	104
C/ Conclusion sur la modulation des propriétés spectroscopiques par oxydoréduction de composés multichromophoriques : lien oxygène.....	107

Partie 5 : Modulation des propriétés spectroscopiques par oxydoréduction de composés multichromophoriques : lien $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$	108
A/ Synthèses	108
B/ Propriétés	109
I- Électrochimie	109
II- Spectroscopie	110
C/ Modulation des propriétés spectroscopiques par l'état rédox	111
I- Évolution des propriétés d'absorption par oxydation chimique	111
II- Évolution des propriétés d'émission par oxydation chimique	112
D/ Conclusion sur la modulation des propriétés spectroscopiques par oxydoréduction de composés multichromophoriques : lien $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$	112

Partie 6 : Modulation des propriétés spectroscopiques par oxydoréduction de composés multichromophoriques : lien éthylèneglycol	113
A/ Synthèses	113
I- Mise au point de la synthèse sur un composé modèle	113
II- Synthèses de composés avec des substituants en positions para sur la triphénylamine	115
B/ Propriétés	116
I- Électrochimie	116
II- Spectroscopie	117
III- Diagramme de potentiels et transfert d'électron photoinduit	118
IV- Modélisation moléculaire	118
C/ Modulation des propriétés spectroscopiques par l'état rédox	120
I- Évolution des propriétés d'absorption par oxydation chimique	120
II- Évolution des propriétés de fluorescence par oxydation chimique	120
D/ Conclusion sur la modulation des propriétés spectroscopiques par oxydoréduction de composés multichromophoriques : lien éthylèneglycol	121

CHAPITRE 3 : COMPOSÉS DONNEUR-ACCEPTEUR INCLUANT DES UNITÉS TRIPHÉNYLAMINE ET S-TÉTRAZINE POUR L'ABSORPTION À DEUX PHOTONS ET LE PHOTOVOLTAÏQUE & NOUVEAUX ACCEPTEURS POUR DES TRANSISTORS DE TYPE N..... 125

Partie 1 : Composés donneur–accepteur pour l'absorption à deux photons et le photovoltaïque	125
A/ Design de composés donneur-accepteur	125
I- Design de composés donneur-accepteur pour l'absorption à deux photons	125
II- Design de composés donneur-accepteur utilisables comme donneurs dans une cellule photovoltaïque organique	127
III- Composés donneur-accepteur	129
B/ Synthèses de composés donneur-accepteur à base de s-tétrazine et triphénylamine	129
I- Lien phényle	129
II- Lien thiophène	133
III- Lien styrène	136
IV- Lien alcyne	140
V- Lien direct	141
C/ Propriétés des composés donneur-attracteur à base de s-tétrazine et de triphénylamine	146
I- Structure des composés donneur-attracteur	146
II- Spectroscopie	148
III- Électrochimie	151
D/ Applications	152
I- Absorption à deux photons	152
II- Cellule photovoltaïque	156
Partie 2 : Composés accepteur – accepteur pour les transistors de type n	160
A/ Design de composés pour les transistors à effet de champ organiques de type n	160
I- Intérêts des transistors organiques à effet de champ (OFET) de type n	160
II- Principe de fonctionnement d'un transistor organique à effet de champ de type n	160
III- Critères pour le design de semi-conducteurs pour un transistor à effet de champ de type n ...	160
IV- Stratégie adoptée	161

B/ Synthèses de composés accepteur-accepteur	163
I- Système à base de dicétopyrrolopyrrole et de tétrazine	163
II- Système à base d'isoindigo et de tétrazine	163
III- Synthèse du dicyanoisoindigo	165
IV- Synthèse de la di(4-cyano-3-décylthiophène)-s-tétrazine	165
C/ Caractérisations	166
I- Optimisation de géométrie par modélisation moléculaire	166
II- Electrochimie.....	167
III- Spectroscopie.....	168
CHAPITRE 4 : MÉTHODOLOGIES DE SYNTHÈSES.....	173
Partie 1 : Réaction de type Pinner.....	173
A/ Faits expérimentaux	173
B/ L'analyse Natural Bond Orbital (NBO).....	174
C/ Détermination de l'étape clé	174
I- Mécanisme proposé.....	174
II- Évolutions proposées pour le mécanisme	174
III- Étape déterminante	175
D/ Paramètres calculés.....	175
I- LUMO	176
II- E2s	176
III- Edeloc.....	177
IV- Corrélation E2s/Edeloc.....	177
E/ Résultats.....	178
I- Méthodologie à employer pour prédire la réactivité d'un nitrile aromatique dans les conditions de Pinner modifiées.....	178
II- Cas des nitriles nit3, nit4 et nit5 : explications des résultats du chapitre 3	179
Partie 2 : Transposition de Beckmann.....	179
A/ Faits expérimentaux	179
B/ Hypothèses sur le mécanisme	180
I- Transposition de Beckmann	180
II- Transposition de type Beckmann : obtention d'un nitrile.....	180
III- Mécanisme réactionnel envisagé en présence de tétrazine	180
C/ Hypothèses sur l'énergie d'activation de la transposition de type Beckmann	181
I- Identification de l'étape clé.....	181
II- Étude de l'étape clé dans le cas où l'aromatique est le phényle	183
D/ Résultats	184
CONCLUSION.....	187
PARTIE EXPÉRIMENTALE	191
Synthèses.....	191
A/ Généralités : solvants, réactifs, purifications et analyses pour la synthèse organique	191
I- Solvants et réactifs	191
II- Purifications.....	191
III- Analyses.....	191
B/ Procédures générales.....	191
I- Couplages organométalliques	191
II- Réactions de protection/déprotection.....	193
III- Fonctionnalisations d'une triphénylamine.....	193
IV- Réactions entrant en jeu dans la synthèse de tétrazine carbonée	194
V- Réactions de substitution nucléophile aromatique sur une chlorotétrazine	195
VI- Autres procédures générales	196

C/ Modes opératoires et caractérisations	196
I- Molécules du deuxième chapitre	196
II- Molécules du troisième chapitre.....	223
III- Molécules du quatrième chapitre	249
Modélisation moléculaire	251
A/ Calculateur et logiciels	251
B/ Optimisation de géométrie	251
C/ TD-DFT.....	251
D/ Réactivité	252
I- Réaction de type Pinner	252
II- Transposition de Beckmann	252
Caractérisations électrochimiques	252
A/ Principe de la cyclovoltamétrie.....	252
B/ Instruments et conditions de mesure	253
Caractérisations spectroscopiques	253
A/ Absorption	253
I- Instruments et conditions de mesure	253
II- Détermination des coefficients d'absorption molaire	253
B/ Fluorescence	253
I- Fluorescence stationnaire	253
II- Fluorescence résolue en temps.....	254
BIBLIOGRAPHIE	259
PRODUCTION SCIENTIFIQUE RELATIVE AUX TRAVAUX DE THÈSE	271

ABRÉVIATIONS UTILISÉES

2PA	absorption à deux photons
A	absorbance
A	accepteur
abs	absorption
A/B	acide/base
Ac	acétyle
ACN	acétonitrile
AcOEt	acétate d'éthyle
al	aliphatique
A_N	addition nucléophile
APCI	ionisation chimique à pression atmosphérique
APTS	acide <i>p</i> -toluène sulfonique
Ar	aryle
CAN	nitrate d'ammonium cérique
CCM	chromatographie sur couche mince
collidine	2,4,6-triméthylpyridine
conv.	conversion
Cy	cyclohexane
d	doublet
D	donneur
Δ	chauffage
δ	section efficace d'absorption à deux photons (chapitre 3) déplacement chimique (partie expérimentale)
dba	dibenzylidèneacétone
DCM	dichlorométhane
déf	déformation
DHP	3,4-dihydropyrane
DME	1,2-diméthoxyéthane
DMF	<i>N,N</i> -diméthylformamide
DMSO	diméthylsulfoxyde
DO	degré d'oxydation
DPA	diphénylamine
DPPF	1,1'-bis(diphénylphosphino)
dppf	ferrocène
ε	coefficient d'absorption molaire
E	potentiel
ECS	électrode au calomel saturé
EI	impact électronique
él	élongation
ém	émission
ép	épaulement
EP	éther de pétrole
éq	équivalent

ESI	ionisation par électrospray
exc	excitation
exp.	expérimental
Φ	rendement quantique de fluorescence
FAB	ionisation par bombardement d'atomes rapides
FF	facteur de forme
Fluo	fluorescence
h	heure
η	rendement de conversion en puissance
hex	hexane
HOMO	orbitale moléculaire haute occupée
HRMS	spectre de masse haute résolution
I	intensité
I_{CC}	intensité de court circuit
IR	infra-rouge
ITO	oxyde d'indium étain
j	jour
J	constante de couplage
λ	longueur d'onde
LUMO	orbitale moléculaire basse vacante
m	multiplet
MALDI	ionisation laser assistée par une matrice
max.	maximal/maximum
min	minute
min.	minimal/minimum
μω	micro-onde
MS	spectre de masse (basse résolution)
ν	fréquence
NBO	natural bond orbital
NBS	<i>N</i> -bromosuccinimide
n.d.	non déterminé
ox	oxydation
quad	quadruplet
quant.	quantitatif
r²	coefficient de corrélation
rdt	rendement
réd	réduction
réf.	référence
Rf	rapport frontal
RMN	résonance magnétique

Abréviations utilisées

	nucléaire
s	singulet
sem	semaine
SN_{Ar}	substitution nucléophile aromatique
t	triplet
τ	durée de vie
T	température
TA	température ambiante
td	triplet dédoublé
	théorie de la densité
TD-DFT	fonctionnelle dépendant du temps
TEP	transfert d'électron

	photoinduit
T_{fusion}	température de fusion
th.	théorique
THF	tétrahydrofurane
THP	tétrahydropyranyle
TPA	triphénylamine
T_{sublimation}	température de sublimation
Tz	tétrazine
u. a.	unité arbitraire
UV	ultra-violet
UV-vis	ultra-violet et visible
v	vitesse de balayage
V_{CO}	tension en circuit ouvert

INTRODUCTION

La famille des *s*-tétrazines a été découverte par Pinner à la fin du XIX^{ème} siècle, cependant elle n'a suscité l'intérêt des chercheurs que très récemment. En effet, la moitié des articles concernant les tétrazines a été publiée au cours des dix dernières années. Cette attention est largement méritée puisque ces molécules possèdent des propriétés particulières qui font d'elles un objet de choix pour des applications très variées.

Trois domaines d'applications ont été particulièrement développés. Premièrement, les *s*-tétrazines sont utilisées comme réactifs dans la réaction de Carboni-Linsey (réaction de Diels-Alder à demande inverse). Ce sont des intermédiaires conduisant à des pyridazines (ou autres cycles azotés) utilisés pour la synthèse totale de produits naturels. Les *s*-tétrazines peuvent également réagir avec le C₆₀ et des nanotubes de carbone.

Deuxièmement, les *s*-tétrazines entrent dans la composition de matériaux énergétiques pouvant servir d'explosifs ou utilisés en pyrotechnie.

Troisièmement, les *s*-tétrazines sont des ligands utilisés en chimie de coordination. Des polymères ainsi formés sont susceptibles de transférer des charges et donc de conduire le courant.

Récemment (depuis 2006), est développée au laboratoire de photophysique et photochimie supramoléculaires et macromoléculaires (PPSM) de l'ENS de Cachan une nouvelle application de la tétrazine : l'électrofluorochromisme. L'électrofluorochromisme consiste à contrôler l'émission de fluorescence d'un dispositif par la maîtrise de son état rédox *via* l'application d'un potentiel. Des systèmes uniquement à base de tétrazine et des systèmes multichromophoriques plus complexes ont été développés.

Encore plus récemment (depuis 2010), les *s*-tétrazines ont été appliquées en électronique organique. Leur association avec des composés riches en électrons a conduit à des donneurs testés dans des cellules photovoltaïques organiques. Une collaboration entre les équipes des Pr. Marder et Pr. Audebert a par ailleurs donné naissance au premier transistor de type n à base de *s*-tétrazine.

Dans ce contexte, nous avons souhaité exploiter le potentiel de la tétrazine dans les domaines encore peu explorés : l'électrofluorochromisme, l'électronique organique (cellule photovoltaïque et transistor) et l'absorption à deux photons.

Pour cela, nous avons conçu divers systèmes multichromophoriques à base de *s*-tétrazine. Certains ont été synthétisés et leurs caractéristiques photo-physiques et électrochimiques ont été étudiées. Ainsi, et avec le concours de la modélisation moléculaire, a pu être établie une relation entre la structure de ces composés et leurs propriétés. Suite à cela, des composés multichromophoriques à base de *s*-tétrazine ont donc été conçus de manière à ajuster leurs propriétés à celles requises en fonction de l'application souhaitée. Les composés multichromophoriques prometteurs ont ensuite été testés en électrofluorochromisme, en électronique organique et/ou en absorption à deux photons.

Ce mémoire de thèse s'articule en quatre chapitres. Le premier chapitre positionne les travaux présentés dans un contexte plus large. La première partie est relative aux synthèses, aux propriétés et aux applications des *s*-tétrazines. Dans une seconde partie est présenté le projet de thèse qui inclut le choix des applications et la sélection d'un chromophore partenaire à la *s*-tétrazine : la triphénylamine.

Le second chapitre concerne l'application à l'électrofluorochromisme de dérivés de triphénylamine et de *s*-tétrazine. Dans un premier temps, des dérivés de triphénylamine ont été synthétisés et caractérisés par électrochimie et spectroscopie (stationnaire et résolue en temps) et leurs propriétés d'électrofluorochromisme ont été étudiées. Puis, sont présentés

successivement différents composés multichromophoriques, répartis en cinq familles suivant le lien attachant la tétrazine et la triphénylamine. Sont décrites la synthèse, les caractérisations électrochimiques et spectroscopiques ainsi que la modélisation moléculaire pour chacune de ces familles. L'étude de la modulation des propriétés spectroscopiques par la maîtrise de l'état rédox (par voies chimique ou électrochimique) est également détaillée. Pour chaque famille, des relations entre la structure des composés et leurs propriétés (incluant l'électrofluorochromisme) sont déterminées et justifient l'orientation choisie pour la structure des composés de la famille suivante.

Dans le troisième chapitre sont exposées la synthèse, les propriétés spectroscopiques et électrochimiques ainsi que la modélisation moléculaire de différents composés multichromophoriques à base de tétrazine pour l'optique non linéaire et l'électronique organique. La première partie concerne l'étude de composés donneur-accepteur à base de *s*-tétrazine et de triphénylamine pour l'absorption à deux photons et le photovoltaïque. La seconde partie est axée sur différents accepteurs (notamment à base de *s*-tétrazine) pour les transistors de type n.

Le quatrième chapitre est consacré à la méthodologie de synthèses. Dans une première partie, est explorée la réactivité des nitriles dans la réaction de Pinner (essentielle pour la synthèse de *s*-tétrazine). Dans la seconde partie est expliqué un résultat surprenant, au premier abord, constaté lors de la synthèse de composés multichromophoriques présentée au chapitre 2.

Chapitre 1

Synthèses, propriétés, applications de dérivés de *s*-tétrazine & Projets de thèse

Ce premier chapitre permet d'appréhender la famille des s-tétrazines à partir de données issues de la littérature. Tout d'abord, diverses voies de synthèses et de fonctionnalisations du noyau tétrazine sont exposées, et tout particulièrement celles utilisées lors des travaux de thèse. Les caractérisations électrochimiques et spectroscopiques sont ensuite détaillées. Des relations entre les structures des dérivés de s-tétrazine (c'est-à-dire leurs substituants) et les propriétés ont été établies, notamment grâce à l'utilisation de calculs théoriques. Puis, différents domaines d'applications des dérivés de s-tétrazine sont résumés. Finalement sont présentés les projets et objectifs de ces travaux de thèse.

Partie 1 : Voies de synthèses de s-tétrazines	21
A/ Synthèse du noyau tétrazine par oxydation d'une dihydrotétrazine	21
B/ Synthèses de dihydrotétrazines substituées par des atomes de carbone	21
I- Diversité des voies de synthèses de la dihydrotétrazine	21
II- Dihydrotétrazines synthétisées à partir de nitrile : synthèses de type Pinner	22
III- Dihydrotétrazines synthétisées à partir de chlorures d'acide : synthèse de Stollé	23
C/ Synthèses de dihydrotétrazines substituées par des hétéroatomes	24
I- 3,6-Di-(thiométhyl)-s-tétrazine	24
II- 3,6-Dichloro-s-tétrazine	24
D/ Fonctionnalisations du noyau tétrazine	25
I- Fonctionnalisation du noyau tétrazine pour la synthèse de tétrazines substituées par des hétéroatomes	25
II- Fonctionnalisation du noyau tétrazine pour la synthèse de tétrazines substituées par des atomes de carbone	26
E/ Aménagement fonctionnel par couplages organométalliques	28
I- Couplage d'Ullman pour la synthèse de tétrazines substituées par une amine	28
II- Couplages de Suzuki-Miyaura et de Stille sur une dibromoaryltétrazine	28
Partie 2 : Relations structures-propriétés	29
A/ Electrochimie	29
I- Caractéristiques générales	29
II- Influence des substituants sur la valeur du potentiel de réduction : rationalisation par l'utilisation des constantes de Hammett	30
III- Influence des substituants sur la valeur du potentiel de réduction : rationalisation par l'utilisation de la modélisation moléculaire	31
B/ Spectroscopie	32
I- Absorption UV-visible	33
II- Émission de fluorescence	35
Partie 3 : Domaines d'application	42
A/ Matériaux énergétiques	42
I- Définition et applications des matériaux énergétiques	42
II- La tétrazine : une molécule pour les matériaux énergétiques	42
B/ Réaction de Diels-Alder à demande inverse : réaction de Carboni-Lindsey	43
I- La tétrazine : un bon hétérodiène	43
II- Vers la synthèse de pyridazines	43
III- Vers la synthèse d'hétérocycles azotés	44
C/ Chimie de coordination	45
D/ Electrofluorochromisme	46
I- Définition et applications de l'électrofluorochromisme	46
II- La tétrazine : un fluorophore intrinsèquement électrofluorochrome	46
E/ Électronique organique	48
I- Cellule photovoltaïque organique	48
II- Transistor organique à effet de champ	52
F/ Optique non linéaire	53
G/ La tétrazine comme moyen de détection	54
I- La tétrazine comme sonde des polluants électrodonneurs	54
II- La tétrazine pour la détection d'empreintes digitales	55
Partie 4 : Projets de thèse	55
A/ Choix de trois domaines d'application	55
I- Electrofluorochromisme	56
II- Dérivés multichromophoriques à base de tétrazine pour l'électronique organique et l'absorption à deux photons	58
B/ Choix de la triphénylamine comme partenaire	58
I- Synthèses	59
II- Propriétés	60
III- Applications	60

CHAPITRE 1 : SYNTHÈSES, PROPRIÉTÉS, APPLICATIONS DE DÉRIVÉS DE S-TÉTRAZINE & PROJETS DE THÈSE

Introduction

La tétrazine est un cycle hétéroaromatique à six atomes : deux atomes de carbone et quatre atomes d'azote. Selon leur enchaînement, trois isomères tétrazines différents peuvent être définis : la 1,2,4,5-tétrazine (aussi appelée *s*-tétrazine), la 1,2,3,5-tétrazine et la 1,2,3,4-tétrazine (Figure 1). Cette thèse porte sur la *s*-tétrazine et la mention « tétrazine » se réfère à la *s*-tétrazine.

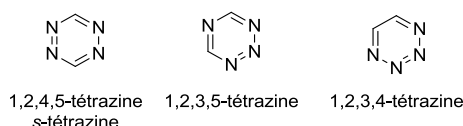


Figure 1. Présentation des structures des différentes tétrazines

PARTIE 1 : VOIES DE SYNTHÈSES DE S-TÉTRAZINES

Dans cette première partie, sont tout d'abord décrites les méthodes générales de synthèse du cœur tétrazine puis les fonctionnalisations potentielles sur le noyau tétrazine et les possibles aménagements fonctionnels des substituants.

A/ Synthèse du noyau tétrazine par oxydation d'une dihydrotétrazine

La seule méthode de synthèse du noyau tétrazine est l'oxydation d'une dihydrotétrazine (Figure 2), favorisée car un cycle aromatique est alors formé. Ainsi le dioxygène présent dans l'air peut suffire comme oxydant. Afin d'accélérer le processus d'oxydation, d'autres oxydants peuvent être employés : la dichlorodicyanoquinone,¹ le nitrite d'isoamyle,² le trichlorure de fer,³ le trioxyde de chrome,⁴ le diéthylazodicarboxylate,⁵ l'acide nitreux...⁶

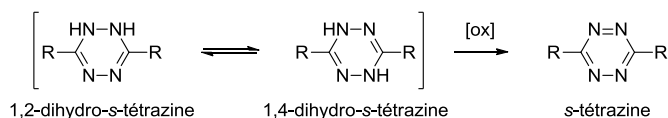


Figure 2. Synthèse d'une tétrazine par oxydation d'une dihydrotétrazine

B/ Synthèses de dihydrotétrazines substituées par des atomes de carbone

I- Diversité des voies de synthèses de la dihydrotétrazine

Les tétrazines ont été découvertes à la fin du XIX^{ème} siècle. Elles sont issues de l'oxydation de dihydrotétrazines qui peuvent être obtenues à partir de réactifs divers tels qu'une amidrazone,⁷ une amidine,⁸ un thioamide,⁹ un iminoéther,¹⁰ un nitrile,¹¹ un chlorure d'hydrazonoyle,¹² etc (Figure 3).

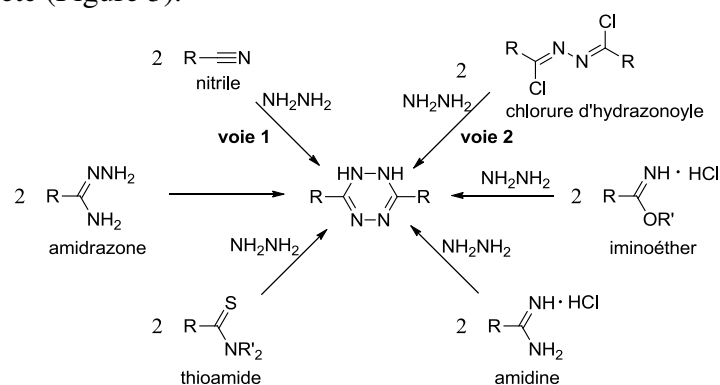


Figure 3. Synthèses de dihydrotétrazines

Deux synthèses historiques sont encore couramment utilisées aujourd'hui : synthèse de type Pinner (voie 1, Figure 3) et synthèse de Stollé (voie 2, Figure 3).

II- Dihydropyridazines synthétisées à partir de nitrile : synthèses de type Pinner

1. Réaction de Pinner : cas général

La réaction de Pinner (découverte par Pinner à la fin du XIX^{ème} siècle) est une addition nucléophile d'un alcool sur un nitrile activé, dans des conditions anhydres, en présence de chlorure ou bromure d'hydrogène ou encore de solutions d'acide chlorhydrique ou bromhydrique^{7,13} (Figure 4). Cette réaction est réalisée à 0 °C et divers solvants peuvent être utilisés.

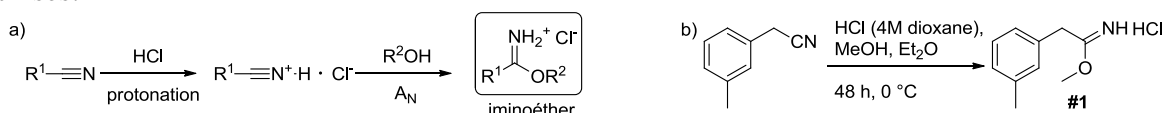


Figure 4. Formation d'un iminoéther par réaction de Pinner a) mécanisme, b) exemple de conditions réactionnelles

L'iminoéther formé peut être une fin en soi¹⁴ (#1, Figure 4b) ou peut alors subir à son tour une addition nucléophile (Figure 5). Selon la nature du nucléophile utilisé sur l'iminoéther, divers composés sont accessibles : l'eau et l'ammoniac donnent respectivement des esters² (#2, Figure 5a) et des amidines¹⁵ (#3, Figure 5b).

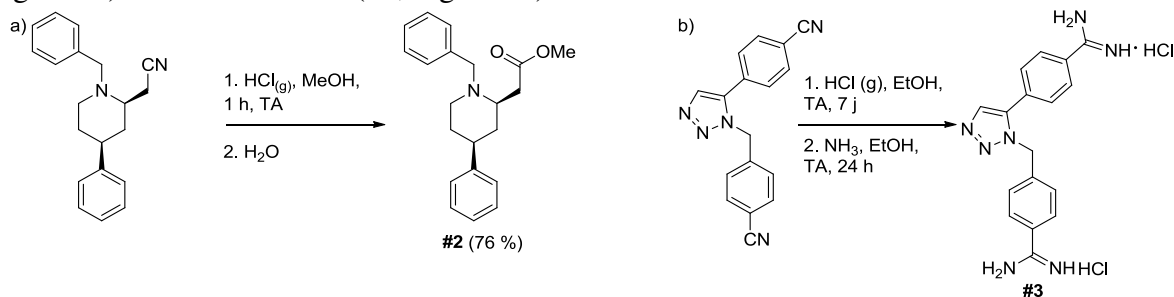


Figure 5. Exemples de réactions de Pinner pour la synthèse a) de l'ester #2, b) de l'amidine #3

2. Utilisation d'hydrazine : synthèse d'une dihydropyridazine

a) Cas des nitriles aromatiques

Lorsque le nucléophile employé est l'hydrazine, le produit obtenu est une dihydropyridazine¹⁰ (#4, Figure 6a). Par la suite, l'obtention du noyau dihydropyridazine à partir du nitrile en une unique étape, en présence de soufre, a été reportée^{11a} (Figure 6b).

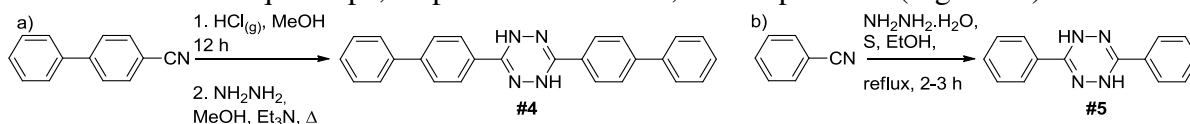


Figure 6. Synthèse d'une dihydropyridazine a) #4 par une réaction de Pinner b) #5 par une réaction de Pinner modifiée

Un mécanisme plausible pour des nitriles aromatiques dans la réaction de Pinner assistée par le soufre a été proposé par le Pr. Audebert¹⁶ (Figure 7). Dans un premier temps, le soufre s'insère dans une liaison N-H de l'hydrazine, augmentant ainsi le caractère nucléophile de l'azote. Cette supposition est basée sur l'observation d'une coloration rapide de la solution en orange. L'hydrazine soufrée réalise alors, *via* son atome d'azote soufré, une addition nucléophile sur le carbone électrophile du nitrile aromatique. Après réaction acido-basique, l'intermédiaire obtenu peut à nouveau s'additionner sur un nitrile. Le départ de sulfure de dihydrogène gazeux (un dégagement gazeux a effectivement pu être mis en évidence) suivi

d'une cyclisation donne la 1,2-dihydrotétrazine qui est en équilibre avec la 1,4-dihydrotétrazine.

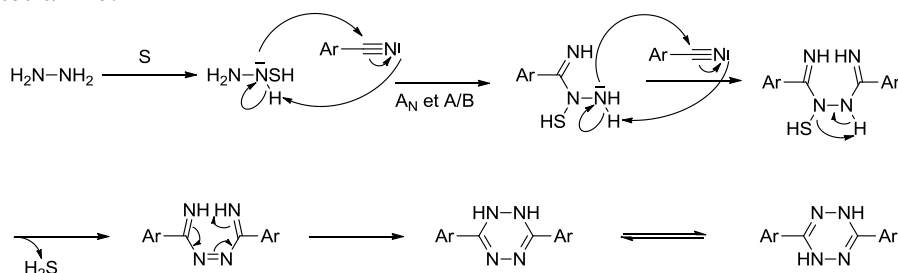


Figure 7. Mécanisme envisagé pour la réaction de Pinner assistée par le soufre

Finalement, la réaction de type Pinner suivie d'une oxydation conduit à des tétrazines symétriques dont le cœur est directement lié à un groupe aromatique. Cependant, les conditions usuelles de synthèse (Figure 6b) ne donnent pas de tétrazine à partir de nitriles aliphatiques.¹⁷

b) Cas des nitriles aliphatiques

En 2012, Devaraj^{11b} a montré que des sels métalliques comme le triflate de zinc ou le triflate de nickel peuvent être utilisés pour catalyser la synthèse de tétrazines à partir de nitriles aliphatiques (Figure 8).

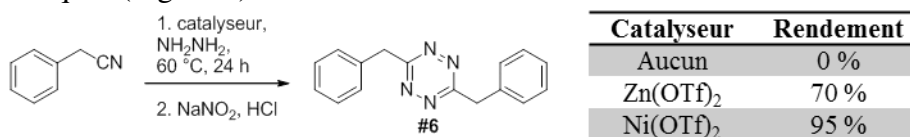


Figure 8. Synthèse de la tétrazine #6 à partir de nitrile aliphatique

En résumé, les dihydrotétrazines peuvent être obtenues à partir de nitriles en une seule étape selon une réaction de Pinner modifiée (par ajout soit de soufre soit de sel métallique). Sa simplicité et son efficacité en font une méthode de choix, pour l'obtention, après une étape d'oxydation, de tétrazines symétriques dont le cycle est lié à deux atomes de carbone. Toutefois, les tétrazines dissymétriques ne peuvent être obtenues ainsi avec un bon rendement.

III- Dihydrotétrazines synthétisées à partir de chlorures d'acide : synthèse de Stollé

Afin de désymétriser la structure de la tétrazine, il est nécessaire d'envisager une synthèse en plusieurs étapes (Figure 9). Dans un premier temps, l'hydrazine réalise une addition nucléophile sur un chlorure d'acide #7 suivie du départ d'un nucléofuge Cl⁻.¹⁸ L'hydrazide obtenu #8 réagit, à son tour, avec un chlorure d'acide.¹² Si un composé dissymétrique est souhaité, alors les deux chlorures d'acides utilisés doivent être différents. L'hydrazide #9 est chloré par action de pentachlorure de phosphore. Stollé¹⁹ a montré que le chlorure d'hydrazonoyle formé #10 subit une substitution nucléophile par l'hydrazine. Après oxydation, dans le cas où deux chlorures d'acides différents sont utilisés, une tétrazine dissymétrique #11 est formée.

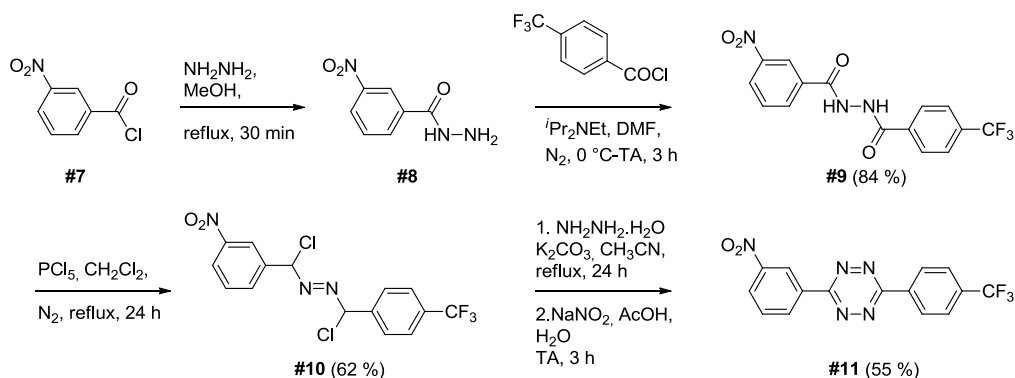


Figure 9. Synthèse d'une tétrazine dissymétrique à partir de deux chlorures d'acides

C/ Synthèses de dihydrotétrazines substituées par des hétéroatomes

Des méthodes d'obtention de tétrazines dont le cœur est lié à un atome de carbone ont été présentées. Selon la réactivité et les propriétés souhaitées, il peut être intéressant d'avoir une tétrazine dont le cœur est lié à un hétéroatome.

I- 3,6-Di-(thiométhyl)-s-tétrazine

La synthèse de la 3,6-di-(thiométhyl)-s-tétrazine³ **#12** a été mise au point par Sandström en 1961 (Figure 10). Son obtention facile en seulement trois étapes avec des purifications aisées en a fait, pendant une trentaine d'années, un synthon de choix qui reste utilisé aujourd'hui, même si la 3,6-dichloro-s-tétrazine **#13** lui est préférée.

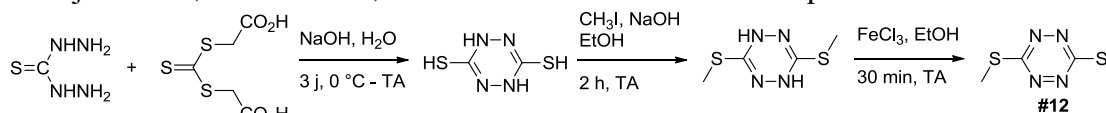


Figure 10. Synthèse de la di-(thiométhyl)-s-tétrazine **#12**

II- 3,6-Dichloro-s-tétrazine

En 1991, Hiskey a décrit une synthèse efficace de la 3,6-di-(3,5-diméthyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-s-tétrazine **#14**²⁰ puis sa conversion en deux étapes en 3,6-dichloro-s-tétrazine.²¹ Depuis, les réactifs gazeux (Cl₂ et HNO₃) ont pu être remplacés rendant ainsi la synthèse encore plus aisée : Harrity²² a substitué le dichlore par l'acide trichloroisocyanurique et l'équipe du Pr. Audebert a proposé la synthèse *in situ* de l'acide nitreux par ajout d'acide acétique sur du nitrite de sodium.²³ La 3,6-dichloro-s-tétrazine **#13** peut donc être facilement synthétisée en cinq étapes avec un rendement global de 80 % (Figure 11). En outre, aucune purification n'est nécessaire au cours de ce processus hormis celle du brut issu de la dernière étape qui nécessite une filtration rapide sur silice.

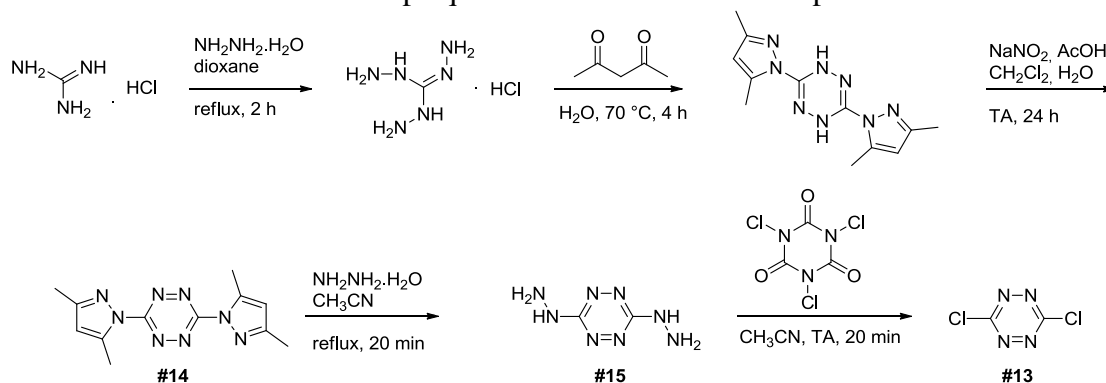


Figure 11. Synthèse de la 3,6-dichloro-s-tétrazine **#13**

En conclusion, les composés stables 3,6-di-(thiométhyl)-s-tétrazine **#12**, 3,6-di-(3,5-diméthyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-s-tétrazine **#14** et 3,6-dichloro-s-tétrazine **#13** peuvent

être obtenus rapidement à l'échelle multigramme. Ce sont des synthons de base dont le cœur tétrazine peut être facilement fonctionnalisé.

D/ Fonctionnalisations du noyau tétrazine

I- Fonctionnalisation du noyau tétrazine pour la synthèse de tétrazines substituées par des hétéroatomes

Les 3,6-di-(thiométhyl)-*s*-tétrazine **#12**,²⁴ 3,6-di-(3,5-diméthyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-*s*-tétrazine **#14**²⁵ et 3,6-dichloro-*s*-tétrazine **#13**^{25a,26} sont des synthons utiles pour la préparation de nombreuses tétrazines par substitution nucléophile aromatique (Figure 12).²³ En effet, la présence d'hétéroatomes électronégatifs, notamment dans le cas de la 3,6-dichloro-*s*-tétrazine **#13**, accentue l'électrodéfiance du noyau tétrazine et en fait un excellent candidat pouvant subir des substitutions nucléophiles aromatiques.

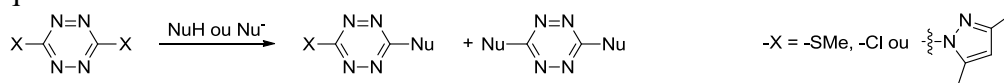
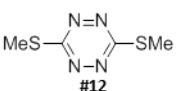
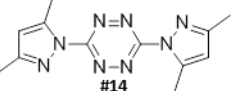
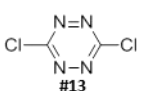
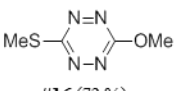
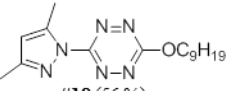
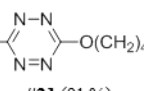
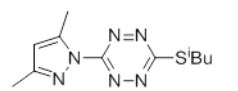
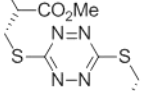
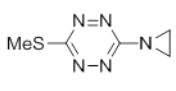
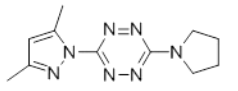
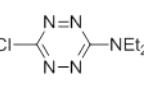


Figure 12. Monosubstitution et disubstitution nucléophiles aromatiques d'une *s*-tétrazine par un nucléophile NuH ou Nu⁻

Divers nucléophiles (sous formes neutre ou anionique) peuvent être utilisés : alcools, thiols, amines (Tableau 1).

Tableau 1. Exemples de tétrazines obtenues par S_NAr

		Précurseur tétrazine		
				
Nucléophile	Alcool	 #16 (72 %)	 #18 (56 %)	 #21 (91 %)
	Thiol		 #19 (66 %)	 #22 (79 %)
	Amine	 #17 (41 %)	 #20 (76 %)	 #23 (89 %)

1. Monosubstitution

La mise au point des conditions opératoires de la monosubstitution nucléophile aromatique (Figure 13) de la 3,6-dichloro-*s*-tétrazine **#13** a été effectuée au PPSM avec le 1,4-butanediol comme nucléophile (en large excès) en vue d'obtenir la tétrazine **#21**.²⁷ L'utilisation d'un alcoolate, trop réactif, provoque la dégradation de la tétrazine et le rendement est, par conséquent, relativement faible (25 %). L'utilisation de l'alcool dans un tube à pression augmente le rendement (50 %). Des bases ont également été testées. Si l'utilisation d'hydrogencarbonate de potassium ou de DBUⁱ n'améliore pas le rendement,

ⁱ DBU : 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undéc-7-ène

l'ajout d'un équivalent de collidine s'avère indispensable pour obtenir une bonne conversion (91 %).

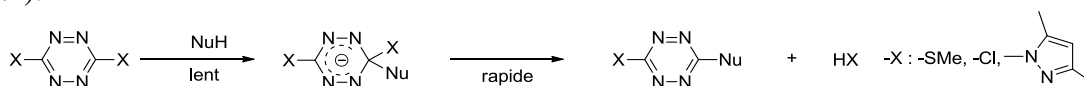


Figure 13. Monosubstitution nucléophile aromatique d'une *s*-tétrazine par un nucléophile NuH

2. Disubstitution

En général, la première substitution se fait à température ambiante en environ une heure tandis que la seconde nécessite des conditions plus drastiques : plusieurs jours à haute température, utilisation d'un tube à pression, d'un nucléophile fort (anion) ou encore utilisation du solvant comme nucléophile. Il est donc facile d'adapter les conditions réactionnelles au produit de mono ou disubstitution souhaité. Cette voie de synthèse rend possible une éventuelle seconde substitution nucléophile aromatique avec le même nucléophile (obtention d'une tétrazine symétrique) ou d'un nucléophile différent (obtention d'une tétrazine dissymétrique). De cette façon, il est possible de synthétiser une tétrazine dissymétrique par deux substitutions successives avec deux nucléophiles différents (#25, Figure 14).²³

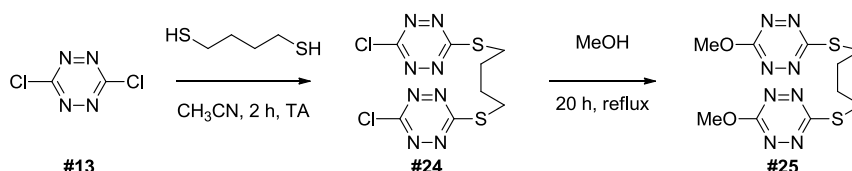


Figure 14. Synthèse d'une tétrazine dissymétrique par deux S_NAr successives

Grâce à cette voie performante de fonctionnalisation, de nombreux dérivés ont pu être obtenus avec de bons rendements (Tableau 1).

II- Fonctionnalisation du noyau tétrazine pour la synthèse de tétrazines substituées par des atomes de carbone

1. Substitution nucléophile aromatique

S'il est facile d'obtenir, par substitution nucléophile aromatique, un noyau tétrazine substitué par un hétéroatome, la formation de liaison C-C par substitution nucléophile aromatique est, quant à elle, beaucoup plus rare. En général, les carbanions aryles ou alkyles réalisent majoritairement une addition azaphilique sur un des quatre atomes d'azote de la tétrazine.^{25c,28} Toutefois, récemment, la 3-butyl-6-chloro-*s*-tétrazine #24 a pu être obtenue à partir de butyllithium et de 3,6-dichloro-*s*-tétrazine #13.²⁹ Les alcynures de lithium peuvent également être utilisés, avec des rendements modérés, et à condition que l'acétylène soit substitué par un groupe électrodonneur.²⁷ Enfin, l'utilisation de cyanure de potassium^{24f} et de malonate^{24a} est décrite.

2. Couplages organométalliques sur le cœur tétrazine

Afin de former une liaison C-C, les couplages organométalliques sont envisageables. Les études de réactions catalysées au palladium permettant de relier le cœur tétrazine à un atome de carbone sont très récentes (XXI^{ème} siècle) et sont encore peu nombreuses.

a) Synthèse de tétrazines substituées par un alcyne par couplages de Sonogashira et Negishi

En 2003, Kotschy³⁰ a proposé l'obtention d'alcyne-tétrazine par des couplages de Sonogashira et de Negishi à partir de chlorotétrazines (Figure 15a).

Le rendement dépend des solvants utilisés et de la substitution de la chlorotétrazine. Lorsqu'il s'agit d'un groupe électroattracteur, seuls des produits de dégradation sont observés. Lorsque la tétrazine est substituée par une amine primaire ou secondaire, l'avancement réactionnel est nul. Dans le cas d'amines tertiaires, malgré la décomposition de la tétrazine (réactif et produit) et la dimérisation de l'alcyne, le produit souhaité est obtenu avec des rendements corrects (Figure 15b).

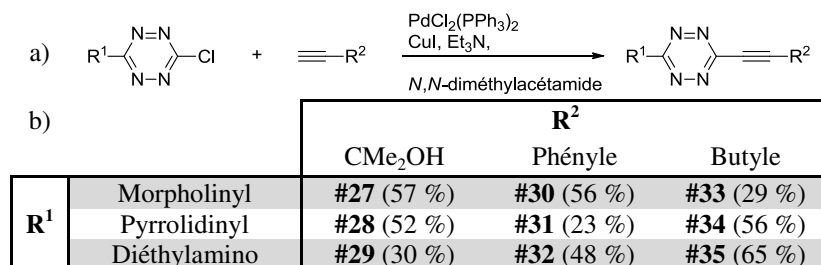


Figure 15. Couplage de Sonogashira a) conditions réactionnelles b) produits et rendements de réaction

Afin d'élargir le type de chlorotétrazines susceptibles de former une alcyne-tétrazine, le couplage de Negishi a également été étudié (Figure 16). Malheureusement, à l'instar du couplage de Sonogashira, les chlorotétrazines substituées par un groupe électroattracteur ne donnent que des produits de décomposition. Seules les chlorotétrazines substituées par une amine tertiaire conduisent aux produits de couplage souhaités, avec des rendements de l'ordre de 30 % (Figure 16).

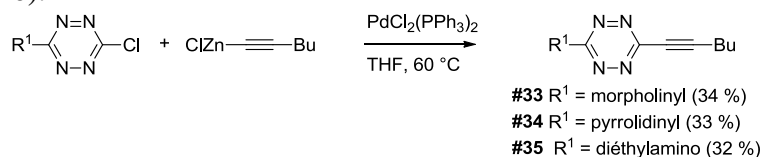


Figure 16. Couplages de Negishi

b) Synthèse d'aryl ou vinyltétrazines par couplages de Suzuki-Miyaura et Stille

En 2010, Suzenet^{24g} s'est intéressé à la synthèse d'aryltétrazines à partir de thiométhyltétrazines par des couplages organométalliques de types Suzuki-Miyaura ou Stille. L'optimisation du couplage de Suzuki-Miyaura (Figure 17a) a été réalisée sur la 3-morpholino-6-méthylthio-*s*-tétrazine #36 car la 3-chloro-6-morpholino-*s*-tétrazine #37 est la tétrazine ayant donné les meilleurs résultats pour les couplages de Sonogashira et Negishi. Le thiophène-2-carboxylate de cuivre (CuTC), le 1,2-diméthoxyéthane (DME) et le chauffage par micro-ondes sont les conditions optimales pour les meilleurs rendements. Différents acides boroniques, riches ou pauvres en électrons, ont été testés et mènent aux produits de couplage souhaités avec des rendements corrects (Figure 17b). L'utilisation des mêmes conditions appliquées à la 3-méthoxy-6-méthylthio-*s*-tétrazine #16 et l'acide méthoxyphénylboronique a donné le produit de couplage, avec un rendement faible (12 %).

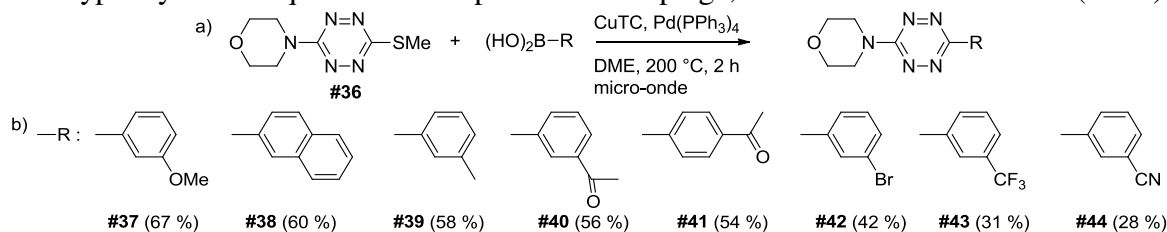


Figure 17. Couplage de Suzuki-Miyaura a) conditions réactionnelles b) produits et rendements de réaction

Par la suite, les conditions réactionnelles de Stille ont été appliquées à des dérivés d'étain et au même synthon 3-morpholino-6-méthylthio-*s*-tétrazine #36. Différents produits de couplage de Stille ont pu être ainsi obtenus (Figure 18).

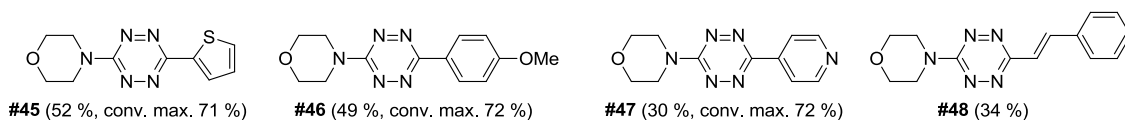


Figure 18. Produits obtenus par couplage de Stille sur la 3-morpholino-6-méthylthio-*s*-tétrazine #36

En 2013, Avarvari³¹ a reporté l'utilisation d'un couplage de Stille sur la 3,6-dichloro-*s*-tétrazine #13 ainsi que sur une chloroaminotétrazine afin de les fonctionnaliser par un groupement donneur tétrathiafulvalène (Figure 19).

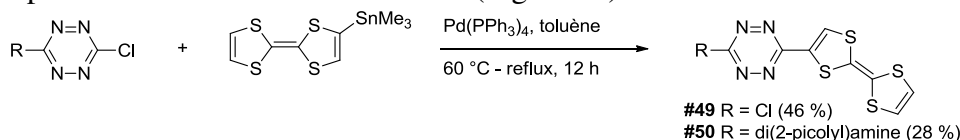


Figure 19. Couplages de Stille sur une chlorotétrazine

c) Synthèse d'aminotétrazine par couplage de type Hartwig-Buchwald

En 2009, Routier³² a montré qu'il était possible de synthétiser une tétrazine aminée à partir de la 3,6-di-(thiométhyl)-*s*-tétrazine #12 par un couplage de type Hartwig-Buchwald. La réaction n'est réalisée que sur un seul groupement thiométhyl car l'amine ainsi introduite enrichit en électrons le cycle tétrazine et affaiblit alors la réactivité du second groupement. Le rendement de cette réaction dépend fortement des effets stériques et électroniques. Des tétrazines aminées ont ainsi pu être synthétisées avec un bon rendement (Figure 20).

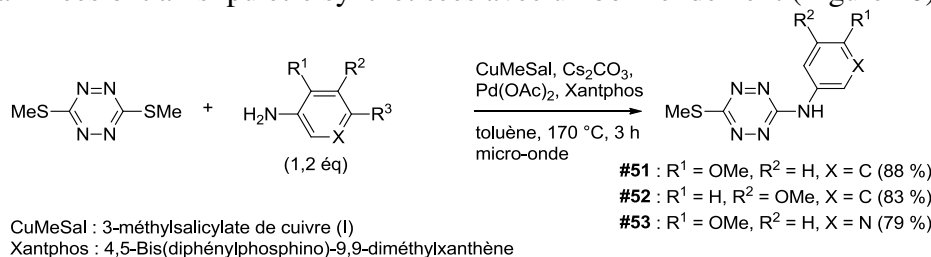


Figure 20. Couplage de Hartwig-Buchwald

E/ Aménagement fonctionnel par couplages organométalliques

I- Couplage d'Ullman pour la synthèse de tétrazines substituées par une amine

Ce type de composé, où une amine est substituée d'une part par une tétrazine et d'autre part par un aromatique, peut également être obtenu par un couplage de type Ullman (Figure 21).³³

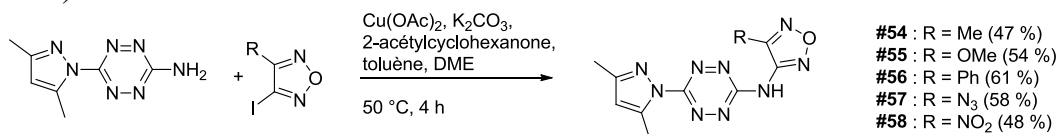


Figure 21. Aménagement fonctionnel par un couplage de type Ullman

II- Couplages de Suzuki-Miyaura et de Stille sur une dibromoaryltétrazine

Il est également possible de réaliser des couplages organométalliques sur des di-bromoaryl-*s*-tétrazines afin de les fonctionnaliser. En effet, des polymères ont pu être synthétisés *via* des couplages de Stille³⁴ à partir de di(bromothiophényl)-*s*-tétrazines, avec des catalyseurs classiques (Pd(PPh₃)₄ ou Pd₂(dba)₃/P(o-tolyl)₃) (Figure 22).³⁵

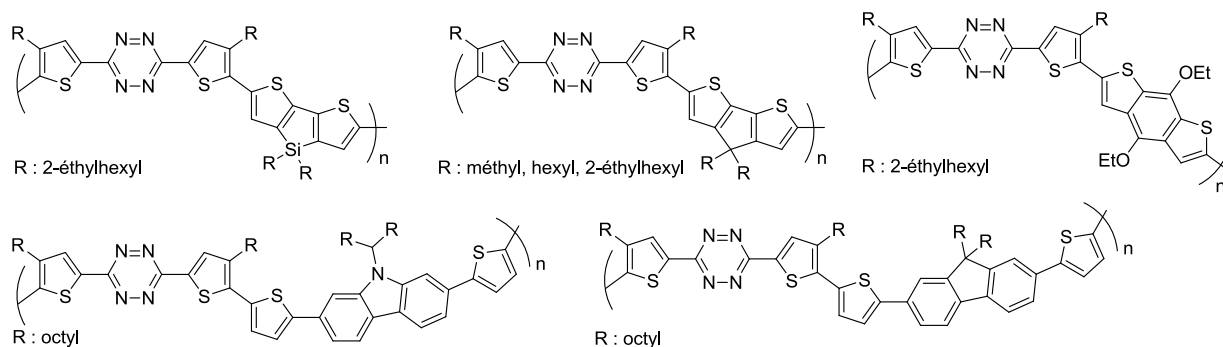


Figure 22. Polymères synthétisés par un couplage de Stille

Le couplage de Suzuki-Miyaura rend également possible la fonctionnalisation d'une di(bromoaryl)-*s*-tétrazine par un groupe aromatique. De plus, les rendements ont ainsi été améliorés par rapport à l'utilisation d'un dérivé d'étain (Figure 23).⁵

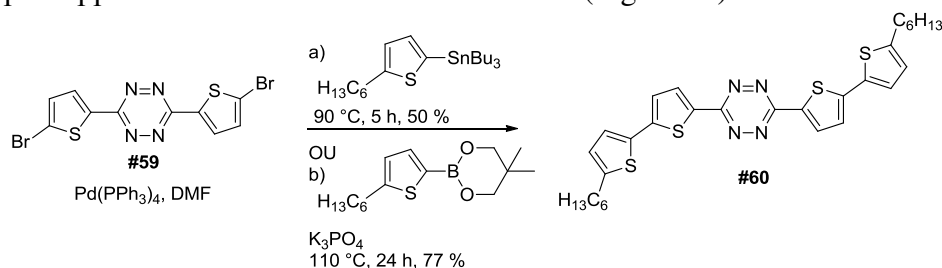


Figure 23. Comparaison des couplages de Stille et de Suzuki-Miyaura sur une di(bromothiophényl)-*s*-tétrazine

PARTIE 2 : RELATIONS STRUCTURES-PROPRIÉTÉS

Les nombreuses méthodologies développées pour la synthèse et la fonctionnalisation de tétrazines facilitent l'introduction de substituants variés (taille, caractère donneur ou accepteur d'électrons, nature de l'atome directement lié au cœur tétrazine). Ces différences de structure induisent une diversité des propriétés électrochimiques et photophysiques de ces dérivés de tétrazine.

A/ Électrochimie

I- Caractéristiques générales

La tétrazine est un composé fortement accepteur d'électrons. Elle peut être réduite de manière propre et réversible à haut potentiel pour former un radical anion stable. L'importante stabilité de ce dernier est due à la délocalisation de l'électron sur l'ensemble des quatre atomes d'azote électro-négatifs (Figure 24).²³

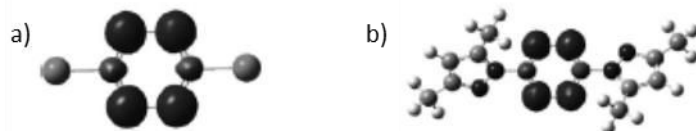









Figure 24. Densité de spin (isodensité : 0,004 u.a.) calculée (B3LYP/6-31+g(d)) pour les radicaux anions de a) la 3,6-dichloro-*s*-tétrazine #13, b) la 3,6-di-(3,5-diméthyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-*s*-tétrazine #14

À l'inverse de nombreux radicaux de dérivés aromatiques halogénés,³⁶ le radical anion de la 3,6-dichloro-*s*-tétrazine ne se fragmente pas pour libérer un ion chlorure. Stable, il peut donc être facilement étudié,^{24b,37} pourvu que ce soit en l'absence d'acide de Brønstedt.

En plus de présenter un cyclovoltamogramme totalement réversible dans des conditions aprotiques (Figure 25), la réduction de la tétrazine est facile puisqu'elle a lieu à haut potentiel. Ainsi, la tétrazine est le cycle aromatique azoté stable à six atomes possédant le plus haut potentiel de réduction (Tableau 2, Figure 26).³⁸

Tableau 2. Potentiels de réduction de composés aromatiques azotés (par rapport au mercure)

cycle							
$E^{0/1}$ (V)	-2,15	-1,78	-1,61	-1,57	-1,47	-1,04	-0,29

Du fait de son fort caractère attracteur d'électrons, la tétrazine peut également accepter un second électron. Toutefois, ce processus n'est pas électrochimiquement réversible (Figure 25).²⁷ En effet, très basique et nucléophile, l'anion peut réagir avec les traces d'eau, d'autres impuretés présentes dans le milieu ou même avec le solvant.³⁹ Cependant la réoxydation complète est possible.

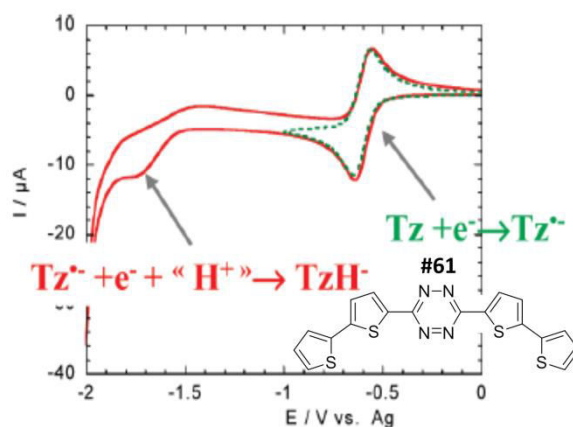


Figure 25. Cyclovoltammogramme de la 3,6-di-(dithiophényl)-s-tétrazine #61

II- Influence des substituants sur la valeur du potentiel de réduction : rationalisation par l'utilisation des constantes de Hammett

La valeur de potentiel standard dépend des substituants de la tétrazine. De manière générale, un substituant accepteur d'électrons stabilise le radical anion et facilite ainsi sa formation : le potentiel standard est donc augmenté. À l'inverse, un substituant donneur déstabilise le radical anion, rendant plus difficile sa formation et le potentiel standard est, par conséquent, abaissé. Cependant, l'influence des substituants diminue avec sa distance au cœur tétrazine.

Dans le cas des diaryltétrazines, il existe une corrélation linéaire entre les constantes de Hammett σ , qui reflètent l'influence électronique (inductif donneur ou accepteur) des substituants, et les valeurs de potentiel standard (Figure 26).³⁹ La tendance générale se retrouve dans cet exemple puisque le groupe accepteur nitro en position *para* stabilise plus efficacement le radical anion que le groupe donneur méthoxy en position *para*, par conséquent le potentiel standard de la di-(*p*-nitrophényl)-s-tétrazine #62 est abaissé d'environ 0,30 V par rapport à la di-(*p*-méthoxyphényl)-s-tétrazine #63. Le caractère donneur ou accepteur du substituant ainsi que sa position sur le cycle aromatique influencent donc le potentiel de réduction de la tétrazine. Toutefois le coefficient multiplicatif de Hammett ρ mesurant l'importance des effets électroniques sur le potentiel standard est relativement faible ($\rho = 0,15$), ce qui indique une faible influence des substituants sur la valeur du potentiel standard de la diaryltétrazine.

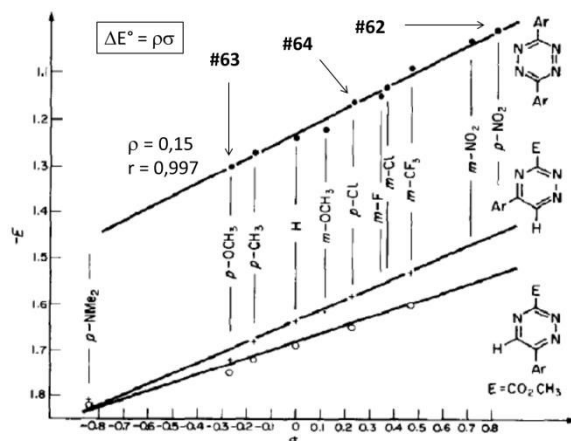


Figure 26. Corrélation linéaire entre les potentiels standard de réduction E (vs Ag/AgNO₃ dans l'acétonitrile) en fonction des coefficients de Hammett σ

L'influence des substituants directement liés au cœur tétrazine est plus importante que lorsqu'un phényle (ou un autre cycle aromatique) reliant les deux est présent. En effet, la Figure 27^{26a} montre que le remplacement d'un groupement méthoxy directement lié au cœur tétrazine par un atome de chlore abaisse le potentiel de 0,30 V par groupe substitué ($E^\circ(\#65) = E^\circ(\#66) - 0,3 \text{ V} = E^\circ(\#13) - 0,6 \text{ V}$) alors que la différence de potentiel entre la di-(*p*-méthoxyphényl)-*s*-tétrazine #63 et la di-(*p*-chlorophényl)-*s*-tétrazine #64 est seulement de 0,1 V.

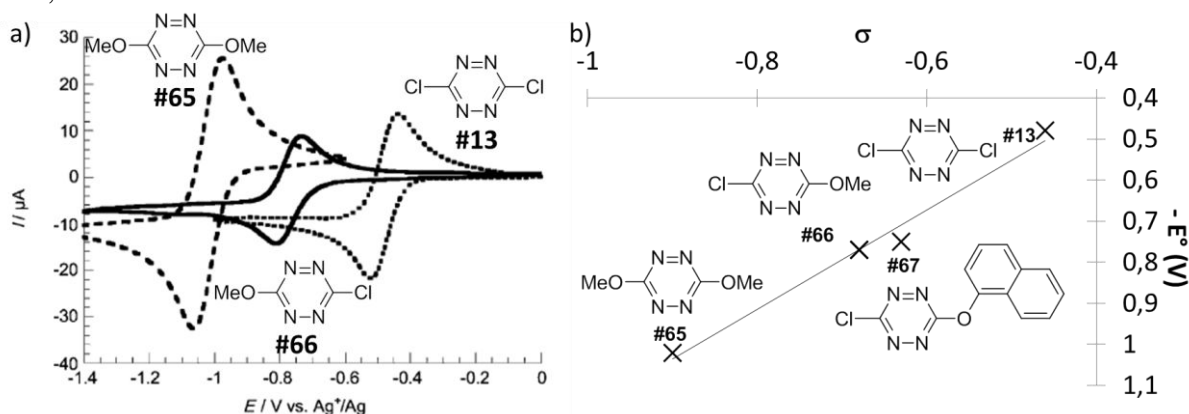


Figure 27. a) Cyclovoltammogrammes de la 3,6-dichloro-*s*-tétrazine #13 (en pointillé court), la 3,6-diméthoxy-*s*-tétrazine #65 (en pointillé long) et la 3-chloro-6-méthoxy-*s*-tétrazine #66 (en continu) dans le dichlorométhane, b) Corrélation linéaire entre les potentiels standard de réduction E° (vs ferrocène dans le dichlorométhane) en fonction des coefficients de Hammett σ pour les tétrazines #13, #65, #66 et #67

La Figure 27b représente les coefficients de Hammett en fonction des potentiels standard d'après les valeurs données par l'équipe du Pr. Audebert.^{26a} Le coefficient multiplicatif ρ de Hammett est 1,21 soit environ dix fois supérieur à celui obtenu dans le cas des diaryltétrazines. L'impact sur le potentiel est donc plus important dans ce cas.

Les substituants de la tétrazine influencent donc son potentiel de réduction, particulièrement s'ils sont directement liés au noyau tétrazine.

III- Influence des substituants sur la valeur du potentiel de réduction : rationalisation par l'utilisation de la modélisation moléculaire

Le potentiel de réduction de la tétrazine est relié à l'affinité électronique (AE). Celle-ci peut être calculée en faisant la différence des énergies entre la molécule neutre et l'anion, obtenues par modélisation moléculaire. Neugebauer *et al.* ont obtenu une relation linéaire entre les affinités électroniques calculées et les potentiels mesurés : $E^{0/-1} = 0,5 \text{ AE} + 1,6$.⁴⁰

Ainsi la valeur du premier potentiel de réduction de la tétrazine pourrait être prédite par le calcul théorique de l'affinité électronique. Toutefois, la faible valeur du coefficient de corrélation ($r^2 = 0,85$) laisse une marge d'erreur importante et, depuis, d'autres calculs théoriques ont été effectués.

La LUMO est une orbitale π^* localisée sur les quatre atomes d'azote de la tétrazine dont l'énergie dépend essentiellement de l'effet inductif des substituants et donc, notamment, de la nature de l'atome directement lié à la tétrazine. La valeur du potentiel de première réduction reflète le rôle joué par les substituants sur la position de la LUMO.²³ C'est pourquoi l'équipe du Pr. Audebert a tenté de corréler le niveau énergétique de la LUMO à la valeur du potentiel de première réduction (Figure 28). L'excellente adéquation entre niveau énergétique de la LUMO et potentiel de première réduction ($r^2 = 0,990$) font du calcul théorique de l'énergie de la LUMO un bon outil de prédiction du potentiel de réduction de la tétrazine. Cela confirme également que la réduction de la tétrazine est localisée sur les quatre atomes d'azote du cœur aromatique, avec très peu de réorganisation, dans le cas de tétrazines substituées par des hétéroatomes.

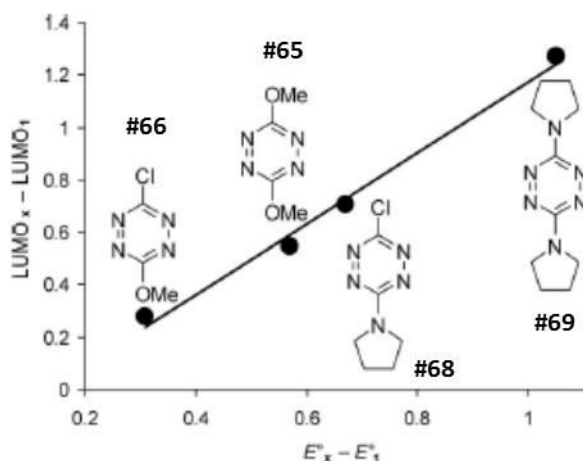


Figure 28. Corrélation entre la différence énergétique des LUMO des tétrazines #65, #66, #68 et #69 par rapport à celle de la 3,6-dichloro-s-tétrazine #13 et la différence de leurs potentiels standard ($r^2 = 0,9904$)

En conclusion, la tétrazine est un composé fortement attracteur d'électrons pouvant être facilement réduit pour former un radical anion stable. Son potentiel standard de réduction est influencé par le caractère donneur ou accepteur d'électrons de ses substituants et peut être rationalisé par modélisation moléculaire. Son potentiel de réduction, particulièrement haut, est en effet corrélé à une orbitale π^* , particulièrement basse en énergie.

B/ Spectroscopie

Les tétrazines sont des composés de couleur rouge, orange ou rose et peuvent éventuellement présenter des propriétés de fluorescence (Figure 29).²⁷

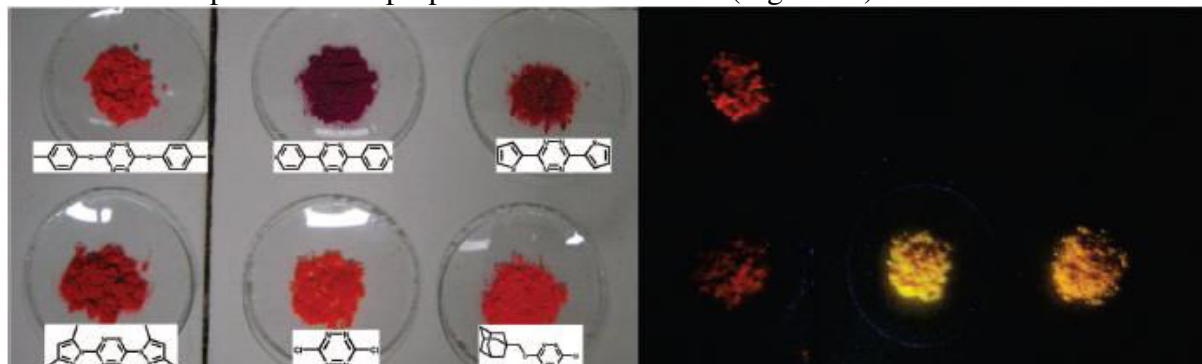


Figure 29. Photographies de s-tétrazines sous lumière solaire (à gauche) et sous irradiation à 354 nm (à droite)

I- Absorption UV-visible

1. Caractéristiques

Les tétrazines possèdent deux bandes d'absorption caractéristiques (Figure 30) :

- Une transition de faible coefficient d'absorption molaire (environ $500 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) située entre 500 et 540 nm due à une transition $n\text{-}\pi^*$,
- Une transition d'environ $1500 \text{ à } 5000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ située à environ 300 nm due à une transition $\pi\text{-}\pi^*$.

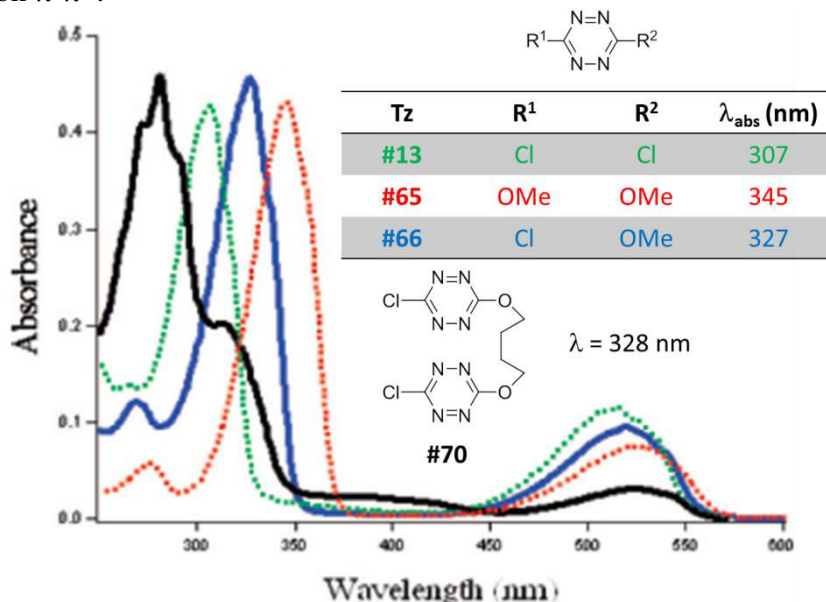


Figure 30. Spectres d'absorption de différentes tétrazines dans le dichlorométhane

a) Transition $n\text{-}\pi^*$

La couleur des tétrazines est due à une transition de type $n\text{-}\pi^*$ située dans le visible.⁵ Le coefficient d'absorption molaire associé est faible (entre $400 \text{ et } 2000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).^{23,27} En effet, les orbitales n et π^* sont spatialement disjointes et seule la composante s de l'orbitale n peut contribuer au moment de transition (Figure 31), puisque les composantes de type p sont orthogonales à celle constituant l'orbitale π^* .⁴¹ Par ailleurs, l'écart énergétique entre les orbitales n et π^* varie peu en fonction de la nature des substituants⁴² ou du solvant.⁴³ Ceci explique la faible influence de la nature des substituants sur la longueur d'onde d'absorption maximale.

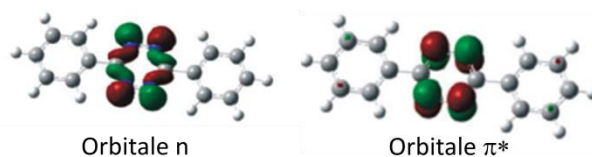


Figure 31. Représentation des orbitales impliquées dans la transition située dans le visible pour la 3,6-diphényl-*s*-tétrazine #71 (B3LYP, 6-31 G(d))

b) Transition $\pi\text{-}\pi^*$

Les tétrazines possèdent également une deuxième bande, plus intense, due à une transition de type $\pi\text{-}\pi^*$. Située dans l'ultra-violet ou le visible de haute énergie, sa position dépend des substituants et de leur électronégativité.²³

Cas des tétrazines substituées par des hétéroatomes

Effet de l'électronégativité de l'atome directement lié au cœur tétrazine sur la position de la bande $\pi-\pi^$*

La Figure 30^{26a} montre que le remplacement d'un atome de chlore accepteur directement lié au cœur tétrazine par un groupement méthoxy mésomère donneur augmente la longueur d'onde maximale d'une vingtaine de nm par substitution ($\lambda_{\text{abs}}(\#13) < \lambda_{\text{abs}}(\#66) < \lambda_{\text{abs}}(\#65)$). En effet un groupement accepteur stabilise les orbitales π et π^* mais l'effet sur l'orbitale π est plus important, et provoque donc un déplacement hypsochrome de la bande $\pi-\pi^*$ (tandis qu'un groupe donneur induit un déplacement bathochrome).

Effet de la longueur de la chaîne alkyle sur la position de la bande $\pi-\pi^$ d'une alkoxytétrazine*

La longueur de la chaîne alkyle n'influence pas la longueur d'onde : $\lambda_{\text{abs}}(\text{diméthoxy-}s\text{-tétrazine } \#65) = 345 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{abs}}(3\text{-}(4\text{-hydroxybutoxy})\text{-}6\text{-méthoxy-}s\text{-tétrazine } \#72) = 347 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{abs}}(\text{di-}(4\text{-hydroxybutoxy})\text{-}s\text{-tétrazine } \#73) = 348 \text{ nm}$.²³

Effet du nombre d'entités tétrazine présentes dans la molécule sur la position de la bande $\pi-\pi^$*

La Figure 30 montre également que **#70**, un dérivé contenant plusieurs tétrazines, et la 3-chloro-6-méthoxy-*s*-tétrazine **#66**, son équivalent à une entité, possèdent des longueurs d'onde maximales très proches (respectivement 328 et 327 nm). Le nombre d'entités tétrazine n'influence donc pas la position de la transition $\pi-\pi^*$.

Cas des aryltétrazines

Effet du caractère donneur ou accepteur du substituant aromatique sur la position de la bande $\pi-\pi^$*

De la même manière, la localisation de la bande $\pi-\pi^*$ des aryltétrazines peut être corrélée à la capacité à donner ou attirer les électrons du substituant aromatique (Figure 32).⁵ Ainsi la longueur d'onde d'absorption maximale augmente avec le caractère donneur du substituant aromatique : $\lambda_{\text{abs}}(\#74) < \lambda_{\text{abs}}(\#71) < \lambda_{\text{abs}}(\#75)$.

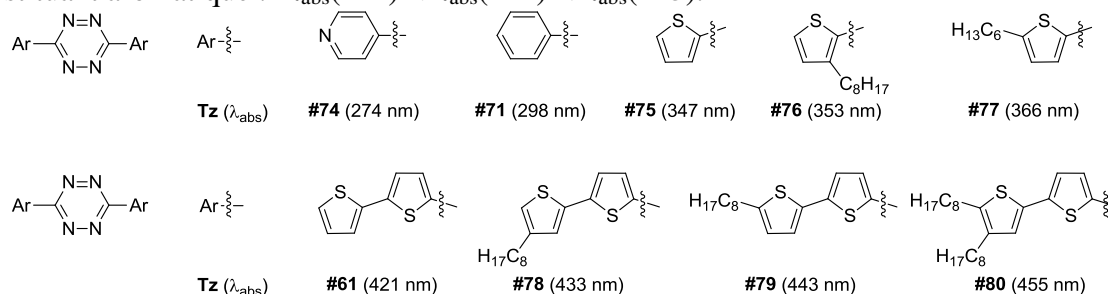


Figure 32. Longueur d'onde maximale d'absorption de la bande $\pi-\pi^*$ pour des diaryltétrazines

Le nombre de cycles aromatiques importe également : un déplacement bathochrome a lieu dans le cas de **#61** qui contient deux thiophènes conjugués par rapport à **#75** qui n'en contient qu'un. En effet, un deuxième thiophène conjugué renforce le caractère donneur de l'aromatique.

Effet des groupes alkyles du substituant aromatique sur la position de la bande $\pi-\pi^$*

La localisation de la bande $\pi-\pi^*$ dépend également de la présence ou non de groupes alkyles et, le cas échéant, de leurs nombre et position. En effet, la présence d'un groupe alkyle provoque un déplacement bathochrome car ils induisent l'enrichissement en électrons du

cycle aromatique (#76 et #77 ont une longueur d'onde maximale d'absorption supérieure à #75).

L'ordre $\lambda_{\text{abs}}(\#80) > \lambda_{\text{abs}}(\#79) > \lambda_{\text{abs}}(\#78) > \lambda_{\text{abs}}(\#61)$ peut s'expliquer de la manière suivante. Du fait des deux groupes alkyles, #80 est plus enrichi en électrons que #78 ou #79 qui n'en possèdent qu'un et eux-mêmes sont plus donneurs que #61 d'où une longueur d'onde plus faible pour #61. De plus, la conjugaison est meilleure en position 5 qu'en position 4, c'est pourquoi #79 a une longueur d'onde plus élevée que #78.

2. Modélisation moléculaire

La position de la bande $\pi\text{-}\pi^*$ des différentes diaryltétrazines présentées en Figure 32 a été étudiée par modélisation moléculaire.⁵ Si l'énergie correspondant à cette transition est systématiquement surévaluée par le calcul théorique, il est néanmoins possible d'obtenir une relation linéaire entre l'énergie obtenue expérimentalement par le spectre d'absorption UV-visible (E_{exp}) et l'énergie calculée ($E_{\text{TD-B3LYP}}$) : $E_{\text{exp}} = 0,158 + 0,995 \times E_{\text{TD-B3LYP}}$ (Figure 33). Ainsi, il est possible de prédire la localisation de la bande d'absorption correspondant à la transition $\pi\text{-}\pi^*$ par modélisation moléculaire.

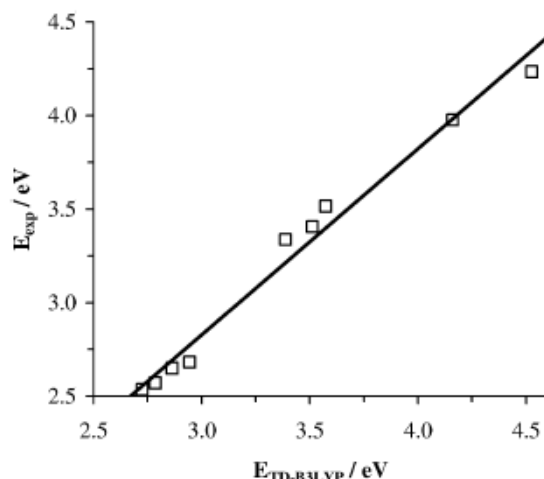


Figure 33. Corrélation linéaire entre les énergies expérimentale et calculée (TD-B3LYP/6-31G (d)) de la bande $\pi\text{-}\pi^*$ des tétrazines #61, #71, #74, #75, #76, #77, #78, #79 et #80

De plus, la modélisation moléculaire prévoit pour la 3,6-diphényl-*s*-tétrazine #71 une force d'oscillateur de 0,8 ce qui est cohérent avec la forte valeur expérimentale de $35000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour le coefficient d'absorption molaire.⁴³

Les calculs théoriques sur cette même tétrazine prévoient une énergie pour la transition $n\text{-}\pi^*$ sous-estimée seulement de 0,1 eV avec une force d'oscillateur de 0,005 ce qui concorde avec la faible valeur expérimentale de $625 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

En conclusion, la structure de la tétrazine a peu d'influence sur la transition $n\text{-}\pi^*$ de faible intensité tandis que le caractère donneur ou accepteur d'électrons des substituants joue sur la position de la bande $\pi\text{-}\pi^*$ intense. Par ailleurs, la modélisation moléculaire est un bon outil de prédiction des propriétés d'absorption de tétrazines (localisation et intensité des bandes).

II- Émission de fluorescence

1. Caractéristiques

Si certaines tétrazines comme la *s*-tétrazine #81 ou la diméthyl-*s*-tétrazine #82 se décomposent sous l'action de la lumière,⁴⁴ la substitution par des groupes stériquement plus

importants (qui, par conjugaison, renforcent la liaison entre le substituant et la tétrazine) améliore la photostabilité de ces composés.

Selon la nature des substituants, les tétrazines peuvent fluorescer ou non.^{27,45} Lorsque c'est le cas, le spectre de fluorescence des tétrazines est large et non structuré (Figure 34).

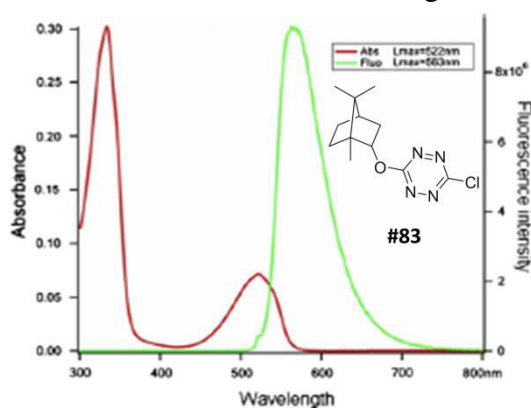
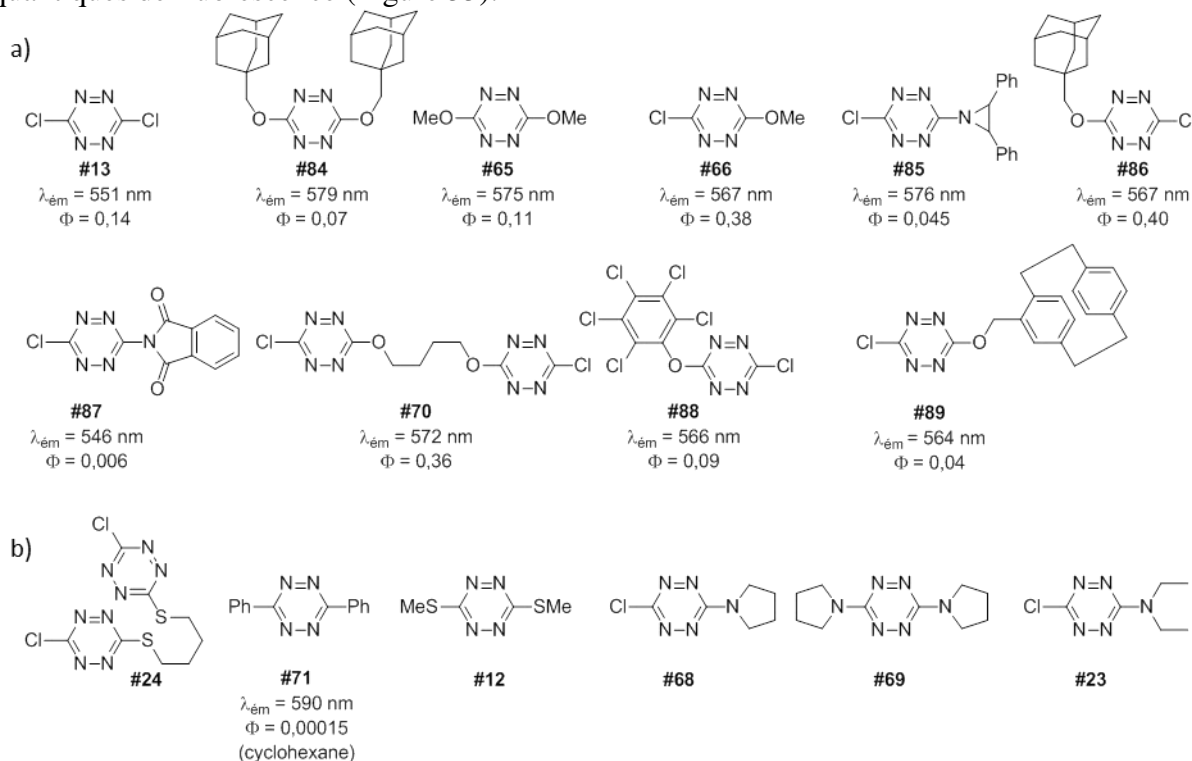


Figure 34. Spectres d'absorption (en rouge) et d'émission (en vert) de la tétrazine #83

a) Intensité de l'émission de fluorescence

L'électronégativité de l'atome lié directement au noyau tétrazine a un effet majeur sur le rendement quantique de fluorescence. Globalement, plus il est électronégatif, plus la tétrazine est fluorescente, les chloroalkoxytétrazines présentant les meilleurs rendements quantiques de fluorescence (Figure 35).



c)

Atome	C	S	N	Cl	O
Électronégativité (Pauling)	2,55	2,58	3,04	3,16	3,44

Figure 35. Propriétés de fluorescence de tétrazines substituées et électronégativité a) tétrazines fluorescentes, b) tétrazines faiblement ou non fluorescentes (dichlorométhane, sauf mention contraire), c) électronégativité des atomes C, S, N, Cl et O

Cas des aryltétrazines

Les aryltétrazines ne sont pas fluorescentes ou faiblement fluorescentes.^{23,46} Ainsi, le rendement quantique de fluorescence de la 3,6-diphényl-*s*-tétrazine **#71** a été estimé à 0,00015.

Cas des tétrazines substituées par un atome de soufre

La présence d'un atome de soufre fait largement chuter la fluorescence par rapport à un atome d'oxygène ($\Phi(\mathbf{\#70}) = 0,36 \gg \Phi(\mathbf{\#24})$). La présence de deux atomes de soufre annihile complètement la fluorescence (cas de la 3,6-diméthylthio-*s*-tétrazine **#12**).

Cas des tétrazines substituées par un atome d'azote

L'effet d'un atome d'azote est plus complexe à rationaliser.²³ Lorsque l'azote est conjugué à la tétrazine, la molécule n'est pas fluorescente (cas de la 3-chloro-6-pyrrolidin-1-yl-*s*-tétrazine **#68**). Alors qu'en l'absence de conjugaison, comme pour la 3-chloro-6-(2,3-diphénylaziridin-1-yl)-*s*-tétrazine **#85**, où la tension de cycle force le doublet non liant de l'atome d'azote à être hors du plan formé par les quatre atomes d'azote de la tétrazine, la molécule fluoresce.

Cas des tétrazines substituées par un atome de chlore et/ou un atome d'oxygène

Parmi les tétrazines les plus fluorescentes se trouvent principalement celles substituées par un atome de chlore et/ou un atome d'oxygène. Elles ont donc été étudiées plus en détail et différents facteurs peuvent influencer l'intensité de l'émission de fluorescence de ces tétrazines.

Caractère donneur du groupe lié par l'atome d'oxygène à la tétrazine

Un groupe enrichi en électrons a tendance à annihiler la fluorescence ($\Phi(\mathbf{\#89}) = 0,04 < \Phi(\mathbf{\#65}) = 0,38$), probablement par un transfert d'électron intramoléculaire.⁴⁷

Moment dipolaire de la molécule

Les rendements quantiques faibles devant la 3-chloro-6-méthoxy-*s*-tétrazine **#66** (0,38) des 3-chloro-6-*N*-phthalimidyl-*s*-tétrazine **#87** (0,006) et 3-chloro-6-pentachlorophénoxy-*s*-tétrazine **#88** (0,09) où la tétrazine est substituée par deux groupes appauvris en électrons laissent à penser qu'un moment dipolaire non négligeable est nécessaire pour l'obtention d'un haut rendement quantique de fluorescence.⁴⁷ Cela pourrait également expliquer le fait que la 3,6-dichloro-*s*-tétrazine **#13** (0,14) et la 3,6-diméthoxy-*s*-tétrazine **#14** (0,11) soient moins fluorescentes que la 3-chloro-6-méthoxy-*s*-tétrazine **#66** (0,38).

Influence de la taille du groupe alkyle sur l'intensité de fluorescence d'une chloroalkoxytétrazine

La taille du groupe alkyle d'une chloroalkoxytétrazine n'a aucune influence sur sa fluorescence ($\Phi(\mathbf{\#86}) = 0,40 \approx \Phi(\mathbf{\#66}) = 0,38$).⁴⁷

b) Position de la bande d'émission de fluorescence

Le maximum d'émission de fluorescence se situe entre 550 nm et 590 nm pour l'ensemble des tétrazines. L'influence des substituants sur la localisation de cette bande d'émission est donc faible, comme dans le cas de la bande d'absorption correspondant à la transition $n-\pi^*$ (cf page 33).

Toutefois, la position de la bande peut être corrélée avec le caractère électroattracteur ou électrodonneur des substituants.²³ Ainsi la longueur d'onde d'émission maximale $\lambda_{\text{ém}}$ des tétrazines substituées par deux groupements attracteurs (ex : $\lambda_{\text{ém}}(3,6\text{-dichloro-}i>s-tétrazine **#13**) = 551 nm,$

$\lambda_{\text{ém}}$ (3-chloro-6-*N*-phtalimidyl-*s*-tétrazine #87) = 546 nm) est inférieure à celle des tétrazines substituées par des groupements donneurs (ex : $\lambda_{\text{ém}}$ (3,6-diméthylthio-*s*-tétrazine #12) = 590 nm, $\lambda_{\text{ém}}$ (3,6-di(adamantan-1-ylméthoxy)-*s*-tétrazine #84) = 579 nm).

c) Temps de vie

Les *s*-tétrazines possèdent de longs temps de vie, typiquement compris entre 10 et 160 ns,²⁷ et les déclinés de fluorescence sont monoexponentiels (Figure 36).^{26a} De manière générale, les tétrazines avec les rendements quantiques les plus importants présentent également les temps de vie les plus longs. Par exemple, la 3-chloro-6-méthoxy-*s*-tétrazine #66 ($\Phi = 0,38$, $\tau = 160$ ns) possède un temps de vie et un rendement quantique de fluorescence environ trois fois supérieurs à la 3,6-dichloro-*s*-tétrazine #13 ($\Phi = 0,14$, $\tau = 58$ ns) et à la 3,6-diméthoxy-*s*-tétrazine #65 ($\Phi = 0,11$, $\tau = 49$ ns).^{26a}

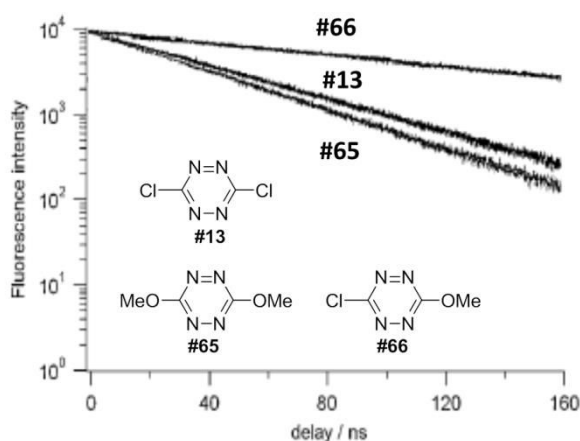


Figure 36. Déclinés de fluorescence des 3,6-dichloro-*s*-tétrazine #13, 3,6-diméthoxy-*s*-tétrazine #65 et 3-chloro-6-méthoxy-*s*-tétrazine #66 dans le dichlorométhane ($\lambda_{\text{exc}} = 495$ nm)

Les caractéristiques photophysiques de la ditétrazine #70 ($\Phi = 0,36$, $\tau = 144$ ns) sont semblables à celles de la 3-chloro-6-méthoxy-*s*-tétrazine #66 ($\Phi = 0,38$, $\tau = 160$ ns) indiquant que, dans ces composés multichromophoriques (où les tétrazines sont substituées par les mêmes atomes oxygène et chlore), les tétrazines n'interagissent pas entre elles.

d) État excité électrodéficientaire

En plus d'un temps de vie long, la tétrazine possède à l'état excité une autre singularité intéressante. Il a été vu précédemment que la tétrazine est un groupe fortement électrodéficientaire (cf. p.29) et cette propriété est encore accentuée à l'état excité. En effet, le potentiel de réduction de la tétrazine est augmenté d'environ 2,25 V entre l'état excité et l'état fondamental.²⁷ Cette valeur varie peu en fonction des substituants car elle dépend directement des longueurs d'onde d'absorption (transition n- π^*) et d'émission⁴⁸ qui elles-mêmes sont indépendantes des substituants, comme indiqué précédemment (cf. p.33 et p.37).

La valeur du potentiel de réduction à l'état excité dépend donc entièrement de celle du potentiel à l'état fondamental. Par exemple, la valeur du potentiel de réduction à l'état excité de la tétrazine #90 (Figure 37) est estimée à 1,76 V (vs ECS).^{26c} Cette valeur relativement haute induit l'annihilation de la fluorescence de la tétrazine par une grande variété de composés donneurs d'électrons. Ainsi l'intensité de fluorescence de la tétrazine #90 diminue au cours de l'ajout de triphénylamine (TPA), composé riche en électrons (Figure 37).

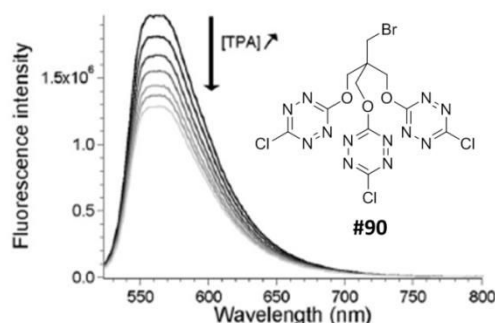


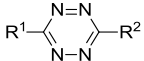
Figure 37. Annihilation de la fluorescence de la tétrazine #90 par ajout de triphénylamine (TPA) de un à six équivalents

En résumé, les caractéristiques de fluorescence (rendement quantique et durée de vie) de la tétrazine dépendent de ses substituants. Les diaryltétrazines ne sont pas fluorescentes tandis que la présence d'un hétéroatome peut induire une émission de fluorescence. L'intensité de celle-ci est contrôlée à la fois par la nature de l'atome lié au cœur tétrazine (O et Cl donnent des rendements quantiques de fluorescence élevés), par le caractère donneur ou attracteur du groupe lié à la tétrazine (un groupe très enrichi en électrons annihile la fluorescence) et par le moment dipolaire de la molécule. La structure idéale pour un rendement quantique de fluorescence élevé est une tétrazine substituée par un groupe alkoxy faiblement donneur d'une part et par un atome de chlore attracteur d'autre part. En revanche, la longueur d'onde d'émission de la tétrazine n'est que très faiblement modulée par le changement de substituants.

2. Modélisation moléculaire

Neugebauer et Gleiter ont été les premiers, à la fin des années 1980, à classer expérimentalement les tétrazines selon deux catégories : celles dont la HOMO est de type n (et HOMO-1 de type π) et celles dont la HOMO est de type π (et HOMO-1 de type n).^{24b,40,49} S'ils ont tenté de rationaliser ces résultats par des calculs théoriques, cela s'est avéré peu concluant, toutes les tétrazines ayant été modélisées comme étant de type n. En 1995, Thulstrup est parvenu à déterminer théoriquement les symétries des HOMO et HOMO-1.⁴² Les différents classements obtenus sont résumés dans le Tableau 3.

Tableau 3. Classements des tétrazines en fonction de la symétrie de la HOMO

		
Technique utilisée pour l'obtention du classement	Tétrazine avec : HOMO de type n HOMO-1 de type π	Tétrazine avec : HOMO de type π HOMO-1 de type n
Résonance paramagnétique électronique ^{24b,49}	$R^1 = R^2 = \text{H, Me, OMe, SMe, Ph, Cl, } \text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	$R^1 = R^2 = \text{NMe}_2, \text{NH}_2, \text{NHMe, } \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{ } \end{array}, \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{ } \end{array}$
Spectrométrie photoélectronique ⁴⁰	$R^1 = R^2 = \text{H, Me, OMe, Cl, F, CN, CF}_3$	$\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{ } \end{array}, \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{ } \end{array}, \text{NHMe, } \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{ } \end{array}, \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{ } \end{array}$ $R^1 = \text{NMe}_2, R^2 = \text{OMe}$ $R^1 = \text{NHMe, } R^2 = \text{SMe}$ $R^1 = \text{NMe}_2, R^2 = \text{SMe}$
Modélisation moléculaire ⁴²	$R^1 = R^2 = \text{H, Me}$	$R^1 = R^2 = \text{OMe, SMe, NH}_2, \text{NHMe, NMe}_2$

Les résultats expérimentaux et les calculs théoriques diffèrent dans les cas des 3,6-diméthoxy-*s*-tétrazine #65 et 3,6-diméthylthio-*s*-tétrazine #12. En réalité, les orbitales n et π sont tellement proches en énergie qu'il est parfois difficile de les ordonner. Ainsi, Fernandez-Gomez a montré que, selon la base de calcul utilisée, l'ordre des orbitales n et π varie (Figure 38).⁴³

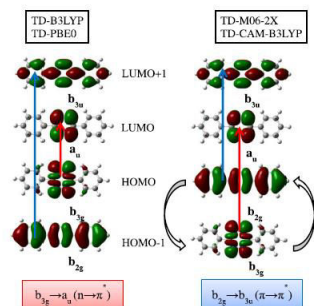


Figure 38. Orbitales frontières de la 3,6-diphényl-*s*-tétrazine #71 et inversion de l'ordre des HOMO et HOMO-1 en fonction de la base de calcul utilisée

Des études effectuées au PPSM ont montré que la nature de la HOMO est corrélée à l'émission (ou non) de fluorescence.²³ Les orbitales n et π , très proches en énergie, constituent les deux orbitales hautes occupées les plus hautes en énergie. L'orbitale n, localisée sur les quatre atomes d'azote, est faiblement affectée par la nature des substituants. En revanche, la position énergétique de l'orbitale π est fortement dépendante de la nature des substituants. Selon ces derniers, il peut donc y avoir une inversion des orbitales n et π . Or l'émission de fluorescence est dépendante de la symétrie de la HOMO. En effet, une tétrazine dont la HOMO est de type n est fluorescente tandis qu'une tétrazine dont la HOMO est de type π ne fluoresce pas.

Ainsi, un substituant avec un fort effet mésomère donneur peut se conjuguer au système π de la tétrazine attractrice pour donner une orbitale π délocalisée à la fois sur le cycle tétrazine et sur les substituants. La forte participation du doublet du substituant donneur augmente le niveau énergétique de l'orbitale π par rapport à une tétrazine « modèle ». Donc dans le cas des substituants de type aromatique (Figure 39a), amino ou alkylthio, la HOMO est alors de type π et la HOMO-1 de type n. Alors la tétrazine ne fluoresce pas.

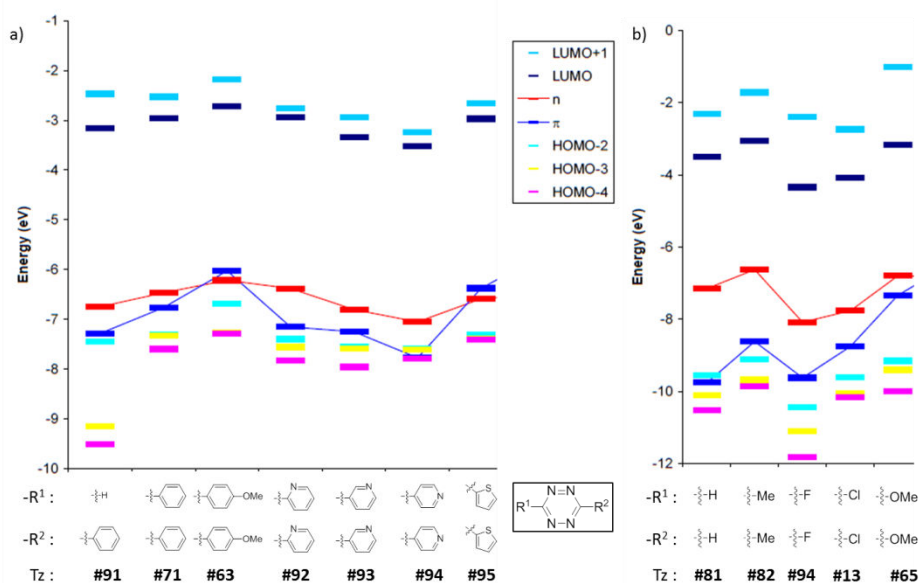


Figure 39. a) Énergies calculées pour les orbitales frontières de 3,6-diaryl-*s*-tétrazines (non fluorescentes), b) Énergies calculées pour les orbitales frontières de *s*-tétrazines (fluorescentes)

À l'inverse, un substituant faiblement mésomère donneur ou n'ayant qu'un effet inductif – comme un atome de chlore ou un groupe alkoxy – rend impossible ce mélange de systèmes π (Figure 39b). La densité électronique est localisée sur le cycle tétrazine et l'orbitale π reste alors basse en énergie, en dessous de l'orbitale n. Alors la tétrazine fluoresce.

Par ailleurs, la modélisation moléculaire a expliqué certaines particularités. Par exemple, le doublet non liant de l'azote de l'amine de la tétrazine **#85** (modélisée par **#95**) se retrouve hors du plan formé par le système π de la tétrazine et, par conséquent, ne peut pas y être conjugué (Figure 40). Elle fluoresce donc ($\Phi = 0,045$), ce qui en fait une exception parmi les tétrazines substituées par des groupements amino tels que la tétrazine **#68** qui ne fluoresce pas.

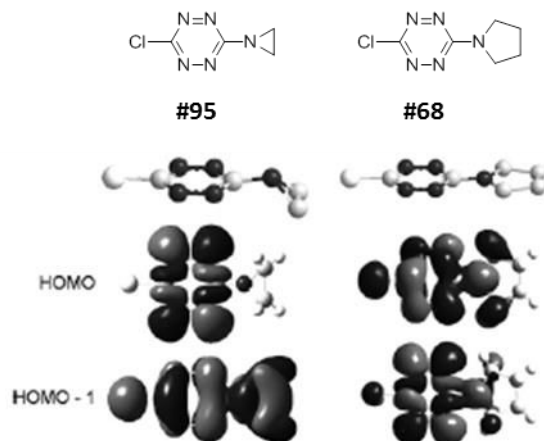


Figure 40. Représentation des HOMO et HOMO-1 de **#95** et **#68**

Les paramètres utilisés pour la modélisation moléculaire (optimisation de géométrie dans le vide, densité fonctionnelle B3LYP, base 6-31G(d)) ont donné des résultats en parfait accord à la fois avec les données expérimentales obtenues par spectrométrie photoélectronique et avec les propriétés connues d'émission de fluorescence. Dans certains cas, où les orbitales n et π sont extrêmement proches, il a été toutefois nécessaire d'effectuer le calcul en présence de solvant (modèle IEFPCM). Ainsi, les énergies des orbitales frontières calculées pour la 3-chloro-6-pyrrolidin-1-yl-s-tétrazine **#68** en phase gaz et en solution dans le dichlorométhane sont répertoriées dans le Tableau 4. En phase gaz, les orbitales n et π sont très proches en énergie et la HOMO calculée est de type n. Tandis qu'en solution dans le dichlorométhane, l'écart entre les deux orbitales est plus important et la HOMO calculée est de type π . Le résultat obtenu en solution concorde mieux avec l'expérience car, en effet, cette tétrazine ne fluoresce pas.

Tableau 4. Énergie (en Hartree) des orbitales frontières de la 3-chloro-6-pyrrolidin-1-yl-s-tétrazine **#68** en phase gaz et dans le dichlorométhane

Solvation	n	π
Phase gaz	-0,24529	-0,24588
Dichlorométhane	-0,25496	-0,24329

En résumé, la nature n ou π de la HOMO et donc la fluorescence de la tétrazine dépendent fortement de l'électronégativité de l'atome lié au cœur tétrazine, du caractère donneur ou accepteur du substituant et de sa capacité à être conjugué avec le système π de la tétrazine. De plus la symétrie de la HOMO peut être calculée par modélisation moléculaire. Ainsi les calculs théoriques permettent une meilleure compréhension de la relation structures-propriétés de la tétrazine.

PARTIE 3 : DOMAINES D'APPLICATION

La tétrazine est un fluorophore aromatique à quatre atomes d'azote et deux de carbone, très électroattracteur. Ses propriétés photophysiques et électrochimiques particulières, décrites dans la partie précédente, en font un composé de choix pour de nombreuses applications.

A/ Matériaux énergétiques

I- Définition et applications des matériaux énergétiques

Les matériaux énergétiques – dont explosifs, propulseurs et produits pyrotechniques – ont des applications multiples : forage, destruction de roches, de bâtiments, propulsion des missiles et des fusées, déploiement des airbags...⁵⁰ Un matériau énergétique est un composé ou un mélange de composés qui, sous l'effet contrôlé d'un choc, d'un frottement, d'une étincelle, d'un impact, se décompose rapidement en produisant de la chaleur. Un explosif est un matériau qui, sous l'effet d'un initiateur, réalise une réaction chimique qui produit de la chaleur et une surpression. Les propulseurs, eux, n'explosent pas mais brûlent très rapidement provoquant une élévation de température et de pression qui donne une force de propulsion (pour mettre en mouvement ou accélérer un objet). Les matériaux pyrotechniques réalisent des réactions chimiques exothermiques dans le but d'un effet audiovisuel.

Un matériau énergétique doit être suffisamment insensible aux *stimuli* tels que les décharges électrostatiques, la chaleur, les frottements, les chocs afin de pouvoir être manipulé sans danger. Récemment des critères environnementaux se sont ajoutés : il doit être peu soluble dans l'eau et doit se décomposer en produits non toxiques. La performance d'un matériau énergétique dépend de sa composition, de sa densité et de son enthalpie de formation.

Les matériaux énergétiques à haute densité de type nitro sont des matériaux utilisés pour le stockage d'énergie ou comme explosifs ou propulseurs. Ces matériaux emmagasinent ou libèrent de l'énergie uniquement en formant ou cassant des liaisons chimiques. Malheureusement, ces composés sont souvent polluants et contaminent les eaux de surface, les nappes phréatiques, les sols et les sédiments.

Les matériaux énergétiques à haute densité riches en atomes d'azote sont une alternative possible.⁵¹ Les composés riches en atome d'azotes peuvent être hautement énergétiques car deux atomes d'azote adjacents sont susceptibles de libérer une molécule de diazote. Une telle réaction libère de l'énergie car les énergies de liaisons de N-N (160 kJ/mol) et N=N (418 kJ/mol) sont faibles en comparaison à N≡N (954 kJ/mol). Ainsi un important volume de diazote peut être généré pour la propulsion ou l'explosion, évitant ainsi la pollution de l'environnement, les risques pour la santé ainsi qu'une possible traçabilité. Les triazoles, tétrazines et triazines sont des composés organiques riches en azote utilisés comme matériaux énergétiques.^{50,52}

II- La tétrazine : une molécule pour les matériaux énergétiques

La tétrazine est une molécule riche en atomes d'azote. Un choix judicieux de substituants – contenant des atomes d'azote – peut donner à la tétrazine des propriétés de matériau énergétique. Il existe en effet une corrélation entre le nombre d'azote présent dans la tétrazine et ses propriétés de détonation.⁵³ Les tétrazines sont utilisées comme explosif et en pyrotechnie (Figure 41)²⁷ car elles ont une importante enthalpie de formation et une certaine stabilité thermique.⁵⁴ La dihydrazino-*s*-tétrazine **#15**, en mélange avec un oxydant, est un bon matériau pyrotechnique. La diazido-*s*-tétrazine **#96** est, quant à elle, trop instable pour être utilisée sans risque mais sa décomposition donne des particules de carbone et de nitrure de carbone, difficiles à obtenir autrement. Les sels d'argent ou de guanidine de **#97** sont des matériaux énergétiques prometteurs. Également le sel de diguanidine de tétrazine **#98** a une importante enthalpie de formation (1225 kJ.mol⁻¹), ce qui laisse présager une possible utilisation comme matériau énergétique. La di-(tétrazolylamino)-*s*-tétrazine **#99** a une forte

enthalpie de formation ($883 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), une importante densité ($1,76 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) et une sensibilité mécanique limitée, c'est pourquoi elle peut être utilisée comme propulseur. La tétrazine **#100** est très dense et remarquablement stable thermiquement, elle est utilisée comme explosif.⁵⁵

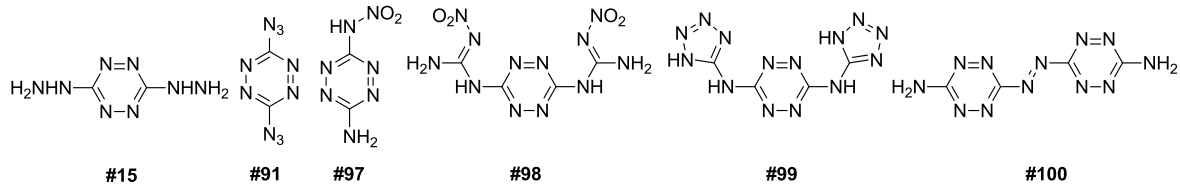


Figure 41. Exemples de tétrazines utilisées pour des matériaux énergétiques

Finalement, la structure même de la tétrazine – ses quatre atomes d'azote – lui confère une importante enthalpie de formation, propriété indispensable aux applications comme matériau énergétique.

B/ Réaction de Diels-Alder à demande inverse : réaction de Carboni-Lindsey

La réaction de Diels-Alder à demande inverse est une cycloaddition [4+2] dans laquelle un diène appauvri en électrons réagit (*via* sa LUMO) avec un diénophile enrichi en électrons (*via* sa HOMO). Cette réaction est appelée réaction de Carboni-Lindsey lorsque la tétrazine est l'hétérodiène.⁵⁶

I- La tétrazine : un bon hétérodiène

Comme il a été décrit auparavant, les tétrazines sont des molécules ayant un caractère fortement accepteur et une LUMO basse en énergie. C'est pourquoi la réaction de Diels-Alder à demande inverse est favorable. La vitesse de réaction dépend du niveau de la LUMO et donc des substituants de la tétrazine⁵⁷ (ainsi que de la HOMO du diénophile). En outre de nombreux diénophiles sont susceptibles de réagir :⁵⁸ alcènes, alcynes, allènes, diènes, éthers d'énols, acétates d'énols, énamines, ynamines, émolates, benzynes, aromatiques, imidates, amidines, aziridines, cyanamides.

II- Vers la synthèse de pyridazines

La Figure 42 décrit la réaction de Carboni-Lindsey dans le cas, le plus courant, où le diénophile est un alcène. La tétrazine réagit avec un diénophile pour donner un adduit bicyclique dont les tensions de cycle favorisent l'extrusion d'une molécule de diazote. Après une migration 1,3 de proton, une dihydropyridazine est obtenue ; elle peut être oxydée pour former une pyridazine. Dans le cas où la réaction met en jeu un alcyne au lieu d'un alcène, la pyridazine est formée juste après la libération de diazote.^{57b,58a}

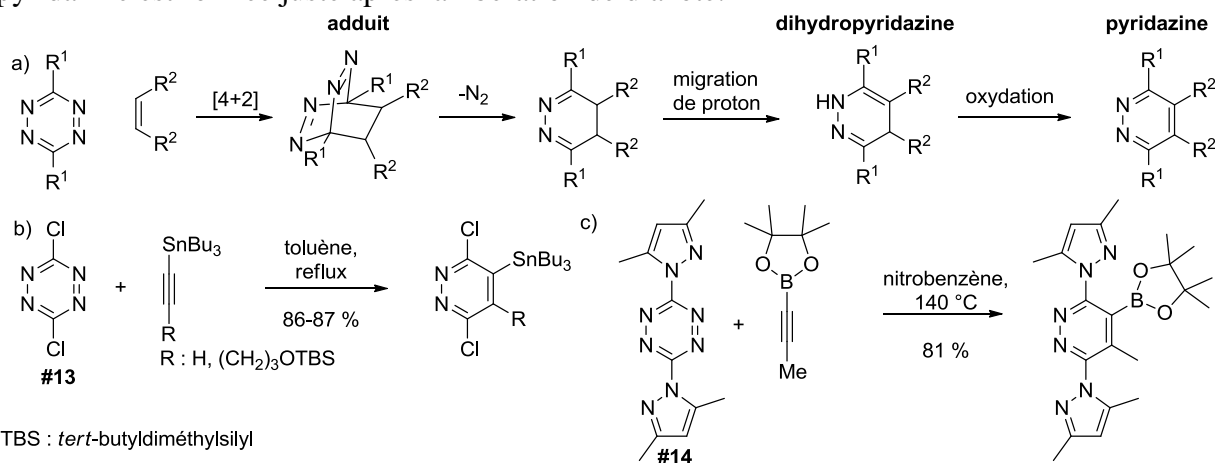


Figure 42. a) Formation d'une pyridazine par réaction de Diels-Alder à demande inverse entre une tétrazine et un alcène, b) en vue d'un couplage de Stille, c) en vue d'un couplage de Suzuki-Miyaura

La compatibilité de la tétrazine avec les dérivés stannylés et boroniques rend possible la synthèse des pyridazines fonctionnalisées en vue de couplages de Stille et Suzuki-Miyaura. Ainsi, Sparey a synthétisé des pyridazines stannylées⁵⁹ par une réaction de Carboni-Lindsey entre la 3,6-dichloro-*s*-tétrazine **#13** et un alcyne stannylé (Figure 42a). Par ailleurs, Harrity a formé une pyridazine fonctionnalisée par un ester boronique⁶⁰ à partir de la 3,6-di-(3,5-diméthyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-*s*-tétrazine **#14** et d'un alcyne substitué par un ester boronique (Figure 42c).

La pyridazine ainsi obtenue est retrouvée dans des molécules biologiquement actives (ex : dérivés d'épibatidine, Figure 43a)⁶¹ ; elle peut également servir comme intermédiaire de synthèse. Ainsi, une nouvelle cyclisation [4+2] suivie d'un départ d'une molécule de diazote et d'une aromatisation peut donner un benzène. C'est ainsi qu'ont été synthétisés l'anhydrolicorinone, l'hippadine (Figure 43b) et le chlorure d'anhydrolicorinium,^{24e} respectivement produit naturel, inhibiteur de fertilité chez les souris mâles et acteur cytotoxique contre des cellules cancéreuses. La pyridazine peut également être réduite en pyrrole (par action du zinc, par exemple). Les ningaline A⁶² et B⁶³, la lamellarine O (Figure 43c),⁶² le lukianol A⁶² et le stoniamide A⁶⁴ contiennent une entité pyrrole synthétisée à partir d'une pyridazine, elle-même obtenue par réaction de Carboni-Lindsey.

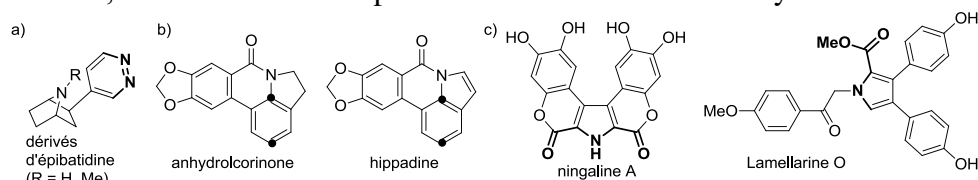


Figure 43. Structures a) des dérivés d'épibatidine, b) d'alcaloïdes *Amaryllidaceae*, c) de dérivés pyrroliques (en gras, les atomes issus de la tétrazine)

III- Vers la synthèse d'hétérocycles azotés

Le paragraphe précédent décrit les synthèses de pyridazines et de pyrroles à partir de tétrazines. La réaction de Carboni-Lindsey étant possible avec de nombreux diénophiles, d'autres hétérocycles ont ainsi été synthétisés, directement ou indirectement (Figure 44).^{58b,65} La réaction avec un thioamide donne une triazine qui peut réagir à son tour pour donner une pyridine (Figure 44a) ou un imidazole (Figure 44b). Lorsque le diénophile contient un atome de soufre, une thiadiazine est formée (Figure 44c). Dans le cas d'un alcène cyclique avec forte tension de cycle, une extension de cycle est effectuée (Figure 44d).

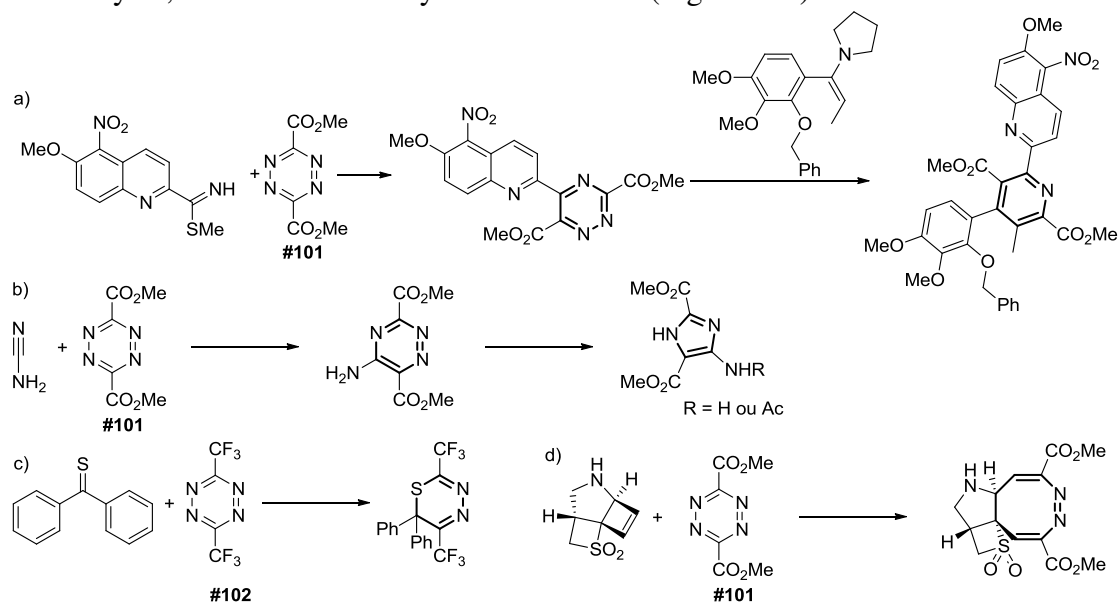


Figure 44. Synthèses d'hétérocycles azotés par réaction de Carboni-Lindsey

En conclusion, son caractère accepteur fait de la tétrazine un précurseur important dans la chimie des hétérocycles azotés.

C/ Chimie de coordination

Comme mentionné précédemment (*cf.* p.32), l'orbitale π^* de la tétrazine est particulièrement basse en énergie. Cela peut provoquer la formation de complexes avec des métaux riches en électrons. Par ailleurs, du fait de la délocalisation électronique sur le cycle aromatique, la basicité des quatre atomes d'azote de la tétrazine est très faible. Ainsi la tétrazine est un très bon ligand π accepteur et un mauvais ligand σ donneur.⁶⁶

La chélation d'un métal avec le cycle tétrazine peut se faire de différentes manières. Les complexes contenant une seule entité métallique, où la tétrazine joue le rôle d'un ligand monodentate, sont rares (Figure 45a).⁶⁷ En effet, la plupart des complexes implique une participation de deux atomes d'azote opposés du cycle soit pour former un complexe bimétallique (Figure 45b)⁶⁸ soit pour former des oligomères ou polymères (Figure 45c).⁶⁹ Ces derniers sont des matériaux à une dimension conduisant le courant électrique.

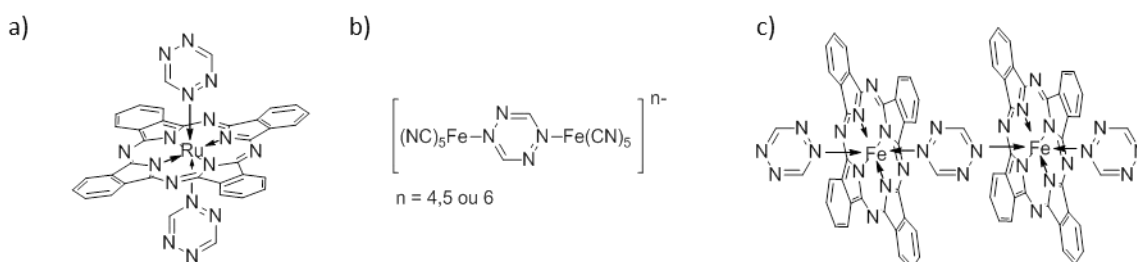


Figure 45. Complexes ayant un ligand tétrazine a) monométallique, b) bimétallique, c) polymérique

De plus, certains substituants sur la tétrazine peuvent également être impliqués dans la formation d'un complexe. Ainsi la 3,6-di-(2-pyrimidyl)-s-tétrazine **#103**, obtenue par réaction de type Pinner, peut former des complexes avec le rhodium ou l'osmium (Figure 46).⁷⁰ Ces complexes présentent des bandes intenses à transfert de charge du métal vers le ligand proches de la région infra-rouge. Toutefois la réduction – facile et réversible – de la tétrazine annihile le transfert de charge et modifie donc l'allure du spectre d'absorption. Ainsi les propriétés d'absorption de ces composés peut être contrôlée par électrochimie (Figure 46).

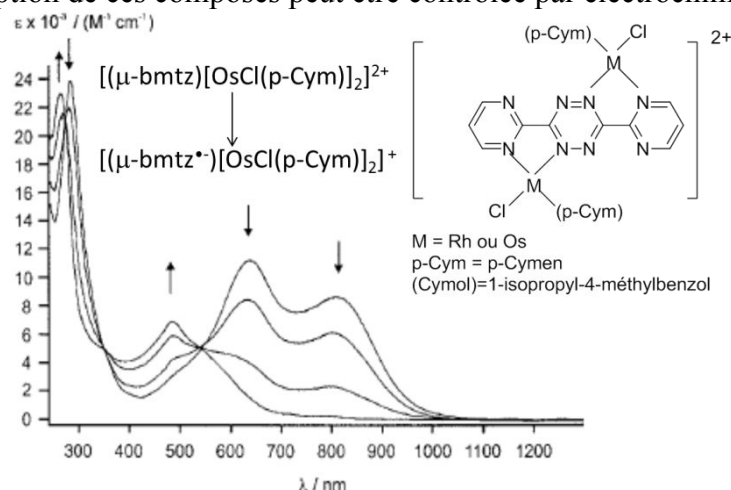


Figure 46. Spectroélectrochimie du complexe $[(m-bmtz)[OsCl(p-Cym)]_2]^{2+}$

En résumé, les propriétés orbitales de la tétrazine en font un ligand particulier pour des complexes métalliques aux applications variées.

D/ Électrofluorochromisme

I- Définition et applications de l'électrofluorochromisme

L'électrofluorochromisme,⁷¹ ou modulation de fluorescence par électrochimie, peut avoir des applications en biochimie,⁷² rend possible la réalisation de fenêtres électrofluorochromes⁷³ ou encore de sondes fluorescentes.⁷⁴

Les matériaux électrofluorochromes, organiques ou organométalliques, peuvent être répartis en trois catégories. Les fluorophores intrinsèquement électrofluorochromes sont fluorescents à l'état neutre tandis que leur radical ion (cation ou anion) ne fluoresce pas (Figure 47).

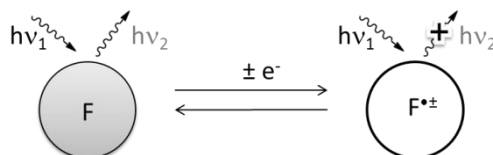


Figure 47. Modulation de fluorescence « directe »

Les dyades électrofluorochromes sont constituées d'un fluorophore et d'une entité électroactive. Dans le cas général, à l'état neutre, un transfert d'électron photoinduit entre l'entité électroactive et le fluorophore annihile la fluorescence de ce dernier. Tandis qu'une réduction ou une oxydation de l'entité électroactive empêche la réalisation de ce transfert d'électron photoinduit donc la dyade fluoresce (Figure 48a). Un transfert d'énergie (ex : FRET, transfert d'énergie de type Förster) peut également être responsable de l'annihilation de fluorescence, auquel cas une réaction électrochimique est alors responsable de la modulation de fluorescence (Figure 48b).

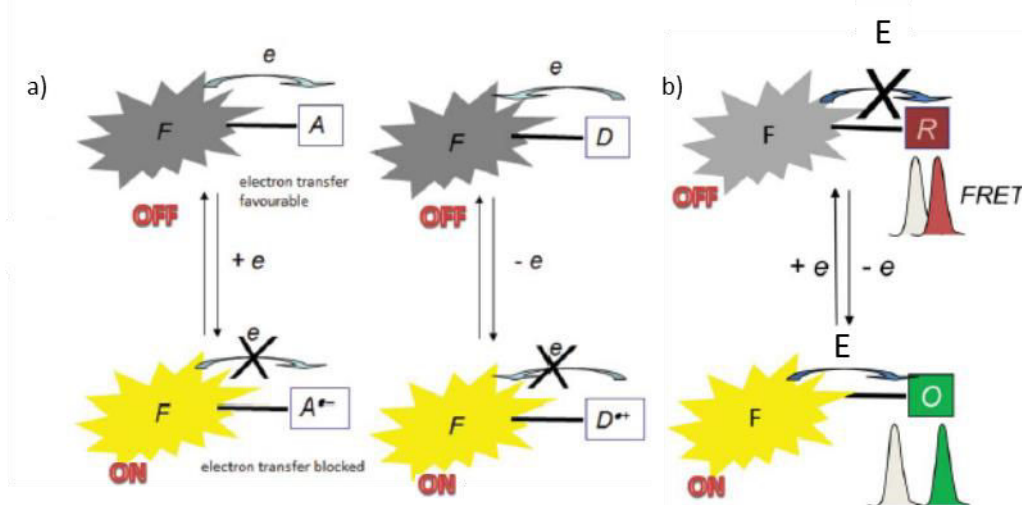


Figure 48. Modulation de fluorescence d'une dyade a) par transfert d'électron (e) b) par transfert d'énergie (E)

Les polymères conjugués électrofluorochromes peuvent être constitués de molécules électrofluorochromes ou servir de matrice support pour des molécules fluorochromes et peuvent être utilisés pour réaliser des dispositifs électrofluorochromes.

II- La tétrazine : un fluorophore intrinsèquement électrofluorochrome

La 3-chloro-6-méthoxy-*s*-tétrazine **#66** a un rendement quantique de fluorescence de 0,38 alors que son radical anion, stable et facilement formé ($E^{0/-1} = -0,99$ V vs ferrocène dans le dichlorométhane), ne fluoresce pas. Grâce à ces propriétés particulières, la 3-chloro-6-méthoxy-*s*-tétrazine **#66** a pu être incorporée dans un polymère électrolytique afin de former la première fenêtre électrofluorochrome.^{73a} La Figure 49a montre que l'application d'un potentiel négatif et donc la conversion de la tétrazine en son radical anion s'accompagne

d'une diminution de la fluorescence. Ainsi, l'intensité de fluorescence est dépendante du potentiel imposé. En outre ce système est réversible car le retour à la tétrazine neutre restaure la fluorescence (Figure 49b). Il a été possible d'effectuer cent-vingt cycles en passant de la tétrazine à son radical anion tout en observant un contraste de fluorescence quasi constant.

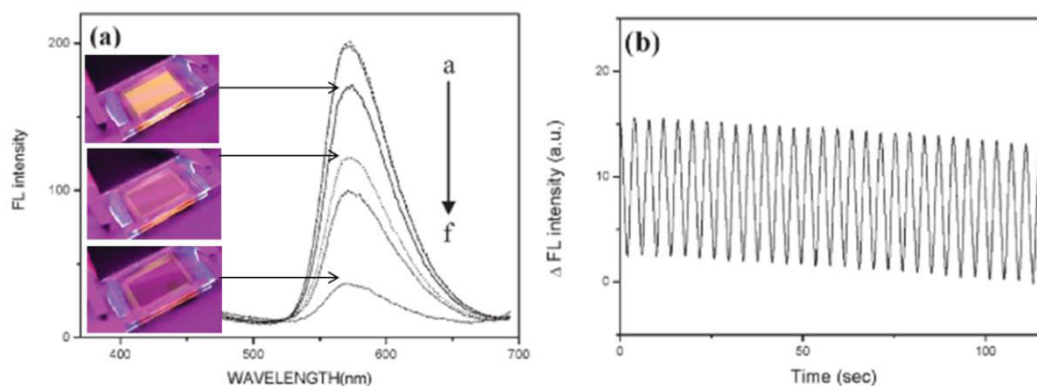


Figure 49. Électrofluorochromisme de la 3-chloro-6-méthoxy-*s*-tétrazine #66 a) spectres d'émission de fluorescence en fonction du potentiel appliqué a : 1,25 V, b : 2 V, c : 0 V, d : -1,25 V, e : -2 V, f : -3 V b) intensité de fluorescence lors de l'application successive d'un potentiel -2 V à +2 V

Afin de réaliser un système ayant les mêmes propriétés d'électrofluorescence que la 3-chloro-6-méthoxy-*s*-tétrazine #66 tout en étant transparent, une dyade naphthalimide-tétrazine #104 (Figure 50) a été synthétisée par une monosubstitution nucléophile aromatique de la 3,6-dichloro-*s*-tétrazine #13.^{26c} En effet, un transfert d'énergie quasi-total du naphthalimide vers la tétrazine rend possible la préparation de solutions à la fois transparentes et fluorescentes. Ainsi avec le même type de dispositif que précédemment (Figure 49) et douze fois moins de tétrazine (rendant le dispositif incolore), des résultats analogues ont été obtenus (Figure 50).^{73c}

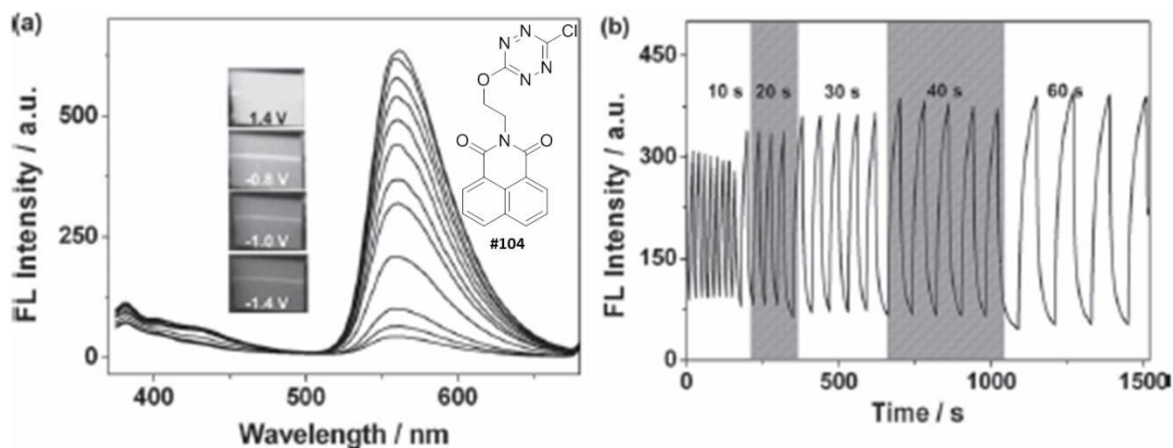


Figure 50. Électrofluorochromisme de la naphthalimide-tétrazine #104 a) spectres d'émission en fonction du potentiel appliqué (de +1,4 V à -1,4 V) b) intensité de fluorescence lors de l'application successive d'un potentiel -1,4 V à +1,4 V

Par la suite, un système contenant à la fois la naphthalimide-tétrazine #104 et le (2-hydroxyéthyl)-*N*-naphthalimide HNI a été élaboré.^{73c} À l'état neutre, ce système montre une fluorescence blanche (Figure 51a) due à la somme des fluorescences des deux fluorophores. L'application d'un potentiel de -0,8 V provoque l'extinction de fluorescence de la tétrazine, comme vu précédemment (Figure 49), tandis que celle due à HNI reste intacte. Le système émet alors une lumière bleue. L'application d'un potentiel de -1,4 V réduit le HNI dont le radical anion ne fluoresce pas. Alors le système est éteint. Ainsi, à partir de tétrazine, a pu être élaboré un système électrofluorochrome ayant trois propriétés de fluorescence distinctes (Figure 51b).

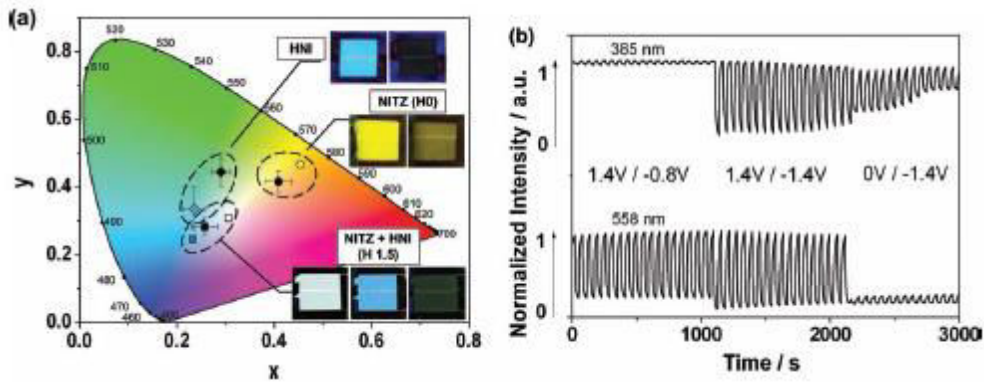


Figure 51. Système #104 + HNI a) couleur de l'émission de fluorescence de HNI, #104 et #104 + HNI (1 : 1,5) b) intensité de fluorescence en fonction du temps et du potentiel appliqué

En résumé, la facilité d'obtention et la stabilité de son radical anion ainsi que le contraste de fluorescence entre les deux formes, neutre et réduite, font de la tétrazine un fluorophore efficace pour l'élaboration de matériau électrofluorochrome.

E/ Électronique organique

L'électronique organique concerne l'étude de molécules conjuguées à qui la délocalisation aisée des électrons confère de bonnes propriétés de transport électronique. Ces molécules peuvent être utilisées pour l'élaboration de matériaux pour des diodes électroluminescentes organiques, des transistors organiques et des cellules photovoltaïques organiques.⁷⁵

I- Cellule photovoltaïque organique

1. Fonctionnement

L'effet photovoltaïque est la génération d'une tension et d'un courant sous éclairage. Pour cela trois étapes sont nécessaires :

- la photogénération des charges,
- la séparation des charges photogénérées et leur transport (et éventuellement leur multiplication) aux bornes du composant,
- la réalisation de contacts électriques et l'analyse du signal (phototension en circuit ouvert, photocourant en circuit fermé).

2. Caractéristiques

La capacité d'une cellule à produire de l'énergie est mesurée grâce à sa caractéristique courant-tension dans le noir et sous éclairage. Cette courbe donne accès à certains paramètres qui caractérisent la cellule photovoltaïque (Figure 52).

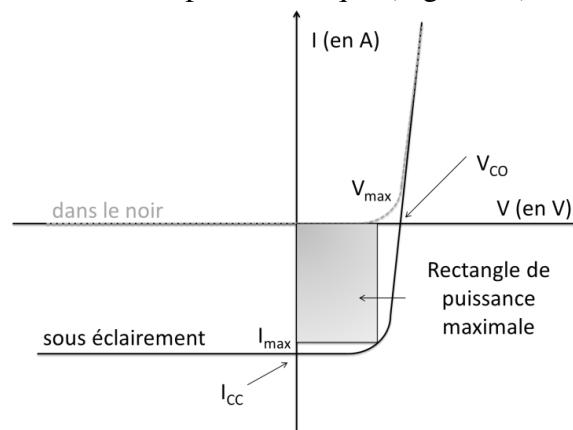


Figure 52. Caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque

Le courant de court-circuit I_{CC} est la valeur du courant sous éclairage lorsque le potentiel appliqué à la cellule est nul. Il s'agit de l'intensité électrique maximale pouvant être obtenue par la cellule. Ce courant est fonction de la température, de la longueur d'onde du rayonnement, de la surface active de la cellule, de la mobilité des porteurs de charge et de l'intensité lumineuse reçue.

La tension de circuit ouvert V_{CO} est la valeur du potentiel sous éclairage lorsque le courant est nul. Il s'agit du potentiel maximal que la cellule peut fournir. Dans le cas des cellules photovoltaïques organiques, cette tension est fonction de la différence entre la LUMO du matériau accepteur d'électrons et la HOMO du matériau donneur d'électrons. Les pertes de charges aux interfaces matériau-électrode affectent également cette valeur. La tension de circuit ouvert décroît légèrement avec la température et varie peu avec l'intensité lumineuse reçue.

Le facteur de forme FF rend compte de la qualité de la forme de la caractéristique courant-tension. Il est défini par la relation suivante :

$$FF = \frac{V_{max} \times I_{max}}{V_{CO} \times I_{CC}}$$

où $V_{max} \times I_{max}$ représente le couple intensité-tension pour lequel la puissance délivrée par la cellule est maximale. Le facteur de forme idéal est 1.

Le rendement de conversion en puissance η est le rapport entre l'énergie maximale délivrée par la cellule et l'énergie lumineuse incidente et se calcule de la manière suivante :

$$\eta = \frac{FF \times V_{CO} \times I_{CC}}{P_{incidente}}$$

3. Utilisation de tétrazines dans des cellules photovoltaïques organiques

a) Polymères à base de tétrazine

L'utilisation de tétrazine pour l'élaboration de cellules photovoltaïques organiques polymères est très récente (depuis les années 2010, Figure 53).^{35a,76} L'introduction de tétrazine, très électro-déficiente, dans un polymère globalement donneur abaisse la HOMO du donneur. L'utilisation de ce polymère à base de tétrazine comme donneur dans une cellule photovoltaïque provoque l'augmentation de la tension de circuit ouvert par rapport au même polymère sans tétrazine.

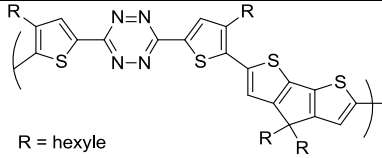
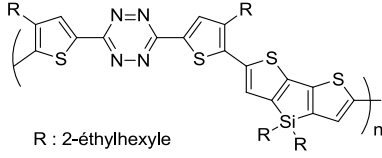
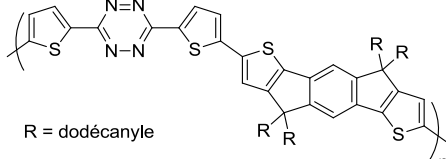
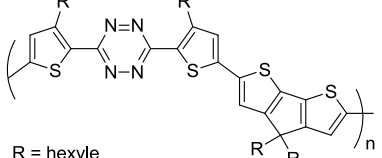
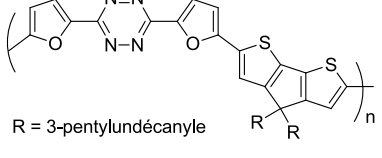
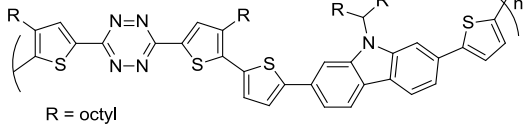
 <p>R = hexyle</p>	<p>PCPDTTTz^{35b,76-77} $I_{CC} = 12,2 \text{ mA.cm}^{-2}$ $V_{CO} = 0,75 \text{ V}$ $\text{HOMO} = -5,49 \text{ eV}$ $\text{FF} = 0,59$ $\eta = 5,4 \%$ Stabilité thermique jusqu'à 240 °C</p>
 <p>R : 2-éthylhexyle</p>	<p>PDTSTTz^{35a} $I_{CC} = 10,1 \text{ mA.cm}^{-2}$ $V_{CO} = 0,79 \text{ V}$ $\text{HOMO} = -5,29 \text{ eV}$ $\text{FF} = 0,53$ $\eta = 4,2 \%$ Stabilité thermique jusqu'à 240 °C</p>
 <p>R = dodécanyle</p>	<p>PIDT-TZ⁷⁸ $I_{CC} = 8,9 \text{ mA.cm}^{-2}$ $V_{CO} = 0,90 \text{ V}$ $\text{HOMO} = -5,22 \text{ eV}$ $\text{FF} = 0,38$ $\eta = 3,0 \%$ Stabilité thermique jusqu'à 270 °C</p>
 <p>R = hexyle</p>	<p>PCPDTTTz-in⁷⁷ $I_{CC} = 6,2 \text{ mA.cm}^{-2}$ $V_{CO} = 0,57 \text{ V}$ $\text{HOMO} = -5,45 \text{ eV}$ $\text{FF} = 0,34$ $\eta = 1,2 \%$ Stabilité thermique jusqu'à 240 °C</p>
 <p>R = 3-pentylundécanyle</p>	<p>PBDTFTz⁷⁹ $I_{CC} = 3,1 \text{ mA.cm}^{-2}$ $V_{CO} = 0,59 \text{ V}$ $\text{HOMO} = -5,64 \text{ eV}$ $\text{FF} = 0,39$ $\eta = 0,71 \%$ Stabilité thermique jusqu'à 220 °C</p>
 <p>R = octyl</p>	<p>PCTz^{35c} $I_{CC} = 6,3 \text{ mA.cm}^{-2}$ $V_{CO} = 1,00 \text{ V}$ $\text{HOMO} = -5,32 \text{ eV}$ $\text{FF} = 0,36$ $\eta = 2,13 \%$ Stabilité thermique jusqu'à 240 °C</p>

Figure 53. Caractéristiques photovoltaïques de polymères contenant des tétrazines

Une cellule photovoltaïque contenant un polymère à base de cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b*2]dithiophène (CPDT) et de benzothiadiazole, groupe électrodéficient, présente un bon rendement de conversion en puissance (5 %) mais une tension de circuit

ouvert V_{CO} faible (0,6 V). Afin d'augmenter cette valeur, le benzothiadiazole a été remplacé par la di-(thiophényl)-*s*-tétrazine #95. Possédant une affinité électronique plus grande, elle est susceptible d'abaisser la HOMO et donc d'augmenter la V_{CO} . En effet, la cellule photovoltaïque constituée de PCPDTTTz comme polymère donneur et de PC₇₁BM comme accepteur voit sa HOMO abaissée de 0,25 eV et possède une V_{CO} de 0,75 V (Figure 53). De plus, l'influence de la position de la chaîne – qui rend soluble le polymère et facilite ainsi sa synthèse et son dépôt – sur les caractéristiques photovoltaïques a été étudiée. Dans le cas de PCPDTTTz (noté PCPDTTTz-6:6_{out} en Figure 54), l'encombrement stérique impose une conformation *trans* et un polymère régulier. Dans le cas de PCPDTTTz-6:6_{in}, les conformations *trans* et *cis* sont possibles et un polymère irrégulier est obtenu. Par conséquent, la conjugaison est moins bonne, la HOMO est plus haute et la V_{CO} est plus basse, induisant un rendement plus faible. La position de la chaîne a donc une grande importance sur la qualité du polymère obtenu.

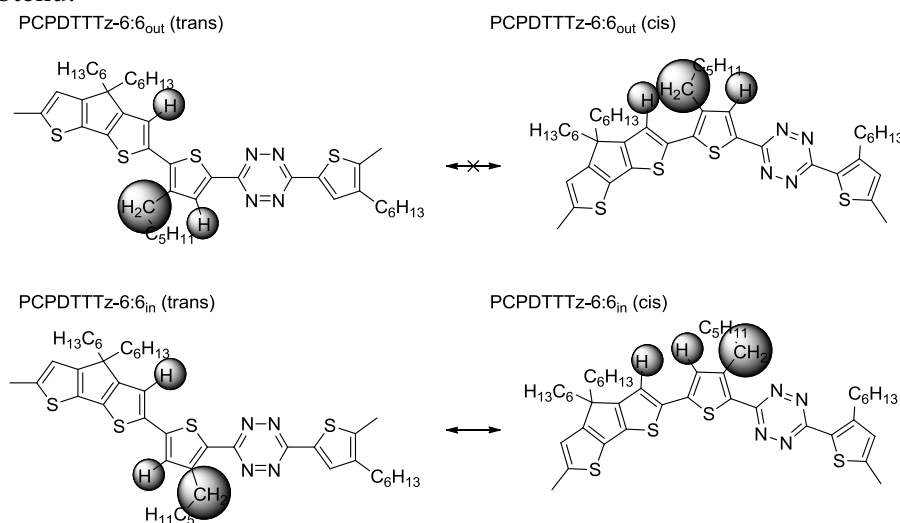


Figure 54. Influence de la position de la chaîne alkyle sur la structure du polymère

Afin de favoriser la solubilité du polymère, les thiophènes de PCPDTTTz ont été remplacés par des furanes dans PBDTFTz. Cela permet de s'affranchir des chaînes alkyles et de favoriser les interactions de type π -stacking et donc le transport des charges. Bien que la HOMO soit inférieure dans le cas PBDTFTz par rapport à PCPDTTTz, son rendement de conversion est très modeste. Cette différence est principalement due à l' I_{CC} qui est divisée par quatre entre PCPDTTTz et PBDTFTz. En fait, l'absence de chaîne provoque une distribution aléatoire de conformations *cis* et *trans* qui, comme dans le cas précédent (Figure 54), diminue la conjugaison et donc le transport des charges.

Le remplacement d'un atome de carbone par un atome de silicium dans PDTSTTz induit une meilleure conduction de charge. Ce polymère absorbe fortement dans le visible ; en effet, 90 % de la lumière entre 450 et 650 nm est absorbée. Et, dans cette gamme de longueurs d'onde, 50 % des photons sont convertis en électrons, ce qui en fait un système plus efficace.

Les polymères à base d'indacenodithiophènes substitués par des groupes tétradodécyle avec différents accepteurs ont été caractérisés. Ainsi la tétrazine a été comparée aux bithiazole, thiazolothiazole et benzothiadiazole. Le polymère contenant la tétrazine est stable à de plus hautes températures que le bithiazole. La valeur de V_{CO} est la meilleure obtenue. Toutefois sa modeste mobilité de charge est responsable des faibles valeurs de FF et de rendement.

En ce qui concerne le polymère PCTz, il absorbe mieux la lumière que P3HTⁱⁱ (donneur couramment utilisé) et sa HOMO est également plus basse que P3HT. La tension en

ⁱⁱ P3HT : poly(3-hexylthiophène)

circuit ouvert obtenue est la meilleure parmi tous les polymères contenant la tétrazine. En revanche l'intensité de court-circuit, le facteur de forme et le rendement sont relativement faibles.

En conclusion, l'incorporation de tétrazines électro-attractrices dans des polymères donneurs provoque une diminution de la HOMO et donc une augmentation de la tension de circuit ouvert.

a) Petites molécules à base de tétrazine

En 2013, les propriétés photovoltaïques de petites molécules solubles à base de tétrazine ont été décrites. Une cellule photovoltaïque relativement performante ($I_{CC} = 7,87 \text{ mA.cm}^{-2}$, $\eta = 3,24 \%$) a pu être obtenue en utilisant la tétrazine **#106** (Figure 55) comme donneur.⁸⁰

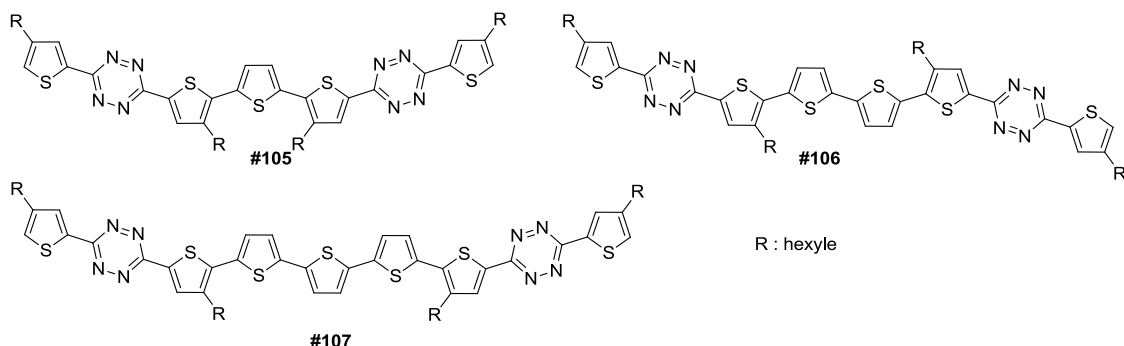


Figure 55. Structures de petites molécules à base de tétrazine utilisées comme donneur dans une cellule photovoltaïque organique

II- Transistor organique à effet de champ

1. Fonctionnement

Le transistor est un dispositif électronique à trois électrodes appelées source, drain et grille. Une structure de type « top gate bottom contact » est illustrée en Figure 56. La grille agit comme un interrupteur. En effet, la tension imposée sur la grille induit une modulation du passage du courant dans le canal semi-conducteur, c'est-à-dire entre la source et le drain. La grille des transistors à effet de champ est isolée du canal par un diélectrique. La tension imposée à la grille crée un champ électrique qui modifie localement la conductance du canal, et ainsi favorise ou, au contraire, empêche le passage du courant.

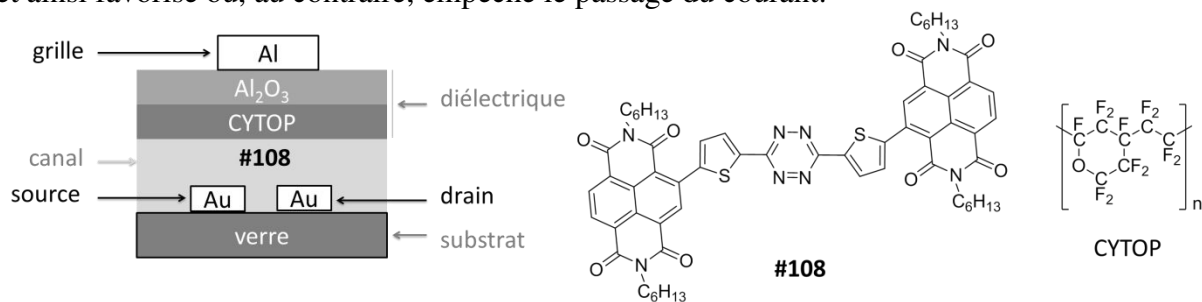


Figure 56. Vue en coupe d'un transistor organique à effet de champ

2. Caractéristiques

La capacité d'un transistor à moduler un courant est mesurée grâce à sa caractéristique courant source-drain en fonction du potentiel appliqué à la grille (Figure 57). Cette courbe donne certains paramètres caractéristiques du transistor.

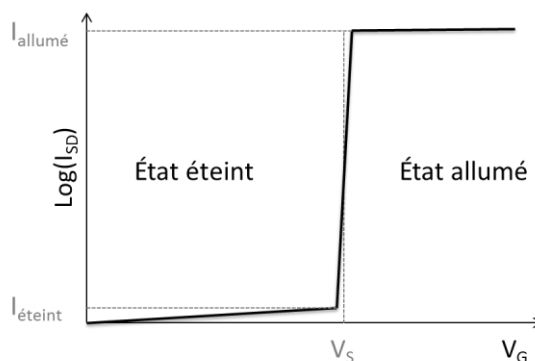


Figure 57. Comportement électrique typique d'un transistor à effet de champ

Pour une tension source-drain fixée et non nulle, lorsque la tension de grille (V_G) varie, le courant source-drain (I_{SD}) est d'abord très faible. À partir d'une tension seuil appliquée à la grille (V_S), il augmente subitement et passe ainsi d'un état éteint à un état allumé. La valeur de tension de seuil dépend des caractéristiques du canal et de la grille.

Le rapport $I_{allumé}/I_{éteint}$ est le rapport entre les courants dans l'état passant et dans l'état bloqué. Sa valeur doit être la plus grande possible afin que les états logiques "0" et "1" soient bien distincts.

La mobilité des porteurs de charge dans le canal dépend de nombreux paramètres liés à la nature du matériau ainsi qu'à l'interface canal/diélectrique et à l'effet de champ.

3. Utilisation de tétrazines dans des transistors organiques à effet de champ

Un seul exemple de transistor contenant une tétrazine a été reporté.⁸¹ La structure du transistor est montrée en Figure 56. La molécule constituant le canal est l'assemblage de deux naphthalènediimides reliés par une dithiophényl-*s*-tétrazine (#108, Figure 56). La tétrazine, fortement acceptrice d'électrons, induit la formation d'un radical anion particulièrement stable et surtout limite l'injection de trou. Ainsi un transistor de type n pur (conduction d'électrons) a pu être formé. Alors que la tension de seuil obtenue est relativement haute (5,1 V), les valeurs de mobilité ($0,15 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et de rapport I_{ON}/I_{OFF} (5×10^4) sont correctes. En conclusion, la tétrazine est un transporteur d'électrons qui peut être utilisé efficacement dans des transistors.

En résumé, la tétrazine est un système π -conjugué fortement attracteur d'électrons et facilement fonctionnalisable. Ces trois propriétés font de la tétrazine un synthon efficace pour le développement de matériaux appliqués à l'électronique organique. Elle est utilisée dans des dispositifs tels que des cellules photovoltaïques organiques et des transistors.

F/ Optique non linéaire

Comme la tétrazine est un groupe fortement électroattracteur, son association à un donneur est susceptible de donner une molécule « push-pull » ayant des effets non linéaires. En effet, bien que faible, il existe un effet non linéaire pour les tétrazines symétriques substituées par un ferrocène (directement, #109, ou par l'intermédiaire d'un phényle, #110) et même un effet plus important dans le cas d'un thiophène #95.⁸² Par ailleurs, une porphyrine a été fonctionnalisée par une tétrazine (#111) et ses effets non linéaires mesurés (Figure 58). L'utilisation de tétrazine comme accepteur, de pyrrole comme donneur et de liens azo donne une réponse non linéaire dix fois supérieure à celle d'autres porphyrines différemment substituées.⁸³ De plus, la modélisation moléculaire a prévu une polarisabilité plus grande pour la diphényl-*s*-tétrazine #71 par rapport à ses analogues triazine, diazine, pyridine ou benzène.⁸⁴

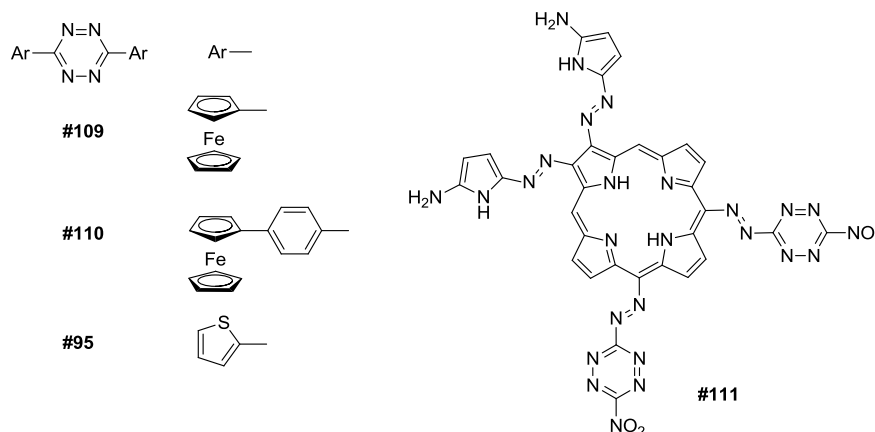


Figure 58. Structures moléculaires contenant une tétrazine et ayant des effets non linéaires

Les effets non linéaires de la tétrazine ont été peu étudiés jusqu'ici, cependant les résultats obtenus sont prometteurs pour l'utilisation de tétrazine en absorption non linéaire.

G/ La tétrazine comme moyen de détection

I- La tétrazine comme sonde des polluants électrodonneurs

La tétrazine est un fluorophore fortement électroattracteur. Cela est d'autant plus vrai à l'état excité. La présence en solution de donneurs d'électrons – anisole, dérivés de phénols, amines aromatiques et aliphatiques – provoque un transfert d'électron photoinduit du donneur vers la tétrazine qui annihile la fluorescence de cette dernière.^{26a,26c,85}

Il est possible d'évaluer l'efficacité de l'annihilation de fluorescence par l'utilisation de l'équation de Stern-Volmer :

$$\frac{I_0}{I} - 1 = k_q \tau_0 [Q]$$

où I_0 est l'intensité de fluorescence en l'absence de quencheur, I l'intensité de fluorescence en présence de quencheur, k_q la constante d'annihilation, τ_0 la durée de vie du fluorophore et $[Q]$ la concentration en quencheur. Le tracé des points de Stern-Volmer en fonction de la concentration en quencheur donne la pente $K = k_q \tau_0$. L'obtention de droites montre que l'équation de Stern-Volmer est bien vérifiée. Il est clair que les donneurs les plus riches en électrons sont aussi les quencheurs les plus efficaces, comme attendu (Figure 59a). L'équation de Rehm-Weller permet d'en rendre compte :

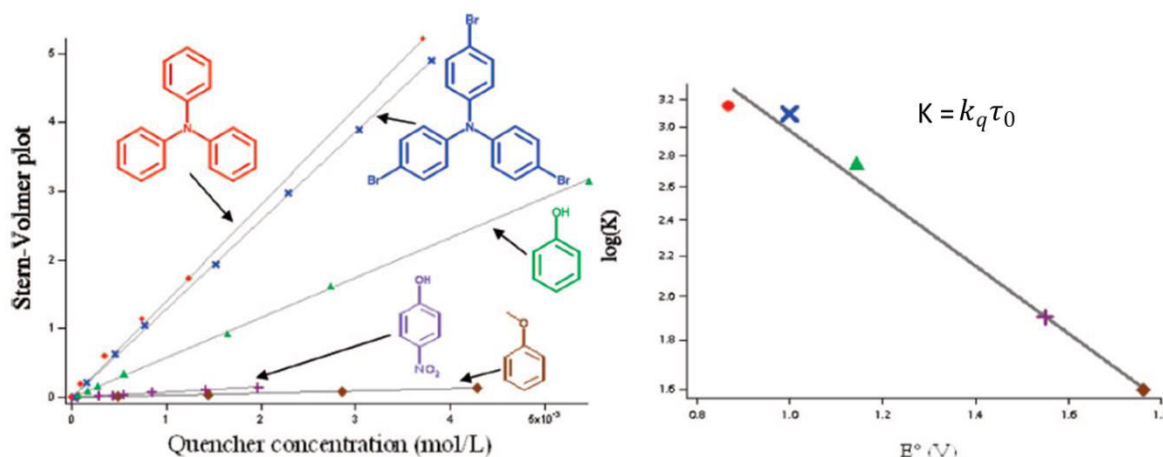
$$\Delta G^\circ = E^\circ(\mathbb{D}/\mathbb{D}^+) - E^\circ(\mathbb{A}/\mathbb{A}^-) - E_{0-0}(\mathbb{A}) - \frac{e^2}{\epsilon r}$$

où e est la charge élémentaire, ϵ la constante diélectrique du solvant, r la distance entre le donneur et l'accepteur et $E_{0-0}(\mathbb{A})$ la différence d'énergie entre les niveaux vibrationnels les plus bas du premier état excité et de l'état fondamental. Pour un accepteur donné, ici la tétrazine #70, $E(\mathbb{A}/\mathbb{A}^-)$, $E_{0-0}(\mathbb{A})$ sont fixés et $\frac{e^2}{\epsilon r}$ varie de façon négligeable pour les donneurs considérés en Figure 59.

Ainsi la formule suivante est obtenue :

$$\log(K) = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = a E^\circ(\mathbb{D}/\mathbb{D}^+) + b$$

Le tracé de $\log(K)$ en fonction des potentiels standard des donneurs utilisés comme quencheurs montre que cette relation linéaire est bien vérifiée (Figure 59b). Cela indique qu'un transfert d'électron photoinduit se produit effectivement entre le donneur et la tétrazine #70 à l'état excité.



S'appuyant sur ce principe ont été fabriqués des nano-objets ultra brillants pour la détection d'amines de faibles poids moléculaires, ce qui est important dans les domaines de la médecine, de l'hygiène alimentaire et de l'environnement.⁸⁵ Ces billes de silice fonctionnalisées par des tétrazines sont fortement fluorescentes. Lors de l'ajout d'amines, la fluorescence est annihilée.

En résumé, la propriété de fluorescence de la tétrazine alliée à sa forte affinité électronique, particulièrement à l'état excité, en font un fluorophore de choix pour la détection de donneurs d'électrons. De plus, sa fonctionnalisation facile rend aisée sa greffe sur des nano-objets, encore plus efficaces.

II- La tétrazine pour la détection d'empreintes digitales

Les tétrazines de faibles poids moléculaires, comme la 3,6-dichloro-*s*-tétrazine #13 et les chloroalkoxytétrazines à chaînes courtes, ont la particularité de pouvoir se sublimer dans les conditions de température et de pression ambiantes. Si cela ne facilite pas le stockage de ces molécules, cela est en revanche un atout pour leur utilisation comme fluorophore détectant les empreintes digitales.⁸⁶

En effet, si le cyanoacrylate est depuis longtemps utilisé pour la détection des empreintes digitales (graisse, acides aminés...), l'incorporation d'une chloroalkoxytétrazine est un moyen de conserver un processus par fumigation (puisque la tétrazine est sublimable facilement) tout en augmentant la qualité de la détection (car la tétrazine est fluorescente).

En conclusion, la tétrazine est un fluorophore aromatique riche en atomes d'azote et possédant une forte affinité électronique. Ces propriétés en font une molécule de choix pour de nombreuses applications telles que la réaction de Carboni-Lindsey, l'utilisation comme matériau énergétique, en chimie de coordination, pour l'électrofluorochromisme, en électronique organique, en optique non linéaire ou comme sonde de polluants...

PARTIE 4 : PROJETS DE THÈSE

A/ Choix de trois domaines d'application

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la conception de systèmes à base de *s*-tétrazines pour des applications diverses dans des domaines variés et encore peu développés : l'électrofluorochromisme, l'absorption à deux photons et l'électronique organique (cellule photovoltaïque organique et transistor).

I- Electrofluorochromisme

1. État de l'art au laboratoire

L'électrofluorochromisme est un thème de recherche développé au PPSM depuis plusieurs années. Des recherches sont effectuées sur les deux aspects de cette thématique : la mise au point d'appareillages pour la détection de l'électrofluorochromisme d'une part et la synthèse de molécules possédant les propriétés requises d'autre part.

a) Appareillages pour la détection de l'électrofluorochromisme

Le principe général consiste à enregistrer les variations d'intensité de fluorescence lors de la modulation du potentiel électrochimique.

Dans le cadre d'une collaboration avec Kim *et al.*^{73a} a été utilisée une cellule à quatre couches : un film visqueux constitué d'un polymère électrolyte emprisonnant la 3-chloro-6-méthoxy-*s*-tétrazine #66 électroactive, un film solide de polymère électrolyte et deux électrodes d'ITO. La modulation de l'intensité de fluorescence émise par la couche possédant la tétrazine est induite par le potentiel appliqué entre les deux électrodes. Par la suite, le système a été amélioré par l'ajout d'un fil d'argent servant d'électrode de référence (Figure 60).^{73c}

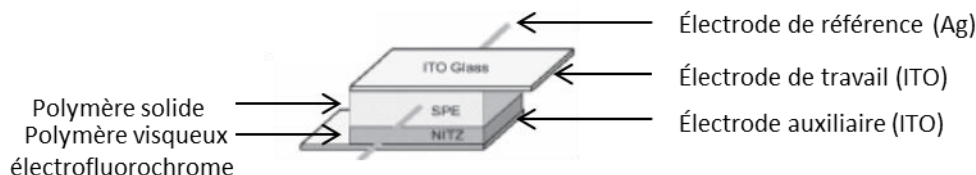


Figure 60. Fenêtre électrofluorescente

En 2007 a été élaboré au PPSM un dispositif couplant la microscopie de fluorescence à l'électrochimie (Figure 61).⁸⁷ Un montage à trois électrodes a été utilisé, les électrodes de référence (Ref) et contre électrode (CE) sont respectivement en argent et en carbone. L'électrode de travail (WE) est une fine couche de platine déposée sur une lame de verre pour la microscopie. Grâce au montage de microscopie de fluorescence approprié, il est possible d'observer la variation de fluorescence dans la couche de diffusion de l'électrode de travail (dont le potentiel est imposé par l'intermédiaire d'un potentiostat). L'étude des propriétés d'électrofluorescence de molécules est ainsi facilitée puisqu'il suffit de préparer une solution et non d'incorporer la molécule dans un polymère comme dans le cas précédent (Figure 60).

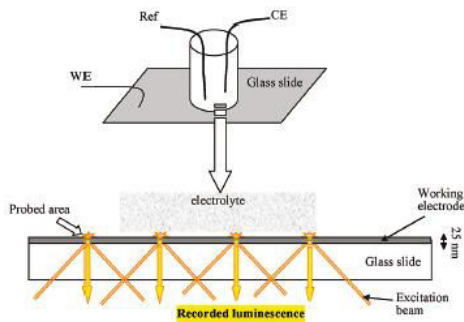


Figure 61. Dispositif de détection de l'électrofluorochromisme couplant microscopie de fluorescence et électrochimie

Par la suite, ce système a été amélioré en remplaçant la cellule électrochimique « classique » par une cellule électrochimique transparente en couche mince (OTTLE, Figure 62).⁸⁸

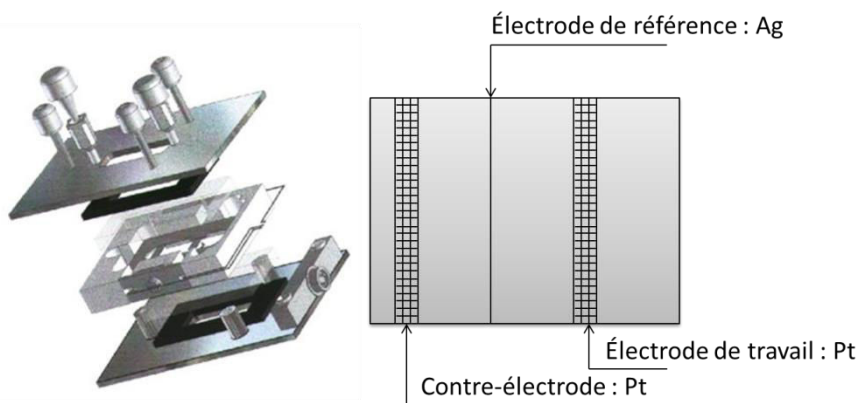


Figure 62. Dispositif de détection de l'électrofluorochromisme en couche mince

Grâce à ces dispositifs de détection, les propriétés d'électrofluorochromisme de nombreuses molécules sont étudiées au PPSM.

b) Molécules pour l'électrofluorochromisme

En parallèle des recherches sur un dispositif d'étude des propriétés d'électrofluorochromisme dans les conditions les plus simples possibles, sont également effectuées des recherches sur la conception et la synthèse de molécules pour l'électrofluorochromisme. Outre la tétrazine^{26e,73a,73c} déjà mentionnée, des études des propriétés d'électrofluorochromisme sur le bodipy^{iii 87b,89} ont été effectuées au PPSM. À l'état neutre, le bodipy est fluorescent tandis que ses formes oxydée et réduite ne le sont pas.

Afin de former un système à trois états rédox stables avec des propriétés de fluorescence distinctes, il a été envisagé d'utiliser des bichromophores constitués d'un donneur et d'un accepteur. Le principe est le suivant : la maîtrise de l'état rédox du bichromophore induit un contrôle de l'établissement d'un transfert d'électron photoinduit et donc le choix de l'état émissif ou non du bichromophore. Ainsi, plusieurs dérivés multichromophoriques à base de tétrazine comme accepteur et de bodipy comme donneur ont été étudiés. Comme attendu, à l'état neutre, le composé multichromophorique ne fluoresce pas, du fait d'un transfert d'électron du bodipy vers la tétrazine. Toutefois, la fluorescence n'a pu être restaurée par modification de l'état rédox, du fait de transferts d'énergie et d'électron photoinduit.⁹⁰

2. *Projet de thèse : composés multichromophoriques à base de tétrazine pour l'électrofluorochromisme*

Lors de cette thèse, nous avons envisagé la synthèse de nouveaux composés multichromophoriques à base de tétrazine et d'un fluorophore donneur d'électrons pouvant être oxydé de manière réversible et dont le radical cation est stable. Le donneur a dû être choisi en fonction de ses propriétés d'absorption, d'émission et son potentiel d'oxydation afin d'éviter les problèmes rencontrés pour les composés à base de tétrazine et de bodipy. Ainsi, sous forme neutre, un transfert d'électron du donneur vers la tétrazine devrait annihiler la fluorescence de chacun des fluorophores (Figure 63). Tandis qu'une fois la tétrazine réduite, le transfert d'électron ne devrait plus avoir lieu et le fluorophore donneur devrait fluorescer. De la même manière, si le fluorophore donneur est oxydé, le transfert d'électron ne devrait pas se produire et la tétrazine devrait fluorescer. Nous avons considéré plusieurs liens entre la tétrazine et le fluorophore donneur ainsi que différents substituants sur la tétrazine et le fluorophore donneur afin de moduler les propriétés physicochimiques des dérivés multichromophoriques.

ⁱⁱⁱ 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacène

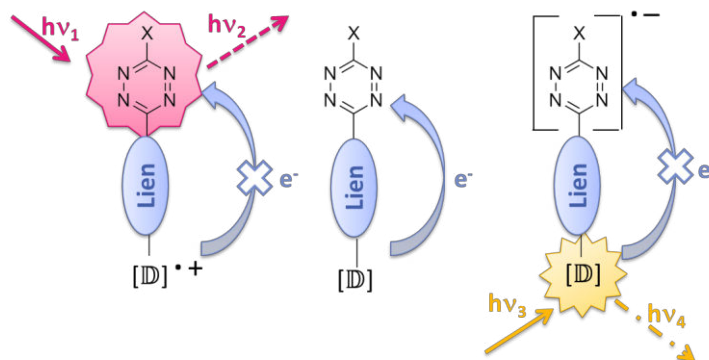


Figure 63. Modulation de la fluorescence par le contrôle de l'état redox

II- Dérivés multichromophoriques à base de tétrazine pour l'électronique organique et l'absorption à deux photons

1. État de l'art au laboratoire

Si le photovoltaïque et l'absorption à deux photons ne sont pas des thématiques réellement développées au PPSM, elles s'en approchent dans le sens où il s'agit d'applications photoniques. Les mesures d'absorption à deux photons et les applications en électronique organique ont été faites dans d'autres laboratoires avec qui nous avons établi des collaborations.

2. Projet de thèse : composés multichromophoriques à base de tétrazine pour l'électronique organique et l'absorption à deux photons

La tétrazine étant un groupe fortement attracteur et induisant de fortes interactions intermoléculaires de type π - π stacking, nous avons pensé l'inclure dans des molécules pour des applications en électronique organique telles que les cellules photovoltaïques organiques et les transistors. Dans chacun de ces cas, il s'agit de concevoir et synthétiser de petites molécules transportant des charges.

En ce qui concerne l'application photovoltaïque, nous avons envisagé l'obtention de molécules à utiliser comme donneur dans les cellules solaires. L'incorporation de la tétrazine dans un donneur pourrait favoriser la génération des excitons, augmenter la valeur de la tension en circuit ouvert, structurer la couche (grâce aux interactions de type π - π stacking) et ainsi améliorer le transport de charge. Par ailleurs, le couplage de la tétrazine à un donneur pourrait provoquer la formation d'une bande à transfert de charge dans le visible, ce qui augmenterait la quantité de photons collectés.

À l'inverse, dans le cas des n-transistors, la tétrazine doit être liée à groupement accepteur afin de favoriser le transport d'électrons uniquement. Elle semble être un bon candidat du fait de ses capacités à attirer les électrons et à structurer le matériau en couches régulières.

Le couplage d'une tétrazine – aromatique électroattracteur – à un composé donneur *via* un lien conjugué devrait donner une molécule dite « push-pull » susceptible d'avoir des propriétés d'optique non linéaire. Un des objectifs de cette thèse est la conception et la synthèse de molécules efficaces en absorption à deux photons.

B/ Choix de la triphénylamine comme partenaire

Les applications visées – électrofluorochromisme, donneur dans une cellule photovoltaïque organique, absorption à deux photons – nécessitent toutes le couplage de la tétrazine à un composé donneur. Dans le souci de faciliter la synthèse et les études, un seul donneur commun à tous les dérivés multichromophoriques a été considéré quelle que soit l'application envisagée. De surcroît, nous avons choisi un donneur dont les synthèses, les

propriétés et les applications photoniques sont abondamment décrites dans la littérature et déjà maîtrisées par des chercheurs au PPSM : la triphénylamine. Dans le paragraphe suivant, sont présentées succinctement des synthèses, des propriétés et des applications de dérivés de la triphénylamine.

I- Synthèses

La triphénylamine est un composé bien connu et sa fonctionnalisation est multiple. Ci-dessous sont décrites uniquement les synthèses du cœur triphénylamine et des fonctionnalisations utilisées lors de cette thèse.

1. Synthèses du motif triphénylamine

a) Procédure de Kaneko

Kaneko a développé dès 1984 une méthode de synthèse qui consiste à condenser la 1,4-cyclohexanedione sur un dérivé d'aniline pour substituer un proton de l'amine par un groupe phényle.⁹¹ Dans le cas où l'amine est un dérivé de diphenylamine, un motif triphénylamine peut être ainsi obtenu (Figure 64). Le rendement dépend fortement des substituants sur la diphenylamine.

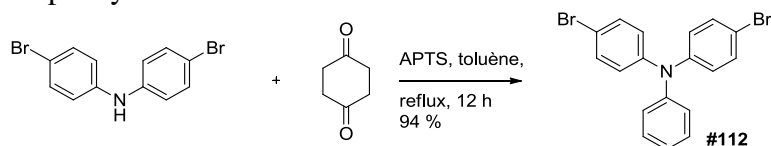


Figure 64. Exemple d'obtention d'une triphénylamine par la procédure de Kaneko

b) Couplage de Hartwig-Buchwald

Le couplage de Hartwig-Buchwald développé depuis 1995⁹² rend possible la formation efficace d'une liaison C-N à partir d'une amine (primaire ou secondaire, aromatique ou non) et d'un aryle halogéné en présence d'un catalyseur au palladium (Figure 65). L'enjeu de cette réaction est tel que de nombreuses recherches ont été effectuées afin d'optimiser son utilisation à l'échelle industrielle.⁹³ Elle est naturellement très utilisée pour la synthèse de triphénylamines fonctionnalisées.⁹⁴

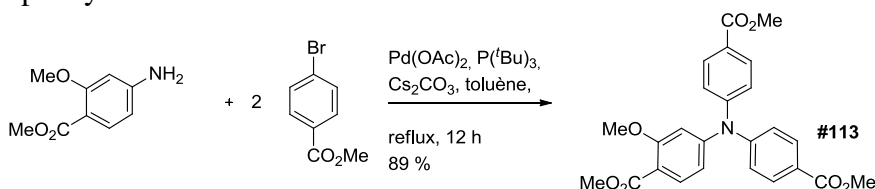


Figure 65. Exemple d'obtention d'une triphénylamine par le couplage de Hartwig-Buchwald

2. Fonctionnalisations de la triphénylamine

À partir du cœur triphénylamine synthétisé ou de la triphénylamine commerciale, de nombreuses réactions de fonctionnalisation peuvent être effectuées.

a) Formylation de Vilsmeier-Haack

La triphénylamine est un composé riche en électrons qui peut aisément subir une réaction de Vilsmeier-Haack.^{94a,95} La combinaison de *N,N*-diméthylformamide et de trichlorure de phosphore POCl₃ donne un iminium électrophile qui peut réagir avec la triphénylamine en position para (stériquement accessible et enrichie en électrons par délocalisation du doublet non liant de l'atome d'azote). Selon le dérivé de triphénylamine utilisé, une, deux ou trois positions sont disponibles. Il a été montré que la tris-formylation de la triphénylamine ne se produit que de façon extrêmement partielle.⁹⁶ En effet, l'ion iminium formé intermédiairement est très électroattracteur : la présence de deux iminiums désactive fortement la triphénylamine et la troisième formylation est plus difficile à réaliser. Ces

aldéhydes, intermédiaires réactionnels, sont susceptibles de réagir selon de nombreuses réactions comme celles de Wittig-Horner^{94a,97} ou Horner-Wadsworth-Emmons⁹⁸ par exemple.

b) Halogénéation

Du fait de leur caractère riche en électrons, les dérivés de triphénylamine peuvent également facilement subir une substitution électrophile aromatique par le *N*-bromosuccinimide⁹⁹ ou le diiode¹⁰⁰ en position para. Le dérivé de triphénylamine ainsi halogéné peut alors intervenir dans des réactions de couplages organométalliques comme la réaction de Suzuki-Miyaura,^{99,101} par exemple. Ou alors il peut éventuellement être stanylé pour réaliser un couplage de Stille.¹⁰²

En conclusion, les synthèses de dérivés de triphénylamine sont extrêmement développées et variées. Il est facile d'appliquer des méthodes efficaces pour synthétiser un cœur triphénylamine ou pour le fonctionnaliser.

II- Propriétés

Si les voies de synthèses et de fonctionnalisation des dérivés de triphénylamine sont si développées, c'est parce que ces dérivés possèdent de nombreuses propriétés remarquables.

1. *Électrochimie*

Les dérivés de triphénylamine possèdent des propriétés électrochimiques intéressantes. Leur potentiel d'oxydation relativement faible induit une conversion facile en radical cation. De plus, si les positions en para sont libres, le radical cation formé est susceptible de polymériser. Cela est utilisé pour la synthèse de polymères à base de triphénylamine par électropolymérisation.¹⁰³ Dans le cas où les trois positions para sont occupées, le radical cation formé est stable¹⁰⁴ et l'oxydation est réversible. La valeur du potentiel d'oxydation est modulable avec la nature donneur ou accepteur des substituants sur la triphénylamine.¹⁰⁵ Par exemple, le potentiel d'oxydation de la tri(*p*-méthoxy)-triphénylamine **#114** est de 0,25 V par rapport à Ag⁺/Ag dans l'acétonitrile tandis que celui de la tri(*p*-nitro)triphénylamine **#115** est de 1,33 V dans les mêmes conditions. Comme attendu, un substituant donneur (comme le groupe méthoxy) stabilise le radical cation, la formation de ce dernier est donc facilitée et le potentiel d'oxydation est abaissé par rapport à un substituant accepteur (tel le groupe nitro) qui provoque l'effet inverse.

2. *Spectroscopie*

Les dérivés de triphénylamine sont capables d'absorber efficacement des photons. En effet, ils possèdent au moins une bande à fort coefficient d'absorption molaire qui peut être située dans toute la gamme UV-visible ce qui leur confère des couleurs variées.^{101b} De plus, ces composés peuvent également fluorescer dans un large domaine de longueurs d'onde.¹⁰⁶

En résumé, les dérivés de triphénylamine sont facilement oxydables (de manière réversible), forment des radicaux cations stables, absorbent fortement la lumière à des longueurs d'onde d'absorption variables et peuvent fluorescer. Toutes ces propriétés sont modulables en fonction de la nature des substituants et de leur position sur la triphénylamine.

III- Applications

Du fait de ses propriétés, les dérivés de triphénylamine sont utilisés pour de nombreuses applications parmi lesquelles l'électrochromisme,^{94d,107} l'électronique organique^{94c,95b,100b,108} et l'absorption à deux photons.^{94a,109}

En conclusion, les dérivés de triphénylamine trouvent des applications dans des domaines similaires à ceux que nous avons souhaité explorer. Ils peuvent être oxydés de manière réversible pour former un radical cation stable, ils sont fluorescents et leur caractère donneur est susceptible de provoquer un transfert d'électron photoinduit vers la tétrazine. En outre, les propriétés photophysiques sont aisément modulables et les longueurs d'onde d'absorption et d'émission peuvent donc être choisies. Ce sont donc de bons candidats pour être couplés à la tétrazine pour l'électrofluorochromisme. Leur caractère donneur et leur capacité à transporter les trous ainsi qu'à former des films sont primordiaux pour les applications de donneur dans des cellules photovoltaïques organiques. Les dérivés de triphénylamine sont des donneurs aromatiques avec une structure « en étoile », ce qui leur confère des propriétés d'optique non linéaire particulières¹¹⁰ lorsqu'ils sont associés par des liens conjugués à un accepteur.

Conclusion

Enfin, nous nous sommes intéressés à des composés multichromophoriques à base de *s*-tétrazines et de triphénylamine pour des applications en électronique organique, électrofluorochromisme et absorption à deux photons. Les liens considérés dépendent de l'application envisagée :

- un lien ne permettant pas la conjugaison des deux fluorophores pour l'électrofluorochromisme (chapitre 2),
- un lien induisant une conjugaison entre les deux fluorophores pour l'absorption à deux photons et l'électronique organique (chapitre 3).

De plus, différents substituants sur la triphénylamine et la tétrazine ont été utilisés afin de varier les propriétés électrochimiques et photophysiques des composés multichromophoriques.

Chapitre 2

Modulation des propriétés spectroscopiques par le contrôle de l'état rédox de dérivés de triphénylamine et de composés multichromophoriques contenant les unités triphénylamine et *s*-tétrazine

Ce second chapitre concerne l'étude de la modulation des propriétés d'absorption et de fluorescence via le changement de l'état rédox. Tout d'abord, sont décrits l'objectif visé et les moyens mis en œuvre pour l'atteindre. Puis, sont exposées les synthèses et les propriétés spectroscopiques et électrochimiques de dérivés de triphénylamine. Des calculs de modélisation moléculaire confirment les relations structurepropriété existantes. Les évolutions de leurs spectres d'absorption et d'émission lors de l'oxydation (chimique et/ou électrochimique) sont présentées. Ensuite, sont développés les synthèses, les propriétés, les résultats de modélisation moléculaire ainsi que la modulation des propriétés spectroscopiques par l'état rédox de cinq familles de composés multichromophoriques présentant divers liens entre la tétrazine et la triphénylamine.

Partie 1 : Principe de la modulation de la fluorescence par contrôle de l'état rédox	65
A/ États rédox possibles du bichromophore et propriétés de fluorescence attendues	65
I- Bichromophore à l'état neutre.....	65
II- Bichromophore à l'état réduit.....	67
III- Bichromophore à l'état oxydé.....	67
B/ Transfert d'électron photoinduit et équations de Rehm-Weller	68
C/ Choix du lien.....	69
I- Conjugaison	69
II- Taille du lien	69
III- Atome directement lié au cœur tétrazine.....	69
Partie 2 : Modulation des propriétés spectroscopiques des dérivés de triphénylamine par oxydation	70
A/ Synthèses	70
B/ Propriétés.....	73
I- Electrochimie.....	73
II- Spectroscopie	73
III- Modélisation moléculaire	76
C/ Application : modulation des propriétés spectroscopiques	77
I- Modulation des propriétés spectroscopiques par oxydation chimique.....	78
II- Modulation des propriétés spectroscopiques par oxydation électrochimique	84
III- Modulation des propriétés spectroscopiques par protonation	88
D/ Conclusion sur la modulation des propriétés spectroscopiques des dérivés de triphénylamine par oxydation	90
Partie 3 : Modulation des propriétés spectroscopiques par oxydoréduction de composés multichromophoriques : liens oxime et benzylique	90
A/ Synthèses	90
B/ Caractérisations électrochimiques.....	91
C/ Caractérisations spectroscopiques	93
Partie 4 : Modulation des propriétés spectroscopiques par oxydoréduction de composés multichromophoriques : lien oxygène	95
A/ Deux composés modèles	95
I- Synthèses	95
II- Caractérisations électrochimiques	96
B/ Composés avec un dérivé de triphénylamine bloqué en para.....	96
I- Synthèses	96
II- Caractérisations électrochimiques	98
III- Caractérisations spectroscopiques.....	99
IV- Application : modulation des propriétés spectroscopiques par oxydoréduction	101
V- Modélisation moléculaire	104
C/ Conclusion sur la modulation des propriétés spectroscopiques par oxydoréduction de composés multichromophoriques : lien oxygène.....	107
Partie 5 : Modulation des propriétés spectroscopiques par oxydoréduction de composés multichromophoriques : lien CH₂CH₂O	108
A/ Synthèses	108
B/ Propriétés.....	109
I- Electrochimie.....	109
II- Spectroscopie	110
C/ Modulation des propriétés spectroscopiques par l'état rédox.....	111
I- Évolution des propriétés d'absorption par oxydation chimique.....	111
II- Évolution des propriétés d'émission par oxydation chimique	112
D/ Conclusion sur la modulation des propriétés spectroscopiques par oxydoréduction de composés multichromophoriques : lien CH ₂ CH ₂ O.....	112
Partie 6 : Modulation des propriétés spectroscopiques par oxydoréduction de composés multichromophoriques : lien éthylèneglycol	113
A/ Synthèses	113
I- Mise au point de la synthèse sur un composé modèle	113
II- Synthèses de composés avec des substituants en positions para sur la triphénylamine	115
B/ Propriétés.....	116
I- Electrochimie.....	116
II- Spectroscopie	117
III- Diagramme de potentiels et transfert d'électron photoinduit	118
IV- Modélisation moléculaire	118
C/ Modulation des propriétés spectroscopiques par l'état rédox.....	120
I- Évolution des propriétés d'absorption par oxydation chimique.....	120
II- Évolution des propriétés de fluorescence par oxydation chimique.....	120
D/ Conclusion sur la modulation des propriétés spectroscopiques par oxydoréduction de composés multichromophoriques : lien éthylèneglycol.....	121

**CHAPITRE 2 : MODULATION DES PROPRIÉTÉS SPECTROSCOPIQUES
PAR LE CONTRÔLE DE L'ÉTAT RÉDOX DE DÉRIVÉS DE TRIPHÉNYLAMINE ET
DE COMPOSÉS MULTICHROMOPHORIQUES CONTENANT LES UNITÉS
TRIPHÉNYLAMINE ET S-TÉTRAZINE**

Introduction

L'objectif est la conception d'un système à trois états rédox stables dont les propriétés de fluorescence soient variées (Figure 66). Pour cela, nous avons pensé coupler la triphénylamine, fluorophore donneur pouvant former un radical cation stable, à la tétrazine, fluorophore accepteur pouvant former un radical anion stable, par un lien interdisant la conjugaison afin d'éviter les phénomènes de transfert de charge intramoléculaire.

PARTIE 1 : PRINCIPE DE LA MODULATION DE LA FLUORESCENCE PAR CONTRÔLE DE L'ÉTAT RÉDOX

À l'état neutre (DO = 0), le système ne devrait pas fluorescer, du fait d'un transfert d'électron photoinduit. Lorsqu'il est réduit (DO = -I), le bichromophore devrait fluorescer avec les caractéristiques propres à la triphénylamine. Lorsqu'il est oxydé (DO = +I), le bichromophore devrait fluorescer avec les caractéristiques de la tétrazine. Les phénomènes susceptibles de gouverner la modulation de fluorescence par l'état rédox sont développés dans le paragraphe suivant.

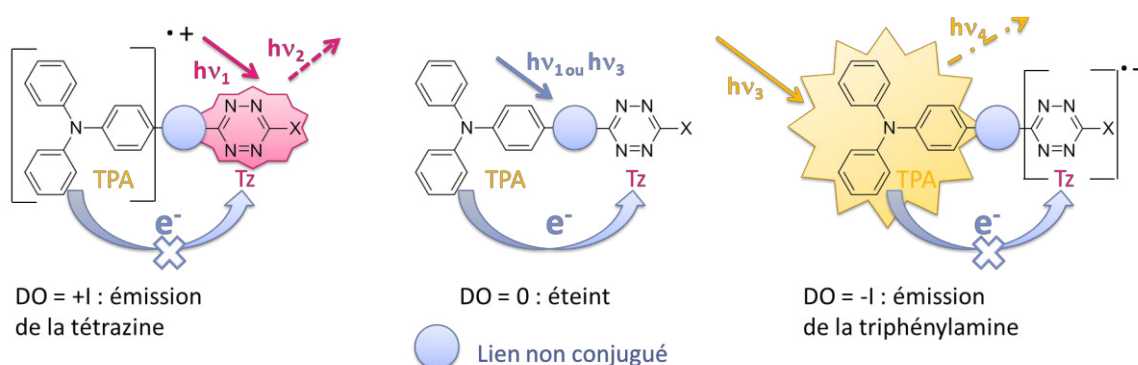


Figure 66. Système à trois états rédox aux propriétés de fluorescence variées

A/ États rédox possibles du bichromophore et propriétés de fluorescence attendues

I- Bichromophore à l'état neutre

1. Excitation de la tétrazine

À l'état neutre, du fait des caractères respectivement donneur de la triphénylamine et accepteur de la tétrazine, un transfert d'électron photoinduit de la triphénylamine vers la tétrazine devrait se produire. Comme décrit dans la Figure 67, l'excitation de la tétrazine devrait promouvoir un électron de la HOMO (Tz) à la LUMO (Tz). Par la suite, la capacité à donner les électrons de la triphénylamine devrait provoquer un transfert d'électron photoinduit de la HOMO (TPA) à la HOMO (Tz) alors partiellement vacante. Dans cet état à séparation de charges, la désexcitation radiative de la tétrazine ne pourrait plus avoir lieu. De ce fait, le retour à l'état fondamental ne pourrait se faire que par passage de l'électron de la LUMO (Tz) à la HOMO (TPA). Par conséquent, à l'état neutre, lorsque la tétrazine est excitée, elle ne devrait pas fluorescer.

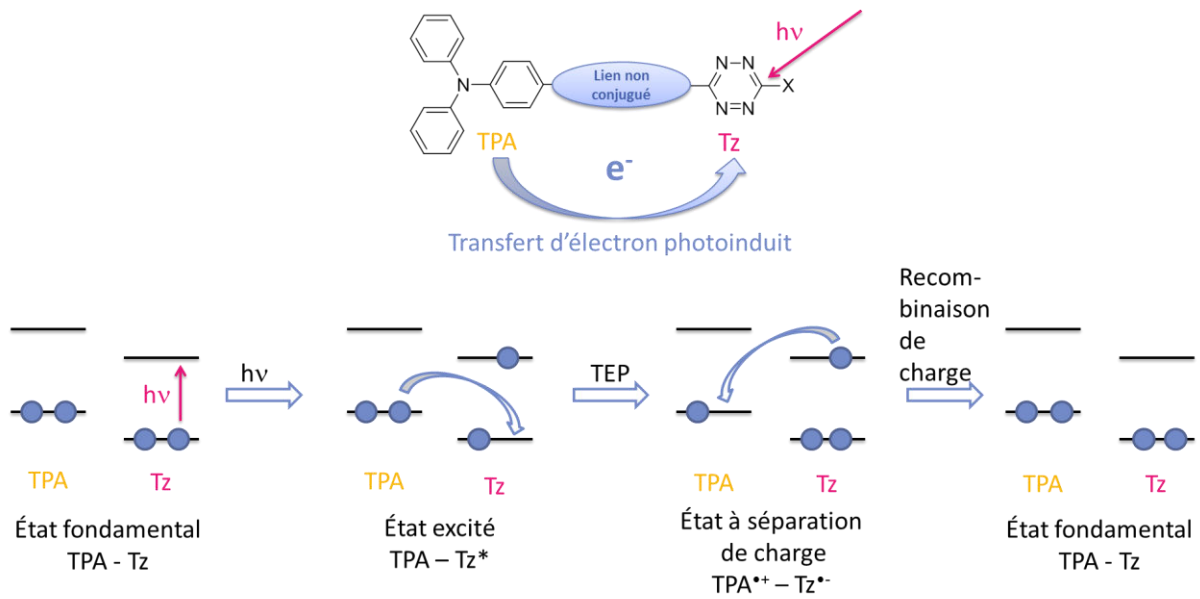


Figure 67. Excitation de la tétrazine dans un bichromophore à l'état neutre

2. Excitation de la triphénylamine

Un raisonnement analogue peut être fait en ce qui concerne l'excitation de la triphénylamine à l'état neutre (Figure 68). Lorsque la triphénylamine est excitée, un électron devrait passer de la HOMO (TPA) à la LUMO (TPA). Le caractère accepteur de la tétrazine devrait provoquer un transfert d'électron à la LUMO (Tz) et ainsi empêcher la désexcitation radiative vers la HOMO (TPA). Une recombinaison de charge provoquerait alors un retour à l'état fondamental sans émission de photon. Par conséquent, à l'état neutre, lorsque la triphénylamine est excitée, elle ne devrait pas fluorescer.

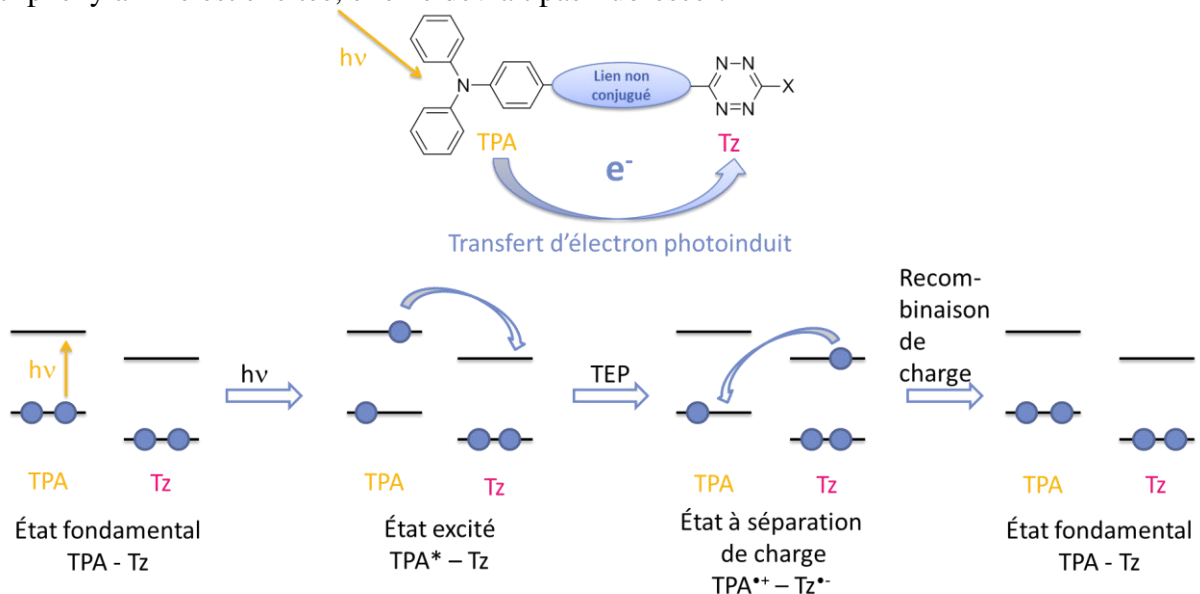


Figure 68. Excitation de la triphénylamine dans un bichromophore à l'état neutre

Finalement, à l'état neutre, des transferts d'électron photoinduits devraient annihiler la fluorescence de chacun des fluorophores.

II- Bichromophore à l'état réduit

La tétrazine peut être réduite de manière réversible pour donner un radical anion stable et non fluorescent. Par conséquent, le bichromophore devrait pouvoir être réduit de manière réversible et donner un radical anion stable localisé sur l'entité tétrazine.

L'excitation du radical anion de la tétrazine ne devrait pas provoquer de fluorescence (Figure 69). L'excitation de l'entité triphénylamine devrait promouvoir un électron de la HOMO (TPA) à la LUMO (TPA). Comme la LUMO (Tz) est déjà partiellement remplie, le transfert d'électron photoinduit devrait être défavorisé en comparaison à la désexcitation radiative de la triphénylamine. Le retour à l'état fondamental du radical anion du bichromophore devrait donc s'accompagner d'une émission de photons de la triphénylamine.

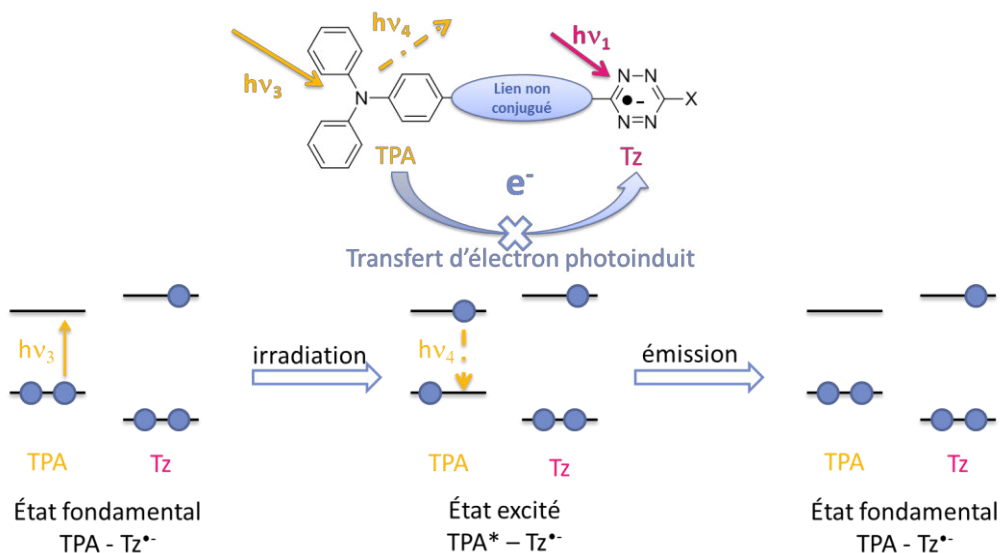


Figure 69. Propriétés de fluorescence attendues pour un bichromophore à l'état réduit

Finalement, le radical anion du bichromophore devrait posséder les propriétés de fluorescence caractéristiques de la triphénylamine.

III- Bichromophore à l'état oxydé

La triphénylamine a été sélectionnée pour sa capacité à former un radical cation stable^{104,107k,107n} de manière réversible.^{107f} Ainsi, l'oxydation du bichromophore devrait être réversible et donner un radical cation stable localisé sur l'entité triphénylamine.

Ainsi lors de l'excitation de la tétrazine, un électron devrait passer de la HOMO (Tz) à la LUMO (Tz) (Figure 70). Comme la triphénylamine est appauvrie en électron, elle ne devrait pas subir de transfert d'électron photoinduit vers la tétrazine. Ainsi la désexcitation radiative de la LUMO (Tz) à la HOMO (Tz) devrait être favorisée pour le retour à l'état fondamental. Par ailleurs, le radical cation de la triphénylamine ne devrait pas fluorescer.

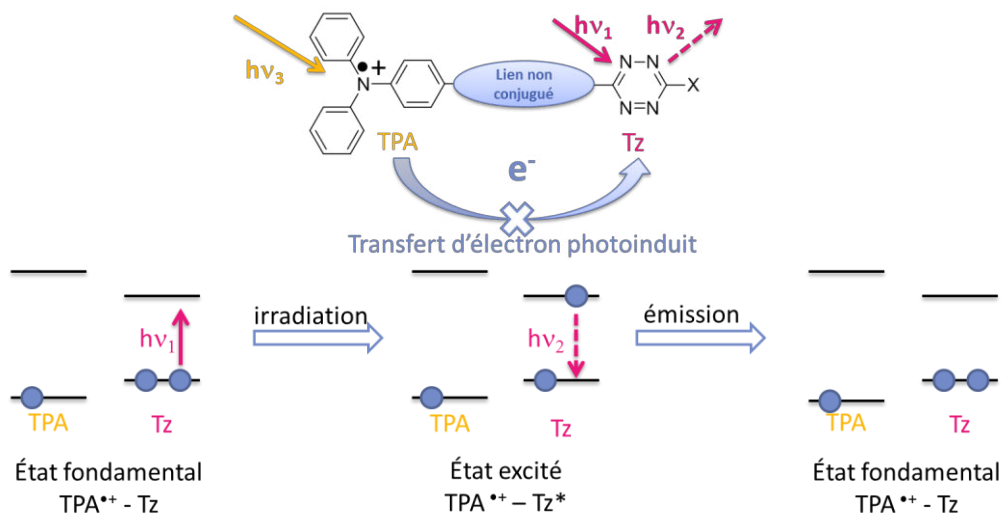


Figure 70. Propriétés de fluorescence attendues pour un bichromophore à l'état oxydé

Finalement, le radical cation du bichromophore devrait posséder les propriétés de fluorescence caractéristiques de la tétrazine.

En conclusion, en associant une triphénylamine et une tétrazine par un lien n'induisant aucune conjugaison, un système à trois états rédox stables avec des propriétés de fluorescence distinctes devrait être obtenu. À l'état neutre, il serait non fluorescent. Réduit, il devrait posséder les propriétés de fluorescence propres à la triphénylamine ; oxydé, il devrait posséder les propriétés de fluorescence caractéristiques de la tétrazine.

B/ Transfert d'électron photoinduit et équations de Rehm-Weller

Les équations de Rehm-Weller, présentées ci-dessous, donnent le moyen de savoir si un transfert d'électron photoinduit est susceptible de se produire ou non.

$$\Delta G^0 = E_{\mathbb{D}^{\bullet+}/\mathbb{D}^*}^0 - E_{\mathbb{A}/\mathbb{A}^{\bullet-}}^0 = E_{\mathbb{D}^{\bullet+}/\mathbb{D}}^0 - E_{\mathbb{A}/\mathbb{A}^{\bullet-}}^0 - \Delta E_{0-0}(\mathbb{D})$$

$$\Delta G^0 = E_{\mathbb{D}^{\bullet+}/\mathbb{D}}^0 - E_{\mathbb{A}^{\bullet+}/\mathbb{A}^{\bullet-}}^0 = E_{\mathbb{D}^{\bullet+}/\mathbb{D}}^0 - E_{\mathbb{A}/\mathbb{A}^{\bullet-}}^0 - \Delta E_{0-0}(\mathbb{A})$$

où ΔG^0 est l'enthalpie de la réaction du transfert d'électron photoinduit d'un donneur \mathbb{D} vers un accepteur \mathbb{A}

$E_{\mathbb{D}^{\bullet+}/\mathbb{D}^*}^0$ (respectivement $E_{\mathbb{A}^{\bullet+}/\mathbb{A}^{\bullet-}}^0$) est le potentiel standard d'oxydation du donneur (de réduction de l'accepteur) à l'état excité,

$E_{\mathbb{D}^{\bullet+}/\mathbb{D}}^0$ (respectivement $E_{\mathbb{A}/\mathbb{A}^{\bullet-}}^0$) est le potentiel standard d'oxydation du donneur (de réduction de l'accepteur) à l'état fondamental,

$\Delta E_{0-0}(\mathbb{D})$ (respectivement $\Delta E_{0-0}(\mathbb{A})$) la différence d'énergie entre les niveaux vibrationnels les plus bas de l'état excité et de l'état fondamental du donneur (de l'accepteur).

Les valeurs des potentiels $E_{\mathbb{D}^{\bullet+}/\mathbb{D}}^0$ et $E_{\mathbb{A}/\mathbb{A}^{\bullet-}}^0$ peuvent être déterminées par cyclovoltamétrie. $\Delta E_{0-0}(\mathbb{A})$ et $\Delta E_{0-0}(\mathbb{D})$ peuvent être déterminés par spectroscopie d'absorption : la transition 0-0 de plus basse énergie correspond à la longueur d'onde la plus élevée à laquelle l'entité (accepteur ou donneur) absorbe.

Comme usuellement en thermodynamique, la réaction est favorable si $\Delta G^0 < 0$. Afin de visualiser l'établissement ou non du transfert d'électron, les potentiels d'oxydoréduction du donneur et de l'accepteur à l'état fondamental et à l'état excité peuvent être reportés dans un diagramme tel que celui présenté en Figure 71. Si un γ peut être tracé entre deux espèces alors le transfert d'électron photoinduit entre ces deux espèces est favorisé.

Ainsi, pour notre système à base de tétrazine et de triphénylamine, nous souhaitons idéalement nous retrouver dans le cas présenté en Figure 71. Le transfert d'électron

photoinduit représenté par γ_a (respectivement γ_c) est responsable de l'annihilation de fluorescence de la tétrazine (respectivement de la triphénylamine) dans le bichromophore neutre. La recombinaison de charge représentée par γ_b provoque le retour à l'état fondamental après chacun des transferts d'électron photoinduit. L'état neutre serait donc non-émissif.

Aucune réaction ne peut être représentée par un γ impliquant Tz^* et $TPA^{+\bullet}$ (respectivement $Tz^{\bullet-}$ et TPA^*); par conséquent à l'état oxydé (respectivement réduit), la tétrazine (respectivement la triphénylamine) peut fluorescer. Les états oxydé et réduit seraient donc fluorescents.

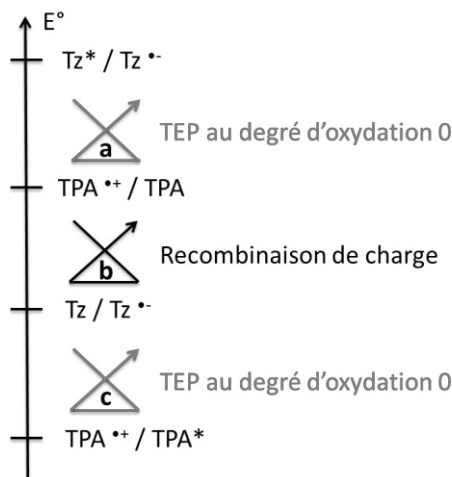


Figure 71. Visualisation du transfert d'électron photoinduit

C/ Choix du lien

Afin de réaliser un dispositif à plusieurs états rédox stables ayant des propriétés de fluorescence distinctes, il est nécessaire de relier la tétrazine et la triphénylamine et de former une seule entité multichromophorique. Ainsi la répartition des deux chromophores devrait être homogène et chaque tétrazine devrait être suffisamment proche d'une triphénylamine (et inversement) pour que les deux fluorophores interagissent (établissement d'un transfert d'électron photoinduit).

Plusieurs critères concernant la nature du lien ont été pris en compte afin d'obtenir un composé multichromophorique aux propriétés escomptées. Nous souhaitons moduler la fluorescence de ces dérivés en maîtrisant le transfert d'électron photoinduit.

I- Conjugaison

Il est nécessaire de s'affranchir de tout autre phénomène photophysique pouvant annihiler la fluorescence (dont le transfert de charge intramoléculaire). Nous avons considéré des liens n'induisant pas de conjugaison entre la tétrazine et la triphénylamine.

II- Taille du lien

Différentes longueurs de liens ont été considérées car les phénomènes photophysiques mis en jeu peuvent varier avec la distance entre la triphénylamine et la tétrazine.

III- Atome directement lié au cœur tétrazine

Nous avons souhaité, de plus, avoir des formes ioniques (réduites ou oxydées) fluorescentes avec des rendements quantiques les plus élevés possibles. En ce qui concerne la tétrazine, une substitution du cœur tétrazine par un atome d'oxygène favorise une importante émission de fluorescence. Nous avons donc choisi des liens s'attachant à la tétrazine par un atome d'oxygène (Figure 72). Afin de lier la tétrazine à un oxygène, la voie de synthèse considérée est une substitution nucléophile aromatique d'une chlorotétrazine. L'enjeu

synthétique consiste donc en la préparation du nucléophile dérivé de la triphénylamine : alcool, phénol ou oxime.

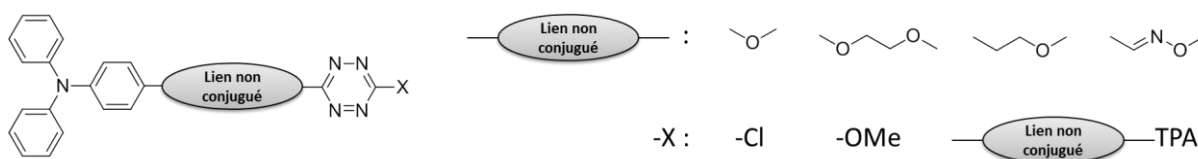


Figure 72. Structures des liens envisagés

PARTIE 2 : MODULATION DES PROPRIÉTÉS SPECTROSCOPIQUES DES DÉRIVÉS DE TRIPHÉNYLAMINE PAR OXYDATION

Avant de concevoir des bichromophores, il est nécessaire de connaître les propriétés spectroscopiques des fluorophores choisis et de leurs ions associés. Le radical anion de la 3-chloro-6-méthoxy-*s*-tétrazine #66, stable et formé à haut potentiel, a déjà été étudié. Il absorbe à environ 255, 350 et 465 nm et n'est pas fluorescent.⁸⁸ Certains dérivés de tétrazine sont fluorescents à l'état neutre et non émissif au degré d'oxydation $-I$ et peuvent donc être utilisés comme commutateur rédox.^{26e,73a,73c}

En ce qui concerne la triphénylamine, s'il est connu qu'ils sont électrochromes, les modifications de fluorescence par oxydation restent peu étudiées. À notre connaissance, seuls des polymères à base de triphénylamine ont été décrits très récemment comme étant électrofluorochromes.¹¹¹ Il est donc nécessaire d'étudier la modulation de fluorescence des dérivés de triphénylamine par oxydation. Dans cette partie sont décrites la synthèse, les propriétés photophysiques et électrochimiques de dérivés de triphénylamine ainsi que leur application à la modulation de fluorescence par oxydation.

A/ Synthèses

Deux stratégies majeures de synthèse ont été utilisées pour l'obtention des dérivés de triphénylamine : la formation du motif triphénylamine par la procédure de Kaneko⁹¹ et le couplage de Hartwig-Buchwald^{92a-i} d'une part et la fonctionnalisation de la triphénylamine commerciale par des réactions d'halogénéation, de Vilsmeier-Haack¹¹² ou de Suzuki-Miyaura^{101a} d'autre part. Les triphénylamines forment des radicaux cations stables à condition de ne laisser aucune position para libre (sinon cela crée un risque de polymérisation). De ce fait, plusieurs dérivés de triphénylamine portant des groupes en position para ont été envisagés (Figure 73). La nature de ces groupes est variée afin d'étudier les relations entre leur caractère donneur ou accepteur et les propriétés électrochimiques et spectroscopiques de la triphénylamine.

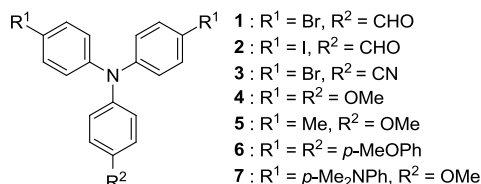


Figure 73. Structures des dérivés de triphénylamine envisagés

Les dérivés de triphénylamine **4** et **5** ont été synthétisés en une étape selon les conditions de Hartwig-Buchwald^{92a,b,113} à partir d'anisidine et d'un excès de dérivé bromé (Figure 74).

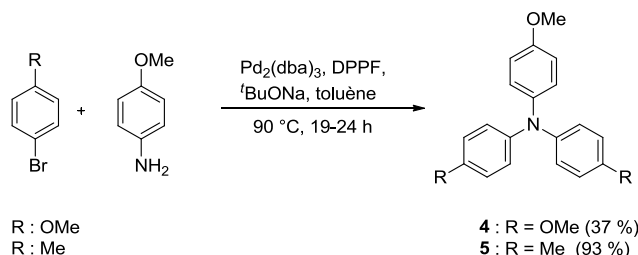


Figure 74. Synthèse des triphénylaminés **4** et **5** par un couplage de Hartwig-Buchwald

Le couplage de Hartwig-Buchwald étant moins efficace à partir d'amine appauvrie en électron,¹¹⁴ la procédure de Kaneko⁸⁰ a été utilisée pour la synthèse de la di-(4-bromophényl)phénylamine **8** (Figure 75). Cette dernière a ensuite été formylée selon les conditions de Vilsmeier-Haack.¹¹⁵ Comme la seule position en para laissée libre est destinée à être formylée, un excès de POCl₃ a été utilisé. Le dérivé **1** a ainsi pu être obtenu avec un rendement global de 44 % sur les deux étapes.

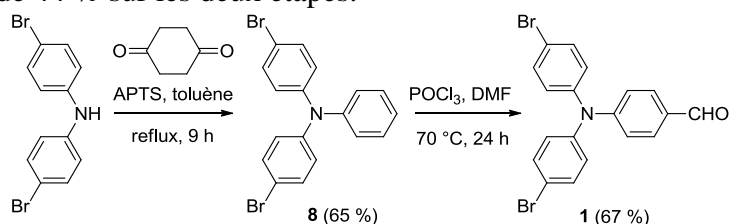


Figure 75. Synthèse de la triphénylamine **1** par la procédure de Kaneko suivie d'une formylation de Vilsmeier-Haack

Une voie de synthèse différente a été utilisée pour la triphénylamine **2**, équivalent iodé de **1**, afin d'augmenter le rendement de synthèse. La triphénylamine a tout d'abord été formylée^{96,116} avec un rendement de 77 % (Figure 76). Un seul équivalent de POCl₃ a été utilisé afin d'éviter la formation du dialdéhyde, sous-produit obtenu avec un rendement de 7 %. Puis la triphénylamine **9** a été iodée par action du diiode, formé *in situ* par réaction d'oxydoréduction entre l'iodure de potassium et l'iodate de potassium.^{100a,108q,117} Ainsi **2** a été obtenu avec un rendement global de 70 % à partir de la triphénylamine.

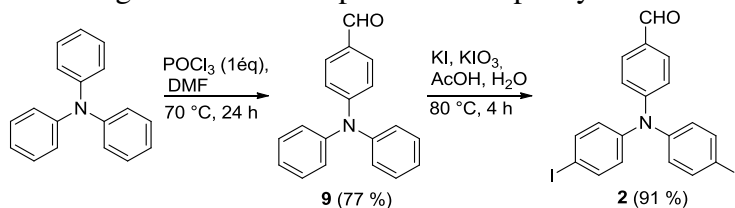


Figure 76. Synthèse de la triphénylamine **2** par formylation de Vilsmeier-Haack suivie d'une iodation

La synthèse de la triphénylamine **3** est décrite dans la Figure 77. Une première étape a consisté à former de façon quasi-quantitative l'oxime **10** par réaction de l'aldéhyde **1** avec le chlorure d'hydroxylammonium et l'acétate de sodium.¹¹⁸ Une substitution nucléophile aromatique de la 3,6-dichloro-*s*-tétrazine **11**²³ par l'oxime **10** a donné un intermédiaire **12**. Ce dernier a subi *in situ* une transposition de type Beckmann¹¹⁹ qui a conduit au nitrile **3**. Si la conversion d'aldoxime en nitrile est bien connue,¹²⁰ l'originalité de cette synthèse est l'utilisation de la tétrazine comme activateur. Cette réaction est étudiée plus en détail au chapitre 4.

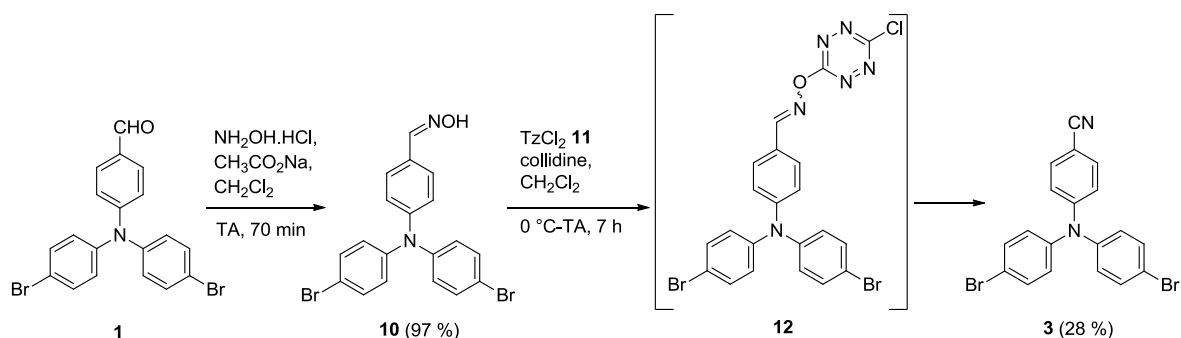


Figure 77. Synthèse de la triphénylamine **3** par la formation d'une oxime suivie d'une transposition de type Beckmann

La triphénylamine **6** a été obtenue par fonctionnalisation de la *N,N,N*-tri-(4-bromophényl)amine commerciale selon un couplage de Suzuki-Miyaura¹²¹ sur les trois positions en para avec un rendement de 63 % (Figure 78).

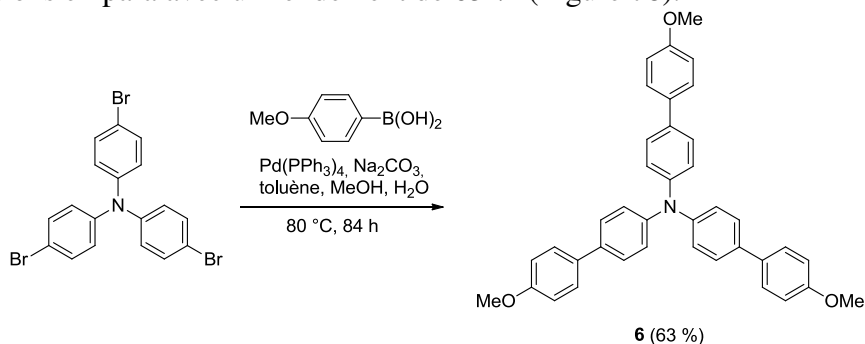


Figure 78. Synthèse de **6** par réaction de Suzuki-Miyaura

La synthèse de la triphénylamine **7** est décrite dans la Figure 79. Dans un premier temps, un couplage de Hartwig-Buchwald^{113,122} a été effectué à partir d'anisidine et de 1,4-dibromobenzène. Même avec un excès de dérivé bromé et un long temps de réaction, ce couplage a donné majoritairement le produit de monosubstitution **13** (81 %) et très minoritairement la triphénylamine **14** (12 %, après purification et isolement de **13**). Une deuxième étape, dans les mêmes conditions de Hartwig-Buchwald, a été nécessaire pour obtenir quantitativement la triphénylamine bromée **14**. Celle-ci a alors été fonctionnalisée dans les conditions de Suzuki-Miyaura¹²³ pour donner la triphénylamine **7** avec un rendement de 89 %. Ce dérivé **7** possède la particularité de posséder des substituants amino, sensibles à la fois à l'oxydation et au pH.

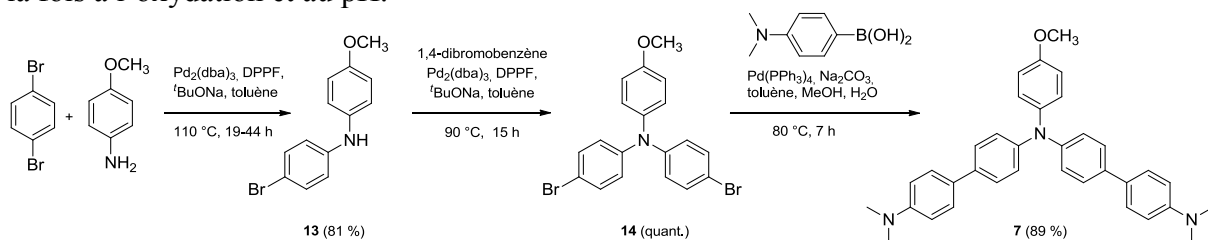


Figure 79. Synthèse de **7** par couplages de Hartwig-Buchwald suivis d'un couplage de Suzuki-Miyaura

En conclusion, sept dérivés de triphénylamine ont été efficacement synthétisés (rendement de 27 à 68 % en une à trois étapes). Ils sont fonctionnalisés en position para par différents groupes accepteurs ou donneurs afin d'obtenir une famille de composés aux propriétés électrochimiques et physicochimiques variées.

B/ Propriétés

I- Électrochimie

La voltamétrie cyclique a été utilisée afin de caractériser les propriétés électrochimiques des différents dérivés de triphénylamine synthétisés. Comme attendu, les cyclovoltamogrammes montrent des pics parfaitement réversibles (Figure 80), pour toutes les molécules synthétisées, correspondant à une oxydation à un électron du dérivé de triphénylamine en son radical cation. Dans le cas de la triphénylamine **7**, trois vagues successives à un électron chacune sont observées. Elles correspondent aux trois oxydations successives de chacune des amines présentes sur la molécule. La première oxydation a lieu sur l'amine aromatique centrale car elle est plus riche en électrons (grâce aux trois cycles aromatiques) que les deux groupes diméthylamino.

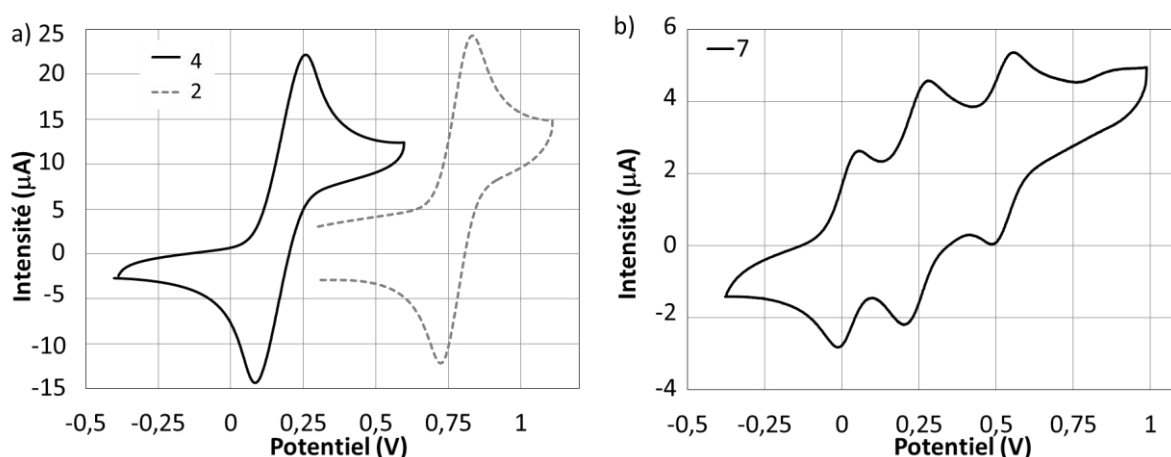


Figure 80. Cyclovoltamogrammes de a) 2 (ligne continue noire), 4 (ligne pointillée grise) b) 7. Les potentiels sont référencés par rapport au ferrocène (C, Ag⁺/Ag, Pt, acétonitrile, $v = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$ pour 2 et 4, $v = 0,04 \text{ V.s}^{-1}$ pour 7)

L'influence des substituants sur la valeur du potentiel d'oxydation a été étudiée (Tableau 5). Par rapport à la triphénylamine non substituée dont le potentiel d'oxydation a été estimé à $0,46 \text{ V}^{124}$ (par rapport au ferrocène), des substituants attracteurs – atomes de brome et d'iode, fonctions nitrile et aldéhyde – augmentent le potentiel d'oxydation. À l'inverse, les triphénylamines substituées par des donneurs – groupes méthoxy, méthoxyphényl ou diméthylaminophényl – présentent de bas potentiels d'oxydation. Cette tendance paraît logique. En effet, un composé riche en électrons nécessite moins d'énergie pour qu'un électron lui soit retiré, et, par conséquent, son potentiel d'oxydation est abaissé.

Tableau 5. Potentiels standard des dérivés de triphénylamine 1, 2, 3, 4, 5, 6 et 7. Les potentiels sont référencés par rapport au ferrocène (C, Ag⁺/Ag, Pt, acétonitrile, $v = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$ excepté pour 7 où $v = 0,04 \text{ V.s}^{-1}$)

Molécules	1	2	3	4	5	6	7
$E^{1/0} \text{ (V)}$	0,79	0,78	0,85	0,17	0,22	0,25	0,02; 0,23; 0,54

En résumé, ces dérivés de triphénylamine sont facilement oxydables (particulièrement dans les cas de **4**, **5**, **6** et **7**) et cette oxydation est parfaitement réversible. Ils possèdent donc les propriétés électrochimiques nécessaires à des applications en électrofluorochromisme.

II- Spectroscopie

Les propriétés photophysiques des dérivés de triphénylamine ont été étudiées dans l'acétonitrile et sont résumées dans le Tableau 6.

Tableau 6. Propriétés photophysiques des triphénylaminés 1, 2, 3, 4, 5, 6 et 7 dans l'acétonitrile : longueur d'onde d'absorption maximale λ_{abs} , coefficient d'absorption molaire ϵ , longueur d'onde d'émission maximale $\lambda_{\text{ém}}$, rendement quantique de fluorescence Φ , durée de vie de fluorescence τ

Triphénylaminés	λ_{abs} (nm)	ϵ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{ém}}$ (nm)	Φ	τ (ns)
1	307	15000	531	0,06	2,7
	353	22500			
2	314	18400	532	0,04	0,9
	355	24100			
3	311	22700	447	0,09	1,5
4	283	22500	384	0,06	3,6
5	301	25000	382	0,03	1,8
6	357	54300	418	0,37	1,7
7	346	43400	417	0,39	2,2

1. Absorption

Ces composés présentent une bande intense dans la région proche UV correspondant à une transition π - π^* localisée sur l'ensemble des phényles. Le coefficient d'absorption molaire associé est proportionnel au nombre de cycles aromatiques présents dans la molécule (Figure 81).

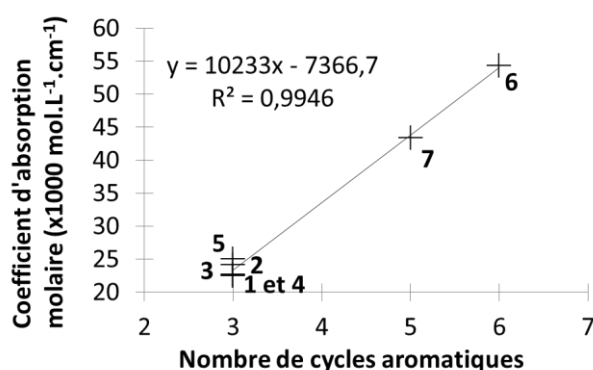


Figure 81. Relation affine entre le coefficient d'absorption molaire et le nombre de cycles aromatiques présents dans les dérivés de triphénylamine

En outre, selon les substituants, les longueurs d'onde d'absorption varient de 283 nm à 357 nm. La comparaison des dérivés à trois cycles aromatiques **1**, **2**, **3**, **4** et **5** a mis en évidence une tendance (Figure 82). La présence de groupes accepteurs pour **1**, **2** et **3** (respectivement donneurs pour **4** et **5**) a un effet bathochrome (respectivement hypsochrome). Cet effet augmente avec le nombre et la force des groupements donneurs ($\lambda_{\text{abs}}(\mathbf{4}) < \lambda_{\text{abs}}(\mathbf{5})$). Cela s'explique par l'influence du caractère donneur ou accepteur des substituants sur les niveaux des orbitales. La modélisation moléculaire est présentée dans la partie suivante.

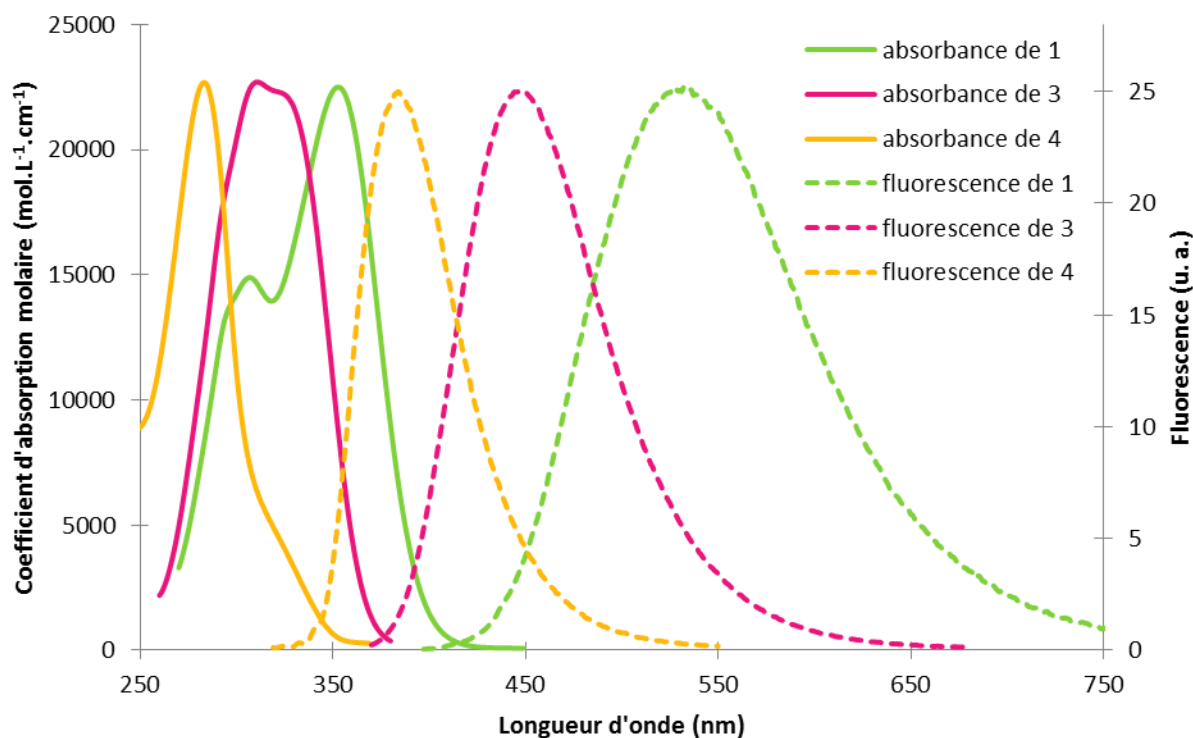


Figure 82. Spectres d'absorption (ligne continue) et d'émission (pointillés) de **1** (vert), **3** (rose) et **4** (jaune) dans l'acétonitrile

2. Fluorescence

Sous irradiation UV, ces dérivés de triphénylamine montrent une émission de fluorescence dont les caractéristiques dépendent des substituants (Figure 82). La longueur d'onde maximale d'émission se situe entre 382 nm et 532 nm.

Les rendements quantiques, variant de 0,03 à 0,39, ont été estimés par comparaison au sulfate de quinine dans l'acide sulfurique. Malgré l'augmentation de la conjugaison pour les triphénylamines **6** et **7**, leur rendement quantique de fluorescence est beaucoup plus élevé que pour les dérivés de triphénylamine à trois cycles aromatiques. La comparaison des triphénylamines **1** et **2** montre que l'échange d'un atome de brome par un atome d'iode ne modifie pas les longueurs d'onde d'absorption et d'émission. En revanche, le rendement quantique et le déclin de fluorescence diminuent par effet d'atome lourd, plus important pour un atome d'iode que pour un atome de brome.

Concernant les longueurs d'onde d'émission, la tendance est similaire à celle observée pour les longueurs d'onde d'absorption (Figure 82). La comparaison des triphénylamines à trois cycles aromatiques montre que :

- des substituants donneurs provoquent un déplacement hypsochrome ($\lambda_{ém}(\mathbf{4})$ et $\lambda_{ém}(\mathbf{5})$ sont les plus faibles) ;
- des substituants accepteurs provoquent un déplacement bathochrome ($\lambda_{ém}(\mathbf{1})$, $\lambda_{ém}(\mathbf{2})$ et $\lambda_{ém}(\mathbf{3})$ sont les plus élevées) ;
- un groupement aldéhyde provoque un déplacement bathochrome plus important qu'une fonction nitrile ($\lambda_{ém}(\mathbf{1}) > \lambda_{ém}(\mathbf{3})$) ;
- les deux halogènes iode et brome ont la même influence ($\lambda_{ém}(\mathbf{1}) \approx \lambda_{ém}(\mathbf{2})$).

En résumé, les dérivés de triphénylamine synthétisés sont tous fluorescents. Ils sont susceptibles d'avoir des propriétés de modulation de fluorescence par oxydation avec de bons contrastes, surtout dans les cas de **6** et **7**.

III- Modélisation moléculaire

Afin d'interpréter les variations des propriétés en fonction des substituants, des calculs théoriques ont été effectués. La géométrie des molécules a été optimisée par la méthode B3LYP et la base 3-21g. Un calcul de fréquence a été effectué afin de vérifier que la géométrie calculée est bien un minimum d'énergie. Enfin, un calcul de type TD-DFT a été réalisé par la méthode PBE0 et la base 6-31+g(d). La base LANL2DZ a été utilisée pour les atomes d'iode. Les résultats sont illustrés en Figure 83.

Dans chaque cas, la HOMO est une orbitale π délocalisée entièrement sur la molécule. La LUMO a un faible coefficient sur l'atome d'azote central et est située sur une, deux ou trois branches du dérivé de triphénylamine selon la symétrie de la molécule. Lorsqu'il est substitué par des groupements accepteurs forts (CHO, CN), ceux-ci sont inclus dans la LUMO ce qui n'est pas le cas des donneurs (Ar, Me, OMe) et accepteurs faibles (Br, I).

Pour **1** et **3** (Figure 83), la bande d'absorption proche des UV est due à une superposition de deux transitions : une transition de la HOMO vers la LUMO (localisée principalement sur la branche substituée par les groupements les plus électroattracteurs (aldéhyde pour **1** et nitrile pour **3**) et une de la HOMO vers la LUMO+1 (localisée principalement sur les branches substituées par un atome de brome). De plus, la transition HOMO-LUMO est estimée par le calcul à 357 nm pour **1** et 332 nm pour **3**, ce qui est en accord avec le déplacement bathochrome observé expérimentalement pour **1**.

Concernant **2**, la bande centrée à 355 nm est due à une transition (λ_{th} : 349 nm) de la HOMO vers la LUMO (localisée sur le benzaldéhyde) et la bande à 314 nm correspond à une transition (λ_{th} : 297 nm) ayant deux contributions : de la HOMO vers les orbitales L+3 et L+4.

La bande d'absorption de **5** est un mélange de deux transitions depuis la HOMO : vers la L+1 (localisée sur les deux groupes tolyl) et vers la L+2 (localisée sur le groupe méthoxyphényl). De plus, la transition HOMO-LUMO (de faible énergie) est interdite de symétrie, c'est pourquoi l'absorption se fait à basse longueur d'onde.

La bande d'absorption de **7** est un mélange de deux transitions (λ_{th} : 360 et 370 nm) depuis la HOMO vers la LUMO (localisée sur les deux branches possédant les deux phényles) et vers la L+2 (délocalisée sur l'ensemble de la molécule).

Du fait de la symétrie C₃, **4** et **6** possèdent des orbitales dégénérées augmentant ainsi le nombre d'orbitales impliquées dans les transitions. Dans le cas de **4**, deux transitions à trois contributions chacune sont à noter. Sont impliquées la HOMO et les orbitales de type π^* L+1, L+2, L+3 et L+4. Ici encore, la transition HOMO-LUMO est interdite de symétrie, d'où une absorption à faible longueur d'onde. Dans le cas de **6**, quatre transitions sont responsables de la bande observée. La transition calculée à 433 nm (respectivement 432 nm) correspond au passage d'un électron de la HOMO à l'orbitale π^* LUMO (respectivement L+1). Les deux autres transitions (λ_{th} : 342 et 343 nm) ont chacune deux contributions impliquant les orbitales H-1, H-2, LUMO et L+1.

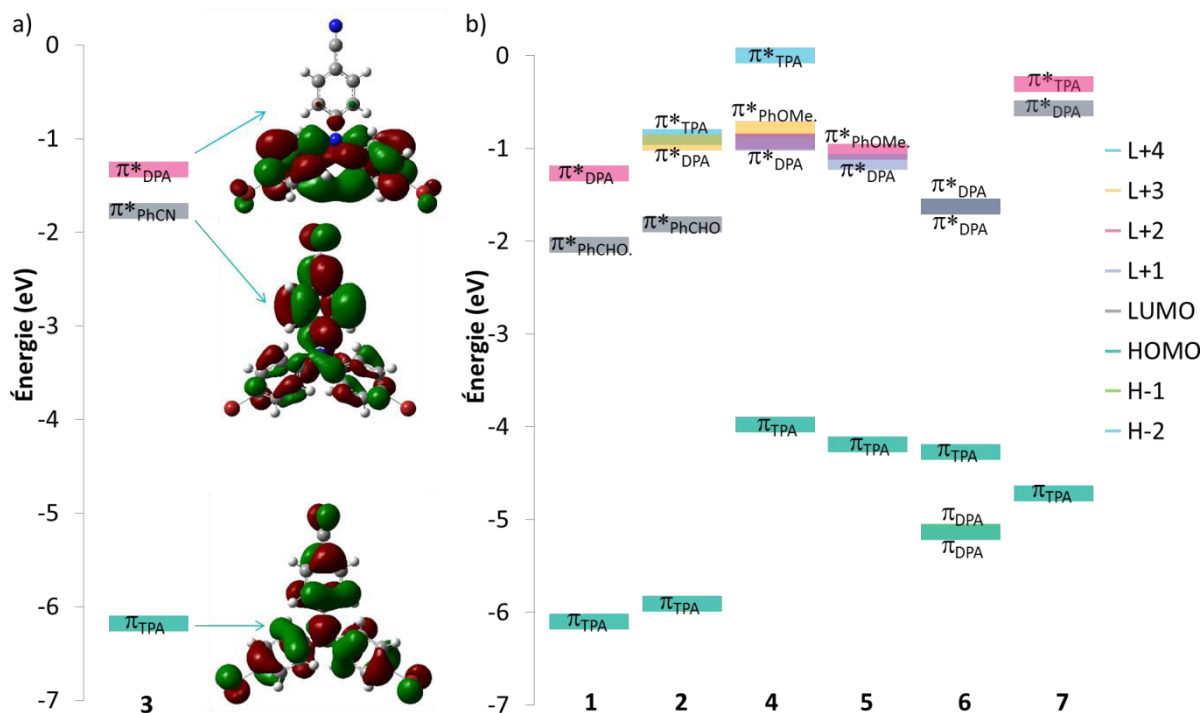


Figure 83. a) Niveaux d'énergie et représentation des orbitales de 3 impliquées dans les transitions b) Niveaux d'énergie des orbitales de 1, 2, 4, 5, 6 et 7 impliquées dans les transitions

Dans le cas des triphénylaminés **1**, **2** et **3**, les orbitales impliquées dans les transitions sont soit les orbitales frontières soit les orbitales proches de celles-ci en énergie, d'où une absorption à relativement haute longueur d'onde. Dans le cas des triphénylaminés **4** et **5**, la symétrie de la LUMO rend la transition HOMO-LUMO interdite et les orbitales impliquées dans les transitions ont donc un écart énergétique important. C'est pourquoi les longueurs d'onde d'absorption maximale de **4** et **5** sont particulièrement basses. Dans le cas de **6** et **7**, cette transition est autorisée. Or l'extension de conjugaison provoque un resserrement des orbitales frontières. Par conséquent, l'écart énergétique entre la LUMO et la HOMO, impliquées dans les transitions, est plus faible pour **6** et **7**. C'est pourquoi les dérivés de triphénylamine **6** et **7** ont une bande d'absorption située à haute longueur d'onde.

En conclusion, la synthèse de dérivés de triphénylamine diversement substitués a conduit à des composés aux propriétés photophysiques et électrochimiques variées. Ils sont fluorescents (particulièrement **6** et **7**) et forment facilement (particulièrement **4**, **5**, **6** et **7**) et réversiblement des radicaux cations stables. Les propriétés de ces dérivés de triphénylamine sont adéquates pour des applications à la modulation de fluorescence par oxydation.

C/ Application : modulation des propriétés spectroscopiques

Les dérivés de triphénylamine synthétisés et caractérisés sont susceptibles de présenter des propriétés d'absorption et de fluorescence différentes selon leurs états rédox (Figure 84). Cette modulation des propriétés spectroscopiques par oxydation a été réalisée par voie chimique et par voie électrochimique.

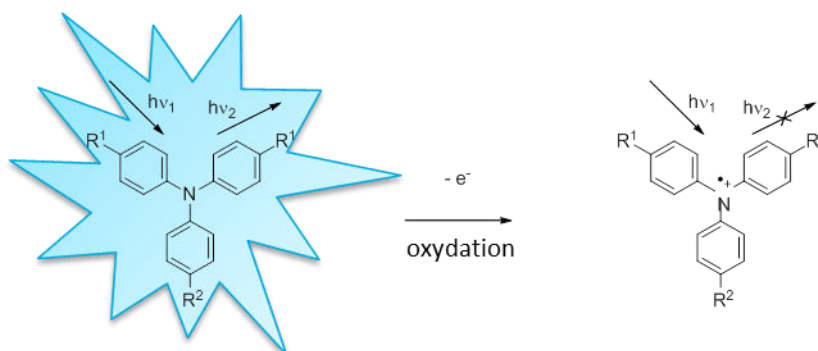


Figure 84. Principe de la modulation de fluorescence par oxydation des dérivés de triphénylamine

I- Modulation des propriétés spectroscopiques par oxydation chimique

Dans un premier temps, l'oxydation par voie chimique a été utilisée. En effet, elle présente l'avantage d'utiliser des spectrophotomètres dans des conditions classiques et permet de s'affranchir d'un système de détection plus difficile à mettre en œuvre.

1. Choix des conditions d'oxydation : oxydant et solvant

Tout d'abord, il a été nécessaire de trouver les conditions d'oxydation adéquates. Pour cela, l'oxydation de la *N,N,N*-tri-(4-bromophényl)amine, dérivé de triphénylamine ayant ses trois positions para bloquées et étant disponible commercialement, a été testée avec plusieurs oxydants dans différents solvants. De plus, son potentiel d'oxydation de 0,69 V (dans l'acétonitrile, par rapport au ferrocène)¹²⁵ conduit à la sélection d'un oxydant susceptible d'oxyder au moins les triphénylamines **4**, **5**, **6** et **7** dont les potentiels d'oxydation sont inférieurs. Ainsi ont été testés le nitrate d'ammonium cérique (IV), le tétrafluoroborate de nitrosile,¹²⁶ le perchlorate de fer (III), le nitrate de fer (III) et le perchlorate de cuivre (II)¹²⁷ dans l'acétonitrile. Seul le perchlorate de cuivre (II) donne des résultats satisfaisants (oxydation possible, stabilité de la solution d'oxydant, ni absorption ni fluorescence induite par la solution d'oxydant). Il a donc été testé dans différents solvants : dichlorométhane, diméthylsulfoxyde, éthanol, *N,N*-diméthylformamide et acétonitrile. Seul l'acétonitrile permet de dissoudre le dérivé triphénylamine et le perchlorate de cuivre et d'observer l'oxydation.

Finalement, le perchlorate de cuivre (II) oxyde de manière propre, n'absorbe pas et n'émet pas dans la région UV-visible à la concentration utilisée (dans l'acétonitrile) et, avec son potentiel de 0,7 V, il devrait oxyder les triphénylamines **4**, **5**, **6** et **7**.

2. Cas des triphénylamines **1**, **2** et **3**

Les triphénylamines **1**, **2** et **3** ont un potentiel d'oxydation légèrement supérieur au potentiel de réduction de Cu(II). C'est pourquoi, même avec un excès d'oxydant, seule une faible proportion de triphénylamine a été convertie en radical cation. Afin d'étudier leurs propriétés de modulation de fluorescence par oxydation, la formation du radical cation doit être réalisée par électrochimie.

3. Cas des triphénylamines **4**, **5** et **6**

Les triphénylamines **4**, **5** et **6** ont un potentiel d'oxydation largement inférieur au potentiel de réduction de Cu(II) dans l'acétonitrile. Leur oxydation par le perchlorate de cuivre est donc possible.

a) Absorption

Durant l'ajout du perchlorate de cuivre (II), la bande située dans la région proche UV diminue tandis que deux bandes apparaissent progressivement à 360 nm et 759 nm pour **4**, 360 nm et 706 nm pour **5** et 450 nm et 980 nm pour **6** (Figure 85a). Les nouvelles bandes d'absorption sont attribuées à la formation du radical cation correspondant.^{127b}

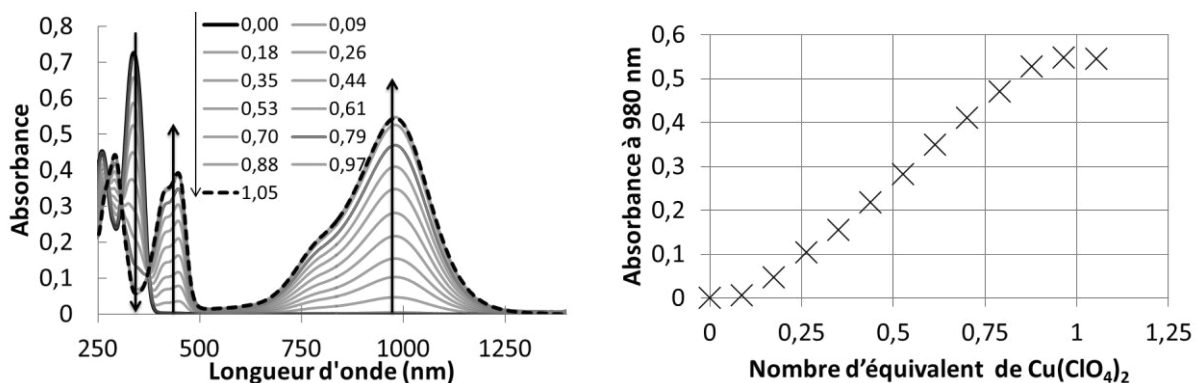


Figure 85. a) Évolution des spectres d'absorption lors de l'oxydation de **6** par $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ dans l'acétonitrile en fonction de $[\text{Cu}(\text{II})]/[\text{6}]$, $[\text{6}] = 4,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; b) Corrélation entre l'absorbance à 980 nm et la quantité d'oxydant ajouté

La modélisation moléculaire, effectuée sur **4**, **5** et **6**, indique que la bande à faible longueur d'onde est due à une transition (à deux contributions) de la SOMO vers des niveaux supérieurs (S+1 et S+2). La bande à haute longueur d'onde est due à deux transitions à transfert de charge des niveaux inférieurs (S-1 et S-2) à la SOMO (Figure 86 pour **5**).



Figure 86. Représentation des orbitales moléculaires du radical cation de la triphénylamine **5**

De plus, apparaissent des points isosbestiques à 245 nm et 309 nm pour **4**, 263 nm et 323 nm pour **5** et 307 nm et 374 nm pour **6** ce qui est en accord avec un équilibre entre les deux espèces : dérivés triphénylamine et leurs radicaux cations. Le tracé de l'absorbance de la bande apparaissant à haute longueur d'onde en fonction de la quantité de perchlorate de cuivre (II) ajoutée montre que ces composés sont totalement oxydés lorsque 1,4 équivalents d'oxydant sont ajoutés pour **4**, 1,5 pour **5** et 1,0 pour **6** (Figure 85b).

b) Fluorescence

La Figure 87 présente l'évolution de l'émission de fluorescence de **6** en fonction de l'ajout d'oxydant. Au cours de l'oxydation de **6** par le perchlorate de cuivre (II), l'émission de fluorescence de **6** diminue progressivement jusqu'à être totalement annihilée pour 1,05 équivalents d'oxydant. En effet, l'oxydation forme le radical cation qui n'est pas fluorescent. L'intensité de fluorescence de **6** est 1400 fois plus importante que celle de son radical cation. La corrélation du rendement quantique de la solution de **6** avec l'absorbance apparaissant à 980 nm, caractéristique du radical cation, montre une diminution quasi-linéaire de la fluorescence avec l'augmentation de la concentration en radical cation.

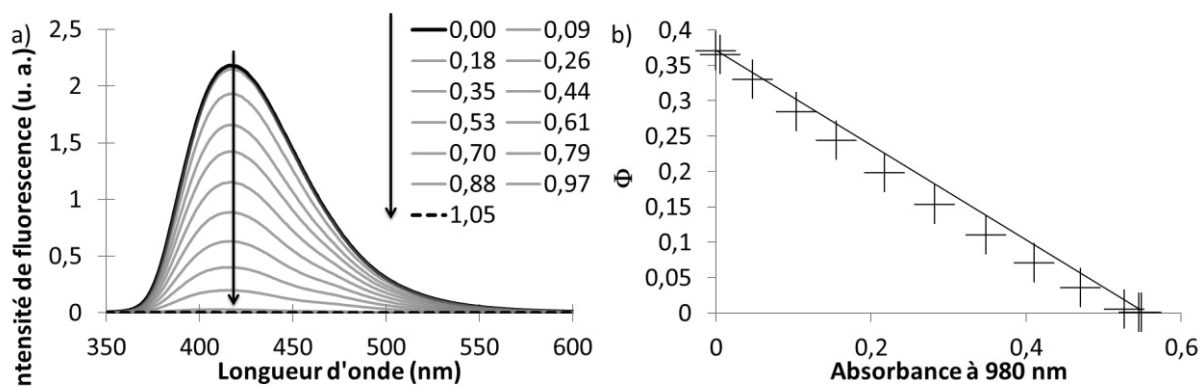


Figure 87. a) Évolution des spectres d'émission lors de l'oxydation de **6** par $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ dans l'acétonitrile en fonction de $[\text{Cu}(\text{II})]/[\text{6}]$, $[\text{6}] = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, $\lambda_{\text{exc}} = 307 \text{ nm}$; b) Corrélation entre le rendement quantique de fluorescence Φ et l'absorbance à 980 nm

L'écart à la linéarité mis en évidence dans la Figure 87b peut être attribué à un transfert d'énergie de **6** vers son radical cation puisque les spectres d'émission de **6** et d'absorption du radical cation se recouvrent. De plus, la durée de vie de fluorescence reste constante (1,64 ns) lors de l'oxydation (Figure 88), il s'agit donc d'un transfert statique.

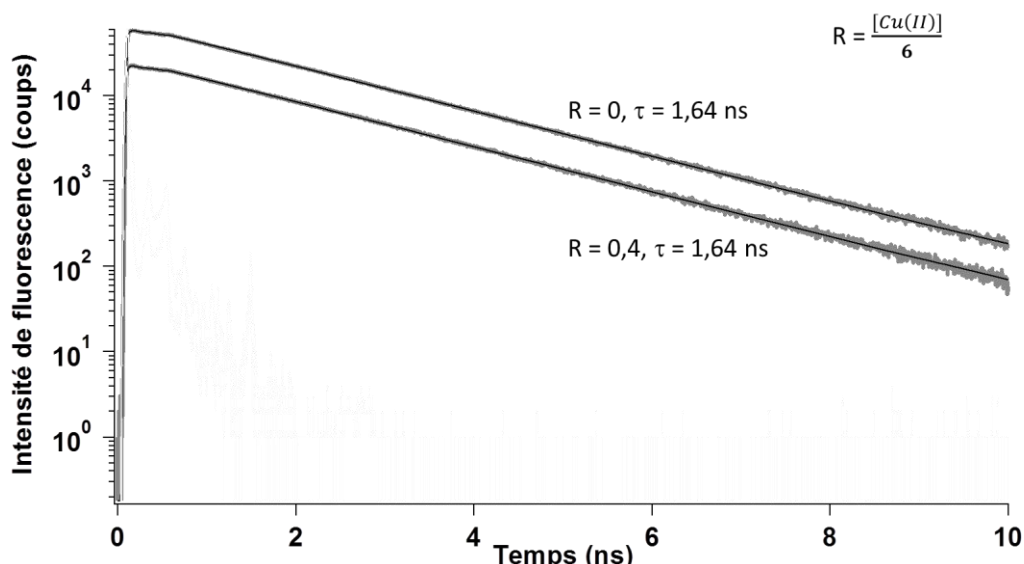


Figure 88. Déclins de fluorescence de **6** lors de l'oxydation par $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ dans l'acétonitrile (en gris) et ajustement de la courbe (en noir) en fonction de $R = [\text{Cu}(\text{II})]/[\text{6}]$, $[\text{6}] = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, $\lambda_{\text{exc}} = 328 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{ém}} = 420 \text{ nm}$

Le même comportement a été mis en évidence pour les triphénylaminés **4** et **5** même si l'émission de fluorescence n'a pas été totalement annihilée lors de l'oxydation dans ces deux derniers cas. En effet, l'intensité de fluorescence est divisée seulement par 4 et 3 pour respectivement **4** et **5** lors de leurs oxydations.

En résumé, les dérivés de triphénylamine **4**, **5** et **6** sont fluorescents tandis que leurs radicaux cations ne le sont pas. Des systèmes à deux états rédox stables avec des propriétés de fluorescence distinctes ont été synthétisés et caractérisés. Afin d'étudier la réversibilité de ces systèmes, il est nécessaire d'utiliser l'électrochimie.

4. Cas de la triphénylamine 7

a) Les différents degrés d'oxydation de 7

Les études électrochimiques ont mis en évidence l'existence de quatre états rédox différents pour 7. Leurs structures supposées sont décrites Figure 89.

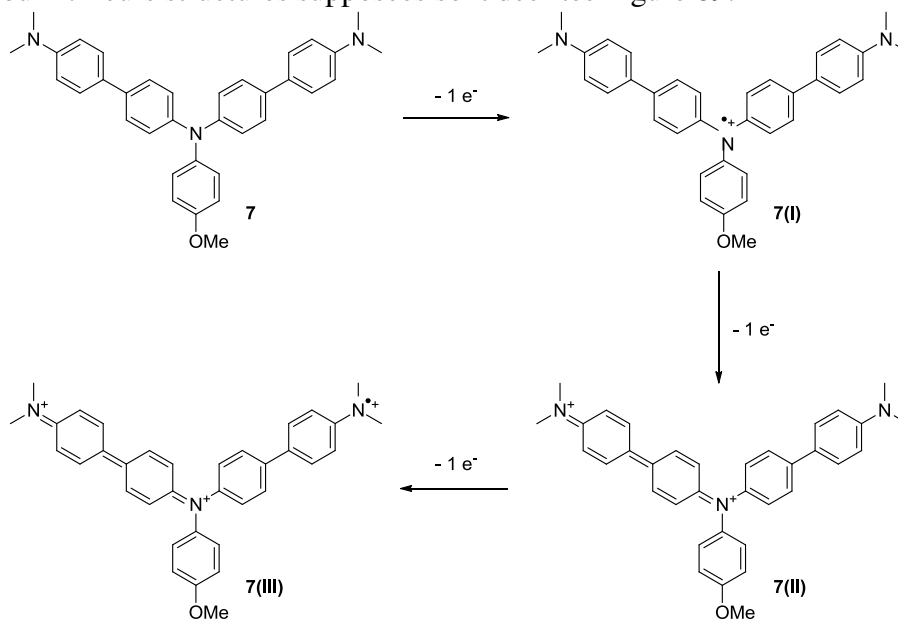


Figure 89. Représentation des quatre états rédox de 7

b) Évolution de l'absorption

Les oxydations se font l'une après l'autre de manière bien distincte à des potentiels de 0,02, 0,23 et 0,54 V tous inférieurs à celui du perchlorate de cuivre (II) et donnent des composés stables. Il a donc été possible d'étudier les propriétés de chacune des espèces obtenues. La Figure 90a présente l'évolution du spectre d'absorption de 7 lors de son oxydation par le perchlorate de cuivre (II) de zéro à un équivalent. Deux bandes apparaissent progressivement, l'une dans le domaine du visible (centrée sur 472 nm) et la seconde dans la région infra-rouge (1371 nm), tandis que la bande d'absorption centrée sur 346 nm diminue.

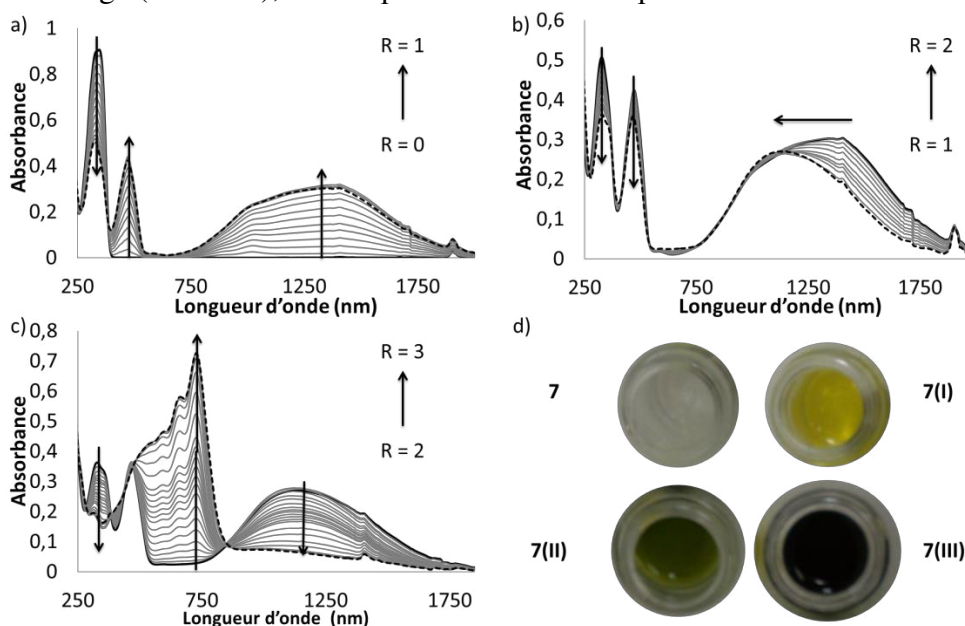


Figure 90. Évolution des spectres d'absorption lors de l'oxydation de 7 par $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ dans l'acétonitrile en fonction de $R = [\text{Cu}(\text{II})]/[7]$, $[7] = 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ a) de 0 à 1 équivalent, b) de 1 à 2 équivalents, c) de 2 à 3 équivalents, d) couleurs des différentes formes oxydées de 7

Les nouvelles bandes peuvent être attribuées à la formation du radical monocation centré sur l'atome d'azote central. La bande à transfert de charge à 1371 nm correspond aux transitions des orbitales S-1 et S-2 vers la SOMO. La bande à 472 nm correspond à la transition de l'orbitale SOMO vers la S+1.

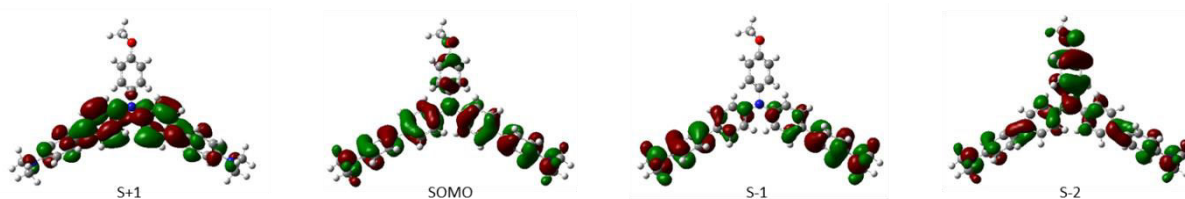


Figure 91. Représentation des orbitales moléculaires de **7(I)** impliquées dans les transitions

L'apparition de deux points isobestiques (à 264 nm et 386 nm) démontre l'existence d'un équilibre entre seulement deux formes : **7** et son premier état oxydé **7(I)**.

En augmentant la quantité de perchlorate de cuivre (II), pour des ratios de un à deux équivalents, une entité diméthylamino est oxydée et la forme **7(I)** est transformée en **7(II)**. L'évolution observée sur le spectre d'absorption est montrée en Figure 90b. Les bandes situées à 326 nm et 472 nm diminuent légèrement et la bande dans la région infra-rouge est décalée de 1371 nm à 1126 nm. Les points isobestiques localisés à 271 nm, 375 nm et 410 nm sont en accord avec l'existence d'une conversion de **7(I)** en **7(II)**.

De manière similaire, pour des équivalents d'oxydant allant de deux à trois, les bandes situées à 328 nm et 1136 nm diminuent tandis que de nouvelles bandes apparaissent entre 500 nm et 730 nm (Figure 90c). Les points isobestiques sont situés à 284, 380, 437, 472 et 848 nm (conversion de **7(II)** en **7(III)**). Tous ces points isobestiques montrent que l'oxydation est bien réalisée pas à pas et **7** peut être étudiée sous ses différents degrés d'oxydation.

c) Évolution de la fluorescence

L'évolution des spectres d'émission de fluorescence en fonction de l'ajout de perchlorate de cuivre (II) est présentée en Figure 92. Une diminution linéaire de l'intensité de fluorescence est observée lors de l'ajout de zéro à un équivalent d'oxydant (Figure 92d). L'oxydation de **7** en son radical cation **7(I)** fait chuter le rendement quantique de 0,39 à 0,06 (Figure 92a). Lors de l'oxydation de **7(I)** en **7(II)**, l'intensité continue à diminuer dans un premier temps pour ensuite augmenter avec un déplacement bathochrome, passant de 421 nm à 513 nm (Figure 92b). **7(II)** est légèrement fluorescent ($\Phi = 0,12$). La poursuite de l'oxydation provoque une diminution de la fluorescence (Figure 92c) et le rendement quantique de la forme **7(III)** a été estimé inférieur à 0,01 %.

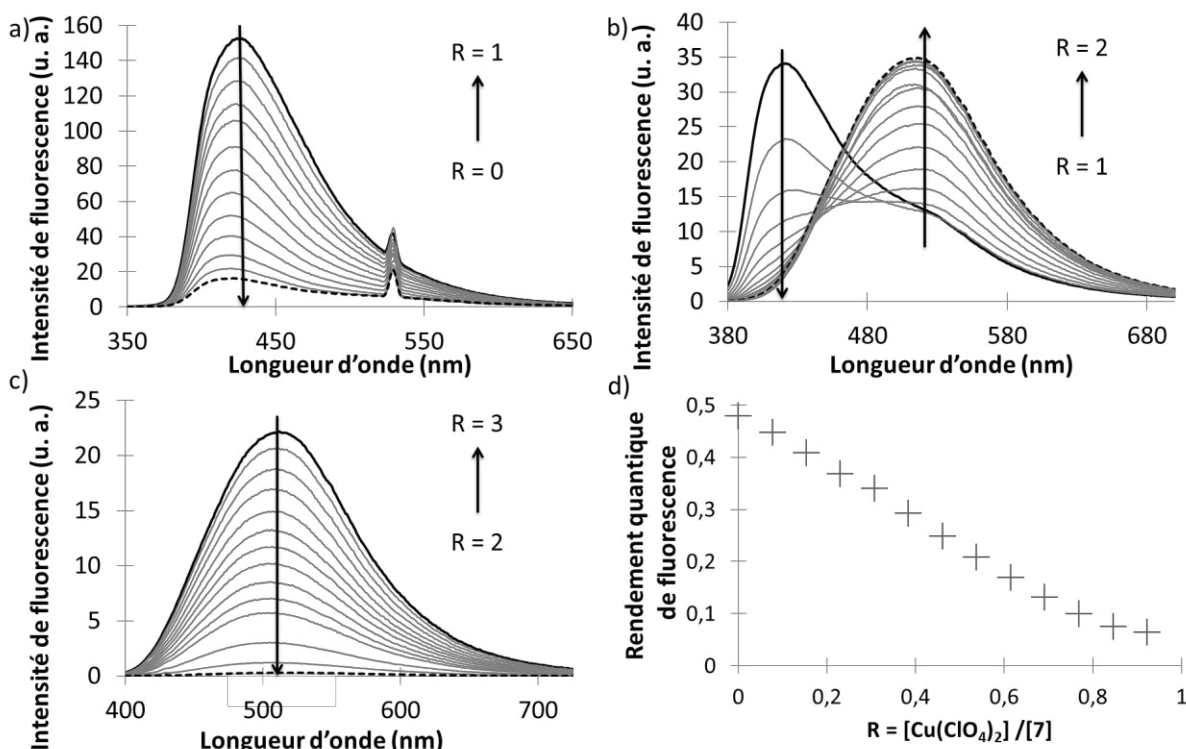


Figure 92. Évolution des spectres d'émission lors de l'oxydation de 7 par $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ dans l'acétonitrile en fonction de $R = [\text{Cu}(\text{II})]/[7]$, $[7] = 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ a) de 0 à 1 équivalent ($\lambda_{\text{exc}} = 264 \text{ nm}$), b) de 1 à 2 équivalents ($\lambda_{\text{exc}} = 375 \text{ nm}$), c) de 2 à 3 équivalents ($\lambda_{\text{exc}} = 380 \text{ nm}$), d) évolution du rendement quantique de fluorescence lors de l'oxydation de 0 à 1 équivalent

En conclusion, 7 a été obtenue sous quatre formes rédox présentant des propriétés spectroscopiques variées. En effet 7 est présente sous quatre couleurs différentes (Figure 90d) : à l'état neutre 7 est incolore et son oxydation provoque sa coloration d'abord en jaune (7(I)) puis en vert (7(II)) et enfin en bleu (7(III)) lorsqu'elle est complètement oxydée (Figure 93a). De plus, deux des formes rédox de 7 ne sont pas fluorescentes (7(I) et 7(III)) alors que les deux autres émettent à des longueurs d'onde différentes : 417 nm pour 7 et 513 nm pour 7(II) (Figure 93b).

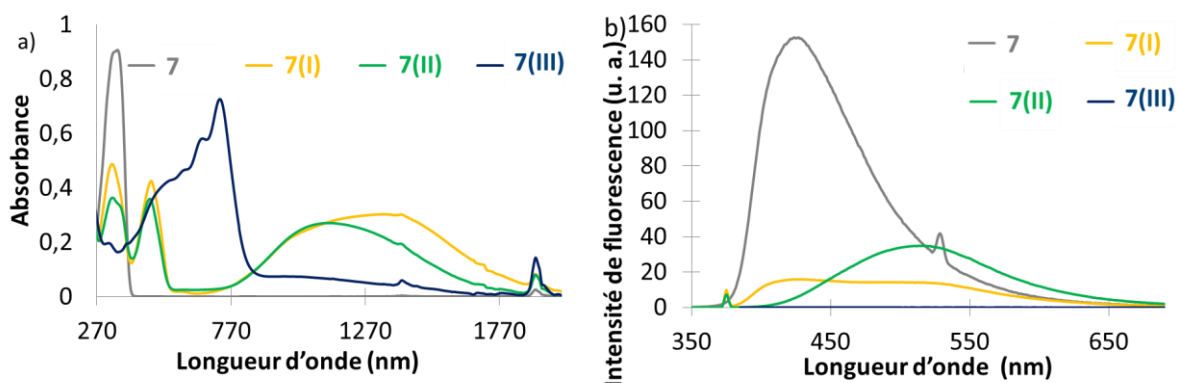


Figure 93. Propriétés spectroscopiques de 7 en solution dans l'acétonitrile en fonction de son état rédox a) absorption, b) fluorescence

Afin de tester la réversibilité de ce système, il est nécessaire d'utiliser l'oxydation par voie électrochimique.

II- Modulation des propriétés spectroscopiques par oxydation électrochimique

Afin d'étudier le contrôle des propriétés de fluorescence des dérivés de triphénylamine par électrochimie, la cellule décrite en Figure 62 (chapitre 1) a été utilisée.

1. Cas de la triphénylamine **6**

Dans un premier temps, la réversibilité de la modulation des propriétés de fluorescence de **6** a été évaluée. L'évolution des propriétés d'absorption ayant été correctement déterminée par oxydation chimique, nous nous sommes uniquement intéressés à la modulation des propriétés de fluorescence par oxydation électrochimique, c'est-à-dire l'électrofluorochromisme.

Pour cela, l'intensité de fluorescence a été enregistrée au cours du temps pendant lequel a été appliqué un potentiel de 0 V pendant 10 secondes puis 1 V pendant 30 secondes et à nouveau 0 V pendant 20 secondes (Figure 94). Le passage de 0 V à 1 V provoque une diminution de la fluorescence d'abord rapide puis plus lente. Tout d'abord, les molécules de **6** présentes à l'électrode de travail sont oxydées. Cela correspond à l'annihilation rapide de la fluorescence. Puis les molécules diffusant près de l'électrode sont à leur tour oxydées, provoquant la diminution lente de la fluorescence. Afin d'obtenir une extinction plus importante (par électrochimie, l'intensité de fluorescence est divisée par trois tandis que par oxydation chimique elle est divisée par 1400), il serait nécessaire d'oxyder la solution plus longtemps. Le retour à un potentiel de 0 V provoque une restitution de la fluorescence. L'intensité de fluorescence finale est inférieure à l'intensité de fluorescence initiale. Les radicaux cations ayant diffusé loin de l'électrode sont en effet difficiles à réduire de nouveau.

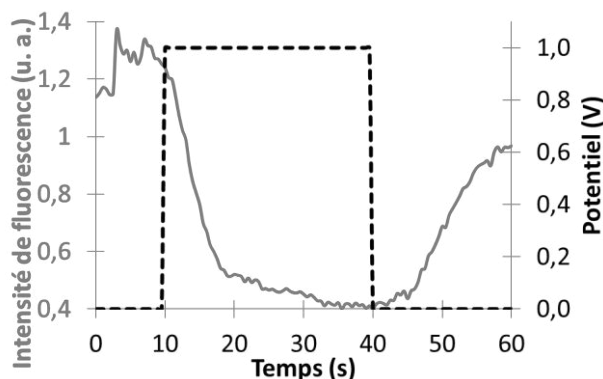


Figure 94. Contrôle de la fluorescence (ligne grise continue) de **6** par imposition d'un potentiel (ligne noire pointillée) ; $\lambda_{exc} = 325 \text{ nm}$ et $\lambda_{ém} = 410 \text{ nm}$ (acétonitrile, Bu_4NPF_6 , Pt, Ag, Pt)

Finalement, les propriétés de fluorescence de **6** ont pu être contrôlées par électrochimie. D'ailleurs, ce système semble être réversible même si les limites du dispositif utilisé ne nous ont pas donné les moyens de conclure définitivement.

2. Cas de la triphénylamine **3**

L'étude de la modulation de fluorescence par l'état rédox de **3** ne peut se faire que par voie électrochimique puisque, du fait de son potentiel rédox, seule une oxydation partielle par le perchlorate de cuivre (II) est possible.

a) Absorption

Lors de l'oxydation électrochimique de **3**, la bande centrée sur 310 nm diminue progressivement tandis que deux bandes caractéristiques du radical cation apparaissent à 370 et 710 nm (Figure 95a). Le caractère à transfert de charge de cette bande est moins marqué que pour les radicaux cations de **4**, **5**, **6** et **7** (qui absorbent dans le proche infra-rouge) du fait des substituants attracteurs. La présence des deux points isobestiques à 270 et 330 nm montre

que **3** est effectivement converti en son radical cation. Ces résultats sont cohérents par rapport à ceux trouvés pour **4**, **5**, **6** et **7** par oxydation chimique.

Lors de la réduction du radical cation de **3**, l'évolution de l'absorbance a lieu en sens inverse montrant ainsi que l'évolution des propriétés d'absorption est réversible (Figure 95b).

Lorsque la triphénylamine **3** est à nouveau oxydée, une évolution identique à celle de la Figure 95a est observée, montrant que l'évolution des propriétés d'absorption est effectivement réversible.

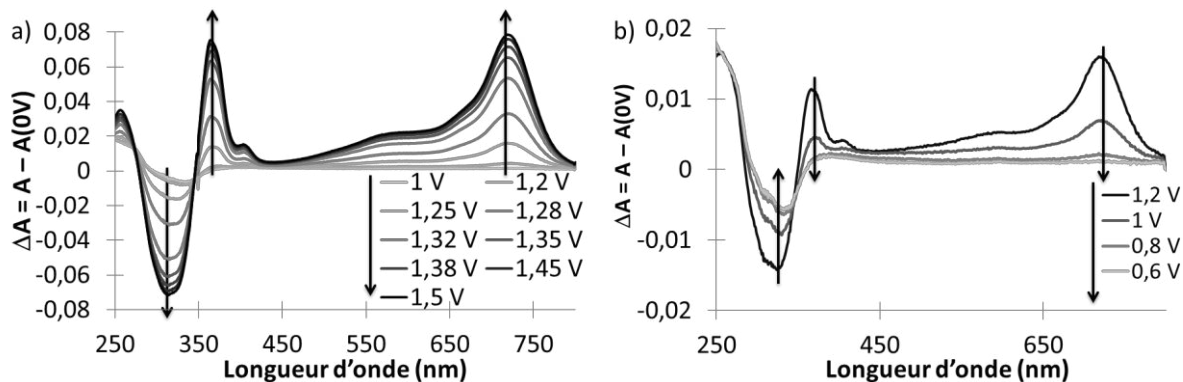


Figure 95. Évolution des spectres d'absorption a) lors de l'oxydation électrochimique de **3**, b) lors de la réduction électrochimique du radical cation de **3** (acétonitrile, Bu_4NPF_6 , Pt, Ag, Pt, $[\text{3}] = 7,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$). La ligne de base est l'absorbance de **3** en circuit ouvert.

b) Fluorescence

Les résultats de l'étude d'électrofluorochromisme sur **3** sont présentés en Figure 96. La bande d'émission de **3** est large et centrée sur 447 nm (Figure 82). L'intensité de fluorescence à 450 nm (Figure 96a, en gris) a été mesurée au cours du temps alors qu'un potentiel linéaire a été appliqué à l'électrode (et l'intensité de courant mesuré, en pointillés noirs). L'intensité de fluorescence diminue progressivement lors de l'augmentation du potentiel (de 0 à 70 s) et est en partie retrouvée lorsque le potentiel est abaissé (de 70 à 140 s). Ce résultat est en accord avec les études réalisées sur **4**, **5**, **6** et **7**. Cependant, l'intensité de fluorescence diminue progressivement avant que le potentiel imposé n'induit l'oxydation (Figure 96a), probablement à cause d'un photoblanchiment.

Quoi qu'il en soit, la Figure 96b montre que l'intensité de fluorescence est divisée par sept lorsqu'un potentiel de 1,15 V est imposé. L'intensité de fluorescence initiale est quasi-restaurée lorsque le potentiel redevient nul.

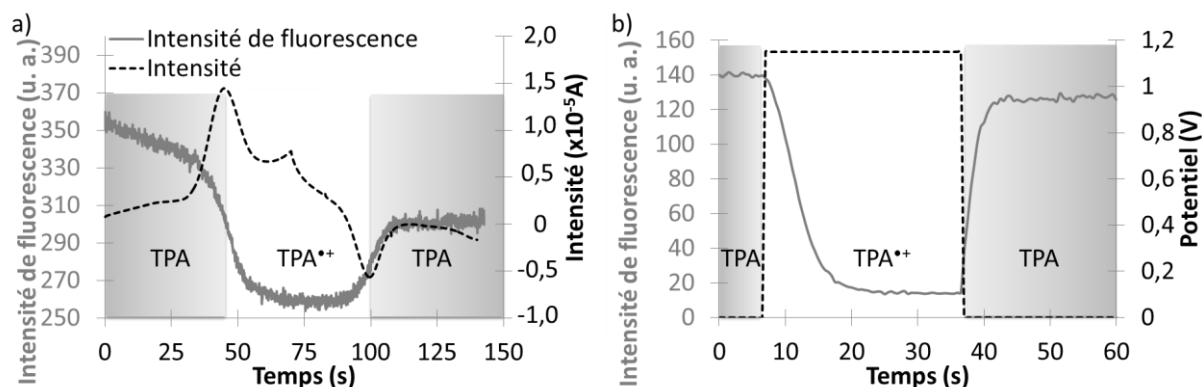


Figure 96. a) Variation de l'intensité de fluorescence de **3** à 450 nm (ligne grise continue) en fonction du temps lors de l'application d'un potentiel linéaire de 0,9 à 1,6 V ($v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$), l'intensité (quantité de courant) correspondante est représentée (ligne noire pointillée); $\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$, b) Contrôle de la fluorescence (ligne grise continue) de **3** par imposition d'un potentiel (ligne noire pointillée); $\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{ém}} = 450 \text{ nm}$ (acétonitrile, Bu_4NPF_6 , Pt, Ag, Pt)

Finalement, les propriétés de fluorescence de **3** en fonction de son état rédox ont pu être étudiées par électrochimie. À l'instar des autres dérivés de triphénylamine étudiés, **3** est

une molécule dont la fluorescence peut être contrôlée par l'état rédox et ce de manière réversible.

3. Cas des triphénylaminés **1** et **2**

Des études d'électrofluorochromisme ont également été réalisées sur la triphénylamine **1** (Figure 97). L'évolution de l'intensité de fluorescence de **1** est similaire à celle observée dans le cas de **3**. Il est à noter que, cette fois-ci, l'intensité de fluorescence ne diminue pas avant que l'espèce **3** ne soit oxydée.

Malheureusement le radical cation de **1** n'est pas suffisamment stable pour pouvoir envisager un dispositif réversible (ou même l'étude de spectroélectrochimie en absorption). En effet, dès le second cycle, la consommation progressive de **1** est observée par une forte diminution des signaux à la fois par électrochimie et par fluorescence. Le radical cation ainsi généré à haut potentiel est particulièrement électrodéficitaire et peut donc être sensible aux traces de nucléophile comme l'eau par exemple.

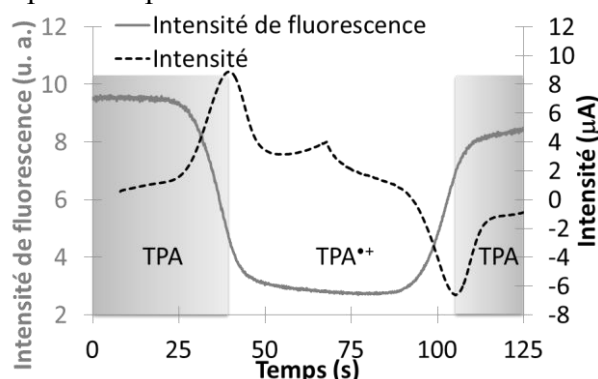


Figure 97. Variation de l'intensité de fluorescence de **1** à 530 nm (ligne grise continue) en fonction du temps lors de l'application d'un potentiel linéaire de 1 à 1,6 V ($v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$), l'intensité (quantité de courant) correspondante est représentée (ligne noire pointillée) ; $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$ (acétonitrile, Bu_4NPF_6 , Pt, Ag, Pt)

Finalement, les propriétés de fluorescence de **1** en fonction de son état rédox ont pu être étudiées par électrofluorochromisme. La fluorescence de **1** peut être annihilée par oxydation électrochimique et être ensuite restaurée une fois, cependant des réactions à partir du radical cation rendent ce processus irréversible.

La triphénylamine **2** possédant des caractéristiques électrochimiques et spectroscopiques semblables à **1**, des résultats similaires sont attendus. Aussi, les études de spectroélectrochimie n'ont pas été effectuées sur ce composé.

4. Cas de la triphénylamine **7**

Les études de modulation des propriétés spectroscopiques (absorption et fluorescence) de **7** par oxydation chimique ont montré que **7** existe sous quatre formes rédox stables aux propriétés spectroscopiques variées (cf. p.81). Étant donné cette spécificité, nous avons étudié la modulation de ses propriétés spectroscopiques (absorption et fluorescence) ainsi que la réversibilité de cette évolution par oxydation électrochimique.

a) Absorption

Lors de l'oxydation de **7**, une large bande dans le proche infra-rouge et une bande centrée sur 470 nm apparaissent simultanément tandis que la bande centrée sur 345 nm diminue progressivement (Figure 98a). À partir d'un potentiel intermédiaire de 0,8 V, la bande dans le proche infra-rouge commence à décroître et subit un léger déplacement hypsochrome alors qu'apparaît une nouvelle bande d'abord centrée sur 700 nm puis déplacée aux alentours de 740 nm. Deux points isobestiques sont bien définis à 280 et 385 nm. Cette évolution est identique au comportement observé par oxydation chimique, ce qui prouve que les espèces oxydées formées sont les mêmes quel que soit le processus d'oxydation.

Lors de la réduction de **7(III)**, les spectres présentent une évolution dans le sens opposé (Figure 98b). En effet, la bande dans le proche infra-rouge augmente d'abord avant de diminuer à nouveau et la bande à 700 nm disparaît tandis que la bande à 345 et celle à 470 nm respectivement croît et décroît de manière symétrique. Même si le processus de réduction nécessite un certain temps (> 10 min) pour convertir les formes oxydées en **7** totalement réduit, nous pouvons estimer que ce processus est effectivement réversible avec les mêmes espèces formées lors de l'oxydation de **7** et la réduction de **7(III)**.

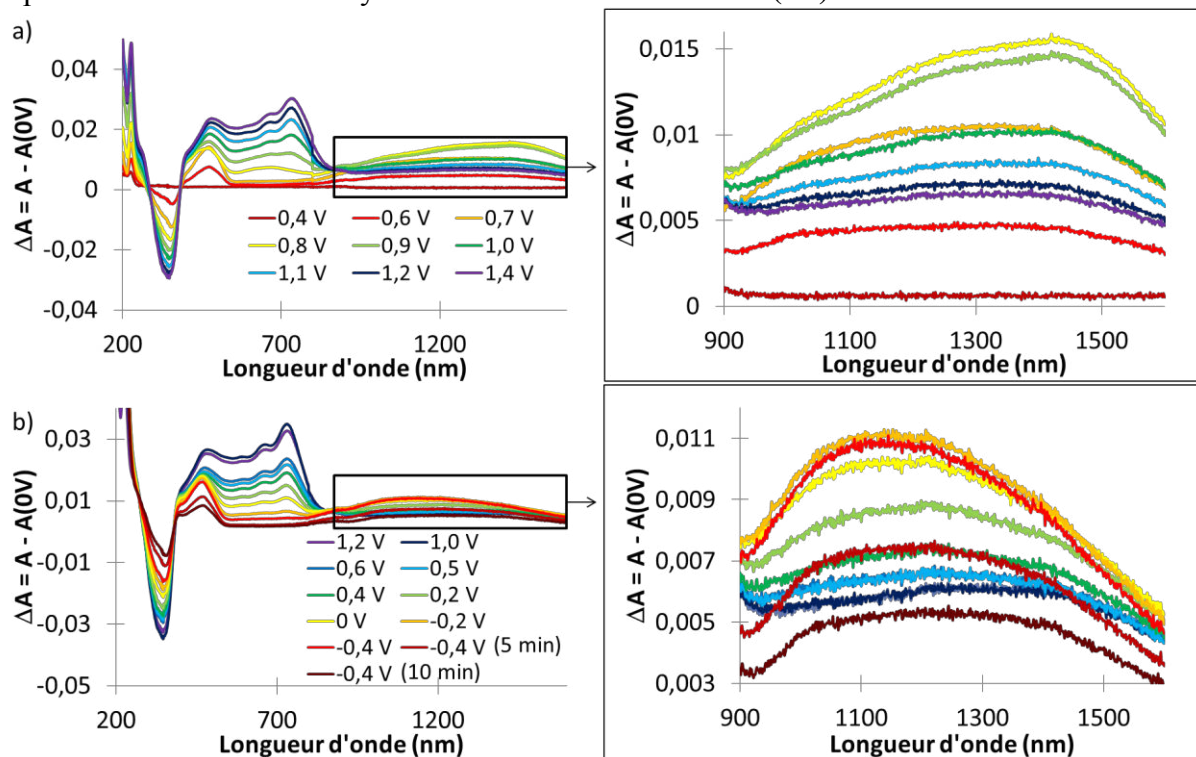


Figure 98. Évolution des spectres d'absorption de **7** ($5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) lors d'une variation du potentiel appliqué a) de 0,4 à 1,4 V, b) de 1,2 à -0,4 V. La ligne de base est le spectre de **7** enregistré initialement en circuit ouvert (acétonitrile, Bu_4NPF_6 , Pt, Ag, Pt)

b) Fluorescence

La comparaison de l'intensité de fluorescence et de la quantité de courant lors de la variation du potentiel appliqué montre clairement que la première oxydation annihile efficacement l'émission de fluorescence (Figure 99). La seconde oxydation induit une très légère diminution de la fluorescence se traduisant sur le signal d'émission par un petit plateau. La troisième oxydation provoque à nouveau une annihilation. Ce processus est complètement réversible d'après les potentiels de retour bien que l'amplitude de la variation de l'intensité soit plus faible que pour l'oxydation. Pour retrouver l'intensité initiale de fluorescence, il faudrait sans doute imposer un potentiel de 0,2 V pendant plus longtemps (> 10 min).

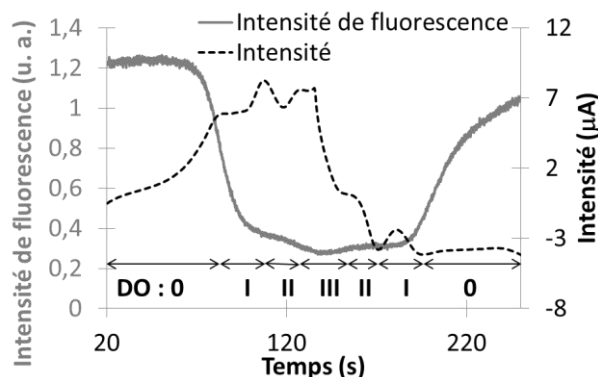


Figure 99. Variation de l'intensité de fluorescence de **7** à 530 nm (ligne grise continue) en fonction du temps lors de l'application d'un potentiel linéaire de 0,2 à 1,4 V ($v = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$), l'intensité (quantité de courant) correspondante est représentée (ligne noire pointillée) ; $\lambda_{\text{exc}} = 375 \text{ nm}$ (acétonitrile, Bu_4NPF_6 , Pt, Ag, Pt)

Les différentes formes oxydées, obtenues par voie chimique ou électrochimique, ont des propriétés de fluorescence qui leur sont propres : **7** est fluorescent ($\Phi = 0,39$) tandis que **7(I)** et **7(III)** sont clairement non fluorescents. En revanche, l'oxydation par électrochimie n'induit pas la restitution de la fluorescence due à **7(II)** observée par voie chimique. Un balayage plus lent pourrait éventuellement permettre de produire une plus grande quantité de **7(II)** et sa fluorescence pourrait être observée. Cette différence peut également être due à un effet de concentration qui induirait des réactions à l'état excité ou à une possible interaction du dication **7(II)** avec la surface de l'électrode qui pourrait éventuellement annihiler la fluorescence attendue pour la forme **7(II)**.

III- Modulation des propriétés spectroscopiques par protonation

À notre connaissance, très peu d'études ont été réalisées sur des senseurs de pH à base de triphénylamine, que ce soit par absorption¹²⁸ ou fluorescence.¹²⁹

Or **7** est une molécule particulièrement intéressante qui possède trois fonctions amine qui sont non seulement facilement oxydables mais qui peuvent également être protonées. En fait, les groupements diméthylamino étant plus basiques que l'entité triphénylamine, ils peuvent être d'abord protonés puis l'atome d'azote de la triphénylamine peut être quaternisé à son tour. Les structures des différentes formes protonées sont présentées en Figure 100.

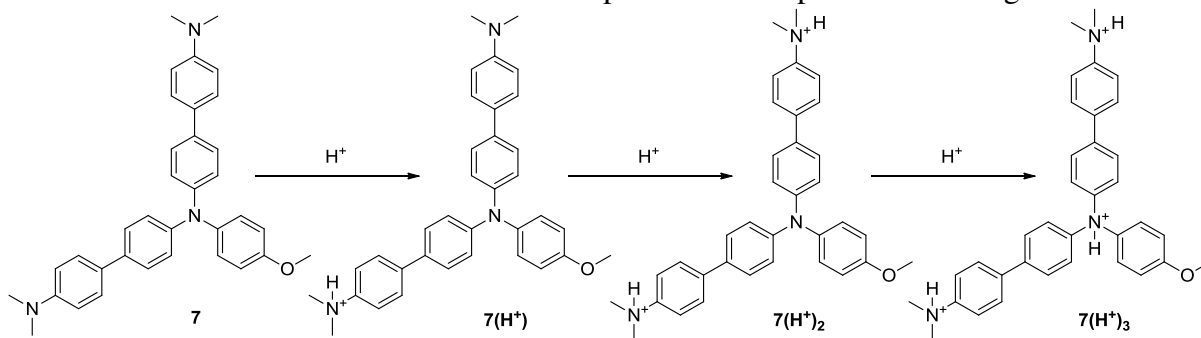


Figure 100. Représentation des quatre formes protonées successives de **7**

Le pKa de la triphénylamine est évalué à -1,3 dans l'acétonitrile¹³⁰ et la conjugaison avec les fonctions amines protonées rend l'amine centrale de **7** encore plus difficile à protoner. Pour cette raison, un acide particulièrement fort, l'acide perchlorique, a été utilisé. Une étude préliminaire, illustrée en Figure 101, montre qu'il est nécessaire d'utiliser 70000 équivalents d'acide perchlorique à une solution de **7** pour former l'espèce **7(H⁺)₃**. La triphénylamine **7** est effectivement difficile à protoner trois fois et, par la suite, nous nous sommes intéressés aux deux premières protonations (c'est-à-dire aux formes **7**, **7(H⁺)** et **7(H⁺)₂**).

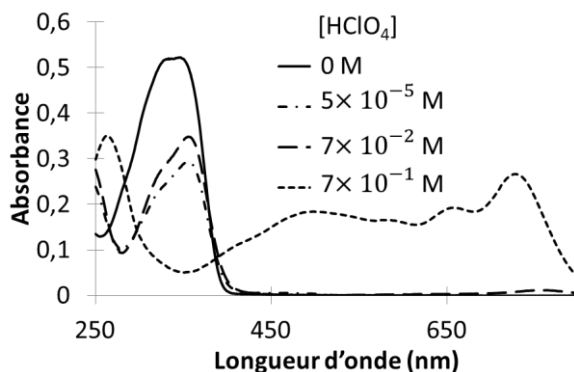


Figure 101. Évolution des spectres de **7** en solution dans l'acétonitrile par protonation par l'acide perchlorique en fonction de $[\text{HClO}_4]$ ($[\text{7}] = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$)

L'étude des modulations des propriétés d'absorption et d'émission de **7** a donc été effectuée par ajout progressif d'acide perchlorique jusqu'à cinq équivalents. Pour une meilleure clarté, la Figure 102 présente l'évolution des propriétés spectroscopiques (absorption et fluorescence) de zéro à trois équivalents car, entre trois et cinq équivalents, aucune modification spectrale n'a lieu.

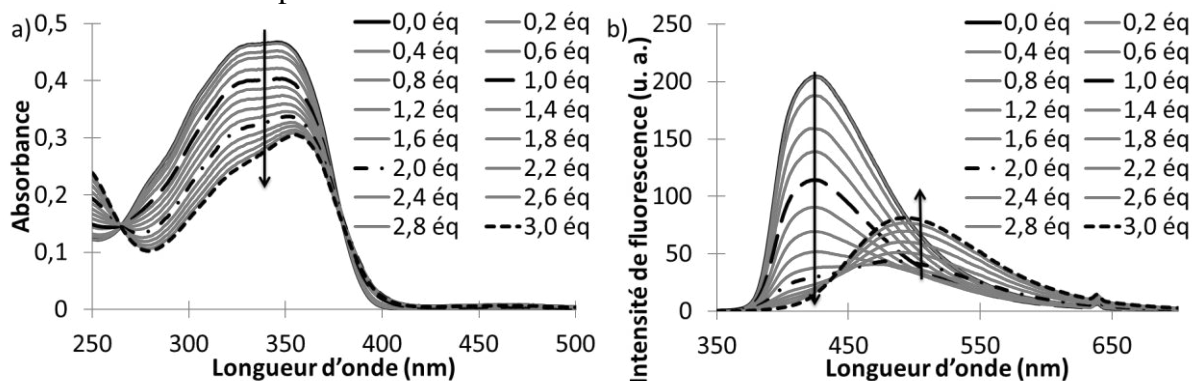


Figure 102. Évolution des spectres de **7** en solution dans l'acétonitrile par protonation par l'acide perchlorique en fonction de $R = [\text{HClO}_4]/[\text{7}]$, $[\text{7}] = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ a) absorbance, b) fluorescence ($\lambda_{\text{exc}} = 265 \text{ nm}$)

Lors de la protonation, la bande d'absorption centrée sur 340 nm diminue progressivement et deux points isobestiques se forment à 265 et 380 nm. Ces jeux de points isobestiques bien définis indiquent qu'il y a un équilibre entre deux espèces comme vu précédemment. Cependant, dans le cas de la molécule **7**, les deux branches qui sont protonées au fur et à mesure de l'ajout d'acide ont exactement les mêmes propriétés en absorption. C'est pourquoi, lors de l'ajout d'acide de 0 à 3 équivalents, deux équilibres acido-basiques ont lieu et le spectre obtenu avec trois équivalents d'acide perchlorique correspond au spectre d'absorption de $\text{7}(\text{H}^+)_2$. En effet, les deux premières protonations sont assez faciles à réaliser ; par contre la troisième ne peut se faire qu'à forte concentration en acide.

Lors de l'ajout d'acide perchlorique, l'émission de fluorescence centrée sur 425 nm diminue en accord avec la protonation d'une fonction diméthylamino et conduit à une espèce quasiment non émissive dont le spectre d'émission n'est cependant pas bien défini. L'intensité de fluorescence à 425 nm et le rendement quantique de fluorescence sont respectivement divisés par sept et trois lors de l'ajout de deux équivalents d'acide perchlorique ($\Phi(\text{7}) = 0,39$ et $\Phi(\text{7}(2 \text{ éq})) = 0,13$).

L'intensité de fluorescence à 425 nm et le rendement quantique de fluorescence sont respectivement divisés par sept et trois lors de l'ajout de deux équivalents d'acide perchlorique ($\Phi(\text{7}) = 0,39$ et $\Phi(\text{7}(2 \text{ éq})) = 0,13$).

Entre 1,6 et 3 équivalents d'acide perchlorique, une bande d'émission de fluorescence centrée sur 492 nm apparaît, caractéristique de l'espèce deux fois protonée $7(H^+)_2$. Le rendement quantique de fluorescence augmente (depuis 0,13 pour $7(2 \text{ éq})$ à 0,20 pour $7(H^+)_2$).

La forme $7(H^+)_3$ n'est, quant à elle, pas fluorescente.

Finalement les propriétés d'émission de fluorescence de **7** ont pu être influencées par l'ajout d'acide perchlorique. En augmentant la proportion de protons, la solution de **7** fortement fluorescente à 425 nm donne dans un premier temps une solution quasiment non émissive ($7(H^+)$) et dans un second temps une solution légèrement fluorescente à 492 nm ($7(H^+)_2$). Une troisième forme ($7(H^+)_3$) non fluorescente peut également être obtenue en milieu très fortement acide. Ces résultats indiquent clairement que **7** est un commutateur efficace sensible aux protons.

D/ Conclusion sur la modulation des propriétés spectroscopiques des dérivés de triphénylamine par oxydation

En résumé, sept dérivés de triphénylamine aux substituants variés ont été synthétisés et fonctionnalisés par des réactions diverses. Ils ont été caractérisés par électrochimie (potentiel standard, réversibilité de l'oxydation) et spectroscopie (coefficient d'absorption molaire, rendement quantique de fluorescence, durée de vie). De plus, des calculs de modélisation moléculaire ont été effectués afin d'expliquer le lien entre la nature des substituants et les propriétés des dérivés de triphénylamine. L'étude de la modulation des propriétés spectroscopiques (absorption et fluorescence) par oxydation (chimique et électrochimique) a été effectuée. La couleur de ces composés a pu être modulée par le degré d'oxydation : ils sont incolores à l'état neutre tandis que les radicaux cations sont colorés. De plus, si ces composés sont fluorescents à l'état neutre, ils ne le sont pas au degré d'oxydation +I. Finalement, le contrôle du degré rédox (par voie chimique ou électrochimique) rend possible la modulation de la couleur et de la fluorescence de ces dérivés de triphénylamine.

De plus, une de ces triphénylamines, **7**, possède des propriétés remarquables. Selon le potentiel imposé (ou la quantité d'oxydant ajouté), **7** présente quatre propriétés de couleur différentes (incolore, jaune, vert et bleu) et trois propriétés d'émission de fluorescence différentes (aucune, violette et cyan). Par ailleurs, la protonation induit également une modulation de ses propriétés d'absorption (solution incolore ou jaune) et d'émission (fluorescence violette ou cyan ou absence de fluorescence).

PARTIE 3 : MODULATION DES PROPRIÉTÉS SPECTROSCOPIQUES PAR OXYDORÉDUCTION DE COMPOSÉS MULTICHROMOPHORQUES : LIENS OXIME ET BENZYLIQUE

La tétrazine et la triphénylamine ayant toutes deux des propriétés d'électrofluorochromisme, nous avons envisagé de réaliser un système à trois états rédox stables aux propriétés de fluorescence distinctes (Figure 66). Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux liens oxime et alcool benzylique qui ne devraient pas induire de conjugaison entre la triphénylamine et la tétrazine. En effet, ces groupes sont des nucléophiles non encombrants de type OH susceptibles de réagir facilement avec la 3,6-dichloro-*s*-tétrazine **11**. En outre, les triphénylamines fonctionnalisées par des fonctions oximes ou alcool sont aisément accessibles à partir des dérivés de triphénylamine présentées dans le précédent paragraphe (Figure 73).

A/ Synthèses

La synthèse de l'oxime **10** est décrite en Figure 77. L'oxime **15** est obtenue de manière similaire¹¹⁸ avec un rendement de 85 % à partir du 4-(*N,N*-diphénylamino)benzaldéhyde **9** (dont la synthèse est décrite en Figure 76).

Par ailleurs, l'alcool benzylique secondaire **16** a été synthétisé par addition nucléophile du bromure de méthylmagnésien sur l'aldéhyde **2**¹³¹ avec un rendement de 92 % (Figure 103).

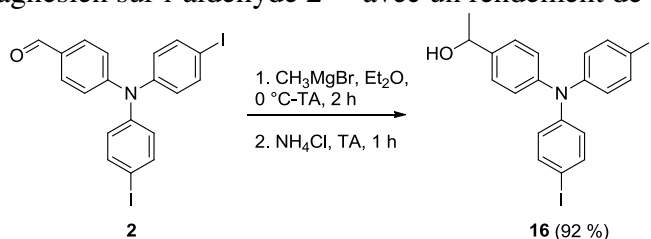


Figure 103. Synthèse de **16**

Les composés bichromophoriques ont été synthétisés par substitution nucléophile aromatique de la 3,6-dichloro-*s*-tétrazine **11**. Cette dernière a été obtenue, comme décrit dans le chapitre 1, à l'échelle multigramme en s'appuyant sur des travaux réalisés par Hiskey²⁰ et Chavez,²¹ Harrity²² ainsi que par l'équipe du Pr. Audebert au PPSM.²³ La monosubstitution nucléophile aromatique de la 3,6-dichloro-*s*-tétrazine **11** par des alcools^{20-21,26a} en présence d'un équivalent de collidine a été largement décrite, cependant l'emploi d'oxime comme nucléophile n'a pas été reporté. Les nucléophiles **10**, **15** et **16** ont été utilisés pour réaliser une monosubstitution nucléophile aromatique sur un équivalent de 3,6-dichloro-*s*-tétrazine **11** à température ambiante dans les conditions usuelles. Cela a conduit aux composés bichromophoriques **12**, **17** et **18** avec des rendements allant de 31 % à 49 % (Figure 104). Ces rendements modestes s'expliquent par une dégradation des produits dans le milieu réactionnel et/ou lors des purifications. De plus, pour **18**, la substitution nucléophile aromatique de la 3,6-dichloro-*s*-tétrazine **11** est moins efficace lors de l'utilisation d'un alcool secondaire par rapport à un alcool primaire. Il est à noter qu'une simple réduction de l'aldéhyde en alcool (par action de LiAlH₄) a donné un alcool benzylique primaire immédiatement oxydé en aldéhyde par action de la 3,6-dichloro-*s*-tétrazine **11**. L'introduction d'un groupe méthyle a stabilisé le composé bichromophorique et limité l'oxydation de l'alcool benzylique.

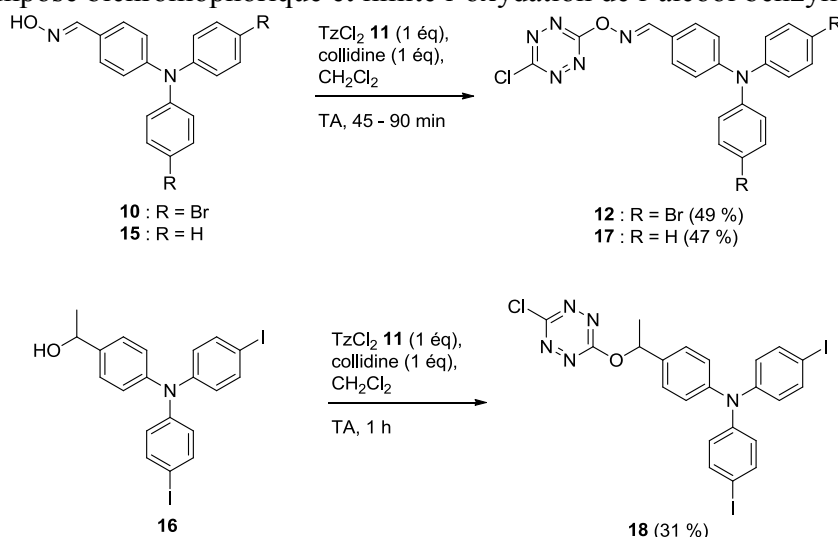


Figure 104. Synthèse des composés bichromophoriques **12**, **17** et **18**

Ainsi de nouveaux composés bichromophoriques à base de tétrazine et de triphénylamine - **12**, **17** et **18** - ont été obtenus en peu d'étapes de synthèses.

B/ Caractérisations électrochimiques

Les propriétés d'oxydoréduction de ces bichromophores ont été étudiées par cyclovoltamétrie. Deux systèmes rédox monoélectroniques bien définis sont observés (Figure 105) ; ils correspondent l'un à l'oxydation (localisée sur la triphénylamine) et l'autre à la réduction (localisée sur la tétrazine).

Pour les composés **12** et **17**, le nombre d'électrons échangés pour chaque entité ne correspond pas tout à fait au ratio attendu de un pour un. Afin de mieux décrire le ratio observé, une comparaison a été effectuée avec le ferrocène dans les mêmes conditions expérimentales. En tenant compte des coefficients de diffusion (double pour le ferrocène par rapport à **12** et **17**), l'oxydation de la triphénylamine implique un électron tandis la réduction de la tétrazine implique moins d'un électron. Il existe effectivement quelques cas similaires⁷⁶ où la réduction de la tétrazine est irréversible et présente une intensité inférieure à celle attendue pour un échange à un électron, bien que ce résultat n'ait pas vraiment reçu d'explication. Le bichromophore **18** présente un système réversible bien que l'intensité du courant de pic d'oxydation de la triphénylamine semble légèrement supérieure à celle du pic de réduction de la tétrazine, résultant probablement d'une différence de cinétique de transfert d'électrons. L'oxydation des dérivés de triphénylamine est réversible lorsque les positions en para sont bloquées (**12** et **18**) tandis qu'un deuxième pic anodique est observé dans le cyclovoltamogramme de **17** (Figure 105a), il correspond à la réduction des oligomères formés lors de l'oxydation.

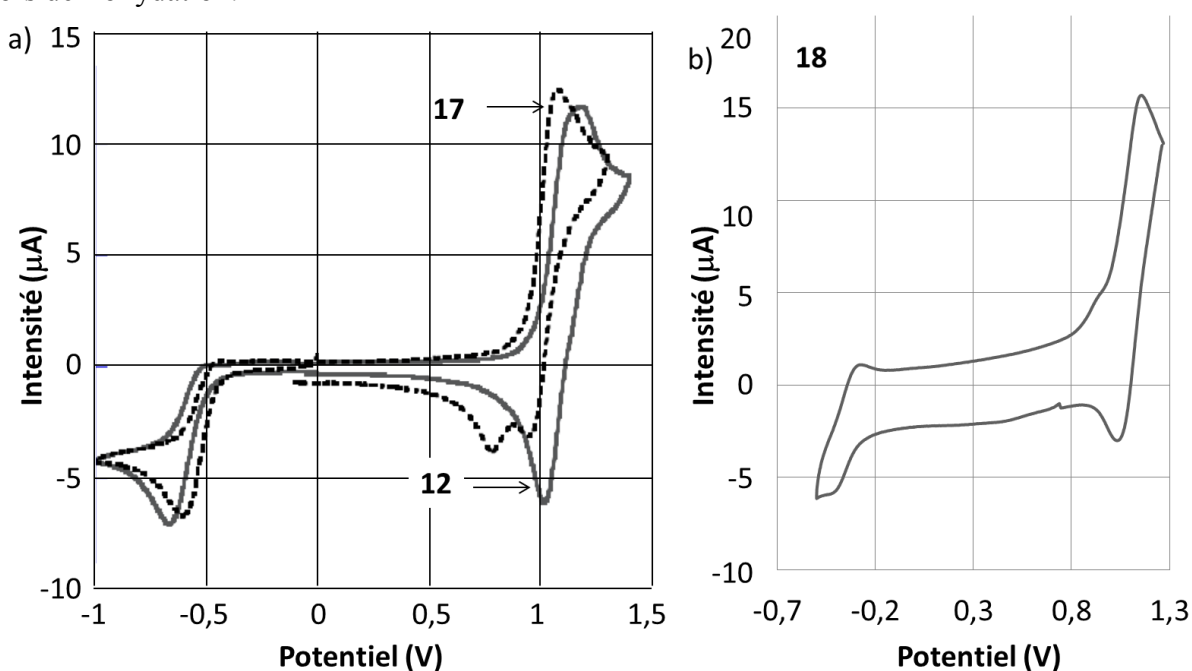


Figure 105. Cyclovoltamogrammes de a) **12** (ligne continue grise) et **17** (ligne pointillée noire) b) **18**. Les potentiels sont référencés par rapport à Ag^+/Ag (C, Ag^+/Ag , Pt, dichlorométhane, $\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$).

Comme expliqué précédemment, la valeur du potentiel standard d'oxydation des dérivés de triphénylamine dépend de la nature des substituants (*cf.* p.73). En ce qui concerne les composés bichromophoriques synthétisés, le potentiel d'oxydation est directement lié aux substituants présents sur la triphénylamine : ceux de **12** et **18** sont plus élevés du fait de l'effet attracteur des halogènes.

De même, le potentiel standard de réduction est influencé essentiellement par les substituants présents sur la tétrazine et donc, ici, par la nature du lien. Dans le cas des substitutions par une oxime, le doublet non liant de l'azote voisin enrichit en électrons l'atome d'oxygène directement lié à la tétrazine par rapport à **18**. Par conséquent, cela déstabilise le radical anion et rend sa formation plus difficile. C'est pourquoi les potentiels de réduction de **12** et **17** sont inférieurs à celui de **18** (Tableau 7).

Tableau 7. Potentiels standard pour les bichromophores **12**, **17** et **18**. Les potentiels sont référencés par rapport au ferrocène (C, Ag⁺/Ag, Pt, dichlorométhane, $v = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$).

Molécules	12	17	18
$E^{0/-1}$ (V)	-1,01	-0,94	-0,75
$E^{1/0}$ (V)	0,81	0,66	0,7

Finalement, un lien oxime ne conduit pas à un système réversible lors de la réduction. De plus, l'oxydation de **17** n'est pas non plus réversible en oxydation du fait de l'absence de substituants en position para sur la triphénylamine. Parmi les trois bichromophores, seul **18** présente les caractéristiques électrochimiques nécessaires (valeurs de potentiels standard et réversibilité) à une modulation des propriétés spectroscopiques à la fois par oxydation et par réduction.

C/ Caractérisations spectroscopiques

Le spectre d'absorption UV-visible du composé bichromophorique **17** est présenté en Figure 106 et les caractérisations spectroscopiques de **12** et **17** sont résumées dans le Tableau 8. Il est à noter qu'une solution de **18** dans le dichlorométhane n'est pas stable à l'échelle de quelques heures, même à l'abri de la lumière. Cela peut être dû à une oxydation en position benzylique. Les caractérisations spectroscopiques de ce composé n'ont donc pas été approfondies puisque ce défaut rend impossible la modulation des propriétés spectroscopiques par l'état rédox.

Tableau 8. Propriétés photophysiques des bichromophores **12** et **17** dans le dichlorométhane : longueur d'onde d'absorption maximale [λ_{abs} , nm], coefficient d'absorption molaire [ϵ , L.mol⁻¹.cm⁻¹], longueur d'onde d'émission maximale [$\lambda_{\text{ém}}$, nm]

Molécules	λ_{abs1}	ϵ_1	λ_{abs2}	ϵ_2	λ_{abs3}	ϵ_3	$\lambda_{\text{ém}}$
12	312	n.d.	358	n.d.	520	n.d.	493
17	294	14300	362	30500	518	887	520

Les spectres d'absorption des bichromophores **12** et **17** reflètent ceux de la triphénylamine et de la tétrazine. Ils présentent trois bandes d'absorption centrées aux alentours de 300, 360 et 520 nm.

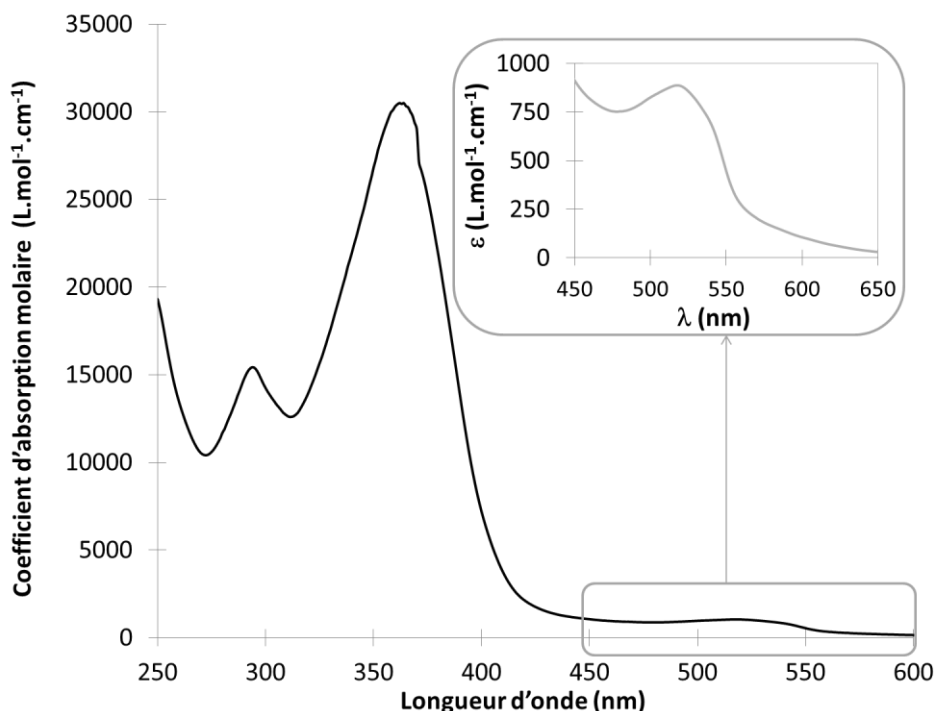


Figure 106. Spectre d'absorption de 17 (dichlorométhane)

Une étude TD-DFT de **12** (Figure 107) montre que les deux bandes intenses dans la région proche des UV correspondent à deux transitions de type $\pi-\pi^*$ depuis la HOMO (localisée sur la triphénylamine) vers l'orbitale L+1 (localisée sur la tétrazine, l'oxime et le phényle adjacent) et vers la L+4 (localisée sur la diphenylamine). La troisième bande, peu intense, est due à la transition $n-\pi^*$ localisée sur la tétrazine (H-3 vers LUMO).

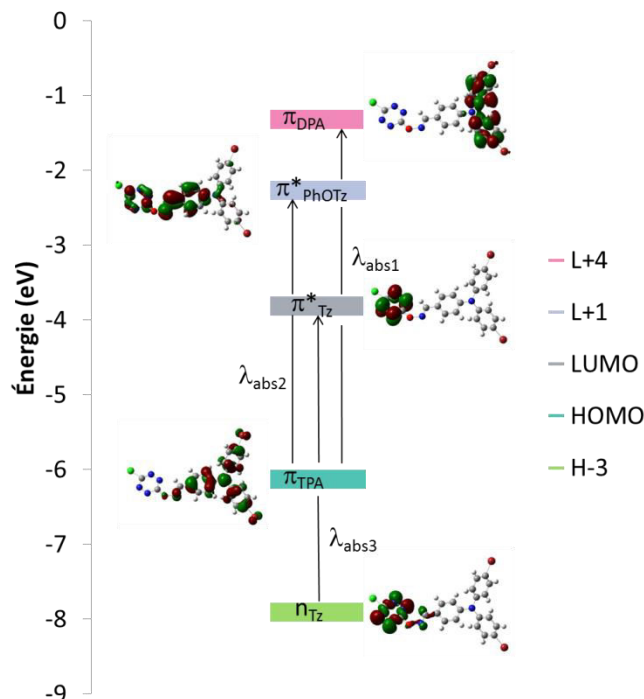


Figure 107. Niveaux d'énergie et représentation des orbitales moléculaires de 12 impliquées dans les transitions

Même si les dérivés de triphénylamine et les composés à base de tétrazine peuvent être fluorescents, ces composés bichromophoriques ne le sont que faiblement (rendement quantique inférieur à 0,001). Toutefois leur faible photostabilité rend impossible

l'approfondissement des études sur la modulation des propriétés spectroscopiques par électrochimie.

En conclusion, l'instabilité des bichromophores ayant un lien benzylique ou oxime rend difficile les études électrochimique et spectroscopique et impossible l'application à la modulation des propriétés spectroscopiques par l'état rédox. D'autres liens ont été testés afin d'obtenir des molécules plus stables et un système réversible.

PARTIE 4 : MODULATION DES PROPRIÉTÉS SPECTROSCOPIQUES PAR OXYDORÉDUCTION DE COMPOSÉS MULTICHROMOPHORQUES : LIEN OXYGÈNE

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à un système simple où la tétrazine et la triphénylamine sont reliées par un unique atome d'oxygène.

A/ Deux composés modèles

Tout d'abord, la voie de synthèse envisagée a été mise au point sur deux composés modèles non substitués sur la partie triphénylamine afin d'étudier leurs propriétés spectroscopiques et électrochimiques.

I- Synthèses

La synthèse du bichromophore **19** est présentée en Figure 108. La première étape a été un couplage de Hartwig-Buchwald^{92b,113,132} entre la *p*-anisidine et le bromobenzène utilisé en excès. Comme précédemment dans le cas du dibromobenzène (Figure 79), deux étapes de couplage ont été nécessaires pour former la triphénylamine **20** avec un rendement correct. Le nucléophile **21** a ensuite été obtenu par déprotection de la fonction méthoxyphényl par le tribromure de bore¹³³ (85 %). Le bichromophore **19** a finalement été synthétisé efficacement (87 %) par substitution nucléophile aromatique de la triphénylamine **21** sur la 3,6-dichloro-*s*-tétrazine **11**.²³ La substitution nucléophile aromatique de la 3,6-dichloro-*s*-tétrazine **11** par des phénols étant déjà connue,^{26a,26e,90} des conditions similaires (collidine comme base, dichlorométhane sec comme solvant, temps court de réaction et température ambiante) ont été utilisées.

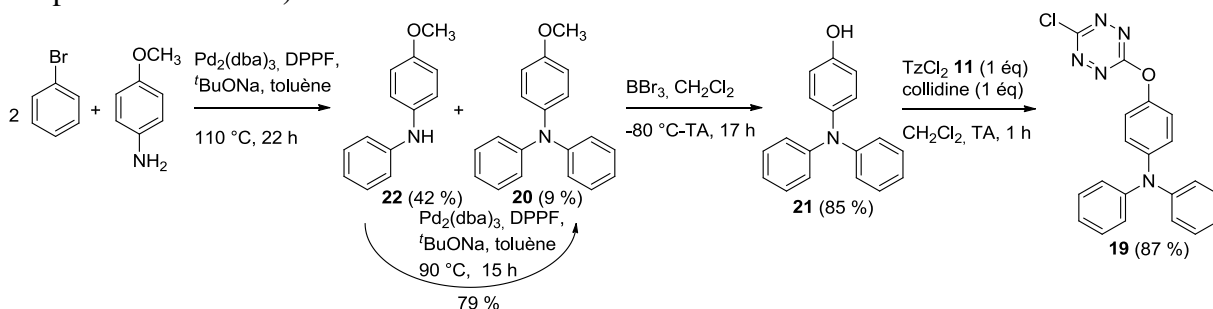


Figure 108. Synthèse du bichromophore **19**

Obtenir le produit de disubstitution **23** requiert des conditions plus drastiques :²³ chauffage à 120 °C dans un tube à pression pendant une semaine. Ainsi **23** a pu être synthétisé à partir de **19** et **21**, en présence de collidine dans le dichlorométhane, avec un rendement de 26 % (Figure 109).

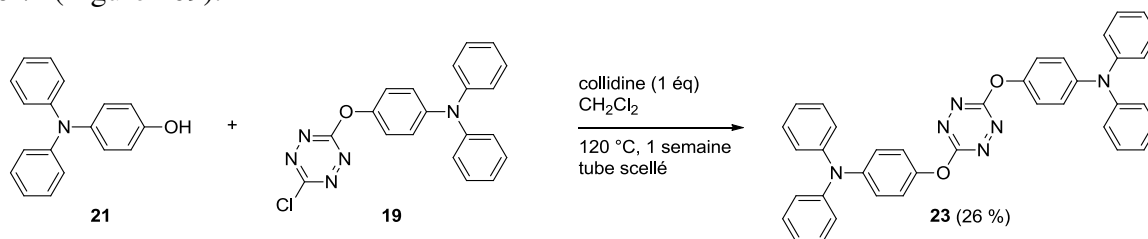


Figure 109. Synthèse du composé multichromophorique **23**

Ainsi deux composés multichromophoriques **19** et **23** à base de triphénylamine et de tétrazine ont été synthétisés en quelques étapes optimisées. Ils ont ensuite été caractérisés.

II- Caractérisations électrochimiques

Les deux composés modèles **19** et **23** ont été caractérisés par cyclovoltamétrie. Deux systèmes rédox peuvent être identifiés : l'un correspond à la réduction du bichromophore (la tétrazine en son radical anion) et le second à son oxydation (la triphénylamine en son radical cation). Comme dans le cas des dérivés de triphénylamine simples, ces composés multichromophoriques polymérisent lors de la formation du radical cation (Figure 110). En effet, de nouveaux pics apparaissent et le potentiel d'oxydation se déplace progressivement. De plus, un dépôt sur l'électrode de travail a pu être observé. De ce fait, le système n'est pas réversible.

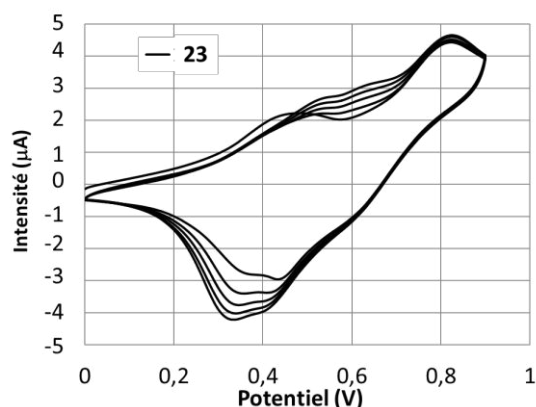


Figure 110. Cyclovoltammogrammes successifs de **23**. Les potentiels sont référencés par rapport à Ag^+/Ag (C, Ag^+/Ag , Pt, dichlorométhane, $\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$)

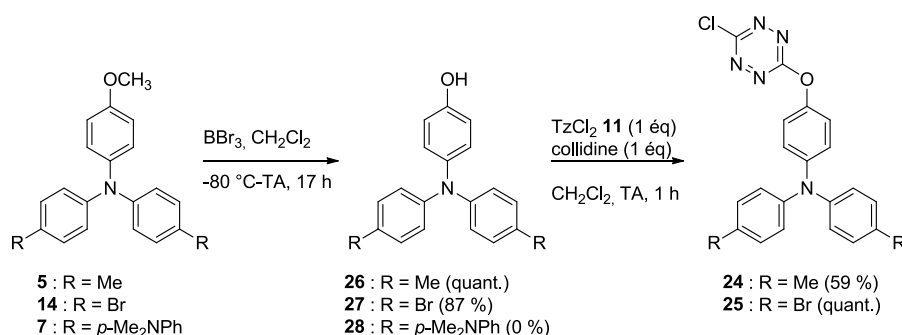
Afin de rendre le système réversible, nous nous sommes attachés par la suite à fonctionnaliser la triphénylamine en positions para. Dans un souci de concision, les propriétés spectroscopiques de **19** et **23** sont présentées en p. 99.

B/ Composés avec un dérivé de triphénylamine bloqué en para

I- Synthèses

1. Monosubstitution de la 3,6-dichloro-s-tétrazine **11**

La voie de synthèse optimisée pour le bichromophore **19** a été utilisée pour l'obtention des nouveaux bichromophores **24** et **25** (Figure 111). En effet, ceux-ci sont similaires à **19** mais présentent des positions en para bloquées par des groupements méthyle ou brome, faciles à introduire sans modifier la voie de synthèse optimisée. Les synthèses de **5** et **14** (couplage de Hartwig Buchwald) sont discutées précédemment (*cf.* p.70). La déprotection du groupe méthoxyphényl par le tribromure de bore^{133a,133d} a conduit aux phénols **26** et **27** avec des rendements allant de 87 % à quantitatif. Ces nucléophiles ont ensuite été engagés dans une substitution nucléophile aromatique de la 3,6-dichloro-s-tétrazine **11**²³ pour donner les bichromophores **24** et **25**.

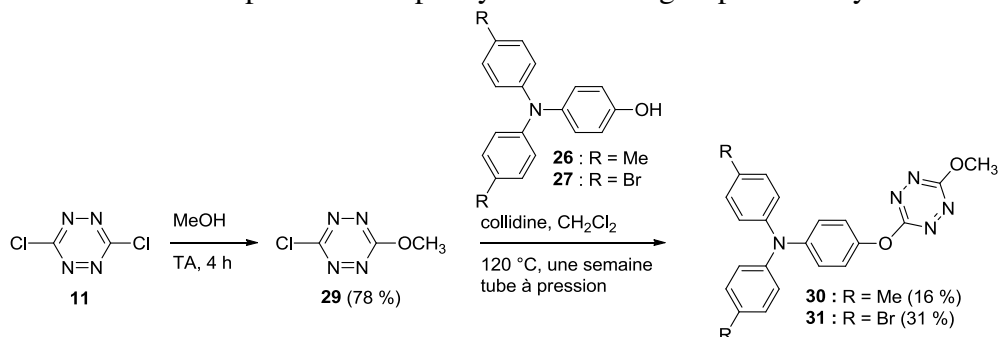

 Figure 111. Synthèse des bichromophores **24** et **25**

Nous nous sommes également intéressés à l'introduction de groupes donneurs (diméthylamino)phényl en position para de la triphénylamine. La synthèse de **7** (par un couplage de Suzuki-Miyaura sur **14**) est décrite précédemment (*cf.* p.70). En revanche le phénol **28** n'a jamais pu être obtenu en utilisant les conditions usuelles de déprotection (tribromure de bore à -80 °C, HBr à reflux¹³⁴ ou HBr/acide acétique à 100 °C¹³⁵) qui ont provoqué la dégradation de **7**.

2. Substitution de la 3-chloro-6-méthoxy-*s*-tétrazine **29**

Par ailleurs les bichromophores dont la tétrazine n'est plus substituée par un atome de chlore mais par un groupement méthoxy sont également intéressants. En effet, si une tétrazine substituée par deux atomes d'oxygène est, *a priori*, moins fluorescente qu'une tétrazine substituée par un atome de chlore et un atome d'oxygène, le groupe méthoxy devrait néanmoins stabiliser le bichromophore formé vis-à-vis des nucléophiles et donc de l'hydrolyse.

Dans un premier temps, la 3-chloro-6-méthoxy-*s*-tétrazine **29** a été obtenue par substitution nucléophile aromatique de la 3,6-dichloro-*s*-tétrazine **11** par le méthanol, ce dernier jouant les deux rôles de nucléophile et de solvant.^{26a} Les conditions optimisées précédemment lors de la disubstitution pour l'obtention de **23** (Figure 109) ont été réemployées pour la substitution de **29** par les nucléophiles **26** et **27**. Après une semaine à 120 °C dans un tube à pression, la conversion n'a pas été totale (la présence du nucléophile **26** ou **27** et la tétrazine **29** a été révélée par CCM), cependant la réaction a été arrêtée car des traces de dégradation sont apparues. La purification sur colonne a donné des fractions contenant à la fois le produit escompté et la tétrazine de départ **29**. Les composés bichromophoriques **30** et **31** ont ensuite été purifiés en éliminant par sublimation la tétrazine **29** sous pression réduite. Ainsi ont été obtenus les bichromophores **30** (16 %) et **31** (31 %) portant des substituants en para sur la triphénylamine et un groupe méthoxy sur la tétrazine.


 Figure 112. Synthèse des bichromophores **30** et **31**

3. Synthèse de triades par disubstitutions de la 3,6-dichloro-*s*-tétrazine **11**

Contrairement à ce qui a été effectué pour le composé modèle **23**, la synthèse des dérivés **32** et **33** comportant deux entités triphénylamine pour un cœur tétrazine a été

effectuée en une étape à partir de la 3,6-dichloro-*s*-tétrazine **11** et des nucléophiles **26** et **27** (Figure 113). Un couplage de Suzuki-Miyaura^{101a} entre le dérivé bromé **33** et l'acide *p*-(*N,N*-diméthylamino)phényle boronique dans les conditions usuelles¹²¹ (Pd(PPh₃)₄, Na₂CO₃, toluène, méthanol, eau) n'a pas permis de fonctionnaliser la triphénylamine. La tétrazine liée à deux atomes d'oxygène a en effet été dégradée dans ces conditions.

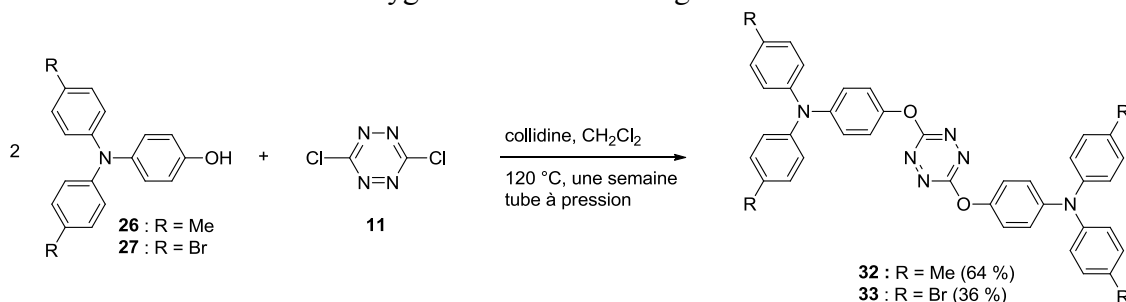


Figure 113. Synthèse des composés multichromophoriques **32** et **33**

Finalement six nouveaux composés multichromophoriques présentant un atome d'oxygène pour lier une entité tétrazine à un (ou deux) unité(s) de triphénylamine ont été obtenus. Les positions para de la triphénylamine ont été bloquées par des atomes de brome ou des groupes méthyles et les substituants sur la tétrazine sont variés. Par la suite, leurs propriétés électrochimiques et physico-chimiques ont été caractérisés.

II- Caractérisations électrochimiques

Les propriétés rédox des dérivés multichromophoriques synthétisés ont été étudiées par cyclovoltamétrie (Figure 114). Deux systèmes rédox bien définis sont identifiés comme étant l'oxydation de l'entité triphénylamine en son radical cation et la réduction du noyau tétrazine en son radical anion. Ces réactions d'oxydoréduction sont parfaitement réversibles.

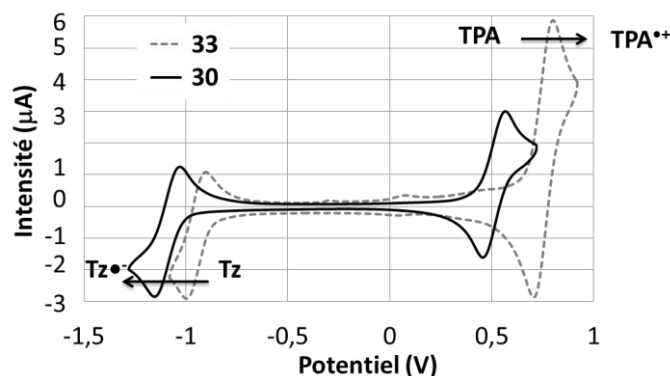


Figure 114. a) Cyclovoltammogrammes de **30** (ligne continue noire) et **33** (ligne pointillée grise). Les potentiels sont référencés par rapport au ferrocène (C, Ag⁺/Ag, Pt, dichlorométhane, $\nu = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$).

Les valeurs des potentiels d'oxydation et de réduction des dérivés multichromophoriques sont répertoriées dans le Tableau 9.

Tableau 9. Potentiels standard pour les composés multichromophoriques **19**, **23**, **24**, **25**, **30**, **31**, **32** et **33**. Les potentiels sont référencés par rapport au ferrocène (C, Ag⁺/Ag, Pt, dichlorométhane, $\nu = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$).

Molécules	19	23	24	25	30	31	32	33
$E^{0/-1}$ (V)	-0,98	-1,05	-0,83	-0,77	-1,08	-1,01	-1,12	-0,94
$E^{1/0}$ (V)	0,67 ^a	0,55 ^a	0,48	0,72	0,51	0,7	0,48	0,75

a : valeur estimée d'après le premier cycle

1. Potentiel d'oxydation

Le potentiel d'oxydation est largement influencé par les substituants en position para de la triphénylamine. Un atome de brome électroattracteur augmente les potentiels d'oxydation de **25**, **31** et **33** par rapport à **19** et **23** ; à l'inverse, un groupe méthyle électrodonneur provoque une diminution des potentiels d'oxydation de **24**, **30** et **32**. En effet, un groupe électroattracteur déstabilise le radical cation rendant ainsi sa formation plus difficile et, par conséquent, cette dernière nécessite l'application d'un potentiel plus important. La différence de potentiel d'environ 0,2 V pour les dérivés portant un atome de brome par rapport à ceux portant un groupe méthyle paraît cohérente puisqu'elle est proche de la différence existant entre la *N,N,N*-tri-(4-bromophényl)amine et la *N,N,N*-tri-(4-tolylphényl)amine.¹³⁶

2. Potentiel de réduction

Les valeurs des potentiels de réduction dépendent des atomes qui sont directement liés à la tétrazine. En effet, un atome de chlore électroattracteur (**24** et **25**) stabilise mieux le radical anion qu'un atome d'oxygène (**30**, **31**, **32** et **33**) ce qui rend la réduction plus facile, le potentiel de réduction est donc plus haut. Le potentiel de réduction n'est pas influencé par le nombre de triphénylamine du composé multichromophorique ce qui signifie que l'atome d'oxygène n'induit aucune conjugaison entre les deux chromophores. De plus, la Figure 114 montre bien que le rapport des intensités du pic d'oxydation de la triphénylamine et du pic de réduction de la tétrazine est égal au ratio entre le nombre de triphénylamine et celui de la tétrazine présentes dans la molécule (1:1 pour **30** et 2:1 pour **33**).

En conclusion, les entités triphénylamine et tétrazine des composés multichromophoriques sont bien électroactives et se comportent indépendamment l'une de l'autre.

III- Caractérisations spectroscopiques

1. Absorption

Les données spectroscopiques sont regroupées dans le Tableau 10. Ces composés multichromophoriques présentent deux ou trois bandes d'absorption selon le nombre d'entités triphénylamine. Toutes ces molécules possèdent une bande intense dans la région UV correspondant aux transitions de type π - π^* localisées d'une part sur la triphénylamine et d'autre part sur la tétrazine. Le coefficient d'absorption molaire de cette bande est d'environ 30000 L.mol⁻¹.cm⁻¹ pour les composés bichromophoriques possédant une triphénylamine, valeur à comparer avec la somme des valeurs pour **5** (25000 L.mol⁻¹.cm⁻¹) et pour les dérivés de tétrazine (5000 L.mol⁻¹.cm⁻¹).²³ Les composés **23**, **32** et **33** ont des coefficients d'absorption molaire quasiment double par rapport à **19**, **24** et **25**, ce qui correspond à la présence de deux entités triphénylamine.

La deuxième bande, située autour de 530 nm, présente un faible coefficient d'absorption molaire (environ 600 L.mol⁻¹.cm⁻¹) correspondant à une transition interdite n- π^* centrée sur le cœur tétrazine. La position de cette bande est peu sensible aux substituants présents sur la triphénylamine.

La troisième bande apparaît uniquement pour les composés où la tétrazine est reliée à deux entités triphénylamine : **23**, **32** et **33**. Elle est localisée à environ 460 nm et son coefficient d'absorption molaire est également faible (environ 600 L.mol⁻¹.cm⁻¹) du fait d'un faible recouvrement orbitalaire. Ceci est discuté dans le paragraphe suivant traitant de la modélisation moléculaire.

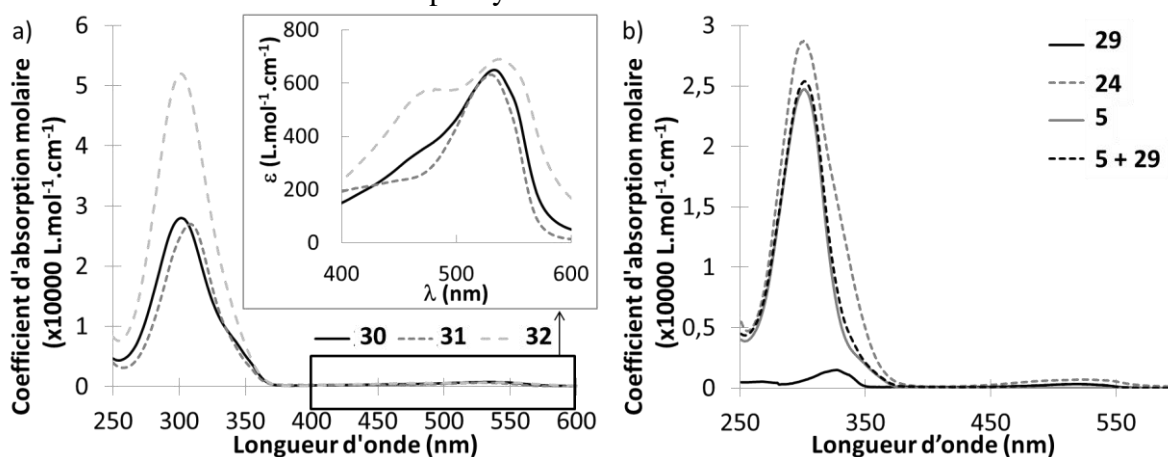
Tableau 10. Propriétés photophysiques des composés **5**, **14**, **19**, **23**, **24**, **25**, **30**, **31**, **32** et **33** dans le dichlorométhane : longueur d'onde d'absorption maximale [λ_{abs} , nm], coefficient d'absorption molaire [ϵ , L.mol⁻¹.cm⁻¹], longueur d'onde d'émission maximale [$\lambda_{\text{ém}}$, nm], rendement quantique de fluorescence [Φ].

Molécules	λ_{abs1}	ϵ_1	λ_{abs2}	ϵ_2	λ_{abs3}	ϵ_3	$\lambda_{\text{ém}}$	Φ
5	301	25000	-	-	-	-	382	0,04 ^[a]
14	304	26000	-	-	-	-	389	0,001 ^[a]
19	298	23000	-	-	525	560	-	-
23	302	53800	465	500	537	640	-	-
24	299	28000	-	-	523	580	550	0,0006 ^[b]
25	309	32000	-	-	524	540	559	0,0008 ^[b]
30	301	28000	-	-	533	650	551	0,0003 ^[b]
31	308	27000	-	-	532	630	n.d.	n.d.
32	301	52000	476	690	536	690	-	-
33	309	67000	455	450	536	600	-	-

a : réf. : coumarine 153 dans l'éthanol, $\Phi = 0,53$ ¹³⁷; b : réf. : sulfate de quinine dans H₂SO₄ (0,5 N), $\Phi = 0,55$ ¹³⁸

La substitution de la triphénylamine par un atome de brome au lieu d'un groupe méthyle n'a aucune influence sur la transition n- π^* , est responsable d'un faible déplacement bathochrome (8 nm) de la bande π - π^* et d'un déplacement hypsochrome de la troisième bande.

À titre d'exemple, les spectres de **30**, **31** et **32** sont présentés en Figure 115a. La Figure 115b présente le spectre de **24** ainsi que ceux des chromophores précurseurs, **5** et **29**, et la somme des spectres de ceux-ci. Le spectre du bichromophore **24** correspond à la somme de chaque chromophore pris séparément. Il semble donc qu'il n'y ait aucune interaction entre chacune des entités tétrazine et triphénylamine.



2. Fluorescence

Même si les triphénylamines d'une part et les tétrazines d'autre part peuvent être fluorescentes, ces composés multichromophoriques ne sont pas fluorescents (ou très faiblement) à l'état neutre, bien que l'orbitale π (Tz) (estimée à -8,49 eV pour **24** par les calculs théoriques) soit plus stabilisée que l'orbitale n(Tz) (-7,83 eV pour **24**). Une estimation des rendements quantiques de **24**, **25** et **30** est indiquée dans le Tableau 10. Les rendements quantiques de fluorescence de tous ces dérivés multichromophoriques sont inférieurs à 0,001. Ainsi, le rendement quantique de fluorescence de **24** est de l'ordre de 0,0006 tandis que ceux des précurseurs **5** et **29** sont respectivement 0,04 et 0,38. En fait, cette annihilation de fluorescence est probablement due à un transfert d'électron photoinduit de la triphénylamine

vers la tétrazine comme cela est reporté pour ces entités déconnectées mises ensemble en solution.^{26a}

En conclusion, les dérivés multichromophoriques synthétisés possèdent les propriétés d'absorption propres à chacun des chromophores et ne sont pas fluorescents du fait d'un probable transfert d'électron photoinduit de la triphénylamine vers la tétrazine.

IV- Application : modulation des propriétés spectroscopiques par oxydoréduction

Les composés multichromophoriques où le cœur tétrazine est lié par un atome d'oxygène à une entité triphénylamine fonctionnalisée en position para présentent trois états rédox stables et ces réactions d'oxydoréduction sont réversibles. De plus, ils possèdent des caractéristiques électrochimiques et en absorption propres à chacun des fluorophores. En outre, sous forme neutre, la fluorescence est annihilée par un transfert d'électron photoinduit. Ils rassemblent donc l'ensemble des propriétés nécessaires à la modulation de fluorescence par oxydoréduction (Figure 66).

1. Modulation des propriétés spectroscopiques par voie chimique

a) Absorption

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'oxydation par voie chimique puisque les conditions nécessaires ont déjà été déterminées ($\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, acétonitrile). L'évolution des spectres d'absorption lors de l'oxydation graduelle de **24**, **25**, **30** et **32** fait apparaître deux points isosbestiques (Figure 116a pour **24**) : le premier est situé à environ 260 nm et le second à 329, 328, 326 et 333 nm respectivement. Cela confirme l'existence d'un équilibre entre deux espèces : le dérivé multichromophorique est converti en son radical cation. Deux bandes apparaissent progressivement aux environs de 350 nm et 680 nm ainsi qu'un épaulement aux alentours de 575 nm tandis que diminue l'intensité de la bande centrée sur 300 nm (correspondant à la transition π - π^* de la triphénylamine). Lorsque l'oxydation est complète et que cette bande a disparu, celle correspondant à la transition π - π^* de la tétrazine, située dans la même région, est alors visible. Les nouvelles bandes sont attribuées au radical cation centré sur la triphénylamine, par comparaison aux spectres obtenus lors de l'étude d'oxydation des dérivés de triphénylamine (*cf.* p. 78). La corrélation de l'absorbance de la bande à faible énergie avec la quantité de perchlorate de cuivre (II) ajouté montre que l'oxydation est complète lors de l'ajout de 1,25 équivalents d'oxydant pour **24** (Figure 116b), 1,7 équivalents pour **30**, 2,0 équivalents pour **32** et au moins 2,5 équivalents pour **25**. Cela concorde avec le fait que le perchlorate de cuivre (II) est un réducteur à un électron et avec le nombre d'entités triphénylamine à oxyder. En effet, les deux entités triphénylamine d'un même composé multichromophorique sont totalement disjointes et s'oxydent donc au même potentiel. Le bichromophore bromé **25** nécessite une quantité d'oxydant plus importante que son homologue méthylé **24** car son potentiel d'oxydation est plus important du fait de la présence des atomes de brome.

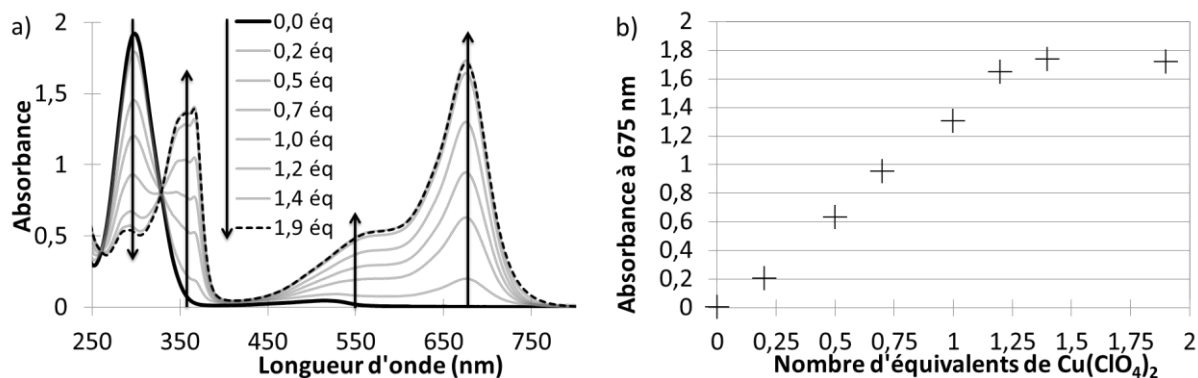


Figure 116. a) Évolution des spectres d'absorption lors de l'oxydation de **24** par $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ dans l'acétonitrile en fonction de $[\text{Cu}(\text{II})]/[\text{24}]$, $[\text{24}] = 7,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; b) Corrélation entre l'absorbance à 675 nm de **24** et la proportion d'oxydant ajouté dans l'acétonitrile

b) Fluorescence

Les spectres d'émission de fluorescence ont également été enregistrés au cours de l'oxydation progressive des composés multichromophoriques. La Figure 117 présente l'évolution de la fluorescence au cours de l'oxydation de **24**. La longueur d'onde d'excitation est choisie au point isosbestique à 329 nm. La formation du radical cation par oxydation de **24** s'accompagne d'une augmentation de l'émission de fluorescence. Il a été montré au cours de l'étude de la fluorescence des radicaux cations de la triphénylamine exposée précédemment (Figure 87) que ces derniers ne sont pas fluorescents. De plus, l'apparition d'une bande d'émission à 560 nm avec une durée de vie de l'ordre de 140 ns ($\lambda_{\text{exc}} = 327 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{ém}} = 555 \text{ nm}$) est typique des dérivés de tétrazine. Ainsi, en oxydant l'entité triphénylamine, le transfert d'électron photoinduit de la triphénylamine vers la tétrazine n'a pu s'établir et la fluorescence de la tétrazine a été restaurée, comme attendu.

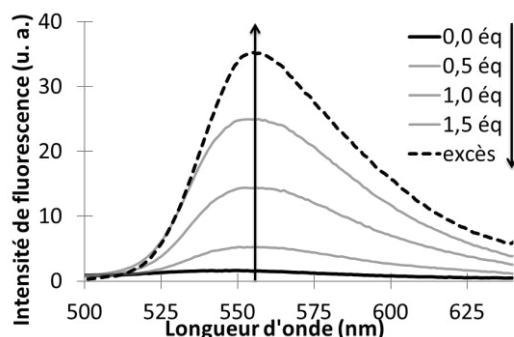


Figure 117. Évolution des spectres d'émission lors de l'oxydation de **24** par $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ dans l'acétonitrile en fonction de $[\text{Cu}(\text{II})]/[\text{24}]$, $[\text{24}] = 7,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $\lambda_{\text{exc}} = 329 \text{ nm}$

Ainsi, par oxydation totale des composés multichromophoriques, l'intensité de fluorescence maximale est multipliée par 17, 7 et 4 pour **24**, **25** et **30** respectivement. Toutefois, les rendements quantiques de fluorescence des radicaux cations de ces composés multichromophoriques restent faibles (Tableau 11) et sont très éloignés de ceux de **29** (0,38).

Tableau 11. Évolution des rendements quantiques de fluorescence de **24**, **25** et **30** dans l'acétonitrile par ajout de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ ($R = [\text{Cu}(\text{II})]/[\text{molécule}]$)

Molécule	R = 0	R=0,5	R=1,0	R=1,5	R=excès
24	0,0006	0,0018	0,0045	0,0076	0,01
25	0,0008	-	-	-	0,0013
30	0,0003	-	-	-	0,0065

Ces faibles valeurs peuvent s'expliquer par un transfert d'énergie possible car le spectre d'absorption du radical cation se recouvre avec celui de son spectre d'émission aux alentours de 550 nm (Figure 118).

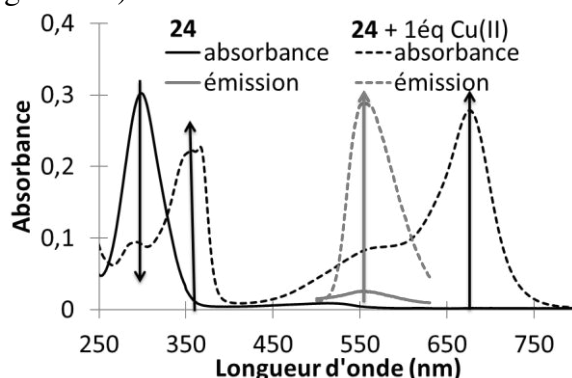


Figure 118. Propriétés spectroscopiques (absorbance en noir, émission en gris) de **24** (en continu) et de son radical cation (en pointillé) en solution dans l'acétonitrile

En résumé, la fluorescence des dérivés multichromophoriques présentant un atome d'oxygène comme lien entre les entités triphénylamine (bloquée en positions para) et tétrazine a pu être restaurée par oxydation avec le perchlorate de cuivre (II). Afin de vérifier la réversibilité de ces propriétés, l'oxydation a été réalisée par électrochimie.

De la même façon, la réduction par voie chimique du multichromophore a été testée avec du zinc activé dans le but de restaurer la fluorescence de la triphénylamine. Malheureusement, aucun changement des propriétés spectroscopiques n'a été observé. Le zinc étant sous forme solide, il est possible que la réaction d'oxydoréduction se fasse difficilement en milieu hétérogène dilué. Par conséquent, les modulations des propriétés spectroscopiques par réduction de la tétrazine ont été effectuées par voie électrochimique.

2. Modulation des propriétés spectroscopiques par voie électrochimique de **24**

Afin d'observer l'évolution des propriétés spectroscopiques par réduction des composés multichromophoriques et de tester la réversibilité du système, il est nécessaire d'utiliser l'électrochimie.

a) Oxydation

En premier lieu a été étudiée l'évolution des propriétés d'absorption de **24** en fonction du potentiel. Pour cela, un spectre d'absorption a été enregistré en circuit ouvert puis à des potentiels imposés à 0,09 ; 0,60 ; 0,92 ; 1,25 et 1,40 V (Figure 119a). Les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode d'argent et les valeurs ne peuvent donc pas être comparées à celles décrites précédemment (Tableau 9). Puis le potentiel de 1,40 V a été maintenu et plusieurs spectres d'absorption ont été acquis. Une bande apparaît vers 680 nm et un épaulement vers 550 nm, comme observé par oxydation chimique.

Au fur et à mesure du retour vers un potentiel nul, les bandes caractéristiques du radical cation disparaissent (Figure 119b). Afin de retrouver la courbe initiale, il faudrait sans doute imposer un potentiel de 0,1 V pendant plus longtemps. Néanmoins, le processus semble réversible.

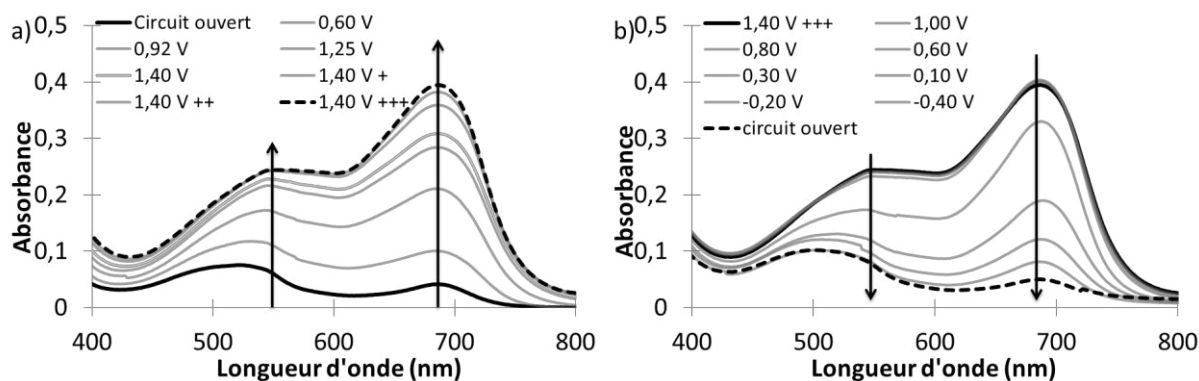


Figure 119. Évolution des spectres d'absorption de 24 en fonction du potentiel a) de 0 à 1,4 V, b) de 1,4 à 0 V (acétonitrile, Bu_4NPF_6 , Pt, Ag, Pt)

b) Réduction

Dans un second temps a été étudiée l'évolution des propriétés d'absorption par réduction électrochimique. La Figure 120 montre l'apparition de bandes à 680 nm et 550 nm, identiques à celles observées lors de l'oxydation (Figure 119). En fait, lorsque la tétrazine est réduite à l'électrode de travail, la triphénylamine est oxydée à l'électrode auxiliaire et l'absorbance totale de la solution est mesurée. Par conséquent, un mélange des bandes d'absorption caractéristiques du cation de la triphénylamine (fortes, à 550 et 680 nm) et de l'anion de la tétrazine (faible, à 465 nm) est observé.⁸⁸ Comme cette dernière bande est plus faible que celles dues au cation de la triphénylamine, ce phénomène n'a pas été remarqué dans un premier temps lors de l'oxydation de la triphénylamine, cependant il a effectivement lieu.

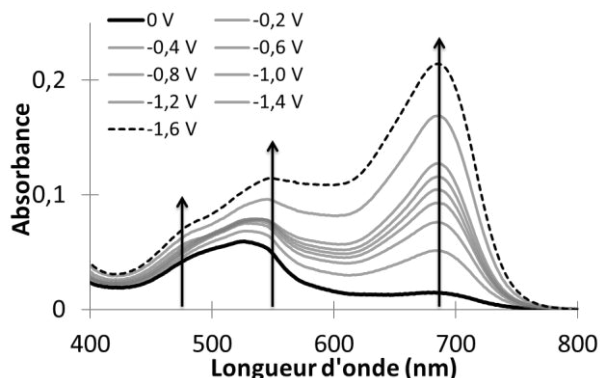


Figure 120. Évolution des spectres d'absorption de 24 en fonction du potentiel variant de 0 à -1,6 V (acétonitrile, Bu_4NPF_6 , Pt, Ag, Pt)

Finalement, les propriétés spectroscopiques peuvent effectivement être modifiées par l'état rédox du bichromophore. D'ailleurs cette modulation est réversible en ce qui concerne l'absorption. Pour ce qui est de la fluorescence, elle peut être restaurée par oxydation, cependant le rendement quantique reste faible. De ce fait, la modulation de fluorescence par voie électrochimique n'a pas été testée. De plus, le dispositif électrochimique utilisé ne conduit pas sélectivement au cation ou à l'anion du bichromophore.

V- Modélisation moléculaire

Des calculs de modélisation moléculaire ont été effectués sur les composés **24**, **25**, **30** et **32** afin d'interpréter les comportements observés. La géométrie des molécules a été optimisée par la méthode B3LYP et la base 3-21g. Un calcul de fréquence a été effectué afin de vérifier que la géométrie calculée est bien un minimum d'énergie. Enfin, un calcul de type TD-DFT a été réalisé par la méthode PBE0 et la base 6-31+g(d).

1. Optimisation de géométrie

Pour chacun de ces composés multichromophoriques, les deux cycles aromatiques liés par l'atome d'oxygène (la tétrazine et le phényle) sont dans le même plan alors que les deux autres phényles du dérivé de triphénylamine forment un angle avec ce dernier (Figure 121).

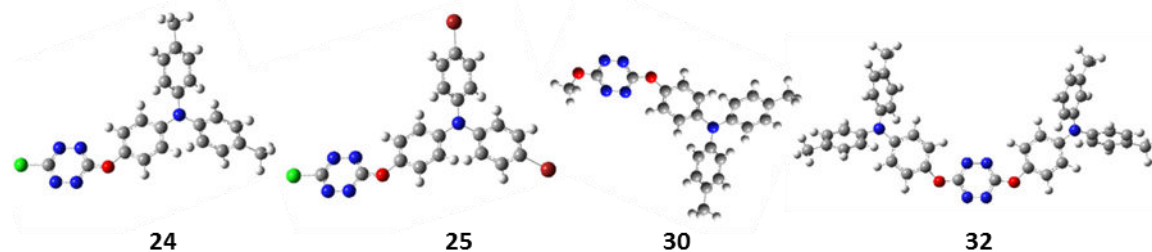


Figure 121. Géométries optimisées des bichromophores 24, 25, 30 et 32

2. Densité de spin des ions

Des calculs théoriques ont été réalisés sur les radicaux ions de **24**, **25**, **30** et **32**. Comme attendu, l'électron non apparié est localisé sur la triphénylamine lorsque le composé multichromophorique est oxydé et sur la tétrazine lorsqu'il est réduit (Figure 122).

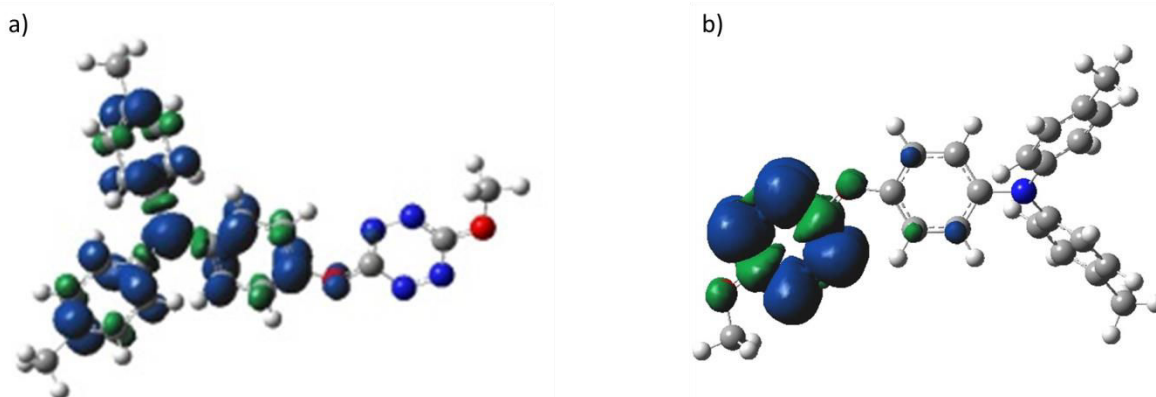


Figure 122. Densité de spin a) du radical cation de 30, b) du radical anion de 30

3. Absorption à l'état neutre : cas de **24**, **25**, **30** et **32**

Les orbitales moléculaires sont localisées sur chacun des fluorophores exceptée l'orbitale L+1 (Figure 123). La HOMO est une orbitale de type π centrée sur la triphénylamine ce qui reflète bien sa capacité à donner des électrons. La LUMO est une orbitale de type π^* centrée sur la tétrazine, reflétant sa capacité à attirer les électrons. Comme décrit précédemment (Tableau 10), ces composés possèdent une bande d'absorption à environ 305 nm, due à deux transitions : l'une de la HOMO vers l'orbitale π^* (L+1) centrée sur la tétrazine et le phényle adjacent et la seconde de la HOMO vers l'orbitale π^* (L+3) centrée sur la diphenylamine. L'important recouvrement des orbitales impliquées dans cette dernière transition explique la forte intensité de cette bande. La faible bande à environ 530 nm est due à une transition de type n- π^* localisée sur la tétrazine. La différence de symétrie des orbitales n et π^* explique la faible force d'oscillateur trouvée expérimentalement. Les calculs théoriques montrent également un faible déplacement hypsochrome lorsqu'un atome d'oxygène remplace un atome de chlore. En effet, l'effet attracteur du chlore stabilise mieux les orbitales pleines de type n que les orbitales π^* vides.

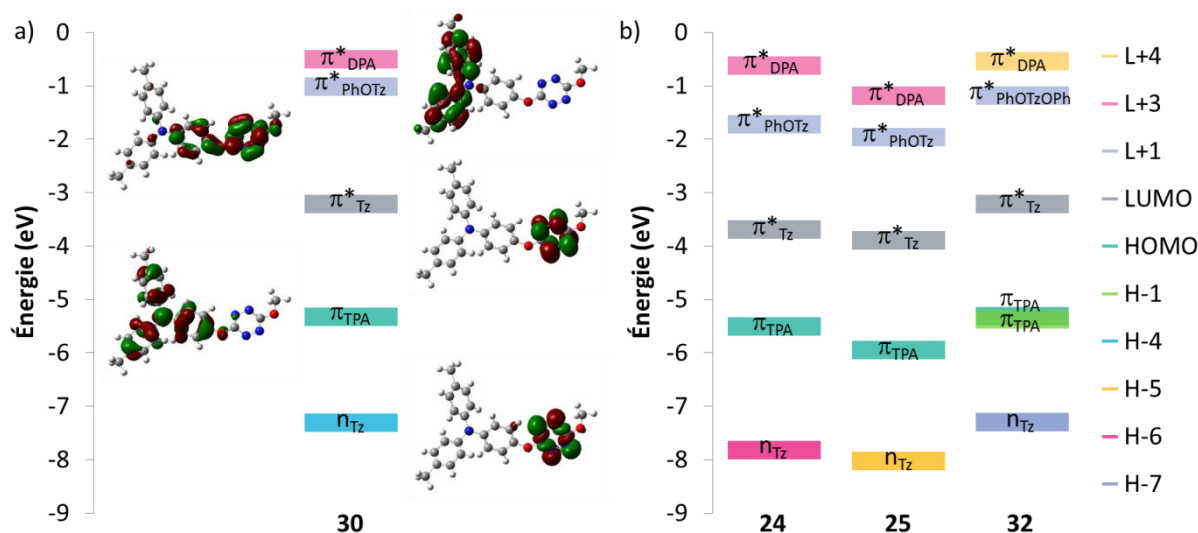


Figure 123. a) Niveaux d'énergie et représentation des orbitales de **30** impliquées dans les transitions
 b) Niveaux d'énergie des orbitales de **24**, **25** et **32** impliquées dans les transitions

Finalement, ces deux bandes sont correctement modélisées et correspondent bien aux données expérimentales, à la fois pour la longueur d'onde et pour les coefficients d'absorption molaire (Tableau 12).

Tableau 12. Propriétés d'absorption des molécules **24**, **25**, **30** et **32** expérimentales (dichlorométhane) et modélisées (dans le vide) : longueur d'onde d'absorption maximale [λ , nm] et coefficient d'absorption molaire [ϵ , L.mol⁻¹.cm⁻¹]

Molécules	$\lambda_{1\text{exp}}$	$\lambda_{1\text{calc}}$	$\epsilon_{1\text{exp}}$	$\epsilon_{1\text{calc}}$	$\lambda_{2\text{exp}}$	$\lambda_{2\text{calc}}$	$\epsilon_{2\text{exp}}$	$\epsilon_{2\text{calc}}$
24	299	307	28000	31000	523	533	580	400
25	309	314	32000	30000	524	533	540	400
30	301	336	28000	38000	533	538	650	300
32	301	350	52000	65000	536	540	690	500

Les composés symétriques **23**, **32** et **33** possèdent également une faible bande respectivement à 465, 455 et 475 nm qui n'existe pas pour les autres composés. Cette bande n'est pas modélisée par les calculs théoriques faits dans le vide sur **32**. Par conséquent, la modélisation a été effectuée dans le dichlorométhane (modèle IEFPCM), ce qui a mis évidence une bande à 422 nm due à une transition de l'orbitale H-2 (orbitale π centrée sur la triphénylamine) vers la LUMO (orbitale π^* centrée sur la tétrazine), bande à transfert de charge.

4. Absorption à l'état oxydé : cas de **30**

Expérimentalement, le radical cation de **30** présente deux bandes importantes à 362 et 683 nm ainsi qu'un épaulement à 580 nm et une faible bande à 292 nm (Figure 124).

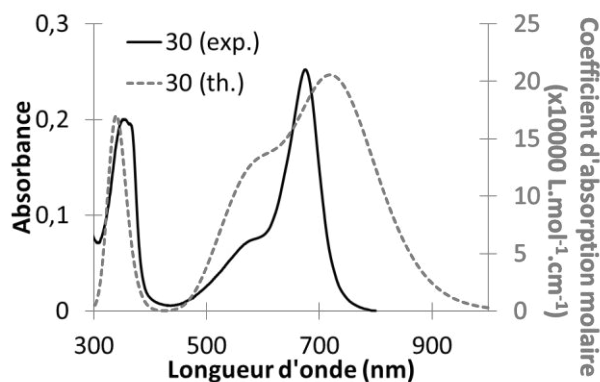


Figure 124. Spectres d'absorption du radical cation de **30** a) expérimental ($[30] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ dans l'acétonitrile), b) modélisé (dans le vide)

Des calculs théoriques ont été réalisés sur le radical cation de **30**. La bande modélisée à 730 nm est due à une transition d'une orbitale π centrée sur la tétrazine (S-2) vers la SOMO (Figure 125). L'épaule est modélisée par deux transitions ($\lambda_{\text{th.}}$: 572 et 620 nm), elles-mêmes constituées de deux contributions identiques : l'une depuis une orbitale π centrée sur la diphenylamine (S-3) vers la SOMO à 620 nm et la seconde depuis une orbitale π centrée sur le phényle (S-6) vers la SOMO à 571 nm. La transition $n-\pi^*$ de la tétrazine est calculée à 534 nm. La bande à 362 nm est due également à deux transitions : la première depuis la SOMO vers une orbitale π^* centrée sur la diphenylamine (S+4) à 340 nm et la seconde depuis la SOMO vers une orbitale π^* centrée sur le phényle (S+2) à 338 nm.

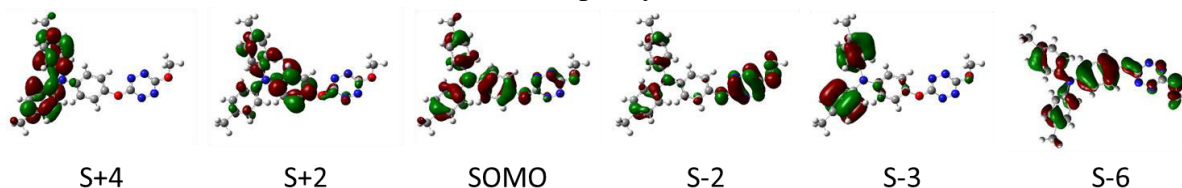


Figure 125. Orbitales moléculaires du radical cation de **30** impliquées dans les transitions

Finalement, la modélisation moléculaire est un outil efficace pour expliquer l'origine des transitions responsables des bandes d'absorption tant sur les molécules que sur les radicaux cations.

C/ Conclusion sur la modulation des propriétés spectroscopiques par oxydoréduction de composés multichromophoriques : lien oxygène

Des composés multichromophoriques où les entités tétrazine et triphénylamine sont reliées directement par un atome d'oxygène ont été synthétisés et leurs propriétés photophysiques et électrochimiques ont été étudiées. De plus les propriétés spectroscopiques des radicaux cations – générés soit par ajout de perchlorate de cuivre (II) soit par électrochimie – ont également été étudiées. Malheureusement, les études sur le radical anion ont été assez limitées. En effet, aucun réducteur chimique n'a été trouvé et le dispositif électrochimique OTTLE n'est pas optimisé pour des molécules présentant à la fois une entité réductible et une entité oxydable.

Comme attendu, les composés multichromophoriques sont très faiblement fluorescents à l'état neutre du fait d'un transfert d'électron photoinduit de la triphénylamine vers la tétrazine. La formation du radical cation stable a permis d'observer l'émission de fluorescence de la tétrazine. Toutefois, les rendements quantiques de fluorescence des radicaux cations restent faibles par rapport à celui d'une chloroalkoxytétrazine, probablement à cause d'un transfert d'énergie.

Parmi ces composés, **24** est celui dont le radical cation émet le plus, ce qui est en accord avec le fait que les tétrazines substituées par un atome de chlore et un atome d'oxygène sont celles qui ont les plus importants rendements quantiques de fluorescence. De plus, malgré la présence d'un atome de chlore sur la tétrazine pouvant être sensible aux nucléophiles, les molécules **24** et **25** se sont avérées aussi stables que les autres composés dans les conditions expérimentales utilisées. Par la suite, nous nous sommes donc intéressés à des dérivés de chlorotétrazine.

Par ailleurs, des études menées en parallèle de celle-ci au PPSM ont montré qu'un groupe phénoxy semble nuire à la fluorescence de la tétrazine.^{26e} Afin d'optimiser la fluorescence des radicaux cations des dérivés multichromophoriques, nous avons envisagé d'autres liens que le lien atome d'oxygène seul.

Finalement, pour éviter la superposition des spectres d'émission de la tétrazine et d'absorption du radical cation, nous avons envisagé de fonctionnaliser la triphénylamine par des groupements susceptibles d'induire un déplacement de cette bande d'absorption.

PARTIE 5 : MODULATION DES PROPRIÉTÉS SPECTROSCOPIQUES PAR OXYDORÉDUCTION DE COMPOSÉS MULTICHROMOPHORQUES : LIEN CH₂CH₂O

Ayant tiré des enseignements des études réalisées sur les composés multichromophoriques présentant un lien atome d'oxygène seul, nous nous sommes ensuite tournés vers des dérivés présentant un lien CH₂CH₂O entre la triphénylamine et la tétrazine. Ce lien devrait en effet maintenir les deux fluorophores à une distance suffisamment faible pour qu'un transfert d'électron photoinduit puisse s'établir à l'état neutre tout en augmentant l'émission de fluorescence de la tétrazine à l'état oxydé.

A/ Synthèses

Tout d'abord la protection de la fonction alcool du 2-(4-bromophényl)-éthanol sous forme d'acétal¹³⁹ a été réalisée de manière quantitative (Figure 126). L'intermédiaire **34** ainsi obtenu a alors été mis en présence de l'acide boronique de la triphénylamine dans les conditions de Suzuki-Miyaura^{101a,108e,121} pour donner **35** avec un rendement de 84 %. Ainsi a été accolé le lien à la triphénylamine. Ensuite, **36** a été obtenu de manière quantitative par bromation de la triphénylamine par le *N*-bromosuccinimide.¹⁴⁰

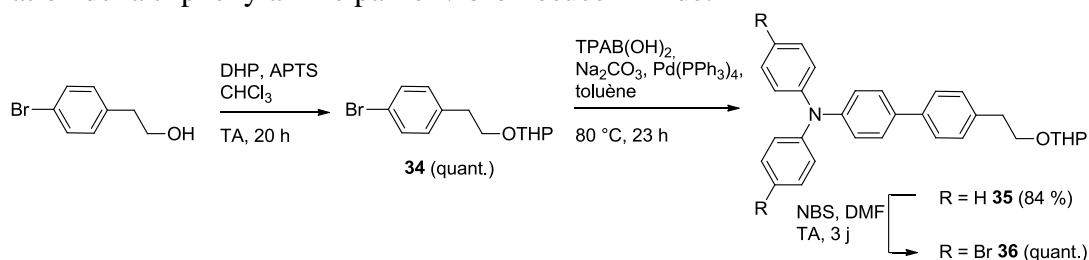
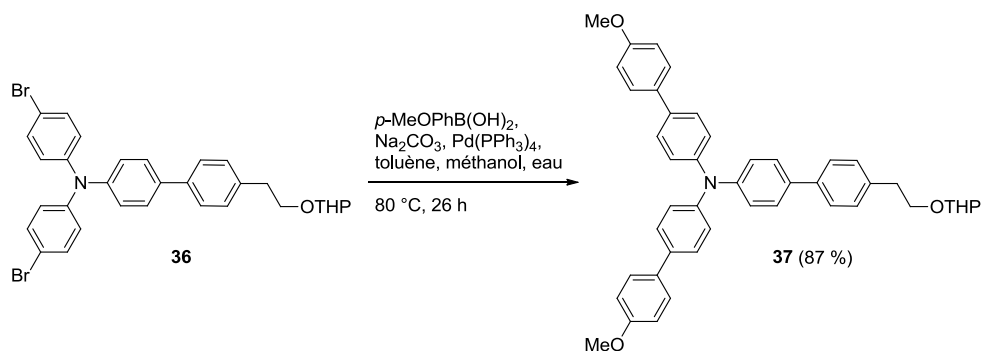


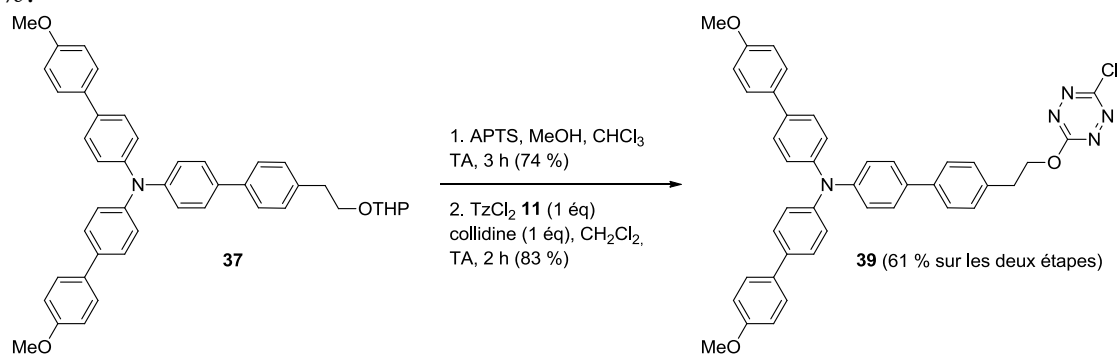
Figure 126. Mise en place du lien CH₂CH₂O sur la triphénylamine : synthèse de **36**

Les atomes de brome en position para sur la triphénylamine (**36**) rendent possibles différentes voies de fonctionnalisation. L'allongement de la conjugaison pourrait notamment déplacer les longueurs d'onde d'absorption du radical cation du bichromophore et ainsi éviter l'annihilation de la fluorescence par transfert d'énergie. Un couplage de Heck¹⁴¹ (Pd(OAc)₂, Et₃N) avec le *p*-méthoxystyrène a été tenté mais la conversion est nulle après cinq jours de chauffage.

En revanche une réaction de Suzuki-Miyaura^{101a,121} a été effectuée entre le dérivé bromé **36** et l'acide *p*-méthoxyphénylboronique avec un rendement de 87 % (Figure 127).

Figure 127. Fonctionnalisation de la triphénylamine : synthèse de **37**

La triphénylamine étant associée au lien et fonctionnalisée, la fonction alcool de **37** a alors été déprotégée¹⁴² avec un rendement de 74 % (Figure 128). Le nucléophile obtenu **38** a alors été engagé dans une substitution nucléophile aromatique de la 3,6-dichloro-*s*-tétrazine **11** dans les conditions usuelles²³ pour donner le bichromophore **39** avec un rendement de 83 %.

Figure 128. Synthèse du bichromophore **39**

Finalement, le bichromophore **39** a été synthétisé en six étapes avec un rendement global de 45 %. La triphénylamine est particulièrement enrichie par la présence des trois phényles supplémentaires et des groupements méthoxy ; cela devrait lui conférer des propriétés spectroscopiques et électrochimiques particulières. La tétrazine est substituée d'une part par un atome de chlore et d'autre part par un groupe alkoxy ; cela devrait induire une forte fluorescence lors de l'annihilation du transfert d'électron photoinduit. Les propriétés de ce bichromophore **39** ont alors été étudiées.

B/ Propriétés

I- Électrochimie

Le cyclovoltamogramme de **39** (Figure 129) présente deux systèmes parfaitement réversibles correspondant d'une part à la réduction (localisée sur la tétrazine) et d'autre part à l'oxydation (localisée sur la triphénylamine). Le potentiel de réduction $E^{0/-1}$ de **39** est de -0,97 V, ce qui est légèrement inférieur aux valeurs obtenues pour les autres chlorophénoxytétrazines **24** et **25**. Dans le cas de **39**, la triphénylamine est particulièrement enrichie en électrons (du fait de la présence des groupes méthoxy et des phényles supplémentaires) par rapport à **24** et **25**. Par conséquent, elle peut rendre difficile la formation du radical anion du bichromophore et donc abaisser son potentiel de réduction. La valeur du potentiel d'oxydation de **39** est de 0,39 V ce qui est légèrement supérieur à celle de **6** puisque **39** a un groupe donneur en moins. De plus, du fait des substituants particulièrement donneurs, **39** peut subir une deuxième oxydation également réversible.

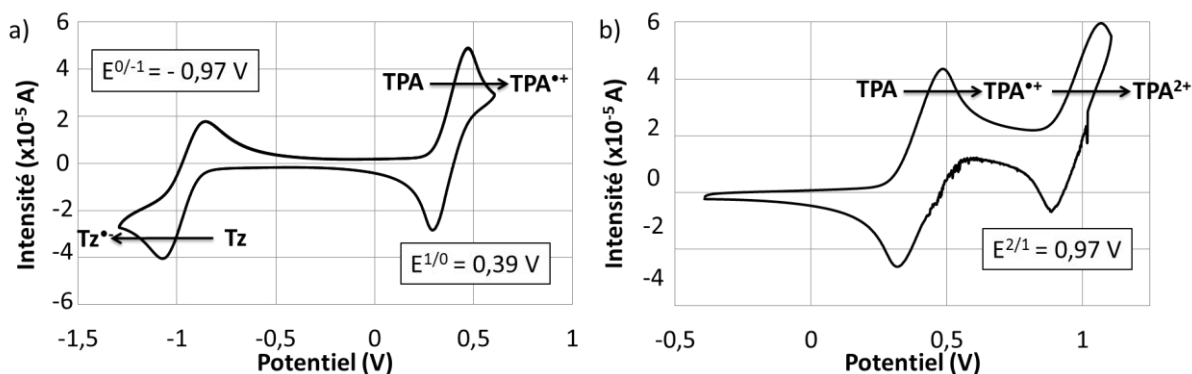


Figure 129. Cyclovoltammogrammes de **39** et potentiels standard a) entre -1,25 et 0,7 V, b) entre -0,4 et 1,2 V. Les potentiels sont référencés par rapport au ferrocène (C, Ag⁺/Ag, Pt, dichlorométhane, $\nu = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$).

Finalement, les caractéristiques électrochimiques de chacun des groupes électroactifs seuls se retrouvent dans celles du bichromophore **39**.

II- Spectroscopie

39 présente trois bandes d'absorption d'intensités différentes (Figure 130a). La bande située à 520 nm et de faible coefficient d'absorption molaire est caractéristique de la transition $n-\pi^*$ de la tétrazine. La bande localisée à 342 nm et de fort coefficient d'absorption molaire est due à une superposition de transitions $\pi-\pi^*$ localisées sur la triphénylamine d'une part et la tétrazine d'autre part (Figure 130b).

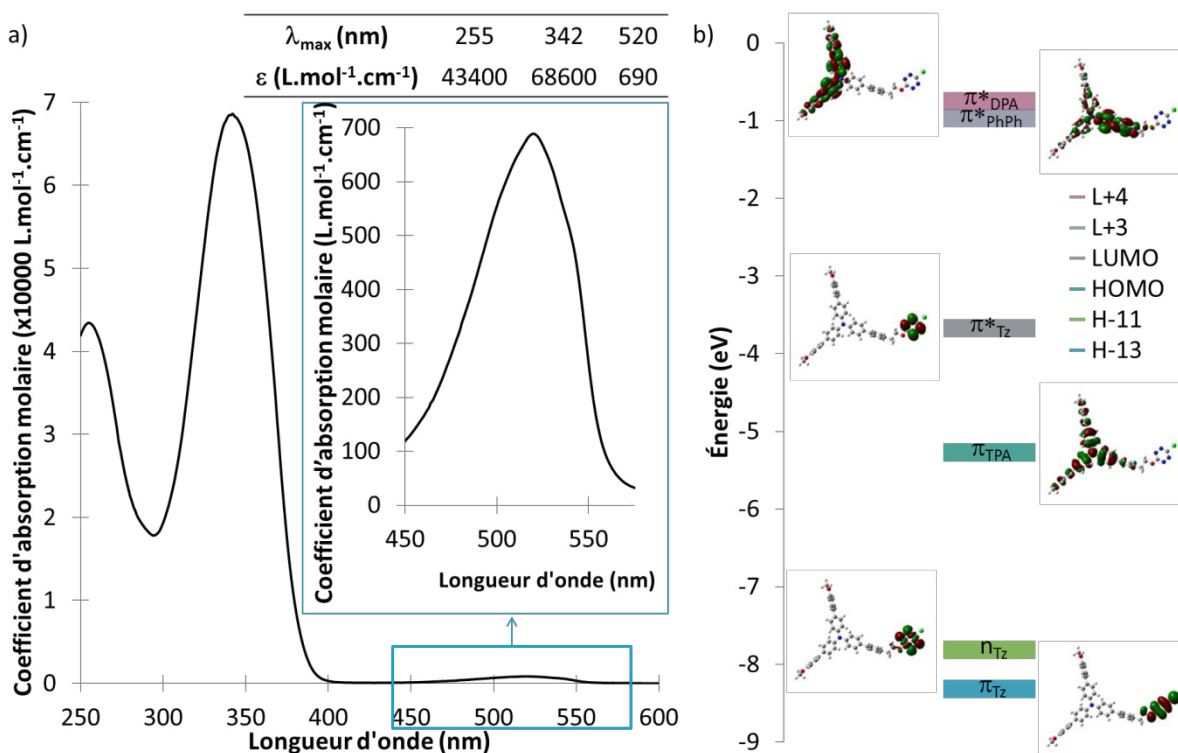


Figure 130. a) Spectre d'absorption et données photophysiques de **39** (dichlorométhane), b) diagramme d'orbitales moléculaires impliquées dans les transitions de **39**

39 n'émet pas dans la zone caractéristique des tétrazines (environ 550 nm) bien que l'orbitale $\pi(\text{Tz})$ soit plus stabilisée que l'orbitale $n(\text{Tz})$ dont les niveaux énergétiques ont été estimés respectivement à -8,32 et -7,82 eV par modélisation moléculaire. En revanche, **39** possède une large bande d'émission centrée à 429 nm (Figure 131), caractéristique de la triphénylamine ($\lambda_{\text{ém}}(\mathbf{6}) = 418 \text{ nm}$, Tableau 6). Le rendement quantique de fluorescence de

0,004 est faible par rapport à **6** du fait d'un transfert d'électron photoinduit de la triphénylamine vers la tétrazine, cependant celui-ci n'est pas aussi efficace que dans les cas précédents (*cf.* p.95). Il est responsable de l'annihilation de fluorescence de la tétrazine. En outre, la superposition des spectres d'absorption et d'excitation montre que cette fluorescence provient effectivement du bichromophore (Figure 131).

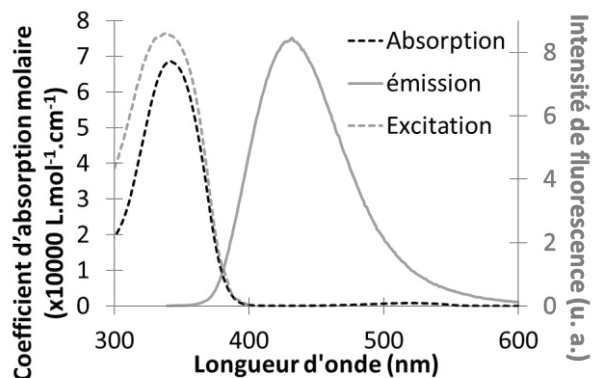


Figure 131. Spectres d'absorption (ligne pointillée noire), d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 327 \text{ nm}$, ligne continue grise) et d'excitation ($\lambda_{\text{ém}} = 432 \text{ nm}$, ligne pointillée grise) de **39** dans l'acétonitrile

Finalement, les propriétés d'absorbance de chacun des chromophores seuls se retrouvent dans celles du bichromophore **39**. **39** fluoresce légèrement ($\phi = 0,004$) dans le domaine propre à la triphénylamine car le transfert d'électron photoinduit de la triphénylamine vers la tétrazine n'est pas total.

C/ Modulation des propriétés spectroscopiques par l'état rédox

I- Évolution des propriétés d'absorption par oxydation chimique

Lors de l'oxydation de **39** par le perchlorate de cuivre (II), la bande d'absorption à 342 nm diminue tandis que des bandes apparaissent à 967, 438 et 288 nm, caractéristiques du radical cation de la triphénylamine (Figure 132). Deux points isosbestiques sont situés à 306 et 374 nm. Le radical cation de **39** absorbe peu entre 500 et 625 nm, intervalle qui comprend le domaine d'émission typique de la tétrazine. Cela permet d'envisager une restauration de la fluorescence de la tétrazine. En effet, le transfert d'énergie de la tétrazine au radical cation – possible dans le cas des bichromophores au lien oxygène – devient alors peu probable.

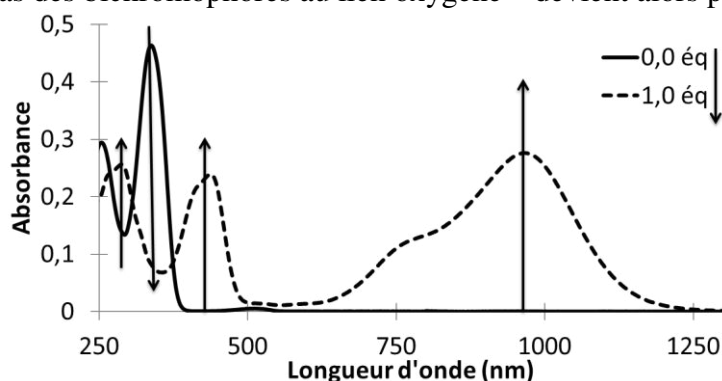


Figure 132. Spectres d'absorption lors de l'oxydation de **39** par $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ dans l'acétonitrile pour $[\text{Cu}(\text{II})]/[\text{39}] = 0$ et 1 éq , $[\text{39}] = 9,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

Finalement, l'étude de la modulation des propriétés d'absorption par oxydation chimique semble montrer que la fluorescence de **39** peut être contrôlée par oxydation.

II- Évolution des propriétés d'émission par oxydation chimique

De manière inattendue, l'oxydation de la triphénylamine ne modifie pas les propriétés d'émission dans la zone entre 500 et 625 nm. Autrement dit, la tétrazine n'émet pas même lorsque le bichromophore est oxydé.

Afin d'expliquer ce phénomène, nous nous sommes intéressés aux différents couples rédox des espèces présentes en solution lors de l'oxydation de **39**. Le potentiel du couple $Tz^*/Tz^{\bullet-}$ a été déterminé selon la formule suivante :

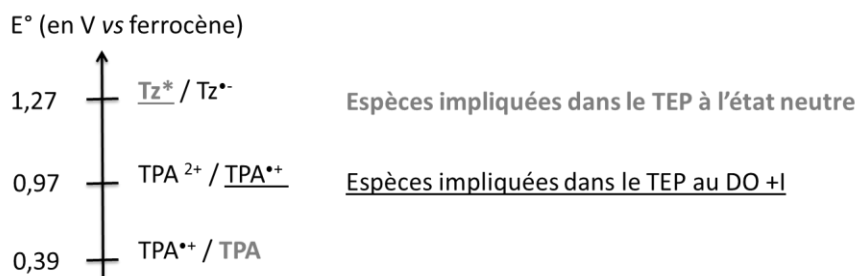
$$E_{Tz^*/Tz^{\bullet-}}^0 = E_{Tz/Tz^{\bullet-}}^0 + \Delta E_{0-0}(Tz)$$

Où $E_{Tz/Tz^{\bullet-}}^0$ est le potentiel de réduction du bichromophore **39** égal à -0,97 V et $\Delta E_{0-0}(Tz)$ est la différence d'énergie entre les niveaux vibrationnels les plus bas de l'état excité et de l'état fondamental de la tétrazine soit $\Delta E_{0-0}(Tz) = \frac{hcNa}{F\lambda}$ avec la longueur d'onde λ estimée à 553 nm (pied de la bande n- π^*).

L'équation de Rehm-Weller

$$\Delta G^0 = E_{TPA^{\bullet+}/TPA}^0 - E_{Tz^*/Tz^{\bullet-}}^0$$

donne le moyen de déterminer si un transfert d'électron photoinduit est possible ou non. Comme usuellement en thermodynamique, la réaction est favorable si $\Delta G^0 < 0$. Afin de visualiser les réactions possibles, la valeur calculée $E_{Tz^*/Tz^{\bullet-}}^0$ ainsi que les valeurs des potentiels mesurées par cyclovoltamétrie sont reportées en Figure 133. Comme attendu, à l'état neutre, un transfert d'électron photoinduit de la triphénylamine (TPA) vers la tétrazine à l'état excité (Tz^*) annihile la fluorescence de la tétrazine. De plus, au degré d'oxydation +I, le radical cation de la triphénylamine ($TPA^{\bullet+}$) est malheureusement suffisamment donneur pour réaliser un transfert d'électron photoinduit vers la tétrazine à l'état excité (Tz^*). C'est pourquoi aucune fluorescence de la tétrazine n'a pu être observée lors de l'oxydation du bichromophore **39**. Afin de pouvoir restaurer la fluorescence de la tétrazine il serait nécessaire d'oxyder le bichromophore au degré d'oxydation +II. Cela étant impossible par l'utilisation de perchlorate de cuivre (II), la modulation de la fluorescence pourrait être effectuée par voie électrochimique.



Finalement, comme attendu, le bichromophore neutre **39** n'émet pas dans la zone typique de la tétrazine du fait d'un transfert d'électron photoinduit (de la triphénylamine vers la tétrazine). Malheureusement, un deuxième transfert d'électron photoinduit (du radical cation de la triphénylamine vers la tétrazine) annihile la fluorescence de la tétrazine lorsque le bichromophore est au degré d'oxydation +I.

D/ Conclusion sur la modulation des propriétés spectroscopiques par oxydoréduction de composés multichromophoriques : lien CH₂CH₂O

En conclusion, les groupements donneurs sur la triphénylamine ont abaissé le potentiel d'oxydation du bichromophore **39** et son radical cation a donc pu être formé aisément par voie chimique (perchlorate de cuivre (II)). Le radical cation ainsi formé a été caractérisé par spectroscopie d'absorption. Toutefois, les groupements donneurs sur la triphénylamine

facilitent également la formation du dication et rendent ainsi possible un transfert d'électron photoinduit du radical cation de la triphénylamine vers la tétrazine à l'état excité. Ce transfert d'électron photoinduit est responsable de l'annihilation de la fluorescence de la tétrazine du bichromophore **39** au degré d'oxydation +I. Des études d'électrofluorochromisme sont à réaliser afin de déterminer si la fluorescence de la tétrazine peut être retrouvée au degré d'oxydation +II et si la fluorescence de la triphénylamine peut être exaltée par réduction de la tétrazine.

PARTIE 6 : MODULATION DES PROPRIÉTÉS SPECTROSCOPIQUES PAR OXYDORÉDUCTION DE COMPOSÉS MULTICHROMOPHORQUES : LIEN ÉTHYLÈNEGLYCOL

En parallèle des études sur **39** présentant un lien CH₂CH₂O, d'autres composés multichromophoriques ont été synthétisés et caractérisés. Ils présentent un lien éthylène glycol entre la tétrazine et la triphénylamine.

A/ Synthèses

I- Mise au point de la synthèse sur un composé modèle

Nous avons souhaité associer la tétrazine et la triphénylamine par un lien de type éthylène glycol qui ne devrait pas conjuguer les deux fluorophores. Dans un premier temps, nous avons cherché à optimiser la synthèse sans fonctionnaliser la triphénylamine en positions para.

Les conditions de Williamson appliquées au *p*-iodophénol et au 2-bromoéthanol¹⁴³ ont donné **40** qui a alors été engagé dans une monosubstitution sur la 3,6-dichloro-*s*-tétrazine **11**²³ (Figure 134). **41** a ainsi été obtenu en deux étapes avec des rendements moyens.

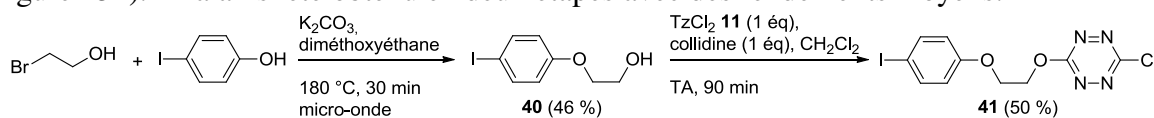


Figure 134. Lien éthylène glycol : synthèse du précurseur **41**

41 présente un lien éthylène glycol entre une tétrazine et un phényle iodé pouvant être fonctionnalisé par des couplages organométalliques. Les conditions de couplage de Suzuki-Miyaura provoquant la dégradation de la tétrazine **33**, nous nous sommes tournés vers la réaction de Hartwig-Buchwald (Figure 135).^{92a,b} **41** a donc été mis en présence de diphenylamine ou de *p*-di(bromophényl)amine dans les conditions usuelles de couplage.¹¹³ Seule la dégradation de **41** a pu être observée, sans doute due à la force de la base utilisée. D'autres conditions auraient pu être testées, cependant le faible rendement d'obtention de **41** nous a fait plutôt envisager une autre voie de synthèse.

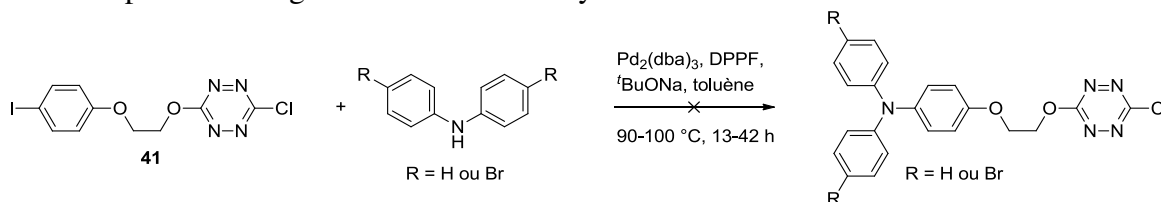


Figure 135. Couplage de Hartwig-Buchwald sur **41**

Du fait du faible rendement de la réaction de protection¹³⁹ de **40** par un groupe THP, l'obtention de **42** à partir de 2-bromoéthanol par réaction de Williamson^{133d} puis protection a été faite avec un rendement global faible de 28 % (Figure 136, voie 1).

L'ordre de ces deux réactions a donc été inversé. La réaction de protection du 2-bromoéthanol a été plus efficace que celle de **40**. **43** est ainsi obtenu avec un rendement de 84 %. La réaction de Williamson entre le *p*-iodophénol et **43** a été testée dans deux conditions différentes. Les conditions décrites par Kung¹⁴³ (chauffage micro-onde à 180 °C pendant

30 minutes) n'ont induit qu'une conversion partielle et **42** a été obtenu avec un rendement de seulement 21 %. Il est préférable d'utiliser un chauffage classique à 65 °C pendant 20 heures¹⁴⁴ qui a conduit à **42** avec un rendement quasi-quantitatif. Finalement, la synthèse de **42** à partir de 2-bromoéthanol a été optimisée avec un rendement global de 83 % (Figure 136, voie 2).

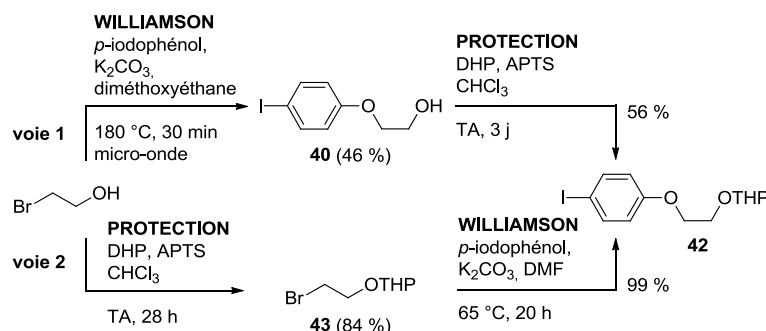


Figure 136. Voies de synthèses de **42**

42 a été mis en présence de différentes amines aromatiques dans les conditions de Hartwig-Buchwald^{92a,b} mais aucun avancement réactionnel n'a pu être constaté (Figure 137).

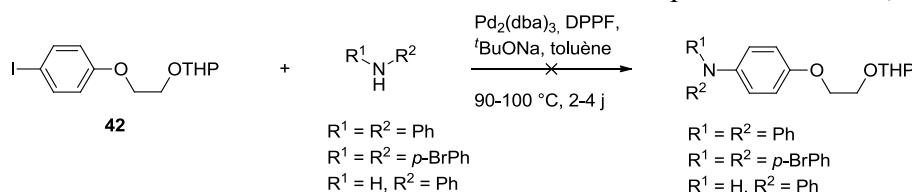


Figure 137. Couplage de Hartwig-Buchwald sur **42**

Faute de pouvoir réaliser un couplage de Hartwig-Buchwald sur **42**, nous nous sommes tournés vers un couplage de Suzuki-Miyaura.^{101a} En effet, l'introduction d'un phényle supplémentaire ne devrait pas changer sensiblement les propriétés du bichromophore final.

Le couplage de Suzuki-Miyaura^{108m} entre le dérivé iodé **42** et l'acide boronique de la triphénylamine a donné **44** avec un excellent rendement de 91 % (Figure 138). Ensuite la fonction alcool a été déprotégée pour donner **45**. Le rendement de 63 %, relativement faible pour une réaction de déprotection, s'explique par l'absence de méthanol dans cette manipulation. Le nucléophile **45** a ensuite été engagé selon une substitution nucléophile aromatique de la 3,6-dichloro-*s*-tétrazine **11**.²³ De manière assez surprenante, au lieu du produit de monosubstitution **46** attendu, le produit de disubstitution **47** a été obtenu majoritairement. D'après le suivi par chromatographie sur couche mince, le produit de disubstitution n'a pas été formé durant la manipulation à température ambiante mais vraisemblablement lors du traitement qui consiste en une simple distillation à 40 °C sous pression réduite pour éliminer le dichlorométhane. Usuellement, le produit de disubstitution est difficile à former et, par conséquent, aucune précaution n'a été prise.

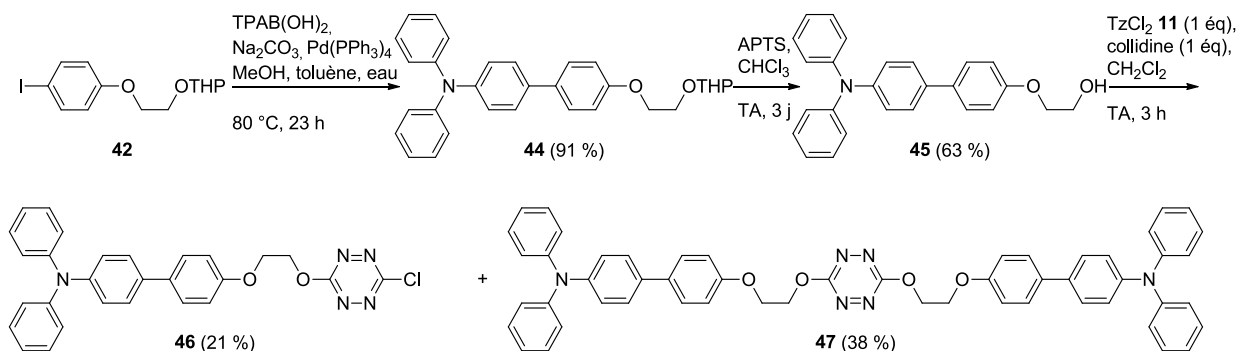


Figure 138. Synthèse des composés multichromophoriques **46** et **47**

Finalement, une voie de synthèse de l'intermédiaire **44** a été optimisée. Il est nécessaire de substituer la triphénylamine en positions para afin d'éviter tout risque de polymérisation lors de l'oxydation. Pour cela, nous avons envisagé de bromer **44** puis de fonctionnaliser le dérivé bromé. De plus, les deux dernières réactions (déprotection de l'alcool et substitution nucléophile aromatique de la 3,6-dichloro-*s*-tétrazine **11**) ont dû être optimisées.

II- Synthèses de composés avec des substituants en positions para sur la triphénylamine

Le moyen le plus simple de fonctionnaliser la triphénylamine est de bromer le composé protégé **44**. À cause de la présence du tétrahydropyrane, il est impossible d'utiliser des conditions acides. L'action du NBS dans le DMF¹⁴⁵ n'a conduit qu'à une bromation partielle (Figure 139). En effet, les composés dibromé **48** et monobromé **49** ont été obtenus dans ces conditions avec des rendements de 56 % et 43 % respectivement.

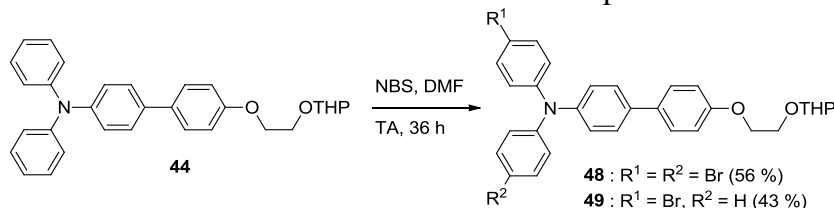


Figure 139. Bromation en positions para de la triphénylamine **44**

Le composé monobromé **49** a été utilisé pour tester la voie réactionnelle envisagée (Figure 140). Un couplage de Suzuki-Miyaura^{101a,121} a été utilisé pour fonctionnaliser le noyau triphénylamine. Le composé obtenu **50** a alors été déprotégé^{142b} (APTS, MeOH, CHCl₃) pour donner le nucléophile **51** qui a alors été engagé dans une monosubstitution de la 3,6-dichloro-*s*-tétrazine **11**.²³ Le rendement de 22 % s'explique par une mauvaise conversion. En effet, la tétrazine **11** s'est dégradée plus vite qu'elle n'a réagi et **51** s'est alors retrouvé en excès. Afin d'éviter la disubstitution, la température du bain de l'évaporateur rotatif (pour éliminer le solvant de réaction) a été fixée à 25 °C. Ainsi a été obtenu le nouveau bichromophore **52** qui possède un lien éthylèneglycol entre une tétrazine et une triphénylamine fonctionnalisée.

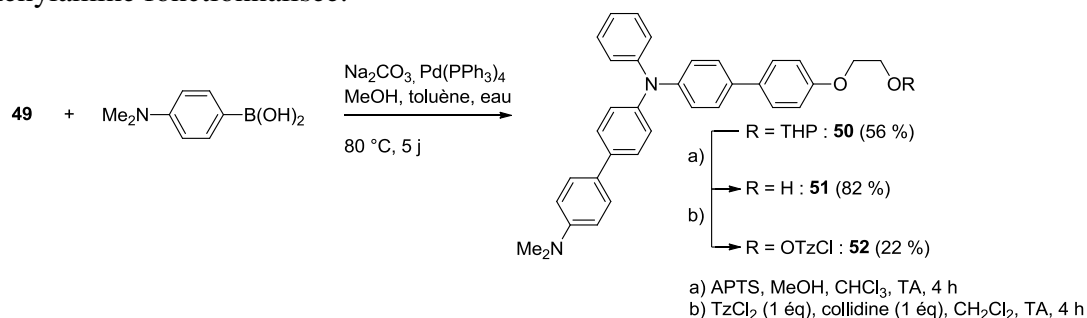


Figure 140. Synthèse du bichromophore **52**

La même voie de synthèse a été employée pour synthétiser les bichromophores **53**, **54** et **55** (Figure 141).

Le composé **48** a d'abord été fonctionnalisé par divers groupements donneurs par une réaction de Suzuki-Miyaura.^{101a,121} Les composés obtenus **56**, **57** et **58** ont été déprotégés pour donner les alcools **59**, **60** et **61** (manipulation unique, non optimisée).^{142b} Ces nucléophiles ont été mis en réaction avec la 3,6-dichloro-*s*-tétrazine **11** pour former les produits de monosubstitution **53**, **54** et **55**.²³

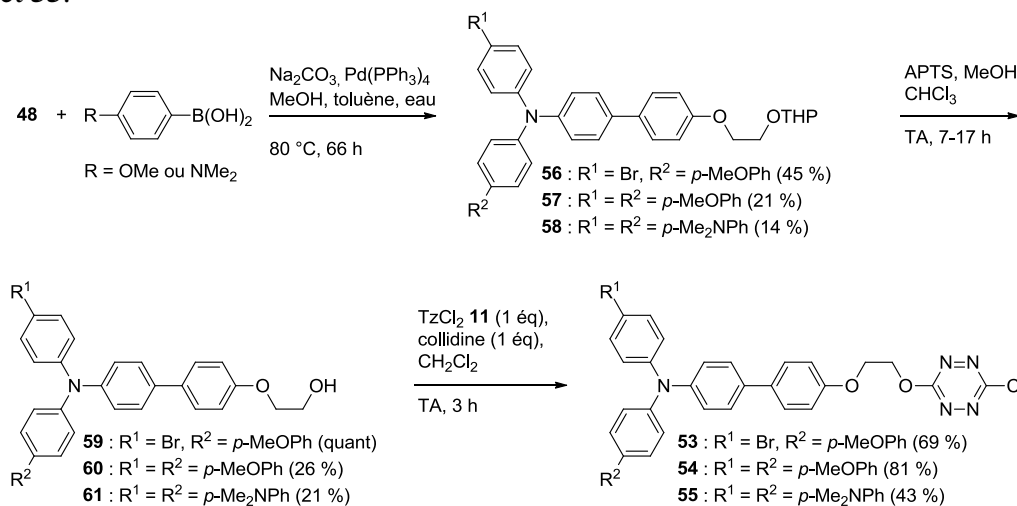


Figure 141. Synthèse des bichromophores **53**, **54** et **55**

Finalement, six nouveaux bichromophores présentant un lien éthylène-glycol entre une tétrazine et une triphénylamine ont été synthétisés. Trois d'entre eux – **53**, **54** et **55** – présentent une triphénylamine fonctionnalisée dans les positions para et sont donc intéressants pour l'application à la modulation de fluorescence par contrôle de l'état redox.

B/ Propriétés

I- Electrochimie

Les propriétés électrochimiques ont été étudiées par cyclovoltamétrie. La Figure 142 présente le cyclovoltamogramme de **53**, les autres composés (**46** et **54**) ayant une allure similaire (pour le premier cycle dans le cas de **46**). Deux paires de pics sont clairement définies et correspondent à la réduction du bichromophore (localisée sur la tétrazine) d'une part et à l'oxydation du bichromophore (localisée sur la triphénylamine) d'autre part. La différence d'intensité des pics anodique et cathodique est identique lors de l'oxydation de la triphénylamine ou lors de la réduction de la tétrazine. Ceci est en accord avec la présence d'une entité tétrazine et d'une entité triphénylamine dans le bichromophore. Par ailleurs, l'oxydation du radical cation a également pu être observée à un potentiel plus élevé.

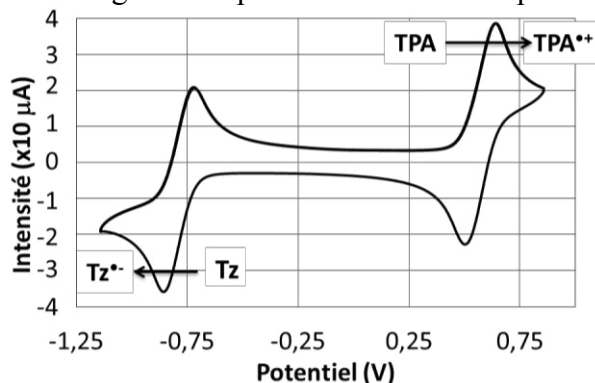


Figure 142. Cyclovoltamogramme de **53**. Les potentiels sont référencés par rapport au ferrocène (C, Ag⁺/Ag, Pt, dichlorométhane, $v = 0,1\text{ V.s}^{-1}$).

L'ensemble des potentiels standard des couples impliqués sont présentés dans le Tableau 13. Le potentiel de réduction varie entre -1,06 et -0,82 V pour les composés dont le cœur tétrazine est substitué par un groupe alkoxy et un atome de chlore tandis que celui de **47**, dont la tétrazine est liée à deux atomes d'oxygène, est bien inférieur (-1,5 V). Comme il a déjà été mentionné, un atome de chlore accepteur stabilise en effet le radical anion et facilite ainsi sa formation en augmentant le potentiel de réduction. D'ailleurs, sans doute pour cette raison, la réduction de **47** n'est pas parfaitement réversible.

Le potentiel d'oxydation varie peu lorsque les atomes d'hydrogène sont substitués par des groupements donneurs *p*-méthoxyphényl tandis qu'un atome de brome inductif attracteur provoque une déstabilisation du radical cation et donc une augmentation du potentiel standard. La présence de l'atome de brome pour **53** provoque également une augmentation du potentiel de deuxième oxydation.

Tableau 13. Potentiels standard des composés multichromophoriques **46**, **47**, **53** et **54**. Les potentiels sont référencés par rapport au ferrocène (C, Ag⁺/Ag, Pt, dichlorométhane, $\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$).

Molécule	46	47	53	54
$E^{0/-1}$ (V)	-1,06	-1,5	-0,82	-0,96
$E^{1/0}$ (V)	0,33	0,35	0,54	0,31
$E^{2/1}$ (V)	0,88	0,89	1,4	1,15

Finalement, l'ensemble des composés multichromophoriques possède les propriétés électrochimiques de chacun des composés électroactifs pris séparément. Présentant des positions para libres, **46** et **47** risquent de polymériser lors de l'oxydation.

II- Spectroscopie

Les propriétés d'absorption des composés multichromophoriques **46**, **47**, **53**, **54** et **55** ont été étudiées. La Figure 143 présente les spectres d'absorption des deux composés modèles **46** et **47**. Ils possèdent deux bandes caractéristiques : une bande dans le visible correspondant à la transition $n-\pi^*$ de la tétrazine de même intensité pour les deux composés et une bande proche des UV correspondant à une transition $\pi-\pi^*$ sur la triphénylamine d'intensité double pour **47** par rapport à **46**. **46** possède en effet une entité triphénylamine et une entité tétrazine tandis que **47** possède deux entités triphénylamine et une entité tétrazine. Comme nous l'avons déjà remarqué, la variation de la position de la bande $n-\pi^*$ de la tétrazine varie faiblement en fonction des substituants (entre 511 et 525 nm).

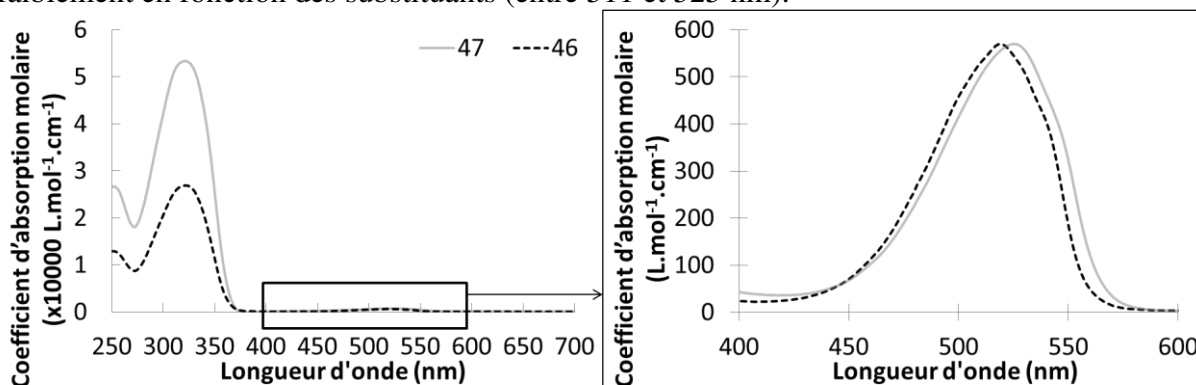


Figure 143. Spectres d'absorption de **46** (ligne noire pointillée) et **47** (ligne grise continue) dans l'acétonitrile

Comme **39**, ces composés multichromophoriques sont légèrement fluorescents dans la zone typique des triphénylamines (Tableau 14). Les durées de vie de fluorescence sont en

accord avec celles mesurées pour le précurseur **59** (1,23 et 0,023 ns). Le transfert d'électron photoinduit annihile complètement la fluorescence de la tétrazine mais seulement partiellement celle de la triphénylamine.

Tableau 14. Propriétés photophysiques des composés 46, 47, 53, 54 et 55 dans l'acétonitrile : longueur d'onde d'absorption maximale [λ_{abs} , nm], coefficient d'absorption molaire [ϵ , L.mol⁻¹.cm⁻¹], longueur d'onde d'émission maximale [$\lambda_{\text{ém}}$, nm], rendement quantique de fluorescence [Φ], durée de vie de fluorescence [τ , ns].

Molécule	λ_{abs}	ϵ	λ_{abs}	ϵ	λ_{abs}	ϵ	$\lambda_{\text{ém}}$	Φ	τ
46	n.d.	n.d.	322	26900	519	570	n.d.	n.d.	n.d.
47	n.d.	n.d.	319	53300	525	570	397	n.d.	n.d.
53	257	30200	326	55000	511	690	415	0,001 ^[a]	1,18 et 0,018
54	258	36200	337	57800	511	670	417	0,008 ^[a]	1,61 et 0,015
55	n.d.	n.d.	345	43500	504	690	426	0,06 ^[a]	n.d.

a : réf. : sulfate de quinine dans H₂SO₄ (0,5 N), $\Phi = 0,55^{138}$; n.d. : non déterminé

46, 47, 53, 54 et **55** possèdent les propriétés d'absorption propres à chacun des chromophores qui se comportent indépendamment les uns des autres. Ces composés multichromophoriques sont faiblement fluorescents du fait d'un transfert d'électron photoinduit de la triphénylamine vers la tétrazine.

III- Diagramme de potentiels et transfert d'électron photoinduit

Afin d'anticiper l'établissement de transfert d'électron photoinduit, des diagrammes présentant les potentiels rédox des différentes espèces ont été construits comme expliqué précédemment (cf. p.68). Seul **47** possède un potentiel de réduction de la tétrazine à l'état excité inférieur au deuxième potentiel d'oxydation de la triphénylamine. Pour les autres bichromophores au degré d'oxydation +I, un transfert d'électron photoinduit (du radical cation de la triphénylamine vers la tétrazine à l'état excité) est susceptible de se produire (Figure 144). Il est donc nécessaire de former le dication afin d'espérer retrouver la fluorescence de la tétrazine.

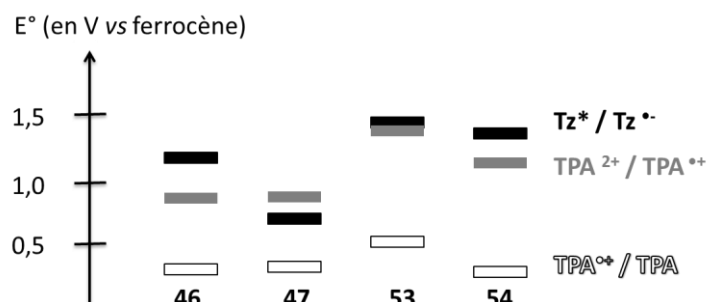
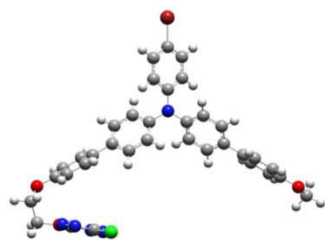


Figure 144. Valeurs des potentiels redox des couples des espèces impliquées lors de l'oxydation de 46, 47, 53 et 54

Finalement, seul **47** possède les niveaux redox adéquats à l'étude de la modulation de la fluorescence par oxydation par le perchlorate de cuivre (II), cependant ni l'oxydation ni la réduction ne sont réversibles. Pour les autres bichromophores, il est nécessaire de former le dication de la triphénylamine (par électrochimie) afin de pouvoir restituer la fluorescence de la tétrazine.

IV- Modélisation moléculaire

La modélisation moléculaire a été effectuée pour **53**. Sa géométrie a été optimisée par la méthode B3LYP et la base 3-21g. Un calcul de fréquence a été effectué afin de vérifier que la géométrie calculée est bien un minimum d'énergie. Le lien éthylène glycol crée un espace entre la triphénylamine et la tétrazine qui ne semblent avoir aucune interaction particulière (Figure 145).

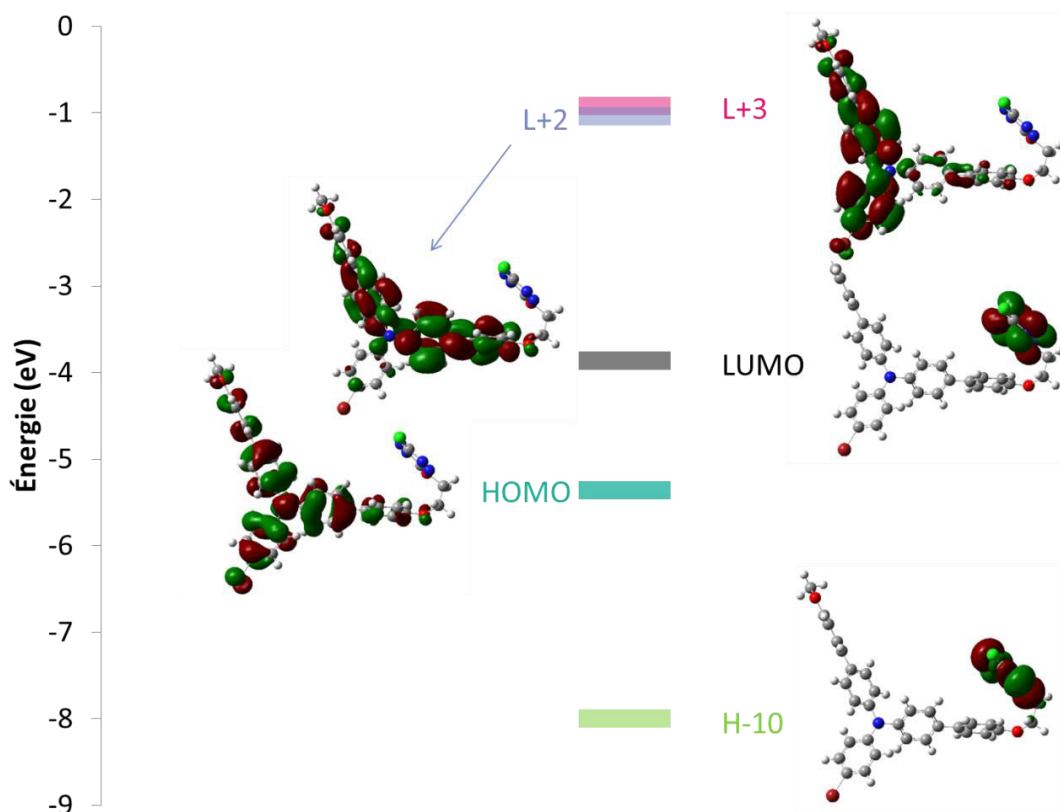
Figure 145. Géométrie optimisée de **53**

Ensuite, un calcul de type TD-DFT a été réalisé par la méthode PBE0 et la base 6-31+g(d) afin de modéliser les transitions responsables de l'absorption de **53**. Les données expérimentales et théoriques sont regroupées dans le Tableau 15. Les valeurs calculées pour les longueurs d'onde d'absorption maximale et les coefficients d'absorption molaire associés sont du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales même si elles sont toutes surévaluées. Cela peut être dû au fait que les calculs sont faits dans le vide sans qu'aucun paramètre de solvation n'ait été pris en compte.

Tableau 15. Propriétés d'absorption expérimentales (dans l'acétonitrile) et modélisées (dans le vide) de **53** : longueur d'onde d'absorption [λ_{abs} , nm] et coefficient d'absorption molaire [ϵ , L.mol⁻¹.cm⁻¹]

53	λ_{abs}	ϵ	λ_{abs}	ϵ
Exp.	326	55000	511	690
Th.	341	134000	533	940

La bande d'absorption de faible intensité localisée à 511 nm est due à une transition de l'orbitale n(Tz) vers la LUMO qui est une orbitale $\pi^*(\text{Tz})$ (Figure 146). La bande à 326 nm est due à la superposition de deux transitions ($\lambda_{\text{th.}}$: 333 et 342 nm) ayant deux contributions identiques : depuis la HOMO (orbitale π centrée sur la triphénylamine) vers des orbitales π^* (L+2 et L+3).

Figure 146. Niveaux d'énergie et représentation des orbitales impliquées dans les transitions de **53**

Finalement, la modélisation moléculaire reflète correctement les résultats obtenus expérimentalement. De plus, les transitions impliquent d'une part les orbitales situées sur la triphénylamine et d'autre part celles centrées sur la tétrazine. Aucun phénomène de transfert de charge n'est observé et les deux chromophores semblent indépendants l'un de l'autre.

En conclusion, six nouveaux composés présentant un lien éthylèneglycol entre la tétrazine et la triphénylamine ont été synthétisés. Les bichromophores **53** et **54** peuvent être facilement et réversiblement oxydés et réduits et sont faiblement fluorescents à l'état neutre. De plus, les caractérisations électrochimiques et spectroscopiques montrent que la triphénylamine et la tétrazine sont indépendantes l'une de l'autre. Par ailleurs, il a été montré qu'une double oxydation du bichromophore est nécessaire pour espérer restituer la fluorescence de la tétrazine. Enfin, **53** et **54** présentent les propriétés nécessaires pour la modulation des propriétés de fluorescence par le contrôle de l'état rédox.

C/ Modulation des propriétés spectroscopiques par l'état rédox

I- Évolution des propriétés d'absorption par oxydation chimique

Le perchlorate de cuivre (II) rend possible l'oxydation du bichromophore (DO = +I). Une solution de cet oxydant a été ajoutée progressivement à une solution de bichromophore (**53** ou **54**) conduisant ainsi à une modification des propriétés spectroscopiques.

La Figure 147a présente l'évolution des propriétés spectroscopiques d'absorption de **53** en fonction de l'ajout de perchlorate de cuivre (II). Les bandes localisées à 257 et 326 nm disparaissent tandis que de nouvelles bandes apparaissent à 991, 718, 434 et 291 nm (977, 446 et 293 nm pour **54**) caractéristiques du radical cation de la triphénylamine. La présence de points isosbestiques (à 367, 297, 271 et 240 nm pour **53** et à 374, 308, 274 et 240 nm pour **54**) montrent qu'il existe un équilibre entre le bichromophore à l'état neutre et au degré d'oxydation +I. Les spectres d'absorption de **53** en présence de 1,26 et 1,47 équivalents d'oxydant sont superposés donc 1,26 équivalents sont suffisants pour oxyder complètement **53**. D'ailleurs, le perchlorate de cuivre n'est pas suffisamment oxydant pour réaliser une deuxième oxydation de la triphénylamine. Des résultats similaires sont obtenus pour **54**.

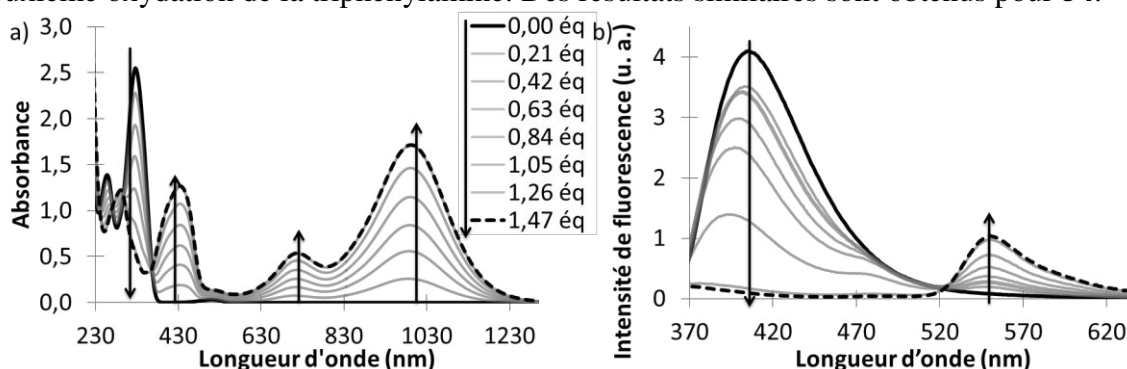


Figure 147. Évolution des spectres lors de l'oxydation de **53** par $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ dans l'acétonitrile en fonction de $[\text{Cu}(\text{II})]/[\text{53}]$, $[\text{53}] = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, a) en absorption, b) en émission, $\lambda_{\text{exc}} = 326 \text{ nm}$.

Finalement, l'oxydation de **53** et de **54** a effectivement modifié leurs propriétés d'absorption. En effet, les bandes caractéristiques de la triphénylamine ont laissé place à celles du radical cation de la triphénylamine.

II- Évolution des propriétés de fluorescence par oxydation chimique

Nous avons émis l'hypothèse que la fluorescence du radical cation de **53** et de **54** puisse être annihilée par un transfert d'électron photoinduit du radical cation de la triphénylamine à la tétrazine à l'état excité (Figure 144). Afin de la vérifier, nous avons étudié l'évolution de la fluorescence lors de l'oxydation de **53** et **54** (Figure 147b).

Tout d'abord, pour déterminer la longueur d'onde d'excitation idéale, un spectre d'excitation des bichromophores au degré d'oxydation +I a été enregistré (Figure 148). Pour **53** et **54**, la longueur d'onde maximale est à 326 nm. La bande du spectre d'excitation de **54** se situe dans le pied de bande à droite du spectre d'absorption ($\lambda_{\text{max}} = 326$ nm). Il s'agit vraisemblablement de la zone où l'entité tétrazine absorbe, le reste de la bande étant due au radical cation de la triphénylamine. En outre à 326 nm, l'absorbance diminue lors de l'ajout de perchlorate de cuivre (II) car la quantité de triphénylamine diminue (en passant sous forme radical cation), cependant la quantité de tétrazine reste constante et l'absorbance due à l'entité tétrazine ne varie donc pas au cours de l'oxydation. Par conséquent, à 326 nm, la quantité de tétrazine excitée reste constante lors de l'oxydation. La longueur d'onde d'excitation est ainsi choisie à 326 nm (et non à un point isosbestique où la tétrazine n'absorbe pas) pour l'étude de l'évolution des propriétés de fluorescence en fonction de l'ajout d'oxydant pour **53** et **54** (Figure 147b).

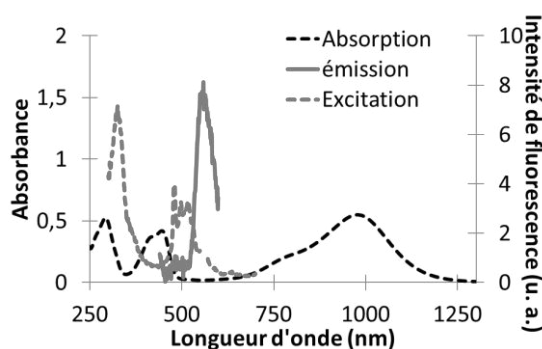


Figure 148. Spectres d'absorption (ligne pointillée noire), d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 330$ nm, ligne continue grise) et d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 560$ nm, ligne pointillée grise) du radical cation de **54** dans l'acétonitrile

La Figure 147b décrit l'évolution de la fluorescence de **53** au cours de l'ajout d'oxydant. La bande d'émission centrée à 415 nm (417 nm pour **54**), typique de la triphénylamine, diminue lorsque le bichromophore est oxydé. En effet, la quantité du fluorophore triphénylamine diminue et son radical cation ne fluoresce pas. En parallèle, une bande d'émission de fluorescence apparaît à 550 nm (558 nm pour **54**). Sa durée de vie de 153 ns (155 ns pour **54**) est typique de la tétrazine. L'oxydation du bichromophore a donc restitué la fluorescence de la tétrazine. Toutefois, malgré un spectre d'absorption quasi-nul dans le domaine d'émission de la tétrazine, le rendement quantique de fluorescence reste très faible (inférieur à 0,001). Cela est probablement dû à un transfert d'électron photoinduit du radical cation de la triphénylamine vers la tétrazine.

Finalement, les propriétés de fluorescence de **53** et **54** ont été modulées par oxydation. En effet, les bichromophores **53** et **54**, à l'état neutre, fluorescent avec une longueur d'onde d'émission maximale de 415 et 417 nm tandis que les radicaux cations fluorescent avec une longueur d'onde d'émission maximale de 550 et 558 nm. Toutefois les rendements quantiques de chacun de ces états sont très faibles, du fait de transferts d'électron photoinduits. Afin de restaurer plus efficacement la fluorescence de la tétrazine, il faudrait oxyder le bichromophore au degré d'oxydation +II, par électrochimie par exemple. De plus, des études de modulation des propriétés spectroscopiques par électrochimie pourraient être utiles pour connaître les propriétés à l'état réduit et la réversibilité du système.

D/ Conclusion sur la modulation des propriétés spectroscopiques par oxydoréduction de composés multichromophoriques : lien éthylèneglycol

En conclusion, six nouveaux bichromophores ont été synthétisés et leurs propriétés électrochimiques et spectroscopiques étudiées. Deux d'entre eux ont les caractéristiques adéquates pour la modulation de fluorescence par le contrôle de l'état rédox. L'évolution des

propriétés spectroscopiques de **54** et **55** par oxydation chimique a été étudiée. Ces systèmes émettent à différentes longueurs d'onde en fonction de leur degré d'oxydation. Cette étude doit être poursuivie par une modulation des propriétés spectroscopiques par électrochimie.

Conclusion

Dans un premier temps, sept dérivés de triphénylamine aux substituants de différentes natures ont été conçus. Des réactions variées ont été utilisées pour la synthèse du cœur triphénylamine et pour sa fonctionnalisation. Les composés ont été ensuite caractérisés par électrochimie et spectroscopie (absorption, fluométries stationnaire et résolue en temps). Les radicaux cations des dérivés de triphénylamine sont stables et peuvent être formés de manière réversible. Par ailleurs, les dérivés de triphénylamine synthétisés sont fluorescents (avec des rendements quantiques de fluorescence variant de 0,03 à 0,39) tandis que les radicaux cations ne fluorescent pas. De plus, la modélisation moléculaire a été effectuée afin de comprendre la relation entre la structure des dérivés de triphénylamine (c'est-à-dire les substituants) et leurs propriétés. Finalement, la modulation des propriétés spectroscopiques (absorption et fluorescence) par oxydation (chimique et électrochimique) a été étudiée. Non seulement les dérivés de triphénylamine sont électrochromes, ce qui est déjà décrit dans la littérature, mais ils se révèlent également électrofluorochromes. En effet, la fluorescence de ces composés a été modulée par le contrôle de l'oxydation (chimique ou électrochimique). Ainsi ont été fabriqués des systèmes réversibles à deux états rédox stables ayant des propriétés de fluorescence distinctes : au degré d'oxydation 0, ils fluorescent alors qu'au degré d'oxydation +I, ils ne fluorescent pas.

Un dérivé de triphénylamine particulier, **7**, a été synthétisé et étudié. La triphénylamine **7** présente sept formes différentes (neutre, trois espèces oxydées et trois espèces protonées) aux propriétés d'absorption et d'émission variées. Ainsi, l'ajout d'oxydant provoque une coloration de la solution en jaune puis en vert et finalement en bleu. De plus **7** est un système émissif de type allumé-éteint-allumé-éteint, lors de l'ajout progressif d'oxydant ou de protons.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à la conception d'un système à base de triphénylamine et de tétrazine ayant trois états rédox stables aux propriétés de fluorescence distinctes. Au total, les synthèses de dix-sept nouveaux bichromophores à base de tétrazine et de triphénylamine ont été optimisées. Leurs propriétés spectroscopiques et électrochimiques ont été étudiées. Les deux fluorophores semblent indépendants l'un de l'autre et les propriétés électrochimiques et d'absorption reflètent les caractéristiques de chacun des fluorophores. Ces caractérisations ont été mises en relation avec la structure du bichromophore (à savoir le lien entre les deux fluorophores et leurs substituants) grâce à des calculs de modélisation moléculaires. Ainsi ont été conçus des bichromophores susceptibles de présenter les caractéristiques nécessaires à la modulation de fluorescence par contrôle de l'état rédox. La modulation des propriétés spectroscopiques (absorption et fluorescence) par oxydation chimique a été étudiée pour une dizaine de bichromophores. De plus **24** a été étudié par spectroélectrochimie. Ainsi ont été élaborés des systèmes réversibles à deux états rédox stables aux propriétés de fluorescence distinctes (soit émissif à deux longueurs d'onde différentes, soit fluorescent et non fluorescent).

Par la suite, il serait intéressant de réaliser la spectroélectrochimie de ces bichromophores c'est-à-dire d'enregistrer leurs spectres d'absorption et de fluorescence lors de la variation d'un potentiel appliqué. Cela rendrait possible les études de leurs propriétés spectroscopiques aux degrés d'oxydation -I et +II ainsi que l'analyse de la réversibilité de cette modulation.

Chapitre 3

Composés donneur-accepteur incluant des unités triphénylamine et *s*-tétrazine pour l'absorption à deux photons et le photovoltaïque & Nouveaux accepteurs pour des transistors de type n

*Ce chapitre concerne l'étude de composés entièrement conjugués pour l'absorption à deux photons et l'électronique organique. Dans une première partie sont exposés le design, les synthèses, les propriétés électrochimiques et spectroscopiques ainsi que les données obtenues par modélisation moléculaire de composés multichromophoriques à base de *s*-tétrazine et de triphénylamines. Les résultats de l'application de composés sélectionnés en absorption à deux photons et/ou comme donneur dans des cellules photovoltaïques organiques sont ensuite présentés. Dans une seconde partie sont détaillés le design, les synthèses et les caractérisations de dérivés de *s*-tétrazine et d'isoindigo susceptibles de former la couche active d'un transistor organique à effet de champ de type n.*

Partie 1 : Composés donneur–accepteur pour l’absorption à deux photons et le photovoltaïque	125
A/ Design de composés donneur-accepteur	125
I- Design de composés donneur-accepteur pour l’absorption à deux photons	125
II- Design de composés donneur-accepteur utilisables comme donneurs dans une cellule photovoltaïque organique	127
III- Composés donneur-accepteur	129
B/ Synthèses de composés donneur-accepteur à base de s-tétrazine et triphénylamine	129
I- Lien phényle	129
II- Lien thiophène	133
III- Lien styrène	136
IV- Lien alcyne.....	140
V- Lien direct.....	141
C/ Propriétés des composés donneur-attracteur à base de s-tétrazine et de triphénylamine	146
I- Structure des composés donneur-attracteur	146
II- Spectroscopie	148
III- Électrochimie.....	151
D/ Applications	152
I- Absorption à deux photons	152
II- Cellule photovoltaïque	156
 Partie 2 : Composés accepteur – accepteur pour les transistors de type n.....	160
A/ Design de composés pour les transistors à effet de champ organiques de type n	160
I- Intérêts des transistors organiques à effet de champ (OFET) de type n	160
II- Principe de fonctionnement d’un transistor organique à effet de champ de type n.....	160
III- Critères pour le design de semi-conducteurs pour un transistor à effet de champ de type n ...	160
IV- Stratégie adoptée.....	161
B/ Synthèses de composés accepteur-accepteur	163
I- Système à base de dicétopyrrolopyrrole et de tétrazine	163
II- Système à base d’isoindigo et de tétrazine	163
III- Synthèse du dicyanoisoindigo	165
IV- Synthèse de la di(4-cyano-3-décylthiophène)-s-tétrazine	165
C/ Caractérisations	166
I- Optimisation de géométrie par modélisation moléculaire	166
II- Électrochimie.....	167
III- Spectroscopie	168

**CHAPITRE 3 : COMPOSÉS DONNEUR-ACCEPTEUR INCLUANT DES UNITÉS
TRIPHÉNYLAMINE ET S-TÉTRAZINE POUR L'ABSORPTION À DEUX PHOTONS ET LE
PHOTOVOLTAÏQUE & NOUVEAUX ACCEPTEURS POUR DES TRANSISTORS DE TYPE N**

**PARTIE 1 : COMPOSÉS DONNEUR-ACCEPTEUR POUR L'ABSORPTION À DEUX PHOTONS
ET LE PHOTOVOLTAÏQUE**

A/ Design de composés donneur-accepteur

Les composés à transfert de charge de type donneur- π -accepteur où π représente un lien conjugué sont utilisés dans des domaines variés tels que l'absorption à deux photons ou le photovoltaïque. Ce chapitre traite des composés donneur-accepteur pour lesquels la tétrazine et la triphénylamine sont conjuguées. Après avoir synthétisé plusieurs molécules présentant différents liens, leurs propriétés ont ensuite été étudiées et certains composés ont été sélectionnés en fonction des critères de l'application souhaitée.

I- Design de composés donneur-accepteur pour l'absorption à deux photons

Nous nous intéressons au cas de l'absorption à deux photons simultanés et non successifs.

1. Intérêts de l'absorption à deux photons

L'intensité de l'absorption à un photon dépend linéairement de l'intensité de la lumière reçue tandis que celle de l'absorption à deux photons (2PA) dépend du carré de l'intensité de la lumière reçue. Afin que la molécule puisse absorber deux photons de manière simultanée, il est nécessaire d'utiliser une excitation par laser. Ainsi l'absorption à deux photons est particulièrement forte au point focal du rayon du laser incident. L'absorption à deux photons est donc beaucoup plus localisée que celle à un photon. De plus, les photons utilisés sont deux fois moins énergétiques que pour l'absorption à un photon et par conséquent moins dangereux.

Du fait de ces propriétés, les composés possédant une forte section efficace d'absorption à deux photons peuvent être utilisés pour de nombreuses applications dans des domaines variés :

- Microscopie et bioimagerie^{109f} : l'observation des tissus est faite plus en profondeur et avec une meilleure résolution qu'avec l'absorption à un photon,
- Thérapie photodynamique¹⁴⁶ : l'action de certains agents pharmaceutiques peut être provoquée par l'absorption de photons ; il est préférable d'utiliser des photons de faible énergie (donc l'absorption à deux photons) moins cytotoxiques et mutagènes et pénétrant plus en profondeur,
- Stockage de données à trois dimensions¹⁴⁷ : l'écart entre les différentes couches est réduit et la dispersion limitée par rapport à l'absorption à un photon,
- Limitation optique^{109c,148} : des rayons émis par des lasers, dangereux du fait de leur puissance, peuvent être bloqués tandis que les rayons émis par les sources usuelles (soleil, lampe, etc...) sont susceptibles d'être transmis,
- Up-converting lasing¹⁴⁹ : une source infra-rouge peut être convertie en une source UV-visible,
- Microfabrication¹⁵⁰ : des structures complexes à trois dimensions peuvent être réalisées à l'échelle d'une centaine de nanomètres.

2. Caractéristiques des composés à forte section efficace à deux photons

La comparaison des sections efficaces de molécules de structures proches permet de déterminer quelques relations entre la structure et l'absorption à deux photons¹⁵¹ (Figure 149) :

- Une longue chaîne conjuguée est préférable à une courte (Figure 149a : $\delta(\#113) > \delta(\#112)$),
- Un lien alcyne est équivalent à un lien alcène (Figure 149b : $\delta(\#114) \sim \delta(\#115)$),
- Un composé $\mathbb{D}-\pi-\mathbb{D}$ est plus performant qu'un composé $\mathbb{A}-\pi-\mathbb{A}$ (Figure 149c : $\delta(\#116) > \delta(\#117)$),
- Un composé $\mathbb{D}-\pi-\mathbb{A}-\pi-\mathbb{D}$ est plus performant qu'un composé $\mathbb{D}-\pi-\mathbb{D}$ (Figure 149d : $\delta(\#118) > \delta(\#119)$)

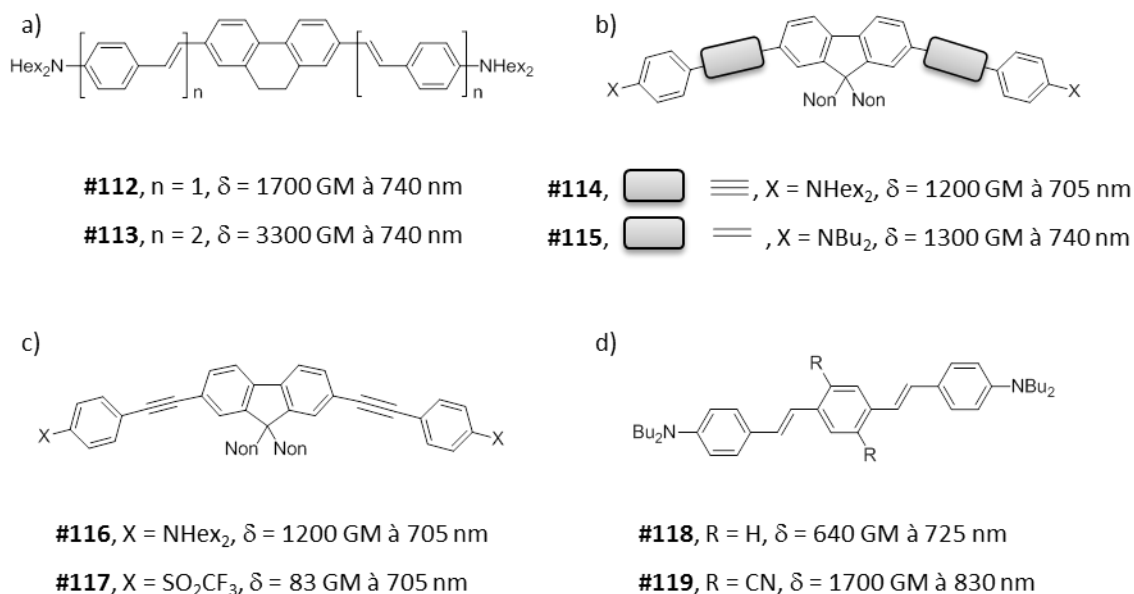


Figure 149. Relation entre la structure d'une molécule et sa section efficace à deux photons (mesurée par TPEF^{iv})

Finalement, la structure idéale est de type $\mathbb{D}-\pi-\mathbb{A}-\pi-\mathbb{D}$ où π représente une longue chaîne conjuguée. En plus de la structure moléculaire et du lien, d'autres facteurs peuvent également influencer sur les résultats d'absorption à deux photons : la caractère à transfert de charge intramoléculaire ainsi que les forces du donneur et de l'accepteur.¹⁵²

3. Design d'une molécule susceptible d'avoir une forte section efficace d'absorption à deux photons

Afin d'obtenir une molécule avec une importante section efficace à deux photons, nous avons pensé conjuguer un donneur et un accepteur par un lien de type π . La triphénylamine est un donneur couramment utilisé en absorption à deux photons^{94a,109,153} et la tétrazine est un aromatique fortement électroattracteur. Finalement, nous avons souhaité concevoir, pour l'absorption à deux photons, des bichromophores à base de tétrazine (accepteur) et de triphénylamine (donneur) de types $\mathbb{D}-\pi-\mathbb{A}$ et $\mathbb{D}-\pi-\mathbb{A}-\pi-\mathbb{D}$.

^{iv} TPEF : fluorescence excitée à deux photons

II- Design de composés donneur-accepteur utilisables comme donneurs dans une cellule photovoltaïque organique

1. Intérêts des cellules photovoltaïques organiques

Alors que les besoins énergétiques ne cessent d'augmenter, les énergies nucléaires et fossiles, non-renouvelables, sont de plus en plus critiquées (pollutions, catastrophes). Une solution alternative consiste à exploiter des ressources renouvelables, parmi lesquelles l'énergie lumineuse provenant du soleil. En effet, chaque année, la Terre reçoit $1,6 \times 10^{18}$ kWh en énergie solaire, soit plus de dix mille fois la consommation mondiale d'électricité.¹⁵⁴

Les cellules photovoltaïques organiques présentent de nombreux avantages par rapport aux cellules photovoltaïques inorganiques : elles peuvent être déposées sur de grandes surfaces, à grande vitesse, par des techniques classiques d'impression, sur des supports souples et légers, à moindre coût.⁷⁵ L'importance et la performance des cellules photovoltaïques organiques ont toutes deux largement augmenté ces vingt-cinq dernières années.¹⁵⁵ Toutefois, pour l'instant, elles possèdent une durée de vie et un rendement de conversion plus faibles que les cellules photovoltaïques inorganiques. Dans ce contexte, il est intéressant de développer de nouvelles molécules plus efficaces.

2. Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique

Bien que les cellules photovoltaïques organiques bicouches à hétérojonction planaire ne soient pas les cellules photovoltaïques organiques les plus performantes, nous avons choisi de tester des composés comme donneur dans ce type de cellule qui fournit des résultats reproductibles pouvant être facilement comparés aux résultats de la littérature. L'idée est de relier la structure et les propriétés d'une molécule à son efficacité comme donneur dans une cellule photovoltaïque.

Son principe de fonctionnement est schématisé dans la Figure 150. Tout d'abord, le donneur, constitué d'un assemblage de petites molécules, absorbe la lumière à travers la cathode transparente. Ainsi sont générés les excitons qui diffusent alors vers l'interface donneur/accepteur. Là, les charges sont séparées : les électrons sont transportés par l'accepteur et collectés à l'anode et simultanément les trous sont transportés par le donneur et collectés à la cathode. Cela crée une différence de potentiel entre les électrodes et du courant est ainsi généré.

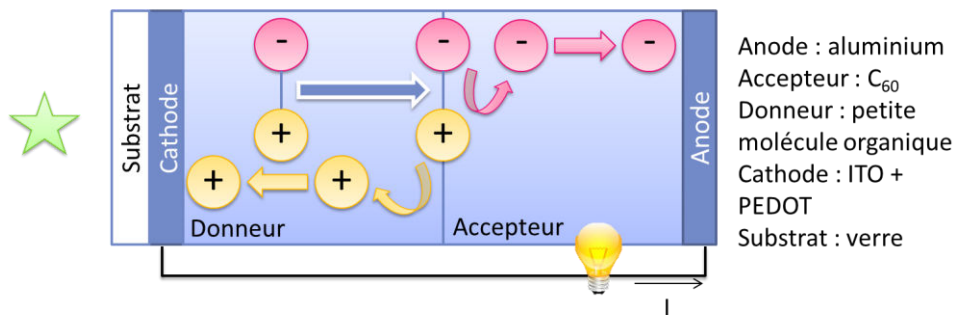


Figure 150. Structure et principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique à hétérojonction planaire

Afin de caractériser la performance d'une cellule photovoltaïque, quatre valeurs sont généralement données :

- La tension de court-circuit V_{CO} : elle doit être la plus haute possible afin d'obtenir une puissance importante. Sa valeur dépend essentiellement de la différence entre les niveaux énergétiques de la LUMO de l'accepteur et de la HOMO du donneur et peut être affectée par la perte de charge aux interfaces matériaux/électrodes.

- Le courant de court-circuit I_{CC} : il doit être le plus haut possible afin d'obtenir une puissance importante. Sa valeur dépend essentiellement de l'efficacité de génération des excitons et de la mobilité des porteurs de charge.
- Le facteur de forme FF : il doit être le plus proche possible de 1 afin d'obtenir une puissance importante. Sa valeur dépend essentiellement de la morphologie des différentes couches et de la qualité de leurs interfaces.
- Le rendement de conversion en puissance η : il est proportionnel à V_{CO} , I_{CC} et FF.

3. Caractéristiques du donneur dans une cellule photovoltaïque organique

Dans ce système, nous nous sommes intéressés à la petite molécule dont est constituée la couche du donneur. Cette molécule doit remplir certaines fonctions :

- Absorber des photons,
- Générer des excitons,
- Rendre possible la diffusion des excitons jusqu'à l'interface donneur/accepteur (et éviter la recombinaison de charges),
- Favoriser la séparation des charges à l'interface,
- Transporter les trous jusqu'à l'électrode.

De plus, les niveaux des orbitales frontières du donneur (relatifs à ceux de l'accepteur et du PEDOT) jouent sur les différentes caractéristiques de la cellule photovoltaïque (Figure 151).

La HOMO du donneur doit être relativement basse pour avoir une tension en circuit ouvert V_{CO} importante¹⁵⁶ et induire un transfert de trous au PEDOT efficace. La LUMO doit être suffisamment haute pour faciliter le transfert d'électrons à l'accepteur, ici le C₆₀ (au moins 0,3 eV au-dessus de la LUMO de l'accepteur). De plus la différence énergétique entre la LUMO et la HOMO du donneur doit être suffisamment petite pour absorber la lumière solaire et pour avoir une intensité de court-circuit I_{CC} importante. Les niveaux idéaux de ces orbitales correspondent donc à un compromis entre tous ces paramètres et se situent ici à environ -3,6 eV pour la LUMO et -5,0 eV pour la HOMO.^{156a}

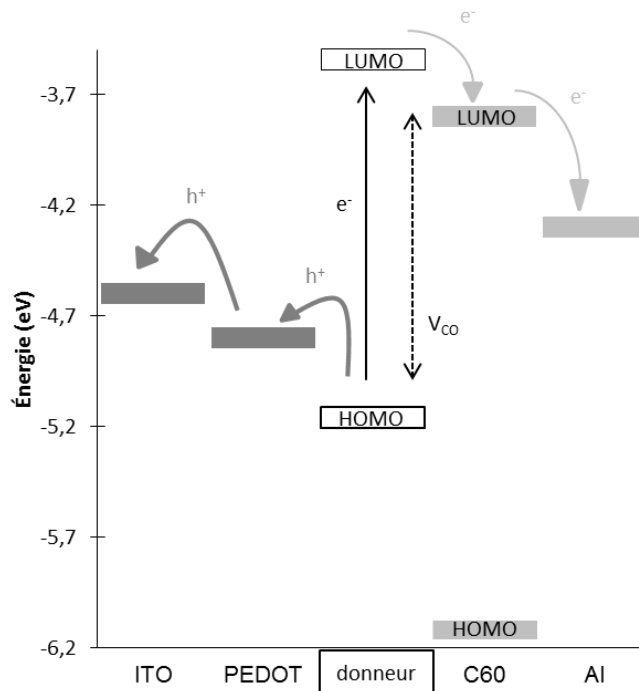


Figure 151. Niveaux d'énergie des orbitales des différents constituants de la cellule photovoltaïque

4. Design d'une petite molécule à utiliser comme donneur dans une cellule photovoltaïque organique

Afin de répondre au mieux à l'ensemble de ces critères, nous avons pensé à un bichromophore de type donneur–accepteur. La présence conjointe d'un donneur et d'un accepteur devrait faciliter la génération des excitons et la séparation de charge. De plus, une bande à transfert de charge dans le visible est susceptible d'augmenter l'absorption de la lumière solaire.

La triphénylamine a été choisie comme donneur. En effet, elle devrait s'ajuster à une énergie de la HOMO de -5,0 eV. De plus, les dérivés de triphénylamine sont des transporteurs de trous efficaces qui peuvent absorber dans toute la gamme du visible, selon leur substitution. Ils sont d'ailleurs très utilisés dans les cellules photovoltaïques organiques.

L'introduction d'un accepteur comme la tétrazine devrait abaisser la LUMO à environ -3,6 eV. Par ailleurs, la tétrazine devrait structurer la couche par strates grâce aux interactions de type π -stacking. Ainsi la morphologie par couches successives du bichromophore devrait favoriser la diffusion des excitons, le transport des trous et améliorer le facteur de forme FF.

En conclusion, nous avons souhaité concevoir des bichromophores à base de tétrazine et de triphénylamine à utiliser comme donneurs dans une cellule photovoltaïque organique.

III- Composés donneur-accepteur

Pour chacune des deux applications décrites, il est nécessaire de coupler un donneur et un accepteur par un lien induisant une conjugaison entre les deux chromophores. Nous avons choisi la tétrazine comme accepteur et la triphénylamine comme donneur. En ce qui concerne le lien entre les deux chromophores, de nombreuses structures ont été envisagées : alcène, phényle, thiophène, styrène et lien direct où un atome de carbone de la tétrazine est directement lié à un atome de carbone de la triphénylamine (Figure 152). Nous avons souhaité étudier l'influence du lien sur les propriétés des bichromophores.

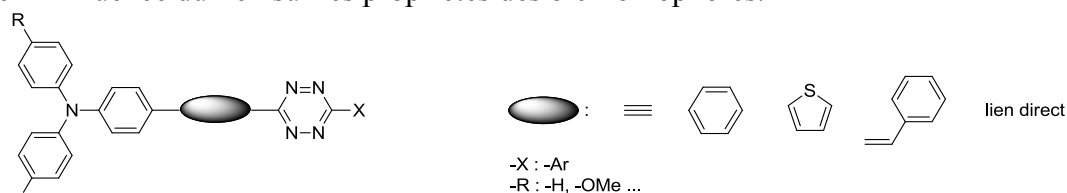


Figure 152. Bichromophores envisagés pour l'absorption à deux photons et le photovoltaïque

B/ Synthèses de composés donneur-accepteur à base de s-tétrazine et triphénylamine

I- Lien phényle

Le phényle est le cycle aromatique le plus simple car de type hydrocarbure et possédant six électrons délocalisables. De plus, il est possible d'étudier l'influence de la position de substitution (ortho, méta, para) sur les propriétés de ces molécules.

Deux voies de synthèses ont été envisagées pour l'obtention des composés centrosymétriques présentant un lien phényle entre la tétrazine et les triphénylamines (Figure 153).

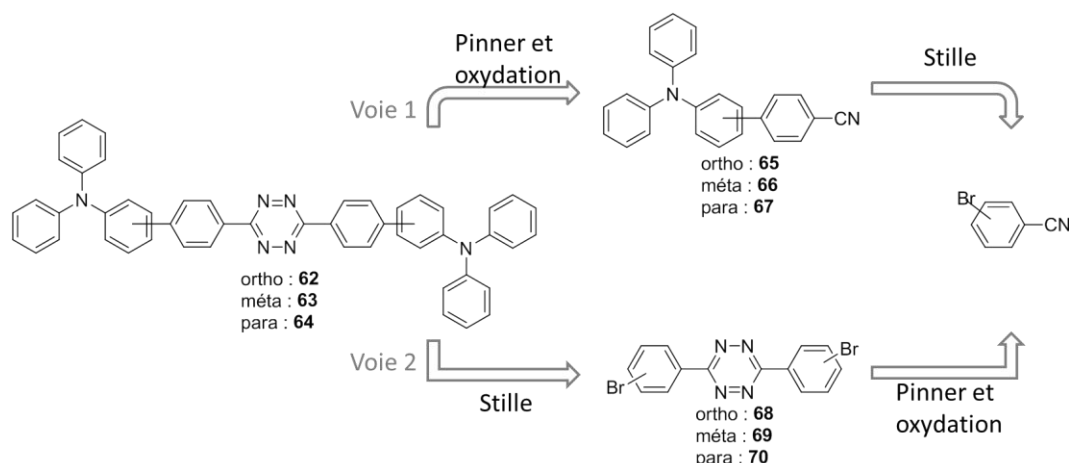


Figure 153. Rétrosynthèses des composés 62, 63 et 64

1. Synthèse par réaction de Pinner de triphénylaminophénylnitrile obtenu par réaction de Stille (voie 1)

a) Synthèse des triphénylaminophénylnitriles par réaction de Stille

La synthèse des triphénylaminophénylnitriles **65**, **66** et **67** est présentée en Figure 154. La première étape a consisté en une monobromation de la triphénylamine.¹⁵⁷ Un seul équivalent d'agent de bromation NBS a été utilisé mais la conversion a été partielle (triphénylamine observée en CCM à la fin de la réaction mais non isolée ensuite) et le composé dibromé a également été formé (5 %). La triphénylamine monobromée **71** a cependant été obtenue avec un rendement correct de 69 %.

Le dérivé stannylé **72** a ensuite été formé à partir de **71** par échange halogène/métal par l'action de butyllithium suivi d'un ajout de chlorure de tributylétain Bu₃SnCl.¹⁰² Ce composé se dégradant sur colonne (silice et alumine, basique ou neutre), il a été utilisé sans purification ultérieure comme cela est fait pour des composés similaires.¹⁵⁸ Le rendement de 50 % a été estimé par RMN, le co-produit est la triphénylamine, formée vraisemblablement par protonation de la triphénylamine lithiée. Le réactif **71** a été totalement consommé lors de la réaction. L'addition de chlorure de tributylétain Bu₃SnCl a donc été l'étape limitante de cette étape réactionnelle. Malgré son ajout en excès et l'utilisation des conditions anhydres, le rendement n'a pu être augmenté.

Le dérivé stannylé **72** a alors été mis en présence de bromobenzonitrile (en position ortho, méta ou para) dans les conditions de Stille.¹⁰² Les triphénylaminophénylnitriles en positions ortho **65**, méta **66** et para **67** ont été obtenus avec des rendements allant de 28 % à 44 %, résultats reflétant sans doute l'influence de l'encombrement stérique lors de la réaction.

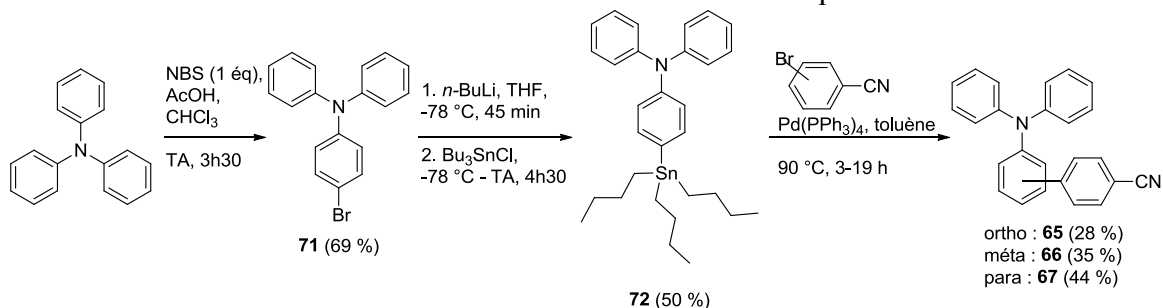


Figure 154. Synthèse des triphénylaminophénylnitriles **65**, **66** et **67**

b) Réaction de type Pinner à partir de triphénylaminophénylnitriles

Ensuite, les triphénylaminophénylnitriles **65**, **66** et **67** ont été mis en réaction selon les conditions de Pinner modifiées¹⁶ (Figure 155). Même avec des conditions drastiques (tube à pression, haute température, large excès d'hydrazine), les dihydrotétrazines **73**, **74** et **75** n'ont

pas été obtenues. Aucune dégradation n'a été observée, la conversion est nulle. Les triphénylaminophénylnitriles **65**, **66** et **67** n'ont pas réagi avec l'hydrazine en présence de soufre. Ce résultat est approfondi au chapitre 4.

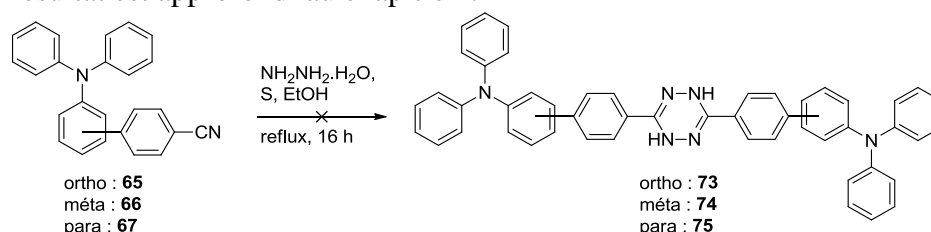


Figure 155. Réaction de Pinner à partir des triphénylaminophénylnitriles **65**, **66** et **67**

Finalement, les triphénylaminophénylnitriles **65**, **66** et **67** ne réagissant pas dans les conditions de Pinner, il a été nécessaire d'envisager une autre voie de synthèse des composés **62**, **63** et **64** : la voie 2 (Figure 153).

2. Synthèse par réaction de Stille à partir de di(bromophényl)-s-tétrazines obtenues par réaction de Pinner (voie 2)

Nous avons donc inversé l'ordre des étapes. Nous avons pensé commencer par une réaction de type Pinner pour synthétiser les précurseurs di(bromophényl)-s-tétrazines puis fonctionnaliser ces derniers par un couplage de Stille avec le dérivé stannylé **72**.

a) Synthèse de di(bromophényl)-s-tétrazines

Par réaction de Pinner¹⁵⁹

Nous avons mis les bromobenzonitriles (en positions ortho, méta et para) dans les conditions de Pinner modifiées (Figure 156). Ainsi ont été obtenues les dihydro-s-tétrazines **75**, **76** et **77**. Ces composés jaunes ne sont pas stables à l'air car ils s'oxydent rapidement en présence de dioxygène et, par conséquent, ne sont pas aisément caractérisables, d'autant plus qu'ils sont relativement insolubles dans les solvants organiques usuels.

Ils ont donc été immédiatement oxydés par action de l'acide nitreux formé *in situ* pour donner les tétrazines rose **68**, **69** et **70** avec des rendements variant de 35 à 74 %. Le rendement modeste pour **70** s'explique par sa faible solubilité qui rend sa purification difficile (par colonne de chromatographie ou recristallisation). Par ailleurs, l'obtention de **76** par cette méthode est non reproductible.

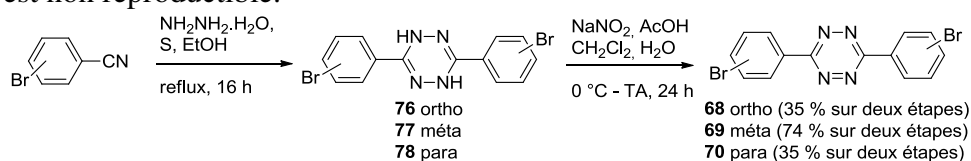


Figure 156. Synthèse des di(bromophényl)-s-tétrazines **68**, **69** et **70** par réaction de Pinner

Par réaction de Stollé¹⁹

Une autre voie de synthèse de **68** a donc été testée¹⁶⁰ (Figure 157).

La première étape a consisté en l'addition nucléophile de l'hydrazine sur deux entités de chlorure d'acide suivie d'un départ du nucléofuge ion chlorure Cl^- . Cette réaction faite dans le méthanol à température ambiante a été très vive et a conduit à un rendement moyen (37 %) tandis que l'utilisation de pyridine, d'une concentration plus faible en réactif et le refroidissement à 0 °C a mené à **79** avec un rendement de 80 %.

79 a ensuite été transformé par action du pentachlorure de phosphore pour donner **80** avec un rendement de 60 %.

80, en présence d'hydrazine, a conduit à la dihydrotétrazine **76** qui a ensuite été oxydée dans les conditions classiques pour donner **68** avec un rendement de 74 % sur deux étapes.

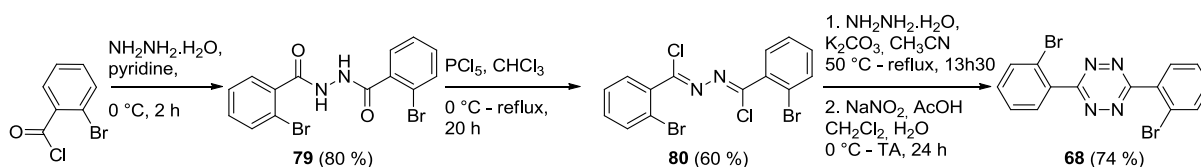


Figure 157. Synthèse de **68** à partir d'un chlorure d'acide

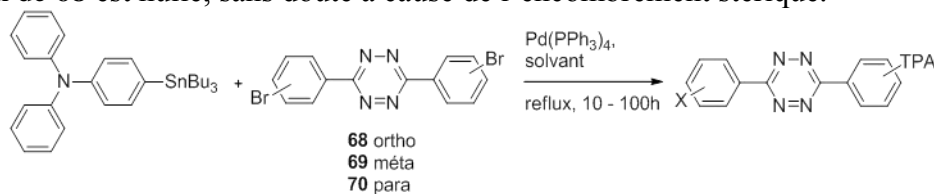
Finalement, nous avons synthétisé la 3,6-di-(2'-bromophényl)-*s*-tétrazine **68** avec un rendement global de 36 % selon une voie de synthèse, cette fois-ci, reproductible en quatre étapes à partir du chlorure d'acide correspondant.

En conclusion, les synthèses des di(bromophényl)-*s*-tétrazines **68**, **69** et **70** ont été optimisées. Si l'obtention de **68** nécessite quatre étapes de synthèse, les tétrazines **69** et **70** sont accessibles en seulement deux étapes et une unique purification par colonne de chromatographie à partir du bromobenzonitrile correspondant.

b) Réaction de Stille à partir des di(bromophényl)-*s*-tétrazines

Le couplage de Stille sur des bromoaryltétrazines étant déjà décrit dans la littérature, nous avons employé ces conditions.^{35a,161} Les dérivés stannylés sont compatibles avec de nombreux groupes fonctionnels, dont la tétrazine. Les tétrazines **68**, **69** et **70** possèdent deux positions bromées fonctionnalisables et un mélange de produits de monosubstitution et disubstitution est alors susceptible de se former (Figure 158).

Les conditions usuelles (Pd(PPh₃)₄, toluène comme solvant) ont été appliquées aux tétrazines **68**, **69** et **70**. Dans le cas de **69**, cela a conduit aux produits attendus de monosubstitution **81** (28 %) et de disubstitution **63** (19 %). Pour **70**, la conversion a été nulle. Le remplacement du toluène par le THF, du fait de la faible solubilité de **70**, a alors rendu possible la synthèse des produits de monosubstitution **82** (19 %) et de disubstitution **64** (24 %). En revanche, quel que soit le solvant utilisé (toluène ou THF), les produits **83** et **62** n'ont pu être obtenus. Aucune dégradation du milieu n'a été observée, cependant la conversion de **68** est nulle, sans doute à cause de l'encombrement stérique.



Position	Ortho	Méta	Para
Solvant	toluène ou THF	toluène	THF
X = Br	83 (0 %)	81 (28 %)	82 (19 %)
X = TPA	62 (0 %)	63 (19 %)	64 (24 %)

Figure 158. Synthèse des bichromophores **63**, **64**, **81** et **82** par couplages de Stille

En conclusion, quatre nouveaux composés présentant un lien phényle entre la tétrazine et la triphénylamine ont été obtenus par des voies de synthèses optimisées. La triphénylamine et la tétrazine se trouvent en positions méta ou para sur le phényle, ce qui nous a donné les moyens d'étudier l'influence de la conjugaison sur les propriétés de ces composés. De plus, deux d'entre eux, **63** et **64** sont centrosymétriques, ce qui devrait leur conférer des propriétés particulières, utiles pour l'absorption à deux photons notamment.

II- Lien thiophène

Le thiophène est un cycle hétéroaromatique couramment utilisé pour lier deux chromophores,^{108b,c,108j,162} dans le domaine des cellules photovoltaïques organiques par exemple.

D'après les synthèses présentées dans le précédent paragraphe (cf. p.130), nous avons tiré deux enseignements :

- Il est préférable de synthétiser une di(bromoaryl)-s-tétrazine puis de la fonctionnaliser,
- Les di(bromoaryl)-s-tétrazines étant peu solubles, il serait judicieux de leur greffer une chaîne alkyle afin des les rendre solubles en solvants organiques usuels et ainsi faciliter leur purification et augmenter leur réactivité.

Pour la synthèse de composés présentant un lien thiophène, nous nous sommes donc d'abord attachés à synthétiser la 3,6-di-(5-bromo-4-décylthiophèn-2-yl)-s-tétrazine **84** puis à la fonctionnaliser.

1. Synthèse de la 3,6-di-(5-bromo-4-décylthiophèn-2-yl)-s-tétrazine **84**

Dans un premier temps, afin d'optimiser la synthèse de la 3,6-di-(5-bromo-4-décylthiophèn-2-yl)-s-tétrazine **84**, deux voies de synthèses ont été considérées (Figure 159). La bromation a été envisagée sur la tétrazine **85** pour la voie 1 et sur le thiophène alkylé **86** pour la voie 2.

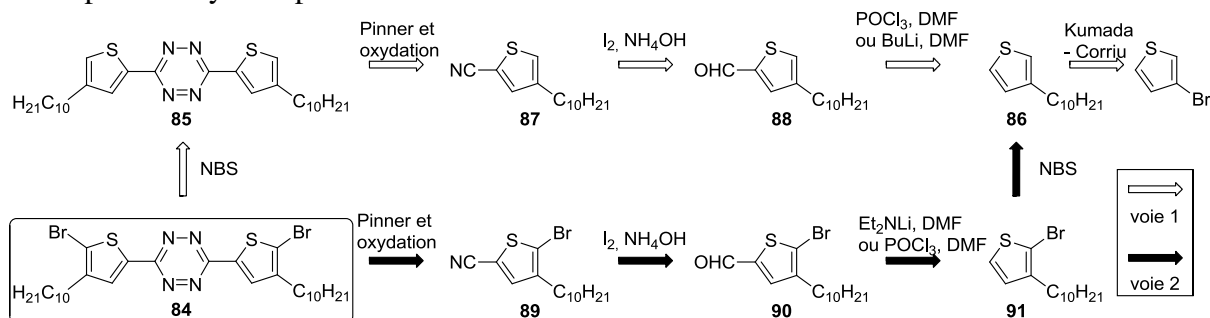


Figure 159. Rétrosynthèse de **84**

Pour chacune des deux voies considérées, la première étape consiste à alkyler le 3-bromothiophène (Figure 160). Pour cela, le bromure de décylmagnésium a été formé dans les conditions de Grignard^{131a} à partir du 1-bromodécane (conversion totale, suivie par GC-MS^v). L'organomagnésien **92** a ensuite été ajouté à une solution de 3-bromothiophène dans le diéthyléther en présence de Ni(dppp)Cl₂. Ce couplage de Kumada-Corriu¹⁶³ a donné le thiophène alkylé **86** avec un rendement de 96 % sur deux étapes. Cette étape d'alkylation doit nécessairement être faite en premier car les autres molécules impliquées ultérieurement (Figure 159) possèdent des groupes fonctionnels non compatibles avec un organomagnésien (aldéhyde, nitrile, tétrazine).

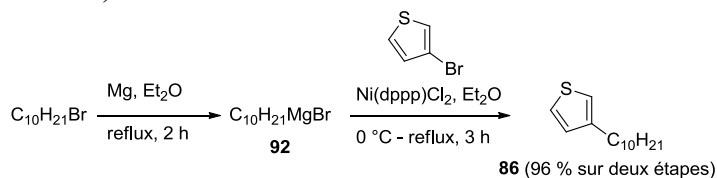


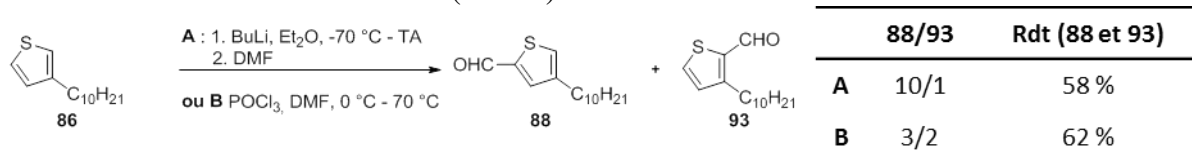
Figure 160. Synthèse de **86**

À partir du 3-décylthiophène **86**, deux voies de synthèses ont été testées (Figure 159).

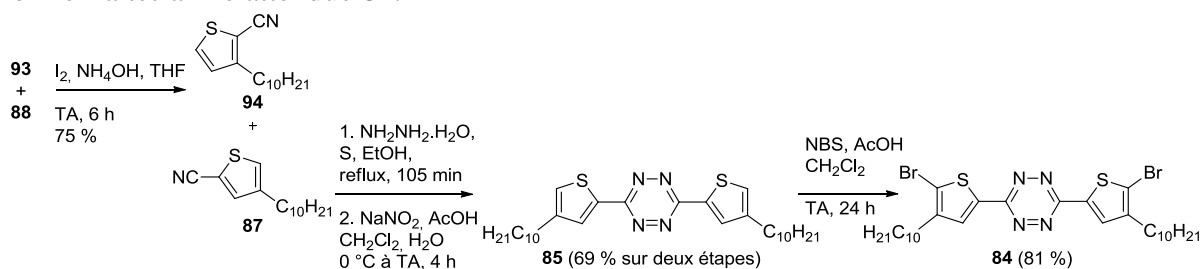
^v GC-MS : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

a) Synthèse de **84** par la voie 1

La voie 1 est inspirée des travaux de Ding.^{35a,b,76-77,79} Nous avons réalisé une formylation de **86** suivant deux conditions réactionnelles différentes qui ont conduit toutes deux à un mélange d'aldéhydes **88** et **93** non séparables (Figure 161). Toutefois, l'action du butyllithium suivi de l'ajout de DMF^{35b} (voie A) a été plus régiosélective en faveur de **88** que les conditions de Vilsmeier-Haack (voie B).

Figure 161. Synthèses de **88** et **93**

Le mélange d'aldéhydes **88** et **93** a ensuite été traité par une solution d'ammoniaque en présence de diiode dans le THF^{120c,164} pour donner un mélange de nitriles **87** et **94** (Figure 162) qui ont pu être séparés (difficilement, par chromatographies successives). Ainsi le nitrile **94** a été obtenu avec un rendement de 60 % par rapport à la quantité de d'aldéhyde **93** contenu dans le mélange et le nitrile attendu **87** a été isolé avec un rendement de 77 % par rapport à **88**. Nous avons alors tenté de bromer le nitrile **87** mais la conversion de cette réaction est nulle. Le nitrile **87** a alors été utilisé dans les conditions de Pinner modifiées et a donné la dihydrotétrazine correspondante qui a été immédiatement oxydée en **85** (rendement de 69 % sur les deux étapes). Ensuite la tétrazine **85** a été dibromée avec un rendement de 81 % pour former la tétrazine attendue **84**.

Figure 162. Synthèse de **84** par la voie 1

Finalement, la 3,6-di-(5-bromo-4-décylothiophèn-2-yl)-s-tétrazine **84** a été obtenue en six étapes à partir du 3-bromothiophène avec un rendement global de 22 %.

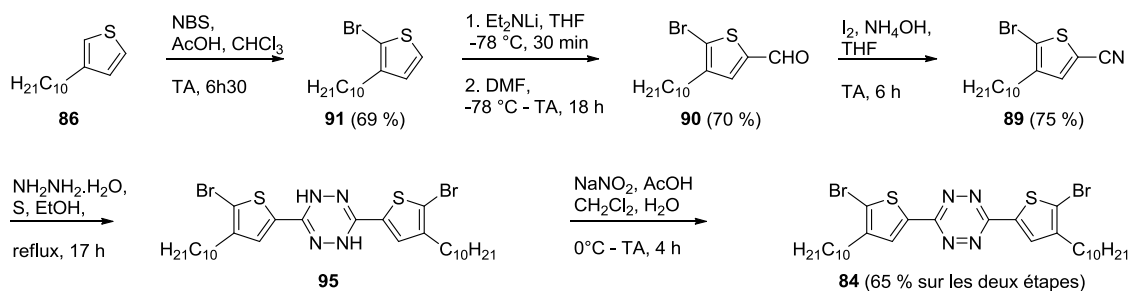
b) Synthèse de **84** par la voie 2

Afin d'augmenter le rendement de synthèse de la 3,6-di-(5-bromo-4-décylothiophèn-2-yl)-s-tétrazine **84**, un autre chemin réactionnel a été envisagé (voie 2, Figure 163).

Tout d'abord le thiophène **86** a été bromé avec un équivalent de *N*-bromosuccinimide¹⁶⁵ pour donner le composé monobromé **91** avec un rendement de 69 %. L'apparition du composé dibromé dans les deux positions α du soufre a également été observée et la conversion n'a pas été totale (réactif observé en CCM à la fin de la réaction). Le thiophène **91** a ensuite été formylé.

Les conditions de Vilsmeier-Haack¹⁶⁶ ont conduit à un mélange de thiophènes formylés en positions α (**90**) et β qui ne sont pas séparables sur colonne. Il est préférable de formuler **91** par déprotonation par le diéthylamidure de lithium suivi de l'ajout de DMF.¹⁶⁷ L'aldéhyde **90** a alors été obtenu sans autre sous-produit avec un rendement de 70 %.

Il a alors été oxydé en nitrile par de l'ammoniaque en présence de diiode dans le THF^{120c} avec un rendement de 75 %. Le nitrile **89** obtenu a ensuite été traité par de l'hydrazine en présence de soufre pour donner la dihydrotétrazine **95** qui a immédiatement été oxydée en 3,6-di-(5-bromo-4-décylothiophèn-2-yl)-s-tétrazine **84**.

Figure 163. Synthèse de **84** par la voie 2

Finalement, la 3,6-di-(5-bromo-4-décylthiophen-2-yl)-*s*-tétrazine **84** a été obtenue en six étapes à partir du 3-bromothiophène avec un rendement global de 23 %.

En conclusion, les deux voies de synthèses sont équivalentes en terme de rendement, toutefois la voie 1 nécessite de séparer les deux isomères de position **87** et **94** par plusieurs colonnes successives et délicates. La voie 2 est donc à privilégier pour la synthèse de la 3,6-di-(5-bromo-4-décylthiophen-2-yl)-*s*-tétrazine **84**.

2. Synthèse de composés à base de tétrazine et de triphénylamine liées par un groupe thiophène

La tétrazine **84** est soluble dans les solvants organiques usuels (dichlorométhane, THF, toluène...) grâce aux deux chaînes alkyles et présente deux atomes de brome qui facilitent une fonctionnalisation ultérieure. Le couplage de Stille ayant donné de faibles rendements (*cf.* p.132), nous nous sommes tournés vers le couplage de Suzuki-Miyaura. La synthèse de **84** nécessitant six étapes de synthèse, nous avons tout d'abord testé différentes conditions de réaction à partir de composés modèles plus facilement accessibles.

a) Recherche de conditions de Suzuki-Miyaura compatibles avec la tétrazine

Le couplage de Suzuki-Miyaura est peu décrit sur des dérivés de tétrazine.⁵ Afin d'en optimiser les conditions, nous avons utilisé l'acide diméthylaminophénylboronique (structure proche de l'acide triphénylamine boronique et moins cher que cette dernière) et la 3,6-di-(3'-bromophényl)-*s*-tétrazine **69** (soluble et accessible facilement en deux étapes, *cf.* p.131). Divers solvants, bases, températures et temps de réaction ont été testés (Figure 164). L'utilisation de carbonate de césium Cs₂CO₃ dans le DMF à 110 °C a provoqué la dégradation du milieu réactionnel. En ce qui concerne la réaction en présence de phosphate de potassium K₃PO₄ dans le DMF, la température a été augmentée progressivement de 70 à 100 °C. Dans un premier temps, aucune évolution n'a été observée puis, à 100 °C, le milieu s'est dégradé rapidement. Les conditions précédemment utilisées pour fonctionnaliser les triphénylamines (Pd(PPh₃)₄, Na₂CO₃, toluène, méthanol, eau, *cf.* p.70) ont donné le produit de monosubstitution **96** (30 %). La conversion n'a pas été totale (conversion maximale de **69** de 83 %) et un temps de réaction plus long aurait pu être utilisé afin d'obtenir le produit de disubstitution **97** (traces sur CCM, non isolé) mais la réaction a d'ores et déjà lieu et l'optimisation finale a été réalisée sur les composés souhaités.

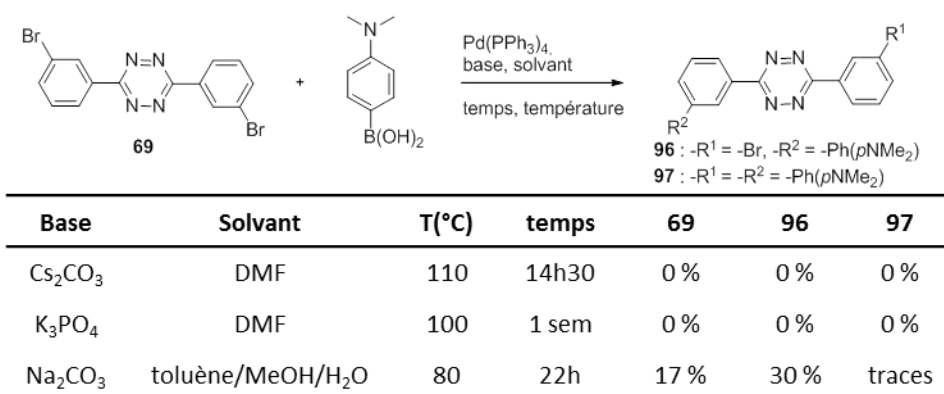


Figure 164. Recherche de conditions de Suzuki-Miyaura compatible avec la tétrazine 69

Finalement, les conditions à utiliser pour fonctionnaliser une di(bromoaryl)tétrazine par un couplage de Suzuki-Miyaura ont été déterminées : Na₂CO₃, toluène, méthanol, eau, 80 °C, au moins une journée.

b) Synthèse des composés donneur-accepteur

Les conditions sélectionnées dans le paragraphe précédent ont donc été appliquées à la tétrazine **84** avec l'acide boronique en position para de la triphénylamine TPAB(OH)₂ (Figure 165). Ainsi ont été obtenus, au cours de la même manipulation, les composés **98** (contenant une entité tétrazine et une entité triphénylamine) et **99** (contenant une entité tétrazine et deux entités triphénylamine) avec des rendements corrects. Un temps plus long avec ajout de catalyseur à intervalles réguliers aurait vraisemblablement favorisé la conversion de **98** en **99**.

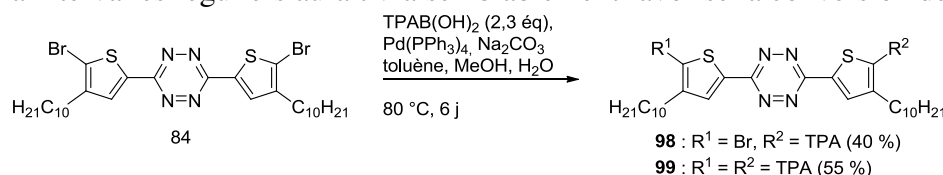
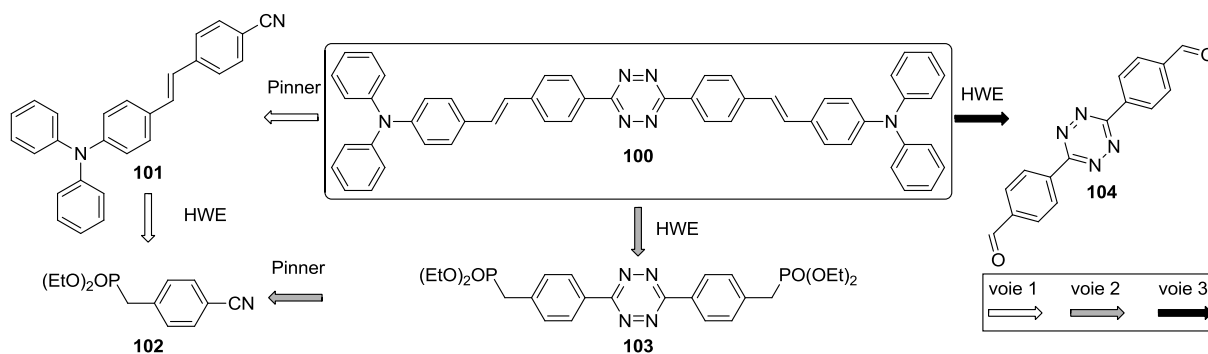


Figure 165. Synthèse des composés **98** et **99**

En conclusion, la synthèse de la 3,6-di-(5-bromo-4-décylthiophène-2-yl)-s-tétrazine **84** a été optimisée, les conditions de couplages de Suzuki-Miyaura sur une di(bromoaryl)-s-tétrazine ont été déterminées et finalement les composés **98** et **99** ont été synthétisés avec un rendement global de 9 et 12 % sur sept étapes à partir du 3-bromothiophène. Ces composés présentent un lien thiophène entre la tétrazine et la triphénylamine et leurs propriétés ont été comparées à celles de **63**, **64**, **81** et **82**. En outre, grâce à la présence de longues chaînes alkyles, **98** et **99** sont solubles ce qui a facilité leurs études et leurs applications.

III- Lien styrène

L'insertion d'un lien styrène entre la triphénylamine et la tétrazine allonge la longueur du chemin de conjugaison et pourrait améliorer l'efficacité de l'absorption à deux photons. Le composé **100** a constitué la cible et trois voies de synthèses, reposant sur les réactions de Pinner (suivie d'une oxydation) et de Horner-Wadworth-Emmons (HWE), ont été envisagées (Figure 166).

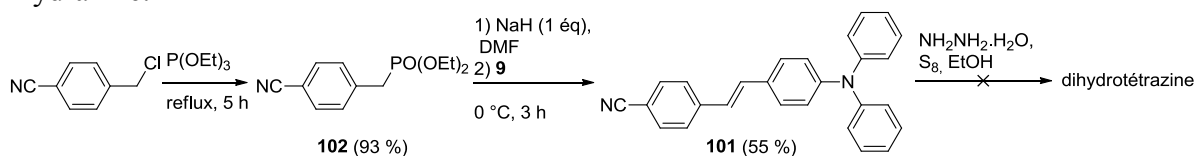

 Figure 166. Rétrosynèses du composé **100**

1. Synthèse de **100** par la voie 1

La première voie de synthèse de **100** envisagée consiste à réaliser une réaction de Horner-Wadsworth-Emmons⁹⁸ à partir de **102**, suivie d'une réaction de Pinner à partir du 4-cyano-4'-*N,N*-diphénylaminostilbène **101** (Figure 167).

Tout d'abord a été synthétisé le phosphonate **102** par une réaction d'Arbuzov¹⁶⁸ avec un rendement de 93 %. En présence d'hydrure de sodium, **102** a été déprotoné et a donné l'ylure de diéthylephosphonate correspondant auquel a été ajouté le 4-(*N,N*-diphénylamino)benzaldéhyde **9** (dont la synthèse est discutée au chapitre 2, cf. p. 70) pour conduire au nitrile **101** avec un rendement de 55 %.

Ensuite, nous avons placé le nitrile **101** dans les conditions de Pinner modifiées utilisées usuellement. Après huit jours de chauffage à reflux, aucune évolution du milieu réactionnel n'a été observée. Un chauffage micro-onde à 55 °C pendant 15 minutes (0,3 M, 4 équivalents d'hydrazine monohydratée et 0,6 équivalents de soufre) a conduit à un mélange de produits non exploitable. Une troisième expérience, qui a été menée avec un chauffage classique et un large excès d'hydrazine, a également donné un mélange de produits. Dans ces deux cas, le mélange ne contient ni une dihydrotétrazine ni le nitrile **101** et la double liaison carbone-carbone a disparu (caractérisation par RMN ¹H), vraisemblablement hydrogénée par l'hydrazine.¹⁶⁹


 Figure 167. Synthèse de **101**

Finalement le nitrile **101** a été synthétisé en deux étapes avec un rendement global de 51 %. Toutefois, la réaction de **101** avec l'hydrazine a provoqué plus facilement l'hydrogénation de la double liaison carbone-carbone que la formation de la dihydrotétrazine. La tétrazine **100** n'a donc pu être obtenue par la voie 1.

2. Synthèse de **100** par la voie 2

N'ayant pu obtenir la tétrazine **100** selon la voie 1, nous avons changé l'ordre des étapes (voie 2). Nous avons donc mis le nitrile **102** dans les conditions de Pinner en présence de soufre. Après 24 h de chauffage, le réactif a totalement disparu et un produit jaune est apparu (ne migrant pas sur CCM) que nous avons supposé être la dihydrotétrazine **105** (Figure 168).

Sans purification ni autre analyse, **105** a été oxydé. Une première expérience dans les conditions usuelles (NaNO₂, AcOH) a donné majoritairement un sous-produit soluble en phase aqueuse qui n'a pas été isolé. **103** a été isolé avec un rendement de seulement 2 % sur les deux étapes. Un autre oxydant a été utilisé, le trichlorure de fer (III),³ qui a conduit à un produit totalement insoluble en phase organique et non caractérisé. La meilleure solution a

consisté à faire barboter de l'air dans une solution de **105** dans le dichlorométhane. De cette manière, **103** a été obtenu mais avec un rendement faible.

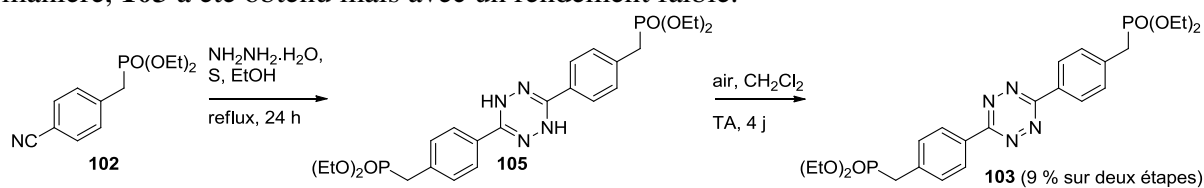


Figure 168. Synthèse de **103**

Ensuite, nous avons placé **103** dans les conditions de réaction de Horner-Wadsworth-Emmons (Figure 169).⁹⁸ La manipulation a été tentée dans deux solvants différents (DMF, THF) mais le composé **103** s'est dégradé en présence d'hydrure de sodium plus rapidement qu'il n'a réagi. La synthèse de **103** étant difficile, cette réaction n'a pas fait l'objet de plus d'investigations.

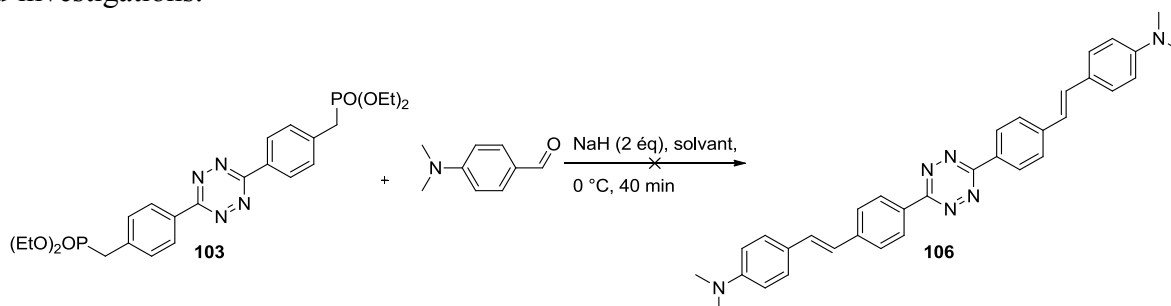


Figure 169. Réaction de Horner-Wadsworth-Emmons sur **103**

Finalement, la tétrazine **100** n'a pu être obtenue selon la voie 2. En effet la molécule **103** est non seulement difficile à synthétiser et, de plus, semble se dégrader dans les conditions de Horner-Wadsworth-Emmons.

3. Synthèse de **100** par la voie 3

Nous avons alors pensé fonctionnaliser la tétrazine non plus avec le groupement phosphonate mais avec une fonction aldéhyde. Plusieurs voies de synthèses (A, B, C, D et E) ont été envisagées Il s'agit de faire une réaction de Pinner à partir des nitriles présentés en Figure 170 puis de fonctionnaliser (voies B, C et E) ou déprotéger (voie D) la tétrazine obtenue afin de former **104**.

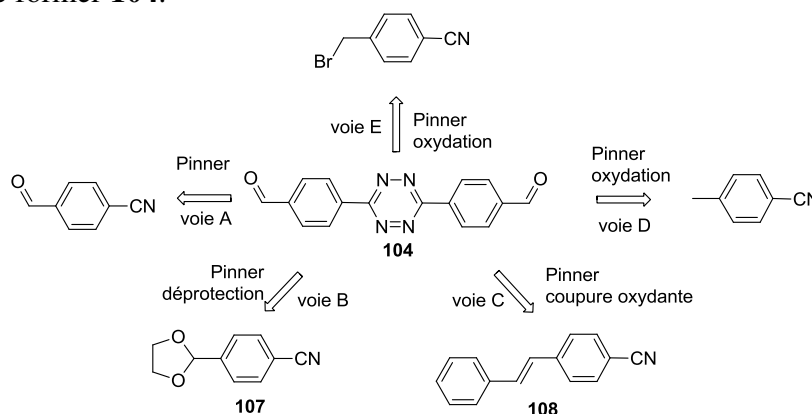


Figure 170. Rétrosynthèse de **104**

a) Synthèse de **104** à partir du 4-formylbenzonitrile (voie A)

Dans un souci de simplicité, nous avons placé le 4-formylbenzonitrile dans les conditions modifiées de Pinner mais, comme attendu, l'hydrazine a réagi sans doute plus rapidement avec la fonction aldéhyde (qui est plus électrophile) qu'avec la fonction nitrile. En

effet, le 4-formylbenzonnitrile a entièrement été consommé lors de la réaction, toutefois aucune trace d'un produit polaire jaune s'oxydant en un produit rose n'a pu être détectée. Le produit formé n'a été ni isolé ni caractérisé.

b) Synthèse de **104** par protection/déprotection (voie B)

Pour éviter l'addition nucléophile de l'hydrazine sur l'aldéhyde, nous l'avons protégé sous forme d'acétal (Figure 171). **107** a ainsi été obtenu à partir du 4-formylbenzonnitrile de manière quantitative¹⁷⁰ avant d'avoir été placé dans les conditions de Pinner modifiées pour donner une dihydrotétrazine qui a ensuite été oxydée. Plusieurs oxydants ont été testés (acide nitreux formé *in situ*, trichlorure de fer,³ DEAD^{vi5}) et ont mené à un mélange de produits (**109**, le produit déprotégé **104** et d'autres sous-produits non identifiés). Ni **104** ni **109** n'ont pu être isolés dans ces conditions. La seule façon d'isoler **109** a été une oxydation utilisant un barbotage de l'air dans la solution. Cette oxydation est néanmoins très lente (12 j). La déprotection de **109** en présence d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique a provoqué la dégradation du composé et **104** a été obtenue avec un rendement faible (18 %). La faible quantité ainsi isolée de **104** a rendu impossible l'essai de la réaction de Horner-Wadsworth-Emmons.

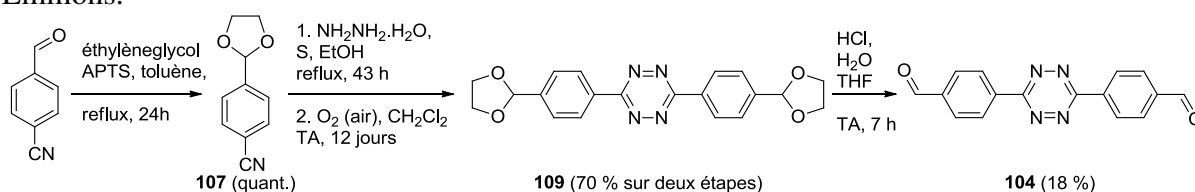


Figure 171. Synthèse de **104** à partir du 4-formylbenzonnitrile protégé **107**

c) Synthèse de **104** par coupure oxydante de la di(stilbène)tétrazine **108** (voie C)

L'alcène **108** a été synthétisé par réaction de Horner–Wadsworth–Emmons de **102** sur le benzaldéhyde suivie d'une isomérisation en présence de diiode avec un rendement global de 77 % (Figure 172). L'isomérisation n'est pas nécessaire pour la suite de la synthèse envisagée mais est très facile à mettre en œuvre et conduit à un seul isomère, alors facilement caractérisable. Dans les conditions de Pinner modifiées, l'hydrazine a préférentiellement réduit la fonction alcène plutôt que de s'additionner sur la fonction nitrile de **108**. Au lieu de la di(stilbène)-*s*-tétrazine **110** escomptée, le produit de réduction **111** a été obtenu avec un rendement de 63 %. En effet, l'hydrazine est un agent d'hydrogénation couramment utilisé.¹⁷¹ La synthèse de **104** par coupure oxydante¹⁷² de la di(stilbène)-*s*-tétrazine n'a donc pu être tentée.

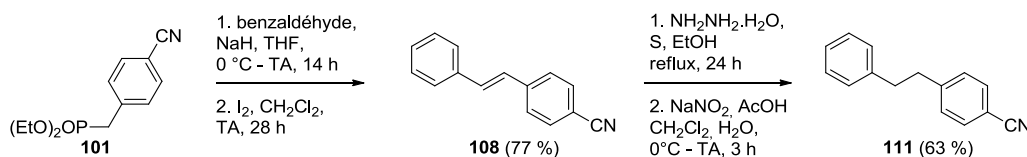


Figure 172. Synthèse du nitrile **108** et réaction de Pinner

d) Synthèse de **104** par oxydation de la ditolyl-*s*-tétrazine **112** (voie D)

La ditolyl-*s*-tétrazine **112** a été synthétisée à partir du *p*-tolylnitrile selon une réaction de Pinner en présence de soufre suivie d'une oxydation avec un rendement global de 65 % (Figure 173). L'oxydation de **112** par le nitrate d'ammonium cérique (CAN) s'est faite avec une faible conversion et a conduit à un mélange du réactif **112** et des produits **113** et **104**. Ce mélange a été difficile à purifier car ces produits sont peu solubles. Aussi, les investigations selon la voie D n'ont pas été plus approfondies.

^{vi} DEAD : diéthylazodicarboxylate

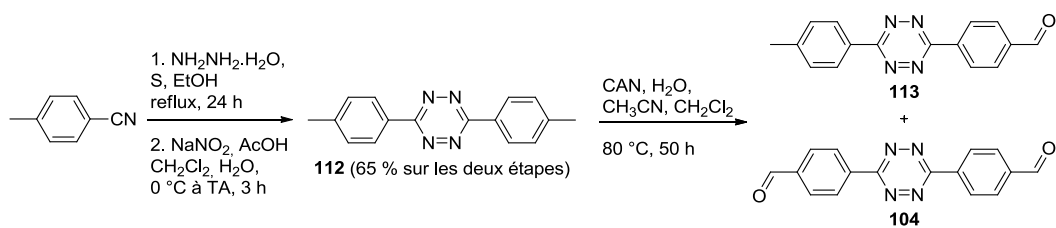


Figure 173. Synthèse de **104** par oxydation de la dityl-*s*-tétrazine **112**

e) Synthèse de **104** à partir de la di(4-bromométhylphényl)-*s*-tétrazine (voie E)

Nous avons tenté de bromer la tétrazine **112** précédemment obtenue (Figure 173) par le NBS dans plusieurs conditions (ajout d'acide acétique ou de peroxyde de benzoyle) mais seul un mélange de composés bromés a pu être obtenu. De plus, du fait de l'insolubilité de ces composés, le dérivé attendu n'a pu être purifié.

Nous avons placé le 4-(bromométhyl)-benzonitrile dans les conditions de Pinner modifiées mais nous avons supposé que l'hydrazine réagit préférentiellement sur le carbone halogéné plutôt que sur le nitrile, car le nitrile a été complètement consommé sans que la dihydrotétrazine correspondante apparaisse. La di(4-bromométhylphényl)-*s*-tétrazine n'a pu être synthétisée et, par conséquent, sa transformation en **104** n'a pu être testée.

En conclusion, la réaction de Pinner a été efficace à condition que le nitrile ne contienne aucune fonction électrophile ou alcène. L'absence de ces groupements sur la tétrazine rend sa fonctionnalisation ultérieure difficile. De plus, les diaryltétrazines sont des composés présentant de fortes interactions intermoléculaires (π -stacking) qui les rend peu solubles et donc difficiles à synthétiser, purifier et fonctionnaliser. Ainsi, malgré de nombreuses tentatives, le composé **100** présentant un lien styrène entre la tétrazine et la triphénylamine n'a pu être synthétisé.

IV- Lien alcyne

Concernant les propriétés d'absorption à deux photons, le lien alcyne semble être équivalent au lien alcène. C'est pourquoi il peut être intéressant de synthétiser un bichromophore présentant un lien alcyne entre la tétrazine et la triphénylamine. La 3-(2'-(4''-*N,N*-(diphényl)aminophényl)éthyne)-6-morpholino-*s*-tétrazine **114** a été choisie comme cible (Figure 174) car la 3-chloro-6-morpholino-*s*-tétrazine **115** est la tétrazine donnant les meilleurs rendements lors de sa substitution par un alcynure. La tétrazine **115** a été synthétisée par substitution nucléophile aromatique de la 3,6-dichloro-*s*-tétrazine **11** par la morpholine dans les conditions usuelles (collidine, dichlorométhane).

La synthèse de l'aldéhyde **9** est discutée au chapitre 2 (*cf.* p.70). Après réaction de Bestmann-Ohira, l'alcyne vrai **116** a été obtenu à partir de **9** avec un rendement de 73 %. Il a alors été déprotoné par action du *n*-butyllithium et l'acétylénure de lithium ainsi obtenu a été ajouté à une solution de 3-chloro-6-morpholino-*s*-tétrazine **115** dans le tétrahydrofurane. Le bichromophore **114** a ainsi été synthétisé avec un rendement de 12 % à partir de **116** (réaction non optimisée). Ce faible rendement s'explique en partie par une conversion moyenne probablement due à l'utilisation de *n*-butyllithium de titre inférieur à celui indiqué. Il ne peut pas être mis en excès car il risque alors de réaliser une substitution nucléophile aromatique de la chlorotétrazine **115**.

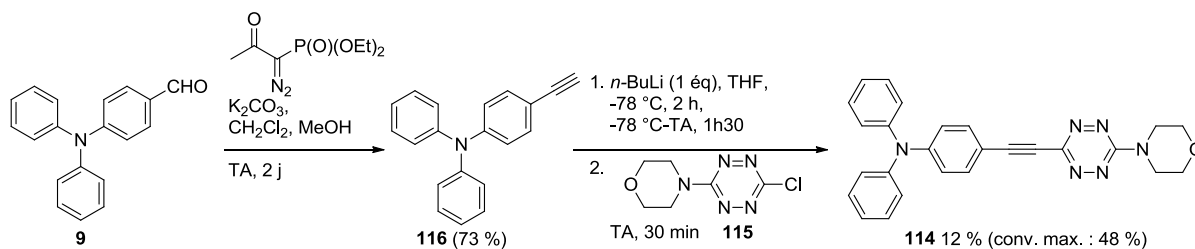


Figure 174. Synthèse du bichromophore **114**

Finalement le bichromophore **114** a été synthétisé par substitution nucléophile aromatique d'un alcynure de lithium sur une chlorotétrazine, ce qui, à notre connaissance, n'a jamais été publié.

V- Lien direct

Afin de pouvoir étudier l'influence du lien sur les propriétés des composés donneur-accepteur, nous avons souhaité les comparer à un composé de référence où la tétrazine et la triphénylamine sont liées directement par une liaison C-C.

Nous avons pensé à deux composés :

- Le composé modèle de référence **117**,
- Le composé **118** dont la substitution par les atomes de brome devrait rendre possible une fonctionnalisation ultérieure.

Pour obtenir ces dérivés, plusieurs voies de synthèses ont été envisagées (Figure 175).

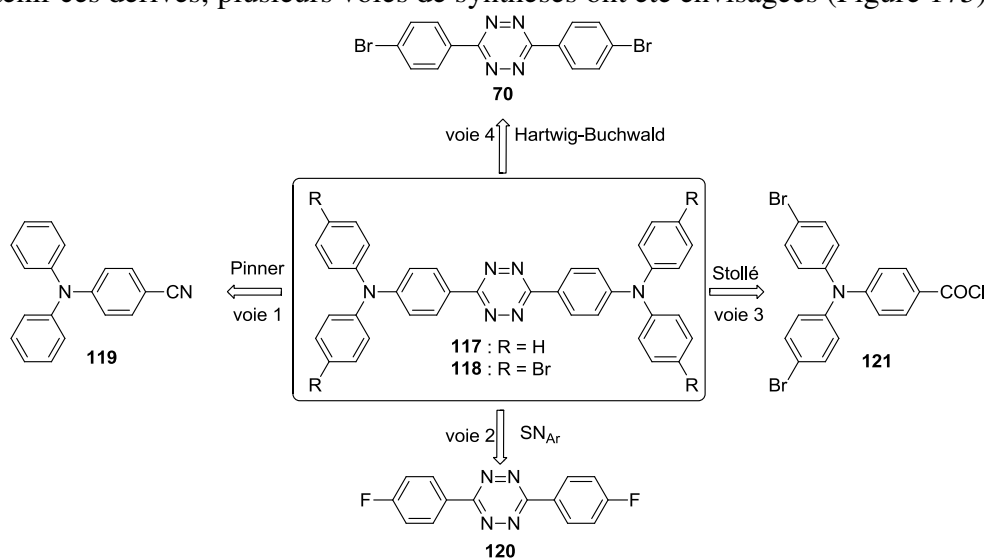
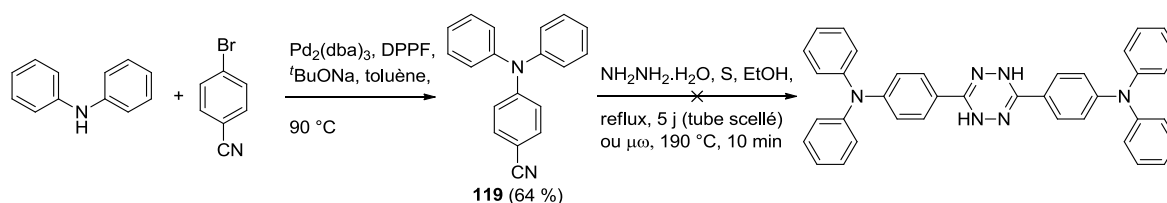


Figure 175. Rétrosynthèses des composés **117** et **118**

1. Réaction de Pinner (voie 1)

La triphénylamine **119** a été synthétisée avec un rendement de 64 % par un couplage Hartwig-Buchwald entre la diphenylamine et le 4-bromobenzonitrile (Figure 176). L'utilisation des conditions modifiées de Pinner (chauffage classique ou micro-onde) sur le nitrile **119** n'a pas donné la dihydrotétrazine correspondante. En effet, même avec des conditions plus dures (cinq jours à reflux ou fort chauffage sous micro-onde ou utilisation d'un tube scellé pendant plusieurs jours), la conversion a été nulle et seul **119** a été isolé. Ce résultat est discuté au chapitre 4.


 Figure 176. Synthèse du nitrile **119** et réaction de Pinner

2. Substitution nucléophile aromatique d'une di(fluorophényl)-s-tétrazine par une amine (voie 2)

Cette approche permet de considérer les cas où la tétrazine se trouve en positions ortho, méta ou para de la triphénylamine. De plus, les composés de monosubstitution et disubstitution sont susceptibles de se former.

Dans un premier temps les di(fluorophényl)-s-tétrazines **120**, **122** et **123** ont été synthétisées par réaction de Pinner suivie d'une oxydation en présence de nitrite de sodium et d'acide acétique avec des rendements variant de 38 % à 74 % (Figure 177). Les rendements modestes de 38 % et 55 % pour **123** et **120** s'expliquent par, respectivement, l'encombrement stérique et la faible solubilité (qui provoque une perte de matière lors de la purification).

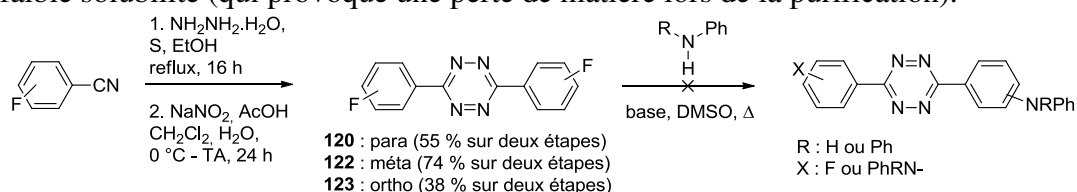


Figure 177. Synthèse des di(fluorophényl)-s-tétrazines et substitution nucléophile aromatique par une amine

Ensuite, différentes conditions répertoriées dans le Tableau 16 ont été testées afin de substituer les di(fluorophényl)-s-tétrazines **120** et **122** par une amine. La substitution de **123** n'a pas été envisagée à cause de l'encombrement stérique rendant difficile la réaction. De plus, elle est plus difficile à synthétiser.

La substitution par la diphenylamine en présence de carbonate de potassium à 150 °C a provoqué la dégradation de la tétrazine **120**. Une base plus douce (fluorure de césium CsF) et une température plus basse sur la tétrazine **122**, plus soluble mais aussi moins réactive que **120**, ont également provoqué la dégradation du milieu. **120** a par ailleurs été mis en présence de fluorure de césium CsF à 50 °C pendant 24 heures sans aucune évolution notable. La température a progressivement été augmentée jusqu'à provoquer la dégradation de la **120**. Les mêmes conditions utilisées avec la phénylamine, plus réactive que la diphenylamine, n'ont pas conduit à l'observation des produits de substitution nucléophile aromatique.

 Tableau 16. Conditions réactionnelles utilisées pour la substitution nucléophile aromatique de **120** et **122**

Tétrazine	R	Base	T (°C)	Temps
120	Ph	K ₂ CO ₃	150	20 h
122	Ph	CsF	110	2 h
120	Ph	CsF	50-100	3 j
120	H	CsF	50-100	18 h

Finalement, les di(fluorophényl)-s-tétrazines **120**, **122** et **123** ont été efficacement synthétisées mais ne semblent pas pouvoir subir de substitution nucléophile aromatique.

3. À partir du chlorure d'acide (voie 3)

Tout d'abord, il a été nécessaire de préparer le chlorure d'acide **121** (Figure 178). Pour cela, l'aldéhyde **1**, dont la synthèse est discutée au chapitre 2 (*cf.* p.70), a été oxydé en acide

carboxylique correspondant **124** avec un rendement de 42 % (non optimisé). Ce dernier a été chloré de façon quantitative par l'action du chlorure d'oxalyle pour donner le chlorure d'acide **121**,¹⁷³ plus réactif vis-à-vis d'un nucléophile que **124**.

Ensuite, nous avons utilisé la méthode de Stollé¹⁹ qui donne une dihydrotétrazine en trois étapes à partir d'un chlorure d'acide (cf. p.23). L'hydrazine a réalisé deux additions nucléophiles suivies d'un départ du nucléofuge Cl⁻ sur deux dérivés d'acide **121** avec un rendement modeste. Le produit **125** ainsi obtenu a été mis en présence de pentachlorure de phosphore. Cependant **125** a subi une déshydratation et, au lieu du produit de chloration **126** attendu, l'oxadiazole **127** a été formé de manière quantitative. Des oxadiazoles avaient déjà été observés comme sous-produits de réaction pour d'autres aromatiques, toutefois, dans le cas de la dibromotriphénylamine, **127** a été le seul produit formé.

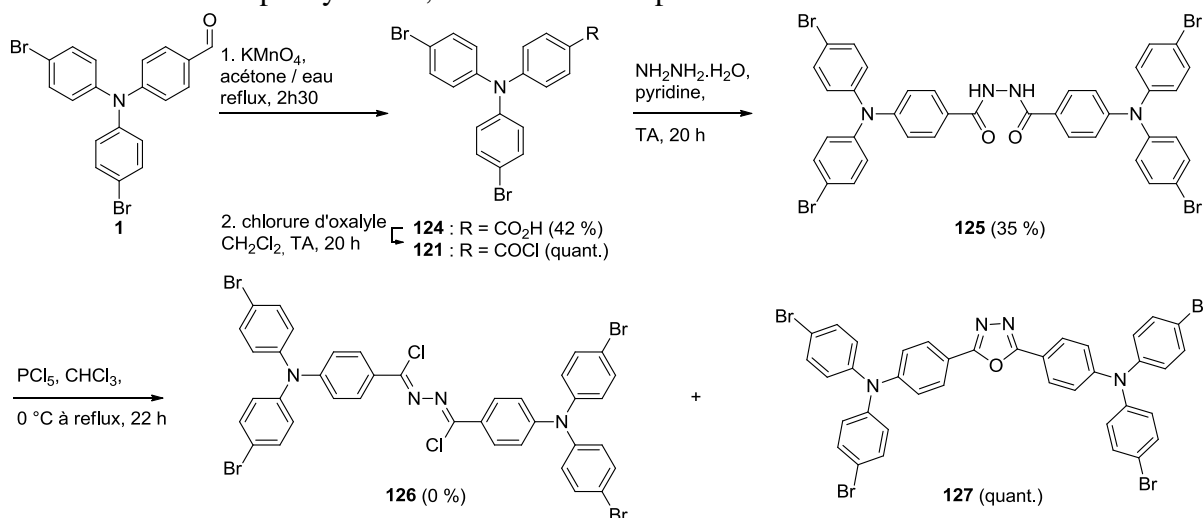


Figure 178. Tentative de synthèse de **118** à partir de l'aldéhyde **1**

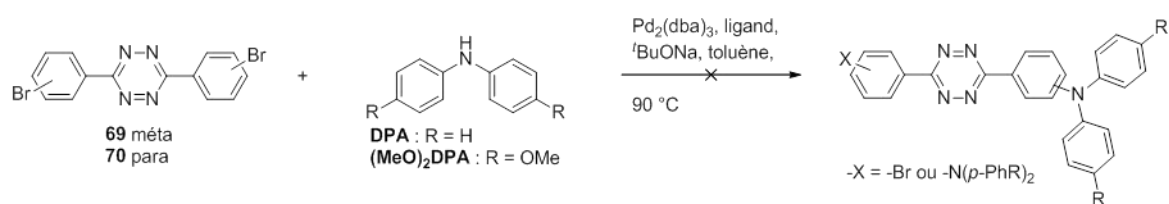
Finalement, le chlorure d'acide **121** a pu être synthétisé mais n'a pu conduire au composé **118**. En revanche, nous avons obtenu l'oxadiazole **127** dont la synthèse n'a jamais été décrite. Il pourrait être intéressant de comparer les propriétés de l'oxadiazole **127** avec celles de la tétrazine **118**.

4. Couplage de Hartwig-Buchwald entre une di(bromophényl)-s-tétrazine et une amine (voie 4)

a) Cas d'une amine secondaire

Nous avons tenté de réaliser un couplage de Hartwig-Buchwald en utilisant différentes conditions réactionnelles (Figure 179). Nous avons choisi comme substrats les di(bromophényl)-s-tétrazines **69** et **70** qui sont moins encombrées que **68**. Nous avons utilisé comme amines secondaires la diphenylamine commerciale ou la (4'-méthoxyphényl)-4-anisidine, plus réactive, et synthétisée par un couplage de Hartwig-Buchwald entre l'anisidine et le bromoanisole (Figure 108). Deux ligands, DPPF et BINAP^{vii}, ont été testés. En dépit de longs temps de réaction (jusqu'à 5 jours), aucune évolution n'a été notée. Lorsqu'une température supérieure à 90 °C a été appliquée, le milieu réactionnel s'est dégradé.

^{vii} BINAP : 2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphthyle



Tétrazine	70	70	69	69	70
Amine II	DPA	DPA	DPA	(MeO) ₂ DPA	(MeO) ₂ DPA
Ligand	DPPF	BINAP	DPPF	DPPF	DPPF
Temps	92 h	36 h	36 h	5 j	5 j

Figure 179. Couplages de Hartwig-Buchwald entre une di(bromophényl)-s-tétrazine et une amine secondaire

Finalement, nous n'avons pas réussi à réaliser ainsi un couplage de Hartwig-Buchwald.

b) Cas d'une amine primaire

Le couplage entre les di(bromophényl)-s-tétrazines **69** ou **70** et une amine secondaire n'ayant pas été concluant, nous avons pensé réaliser deux couplages de Hartwig-Buchwald successifs : le premier entre une di(bromophényl)-s-tétrazine et une amine primaire plus réactive, le second entre l'intermédiaire amine secondaire obtenu et un bromoaryle réactif.

La Figure 180 présente le couplage entre **69** (plus soluble que **70** et moins encombrée que **67**) et l'anisidine (qui a donné de bons rendements pour les synthèses de dérivés de triphénylamine présentées au chapitre 2) catalysé par $\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$ (particulièrement efficace) en présence de carbonate de césium (base relativement douce pouvant être chauffée en présence de tétrazine sans dégrader cette dernière). Ainsi a été obtenue la diamine **128** avec un rendement de 40 %. En effet, après 63 heures de chauffage, même s'il restait **69** et le produit de monocouplage, la réaction a été arrêtée pour éviter une dégradation du milieu réactionnel. **128** a été isolé avant d'être remis dans des conditions similaires avec le bromoanisole pour donner le composé **129** (rendement de 47 %).

Les mêmes conditions réactionnelles ont été testées sur **70** mais aucune réaction n'a eu lieu. Le remplacement du toluène par du THF n'a pas amélioré ce résultat, contrairement à ce qui a été remarqué auparavant pour le couplage de Stille. La tétrazine **70** est vraisemblablement trop insoluble pour réagir dans ces conditions.

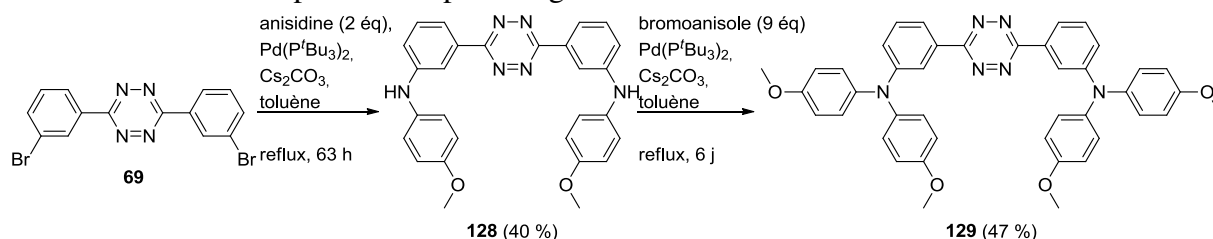


Figure 180. Synthèse du composé **129** par couplages successifs de Hartwig-Buchwald

Finalement, le composé **129** présentant un lien direct entre la tétrazine et la triphénylamine a pu être synthétisé à partir de **69** par quatre couplages de Hartwig-Buchwald. Toutefois, pour ce composé, la tétrazine se trouve en position méta sur la triphénylamine et les deux chromophores sont moins conjugués que dans les cas de **117** et **118**.

5. Couplage de Suzuki-Miyaura

Afin de réaliser un lien direct entre la tétrazine et la triphénylamine en position para, nous nous sommes tournés vers le couplage de Suzuki-Miyaura. Les rares exemples de couplage de Suzuki-Miyaura réalisés directement sur le noyau tétrazine sont décrits sur des

tétrazines substituées par un groupe thiométhyle d'une part et un groupement alkylamine ou méthoxy d'autre part. Nous avons choisi comme substrat de couplage la 3-méthylthio-6-morpholino-*s*-tétrazine **130** et la 3-méthoxy-6-méthylthio-*s*-tétrazine **131** qui donnent les meilleurs rendements.^{24g}

a) Obtention des synthons dérivés de tétrazine **130** et **131**

La 3,6-di-(thiométhyl)-*s*-tétrazine **132** a été obtenue selon la méthode de Sandström³ présentée au chapitre 1 (cf. p.24) avec un rendement global de 25 % sur trois étapes. Ensuite **132** a subi des substitutions nucléophiles aromatiques d'une part par la morpholine et d'autre part par le méthanolate de sodium pour conduire aux produits souhaités **130** et **131**^{24d} avec des rendements de 74 % et 23 % respectivement (Figure 181).

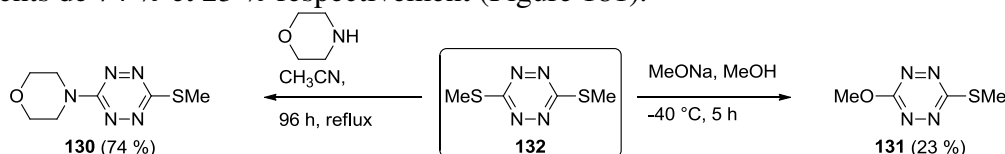
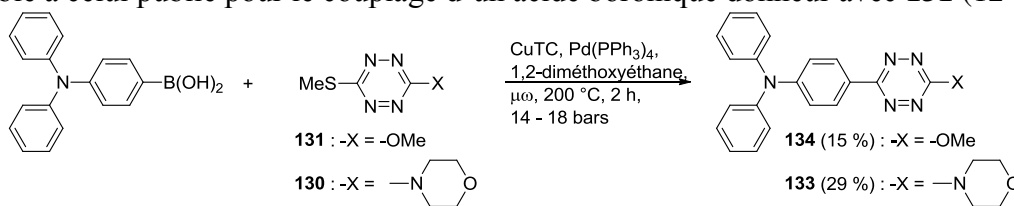


Figure 181. Synthèses de **130** et **131** par substitution nucléophile aromatique de **132**

b) Synthèses des bichromophores

130 et **131** ayant été obtenus, nous avons pu tester leurs couplages avec l'acide boronique de la triphénylamine (Figure 182). Dans les conditions décrites par Suzenet pour d'autres acides boroniques.^{24g} Les couplages entre l'acide boronique de la triphénylamine et les tétrazines **130** et **131** ont donné les bichromophores **133** et **134** avec des rendements respectifs de 29 % et 15 %. Si le rendement de 29 % est légèrement plus faible que ceux publiés dans le cas d'acides boroniques donneurs et de **130** (58-67 %), celui de 15 % est semblable à celui publié pour le couplage d'un acide boronique donneur avec **131** (12 %).^{24g}



CuTC : thiophène-2-carboxylate de cuivre

Figure 182. Synthèse des bichromophores **133** et **134**

Finalement, les bichromophores **133** et **134** comportant un lien direct entre la tétrazine et la position para de la triphénylamine ont été synthétisés par un couplage de Suzuki-Miyaura.

En conclusion, de nombreuses synthèses de composés donneur-accepteur, pour lesquels les entités tétrazine et triphénylamine sont conjuguées, ont été testées.

La réaction de Pinner est la réaction de formation du noyau tétrazine majoritairement utilisée dans ce chapitre. Nous avons pu déterminer quelques fonctions qui ne sont pas compatibles avec cette réaction. Afin de réaliser une réaction de Pinner, le nitrile aromatique ne doit pas comporter d'aldéhyde, de carbone bromé ou d'alcène. De plus, la triphénylamine, groupement donneur, semble désactiver la réactivité du nitrile vis-à-vis de l'hydrazine. Ce constat est approfondi au chapitre 4. Des réactions de couplage organométallique variées (Stille, Suzuki-Miyaura, Hartwig-Buchwald) ont été utilisées et les conditions réactionnelles adaptées à la tétrazine.

Ainsi ont été synthétisés dix nouveaux composés, centrosymétriques (**63**, **64**, **99** et **129**) ou non (**81**, **82**, **98**, **114**, **133** et **134**), pour lesquels la tétrazine et la triphénylamine sont conjuguées par l'intermédiaire de liens variés tels que phényle, thiophène, alcyne ou lien direct.

C/ Propriétés des composés donneur-attracteur à base de s-tétrazine et de triphénylamine

I- Structure des composés donneur-attracteur

Des calculs théoriques ont été effectués afin de modéliser la structure des composés (Figure 183). La géométrie des molécules a été optimisée par la méthode B3LYP et la base 3-21g. Un calcul de fréquence a été effectué afin de vérifier que la géométrie calculée est bien un minimum d'énergie. Il est à noter que la chaîne C₁₀ a été remplacée par une chaîne C₄ (pour **98** et **99**) afin de réduire le temps de calcul.

Tous ces composés présentent une partie centrale plane. Dans le cas de **114**, ce plan est constitué de la tétrazine et du phényle qui lui est lié *via* la fonction alcyne. Dans les autres cas, le plan central est constitué de la tétrazine et du (ou des) cycle(s) aromatique(s) adjacent(s). Dans le cas des liens phényle et thiophène, le lien forme un angle avec le premier phényle de la triphénylamine : 40° pour **64** et **82**, 41° pour **63** et **81** et 50° pour **98** et **99**. L'angle est plus important dans le cas de **98** et **99** à cause de la chaîne alkyle qui provoque un encombrement stérique. Dans tous les cas, les deux phényles à l'extrémité de la triphénylamine se retrouvent totalement hors du plan, ce qui confère à ces composés une certaine solubilité dans les solvants organiques.

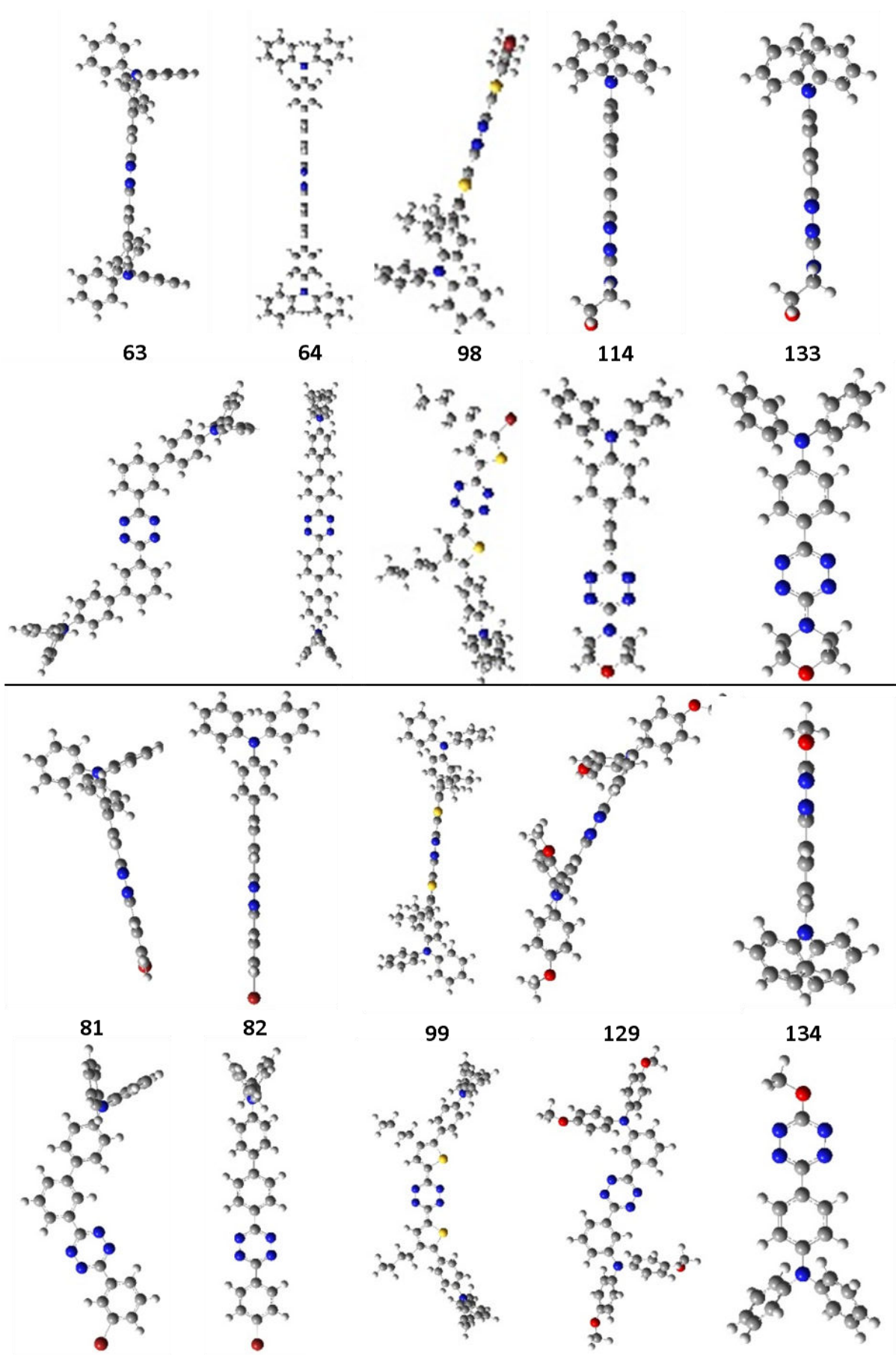


Figure 183. Géométries optimisées des composés donneur-attracteur

Les molécules planes adoptant facilement une orientation horizontale sur le substrat peuvent conduire à des cellules photovoltaïques bicouches à hétérojonction planaire efficaces. Cependant, des molécules planes ne sont pas idéales pour le transport de charge dans les cellules de type hétérojonction volumique et une géométrie 3D est préférable.¹⁷⁴ Les composés présentent une structure centrale plane relativement étendue et des extrémités hors du plan. Des cellules photovoltaïques bicouches à hétérojonction planaire et volumique à base de ces bichromophores pourraient être testées. Cette détermination de la géométrie des molécules devrait être vérifiée par une étude cristallographique.

II- Spectroscopie

L'ensemble des propriétés spectroscopiques des composés pour lesquels la tétrazine et la triphénylamine sont conjuguées est résumé dans le Tableau 17. Tout comme les composés multichromophoriques étudiés au chapitre 2, ces molécules présentent une bande intense autour de 300 nm et une bande faible vers 550 nm. En revanche, la plupart présente également une troisième bande, comme le composé bichromophorique **82** (Figure 184).

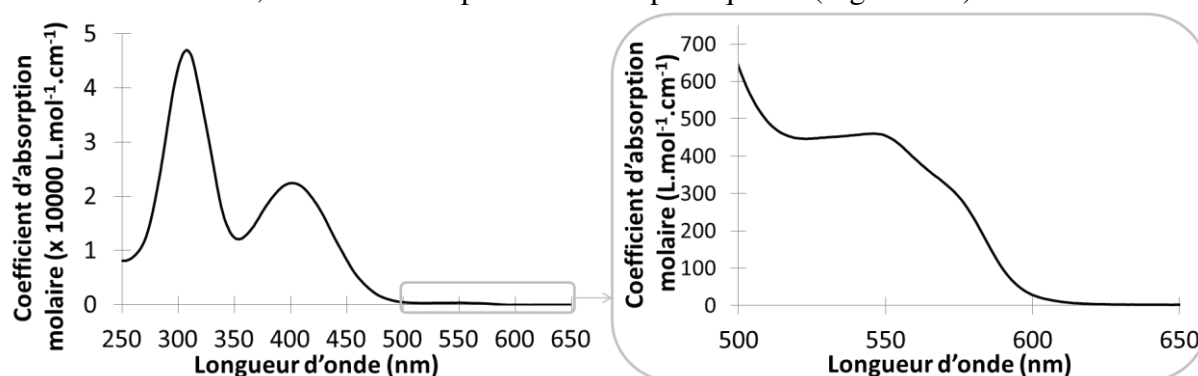


Figure 184. Spectre d'absorption de **82** (dichlorométhane)

La modélisation moléculaire TD-DFT (méthode PBE0, base 6-31g+(d)) a été effectuée afin d'expliquer les transitions responsables de ces bandes.

Tableau 17. Propriétés spectroscopiques des composés **63**, **64**, **81**, **82**, **98**, **99**, **114**, **129**, **133** et **134** dans le dichlorométhane : longueur d'onde d'absorption maximale [λ , nm], coefficient d'absorption molaire [ϵ , L.mol⁻¹.cm⁻¹]

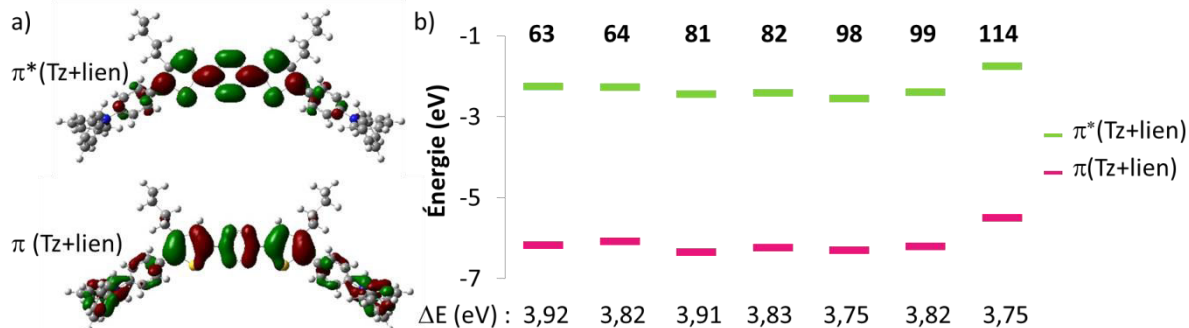
	63	64	81	82	98	99	114	129	133	134
λ_1	304	303	300	307	305	306	295	307	-	-
ϵ_1	64000	68000	59000	47000	35000	49000	24000	76000	-	-
λ_2	-	412	-	401	441	441	373	424	360	360
ϵ_2	-	59000	-	23000	25000	49000	33000	3300	24000	30000
λ_3	546	ép	547	545	-	-	n.d.	ép	-	-
ϵ_3	539	ép	572	460	-	-	n.d.	ép	-	-

ép : épaulement ; n.d. : non déterminé

1. Absorption : bande π - π^*

La bande d'absorption centrée à environ 300 nm est due à une transition de type π - π^* localisée sur le cœur tétrazine et les liens (Figure 185a), ce qui est en accord avec un fort coefficient d'absorption molaire. La modélisation moléculaire montre que l'écart énergétique entre ces deux orbitales varie peu d'un composé à un autre (entre 3,75 et 3,92 eV, Figure 185b), ce qui correspond bien à l'observation expérimentale (longueur d'onde maximale

située entre 295 et 307 nm). Les composés symétriques **63**, **64** et **99** voient les énergies de leurs orbitales π et π^* légèrement augmentées par rapport à leurs homologues à une seule triphénylamine **81**, **82** et **98**. En effet, le remplacement d'un atome de brome attracteur par une triphénylamine donneuse d'électrons provoque une déstabilisation des orbitales. Les orbitales de **114** sont encore plus hautes en énergie car la morpholine donneuse d'électrons est directement liée au cœur tétrazine.



2. Absorption : bande $n-\pi^*$

La bande située à 550 nm environ est de très faible intensité, c'est pourquoi elle n'est pas visible pour tous les composés (masquée par un pied de la bande voisine beaucoup plus intense). Il s'agit de la transition de type $n-\pi^*$ localisée sur le cœur tétrazine. Cette attribution est bien en accord avec un faible coefficient d'absorption molaire puisque les deux orbitales mises en jeu sont de symétries différentes (Figure 186a). Comme mentionné dans le premier chapitre, la position de cette bande varie peu d'une tétrazine à une autre (*cf.* p.33). En effet l'écart énergétique entre les orbitales n et π^* localisées sur la tétrazine reste à peu près constant (Figure 186b).

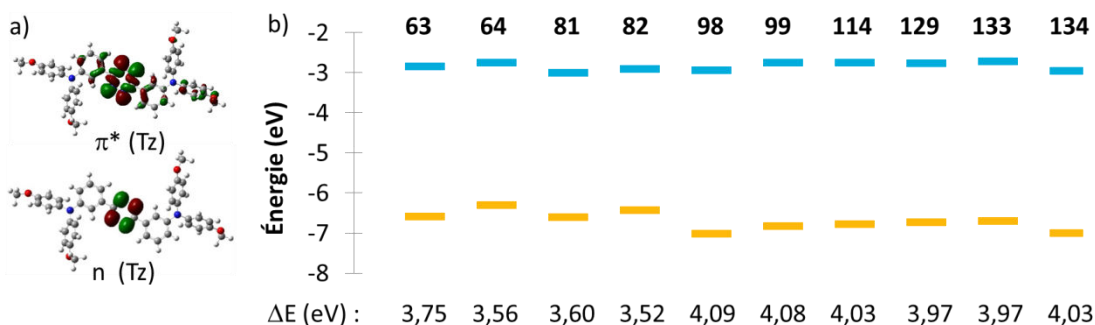


Figure 186. a) Représentation des orbitales n et π^* responsables de la bande d'absorption à environ 550 nm de **129**, b) Représentation des énergies des orbitales n et π^* pour l'ensemble des composés donneur-attracteur

3. Absorption : bande à transfert de charge

Huit des dix composés synthétisés présentent également une troisième bande. La position et l'intensité de cette bande varient énormément d'un composé à un autre ($360 \text{ nm} < \lambda < 441 \text{ nm}$ et $3300 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1} < \epsilon < 59000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, Tableau 17). La modélisation moléculaire a montré que cette bande d'absorption est due à une transition depuis une orbitale π localisée sur la triphénylamine vers une orbitale π^* localisée sur la tétrazine et le lien (Figure 187a). L'écart énergétique entre ces orbitales est plus important dans le cas de **114**, **133** et **134** par rapport aux autres bichromophores (Figure 187b). Cela correspond bien à ce qui est observé expérimentalement puisque ces trois molécules présentent les longueurs d'onde d'absorption les plus faibles. Si l'énergie de l'orbitale π est relativement constante, l'orbitale π^* est en effet déstabilisée pour ces trois bichromophores. Cela provient sans doute

de l'effet donneur du groupement méthoxy ou morpholine directement lié au cœur tétrazine. Les longueurs d'onde d'absorption maximale obtenues par le calcul et par l'expérience diffèrent légèrement, les bandes à transfert de charge étant les plus difficiles à modéliser.¹⁷⁵

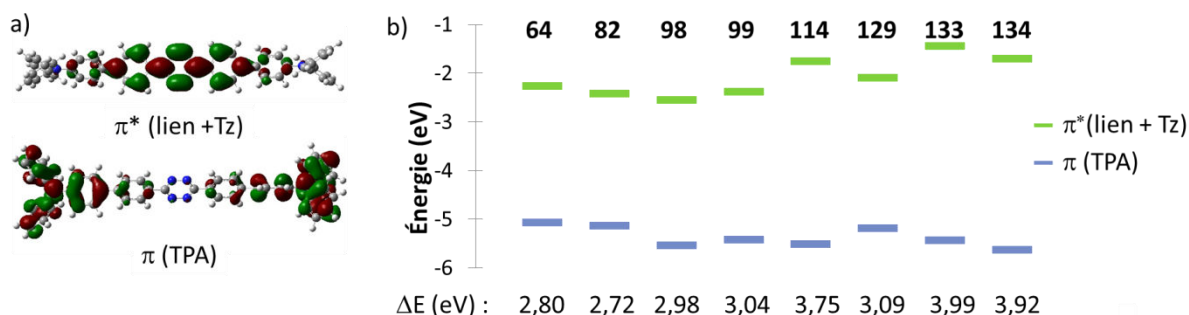


Figure 187. a) Représentation des orbitales π et π^* responsables de la bande d'absorption à 412 nm de **64**, b) Représentation des énergies des orbitales π et π^* de **64**, **82**, **98**, **99**, **114**, **129**, **133** et **134**

Une étude de solvatochromisme a été réalisée sur cette bande pour **64**, **82**, **99**, **114**, **133** et **134**. Les spectres ont été enregistrés dans sept solvants : cyclohexane (cy), dichlorométhane (DCM), tétrahydrofurane (THF), acétate d'éthyle (AcOEt), acétonitrile (ACN), diméthylsulfoxyde (DMSO) et éthanol (EtOH). La variation de la position de la bande est très faible pour les composés **133** et **134** où la tétrazine et la triphénylamine sont liées directement (Tableau 18) et faible dans le cas de **114** présentant un lien alcyne. Les différents solvants ont des effets similaires sur les deux orbitales π et π^* impliquées dans cette transition. En revanche, elle est plus importante pour les composés bichromophoriques **64**, **82** et **99** présentant un chemin de conjugaison plus important.

Une tendance générale valable pour l'ensemble de ces composés peut être dégagée à partir des valeurs figurant dans le Tableau 18. Lorsque le cyclohexane, apolaire, est remplacé par le dichlorométhane plus polaire, un déplacement bathochrome est remarqué. Puis, au fur et à mesure de l'augmentation de polarité (depuis le DCM jusqu'à l'ACN), un déplacement hypsochrome a lieu. Cela montre que, la polarité joue clairement un rôle sur la localisation de la bande à transfert de charge. Une variation très similaire a été reportée dans le cas du composé donneur-accepteur 3-chloro-6-tétrathiafulvalène-*s*-tétrazine.³¹ Les comportements dans le DMSO et l'EtOH sont, quant à eux, variables d'un composé à l'autre. Une étude plus approfondie a été réalisée pour le composé **64** en utilisant la méthode de Catalán.¹⁷⁶ Parmi les quatre paramètres testés (dipolarité, polarisabilité, acidité et basicité), la polarisabilité est celui qui semble être le plus influant sur la position de la bande à transfert de charge.

Tableau 18. Longueurs d'onde [λ_{abs} , nm] de la bande à transfert de charge obtenues lors de l'étude de solvatochromisme

Solvants	cy	DCM	THF	AcOEt	ACN	DMSO	EtOH
$\lambda_{\text{abs}}(\mathbf{64})$	405	412	407	403	400	410	400
$\lambda_{\text{abs}}(\mathbf{82})$	394	401	396	389	385	396	391
$\lambda_{\text{abs}}(\mathbf{99})$	427	441	437	432	430	432	437
$\lambda_{\text{abs}}(\mathbf{114})$	368	373	369	n.d.	366	369	368
$\lambda_{\text{abs}}(\mathbf{133})$	358	360	356	356	354	355	354
$\lambda_{\text{abs}}(\mathbf{134})$	358	360	355	353	352	355	356

Finalement, la bande à transfert de charge est solvatochrome, le déplacement maximal est de 26 nm, pour **82**.

4. Propriétés de fluorescence

Aucun de ces composés n'est fluorescent. Cela est attendu en ce qui concerne l'entité tétrazine car elle est liée à des atomes de carbone. De plus la modélisation moléculaire nous indique que l'orbitale n(Tz) est plus stabilisée que l'orbitale $\pi(\text{Tz}+\text{lien})$ pour l'ensemble de ces composés. Or, il a été montré que les tétrazines dites de type π sont non fluorescentes.²³ La triphénylamine n'émet pas non plus, comme cela a déjà été observé pour des composés à transfert de charge.

En conclusion, l'ensemble des composés a été caractérisé par spectroscopie. Ils présentent des propriétés d'absorption bien différentes de celles des composés présentés dans le chapitre 2 du fait du lien permettant la conjugaison entre la triphénylamine et la tétrazine.

III- Électrochimie

Ces composés ont également été caractérisés par cyclovoltamétrie (Figure 188 pour **129**). Deux paires de pics peuvent être identifiées comme étant l'oxydation localisée sur l'entité triphénylamine et la réduction localisée sur la tétrazine. L'oxydation de **129** est parfaitement réversible et sa réduction est quasi-réversible.

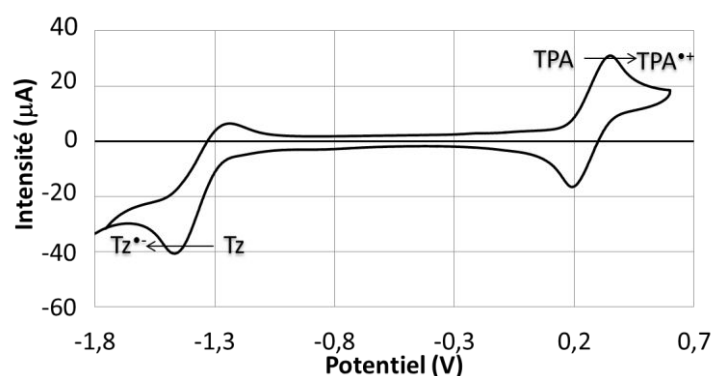


Figure 188. Cyclovoltamogramme de **129** référencé par rapport à Ag^+/Ag (C, Ag^+/Ag , Pt, CH_2Cl_2 , Bu_4NPF_6 , $\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$)

Les potentiels standard sont regroupés dans le Tableau 19. **63**, **64** et **82** ne sont pas réduits de manière réversible et le potentiel de pic est alors indiqué. Le potentiel de réduction varie peu en fonction du composé et est environ égal à -1,4 V. Le potentiel d'oxydation est environ égal à 0,45 V. Cette valeur est légèrement inférieure dans le cas de **129** dont les groupements méthoxy donneurs stabilisent le radical cation, facilitant ainsi sa formation. À l'inverse, le potentiel d'oxydation est augmenté dans le cas de **133** et **134** car la tétrazine acceptrice est directement liée à la triphénylamine, rendant difficile la formation du radical cation.

Tableau 19. Potentiels standard de l'ensemble des composés. Les potentiels sont référencés par rapport au ferrocène (C, Ag^+/Ag , Pt, dichlorométhane, $\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$).

Composé	$E^{0/1}$ (V)	$E^{1/0}$ (V)	Composé	$E^{0/1}$ (V)	$E^{1/0}$ (V)
64	-1,50*	0,45	99	-1,43	0,46
63	-1,67*	0,44	114	-1,46	0,42
81	-1,43	0,45	129	-1,32	0,30
82	-1,53*	0,47	133	-1,34	0,57
98	-1,44	0,47	134	-1,31	0,65

* Réduction non réversible, valeur du potentiel de pic

En conclusion, ces composés présentent les caractéristiques électrochimiques propres à la triphénylamine et à la tétrazine. Ce sont des composés qui sont à la fois donneurs et accepteurs. Le potentiel de réduction reste à peu près constant quel que soit le lien tandis que

le potentiel d'oxydation peut être plus efficacement modulé en choisissant les substituants de la triphénylamine.

D/ Applications

Les composés, pour lesquels la triphénylamine et la tétrazine sont conjuguées, ont été caractérisés. Selon leurs propriétés et les nécessités des applications visées – absorption à deux photons et photovoltaïque – certains composés ont été sélectionnés afin d'être testés.

I- Absorption à deux photons

Cinq composés donneur-accepteur présentant les plus longs chemins de conjugaison, **63**, **64**, **81**, **82** et **99**, ainsi que le composé centrosymétrique **129** ont été sélectionnés afin de déterminer leurs propriétés en optique non-linéaire. Ces études ont été réalisées en collaboration avec les Pr. Perry et Dr. Chi au département de chimie et biochimie de Georgia Tech (Atlanta).

3. Principe de l'absorption à deux photons et section efficace à deux photons

L'absorption à deux photons se traduit par le passage d'une molécule dans un état excité suite à l'absorption simultanée de deux photons d'énergies $h\nu_1$ et $h\nu_2$ via un niveau d'énergie virtuel, la somme des énergies étant égale à l'énergie de transition d'une absorption à un photon (Figure 189). Le principe théorique de l'absorption à deux photons a été décrit pour la première fois en 1931 par Maria Göppert-Mayer.¹⁷⁷ Les premières observations expérimentales, rendues possibles par le développement des lasers, datent des années 1960.

Lors du processus d'absorption à deux photons, la molécule passe par un état virtuel, superposition de l'état fondamental S_0 et de l'état excité S_1 . La molécule doit absorber les deux photons pendant un temps de l'ordre de 10^{-15} s, d'où la nécessité d'une source lumineuse très intense, en pratique un laser impulsif. Par ailleurs, une transition autorisée à un photon est théoriquement interdite à deux photons et réciproquement dans le cas d'atomes isolés. Cette propriété peut être étendue aux molécules centrosymétriques mais elle n'est pas toujours vérifiée, pour des raisons de géométrie et de symétrie des orbitales.

La section efficace d'absorption à deux photons, notée δ , s'exprime en Göppert-Mayer ($1 \text{ GM} = 10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photon}^{-1}$) et traduit la « force » d'une transition par absorption de deux photons. L'intérêt croissant pour les applications de l'absorption biphotonique a conduit à un grand nombre de travaux dans le but d'obtenir des molécules possédant une section efficace d'absorption à deux photons élevée. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour obtenir la valeur de section efficace. Sans rentrer dans les détails expérimentaux, il convient de distinguer la méthode qui consiste à mesurer l'intensité de fluorescence émise par une molécule excitée à deux photons en utilisant un laser délivrant des impulsions femtosecondes, des méthodes qui mesurent directement l'absorption. Les bichromophores à base de tétrazine et de triphénylamine étant non fluorescents, la deuxième option a été choisie.

1. Absorption à deux photons non dégénérés (impulsion femtoseconde)

a) Paramètres expérimentaux

L'expérience d'absorption à deux photons non dégénérés avec impulsion femtoseconde¹⁷⁸ donne l'allure du spectre d'absorption à deux photons en fonction de l'énergie totale d'excitation, c'est-à-dire la somme des énergies de chacun des photons $h\nu_1$ et $h\nu_2$. La longueur d'onde de la pompe a été choisie à 1300 nm et la sonde est une lampe blanche au spectre continu dont la longueur d'onde peut être sélectionnée entre 400 et 750 nm (Figure 189). Ainsi des spectres peuvent être enregistrés pour une longueur d'onde variant entre 600 et 1000 nm.

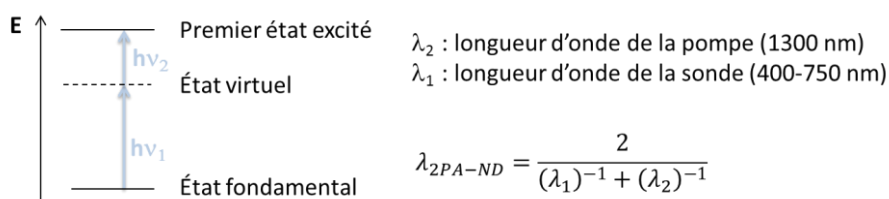


Figure 189. Principe de l'expérience d'absorption à deux photons non-dégénérés

b) Résultats

Le dichlorométhane a été utilisé car il solubilise efficacement l'ensemble de ces composés. Parmi les six bichromophores testés, trois ont présenté des réponses non quantifiables en absorption à deux photons : **63**, **81** et **129**. En effet, dans les composés **63** et **81**, où la tétrazine et la triphénylamine sont reliées par l'intermédiaire d'un phényle en position méta, les entités acceptrice et donneuse d'électrons sont faiblement conjuguées. D'ailleurs, l'absence de bande à transfert de charge pour ces composés et la modélisation moléculaire confortent cette absence de communication entre la tétrazine et la triphénylamine et donc la faible conjugaison.

Le composé **129**, pour lequel la tétrazine est substituée par deux triphénylamines en méta, possède bien une bande à transfert de charge mais de faible intensité (Tableau 17) suggérant une faible interaction entre les deux chromophores et donc une faible conjugaison. De plus, le lien direct entre la tétrazine et la triphénylamine est particulièrement court, ce qui défavorise l'apparition de propriétés d'absorption à deux photons.

En revanche, les spectres d'absorption à deux photons de **64**, **82** et **99** ont été enregistrés entre 700 et 1000 nm (Figure 190). Concernant **99**, la différence d'énergie entre la transition d'absorption à un photon (441 nm, 2,81 eV) et celle à deux photons est d'environ 0,21 eV (Figure 190d), ce qui est attendu pour des molécules centrosymétriques.¹⁷⁹

Par ailleurs, cette différence d'énergie est de seulement 0,1 eV dans le cas de **64** (Figure 190b) ce qui est plutôt faible. Ce constat n'est pas expliqué à ce stade. Des calculs théoriques sur l'état excité pourraient éventuellement mettre en évidence l'existence de niveaux vibrationnels expliquant cette transition à deux photons relativement faible en énergie.

À l'inverse, le bichromophore non-centrosymétrique **82**, possède une transition à deux photons plus faible en énergie de 0,14 eV par rapport à celle à un photon (Figure 190c). Cela pourrait être dû à une faible transition à un photon autorisée à une énergie inférieure.

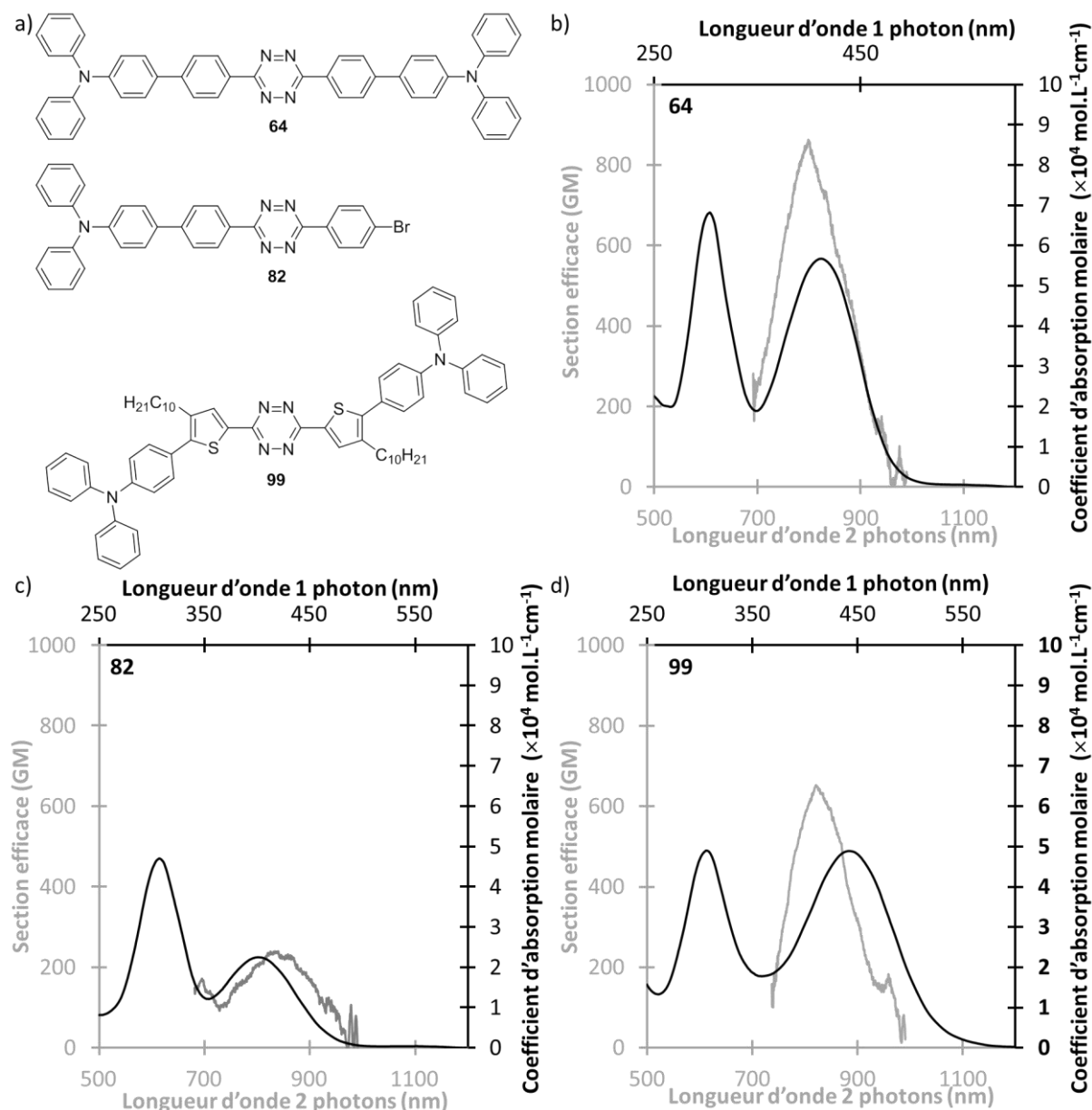


Figure 190. a) Structures des bichromophores étudiés ; spectres d'absorption linéaire (en noir) et à deux photons (en gris) dans le dichlorométhane de b) **64**, c) **82**, d) **99**

Finalement, le spectre d'absorption à deux photons a pu être tracé pour les composés **64**, **82** et **99** par une mesure de d'absorption à deux photons non-dégénérés. Ceux-ci absorbent à deux photons pour une longueur d'onde λ_{2PA} égale 830 nm, longueur d'onde choisie pour la mesure de la section efficace par la technique z-scan. La section efficace peut être mesurée par cette technique et doit théoriquement être égale au double à celle trouvée par la technique z-scan.¹⁷⁸ Toutefois, dans le montage utilisé, il existe un décalage entre les vitesses de groupe de la pompe et de la sonde qui rendent les mesures inexacts. C'est pourquoi il a été nécessaire d'utiliser la technique z-scan pour calibrer les spectres obtenus.

2. Absorption à deux photons par la technique z-scan (impulsion femtoseconde)

La technique z-scan¹⁸⁰ donne accès à la section efficace (en mode « open aperture ») et à l'indice de réfraction non linéaire (en mode « closed aperture »). Ces deux mesures sont effectuées simultanément. Dans le cas de **64**, **82** et **99**, l'indice de réfraction non linéaire est nul. C'est pourquoi, par la suite, sont présentés seulement les résultats d'absorption à deux photons par la technique z-scan en mode « open aperture ».

a) Principe

La technique z-scan¹⁸¹ a permis de mesurer la section efficace et donc de calibrer les spectres d'absorption à deux photons obtenus par l'absorption à deux photons non dégénérés. Pour cela a été utilisé un montage optique schématisé et simplifié en Figure 191a. Un faisceau laser gaussien est focalisé à travers une lentille et passe à travers un échantillon (qui est déplacé selon l'axe de propagation z) jusqu'à être recueilli par un détecteur.

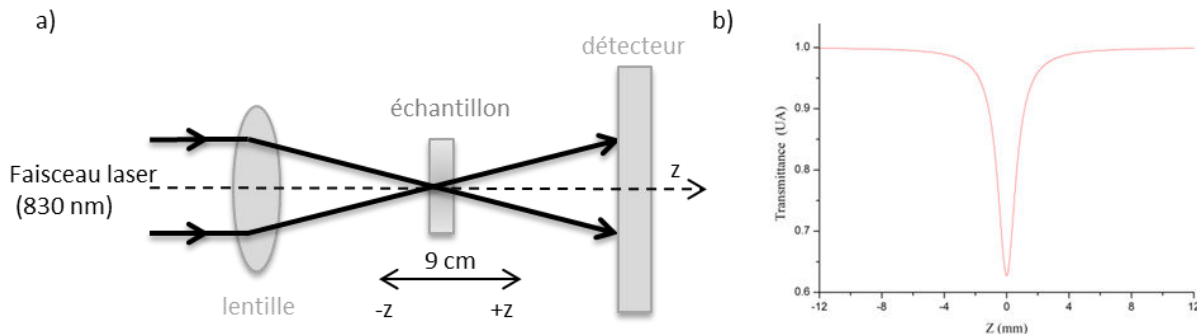


Figure 191. Principe de la technique z-scan en « open aperture »

Au point focal ($z = 0$ cm), la puissance du faisceau laser est maximale car concentrée en un point. Avant et après ce point, la puissance du rayon incident est plus faible car il est moins localisé. Or l'atténuation de l'intensité d'un faisceau incident à travers un échantillon absorbant à un et deux photons (mais sans effet non linéaire d'ordre supérieur) peut s'écrire de la manière suivante^{148b,151} : $\frac{dI_z}{dz} = -\alpha I(z) - \beta I^2(z)$ où z est l'axe de propagation, α et β les coefficients d'absorption respectivement à un photon et deux photons.

Par conséquent, éloigné du point focal, l'échantillon n'absorbe pas et transmet toute la lumière incidente qui est recueillie sur le détecteur tandis qu'au point focal, l'échantillon absorbe fortement. Lorsque l'échantillon est déplacé selon l'axe z , la transmittance est totale à $z = -4,5$ cm puis chute rapidement jusqu'à $z = 0$ cm avant d'augmenter à nouveau fortement et de retrouver une transmittance totale à $z = 4,5$ cm (Figure 191b). Un traitement mathématique de cette courbe donne la section efficace à deux photons.

b) Résultats

Les échantillons ont été déplacés sur une distance totale de 9 cm et des mesures ont été effectuées tous les 600 μm . Les propriétés d'absorption linéaire et à deux photons sont regroupées dans le Tableau 20. Les deux composés centrosymétriques **64** et **99** ont des sections efficaces à deux photons relativement importantes égales respectivement à 860 et 650 GM. Le bichromophore **82** est non centrosymétrique et possède donc une section efficace d'absorption à deux photons plus faible mais non négligeable. La mesure de la section efficace à deux photons à 830 nm pour ces trois molécules a été utilisée pour calibrer les spectres obtenus par l'expérience précédente (cf. p.153).

Tableau 20. Propriétés d'absorption à un photon et deux photons mesurées dans le dichlorométhane : longueur d'onde maximale d'absorption à un photon [λ_{abs} , nm], coefficient d'absorption molaire [ϵ_{max} , $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$], longueur d'onde d'absorption maximale à deux photons [$\lambda_{2\text{PA, max}}$, nm] et section efficace d'absorption [δ_{max} , GM]

Molécule	λ_{abs}	ϵ	$\lambda_{2\text{PA}}$	δ
64	412	59000	795	860
82	401	23000	840	240
99	441	49000	820	650

Des mesures par la méthode z-scan ont été effectuées pour différentes énergies incidentes (100, 200, 300, 400, 600, 800 nJ) et la section efficace mesurée à 830 nm des trois molécules semble indépendante de ce paramètre. Par conséquent, la réponse non linéaire est uniquement due à l'absorption à deux photons et la participation d'autres états excités ou de processus non linéaires d'ordre supérieur est minimale.

En conclusion, les propriétés non linéaires de six composés donneur-accepteur ont été étudiées. Les spectres d'absorption à deux photons de **64**, **82** et **99** ont été tracés par une expérience à deux photons non dégénérés et calibrés par l'utilisation de la méthode z-scan. Les composés centrosymétriques entièrement conjugués **64** et **99** possèdent une forte absorption à deux photons dans le proche infra-rouge. Les valeurs de section efficace d'absorption à deux photons (860 et 650 GM) sont semblables à celles obtenues pour des composés TPA- π -A- π -TPA (A : fluorènone, π : alcène, δ : 884 GM¹⁵² ; A : bithiazole, π : alcyne, δ : 429 GM¹⁸² ; A : benzothiadiazole, π : phényle, thiophène, alcène ou alcyne, δ : 780 GM¹⁸³). Elles sont également similaires à celles obtenues pour des cyanines (544-792 GM) pouvant induire une limitation optique allant jusqu'à une atténuation du faisceau de 40 %.^{148b} Des calculs théoriques devraient être effectués afin d'identifier l'origine de la réponse à deux photons de ces bichromophores et d'explicitier le lien entre la structure de ces composés et leurs propriétés. Des mesures de limitation optique pourraient également être réalisées.

II- Cellule photovoltaïque

Les études photovoltaïques ont été réalisées en collaboration avec le Pr. L. Vignau au laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système (Bordeaux).

1. Sélection de composés à utiliser comme donneurs dans une cellule photovoltaïque organique

Les composés doivent répondre à certains critères afin d'être utilisés comme donneurs dans des cellules photovoltaïques organiques.

Ces molécules doivent absorber efficacement la lumière émise par le soleil, particulièrement entre 400 et 1000 nm où l'émission est la plus importante (Figure 192). Pour cela, il est nécessaire que le spectre d'absorption du donneur recouvre au maximum le spectre d'émission solaire. Pour cette raison, les composés **64** et **99** ont été sélectionnés du fait de leur importante bande à transfert de charge dans cette zone (Tableau 17).

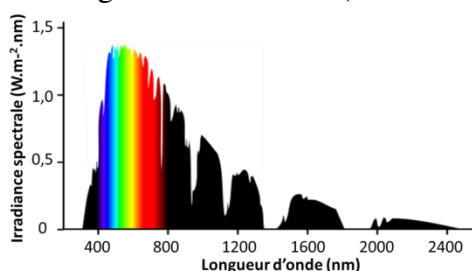


Figure 192. Spectre d'émission solaire

De plus, idéalement, les HOMO et LUMO doivent être égales respectivement à -5,0 eV et -3,6 eV (cf. p.128). Les énergies de ces orbitales ont été calculées pour l'ensemble des bichromophores à partir des cyclovoltamogrammes selon les formules¹⁸⁴ :

$$\text{HOMO} = - (E_{\text{onset}}^{1/0} (\text{vs ferrocène}) + 4,8) \text{ et } \text{LUMO} = - (E_{\text{onset}}^{0/-1} (\text{vs ferrocène}) + 4,8)$$

La tension en circuit ouvert maximale se calcule de la manière suivante^{156a} :

$$V_{\text{COMax}} = E_{\text{LUMO}}(\text{A}) - E_{\text{HOMO}}(\text{D}) - 0,3$$

où 0,3 V est la perte ohmique estimée aux interfaces.¹⁸⁵ Plus la tension en circuit ouvert est importante, meilleur est le système.

L'ensemble des résultats est rassemblé dans le Tableau 21. Exceptés **114**, **133** et **134**, des valeurs de HOMO et LUMO proches des valeurs idéales sont obtenues pour l'ensemble des composés et notamment, les bichromophores **64** et **99** précédemment sélectionnés pour leurs propriétés spectroscopiques (*cf.* p.156). La tension maximale en circuit ouvert susceptible d'être obtenue est 1,2 V, ce qui est une valeur raisonnable. En outre, **64** et **99** ont une zone centrale parfaitement plane qui pourrait induire des interactions de type π -stacking et donc un bon transport de charge.

Tableau 21. Énergies des orbitales HOMO et LUMO obtenues d'après les cyclovoltammogrammes

Molécule	63	64	81	82	98	99	114	129	133	134
LUMO (eV)	-3,5	-3,6	-3,6	-3,6	-3,2	-3,7	-3,6	-3,7	-3,3	-3,5
HOMO (eV)	-5,2	-5,2	-5,2	-5,2	-4,9	-5,1	-5,3	-5,0	-5,4	-5,3
V _{CO} max (V)	1,2	1,2	1,2	1,2	0,9	1,1	1,3	1,0	1,4	1,3

Finalement, les caractérisations structurales, spectroscopiques et électrochimiques effectuées nous ont menés à sélectionner **64** et **99**. Ces bichromophores absorbent dans le spectre solaire, ont des niveaux énergétiques en accord avec une cellule photovoltaïque efficace et sont susceptibles de transporter correctement les excitons et les trous. Ils ont donc été sélectionnés pour être testés comme donneurs dans une cellule photovoltaïque.

2. **64** comme donneur dans une cellule photovoltaïque organique bicouche à hétérojonction planaire

a) Préparation de la cellule photovoltaïque organique

Bien que les cellules photovoltaïques organiques à hétérojonction volumique soient généralement plus efficaces que les cellules bicouches à hétérojonction planaire, ces dernières sont plus fiables pour comparer des expériences sur des nouveaux composés disponibles en petite quantité.¹⁸⁶ Nous avons donc choisi de réaliser une cellule photovoltaïque organique bicouche à hétérojonction de la manière suivante. Un substrat de verre a été recouvert d'ITO (80 nm d'épaisseur, 10 mm² de surface), a été lavé et a subi un traitement au plasma UV-ozone afin de rendre la surface hydrophile. Puis il a été recouvert d'une couche de PEDOT d'environ 30 nm déposé par spin coating. Le donneur **64** a été déposé à son tour, par évaporation sous pression réduite du fait de sa faible solubilité. L'accepteur C₆₀ (épaisseur variable) puis une couche d'aluminium (100 nm) ont été déposés, tous deux également par voie sèche. La cellule a éventuellement subi un recuit avant d'être caractérisée sous éclairement par un simulateur de la lumière solaire (AM^{viii} 1,5, 100 mW.cm⁻²). Le diagramme énergétique de la cellule photovoltaïque ainsi fabriquée est schématisé en Figure 193. Le niveau de la HOMO de **64** de -5,2 eV devrait rendre possible un transfert de trou efficace au PEDOT. En revanche, le niveau de sa LUMO est très proche de celui de l'accepteur C₆₀, ce qui peut induire un transfert d'électrons difficile.

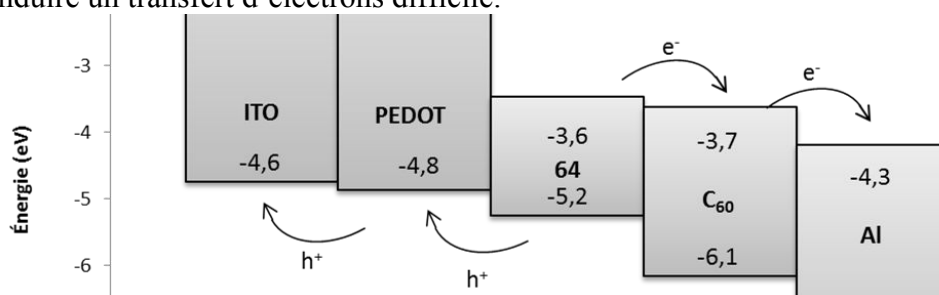


Figure 193. Diagramme énergétique de la cellule photovoltaïque fabriquée

^{viii} AM : air mass (masse d'air optique)

b) Optimisation des paramètres

Différents paramètres ont été optimisés : l'épaisseur des couches du donneur et de l'accepteur ainsi que la température de recuit. La Figure 194 présente l'influence de l'épaisseur de **64** et du recuit sur les différentes caractéristiques de la cellule photovoltaïque organique. Exception faite du facteur de forme FF, les meilleurs résultats sont obtenus lorsque la cellule photovoltaïque a subi un recuit à 110 °C pendant dix minutes en comparaison à l'absence de recuit. En effet, le recuit améliore l'organisation des couches provoquant un meilleur transport des charges. Par la suite sont donc commentées seulement les caractéristiques obtenues avec recuit.

Si la tension en circuit ouvert et le facteur de forme semblent quasi-indépendants de l'épaisseur du donneur **64**, l'intensité de court-circuit et donc le rendement chutent avec l'augmentation de l'épaisseur de **64**. En effet, si une couche épaisse induit l'absorption d'un grand nombre de photons, elle ralentit la diffusion des excitons vers l'interface et le transport des trous vers l'électrode.

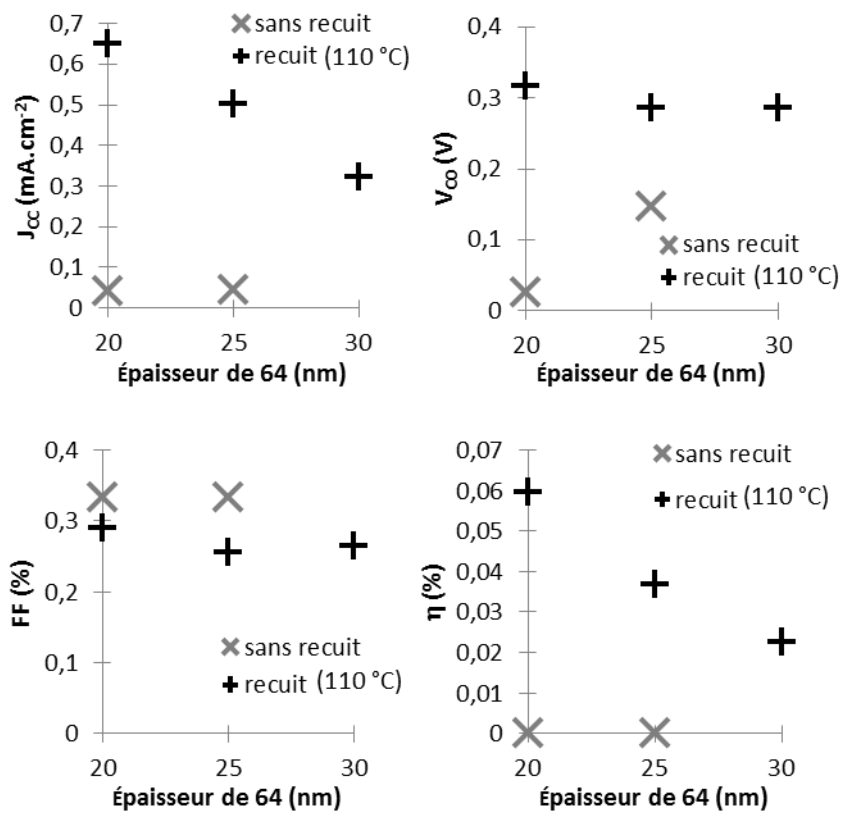


Figure 194. Influence de l'épaisseur de 64 et du recuit sur les différentes caractéristiques de la cellule photovoltaïque

Les meilleurs résultats étant obtenus pour une épaisseur du donneur **64** de 20 nm, nous avons choisi cette valeur pour les expériences suivantes. Des études similaires ont été effectuées pour une épaisseur de C₆₀ variant entre 25 et 40 nm et des températures de recuit de 110 et 150 °C. Les meilleures caractéristiques ont été acquises pour une épaisseur de 40 nm pour l'accepteur C₆₀ et une température de recuit de 150 °C.

Finalement, les paramètres optimaux parmi la gamme testée sont :

- épaisseur de **64** : 20 nm,
- épaisseur de C₆₀ : 40 nm,
- température de recuit : 150 °C.

c) Résultats

Les paramètres optimaux déterminés dans le paragraphe précédent ont été utilisés pour fabriquer une cellule photovoltaïque organique bicouche à hétérojonction planaire ayant

comme donneur **64** et comme accepteur C_{60} . Ses caractéristiques courant-tension sous éclairage et dans le noir (Figure 195) montrent que **64** a un effet photovoltaïque non négligeable. La valeur de la tension en circuit ouvert V_{CO} de 0,26 V est toutefois éloignée de la valeur attendue de 1,2 V. De possibles pertes de charge aux interfaces matériau/électrode peuvent être à l'origine de la diminution de V_{CO} . Le courant de court-circuit I_{CC} est mesuré à $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Cette valeur non négligeable montre que les excitons sont effectivement générés. Toutefois, l'énergie de la LUMO du donneur **64** est à peine plus haute que celle de la LUMO de l'accepteur C_{60} , rendant sans doute la séparation de charges à l'interface difficile. Le facteur de forme est de 0,42 et l'efficacité est 0,21 %. Ces valeurs pourraient être améliorées en changeant l'accepteur, la structure de la cellule photovoltaïque ou la qualité des interfaces par exemple.

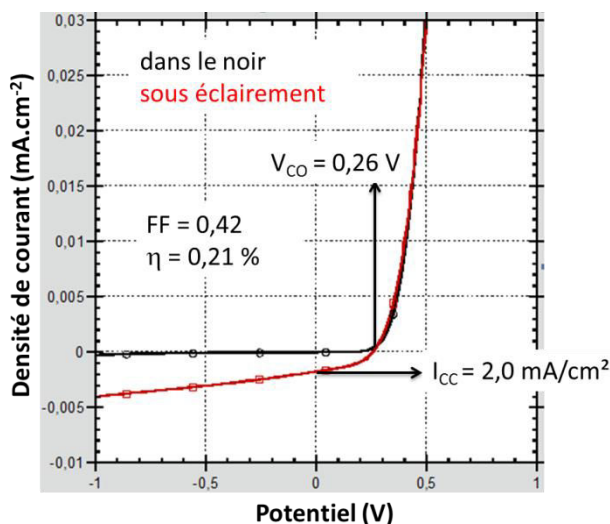


Figure 195. Caractéristiques courant-tension sous éclairage (en rouge) et dans le noir (en noir)

Les caractéristiques obtenues avec **64** peuvent être comparées à celles obtenues par l'équipe de Roncali^{108j} avec le système **#120** de structure proche (Figure 196). La tétrazine génère des excitons aussi efficacement que le 1,1,4,4-tétracyanobuta-1,3-diène (I_{CC} proches) mais n'est pas aussi acceptrice et n'abaisse pas autant la LUMO (d'où, en partie, une V_{CO} plus faible).

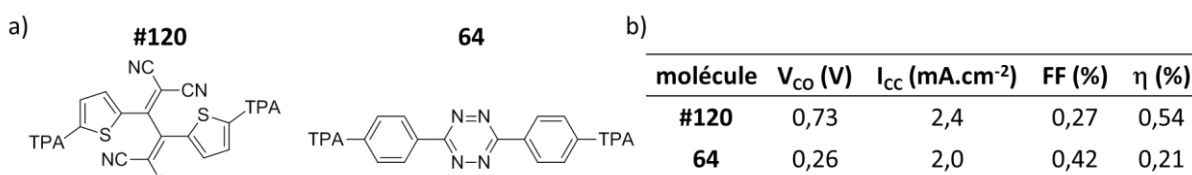


Figure 196. Comparaison de **#120** et **64** a) structure, b) caractéristiques photovoltaïques

Finalement, le composé **64**, obtenu en seulement deux étapes de synthèse, a des effets photovoltaïques non nuls. Des mesures sur **99** sont actuellement en cours. Comme **99** est soluble, il peut être déposé par spin coating et utilisé pour la fabrication de cellule photovoltaïque à hétérojonction volumique.

En conclusion, cette étude a montré que l'incorporation des motifs tétrazine dans un composé donneur peut induire une génération efficace des excitons. Des mesures complémentaires pour optimiser les paramètres sont à réaliser. D'ailleurs, une étude menée en parallèle de la nôtre a montré des résultats satisfaisants d'utilisation de petites molécules à base de tétrazine comme donneurs dans une cellule photovoltaïque organique.⁸⁰

PARTIE 2 : COMPOSÉS ACCEPTEUR – ACCEPTEUR POUR LES TRANSISTORS DE TYPE n

L'ensemble des études présentées dans ce paragraphe a été réalisé au département de chimie et biochimie à Georgia Tech (Atlanta) sous la direction des Pr S. R. Marder et Dr. R. R. Dasari en collaboration avec les Pr. J. R. Reynolds, Pr. D. G. Bucknall et Pr. B. Kippelen.

A/ Design de composés pour les transistors à effet de champ organiques de type n

I- Intérêts des transistors organiques à effet de champ (OFET) de type n

Les transistors à effet de champ organiques sont particulièrement intéressants pour des applications tels que le papier électronique,¹⁸⁷ les étiquettes RFID^{ix187} et les senseurs biologiques, physiques ou chimiques.^{187b,188} Si d'importants progrès ont été réalisés ces dernières années sur les OFET de type p largement étudiés,^{108l,187b,189} les matériaux conduisant à des OFET de type n stables sont encore rares.¹⁹⁰ Dans ce contexte, il est intéressant d'élaborer un semi-conducteur pour un OFET de type n avec une forte mobilité sous une faible tension et qui soit stable à l'air.

II- Principe de fonctionnement d'un transistor organique à effet de champ de type n

Le principe de fonctionnement d'un transistor de type n est illustré en Figure 197. L'imposition d'un potentiel positif à la grille provoque une polarisation du diélectrique. À l'interface entre le semi-conducteur et le diélectrique polarisé, se forme alors un canal où les électrons sont mobiles. Ainsi les électrons injectés à la source peuvent circuler par ce canal et sortir par le drain. Finalement, l'intensité du courant circulant entre la source et le drain peut être contrôlée par l'application d'un potentiel à la grille.

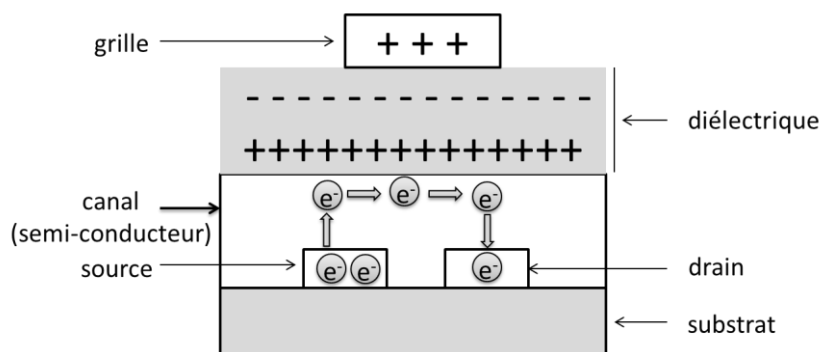


Figure 197. Fonctionnement d'un transistor de type n

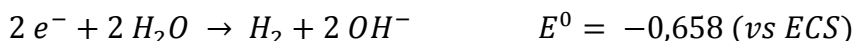
III- Critères pour le design de semi-conducteurs pour un transistor à effet de champ de type n

Différents critères sont déterminants pour la conception de semi-conducteurs de type n^{188b,189a,190} :

- il est nécessaire de considérer un système π -conjugué. En effet, les orbitales de type π sont accessibles pour le transport des charges (possibilité d'injecter des électrons) et, de plus, ces charges sont alors délocalisables. Cela provoque non seulement une conduction rapide le long de la molécule mais facilite également le transport de charges entre les molécules (par transfert de charge intermoléculaire).
- afin d'être stable à l'air et donc en présence de dioxygène et d'eau, le potentiel de réduction du semi-conducteur doit être théoriquement supérieur à ceux des couples ayant pour oxydant le dioxygène ou l'eau :¹⁹¹



^{ix} RFID : radio frequency identification (identification par radiofréquence)



Du fait d'un blocage cinétique, en pratique, le potentiel de réduction du semi-conducteur doit être supérieur à -0,4 V vs ECS (soit $E^0 > -0,8 \text{ V vs ferrocène}$ soit $LUMO < -4,0 \text{ eV}$) pour éviter toute dégradation en présence d'air ou d'eau.

- comme déjà évoqué ci-dessus, il doit y avoir un bon recouvrement électronique intermoléculaire afin de faciliter le transport des électrons. Cela dépend de la nature des liaisons entre les molécules, de leur taille et de l'arrangement des unes par rapport aux autres.
- les molécules doivent former un film continu et ordonné afin de faciliter le transport de charges. L'évaporation sous pression réduite conduit à des films plus cristallins – présentant donc une meilleure mobilité – que le dépôt par voie humide. Malgré cela, le dépôt par spin coating est préférable car c'est un facteur de réduction de coût des transistors organiques par rapport à l'électronique à base de silicium. La qualité du film peut être améliorée par un choix judicieux de solvant.
- le composé doit être extrêmement pur. En effet, les impuretés peuvent piéger les charges et abaisser la mobilité ou dégrader le système.
- les propriétés du semi-conducteur doivent être conservées lors de l'utilisation de l'OFET. Il doit donc être stable à l'air et à haute température (200 °C). De plus, les charges ne doivent pas être piégées lors de l'augmentation de température.

IV- Stratégie adoptée

Une stratégie intéressante pour la fabrication d'un transistor de type n efficace consiste à utiliser un composé du type $A-\pi-A$ où π représente un lien permettant la conjugaison de deux accepteurs A (identiques ou différents). Les composés ainsi conçus devraient posséder une LUMO particulièrement basse (et donc un haut potentiel de réduction) et, en choisissant judicieusement les accepteurs, devraient pouvoir former des couches structurées par des interactions intermoléculaires (π -stacking). L'ajout de chaînes alkyles devrait rendre possible la solubilisation du composé dans les solvants organiques usuels (chlorobenzène CB, 1,1,2,2-tétrachloroéthylène TCE) pour le dépôt par spin coating. L'isoindigo, la tétrazine et le dicétopyrrolopyrrole sont des accepteurs utilisés pour leurs propriétés de transport de charge (Figure 198).^{108m} De plus, ils peuvent aisément être fonctionnalisés pour répondre aux critères exposés ci-dessus.

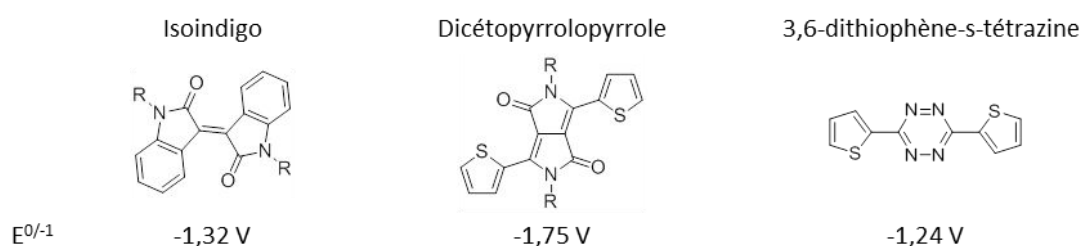


Figure 198. Accepteurs pour des applications en OFET ($E^{0/-1}$ donné par rapport au ferrocène dans le dichlorométhane)

1. Isoindigo

La structure de l'isoindigo (conjugaison des cycles lactames avec un système π délocalisé étendu) induit un fort caractère électroattracteur.¹⁹² Sa structure cristalline très ordonnée à l'état solide et ses propriétés rédox lui confèrent une forte capacité à transporter les charges (caractéristiques ambipolaires). De plus, la substitution des amides par des chaînes alkyles R augmente la solubilité de l'isoindigo, facilitant la synthèse de polymères et le dépôt par voie humide. Ainsi des polymères à base d'isoindigo ont été déposés par spin coating pour fabriquer des transistors présentant de bonnes mobilités.^{189a,193} De plus, ces polymères sont très stables dans les conditions atmosphériques ambiantes du fait de leur basse HOMO. Des

comportements ambipolaires ont également été observés avec des mobilités de charges (trou et électron) de plus de $0,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.¹⁹⁴ Un nouveau défi consiste à fabriquer un transistor de type n à base d'isoindigo.

2. Dicétopyrrolopyrrole

Le dicétopyrrolopyrrole présente un système π étendu plan et, à l'état solide, des interactions π - π structurent une couche ordonnée et créent donc une morphologie favorable au transport de charge.^{108o,186,195} La cristallinité du matériau à base de dicétopyrrolopyrrole peut être contrôlée en choisissant un solvant et une température de recuit appropriés.¹⁹⁶ Par ailleurs, les fonctions amide du dicétopyrrolopyrrole rendent possible une substitution par de longues chaînes alkyles R augmentant sa solubilité. De plus, le dicétopyrrolopyrrole est particulièrement stable¹⁹⁷ photochimiquement, thermiquement et mécaniquement. En substituant les thiophènes par des groupements attracteurs, le niveau énergétique de ses orbitales peut être abaissé, d'où l'utilisation de dicétopyrrolopyrrole comme accepteur en photovoltaïque organique.¹⁹⁷⁻¹⁹⁸ Par ailleurs, il a été utilisé pour des OFET de type p¹⁹⁹ et des OFET ambipolaires.²⁰⁰ Nous avons souhaité l'utiliser pour la fabrication d'un OFET de type n.

3. Tétrazine

La tétrazine est un système aromatique pauvre en électrons qui peut être facilement réduit pour donner un radical anion stable.²³ De plus, des interactions π - π favorisent la formation d'architectures compactes et ordonnées²⁰¹ qui sont susceptibles d'induire un transport efficace des charges. D'ailleurs, dans le cadre d'une collaboration entre les Pr. Marder et Pr. Audebert, une petite molécule à base de tétrazine a pu être déposée par spin coating pour former un transistor de type n qui présente une mobilité d'électrons de l'ordre de $0,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, une faible tension de seuil et qui est particulièrement stable lors du fonctionnement et vis-à-vis de l'atmosphère ambiante.⁸¹

4. Structures envisagées

Finalement, nous avons pensé coupler la tétrazine à d'autres systèmes électroattracteurs (dicétopyrrolopyrrole et isoindigo) afin de former des systèmes de type **135** et **136**, particulièrement accepteurs, susceptibles de transporter des électrons (Figure 199). Nous avons envisagé également de synthétiser un isoindigo **137** et une tétrazine **138** substitués par des groupes nitriles accepteurs (Figure 199). Les systèmes ainsi conçus devraient être accepteurs, solubles, plans et susceptibles de former des films ordonnés.

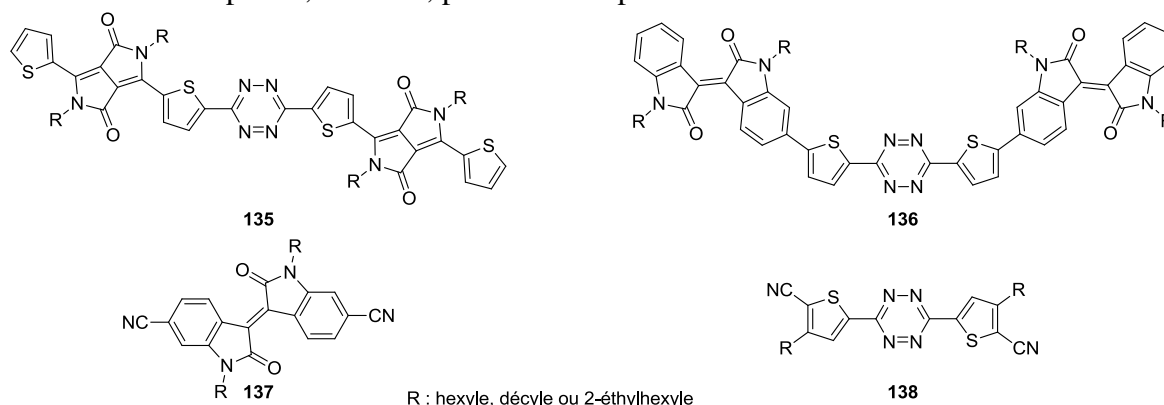


Figure 199. Accepteurs cibles **135**, **136**, **137** et **138**

B/ Synthèses de composés accepteur-accepteur

I- Système à base de dicétopyrrolopyrrole et de tétrazine

Nous avons souhaité synthétiser la molécule **135** *via* une réaction de type Pinner à partir du nitrile correspondant. Le dicétopyrrolopyrrole **139** a été synthétisé par le Dr. R. R. Dasari selon une procédure établie.¹⁹⁷ Une chaîne décyle a été choisie pour assurer la solubilité du composé. La bromation²⁰² de ce composé par du NBS a donné un mélange de produits : réactif, produits monobromé et dibromé (Figure 200). Afin de limiter la formation du composé dibromé, un seul équivalent de NBS a été utilisé et la température a été abaissée. Aucune évolution de la réaction n'a eu lieu entre -40 °C et 0 °C mais dès 0 °C sont apparus simultanément les composés monobromé et dibromé. Par conséquent la conversion n'a pas été totale et le réactif a été détecté dans le mélange final. Les trois constituants de ce mélange **139**, **140**, **141** ont été difficiles à séparer, que ce soit par colonne de chromatographie ou recristallisation. Afin d'éviter la perte de matière, une seule purification sur colonne a été réalisée et le mélange obtenu a été mis dans les conditions de cyanation. L'action du cyanure de cuivre dans le DMF à 140 °C a donné les nitriles **142** et **143**. Les nitriles sont plus polaires que leurs analogues bromés et des conditions de chromatographie ont été optimisées afin d'isoler le nitrile souhaité **142** avec un rendement de 48 % sur deux étapes. Le produit dicyané **143** a également été isolé (avec un rendement de 21 %) tandis que les autres produits (**139**, **140**, **141**) ont été obtenus en mélange.

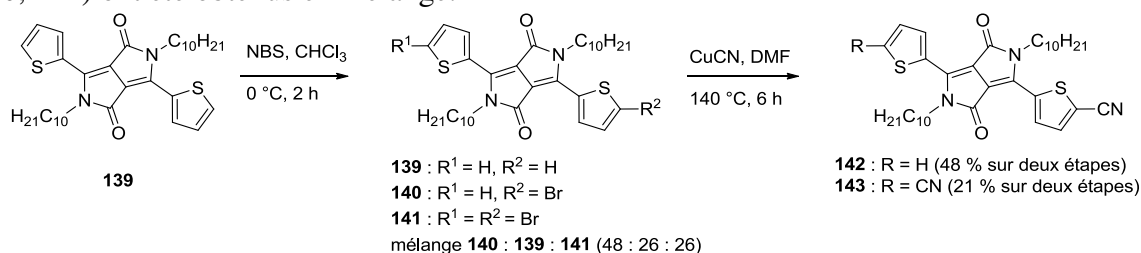


Figure 200. Synthèse de **142** et **143** à partir de **139**

Ensuite le nitrile **142** a été placé dans les conditions de la réaction de Pinner (Figure 201) conduisant à la formation d'un produit polaire rose. Ce produit n'a pu être identifié mais n'est pas, *a priori*, la dihydrotétrazine **144** attendue car son oxydation ne donne pas de tétrazine. L'hydrazine a vraisemblablement réagi sur le système conjugué amide-alcène.

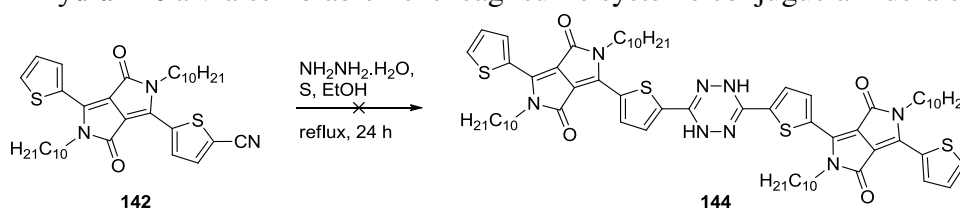


Figure 201. Synthèse de type Pinner à partir du nitrile **142**

Finalement le nitrile **142** a été synthétisé mais la réaction de type Pinner n'a pas conduit au composé **135** où la tétrazine est reliée à deux entités dicétopyrrolopyrroles par l'intermédiaire de motif thiophène.

II- Système à base d'isoindigo et de tétrazine

Deux voies de synthèses de **136** (où la tétrazine est reliée à deux entités isoindigo par l'intermédiaire de thiophènes) ont été envisagées à partir de la di(4-bromothiophène)-*s*-tétrazine **145** : un couplage de Stille impliquant le dérivé stannylé de l'isoindigo **146** ou un couplage de Suzuki-Miyaura utilisant l'ester boronique de l'isoindigo **147** (Figure 202).

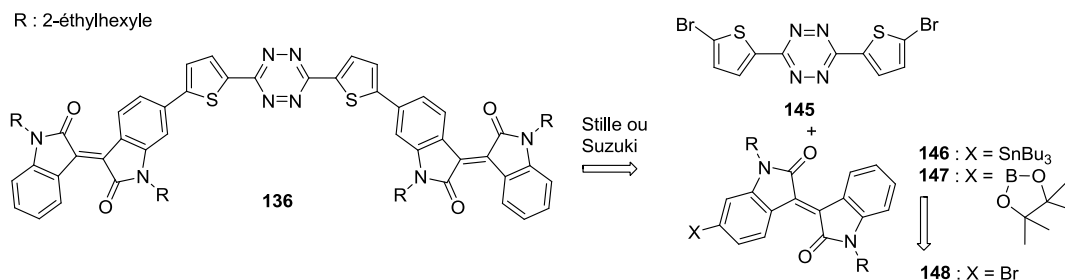


Figure 202. Rétrosynèses de 136

Ces deux voies de synthèses nécessitent au préalable l'obtention des synthons **145** et **148**. **145** a été obtenu par oxydation de la dihydrotétrazine synthétisée par la réaction de Pinner du 4-bromothiophène-2-carbonitrile suivie d'une oxydation (53 % sur deux étapes). Le monobromoindigo **149** a été synthétisé par Chi K. Lo (groupe du Pr. J. R. Reynolds) à partir de 6-bromoisatine et d'oxindole selon une procédure mise au point par Reynolds.²⁰³ Le monobromoindigo a été alkylé en présence de base et d'un bromoalcane (deux équivalents). Une réaction parasite de rétroaldolisation/aldolisation a donné un mélange de trois produits : le produit non bromé **150**, le produit monobromé **148** attendu et le produit dibromé **151** (Figure 203). Ces produits ont pu être séparés par colonne de chromatographie. **148** a ensuite été fonctionnalisé afin de pouvoir être engagé dans un couplage organométallique avec **145**.

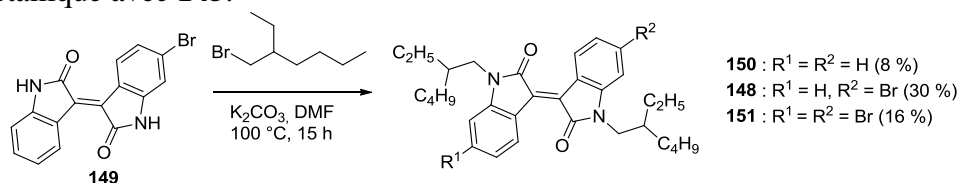


Figure 203. Alkylation du monobromoindigo

1. Synthèse de 136 par couplage de Stille

Afin de réaliser le couplage de Stille, il a été nécessaire de substituer l'atome de brome de **148** par un groupement trialkylétain, ce qui n'a jamais été reporté à notre connaissance. Pour cela **148** a été mis en présence de di(tributylétain) et de catalyseur au palladium (Figure 204). Une première expérience à 90 °C a conduit au dimère **152**, le composé **146** attendu n'étant présent qu'en quantité infime (trace sur CCM, non isolé). Une nouvelle expérience à une température de 50 °C a permis d'inverser la proportion des deux produits et **146** a pu être isolé avec un rendement de 46 %.

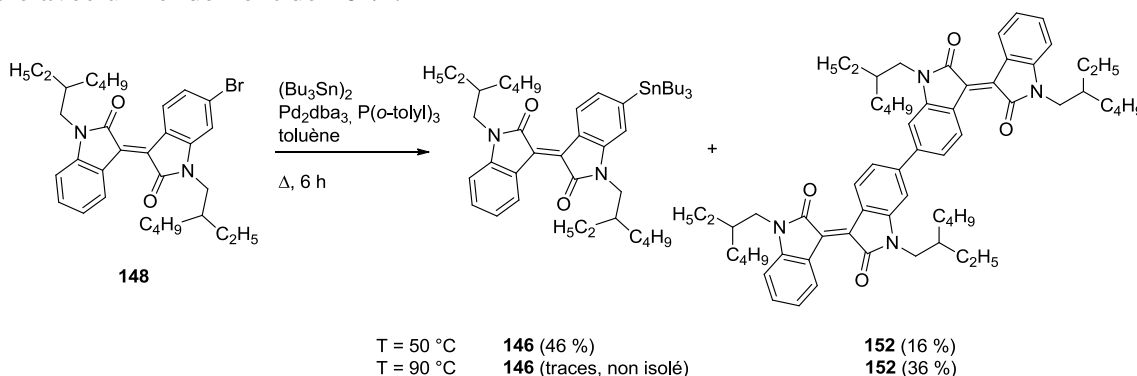
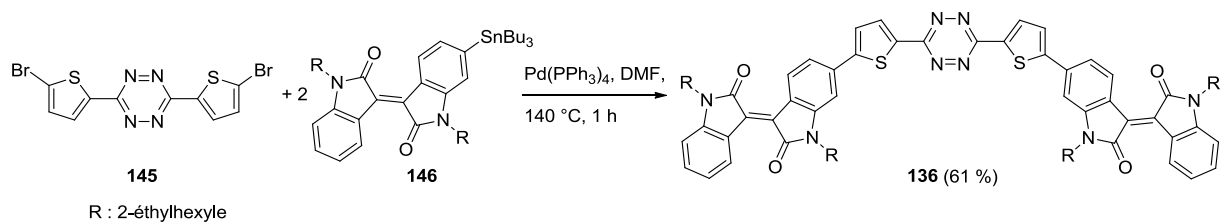


Figure 204. Synthèse de 146

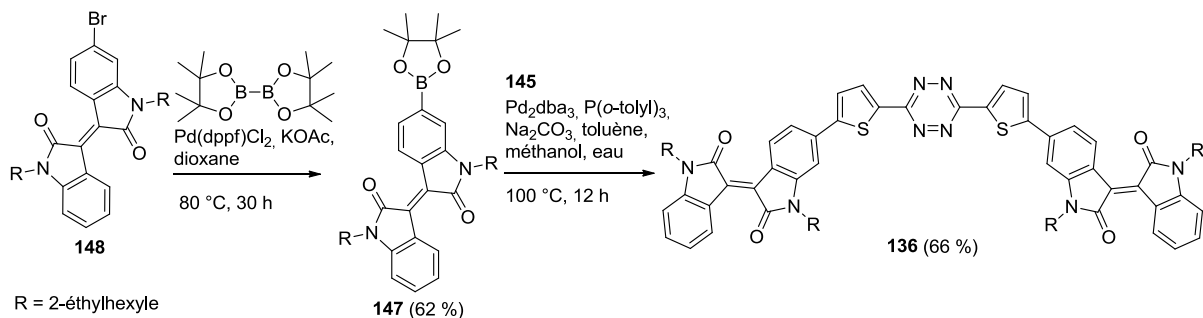
Des conditions de couplage de Stille appliquées à **145** et **146** ont donné, en seulement une heure, le composé **136** avec un rendement de 61 % (Figure 205).


 Figure 205. Synthèse du composé **136** par couplage de Stille

Finalement, le dérivé stannylé de l'isoindigo **146** a été synthétisé pour la première fois. La possibilité de faire des couplages de Stille à partir de **146** rend accessibles de nombreux composés susceptibles de trouver des applications en organique électronique. De façon inattendue **152** a été synthétisé. Les propriétés de ce composé n'étant pas reportées dans la littérature, il a été par la suite étudié. De plus le composé visé **136** a pu être synthétisé, avec un rendement global de 28 % à partir de **148**.

2. Synthèse de **136** par couplage de Suzuki-Miyaura

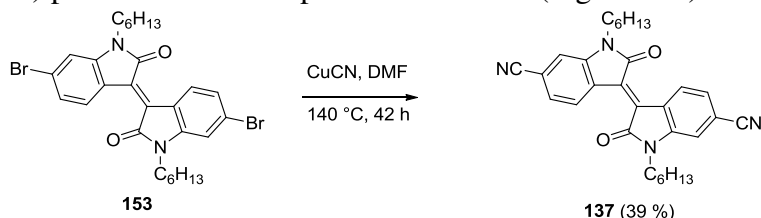
Afin d'augmenter le rendement de synthèse de **136**, nous avons testé le couplage de Suzuki-Miyaura (Figure 206). À cette fin, l'ester boronique **147** a été synthétisé à partir de **148** avec un rendement de 62 %.²⁰⁴ Le couplage de Suzuki-Miyaura entre l'ester boronique **147** et le dérivé bromé **145** a conduit à **136** avec un rendement de 66 %.


 Figure 206. Synthèse du composé **136** par couplage de Suzuki-Miyaura

Finalement, le couplage de Suzuki-Miyaura a donné **136** avec un rendement global de 41 % en deux étapes à partir de **148**, ce qui a augmenté le rendement par rapport à l'utilisation du couplage de Stille.

III- Synthèse du dicyanoisoindigo

L'alkylation du monobromoisoindigo par le bromohexane a donné comme sous-produit le dibromoisoindigo **153** (avec un rendement de 23 %) dont la chaîne alkyle à six atomes de carbone garantit à la fois une solubilité correcte et un film bien structuré. **153** a ensuite été transformé en nitrile en présence de cyanure de cuivre²⁰⁵ avec un rendement de 39 % (non optimisé) pour donner le composé souhaité **137** (Figure 207).


 Figure 207. Synthèse de **137**

IV- Synthèse de la di(4-cyano-3-décylthiophène)-s-tétrazine

Plusieurs conditions ont été utilisées pour synthétiser **138** à partir de **84** (Figure 208). Le cyanure de cuivre dans le DMF à 80 °C n'a induit aucune évolution réactionnelle tandis qu'un chauffage plus important a provoqué la dégradation du milieu. La même chose a été

observée en présence d'hexacyanoferrate de potassium $K_4[Fe(CN)_6]^{206}$ et d'iodure de cuivre dans l'imidazole. La tétrazine dicyanée **138** n'a finalement pu être obtenue.

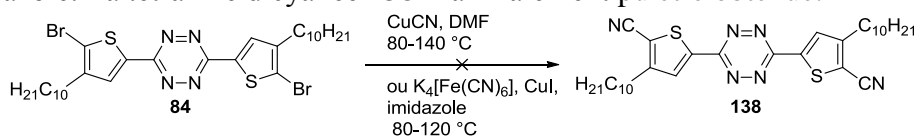


Figure 208. Cyanation de **84**

En conclusion, trois composés à base d'isoindigo susceptibles d'être utilisés dans la fabrication de transistors de type n ont été synthétisés : **136**, **137** et **152**.

C/ Caractérisations

I- Optimisation de géométrie par modélisation moléculaire

Des calculs théoriques ont été effectués afin de modéliser la structure des composés **136**, **137** et **152**. La géométrie des molécules a été optimisée par la méthode B3LYP et la base 3-21g. Un calcul de fréquence a été effectué afin de vérifier que la géométrie calculée est bien un minimum d'énergie. Il est à noter que la chaîne alkyle sur les fonctions amides a été remplacée par une chaîne C_4 afin de réduire le temps de calcul. Les résultats sont présentés en Figure 209.

Dans le cas de **136**, un léger angle (19°) est présent entre le plan formé par l'isoindigo et celui de la dithiophène-*s*-tétrazine. Cette structure pratiquement plane devrait induire la délocalisation électronique entre les entités tétrazine et isoindigo. De plus la couche obtenue à partir de composés pourrait être suffisamment compacte pour assurer un bon transport des charges.

En ce qui concerne **152**, les deux entités isoindigo forment un angle plus important (40°) et la structure n'est pas vraiment plane. Nous pouvons supposer que les deux entités isoindigo communiquent peu et se comportent de manière indépendante l'une de l'autre. De plus, l'empilement devrait être peu compact, rendant éventuellement plus difficile le transport de charges.

Comme attendu, la structure de **137** est parfaitement plane (hormis les chaînes alkyles solubilisantes) ce qui induit une délocalisation électronique sur l'ensemble de la molécule.

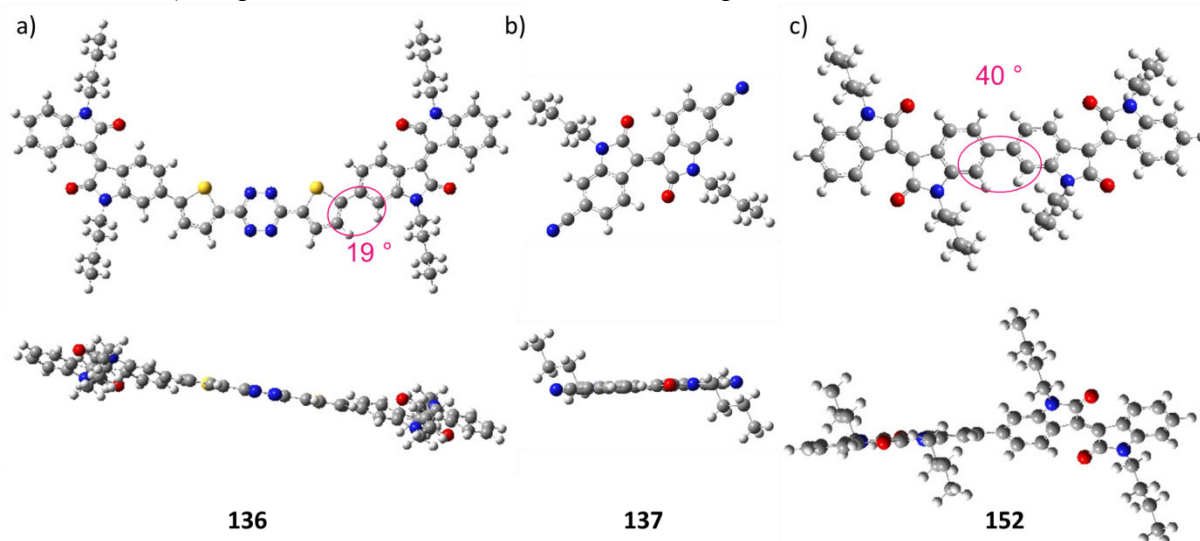


Figure 209. Structures moléculaires modélisées pour les composés a) **136**, b) **137**, c) **152**

Finalement les composés **136** et **137** semblent avoir des structures adéquates pour envisager des transports de charges efficaces. Il faudrait confirmer ces résultats théoriques par des études cristallographiques.

II- Électrochimie

Les propriétés électrochimiques des trois composés **136**, **137** et **152** ainsi que celles des précurseurs **154** (analogue de l'isoundigo **150** avec une chaîne hexyle) et **145** ont été étudiées par cyclovoltamétrie et voltamétrie différentielle pulsée (Figure 210). Les potentiels de réduction, les niveaux énergétiques des LUMO calculés à partir des données électrochimiques et calculés par modélisation moléculaire sont présentés dans le Tableau 22.

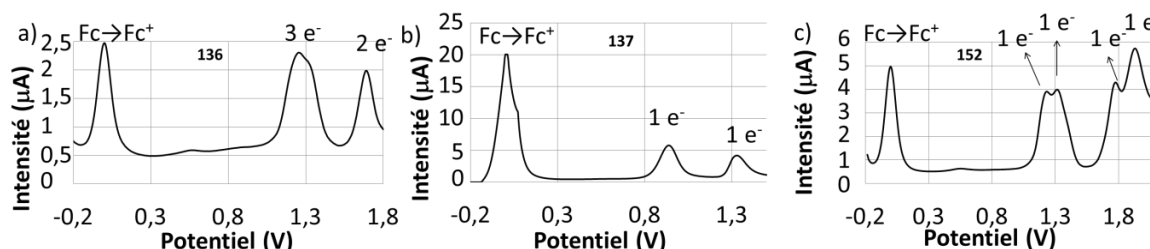


Figure 210. Voltamétrie différentielle pulsée pour a) **136**, b) **137**, c) **152**. Les potentiels sont référencés par rapport au ferrocène (C, Ag⁺/Ag, Pt, dichlorométhane).

Les trois composés présentent des pics de réduction successifs et quasi-réversibles. La valeur de ces potentiels dépend des substituants.

Les composés de référence **154** et **145** présentent chacun un potentiel standard correspondant à une réduction monoélectronique, respectivement à -1,32 et -1,24 V.

Le composé **137** voit son potentiel de réduction augmenter ($E^{0/-1} = -0,93$ V) par rapport au composé modèle **154** du fait de l'effet attracteur des groupes nitriles. D'ailleurs, **137** est susceptible d'être réduit à nouveau par un deuxième électron pour une valeur de potentiel ($E^{-1/-2} = -1,33$ V) correspondant à la première réduction de **154**.

152 présente quatre pics de réduction, deux à environ -1,3 V et deux à environ -1,8 V. Les deux premiers ($E^{\circ} = -1,23$ et -1,32 V) correspondent à la première réduction de chacune des entités isoundigo. Le fait qu'ils soient légèrement décalés l'un par rapport à l'autre montre qu'il existe une légère conjugaison entre ces deux entités qui provoque d'ailleurs une faible augmentation pour le premier potentiel de réduction (-1,23 V pour **152** et -1,32 V **154**). Les deux derniers ($E^{\circ} = -1,78$ et -1,93 V) correspondent à la seconde réduction de chacune des entités isoundigo partiellement conjuguées.

136 présente deux pics de réduction. Le premier situé à environ -1,27 V correspond à une réduction à trois électrons (première réduction de chacune des entités isoundigo et tétrazine) et le second situé à -1,69 V correspond à une réduction à deux électrons (seconde réduction des deux entités isoundigo). La valeur du potentiel de première réduction dans le cas de **136** n'est pas aussi haute que nous l'aurions souhaité, vraisemblablement à cause des liens thiophènes riches en électrons.

Tableau 22. Potentiels standard de réduction pour les composés d'intérêt **136**, **137** et **152** et des précurseurs **145** et **154** et niveaux énergétiques des LUMO expérimentaux et théoriques. Les potentiels sont référencés par rapport au ferrocène (C, Ag⁺/Ag, Pt, dichlorométhane, $v = 0,1$ V.s⁻¹).

	136	137	152	145	154
E° (V)	-1,27 ; -1,69	-0,93 ; -1,33	-1,23 ; -1,32 ; -1,78 ; -1,93	-1,24	-1,32
LUMO exp. (eV)	-3,70	-3,98	-3,68	-3,66	-3,58
LUMO th. (eV)	-3,28	-3,83	-3,13	n.d.	n.d.

n.d. : non déterminé

L'énergie de la LUMO des différents composés a été calculée d'après les données électrochimiques et a été estimée par des calculs théoriques. Si la modélisation moléculaire surestime légèrement cette énergie, l'ordre énergétique des LUMO correspond bien à l'expérience : LUMO (**137**) < LUMO (**136**) < LUMO (**152**).

Finalement **137** est le composé le plus électroattracteur ($E^{0/1}$ le plus élevé, énergie de la LUMO la plus basse) mais son potentiel de réduction est encore trop bas pour envisager une application en transistor de type n qui soit stable à l'air.

III- Spectroscopie

1. Absorption en solution

Les propriétés spectroscopiques (longueur d'onde d'absorption maximale et coefficient d'absorption molaire associé) des trois composés **136**, **137** et **152**, obtenues expérimentalement en solution dans le dichlorométhane et par modélisation moléculaire, sont regroupées dans le Tableau 23. Le calcul théorique estime la longueur d'onde d'absorption maximale. Celle-ci est parfois surévaluée, sans doute car aucun phénomène de solvatation n'a été pris en compte lors du calcul. Malgré tout, l'ordre de grandeur du coefficient d'absorption molaire reste à peu près correct.

Tableau 23. Propriétés spectroscopiques des composés **136**, **137** et **152** dans le dichlorométhane : longueur d'onde d'absorption maximale [λ , nm], coefficient d'absorption molaire [ϵ , L.mol⁻¹.cm⁻¹] expérimentaux et théoriques (B3LYP, 6-31+g(d))

	136		137		152	
	Exp.	Th.	Exp.	Th.	Exp.	Th.
λ	529	596	512	544	542	569
ϵ	53000	118000	6100	8100	19000	41000
λ	450	471	396	396	427	427
ϵ	73000	60000	21000	54000	33000	57000

136, **137** et **152** présentent deux bandes d'absorption intenses. La bande localisée respectivement à 529, 512 et 542 nm est due à la transition de la HOMO vers la LUMO, orbitales délocalisées sur l'ensemble de la molécule y compris dans le cas de **152** malgré l'angle entre les deux entités (Figure 211). Le fort coefficient d'absorption molaire (respectivement de 53000, 6100 et 19000 L.mol⁻¹.cm⁻¹) est bien en accord avec une transition de type π - π^* présentant un fort recouvrement orbitalaire entre les deux orbitales considérées. La deuxième bande, centrée respectivement à 450, 427 et 396 nm, est due à une superposition de plusieurs transitions. Dans le cas de **136**, cette bande est due à deux transitions modélisées à 498 nm (contributions : H-4→LUMO et H-1→L+2) et à 464 nm (contributions : H-4→LUMO, H-3→LUMO et H-1→L+2). Dans le cas de **152**, elle est due à trois transitions modélisées à 453 nm (contributions : H-4→LUMO, H-3→L+1 et H-1→L+1), à 426 nm (contributions : H-3→L+1, H-2→LUMO et H-1→L+1) et 420 nm (H-4→LUMO et H-3→L+2). Dans le cas de **137**, la bande est due à une unique transition de l'orbitale H-2 à la LUMO.

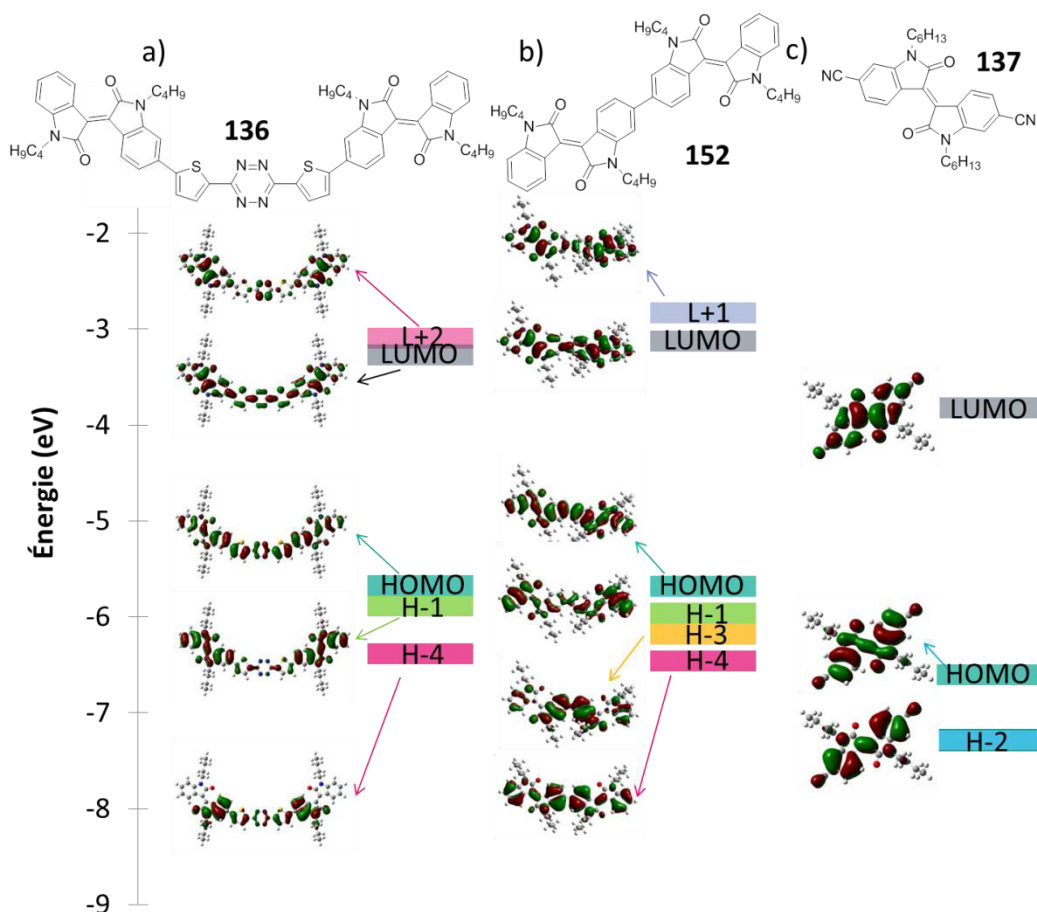


Figure 211. Représentation des orbitales moléculaires impliquées dans les transitions et énergies associées de a) **136**, b) **152**, c) **137**

La modélisation moléculaire confirme bien ce qui a été déterminé par électrochimie, à savoir que **137** est le composé le plus attracteur des trois. En effet, son orbitale LUMO est stabilisée par rapport à celles des deux autres composés **136** et **152**.

2. Absorption des films

Afin de fabriquer un transistor, un film est formé par dépôt du composé par spin coating. Il est intéressant d'étudier les caractérisations spectroscopiques des films et non plus des composés en solution.

a) Fabrication des films

Nous avons donc préparé des films des trois composés sur du verre. Pour cela, des solutions de **136**, **137** et **152** dans le chlorobenzène (CB) et le 1,1,2,2-tétrachloroéthane (TCE) ont été préparées (12 mg/mL). Afin de solubiliser les composés, il est nécessaire de chauffer ces solutions. Le film est formé par spin coating (avec des vitesses de rotation de 500 tr/min pendant 10 s puis 2000 tr/min pendant 20 s). La qualité des films, estimée visuellement de façon qualitative, nous indique que le CB s'avère être le meilleur solvant pour **136** et **152** tandis que le TCE solubilise mieux **137**. Ainsi, des films homogènes ont pu être obtenus pour les trois composés **136**, **137** et **152**.

b) Propriétés d'absorption

Pour chacun des trois cas, nous avons observé un déplacement bathochrome de la bande HOMO–LUMO, d'environ 40 nm pour **136** et **152** et 60 nm pour **137** (Tableau 24). Cela est dû à l'agrégation des molécules lorsqu'elles sont sous forme de film qui induit un environnement polaire. Cet arrangement est réalisé de manière plus efficace pour **137**.

Tableau 24. Longueurs d'onde d'absorption maximale de 136, 137 et 152 en solution et en film

λ (nm)	136			137			152		
	DCM	CB	film	DCM	TCE	film	DCM	CB	film
	529	535	569	512	516	571	542	547	579

3. Autres propriétés de 137

a) Propriétés thermiques

137 présentant les meilleures propriétés pour une application à des transistors de type n, nous avons également déterminé ses propriétés thermiques par analyse calorimétrique différentielle (Figure 212). **137** présente une bonne stabilité thermique jusqu'à 279 °C, température de fusion assez élevée. Ainsi une importante température de recuit peut être utilisée lors de la fabrication des transistors.

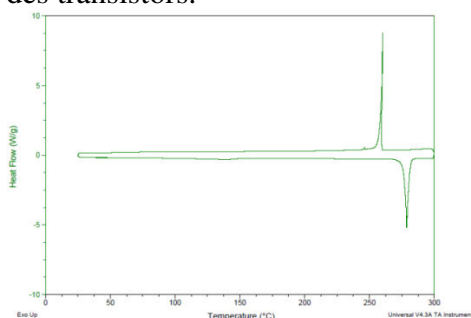


Figure 212. Analyse calorimétrique différentielle de 137

b) Analyse par diffraction de rayons x

L'analyse par diffraction de rayons X réalisée sur **137** à l'état de poudre a montré que les molécules sont arrangées pour former un matériau ordonné, ce qui laisse espérer un bon transport des charges.

En conclusion, de nombreuses synthèses de nouveaux composés accepteurs ont été tentées, parfois de manière infructueuse mais ayant conduit à de nouveaux intermédiaires intéressants. Ainsi a été préparé un nouveau dérivé d'étain à base d'isoindigo qui, à notre connaissance, n'a pas été décrit. Son efficacité dans un couplage de Stille a été démontrée. De plus, trois nouveaux composés accepteurs à base d'isoindigo ont été synthétisés avec succès. Les données électrochimiques ont montré qu'ils sont plus facilement réduits que l'isoindigo non substitué (ce qui est corrélé avec les calculs théoriques), particulièrement dans le cas de **137**. En outre, les conditions de fabrication de films par spin coating ont été optimisées. Les mesures de mobilités pour ces trois composés sont actuellement en cours. Le design de nouvelles molécules pourrait être réalisé avec l'aide de la modélisation moléculaire. Il pourrait être intéressant de substituer l'isoindigo par quatre groupements nitrile attracteurs, afin d'augmenter encore plus le caractère électrodéficient de la molécule.

Chapitre 4

Méthodologies de synthèses

Ce dernier chapitre regroupe deux études de réactivité réalisées suite à l'obtention de résultats inattendus au cours des travaux présentés dans les précédents chapitres. Dans une première partie, est présentée une analyse de la réactivité des nitriles dans la réaction de type Pinner en fonction de l'aromatique auquel ils sont liés. Dans une seconde partie, est proposée une explication pour l'obtention éventuelle d'un nitrile aromatique lors de la substitution nucléophile aromatique d'une oxime aromatique sur la 3,6-dichloro-s-tétrazine via une transposition de type Beckmann. Ici aussi, le rôle de l'aromatique est examiné.

Partie 1 : Réaction de type Pinner	173
A/ Faits expérimentaux	173
B/ L'analyse Natural Bond Orbital (NBO).....	174
C/ Détermination de l'étape clé	174
I- Mécanisme proposé.....	174
II- Évolutions proposées pour le mécanisme	174
III- Étape déterminante	175
D/ Paramètres calculés.....	175
I- LUMO	176
II- E2s	176
III- Edeloc.....	177
IV- Corrélation E2s/Edeloc.....	177
E/ Résultats.....	178
I- Méthodologie à employer pour prédire la réactivité d'un nitrile aromatique dans les conditions de Pinner modifiées	178
II- Cas des nitriles nit3, nit4 et nit5 : explications des résultats du chapitre 3	179
Partie 2 : Transposition de Beckmann	179
A/ Faits expérimentaux	179
B/ Hypothèses sur le mécanisme	180
I- Transposition de Beckmann	180
II- Transposition de type Beckmann : obtention d'un nitrile.....	180
III- Mécanisme réactionnel envisagé en présence de tétrazine	180
C/ Hypothèses sur l'énergie d'activation de la transposition de type Beckmann	181
I- Identification de l'étape clé.....	181
II- Étude de l'étape clé dans le cas où l'aromatique est le phényle	183
D/ Résultats	184

CHAPITRE 4 : MÉTHODOLOGIES DE SYNTHÈSES

PARTIE 1 : RÉACTION DE TYPE PINNER

Introduction

Au cours des chapitres précédents, plusieurs réactions de type Pinner¹⁵⁹ ont été décrites afin de synthétiser une dihydrotétrazine à partir d'un nitrile aromatique en présence d'hydrazine monohydrate et de soufre.^{11a} Certains nitriles ont conduit à la dihydrotétrazine correspondante tandis que d'autres n'ont pas réagi (aucun avancement réactionnel). Dans la suite de ce chapitre, nous ne considérons pas les cas où une réaction parasite (par exemple l'hydrogénation d'une double liaison p.139) s'effectue préférentiellement à la formation de la dihydrotétrazine. Pour faciliter la compréhension, une numérotation des molécules propre à cette partie est utilisée.

A/ Faits expérimentaux

Les exemples utilisés pour cette étude ont été tirés des expériences présentées dans les chapitres précédents (**nitA**, **nitB**, **nitD**, **nitE**, **nitG**, **nit3**, **nit4** et **nit5**), de la littérature^{16,65c,207} (**nitH**, **nitJ** et **nitK**), des expériences effectuées par d'autres chercheurs au laboratoire (**nitF**, **nit2**, **nit6**, **nitL** et **nit7**) ou de manipulations complémentaires (**nit1** et **nitC**). Au total, dix-huit nitriles ont été mis dans les conditions réactionnelles identiques (Figure 213), à savoir dans l'éthanol (concentration de 0,3 M), en présence d'hydrazine monohydrate (4 équivalents) et de soufre (0,6 équivalent) avec un chauffage à reflux pendant quelques heures (au moins vingt-quatre heures pour les réactions ne présentant aucune évolution).

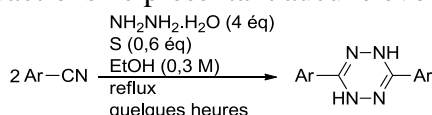


Figure 213. Conditions réactionnelles utilisées pour la synthèse de Pinner

D'une part, certains nitriles ont conduit, dans ces conditions, à la dihydrotétrazine correspondante et, après oxydation, à la tétrazine avec des rendements allant de 35 à 90 % (Figure 214a). D'autre part, certains nitriles n'ont pas du tout réagi et le nitrile de départ a été récupéré après la réaction de Pinner sans qu'aucune dégradation n'ait été observée (Figure 214b).

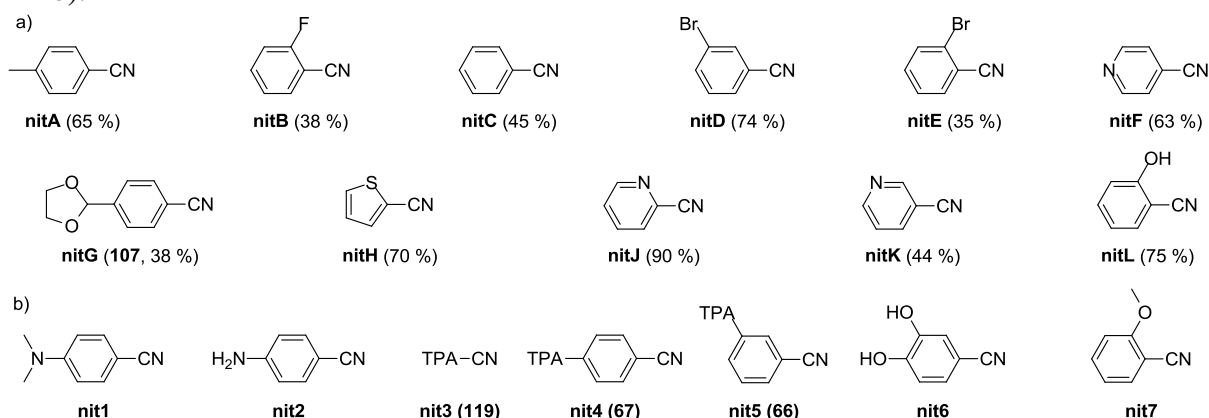


Figure 214. a) Nitriles réagissant dans les conditions de Pinner (le rendement indiqué est calculé pour la synthèse de la tétrazine à partir du nitrile), b) Nitriles ne réagissant pas dans les conditions de Pinner (conversion nulle)

Les synthèses des tétrazines correspondant aux nitriles **nit1** et **nit2** ont été reportées dans la littérature mais d'autres conditions réactionnelles ont été utilisées. Ainsi, la 3,6-di(4-aminophényl)-s-tétrazine¹⁶¹ (dérivée de **nit2**) a été synthétisée en utilisant de l'hydrazine pure, beaucoup plus toxique que l'hydrazine monohydrate, et la

3,6-di(4-diméthylaminophényl)-s-tétrazine²⁰⁸ (dérivée de **nit1**) a été synthétisée à partir d'un imidamide ou un thioamide.

B/ L'analyse Natural Bond Orbital (NBO)

L'analyse NBO²⁰⁹ effectuée après des calculs de modélisation moléculaire (par exemple, DFT) est très utilisée pour les études des propriétés électroniques et de la réactivité des molécules organiques.²¹⁰ Elle décrit des fonctions d'ondes moléculaires en des termes usuellement utilisés par les chimistes : structure de Lewis, charge, nature de liaison, hybridation, résonance, interaction donneur-accepteur...

C/ Détermination de l'étape clé

I- Mécanisme proposé

Le mécanisme proposé par l'équipe du Pr. Audebert en 2004¹⁶ est rappelé en Figure 215. Tout d'abord, l'hydrazine soufrée, un nucléophile plus réactif que l'hydrazine, est formée puis elle vient s'additionner sur le carbone électrophile et, de manière concertée, l'atome d'azote du nitrile est protoné pour former un intermédiaire neutre (**int.**). Ensuite, une addition de l'hydrazine intermédiaire sur un second nitrile accompagnée d'une réaction acido-basique, suivies d'une élimination irréversible de sulfure d'hydrogène H₂S puis d'une cyclisation mènent à la formation d'une dihydrotétrazine.

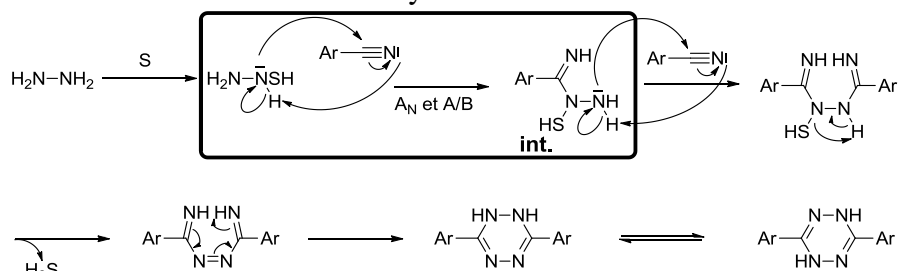


Figure 215. Mécanisme proposé pour la réaction de type Pinner effectuée en présence de soufre

II- Évolutions proposées pour le mécanisme

Des calculs de modélisation moléculaire DFT suivis de l'analyse NBO ont été effectués afin d'expliquer l'intérêt du soufre dans cette manipulation. Les doublets non liants des atomes d'azote de l'hydrazine soufrée NH₂NHSH sont moins stabilisés que ceux des atomes d'azote de l'hydrazine NH₂NH₂ (Figure 216). Par conséquent, l'hydrazine soufrée est plus réactive en tant que nucléophile que l'hydrazine seule. Toutefois, les calculs tendent à montrer que l'atome d'azote le plus nucléophile n'est pas celui (en blanc, contour gris) en position α de l'atome de soufre comme il est indiqué dans le mécanisme de la Figure 215 mais le second atome d'azote (en gris foncé) en position β du soufre.

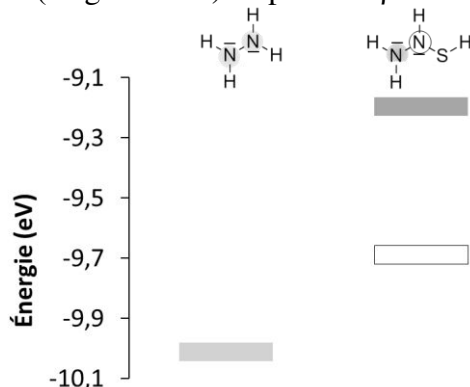


Figure 216. Niveaux énergétiques des doublets non liants a) de l'hydrazine NH₂NH₂ (en gris clair), b) de l'hydrazine soufrée NH₂NHSH (en gris foncé pour l'azote non soufré, blanc contour gris pour l'azote soufré)

Par ailleurs, la recherche d'un état de transition par modélisation moléculaire pour l'étape clé (addition nucléophile de l'hydrazine soufrée sur le nitrile) s'est révélée infructueuse. Cela nous a conduit à considérer un autre mécanisme. Il est également envisageable que l'attaque nucléophile soit faite par l'éthanol, solvant, qui est présent en grande quantité dans le milieu et que l'hydrazine réalise seulement par la suite une addition nucléophile sur l'iminoéther obtenu (Figure 217).¹⁰

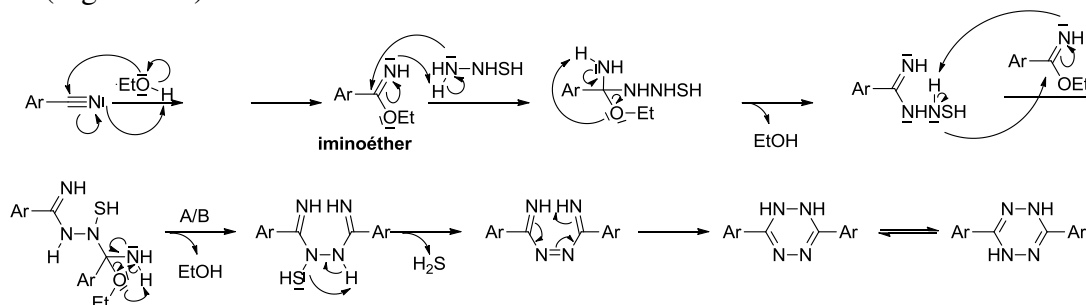


Figure 217. Proposition d'un mécanisme alternatif possible de la réaction de type Pinner

Des expériences préliminaires ont été réalisées sur le *p*-tolylnitrile afin de confirmer la possibilité de ce mécanisme. La réaction de Pinner réalisée dans les conditions usuelles en utilisant le tétrahydrofur (polaire, non nucléophile) à la place de l'éthanol (polaire, nucléophile) comme solvant n'a pas permis d'isoler la dihydrotétrazine (Figure 218a). L'éthanol semble donc avoir un rôle important autre que celui de solvant.

Par ailleurs, l'agitation du *p*-tolylnitrile dans l'éthanol à reflux (en l'absence ou en présence de soufre) a conduit à l'iminoéther correspondant (Figure 218b). Ainsi l'iminoéther est effectivement susceptible d'être formé dans les conditions réactionnelles de Pinner. De plus, sa formation peut être favorisée puisqu'il est alors consommé lors de la réaction pour former la dihydrotétrazine.

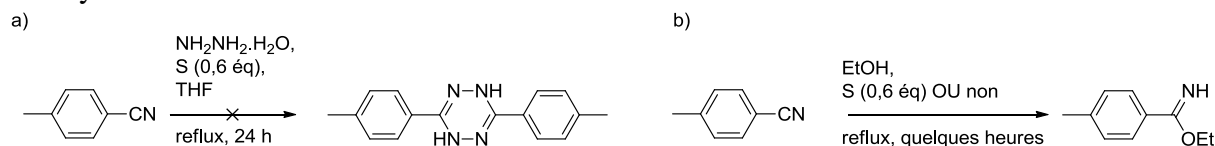


Figure 218. Étude de la réaction de Pinner a) sans éthanol, b) sans hydrazine

Finalement, les études concernant le mécanisme exact de cette réaction sont actuellement en cours et la nature du nucléophile s'additionnant sur l'atome de carbone du nitrile reste pour le moment indéterminée.

III- Étape déterminante

Malgré l'incertitude sur l'identité du nucléophile (qui est *a priori* le même quel que soit le réactif nitrile aromatique), il est incontestable que le nitrile subit une addition nucléophile. De plus, à la fin de la réaction, est isolé soit le nitrile de départ soit la dihydrotétrazine correspondante et aucun intermédiaire réactionnel n'a jamais été isolé ni observé dans ces conditions. Par conséquent, l'addition nucléophile sur le nitrile est l'étape déterminante.

D/ Paramètres calculés

La faisabilité ou non de la réaction de Pinner avec ajout de soufre dépend de la nature du nitrile aromatique. Nous nous sommes donc attachés à trouver des paramètres caractérisant l'électrophilie du nitrile afin de les corrélés à l'issue de la réaction.

I- LUMO

Dans un premier temps, le nitrile réagissant comme électrophile, nous avons comparé les énergies des LUMO des différents nitriles obtenues par DFT (B3LYP, 6-31+g(d)). Néanmoins aucune corrélation claire entre l'énergie des LUMO et la réactivité du nitrile n'a pu être déterminée. C'est pourquoi nous nous sommes tournés vers l'analyse NBO.

II- E2s

Comme l'addition nucléophile a lieu sur le carbone du nitrile, nous avons, dans un premier temps, examiné les énergies des orbitales naturelles atomiques de ce carbone. *A priori*, l'orbitale 2p perpendiculaire au plan du cycle aromatique est impliquée lors de la réaction puisqu'elle est partiellement vacante et peut subir un recouvrement orbitaire favorable avec les orbitales du nucléophile. Toutefois, cette orbitale n'est pas forcément facile à identifier. Dans les cas simples, elle est orientée selon un des trois axes cartésiens (**nit2** en Figure 219a) et la valeur de son énergie est directement accessible. Dans des cas plus complexes, aucun des trois axes n'est pas perpendiculaire au plan de l'aromatique substitué par la fonction nitrile et, par conséquent, l'orbitale à considérer est une combinaison linéaire de plusieurs orbitales (**nit4** en Figure 219b) et le calcul de son énergie devient alors complexe.

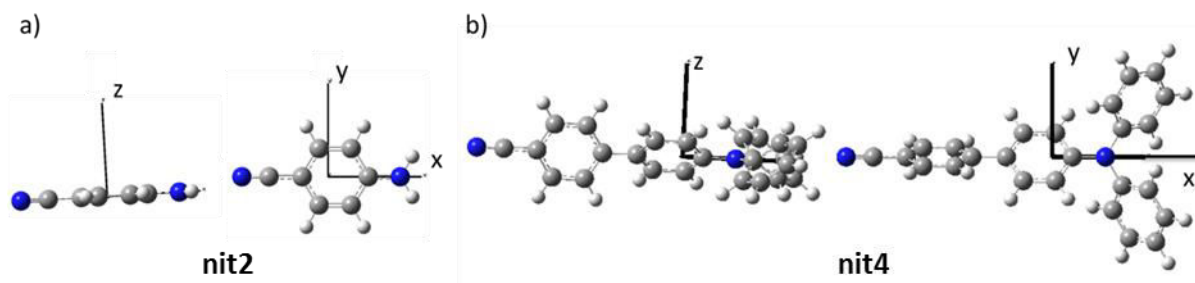


Figure 219. Axes cartésiens utilisés pour a) **nit2**, b) **nit4**

La Figure 220 présente l'évolution de l'énergie E_{2p_z} de l'orbitale $2p_z$ (dans le cas des nitriles où z représente l'axe perpendiculaire au plan du cycle aromatique) en fonction de l'énergie E_{2s} de l'orbitale $2s$. Très clairement, ces deux énergies sont corrélées et nous considérons de manière plus générale que les énergies des orbitales $2s$ et $2p$ varient de manière similaire. Dans un souci de simplification, nous nous sommes par la suite intéressés à la valeur de l'énergie de l'orbitale $2s$, de symétrie sphérique donc indépendante de l'orientation des axes, pour l'ensemble des nitriles étudiés.

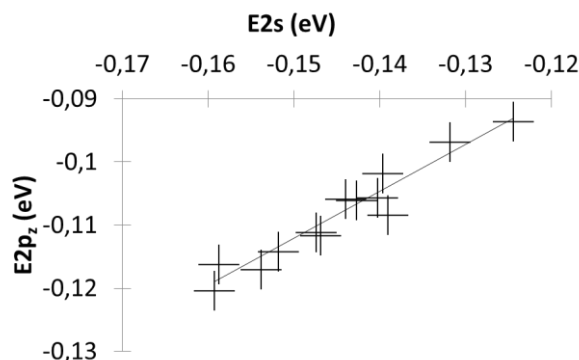


Figure 220. Corrélation entre les énergies des orbitales $2s$ et $2p_z$

E_{2s} représente l'énergie calculée pour l'orbitale $2s$ de l'atome du carbone de la fonction nitrile du réactif. Plus l'énergie E_{2s} est faible, plus l'orbitale partiellement vacante $2p$ est accessible, plus la réaction est favorisée. C'est le cas des nitriles **nitA**, **nitB**, **nitC**, **nitD**, **nitE**, **nitF**, **nitG**, **nitH**, **nitJ**, **nitK** et **nitL** ($E_{2s} < -139,66 \times 10^{-3}$ Hartree, Tableau 25). Néanmoins, les nitriles **nit4** ($E_{2s} = -140,49 \times 10^{-3}$ Hartree) et **nit6** ($E_{2s} = -140,22 \times 10^{-3}$ Hartree)

ont également une faible énergie pour l'orbitale 2s du carbone bien qu'ils ne réagissent pas. Le paramètre E2s ne suffit donc pas, à lui seul, pour expliquer la réactivité observée.

Tableau 25. Valeurs calculées pour E2s ($\times 10^{-3}$ Hartree) et Edeloc (kcal.mol^{-1})

Nitrile	E2s	Edeloc	Nitrile	E2s	Edeloc
nitA	-139,66	20,62	nitK	-153,82	16,76
nitB	-146,90	19,41	nitL	-158,72	20,50
nitC	-143,94	19,93	nit1	-124,41	22,60
nitD	-151,82	19,37	nit2	-129,83	21,59
nitE	-147,37	20,07	nit3	-131,63	21,92
nitF	-159,21	19,04	nit4	-140,49	20,99
nitG	-142,68	19,94	nit5	-137,61	21,20
nitH	-139,67	18,77	nit6	-140,22	22,08
nitJ	-155,20	15,87	nit7	-131,79	19,18

III- Edeloc

Nous avons ensuite envisagé que la réactivité du nitrile puisse être influencée par la nature de la partie aromatique. Un autre paramètre a été examiné : Edeloc quantifie l'énergie de stabilisation apportée par la délocalisation électronique depuis l'entité aromatique vers la fonction nitrile. Pour les nitriles aromatiques Ar-CN, l'entité nitrile -CN constitue le groupe électroattracteur et l'aromatique Ar- le groupe électrodonneur. Edeloc représente l'étendue de la délocalisation électronique du système π de l'aromatique vers le système π^* conjugué du nitrile. Elle dépend de la nature de l'entité aromatique et/ou des substituants présents sur celui-ci.

Afin de favoriser la réaction de Pinner, le groupe nitrile doit avoir une faible densité électronique puisqu'il joue le rôle d'électrophile dans cette réaction. Par conséquent, une faible valeur de Edeloc devrait induire une forte réactivité. L'analyse NBO fournit les valeurs des énergies de stabilisation par délocalisation électronique pour l'ensemble des paires des liaisons dans la molécule. Nous avons choisi la paire de liaisons $\pi_{Ar}-\pi^*_{CN}$ avec la plus haute valeur (il s'agit de la même paire pour tous les dérivés). La liaison π_{Ar} correspond à une liaison C-C voisine du nitrile. Le Tableau 25 montre que tous les nitriles réactifs **nitA**, **nitB**, **nitC**, **nitD**, **nitE**, **nitF**, **nitG**, **nitH**, **nitJ**, **nitK** et **nitL** ont une énergie de délocalisation Edeloc inférieure ($\text{Edeloc} < 20,62 \text{ kcal.mol}^{-1}$) à celles des nitriles non réactifs excepté dans le cas de **nit7** ($\text{Edeloc} = 19,18 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Donc, si l'énergie Edeloc(nitrile) est supérieure à Edeloc(**nitA**) alors la délocalisation électronique du cycle aromatique vers le nitrile est importante et la fonction nitrile est électroniquement enrichie. Sa réactivité est alors affaiblie par rapport à celle du 4-méthylbenzonitrile **nitA** et la réaction n'a pas lieu.

IV- Corrélation E2s/Edeloc

L'étude croisée des deux paramètres E2s et Edeloc est représentée sur la Figure 221 et indique que les valeurs calculées pour le 4-méthylbenzonitrile **nitA** sont les plus hautes parmi les composés réactifs. Le tracé de Edeloc vs E2s montre clairement que les nitriles réactifs **nitA**, **nitB**, **nitC**, **nitD**, **nitE**, **nitF**, **nitG**, **nitH**, **nitJ**, **nitK** et **nitL** sont rassemblés dans le même espace (zone grise, Figure 221) tandis que les nitriles non-réactifs **nit1**, **nit2**, **nit3**, **nit4**, **nit5**, **nit6** et **nit7** se situent en dehors de cette région.

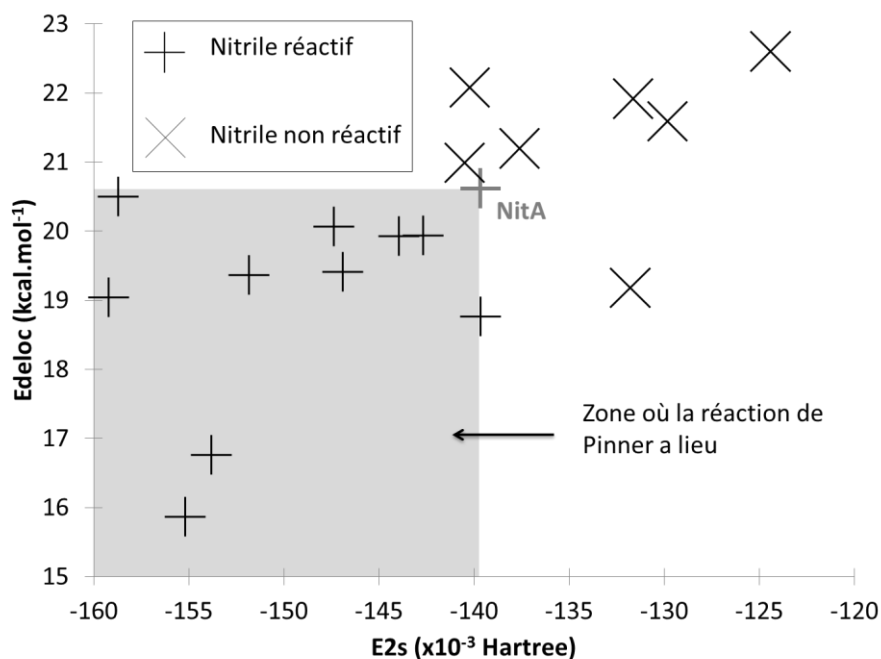


Figure 221. Tracé de Edeloc vs E2s identifiant une zone où la réaction de Pinner a lieu

Ainsi l'analyse de deux paramètres obtenus très simplement par analyse NBO donne le moyen de déterminer si la réaction peut avoir lieu sur certains nitriles. Si, pour un nitrile donné, $E2s(\text{nitrile})$ est supérieur à $E2s(\text{nitA})$ ($139,66 \times 10^{-3}$ Hartree) alors l'orbitale 2s et, donc, l'orbitale 2p du carbone du nitrile sont trop hautes en énergie pour pouvoir être peuplées lors de l'addition nucléophile. De manière similaire, si l'énergie $\text{Edeloc}(\text{nitrile})$ est inférieure à $\text{Edeloc}(\text{nitA})$ ($20,62 \text{ kcal.mol}^{-1}$), le nitrile est suffisamment électrodéficient pour pouvoir réagir. Les paramètres Edeloc et $E2s$ de **nitA** délimitent ainsi une zone dans laquelle se situent les nitriles pouvant réaliser une réaction de Pinner (Figure 221).

Toutefois, une corrélation directe entre ces paramètres et le rendement de la réaction ne peut être faite car d'autres facteurs tels que la solubilité des réactifs et des intermédiaires ou l'encombrement stérique (cas de **nitB** et **nitE**) ne sont pas pris en compte.

E/ Résultats

I- Méthodologie à employer pour prédire la réactivité d'un nitrile aromatique dans les conditions de Pinner modifiées

Nous avons établi une procédure simple et peu coûteuse en calculs (puisque le raisonnement se fait uniquement sur le nitrile dans sa conformation la plus stable) qui pourrait permettre de prédire si un nitrile est susceptible ou non de réagir dans les conditions de Pinner modifiées.

- 1) La géométrie du nitrile est optimisée par la méthode B3LYP et la base 6-31+g(d).
- 2) Un calcul de fréquence est effectué afin de vérifier que la géométrie calculée est bien un minimum d'énergie.
- 3) Un calcul DFT par la méthode B3LYP et la base 6-31+g(d) suivi d'une analyse NBO sont effectués.
- 4) Les valeurs $E2s$ et Edeloc sont reportées dans le graphe présenté en Figure 221. La réaction ne peut avoir lieu que si et seulement si les valeurs calculées pour $E2s$ et Edeloc sont en dessous de celles de **nitA**. Si l'une de ces valeurs se trouve au-dessus alors la réaction ne peut avoir lieu.

II- Cas des nitriles nit3, nit4 et nit5 : explications des résultats du chapitre 3

Les valeurs de E2s et Edeloc des nitriles **nit3**, **nit4** et **nit5** utilisés au chapitre 3 ne satisfont pas les critères évoqués ci-dessus. Pour **nit4**, où la substitution du benzonitrile par la triphénylamine est en position méta, le critère concernant E2s est respecté mais pas celui concernant Edeloc. Dans les cas où le benzonitrile est substitué en position para par une diphenylamine (**nit3**) ou une triphénylamine (**nit5**), la triphénylamine donneuse d'électrons a tendance à augmenter à la fois Edeloc et E2s qui sont alors trop hauts pour que la réaction de Pinner puisse avoir lieu.

Conclusion

En conclusion, dans le but de caractériser l'électrophilie du nitrile aromatique, nous avons utilisé l'analyse NBO et nous avons montré que l'étude de deux paramètres (E2s et Edeloc) est nécessaire et suffisante pour expliquer nos résultats expérimentaux. Cette analyse permet également d'expliquer les résultats obtenus au chapitre 3.

PARTIE 2 : TRANSPOSITION DE BECKMANN

Introduction

Au chapitre 2, nous avons noté que la substitution nucléophile aromatique de la 3,6-dichloro-*s*-tétrazine **11** par les oximes **10** et **15** a conduit aux bichromophores **12** et **17** qui se sont dégradés lors de la purification sur colonne de gel de silice. Les produits de dégradation ont été identifiés comme étant les nitriles **3** et **119** respectivement (Figure 222). Afin d'expliquer ce résultat, nous avons réalisé la même expérience pour plusieurs aldoximes de configuration E présentant divers substituants aromatiques.

A/ Faits expérimentaux

Pour cela, cinq nouvelles oximes – **155**, **156**, **157**, **158** et **159** – ont été synthétisées par réaction de l'aldéhyde correspondant avec l'ion hydroxylammonium en présence d'acétate de sodium (Figure 222).¹¹⁸ L'oxime de configuration E, présente majoritairement ou exclusivement selon les cas, a été séparée de l'oxime de configuration Z par colonne de chromatographie. La (E)-benzaldéhyde oxime **160** est disponible commercialement. L'ensemble des oximes **155**, **156**, **157**, **158**, **159** et **160** de configuration E a été engagé dans une monosubstitution nucléophile aromatique de la 3,6-dichloro-*s*-tétrazine (Figure 222). Après colonne de chromatographie sur silice, les nitriles **161**, **162** et **163** ont été isolés tandis qu'aucune trace du benzonitrile **164**, *p*-bromobenzonitrile **165** ou *p*-nitrobenzonitrile **166** n'a pu être observée (ni en RMN, ni en CCM).

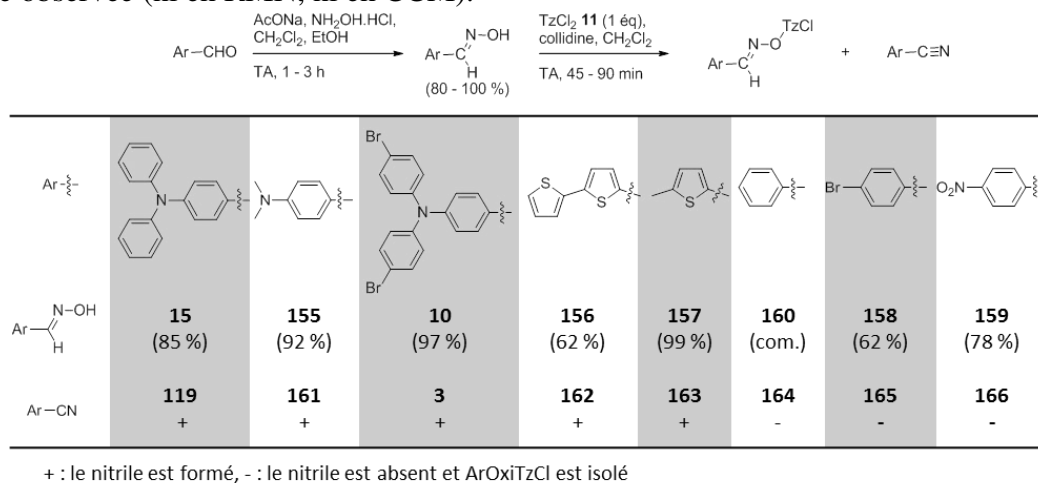


Figure 222. Résumé des faits expérimentaux

B/ Hypothèses sur le mécanisme

Afin d'expliquer la présence de nitrile après chromatographie sur colonne de gel de silice, nous avons pensé à une transposition de type Beckmann.¹¹⁹

I- Transposition de Beckmann

Le mécanisme de la transposition de Beckmann est présenté en Figure 223. Le groupement OH de l'oxime est usuellement activé en milieu acide afin de former H₂O comme nucléofuge. Simultanément ont lieu la migration du groupe alkyle R² de l'atome de carbone vers l'atome d'azote et le départ d'une molécule d'eau. L'ion nitrilium ainsi formé capte ensuite une molécule d'eau et, après réactions de protonation/déprotonation et tautomérie, un amide est obtenu. Parmi les deux groupements R¹ et R² susceptibles de migrer, celui situé en anti par rapport au groupe OH (R² en Figure 223) est celui qui migre le plus probablement.

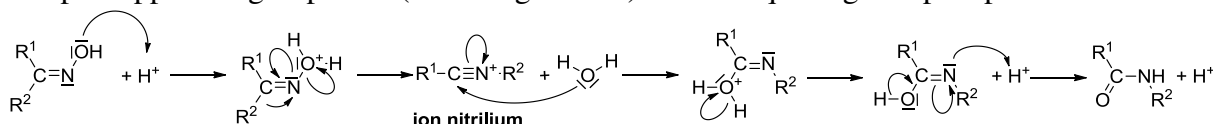


Figure 223. Mécanisme de la transposition de Beckmann

II- Transposition de type Beckmann : obtention d'un nitrile

Lorsque le groupe R² est un atome d'hydrogène, l'ion nitrilium (Figure 223) peut subir une simple déprotonation menant à la formation d'un nitrile. Ainsi, plusieurs méthodes d'activation d'aldoxime (notamment de la (E)-benzaldéhyde oxime) ont été décrites pour former un nitrile (Figure 224).^{120b,120d,120f}

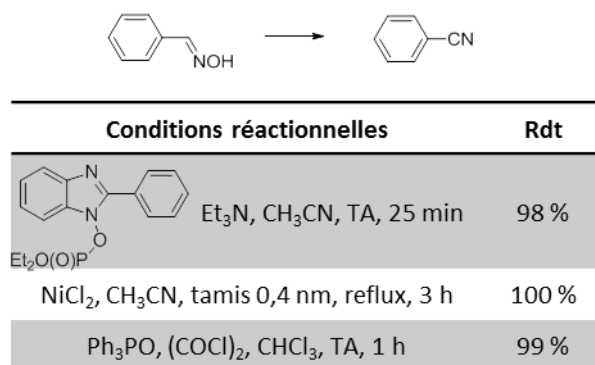


Figure 224. Synthèse du benzonitrile à partir de la (E)-benzaldéhyde oxime par une transposition de type Beckmann

III- Mécanisme réactionnel envisagé en présence de tétrazine

Le mécanisme que nous avons envisagé pour la conversion de l'oxime aromatique activée par la *s*-tétrazine implique une isomérisation suivie d'une transposition (Figure 225). Suite à la monosubstitution nucléophile aromatique de la 3,6-dichloro-*s*-tétrazine **11** par une (E)-aryloxime, le composé (E)-ArOxiTzCl est vraisemblablement formé. En effet, par CCM ont été observées la disparition des réactifs et la formation d'un produit coloré, probablement (E)-ArOxiTzCl. De plus, un autre produit, issu de la dégradation sur CCM, a également été observé (CCM 2D). La RMN du brut réactionnel n'a pas rendu possible l'identification claire des composés présents dans le milieu réactionnel (présence de la collidine, parfois d'aldéhyde, des réactifs...). En revanche, le sous-produit a pu être isolé par colonne de chromatographie et s'est révélé être le nitrile aromatique.

Le composé (E)-ArOxiTzCl n'a pas la configuration *anti a priori* requise pour subir une transposition de type Beckmann. Toutefois, si un acide est présent, il peut favoriser l'établissement d'un équilibre entre les configurations E et Z (Figure 225a). En effet, l'atome d'azote peut être protoné (étape 1) et le composé obtenu est stabilisé par mésomérie avec la

forme carbocation (étape 2). La libre rotation autour de la liaison C-N (étape 3) donne un conformère qui possède une forme mésomère (étape 4) correspondant au composé **(Z)-ArOxiTzCl** protoné. La régénération de l'acide (étape 5) donne le composé **(Z)-ArOxiTzCl**.

Le composé **(Z)-ArOxiTzCl** a la configuration anti et peut subir une transposition de type Beckmann (Figure 225b). Tout d'abord, le groupe partant à base de tétrazine est activé en milieu acide (étape 6). Puis, simultanément, une molécule de chlorohydroxytétrazine est éliminée tandis que le proton migre (étape 7). L'ion nitrilium ainsi obtenu est ensuite déprotoné (étape 8) pour donner le nitrile aromatique correspondant.

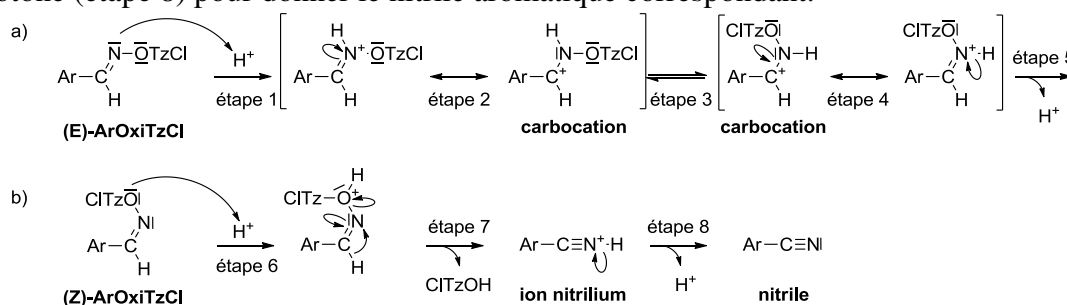


Figure 225. Mécanisme envisagé pour la formation du nitrile à partir d'une oxime activée par la *s*-tétrazine en milieu acide a) isomérisation, b) transposition

Ici, des protons ne sont pas présents en tant que tels mais la silice utilisée pour la purification crée un milieu acide avec la possibilité d'induire des liaisons hydrogène. Par analogie au mécanisme en milieu acide (Figure 225), en présence de silice, un mécanisme de transformation de **(E)-ArOxiTzCl** en nitrile (par isomérisation puis transposition) en présence de silice peut être envisagé (Figure 226). La tétrazine est très électrodéficiente et CITzO^- est un très bon groupe partant qui pourrait être activé par une simple liaison hydrogène. L'état de transition serait alors dissociatif.

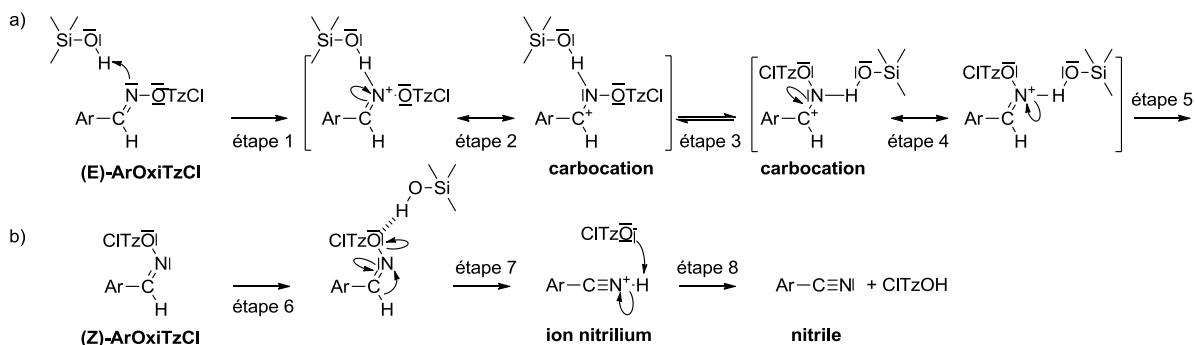


Figure 226. Mécanisme envisagé pour la formation du nitrile à partir d'une oxime activée par la *s*-tétrazine en présence de silice a) isomérisation, b) transposition

D'après les faits expérimentaux et le mécanisme réactionnel envisagé, lors de la purification par chromatographie sur gel de silice acide, le composé **(E)-ArOxiTzCl** issu de la substitution nucléophile aromatique de la 3,6-dichloro-*s*-tétrazine **11** par une (E)-aryloxime est susceptible d'être isomérisé en **(Z)-ArOxiTzCl**. Ce dernier composé pourrait conduire à un nitrile aromatique par une transposition anti de type Beckmann.

C/ Hypothèses sur l'énergie d'activation de la transposition de type Beckmann

I- Identification de l'étape clé

Afin d'identifier l'étape clé de la transposition de Beckmann, nous avons formulé quelques hypothèses afin de construire les diagrammes d'énergie présentés en Figure 227.

Concernant les niveaux d'énergie relatifs des produits et intermédiaires réactionnels, nous avons supposé que :

- 1) Les intermédiaires réactionnels chargés (carbocation et ion nitrilium) sont moins stables que les autres composés neutres ((**E**)-**ArOxiTzCl**, (**Z**)-**ArOxiTzCl** et nitrile) du fait de la charge positive.
- 2) L'intermédiaire ion nitrilium est moins stable que l'intermédiaire carbocation car ce dernier est stabilisé par l'effet mésomère donneur de l'atome d'azote (en plus de l'effet donneur de l'aromatique qui est également présent pour l'ion nitrilium). De plus, dans le cas du carbocation, la charge positive est portée par l'atome le moins électro-négatif.
- 3) L'aryloxime tétrazinée de configuration E (**E**)-**ArOxiTzCl** est plus stable que celle de configuration Z (**Z**)-**ArOxiTzCl** du fait de la gêne stérique dans ce dernier cas (hypothèse vérifiée par des calculs théoriques, cf. Tableau 26).
- 4) Arbitrairement, nous avons placé le nitrile plus bas que (**E**)-**ArOxiTzCl** et (**Z**)-**ArOxiTzCl**, cela n'ayant aucune importance pour la poursuite du raisonnement.

Afin de faciliter les calculs concernant l'isomérisation, nous avons modélisé le milieu acide par HCl car la silice est beaucoup plus complexe à modéliser.

Concernant les énergies d'activation, nous avons considéré le postulat de Hammond stipulant que la structure de l'état de transition (ET) est proche de celle du réactif, intermédiaire réactionnel ou produit dont il est le plus proche en énergie. Ainsi un facteur stabilisant le réactif, l'intermédiaire réactionnel ou le produit dont l'état de transition est le plus proche stabilise également l'état de transition. Par conséquent, nous supposons que :

- 5) Les énergies d'activation E_{a2} et E_{a4} sont faibles en comparaison à E_{a1} et E_{a3} respectivement puisque les deux premières correspondent à l'énergie devant être fournie à un intermédiaire instable pour former un produit stable.
- 6) L'énergie d'activation E_{a3} est plus importante que E_{a1} puisque l'ion nitrilium est plus déstabilisé que le carbocation.

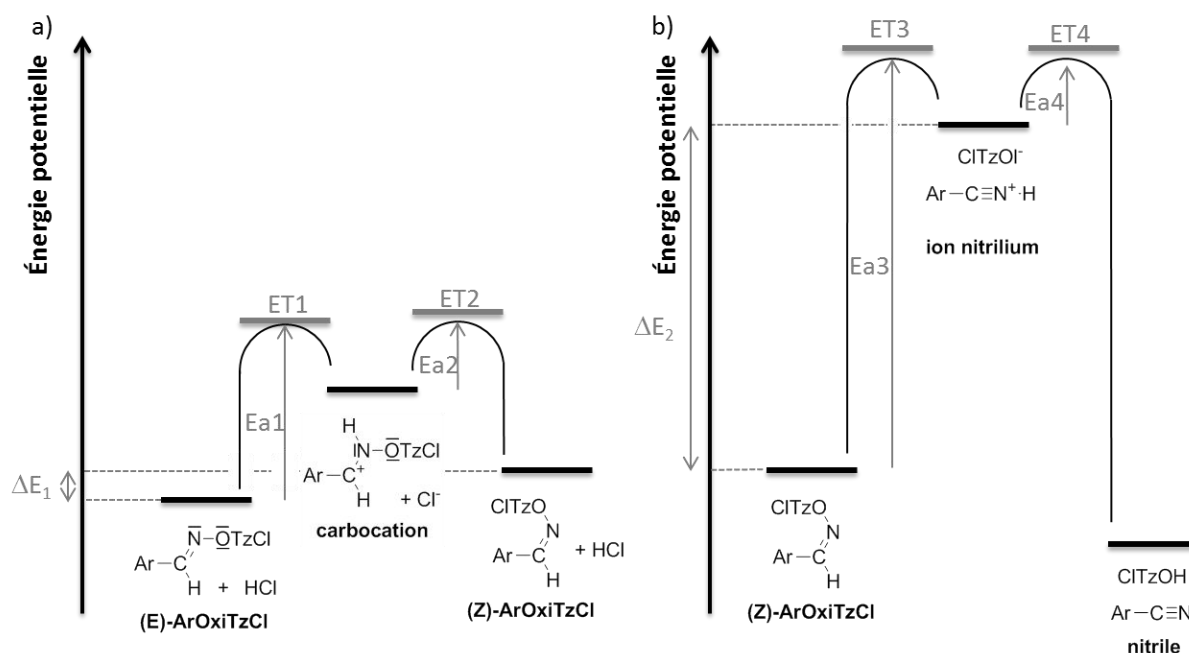


Figure 227. Diagrammes d'énergie correspondant à la conversion du (**E**)-**ArOxiTzCl** en nitrile aromatique a) isomérisation, b) transposition

Au final, il ressort que l'étape clé de cette conversion du (**E**)-**ArOxiTzCl** en nitrile aromatique est la formation de l'ion nitrilium à partir du (**Z**)-**ArOxiTzCl** par migration du proton et départ de ClTzO^- (étape 7 en Figure 226).

II- Étude de l'étape clé dans le cas où l'aromatique est le phényle

Nous avons modélisé et caractérisé l'état de transition entre la (Z)-phényloxime-s-tétrazine et l'ion benzonitrilium (Figure 228). Il correspond à la migration du proton de l'atome de carbone à l'atome d'azote (qui peut être mesurée par l'angle $\alpha = \overline{CNH}$, Figure 228) et à l'allongement de la liaison N-O (mesuré par la distance d entre les atomes N-O, Figure 228).

La géométrie VII a été trouvée par recherche d'un état de transition en fournissant les structures du réactif ((Z)-PhOxiTzCl) et des produits (ion nitrilium et ClTzO⁻). Elle peut effectivement concorder avec l'état de transition puisqu'elle possède une unique fréquence négative correspondant à la migration du proton. Les autres géométries ont été obtenues par optimisation de type IRC (Intrinsic Reaction Coordinate) à partir de la structure précédemment obtenue.

La Figure 228 représente l'évolution de l'énergie en fonction de l'angle α . La géométrie I, proche du réactif, présente un angle α de 57° et une distance d de 1,92 Å. Le proton est situé entre les atomes de carbone et d'azote et ClTzO⁻ est encore proche de l'atome d'azote.

Dans l'état de transition VII l'angle α augmente ($\alpha = 70^\circ$) et le proton s'éloigne de l'atome de carbone et s'approche de l'atome d'azote. Simultanément la distance augmente ($d = 1,95$ Å) et le groupe ClTzO⁻ s'éloigne. L'état de transition présente bien une structure proche de l'intermédiaire réactionnel nitrilium et semble être effectivement tardif et dissociatif.

Entre l'état de transition VII et la géométrie XIII, l'angle α et la distance d augmentent progressivement pour s'approcher de la structure de l'intermédiaire réactionnel ion nitrilium et TzClO⁻ dissociés.

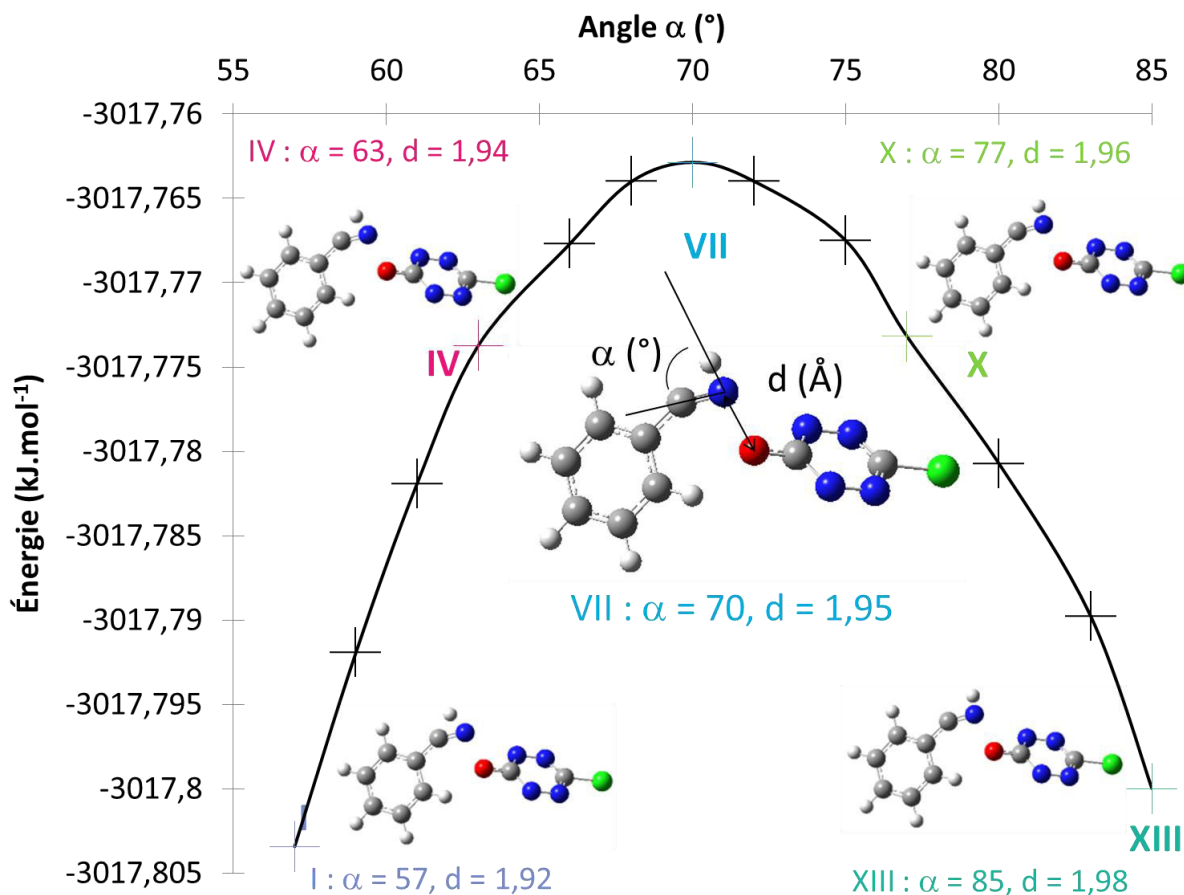


Figure 228. Énergies des différentes géométries proches de l'état de transition ET3 de l'étape clé

Cette étude nécessite des calculs relativement difficiles à mettre en œuvre et, par conséquent, ne peut pas être effectuée de manière systématique sur l'ensemble des composés considérés. Pour cela, nous avons considéré que l'énergie d'activation E_{a3} est proportionnelle à la différence d'énergie ΔE_2 entre les intermédiaires réactionnels (ion nitrilium et $ClTzO^-$) et le composé **(Z)-ArOxiTzCl**. En effet, d'après le postulat de Hammond, tout facteur stabilisant l'intermédiaire réactionnel (ion nitrilium) devrait stabiliser l'état de transition ET3.

En conclusion, nous supposons que la transposition de type Beckmann est possible si l'énergie d'activation E_{a3} n'est pas trop importante et que cette énergie d'activation peut être approchée par la différence d'énergie ΔE_2 entre les intermédiaires réactionnels (ion nitrilium et $ClTzO^-$) et le composé **(Z)-ArOxiTzCl**. Finalement, il devrait exister une valeur limite de ΔE_2 au-dessus de laquelle la réaction de transposition ne peut avoir lieu.

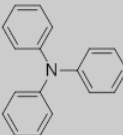
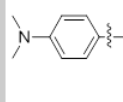
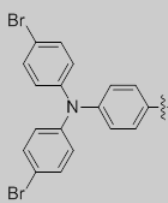
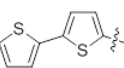

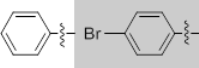
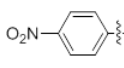
D/ Résultats

Les géométries de **(E)-ArOxiTzCl**, **(Z)-ArOxiTzCl**, de l'intermédiaire ion nitrilium et de l'ion $ClTzO^-$ ont été optimisées pour l'ensemble des composés par la méthode B3LYP et la base 6-31+g(d). Un calcul de fréquence est effectué afin de vérifier que la géométrie calculée est bien un minimum d'énergie. Le Tableau 26 présente, en fonction des divers aromatiques Ar, les différences d'énergies suivantes :

$$\Delta E_1 = E((Z)\text{-ArOxiTzCl}) - E((E)\text{-ArOxiTzCl})$$

$$\Delta E_2 = [E(\text{ion nitrilium}) + E(ClTzO^-)] - E((Z)\text{-ArOxiTzCl})$$

Tableau 26. Valeurs de ΔE_1 et ΔE_2 en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ar								
Oxime	15	155	10	156	157	160	158	159
ΔE_1	8,6	7,9	8,2	1,9	2,3	10,3	10,9	12,1
ΔE_2	294	299	309	343	364	368	377	417
Rdt en nitrile	50 %	40 %	28 %	25 %	20 %	0 %	0 %	0 %

Quel que soit l'aromatique, la différence d'énergie entre la configuration Z et la configuration E de l'aryloxime tétrazinée ΔE_1 est positive. Cela signifie que la configuration E est plus stabilisée que la configuration Z ce qui vérifie l'hypothèse 3.

ΔE_2 représente la différence d'énergie entre l'ion nitrilium et $ClTzO^-$ pris infiniment loin et l'aryloxime tétrazinée de configuration Z. Selon les hypothèses formulées plus haut, ΔE_2 reflète l'énergie d'activation E_{a3} de l'étape clé de la formation du nitrile. Premièrement, la valeur ΔE_2 est environ 35 fois supérieure à ΔE_1 ce qui serait en accord avec la transposition et non l'isomérisation comme étape limitante.

Les oximes **10**, **15**, **155**, **156** et **157** conduisent à la formation du nitrile. Or ces cas présentent une différence d'énergie ΔE_2 faible ($\Delta E_2 < 364 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). En effet, les substituants donneurs (amine, thiophène) enrichissent le cycle aromatique en électrons et il est alors susceptible de stabiliser l'intermédiaire ion nitrilium et donc d'abaisser la valeur de ΔE_2 . De plus, le rendement en nitrile semble pouvoir être corrélé avec la valeur de ΔE_2 . Les oximes **15**, **155**, **10**, **156** et **157**, associées respectivement à une valeur de ΔE_2 de 294, 299, 309, 343 et 364

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, conduisent aux nitriles correspondants avec des rendements d'autant plus importants (respectivement 50, 40, 28, 25 et 20 %) que ΔE_2 est faible.

À l'inverse, aucun nitrile n'est observé lors de l'utilisation des oximes **158**, **159** et **160**, cas où la différence d'énergie ΔE_2 est plus importante ($\Delta E_2 > 368 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Des substituants accepteurs (brome, nitro) appauvrissent le cycle aromatique en électrons qui n'est alors pas capable de stabiliser l'ion nitrilium, d'où l'augmentation de la valeur de ΔE_2 .

Ainsi, il semble exister une valeur limite de ΔE_2 située entre 364 et 368 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Au-dessous de cette valeur la transposition de Beckmann est possible et le nitrile est alors obtenu. Au-dessus de cette valeur, la transposition est impossible et le produit (**E**)-**ArOxiTzCl** de monosubstitution nucléophile aromatique d'une aryloxime sur la 3,6-dichloro-*s*-tétrazine **11** est susceptible d'être isolé.

Conclusion

En conclusion, nous avons montré que l'étude du paramètre ΔE_2 , facilement calculable, explique les résultats expérimentaux (et pourrait donc éventuellement les prédire). Il existe une valeur limite de ΔE_2 au-dessous de laquelle la transposition de type Beckmann peut avoir lieu, d'où l'obtention de nitrile lors de la monosubstitution nucléophile aromatique d'une aryloxime sur la 3,6-dichloro-*s*-tétrazine **11**. Il faudrait tester d'autres aromatiques afin de vérifier si cette valeur limite reste valable sur un échantillon d'oximes plus important. De plus, les calculs théoriques validant l'ensemble des hypothèses doivent être terminés. Cette méthode d'obtention de nitrile à partir d'oxime par une activation grâce à la tétrazine pourrait, par ailleurs, être optimisée. Après réaction de substitution nucléophile aromatique d'une oxime sur la 3,6-dichloro-*s*-tétrazine **11**, le produit obtenu pourrait être placé en solution avec différents acides (ou silice) dans le but d'optimiser la formation du nitrile.

CONCLUSION

En conclusion, nous avons conçu de nombreux composés de type Tz-lien-TPA. Selon la nature du lien, diverses applications ont été envisagées telles que l'électrofluorochromisme, le photovoltaïque et l'absorption à deux photons. Certains composés ont été synthétisés puis caractérisés par électrochimie et spectroscopie. Certaines de leurs propriétés ont été modélisées par des calculs théoriques.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à des molécules pour l'électrofluorochromisme car c'est une thématique développée au PPSM depuis plusieurs années. Nous avons synthétisé plusieurs dérivés de triphénylamine substitués par différents groupes en position para. Puis nous avons étudié leurs propriétés photophysiques et électrochimiques et les avons rationalisées par des calculs théoriques de modélisation moléculaire. La formation du radical cation du noyau triphénylamine a été effectuée soit par oxydation chimique soit par électrochimie. Les triphénylamines possèdent de hauts rendements quantiques de fluorescence à l'état neutre tandis que leurs cations ne sont pas fluorescents. Ainsi nous avons pu produire un interrupteur électrofluochrome et réversible à base de triphénylamine. En outre, l'un des dérivés étudiés possède quatre états rédox stables avec des propriétés spectroscopiques (absorption et fluorescence) distinctes et est également sensible à la protonation.

Comme les propriétés électrofluochromes des dérivés de *s*-tétrazine étaient déjà connues, nous avons pensé qu'un bichromophore contenant tétrazine et triphénylamine pourrait présenter trois états rédox stables avec des propriétés spectroscopiques différentes (en absorption et en émission). Ainsi, dix-huit composés multichromophoriques – présentant cinq liens différents et divers substituants sur la tétrazine et la triphénylamine – ont été synthétisés et étudiés. Comme attendu, les bichromophores présentent de très faibles rendements quantiques de fluorescence à l'état neutre, du fait d'un transfert d'électron photoinduit de la triphénylamine vers la tétrazine. En formant le radical cation de la triphénylamine par voie chimique, la fluorescence de la tétrazine a été (faiblement) restaurée. Ainsi nous avons fabriqué des composés multichromophoriques dont les propriétés d'émission peuvent être modulées par oxydation chimique. Toutefois, le rendement quantique reste faible du fait de transfert d'énergie ou transfert d'électron photoinduit (impliquant le radical cation et la tétrazine excitée). Concernant la réduction, le dispositif OTTLE provoque malheureusement l'oxydation simultanément à la réduction du bichromophore et la modulation des propriétés spectroscopiques, lors du changement de l'état rédox, n'a pu être mise en œuvre.

Dans un second temps, nous nous sommes tournés vers des composés donneur-accepteur contenant des dérivés de *s*-tétrazine et de triphénylamine conjugués pour l'absorption à deux photons et le photovoltaïque organique. Nous avons synthétisé dix bichromophores avec quatre liens différents et leurs propriétés photophysiques et électrochimiques ont été étudiées. Les liens permettant la conjugaison entre les deux chromophores ont induit une délocalisation électronique sur l'ensemble de la molécule, ce qui a été confirmé par les calculs théoriques. La modélisation moléculaire a également montré que l'orbitale basse vacante est localisée sur la *s*-tétrazine tandis que l'orbitale haute occupée est localisée sur la triphénylamine, comme attendu. Deux composés ont été sélectionnés pour être testés comme donneurs dans des cellules photovoltaïques organiques. Des résultats préliminaires ont montré que les excitons sont générés efficacement. Sept composés donneur-accepteur sont également de bons candidats pour l'absorption à deux photons et six d'entre elles ont été testées. Trois présentent des réponses non linéaires mesurables et deux d'entre elles absorbent fortement à deux photons dans le proche infra-rouge. Ces travaux nous ont donné l'occasion de collaborer avec des groupes nationaux (Pr. L. Vignau de IMS à Bordeaux

Conclusion

pour le photovoltaïque) et internationaux (Pr. J. W. Perry de Georgia Institute of Technology à Atlanta pour l'absorption à deux photons).

J'ai également eu l'opportunité de travailler pendant six mois sous la direction du Pr. S. R. Marder au Center for Organic Photonics and Electronics (Georgia Institute of Technology à Atlanta). Nous nous sommes intéressés à des composés fortement accepteurs pour des transistors organiques à effet de champ de type n. Des accepteurs à base de *s*-tétrazine, dicétopyrrolepyrrole et isoindigo ont été conçus en considérant les résultats de modélisation moléculaire. Quelques accepteurs ont été synthétisés et leurs propriétés électrochimiques et spectroscopiques (en solution et sous forme de film) ont été étudiées. Les mesures de mobilités sont actuellement en cours.

Durant la synthèse des molécules pour les projets décrits ci-dessus, des résultats inattendus ont été observés. Une méthode basée sur des analyses NBO suivant des calculs de modélisation des orbitales a été développée afin de comprendre la réactivité de nitriles aromatiques dans la réaction de Pinner pour la synthèse de *s*-tétrazine. Les résultats issus du calcul permettent de prédire si un nitrile aromatique peut ou non réagir en présence d'hydrazine monohydrate et de soufre pour donner la *s*-tétrazine. La modélisation moléculaire a également été utilisée pour expliquer l'éventuelle transposition des oximes aromatiques substituées par une *s*-tétrazine menant au nitrile aromatique correspondant par transposition de type Beckmann. Selon la nature de l'aromatique et de ces substituants, la transposition a lieu ou non. Les calculs sont en accord avec les résultats expérimentaux. Ainsi les résultats de synthèse inattendus ont été rationalisés.

Partie expérimentale

La partie expérimentale décrit la majorité des techniques utilisées pour réaliser les expériences présentées dans ce mémoire de thèse. Une large partie est consacrée à la synthèse, la purification et l'analyse. Sont détaillés les réactifs, solvants et matériels utilisés, ainsi que les modes opératoires et les caractérisations de l'ensemble des molécules (et de leurs précurseurs) synthétisées au cours de nos travaux de recherche. Une seconde partie regroupe les logiciels, méthodes et bases utilisées pour les calculs théoriques. Dans une troisième partie sont précisées les conditions utilisées pour la cyclovoltamétrie et le fonctionnement d'un montage à trois électrodes. Enfin sont expliqués les techniques utilisées en absorption et en émission de fluorescence (stationnaire et résolue en temps).

Synthèses.....	191
A/ Généralités : solvants, réactifs, purifications et analyses pour la synthèse organique	191
I- Solvants et réactifs	191
II- Purifications.....	191
III- Analyses.....	191
B/ Procédures générales.....	191
I- Couplages organométalliques	191
II- Réactions de protection/déprotection.....	193
III- Fonctionnalisations d'une triphénylamine.....	193
IV- Réactions entrant en jeu dans la synthèse de tétrazine carbonée	194
V- Réactions de substitution nucléophile aromatique sur une chlorotétrazine	195
VI- Autres procédures générales	196
C/ Modes opératoires et caractérisations	196
I- Molécules du deuxième chapitre	196
II- Molécules du troisième chapitre.....	223
III- Molécules du quatrième chapitre	249
Modélisation moléculaire	251
A/ Calculateur et logiciels	251
B/ Optimisation de géométrie	251
C/ TD-DFT.....	251
D/ Réactivité	252
I- Réaction de type Pinner	252
II- Transposition de Beckmann	252
Caractérisations électrochimiques	252
A/ Principe de la cyclovoltamétrie.....	252
B/ Instruments et conditions de mesure	253
Caractérisations spectroscopiques	253
A/ Absorption	253
I- Instruments et conditions de mesure	253
II- Détermination des coefficients d'absorption molaire	253
B/ Fluorescence	253
I- Fluorescence stationnaire	253
II- Fluorescence résolue en temps.....	254

PARTIE EXPÉRIMENTALE

SYNTHÈSES

A/ Généralités : solvants, réactifs, purifications et analyses pour la synthèse organique

I- Solvants et réactifs

Tous les solvants ont été achetés chez SDS et utilisés tels quels sans traitement supplémentaire. Les solvants secs ont été obtenus soit par distillation soit par utilisation d'un appareil *M. Braun SPS-800*. Les réactifs commerciaux ont été utilisés sans traitement supplémentaire, sauf mention contraire.

II- Purifications

Dans la majorité des cas, les colonnes de chromatographie ont été réalisées avec de la silice de diamètre 40-63 μm (SDS) et ont été poussées par flux d'azote ou d'air. Lorsqu'il est mentionné « SiO_2 70-200 », la colonne a été effectuée avec de la silice de diamètre 70-200 μm (SDS) et n'a pas été poussée. Le volume indiqué correspond au volume de silice utilisé. Lorsque la composition de l'éluant est suivie de « + Et_3N », cela signifie qu'une goutte de triéthylamine a été ajoutée pour 100 mL d'éluant.

Les plaques préparatives ont été réalisées sur plaque de verre recouverte d'un gel de silice 60 A/15 μm de type 60F-254 (SDS) avec une épaisseur de 2 mm. Elles ont été utilisées lorsque la masse de produit à purifier était inférieure à 50 mg.

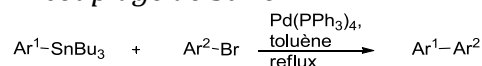
III- Analyses

Les chromatographies sur couche mince ont été réalisées sur plaque en aluminium recouverte d'un gel de silice. Les températures de fusion ont été mesurées sur un banc Köfler (Wagner & Munz) préalablement étaloné ou de tube de Thiele (bibby scientific). Les indices de réfraction ont été mesurés avec un réfractomètre digital d'Abbe. Les spectres infrarouges ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Nexus (Thermo Electron Corporation) piloté par le logiciel Nexus qui permet l'analyse d'échantillons liquide et solide entre 4000 et 400 cm^{-1} par réflexion totale atténuée. Les mesures de spectrométrie de masse ont été réalisées par les services de spectrométrie de masse IMAGIF de Gif-sur-Yvette ou CRMPO de l'université de Rennes I. L'ensemble des spectres de résonance magnétique ont été enregistrés à l'aide des appareils de marques JEOL ECS 400 MHz et Bruker 400 MHz. Pour les spectres du proton ^1H , le pic du solvant deutéré²¹¹ ou du TMS (tétraméthylsilane, 0 ppm) ont servi de référence. Pour les spectres du carbone ^{13}C , les pics du solvant deutéré ont servi de référence.

B/ Procédures générales

I- Couplages organométalliques

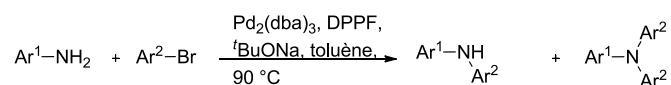
1. Procédure générale 1 : couplage de Stille



Dans un schlenk, sous argon, sont placés le dérivé d'étain (1,0 éq pour une monosubstitution, 3,0 éq pour une disubstitution), le toluène*, le dérivé bromé (1,0 éq, 0,10 M) et le palladium tétrakis(triphénylphosphine) (5 mol pour 100 mol de fonction bromoaryle). Le mélange réactionnel est chauffé à reflux sous agitation magnétique jusqu'à la disparition complète du dérivé bromé suivie par CCM (environ 2 jours). Les composés volatiles sont éliminés par distillation sous pression réduite et le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice.

* Les synthèses des dérivés **64** et **82** et celle de **136** ont été effectuées respectivement dans le tétrahydrofurane et le *N,N*-diméthylformamide et non dans le toluène.

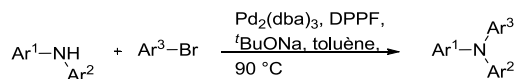
2. Procédure générale 2 : couplage de Hartwig-Buchwald à partir d'une amine primaire



Dans un schlenk, sous argon, sont placés le toluène anhydre, le tris(dibenzylidèneacétone)dipalladium(0) (1,5 mol %), le 1,1'-di-(diphénylphosphino)ferrocène (2,5 mol %) et le dérivé bromé (3,0 éq). Le mélange réactionnel est laissé 15 minutes à température ambiante sous agitation magnétique puis sont ajoutés le *tert*-butoxyde de

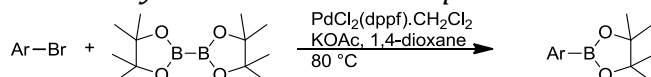
sodium (2,6 éq) et l'amine primaire (1,0 éq, 0,30 M). Le mélange réactionnel est laissé à 90 °C sous agitation magnétique jusqu'à la disparition complète de l'amine suivie par CCM (environ 36 heures). Les composés volatiles sont éliminés par distillation sous pression réduite. De l'eau distillée et du dichlorométhane sont ajoutés puis les phases aqueuse et organique sont séparées et la phase aqueuse est extraite par du dichlorométhane. L'ensemble des phases organiques est lavé par une solution saturée de chlorure de sodium NaCl, séché sur sulfate de sodium Na₂SO₄ anhydre, filtré et concentré par distillation sous pression réduite. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice.

4. Procédure générale 3 : couplage de Hartwig-Buchwald à partir d'une amine secondaire



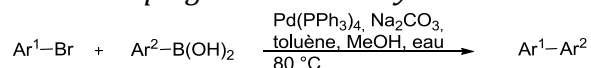
Dans un schlenk, sous argon, sont placés le toluène anhydre, le tris(dibenzyldèneacétone)dipalladium(0) (6,0 mol %), le 1,1'-di-(diphénylphosphino)ferrocène (8,0 mol %) et le dérivé bromé (5,0 éq). Le mélange réactionnel est laissé 15 minutes à température ambiante sous agitation magnétique puis sont ajoutés le *tert*-butoxyde de sodium (3,2 éq) et l'amine secondaire (1,0 éq, 0,40 M). Le mélange réactionnel est laissé à 90 °C sous agitation magnétique jusqu'à la disparition complète de l'amine suivie par CCM (environ 2 jours). Les composés volatiles sont éliminés par distillation sous pression réduite. De l'eau distillée et du dichlorométhane sont ajoutés puis les phases aqueuse et organique sont séparées et la phase aqueuse est extraite par du dichlorométhane. L'ensemble des phases organiques est lavé par une solution saturée de chlorure de sodium NaCl, séché sur sulfate de sodium Na₂SO₄ anhydre, filtré et concentré par distillation sous pression réduite. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice.

5. Procédure générale 4 : synthèse d'ester boronique



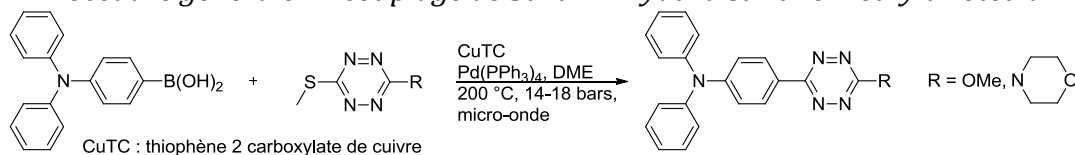
Dans un schlenk, sous argon, sont placés le dérivé bromé (1,0 éq, 0,2 M), l'ester boronique de pinacol (2,0 éq par fonction brome), l'acétate de potassium (3,0 éq par fonction brome), le dichlorure de 1,1'-bis-(diphénylphosphino)ferrocène palladium (4 mol % par fonction brome) et le 1,4-dioxane. Le mélange réactionnel est laissé à 80 °C sous agitation magnétique jusqu'à la disparition complète du dérivé bromé suivie par CCM (environ 12 heures). Le milieu réactionnel est filtré sur silice et lavé avec du dichlorométhane. Le filtrat est concentré par distillation sous pression réduite et est purifié par recristallisation dans le méthanol.

6. Procédure générale 5 : couplage de Suzuki-Miyaura



Dans un schlenk, sous argon, sont placés le dérivé bromé (1,0 éq, 0,06 M), le toluène et le tétrakis(triphénylphosphine) palladium(0) Pd(PPh₃)₄ (2,5 mol % par fonction brome). Le mélange réactionnel est laissé à température ambiante sous agitation magnétique pendant 15 minutes puis sont ajoutées des solutions de l'acide boronique (1,1 éq par fonction brome, 1,6 M) dans le méthanol et du carbonate de sodium Na₂CO₃ (2,0 éq par fonction brome, 2,0 M) dans l'eau distillée. Le mélange réactionnel est laissé à 80 °C sous agitation magnétique jusqu'à la disparition complète du dérivé bromé suivie par CCM (environ 1 jour). Du dichlorométhane et une solution saturée de chlorure d'ammonium NH₄Cl sont ajoutés et les phases aqueuse et organique sont séparées. La phase aqueuse est extraite par du dichlorométhane et l'ensemble des phases organiques est lavé par une solution saturée de chlorure de sodium NaCl, séché sur sulfate de sodium Na₂SO₄ anhydre, filtré et concentré par distillation sous pression réduite. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice.

7. Procédure générale 6 : couplage de Suzuki-Miyaura sur une méthylthiotétrazine

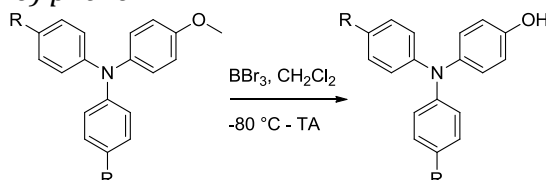


Dans un tube micro-onde, sous argon, sont placés la thiométhyltétrazine (1,0 éq, 0,1 M), le thiophène-2-carboxylate de cuivre (2,0 éq), le 1,2-diméthoxyéthane, l'acide 4-(*N,N*-diphénylamino)phénylboronique (2,0 éq) puis le tétrakis(triphénylphosphine) palladium(0) Pd(PPh₃)₄ (5 mol %). Le mélange réactionnel est laissé au micro-onde (200 °C, 14-18 bars) pendant 2 heures sous agitation magnétique avant d'être neutralisé par ajout

d'une solution saturée de carbonate de sodium Na_2CO_3 . La phase aqueuse est extraite par du dichlorométhane et l'ensemble des phases organiques est lavé par une solution saturée de chlorure de sodium NaCl , séché sur sulfate de sodium Na_2SO_4 anhydre, filtré et concentré par distillation sous pression réduite. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice.

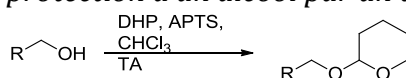
II- Réactions de protection/déprotection

1. Procédure générale 7 : déprotection d'une *N,N*-diaryl-4-anisidine en 4-(*N,N*-diaryl-amino) phénol



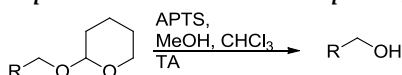
Dans un schlenk, sous argon, sont placés la triphénylamine méthoxylée (1,0 éq, 0,75 M), le dichlorométhane anhydre. À $-80\text{ }^\circ\text{C}$, est ajoutée, goutte à goutte, une solution de tribromure de bore (1,4 éq par fonction à déprotéger, 1 M) dans le dichlorométhane. Le mélange réactionnel est laissé remonter progressivement à température ambiante puis laissé sous agitation magnétique jusqu'à la disparition complète du phénol méthylé suivie par CCM (quelques heures). Alors il est versé sur de la glace et la phase aqueuse est extraite par du dichlorométhane. L'ensemble des phases organiques est lavé par une solution saturée de chlorure de sodium NaCl , séché sur sulfate de sodium Na_2SO_4 anhydre, filtré et concentré par distillation sous pression réduite. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice.

2. Procédure générale 8 : protection d'un alcool par un tétrahydropyrane



Dans un ballon monocol, sous argon, sont placés l'acide *para*-toluènesulfonique (1 mol %), le chloroforme, le dihydropyrane (1,5 éq) puis, goutte à goutte, l'alcool (1,0 éq, 1,0 M). Le mélange réactionnel est laissé à température ambiante sous agitation magnétique jusqu'à la disparition complète de l'alcool suivie par CCM (quelques heures). Une solution d'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 à 2 mol % est alors ajoutée. Le mélange réactionnel est laissé à température ambiante une heure. Le solide est filtré, rincé avec du dichlorométhane et le filtrat est concentré sous pression réduite. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice.

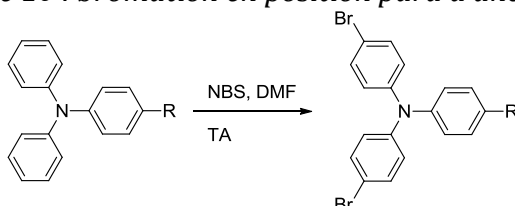
3. Procédure générale 9 : déprotection d'un alcool protégé par un tétrahydropyrane



Dans un ballon monocol, sous argon, sont placés l'alcool protégé (1,0 éq) dans un mélange chloroforme/méthanol (1 : 1, 0,02 M) et l'acide *para*-toluènesulfonique (0,1 éq). Le mélange réactionnel est laissé à température ambiante sous agitation magnétique jusqu'à la disparition complète de l'alcool protégé suivie par CCM (quelques heures). Les composés volatiles sont éliminés par distillation sous pression réduite puis une solution de carbonate de sodium et du dichlorométhane sont ajoutés et les phases aqueuse et organique sont séparées. La phase aqueuse est extraite par du dichlorométhane et l'ensemble des phases organiques est lavé par une solution saturée de chlorure de sodium NaCl , séché sur sulfate de sodium Na_2SO_4 anhydre, filtré et concentré par distillation sous pression réduite. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice.

III- Fonctionnalisations d'une triphénylamine

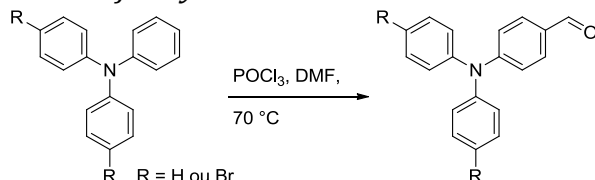
1. Procédure générale 10 : bromation en position *para* d'une triphénylamine



Dans un ballon monocol, sous argon, sont placés le dérivé de triphénylamine (1,0 éq, 0,07 M), le

diméthylformamide et le *N*-bromosuccinimide (2,2 éq) préalablement recristallisé. Le mélange réactionnel est laissé à température ambiante sous agitation magnétique jusqu'à la disparition complète du dérivé de triphénylamine suivie par CCM (quelques heures). De l'eau distillée est ajoutée, la phase aqueuse est extraite par du diéthyléther jusqu'à ce qu'elle soit limpide. L'ensemble des phases organiques est lavé par une solution saturée de chlorure de sodium NaCl, séché sur sulfate de sodium Na₂SO₄ anhydre, filtré et concentré par distillation sous pression réduite. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice.

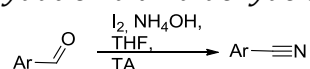
2. Procédure générale 11 : formylation de Vilsmeier-Haack



Dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant à eau, à 0 °C sous argon, sont placés le diméthylformamide, le trichlorure de phosphoryle (1,0 éq pour une formylation, 5,0 éq pour deux formylations) puis le dérivé triphénylamine (1,0 éq, 0,04 M). Le mélange réactionnel est chauffé à 70 °C sous agitation magnétique jusqu'à la disparition complète du dérivé triphénylamine suivie par CCM (environ 24 heures) avant d'être versé sur de la glace puis neutralisé par une solution saturée de carbonate de sodium Na₂CO₃. La phase aqueuse est extraite par du dichlorométhane puis l'ensemble des phases organiques est lavé par une solution saturée de chlorure de sodium NaCl, séché sur sulfate de sodium Na₂SO₄ anhydre, filtré et concentré par distillation sous pression réduite. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice.

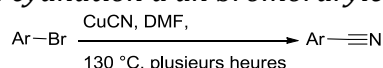
IV- Réactions entrant en jeu dans la synthèse de tétrazine carbonée Via un nitrile

1. Procédure générale 12 : oxydation d'un aldéhyde en nitrile



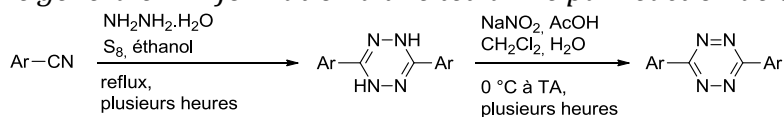
Dans un ballon monocol, sont placés l'aldéhyde (1,0 éq, 0,65 M), le tétrahydrofurane, la solution d'ammoniacque à 33 % (0,5 M) et le diiode (1,9 éq). Le mélange réactionnel est laissé à température ambiante sous agitation magnétique jusqu'à la disparition complète de l'aldéhyde suivie par CCM (quelques heures) avant d'être neutralisé par l'ajout de thiosulfate de sodium Na₂S₂O₃ à 5 %. Le produit est extrait à l'acétate d'éthyle puis l'ensemble des phases organiques est lavé par une solution saturée de chlorure de sodium NaCl, séché sur sulfate de sodium Na₂SO₄ anhydre, filtré et concentré par distillation sous pression réduite. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice.

2. Procédure générale 13 : cyanation d'un bromaryle



Dans un ballon monocol muni d'un réfrigérant à eau, sont placés le dérivé bromé (1,0 éq, 0,03 M) dans le diméthylformamide puis le cyanure de cuivre (10,0 éq). Le mélange réactionnel est laissé à 130 °C sous agitation magnétique jusqu'à la disparition complète du dérivé bromé suivie par CCM (quelques heures). Après retour à température ambiante, l'ajout de méthanol fait précipiter le produit. Un solide est obtenu par essorage et purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice.

3. Procédure générale 14 : formation d'une tétrazine par réaction de type Pinner



Étape 1 : addition nucléophile de l'hydrazine sur un nitrile

Dans un ballon monocol muni d'un réfrigérant à eau et d'un piège de soude, sont placés le nitrile (1,0 éq, 0,3 M) dans l'éthanol puis l'hydrazine monohydratée (4,0 éq) et le soufre (0,6 éq). Le mélange réactionnel est chauffé à reflux sous agitation magnétique jusqu'à la disparition complète du nitrile suivie par CCM. Les composés volatiles sont éliminés par distillation sous pression réduite pour donner un solide jaune utilisé sans purification ultérieure.

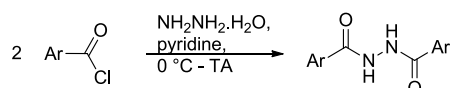
Étape 2 : oxydation de la dihydrotétrazine

Dans un ballon monocol, sont placés le solide jaune (1,0 éq, 0,3 M) obtenu dans l'étape 1 dans le

dichlorométhane puis une solution de nitrite de sodium (6,0 éq, 0,3 M) dans l'eau distillée. À 0 °C, est ajouté goutte à goutte l'acide acétique (5,0 éq). Le mélange réactionnel est laissé à température ambiante sous agitation magnétique jusqu'à la disparition complète de la dihydrotétrazine suivie par CCM (quelques heures). Les phases aqueuse et organique sont séparées, la phase aqueuse est extraite par du dichlorométhane et l'ensemble des phases organiques est lavé par une solution saturée de chlorure de sodium NaCl, séché sur sulfate de sodium Na₂SO₄ anhydre, filtré et concentré par distillation sous pression réduite. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice.

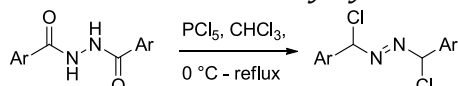
Via un chlorure d'acide

4. Procédure générale 15 : addition nucléophile de l'hydrazine avec des chlorures d'acides



Dans un ballon tricol, à 0 °C sous argon, sont placés l'hydrazine monohydratée (1,0 éq, 0,5 M), la pyridine et, goutte à goutte, le chlorure d'acide (2,1 éq). Le mélange réactionnel est laissé remonter progressivement à température ambiante puis laissé sous agitation magnétique jusqu'à l'apparition d'un trouble (quelques heures à 1 jour). Alors il est versé sur de l'eau distillée froide. Le produit est essoré, lavé à l'éthanol et séché sous pression réduite. Le brut réactionnel est purifié par recristallisation.

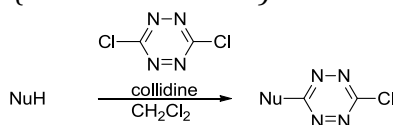
5. Procédure générale 16 : chloration de benzoylhydrazine



Dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant à eau, à 0 °C sous argon, sont placés la benzoylhydrazine (1,0 éq, 0,14 M) dans le chloroforme et, par ajouts successifs, le pentachlorure de phosphore (5,0 éq). Le mélange réactionnel est chauffé à reflux sous agitation magnétique pendant environ 20 heures avant d'être versé sur de la glace. Les phases aqueuse et organique sont séparées et la phase aqueuse est extraite par du dichlorométhane. L'ensemble des phases organiques est neutralisé avec une solution saturée de carbonate de potassium K₂CO₃, lavé par une solution saturée de chlorure de sodium NaCl, séché sur sulfate de sodium Na₂SO₄ anhydre, filtré et concentré par distillation sous pression réduite. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice.

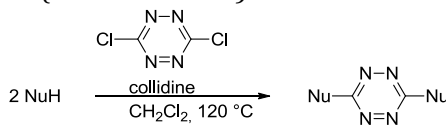
V- Réactions de substitution nucléophile aromatique sur une chlorotétrazine

1. Procédure générale 17 : substitution nucléophile aromatique de la 3,6-dichloro-s-tétrazine (monosubstitution)



Dans un ballon monocol, sous argon, sont placés le nucléophile (1,0 éq, 0,05 M) dans le dichlorométhane anhydre, la 3,6-dichloro-s-tétrazine (1,0 éq) et la 2,4,6-collidine (1,0 éq). Le mélange réactionnel est agité à température ambiante sous agitation magnétique jusqu'à la disparition complète des réactifs suivie par CCM (environ 1 heure). Les composés volatiles sont éliminés par distillation sous pression réduite et le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice.

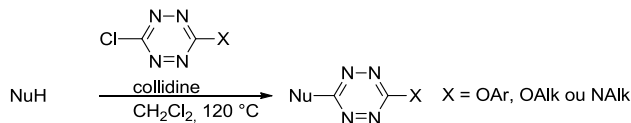
2. Procédure générale 18 : substitution nucléophile aromatique de la 3,6-dichloro-s-tétrazine (disubstitution)



Dans un tube à pression, sous argon, sont placés le nucléophile (2,0 éq, 0,20 M), le dichlorométhane anhydre, la 3,6-dichloro-s-tétrazine (1,0 éq) et la 2,4,6-collidine (2,0 éq). Le mélange réactionnel est laissé à 160 °C sous agitation magnétique jusqu'à la disparition complète des réactifs suivie par CCM (environ 1 semaine). Les composés volatiles sont éliminés par distillation sous pression réduite ; dans les cas de **39**, **52**, **53**, **54** et **55**, la température du bain de l'évaporateur rotatif est à 20 °C, dans les autres cas elle est à 45 °C. Le brut réactionnel

est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice.

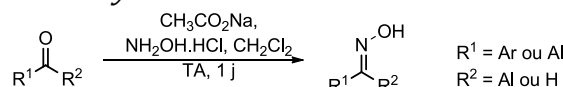
3. Procédure générale 19 : substitution nucléophile aromatique d'une amino ou alkoxy chlorotétrazine



Dans un tube à pression, sous argon, sont placés le nucléophile (1,0 éq, 0,20 M) dans le dichlorométhane anhydre, l' amino ou alkoxy chlorotétrazine (1,0 éq) et la 2,4,6-collidine (1,0 éq). Le mélange réactionnel est laissé à 160 °C sous agitation magnétique jusqu'à la disparition complète des réactifs suivie par CCM (environ 1 semaine). Les composés volatiles sont éliminés par distillation sous pression réduite et le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice.

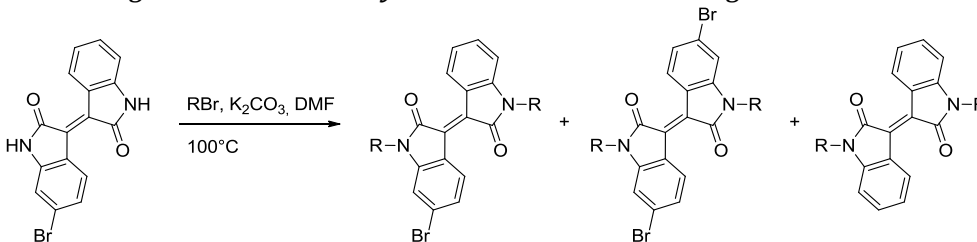
VI- Autres procédures générales

1. Procédure générale 20 : synthèse d'une oxime



Dans un ballon monocol muni d'un piège de soude sont placés une solution d'aldéhyde ou cétone (1,0 éq, 0,25 M) dans le dichlorométhane, l'hydroxylamine (4,0 éq) et une solution d'acétate de sodium (5,0 éq, 0,40 M) dans l'éthanol. Le mélange réactionnel est laissé à température ambiante sous agitation magnétique jusqu'à la disparition complète du carbonyle suivie par CCM (environ 24 heures). Les composés volatiles sont éliminés par distillation sous pression réduite et le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice.

2. Procédure générale 21 : N-alkylation du 6-bromoindigo



Dans un ballon bicol muni d'un réfrigérant à eau, sous argon, sont placés le 6-bromoindigo (1,0 éq, 0,15 M), le carbonate de potassium K₂CO₃ (6,0 éq), le diméthylformamide et le bromoalcane (3,0 éq). Le mélange réactionnel est laissé à 100 °C sous agitation magnétique jusqu'à la disparition complète du 6-bromoindigo suivie par CCM (quelques heures). De l'eau distillée est ajoutée, la phase aqueuse est extraite par du dichlorométhane jusqu'à ce que la phase aqueuse soit limpide. L'ensemble des phases organiques est lavé à l'eau distillée puis par une solution saturée de chlorure de sodium NaCl, séché sur sulfate de sodium Na₂SO₄ anhydre, filtré et concentré par distillation sous pression réduite. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice.

C/ Modes opératoires et caractérisations

Afin d'attribuer les signaux obtenus par RMN, les atomes ont été numérotés de la manière suivante :

- Les chiffres parés d'un prime correspondent aux atomes constituant la tétrazine et ses substituants,
- Les chiffres correspondent aux atomes de la triphénylamine (ou un chromophore autre que la tétrazine),
- Les lettres correspondent aux liens entre la tétrazine et la triphénylamine (ou un autre chromophore).

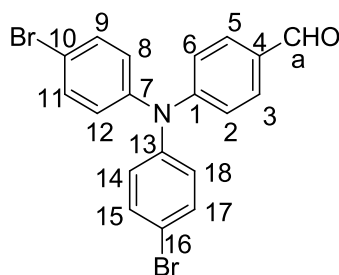
I- Molécules du deuxième chapitre

4-[N,N-di-(4'-bromophényl)-amino]-benzaldéhyde (1)

La di(4-bromophényl)phénylamine **8** (1,50 g, 3,72 mmol, 1,0 éq) est utilisée selon les conditions décrites dans la Procédure générale 11. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (250 mL, EP/CH₂Cl₂ : 5/5) pour donner une poudre jaune (1,17 g, 67 %).

R_f (CH₂Cl₂) : 0,7

T_{fusion} (°C) : 154



RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 9,84 (s, 1H, H_a) ; 7,71 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₃ et H₅) ; 7,44 (d, J = 9,2 Hz, 4H, H₉, H₁₁, H₁₅ et H₁₇) ; 7,04 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₂ et H₆) ; 7,02 (d, J = 8,7 Hz, 4H, H₈, H₁₂, H₁₄ et H₁₈)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 190,5 (C_a) ; 152,4 (C₁) ; 145,1 (C₇ et C₁₃) ; 133,0 (C₉, C₁₁, C₁₅ et C₁₇) ; 131,5 (C₃, et C₅) ; 130,2 (C₄) ; 127,5 (C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ; 120,5 (C₁₀ et C₁₆) ; 118,2 (C₂ et C₆)

IR, ν en cm⁻¹ : 1486 (C=O) ; 1073 (C-Br)

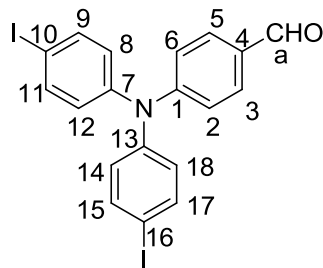
UV-vis (CH₂Cl₂), λ_{max} (en nm) [ε (en L.mol⁻¹.cm⁻¹)] : 353 [22500]

Fluo (CH₃CN), λ_{ém} (en nm) [Φ] : 519 [0,06]

Durée de vie (CH₃CN, λ_{exc} = 327 nm), τ : 2,67 ns

E° (C, CH₂Cl₂) vs ferrocène en V : 0,79

4-[N,N-di-(4'-iodophényl)amino]benzaldehyde (2)



Dans un ballon monocol, sont placés le 4-(N,N-diphénylamino)-benzaldehyde **9** (5,01 g, 18,3 mmol, 1,0 éq), l'eau distillée (20 mL), l'iodure de potassium KI (3,97 g, 23,9 mmol, 1,3 éq) et l'acide acétique (80 mL). Le mélange réactionnel est chauffé à 80 °C avant l'ajout de l'iodate de potassium (3,93 g, 18,4 mmol, 1,0 éq). Le mélange réactionnel est laissé à 80 °C sous agitation magnétique pendant 4 heures. Après retour à température ambiante, un précipité est formé et le mélange réactionnel est essoré et lavé à l'éthanol. Le produit est solubilisé dans du dichlorométhane (150 mL) puis précipité par ajout d'éthanol (50 mL) et est à nouveau essoré pour donner une poudre jaune (8,74 g, 91 %).

Rf (CH₂Cl₂) : 0,8

T_{fusion} (°C) : 144

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 9,84 (s, 1H, H_a) ; 7,71 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₃ et H₅) ; 7,63 (d, J = 8,7 Hz, 4H, H₉, H₁₁, H₁₅ et H₁₇) ; 7,05 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₂ et H₆) ; 6,89 (d, J = 8,7 Hz, 4H, H₈, H₁₂, H₁₄ et H₁₈)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 190,6 (C_a) ; 152,4 (C₁) ; 145,8 (C₇ et C₁₃) ; 139,0 (C₉, C₁₁, C₁₅ et C₁₇) ; 131,5 (C₃ et C₅) ; 130,4 (C₄) ; 127,8 (C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ; 120,9 (C₂ et C₆) ; 88,9 (C₁₀ et C₁₆)

IR, ν en cm⁻¹ : 1693 (C=O) ; 1600, 1574 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1483 (C=O) ; 1316 (C-N_{Ar}) ; 1270, 1216, 1163 ; 1064 (C-I) ; 817 (C_{Ar}-H_{déf})

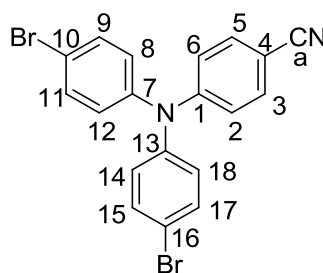
UV-vis (CH₃CN), λ_{max} (en nm) [ε (en L.mol⁻¹.cm⁻¹)] : 313 [18400] ; 355 [24100]

Fluo (CH₃CN), λ_{ém} (en nm) [Φ] : 522 [0,04]

Durée de vie (CH₃CN, λ_{exc} = 326 nm), τ : 0,85 ns

E° (C, CH₂Cl₂) vs ferrocène en V : 0,78

4-[N,N-di-(4'-bromophényl)amino]-benzonitrile (3)



La 4-[N,N-di-(4'-bromophényl)amino]-benzaldehyde oxime **10** (200 mg, 0,45 mmol, 1,0 éq) est utilisée selon les conditions décrites dans la Procédure générale 17. Le brut réactionnel est purifié sur plaque préparative (EP/CH₂Cl₂ : 5/5) pour donner un solide blanc (53 mg, 28 %).

Rf (CH₂Cl₂) : 0,5

T_{fusion} (°C) : 197

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,47-7,39 (m, 6H, H₃, H₅, H₉, H₁₁, H₁₅ et H₁₇) ; 6,94-7,01 (m, 6H, H₂, H₆, H₈, H₁₂, H₁₄ et H₁₈)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 150,8 (C₁) ; 144,9 (C₇ et C₁₃) ; 133,5 (C₃ et C₅) ; 133,1 (C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ; 127,4 (C₉, C₁₁, C₁₅ et C₁₇) ; 120,8 (C₂ et

C₆) ; 119,3 (C_a) ; 118,3 (C₁₀ et C₁₆) ; 104,2 (C₄)

IR, ν en cm⁻¹ : 3205-2922 (C_{Ar}-H_{ét}) ; 2214 (C≡N_{ét}) ; 1604, 1579, 1503, 1482 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1313, 1287, 1268 (C_{Ar}-N) ; 1175 ; 1068 (C_{Ar}-Br) ; 818 (C_{Ar}-H_{déf})

UV-vis (CH₃CN), λ_{max} (en nm) [ε (en L.mol⁻¹.cm⁻¹)] : 311 [22700]

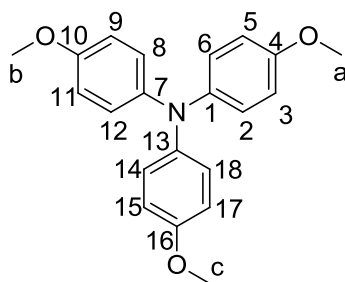
Fluo (CH₃CN), λ_{ém} (en nm) [Φ] : 437 [0,09]

Durée de vie (CH₃CN, λ_{exc} = 326 nm), τ : 1,51 ns

E° (C, CH₂Cl₂) vs ferrocène en V : 0,85

N,N,N-tri-(4-méthoxyphényl)amine (4)

Le 4-bromoanisole (6,30 mL, 50,3 mmol, 3,1 éq) et la *p*-anisidine (2,00 g, 16,2 mmol, 1,0 éq) sont utilisés selon les conditions décrites dans la Procédure générale 2. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (400 mL, EP/CH₂Cl₂ : 5/5 à CH₂Cl₂) pour donner une poudre grise (1,62 g, 37 %).



Rf (CH₂Cl₂) : 0,5

T_{fusion} (°C) : 108

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 6,94 (deux signaux superposés, d, J = 8,7 Hz, 6H, H₃, H₅, H₉, H₁₁, H₁₅ et H₁₇) ; 6,82 (deux signaux superposés, d, J = 8,7 Hz, 6H, H₂, H₆, H₈, H₁₂, H₁₄ et H₁₈) ; 3,78 (s, 9H, H_a, H_b et H_c)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 154,3 (C₄, C₁₀ et C₁₆) ; 138,0 (C₁, C₇ et C₁₃) ; 119,6 (C₃, C₅, C₉, C₁₁, C₁₅ et C₁₇) ; 114,8 (C₂, C₆, C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ; 55,8 (C_a, C_b et C_c)

IR, ν en cm⁻¹ : 2954 (C_{Ar}-H_{ét}) ; 1521 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1241, 1227 (C_{Ar}-N) ; 1032 (C-O) ; 830, 818 (C_{Ar}-H_{déf})

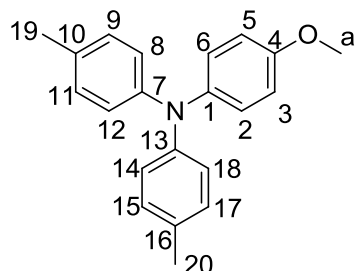
UV-vis (CH₃CN), λ_{max} (en nm) [ε (en L.mol⁻¹.cm⁻¹)] : 283 [25500]

Fluo (CH₃CN), λ_{ém} (en nm) [Φ] : 378 [0,06]

Durée de vie (CH₃CN, λ_{exc} = 326 nm), τ : 3,64 ns

E° (C, CH₂Cl₂) vs ferrocène en V : 0,17

N,N-ditolyl-4-anisidine (5)



Le 4-bromotoluène (4,0 mL, 33 mmol, 4,1 éq) et la *p*-anisidine (990 mg, 8,04 mmol, 1,0 éq) sont utilisés selon les conditions décrites dans la Procédure générale 2. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (300 mL, EP/CH₂Cl₂ : 8/2 à 5/5) pour donner une poudre grise (2,05 g, 93 %).

Rf (EP/CH₂Cl₂ 5/5) : 0,5

T_{fusion} (°C) : 70

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,08-7,05 (m, 6H, H₃, H₅, H₉, H₁₁, H₁₅ et H₁₇) ; 6,97 (d, J = 8,2 Hz, 4H, H₈, H₁₂, H₁₄ et H₁₈) ; 6,84 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₂ et H₆) ; 3,82 (s, 3H, H_a) ; 2,33 (s, 6H, H₁₉ et H₂₀)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 155,7 (C₄) ; 146,0 (C₇ et C₁₃) ; 141,4 (C₁) ; 131,3 (C₁₀ et C₁₆) ; 129,8 (C₉, C₁₁, C₁₅ et C₁₇) ; 126,5 (C₂ et C₆) ; 123,2 (C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ; 114,7 (C₃ et C₅) ; 55,5 (C_a) ; 20,8 (C₁₉ et C₂₀)

IR, ν en cm⁻¹ : 3024–2830 (C-H_{ét}), 1606, 1499 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1273 (C-O_{déf}) ; 1236 (C_{Ar}-N) ; 1035 (C-O_{ét}) ; 812 (C-H_{déf})

UV-vis (CH₂Cl₂), λ_{max} (en nm) [ε (en L.mol⁻¹.cm⁻¹)] : 301 [25000] ; 422 [3100]

UV-vis (CH₃CN), λ_{max} (en nm) [ε (en L.mol⁻¹.cm⁻¹)] : 298 [20200]

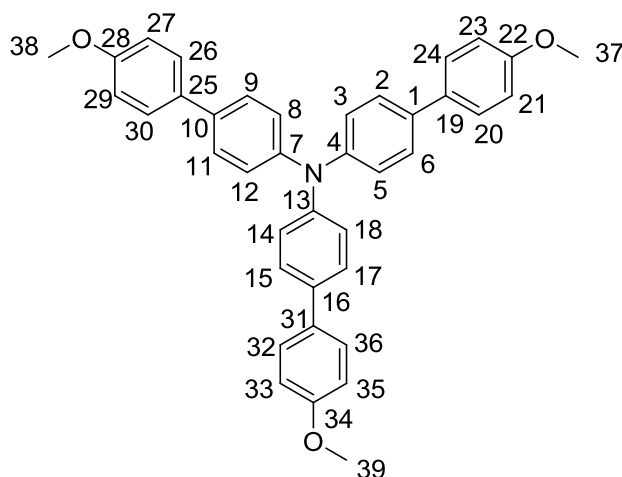
Fluo (CH₂Cl₂), λ_{ém} (en nm) [Φ] : 382 [0,04]

Fluo (CH₃CN), λ_{ém} (en nm) [Φ] : 379 [0,03]

Durée de vie (CH₃CN, λ_{exc} = 327 nm), τ : 1,78 ; 5,21 ns

E° (C, CH₂Cl₂) vs ferrocène en V : 0,22

N,N,N-tri-(4'-méthoxy-1,1'-biphényl)amine (6)



La *N,N,N*-tri-(4-bromophényl)amine (413 mg, 0,857 mmol, 1,0 éq) et l'acide 4-méthoxyphénylboronique (673 mg, 4,43 mmol, 5,2 éq) sont utilisés selon les conditions décrites dans la Procédure générale 5. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (200 mL, EP/CH₂Cl₂ : 5/5) avec un dépôt solide pour donner un solide blanc (305 mg, 63 %).

Rf (EP/CH₂Cl₂ : 5/5) : 0,3

T_{fusion} (°C) : 198

RMN ^1H ((CD_3) $_2\text{SO}$, 400 MHz), δ (ppm) : 7,59 (d, $J = 8,7$ Hz, 6H, H_{20} , H_{24} , H_{26} , H_{30} , H_{32} et H_{36}) ; 7,58 (d, $J = 8,7$ Hz, 6H, H_3 , H_5 , H_9 , H_{11} , H_{15} et H_{17}) ; 7,12 (d, $J = 8,7$ Hz, 6H, H_2 , H_6 , H_8 , H_{12} , H_{14} et H_{18}) ; 7,00 (d, $J = 9,2$ Hz, 6H, H_{21} , H_{23} , H_{27} , H_{29} , H_{33} et H_{35}) ; 3,78 (s, 9H, H_{37} , H_{38} et H_{39})

RMN ^{13}C ((CD_3) $_2\text{SO}$, 100 MHz), δ (ppm) : 159,0 (C_{22} , C_{28} et C_{34}) ; 146,5 (C_4 , C_7 et C_{13}) ; 135,3 (C_1 , C_{10} et C_{16}) ; 133,4 (C_{19} , C_{25} et C_{31}) ; 127,8 (C_{20} , C_{24} , C_{26} , C_{30} , C_{32} et C_{36}) ; 127,5 (C_3 , C_5 , C_9 , C_{11} , C_{15} et C_{17}) ; 124,5 (C_2 , C_6 , C_8 , C_{12} , C_{14} et C_{18}) ; 114,3 (C_{21} , C_{23} , C_{27} , C_{29} , C_{33} et C_{35}) ; 55,5 (C_{37} , C_{38} et C_{39})

IR, ν en cm^{-1} : 2991, 2965 (C-H $_{\text{ét}}$) ; 1391 (C-O $_{\text{ét}}$) ; 1252 (C $_{\text{Ar}}$ -N) ; 1061 (C-O $_{\text{déf}}$)

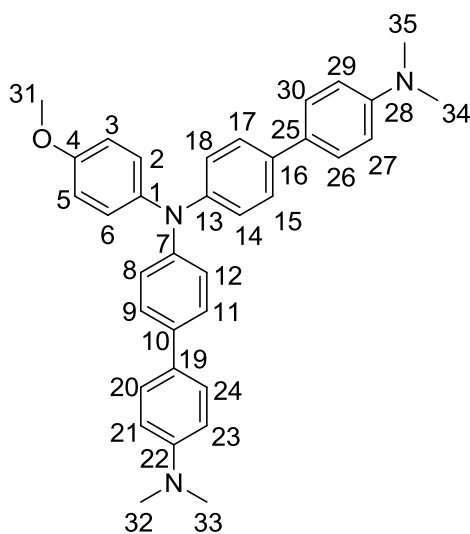
UV-vis (CH_3CN), λ_{max} (en nm) [ϵ (en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] : 337 [54300]

Fluo (CH_3CN), $\lambda_{\text{ém}}$ (en nm) [Φ] : 409 [0,37]

Durée de vie (CH_3CN , $\lambda_{\text{exc}} = 326$ nm), τ : 1,65 ns

E° (C, CH_2Cl_2) vs ferrocène en V : 0,25

N,N-di-[4''-(*N,N'*-diméthyl)-1',1''-biphényl]-4-anisidine (**7**)



La *N,N*-di-(4'-bromophényl)-4-anisidine **14** (999 mg, 2,31 mmol, 1,0 éq) et l'acide 4-(*N,N*-diméthylamino)phénylboronique (846 mg, 5,13 mmol, 2,2 éq) sont utilisés selon les conditions décrites dans la Procédure générale 5. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (300 mL, EP/ CH_2Cl_2 : 8/2 à CH_2Cl_2) pour donner une poudre blanche (1,06 g, 89 %).

Rf (CH_2Cl_2) : 0,3

T $_{\text{fusion}}$ ($^\circ\text{C}$) : 243

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm) : 7,49 (d, $J = 8,7$ Hz, 4H, H_{20} , H_{24} , H_{26} et H_{30}) ; 7,44 (d, $J = 8,2$ Hz, 4H, H_9 , H_{11} , H_{15} et H_{17}) ; 7,15 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, H_3 et H_5) ; 7,11 (d, $J = 8,7$ Hz, 4H, H_{21} , H_{23} , H_{27} et H_{29}) ; 6,87 (d, $J = 9,2$ Hz, 2H, H_2 et H_6) ; 6,81 (d, $J = 8,7$ Hz, 4H, H_8 , H_{12} , H_{14} et H_{18}) ; 3,82 (s, 3H, H_{31}) ; 2,99 (s, 12H, H_{32} , H_{33} , H_{34} et H_{35})

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm) : 156,2 (C_4) ; 149,7 (C_{22} et C_{28}) ; 146,5 (C_7 et C_{13}) ; 141,0 (C_1) ; 134,8 (C_{10} et C_{16}) ; 129,2 (C_{19} et C_{25}) ; 127,4 (C_9 , C_{11} , C_{15} et C_{17}) ; 127,3 (C_2 et C_6) ; 126,9

(C_{20} , C_{24} , C_{26} et C_{30}) ; 123,3 (C_8 , C_{12} , C_{14} et C_{18}) ; 114,9 (C_3 et C_5) ; 113,0 (C_{21} , C_{23} , C_{27} et C_{29}) ; 55,6 (C_{31}) ; 40,8 (C_{32} , C_{33} , C_{34} et C_{35})

IR, ν en cm^{-1} : 3029 (C $_{\text{Ar}}$ -H $_{\text{ét}}$) ; 2890 (C $_{\text{Al}}$ -H $_{\text{ét}}$) ; 1608, 1494, 1444 (C $_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$) ; 1317 (C $_{\text{Ar}}$ -N) ; 1285, 1233 (C-O $_{\text{ét}}$) ; 1164 (C-O $_{\text{déf}}$) ; 1028 (C $_{\text{al}}$ -N) ; 945, 840, 807 (C $_{\text{Ar}}$ -H $_{\text{déf}}$)

HRMS-ESI, m/z : [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ calculé pour $\text{M} = \text{C}_{35}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}$ 514,2853 ; trouvé 514,2845

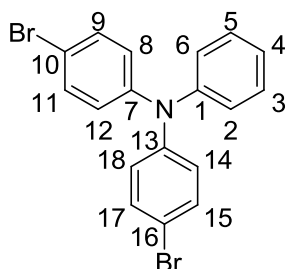
UV-vis (CH_3CN), λ_{max} (en nm) [ϵ (en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] : 346 [43400]

Fluo (CH_3CN), $\lambda_{\text{ém}}$ (en nm) [Φ] : 417 [0,39]

Durée de vie (CH_3CN , $\lambda_{\text{exc}} = 327$ nm), τ : 2,22 ns

E° (C, CH_2Cl_2) vs ferrocène en V : 0,54 ; 0,23 ; 0,02

di(4-bromophényl)phénylamine (**8**)



Dans un ballon monocol muni d'un appareil de Dean-Stark, sont placés la di-(4-bromophényl)amine (7,57 g, 23,1 mmol, 1,0 éq), la cyclohexane-1,4-dione (2,80 g, 25,0 mmol, 1,1 éq), l'APTS (0,53 g, 0,31 mmol, 0,01 éq) et le toluène (50 mL). Le mélange réactionnel est laissé pendant 9 heures à reflux sous agitation magnétique. Les composés volatiles sont éliminés par distillation sous pression réduite. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (SiO_2 70-200, 800 mL, EP/ CH_2Cl_2 : 9/1) pour donner un solide blanc (5,77 g, 62 %).

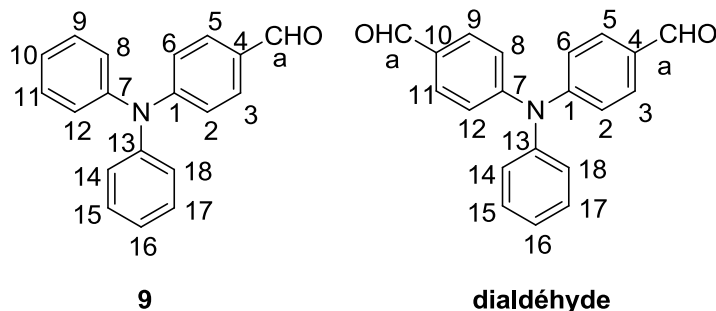
Rf (EP/ CH_2Cl_2 : 9/1) : 0,6

T $_{\text{fusion}}$ ($^\circ\text{C}$) : 80

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm) : 7,33 (d, $J = 8,7$ Hz, 4H, H_9 , H_{11} , H_{15} et H_{17}) ; 7,26 (dd, $J = 7,8$ et 7,8 Hz, 2H, H_3 et H_5) ; 7,06 (m, 3H, H_2 , H_4 et H_6) ; 6,23 (d, $J = 8,7$ Hz, 4H, H_8 , H_{12} , H_{14} et H_{18})

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm) : 147,0 (C_1) ; 147,7 (C_7 et C_{13}) ; 132,5 (C_8 , C_{12} , C_{14} et C_{18}) ; 129,7 (C_2 et C_6) ; 125,5 (C_9 , C_{11} , C_{15} et C_{17}) ; 124,7 (C_3 et C_5) ; 123,9 (C_4) ; 115,6 (C_{10} et C_{16})

IR, ν en cm^{-1} : 1580, 1483 (C $_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$) ; 1311, 1286, 1272 ; 1069, 1009 (C-Br) ; 841, 823, 813 (C $_{\text{Ar}}$ -H $_{\text{déf}}$)

4-(*N,N*-diphénylamino)-benzaldéhyde (**9**) et *N,N*-di-(4-formylphényl)aniline (dialdéhyde)

La triphénylamine (5,00 g, 20,0 mmol, 1,0 éq) est utilisée selon les conditions décrites dans la Procédure générale 11. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (400 mL, CH₂Cl₂) pour donner deux solides jaunes **9** (4,22 g, 77 %) et le dialdéhyde (990 mg, 7 %).

Caractérisations de 9

Rf (CH₂Cl₂) : 0,4

T_{fusion} (°C) : 132

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 9,80 (s, 1H, H_a) ; 7,67 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₃ et H₅) ; 7,34 (dd, J = 7,8 et 7,8 Hz, 4H, H₉, H₁₁, H₁₅ et H₁₇) ; 7,16 (m, 6H, H₈, H₁₀, H₁₂, H₁₄, H₁₆ et H₁₈) ; 7,01 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₂ et H₆)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 190,6 (C_a) ; 153,5 (C₁) ; 146,3 (C₇ et C₁₃) ; 131,4 (C₃ et C₅) ; 129,9 (C₉, C₁₁, C₁₅ et C₁₇) ; 129,2 (C₄) ; 126,4 (C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ; 125,2 (C₁₀ et C₁₆) ; 119,5 (C₂ et C₆)

IR, ν en cm⁻¹ : 1687 (C=O) ; 1583, 1504, 1488 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1330, 1304, 1289, 1220, 1155 (C_{Ar}-N) ; 824 (C_{Ar}-H)

UV-vis (CH₂Cl₂), λ_{max} (en nm) : 291 ; 359

Fluo (CH₂Cl₂), λ_{ém} (en nm) : 524

Caractérisations du dialdéhyde

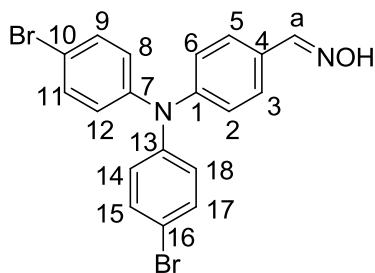
Rf (CH₂Cl₂) : 0,2

T_{fusion} (°C) : 148

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 9,89 (s, 2H, H_a) ; 7,78 (d, J = 8,7 Hz, 4H, H₃, H₅, H₉ et H₁₁) ; 7,41 (dd, J = 8,2 et 7,3 Hz, 2H, H₁₅ et H₁₇) ; 7,18-7,28 (m, 7H, H₃, H₅, H₉, H₁₁, H₁₄, H₁₆ et H₁₈)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 190,6 (C_a) ; 152,1 (C₁ et C₇) ; 145,5 (C₁₃) ; 131,4 (C₃, C₅, C₉ et C₁₁) ; 131,3 (C₁₆) ; 130,2 (C₁₅ et C₁₇) ; 127,1 (C₁₄ et C₁₈) ; 126,3 (C₄ et C₁₀) ; 122,8 (C₂, C₆, C₈ et C₁₂)

IR, ν en cm⁻¹ : 2988, 2901 (C_{aldéhyde}-H) ; 1687 (C=O) ; 1585, 1505, 1493 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1332, 1292, 1275, 1216, 1166 (C_{Ar}-N) ; 832, 822 (C_{Ar}-H_{déf})

4-[*N,N*-di-(4'-bromophényl)amino]-benzaldéhyde oxime (**10**)

Le 4-(*N,N*-diphénylamino)-benzaldéhyde **9** (797 mg, 1,85 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 20. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (150 mL, EP/CH₂Cl₂ : 9/1 à CH₂Cl₂/EtOH : 9,7/0,3) avec un dépôt solide pour donner une poudre blanche (800 mg, 97 %).

Rf (CH₂Cl₂) : 0,3

T_{fusion} (°C) : 104

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 8,70 (s, 1H, OH) ; 8,08 (s, 1H, H_a) ; 7,44 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₃ et H₅) ; 7,37 (d, J = 8,7 Hz, 4H, H₉, H₁₁, H₁₅ et H₁₇) ; 7,01 (d, J = 8,2 Hz, 2H, H₂ et H₆) ; 6,96 (d, J = 8,7 Hz, 4H, H₈, H₁₂,

H₁₄ et H₁₈)

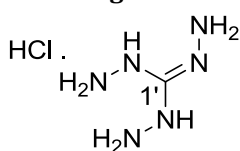
RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 149,7 (C_a) ; 148,6 (C₁) ; 145,9 (C₇ et C₁₃) ; 132,7 (C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ; 128,3 (C₃ et C₅) ; 126,5 (C₄) ; 126,3 (C₉, C₁₁, C₁₅ et C₁₇) ; 123,1 (C₂ et C₆) ; 116,6 (C₁₀ et C₁₆)

IR, ν en cm⁻¹ : 3289 (O-H_{él}) ; 1605 (C=N_{él}) ; 1581, 1513, 1486 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1313 (C_{Ar}-N_{él}) ; 1289 ; 1069 (C-Br) ; 926, 907, 871, 823 (C_{Ar}-H_{déf})

HRMS-EI, m/z : [M+H]⁺ calculé pour M = C₁₉H₁₄⁷⁹Br₂N₂O 444,9546 ; trouvé 444,9555

UV-vis (CH₂Cl₂), λ_{max} (en nm) : 320

Fluo (CH₂Cl₂), λ_{ém} (en nm) : 428

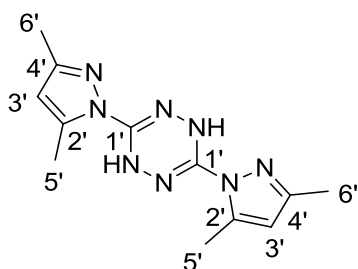
triaminoguanidine hydrochloride (précurseur de **11**)

À une suspension de chlorure de guanidinium (19,2 g, 0,200 mol, 1,0 éq) dans le 1,4-dioxane (100 mL) dans un ballon monocol, est ajoutée goutte à goutte l'hydrazine monohydratée (34,0 mL, 0,700 mol, 3,5 éq). Le milieu réactionnel est chauffé à reflux sous agitation magnétique pendant 3 heures. Après retour à température ambiante, le

produit est essoré, lavé avec du 1,4-dioxane (2*20 mL) et séché sous pression réduite pour donner un solide blanc (20,8 g, quantitatif).

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 159,7 (C_{1'})

3,6-di-(3,5-diméthyl-1H-pyrazol-1-yl)-1,4-dihydro-s-tétrazine (précurseur de 11)

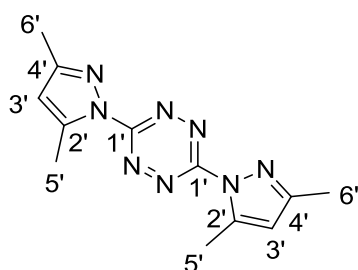


À une suspension de chlorure de triaminoguanidinium (20,8 g, 0,200 mol, 1,0 éq) dans l'eau distillée (200 mL) dans un ballon monocol, est ajoutée goutte à goutte la 2,4-pentanedione (40,0 mL, 0,390 mol, 2,0 éq). Après une agitation à température ambiante pendant 30 minutes, le milieu réactionnel est laissé à 70 °C pendant 4 heures sous agitation magnétique. Après retour à température ambiante puis refroidissement dans un bain de glace, le produit est essoré, lavé avec de l'eau distillée (3*30 mL) et séché sous pression réduite pour donner un solide jaune (27,2 g, quantitatif).

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 8,05 (s, 2H, NH) ; 5,95 (s, 2H, H_{3'}) ; 2,47 (s, 6H, H_{5'}) ; 2,19 (s, 6H, H_{6'})

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 150,0 (C_{1'}) ; 145,8 (C_{4'}) ; 142,4 (C_{2'}) ; 110,0 (C_{3'}) ; 13,9 (C_{5'} ou C_{6'}) ; 13,7 (C_{5'} ou C_{6'})

3,6-di-(3,5-diméthyl-1H-pyrazol-1-yl)-s-tétrazine (précurseur de 11)



À une solution de nitrite de sodium NaNO₂ (20,6 g, 0,300 mol, 5,7 éq) dans l'eau distillée (450 mL) dans un ballon monocol muni d'un piège de soude, est ajoutée une solution de 3,6-di-(3,5-diméthyl-1H-pyrazol-1-yl)-1,4-dihydro-s-tétrazine (14,4 g, 53,0 mmol, 1,0 éq) dans le dichlorométhane (50 mL). À 0 °C est ajouté goutte à goutte l'acide acétique (13,6 mL, 0,237 mol, 4,5 éq). Le mélange réactionnel est laissé pendant 3 heures à température ambiante sous agitation magnétique. Après l'arrêt de dégagement gazeux, les phases aqueuse et organique sont séparées. La phase aqueuse est extraite par du dichlorométhane (3*250 mL).

L'ensemble des phases organiques est neutralisé avec une solution de carbonate de potassium K₂CO₃ à 5 % (500 mL), lavé par une solution saturée de chlorure de sodium NaCl (500 mL), séché sur sulfate de sodium Na₂SO₄ anhydre, filtré et concentré par distillation sous pression réduite. Le brut réactionnel est lavé à l'éther diéthylique (5*50 mL) et essoré pour donner une poudre rouge (10,7 g, 74 %).

Rf (CH₂Cl₂/EtOH : 0,95/0,05) : 0,9

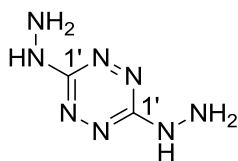
T_{fusion} (°C) : 221

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 6,20 (s, 2H, H_{3'}) ; 2,71 (s, 6H, H_{5'}) ; 2,40 (s, 6H, H_{6'})

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 159,4 (C_{1'}) ; 154,6 (C_{2'}) ; 143,9 (C_{4'}) ; 112,0 (C_{3'}) ; 14,8 (C_{5'} ou C_{6'}) ; 14,0 (C_{5'} ou C_{6'})

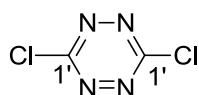
IR, ν en cm⁻¹ : 1578, 1482, 1447, 1424 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1382 (Tz) ; 1079 (C-N_{ét}) ; 970 (Tz) ; 846 (C_{Ar}-H_{déf})

3,6-dihydrazino-s-tétrazine (précurseur de 11)



À une suspension de 3,6-di-(3,5-diméthyl-1H-pyrazol-1-yl)-1,4-dihydro-s-tétrazine (13,5g, 50,0 mmol, 1,0 éq) dans l'acétonitrile (150 mL) dans un ballon monocol, est ajoutée goutte à goutte l'hydrazine monohydratée (5,33 mL, 110 mmol, 2,2 éq). Le milieu réactionnel est chauffé à reflux. Le mélange réactionnel est laissé pendant 3 heures à température ambiante sous agitation magnétique pendant 20 minutes. Après retour à température ambiante, le produit est essoré, lavé avec de l'acétonitrile (3*30 mL) et séché sous pression réduite pour donner un solide rouge (7,09 g, quantitatif).

3,6-dichloro-s-tétrazine (11)



À une suspension de 3,6-dihydrazinyl-s-tétrazine (2,322 g, 16,0 mmol, 1,0 éq) dans l'acétonitrile (65 mL) dans un ballon monocol, à 0 °C est ajoutée goutte à goutte une solution d'acide trichloroisocyanurique (7,42 g, 33,2 mmol) dans l'acétonitrile (45 mL). Le milieu réactionnel est laissé remonter à température ambiante puis laissé pendant 30 minutes sous agitation magnétique. Après filtration sur célite, le filtrat est concentré sous pression réduite. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (100 mL, EP/CH₂Cl₂ : 5/5) pour donner une poudre orange (1,77 g, 73 %).

Rf (CH₂Cl₂) : 0,8

T_{sublimation} (°C) : 70

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 168,2 (C_{1'})

IR, ν en cm⁻¹ : 1236, 883 (Tz)

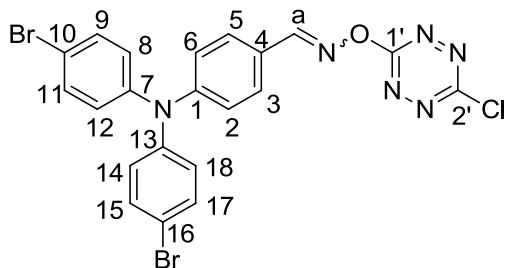
UV-vis (CH₂Cl₂), λ_{\max} (en nm) [ϵ (en L.mol⁻¹.cm⁻¹)] : 307 ; 515 [460]

Fluo (CH₂Cl₂), $\lambda_{\text{ém}}$ (en nm) [Φ] : 555 [0,14]

Durée de vie (CH₃CN, $\lambda_{\text{exc}} = 500$ nm), τ : 80,35 ns

E° (C, CH₂Cl₂) vs ferrocène : -1,41 V

3-chloro-6-(-[N,N-di-(4'-bromophényl)-amino]-benzaldéhyde oxime-O)-s-tétrazine (12)



La 4-[N,N-di-(4'-bromophényl)amino]-benzaldéhyde oxime **10** (236 mg, 0,528 mmol, 1,0 éq) est utilisée selon les conditions décrites dans la Procédure générale 17. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (40 mL, EP/CH₂Cl₂ : 2,5/7,5 à CH₂Cl₂/EtOH : 9,5/0,5) pour donner un solide violet foncé (144 mg, 49 %).

Rf (EP/CH₂Cl₂ : 5/5) : 0,7

T_{fusion} (°C) : 197

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 8,63 (s, 1H, Ha) ; 7,64 (d, J = 8,2 Hz, 2H, H₃ et H₅) ; 7,42 (d, J = 8,2 Hz, 4H, H₉, H₁₁,

H₁₅ et H₁₇) ; 7,05 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₂ et H₆) ; 7,00 (d, J = 8,2 Hz, 4H, H₈, H₁₂, H₁₄ et H₁₈)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 168,3 (C_{1'}) ; 165,6 (C_{2'}) ; 157,6 (C_a) ; 150,8 (C₁) ; 145,4 (C₇ et C₁₃) ; 133,0 (C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ; 130,1 (C₃ et C₅) ; 127,4 (C₄) ; 127,0 (C₉, C₁₁, C₁₅ et C₁₇) ; 121,9 (C₂ et C₆) ; 117,7 (C₁₀ et C₁₆)

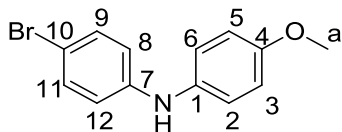
IR, ν en cm⁻¹ : 1602, 1581 (C=N_{ét}) ; 1509, 1485, 1459, 1432 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1367 (Tz) ; 1314 (C_{Ar}-N_{ét}) ; 1287 (C-Cl) ; 1270 (C-O_{déf}) ; 1071 (C-Br) ; 933 (Tz) ; 825 (C_{Ar}-H_{déf})

HRMS-ESI, m/z : [M+Na]⁺ calculé pour M = C₂₁H₁₃Br₂ClN₆O 582,9083 (100 %), 580,9104 (51 %), 584,9063 (49 %) ; trouvé 582,9124 (100 %), 580,9145 (39 %), 584,9111 (61 %)

UV-vis (CH₂Cl₂), λ_{\max} (en nm) : 358 ; 520

E° (C, CH₂Cl₂) vs ferrocène en V : 0,77 ; -0,94 ; -1,42

N-(4'-bromophényl)-4-anisidine (13)



Le 1,4-dibromobenzène (15,3 g, 64,9 mmol, 3,9 éq) et la *p*-anisidine (2,03 g, 16,5 mmol, 1,0 éq) sont utilisés selon les conditions décrites dans la Procédure générale 2. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (270 mL, EP/CH₂Cl₂ : 8/2 à CH₂Cl₂) pour donner une poudre grise (3,68 g, 81 %).

Rf (CH₂Cl₂) : 0,4

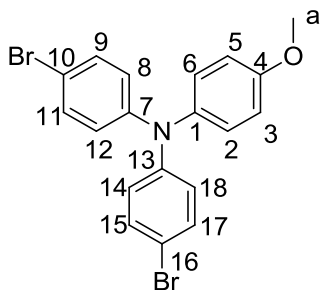
T_{fusion} (°C) : 84

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,29 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₂ et H₆) ; 7,06 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₉ et H₁₁) ; 6,89 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₈ et H₁₂) ; 6,76 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₃ et H₅) ; 5,52 (s, 1H, NH) ; 3,82 (s, 3H, H_a)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 155,7 (C₄) ; 144,5 (C₇) ; 135,1 (C₁) ; 132,1 (C₉ et C₁₁) ; 122,8 (C₂ et C₆) ; 117,0 (C₈ et C₁₂) ; 114,8 (C₃ et C₅) ; 111,0 (C₁₀) ; 55,6 (C_a)

IR, ν en cm⁻¹ : 3419 (N-H) ; 3050–2850 (C-H_{ét}), 1594, 1508, 1491 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1243 (C_{Ar}-N), 1030 (C-O), 813 (C-H_{déf})

N,N-di-(4'-bromophényl)-4-anisidine (14)



Le 1,4-dibromobenzène (5,17 g, 21,9 mmol, 5,2 éq) et la *N*-(4'-bromophényl)-4-anisidine **13** (1,12 g, 4,24 mmol, 1,0 eq) sont utilisés selon les conditions décrites dans la Procédure générale 2. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (300 mL, EP/CH₂Cl₂ : 8/2) pour donner une poudre blanche (2,25 g, quantitatif).

Rf (CH₂Cl₂) : 0,8

T_{fusion} (°C) : 75

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,32 (d, J = 9,2 Hz, 4H, H₉, H₁₁, H₁₅ et H₁₇) ; 7,07 (d, J = 9,2 Hz, 2H, H₃ et H₅) ; 6,93 (d, J = 8,7 Hz, 4H, H₈, H₁₂, H₁₄ et H₁₈) ; 6,88 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₂ et H₆) ; 3,82 (s, 3H, H_a)

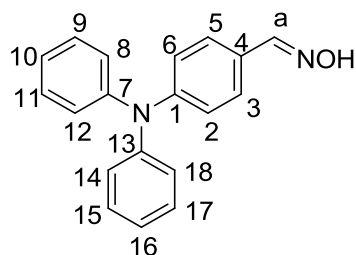
RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 156,7 (C₄) ; 146,8 (C₇ et C₁₃) ; 139,7 (C₁) ; 132,2 (C₉, C₁₁, C₁₅ et C₁₇) ; 127,4 (C₂ et C₆) ; 124,3 (C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ; 115,1 (C₁₀ et C₁₆) ; 114,6 (C₃ et C₅) ; 55,5 (C_a)

IR, ν en cm⁻¹ : 3050–2830 (C-H_{ét}), 1578, 1504, 1482 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1280 (C-O_{déf}) ; 1237 (C_{Ar}-N) ; 1102, 1033 (C_{Ar}-Br) ; 1003 (C-O_{ét}) ; 813 (C-H_{déf})

UV-vis (CH₂Cl₂), λ_{\max} (en nm) [ϵ (en L.mol⁻¹.cm⁻¹)] : 304 [26000]

Fluo (CH₂Cl₂), $\lambda_{\text{ém}}$ (en nm) [Φ] : 389 [0,001]

Fluo (CH₃CN), $\lambda_{\text{ém}}$ (en nm) [Φ] : 375 [0,0004]

4-(*N,N*-diphénylamino)-benzaldéhyde oxime (15)

Le 4-(*N,N*-diphénylamino)-benzaldéhyde **9** (1,63 g, 5,97 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 20. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (200 mL, CH₂Cl₂) avec un dépôt solide pour donner une poudre blanche (1,47 g, 85 %).

Rf (CH₂Cl₂) : 0,2

T_{fusion} (°C) : 172

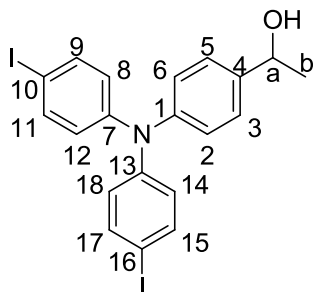
RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 8,44 (NOH) ; 8,07 (s, 1H, H_a) ; 7,41 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₃ et H₅) ; 7,27 (dd, J = 7,8 et 7,3 Hz, 4H, H₉, H₁₁, H₁₅ et H₁₇) ; 7,11 (d, J = 7,8 Hz, 4H, H₈, H₁₂, H₁₄ et H₁₈) ; 7,06 (t, J = 7,3 Hz, 2H, H₁₀ et H₁₆) ; 7,02 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₂ et H₆)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 150,0 (C_a) ; 149,7 (C₁) ; 147,2 (C₇ et C₁₃) ; 129,6 (C₉, C₁₁, C₁₅ et C₁₇) ; 128,1 (C₃ et C₅) ; 125,2 (C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ; 123,8 (C₄, C₁₀ et C₁₆) ; 122,4 (C₂ et C₆)

IR, ν en cm⁻¹ : 1587 (C=N) ; 1510, 1485 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1293 ; 995 (C_{Ar}-H_{déf})

UV-vis (CH₂Cl₂), λ_{max} (en nm) : 342

Fluo (CH₂Cl₂), λ_{ém} (en nm) : 442

1-(4-[*N,N*-di-(4-iodophényl)amino]phényl)éthan-1-ol (16)

Dans un ballon monocol, sous argon, à 0 °C, sont placés le 4-[*N,N*-di-(4'-iodophényl)amino]benzaldéhyde **2** (8,00 g, 15,2 mmol, 1,0 éq), l'éther diéthylique (30 mL) puis une solution de bromure de méthyle magnésien à 3 M dans l'éther diéthylique (5,50 mL, 16,5 mmol, 1,1 éq). Le mélange réactionnel est laissé à température ambiante pendant 2 heures sous agitation magnétique avant d'être acidifié par ajout d'une solution saturée de chlorure d'ammonium NH₄Cl (30 mL). Le produit est extrait à l'acétate d'éthyle (3*10 mL). L'ensemble des phases organiques est séché sur sulfate de sodium Na₂SO₄ anhydre, filtré et concentré par distillation sous pression réduite. Le produit est utilisé sans purification ultérieure (7,57 g, 92 %).

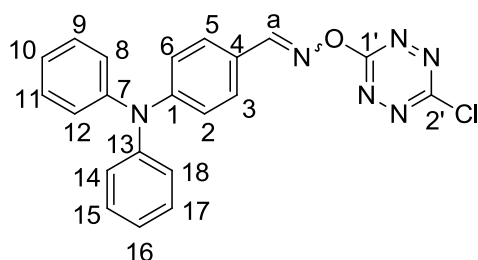
Rf (CH₂Cl₂) : 0,4

T_{fusion} (°C) : 76

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,52 (d, J = 8,7 Hz, 4H, H₉, H₁₁, H₁₅ et H₁₇) ; 7,28 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₃ et H₅) ; 7,05 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₂ et H₆) ; 6,82 (d, J = 8,7 Hz, 4H, H₈, H₁₂, H₁₄ et H₁₈) ; 4,87 (q, J = 6,4 Hz, 1H, H_a) ; 2,1 (s, 1H, OH) ; 1,51 (d, J = 6,4 Hz, 3H, H_b)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 147,1 (C₇ et C₁₃) ; 145,9 (C₁) ; 141,3 (C₄) ; 138,3 (C₉, C₁₁, C₁₅ et C₁₇) ; 126,8 (C₂ et C₆) ; 125,8 (C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ; 124,8 (C₃ et C₅) ; 85,9 (C₁₀ et C₁₆) ; 69,9 (C_a) ; 25,2 (C_b)

IR, ν en cm⁻¹ : 1573, 1509, 1482 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1313, 1270 (C-O_{ét}) ; 1004 (C-O_{déf}) ; 817 (C_{Ar}-H_{déf})

3-chloro-6-[*N,N*-diphénylamino]-benzaldéhyde oxime-O]-s-tétrazine (17)

La 4-(*N,N*-diphénylamino)-benzaldéhyde oxime **15** (204 mg, 0,713 mmol, 1,0 éq) est utilisée selon les conditions décrites dans la Procédure générale 17. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (40 mL, EP/CH₂Cl₂ : 2,5/7,5) pour donner un solide violet foncé (134 mg, 47 %).

Rf (EP/CH₂Cl₂ : 5/5) : 0,5

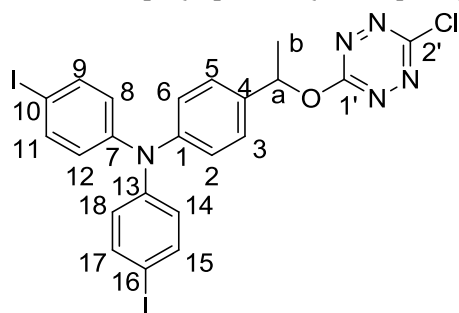
T_{fusion} (°C) : 163

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 8,62 (s, 1H, H_a) ; 7,60 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₃ et H₅) ; 7,32 (dd, J = 8,2 et 7,3 Hz, 4H, H₉, H₁₁, H₁₅ et H₁₇) ; 7,16 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₂ et H₆) ; 7,15 (d, J = 8,2 Hz, 4H, H₈, H₁₂, H₁₄ et H₁₈) ; 7,04 (t, J = 7,3 Hz, 2H, H₁₀ et H₁₆)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 168,4 (C_{1'}) ; 165,5 (C_{2'}) ; 157,9 (C_a) ; 151,8 (C₁) ; 146,6 (C₇ et C₁₃) ; 130,0 (C₃ et C₅) ; 129,8 (C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ; 126,3 (C₄) ; 126,0 (C₉, C₁₁, C₁₅ et C₁₇) ; 124,8 (C₂ et C₆) ; 120,9 (C₁₀ et C₁₆)

IR, ν en cm⁻¹ : 1588 (C=N_{ét}) ; 1511, 1485, 1454, 1436 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1365 (Tz) ; 1337 (C_{Ar}-N_{ét}) ; 1289 (C-Cl) ; 1267 (C-O_{déf}) ; 1188, 1176 ; 931 (Tz) ; 896, 844, 827 (C_{Ar}-H_{déf})

UV-vis (CH₂Cl₂), λ_{max} (en nm) [ε (en L.mol⁻¹.cm⁻¹)] : 294 [14000] ; 362 [31000] ; 518 [890]

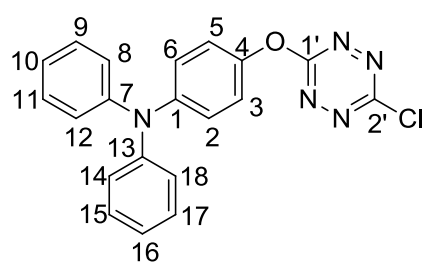
3-chloro-6-[1-(4-[*N,N*-di-(4-iodophényl)amino]phényl)éthanoxy]-*s*-tétrazine (18)

Le 1-(4-[*N,N*-di-(4-iodophényl)amino]phényl)éthano-1-ol **16** (262 mg, 0,484 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 17. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (80 mL, EP/CH₂Cl₂ : 6/4 + Et₃N) pour donner un solide violet foncé (98 mg, 31 %).

Rf (CH₂Cl₂/EP : 4/6) : 0,5

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,53 (d, J = 8,7 Hz, 4H, H₉, H₁₁, H₁₅ et H₁₇) ; 7,31 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₃ et H₅) ; 7,00 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₂ et H₆) ; 6,81 (d, J = 8,7 Hz, 4H, H₈, H₁₂, H₁₄ et H₁₈) ; 5,76 (q, J = 6,9 Hz, 1H, H_a) ; 1,80 (d, J = 6,9 Hz, 3H, H_b)

E° (C, CH₂Cl₂) vs ferrocène en V : 1,11 ; -0,35

3-chloro-6-[4'-(diphénylamino)phénoxy]-*s*-tétrazine (19)

Le 4-(*N,N*-diphénylamino)-phénol **21** (102 mg, 0,392 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 17. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (20 mL, EP à EP/CH₂Cl₂ : 2/8) pour donner un solide violet foncé (113 mg, 77 %).

Rf (EP/CH₂Cl₂ : 5/5) : 0,4

T_{fusion} (°C) : 102

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,28 (dd, J = 7,8 et 7,8 Hz, 4H, H₉, H₁₁, H₁₅ et H₁₇) ; 7,16-7,11 (m, 8H, H₂, H₃, H₅, H₆, H₈, H₁₂, H₁₄ et

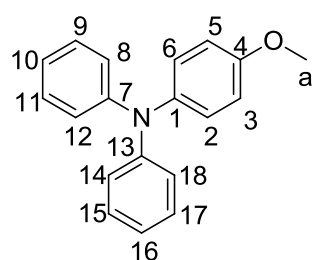
H₁₈) ; 7,08-7,03 (m, 2H, H₁₀ et H₁₆)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 167,9 (C_{2'}) ; 165,3 (C_{1'}) ; 147,6 (C₇ et C₁₃) ; 146,8 (C₁) ; 146,4 (C₄) ; 129,6 (C₉, C₁₁, C₁₅ et C₁₇) ; 124,7 (C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ; 124,5 (C₂ et C₆) ; 123,5 (C₁₀ et C₁₆) ; 121,5 (C₃ et C₅)

IR, ν en cm⁻¹ : 3050–2830 (C_{Ar}-H_{ét}) ; 1591, 1502, 1492, 1439 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1358, 1278 (C_{Ar}-N) ; 1175, 1159, 1059 (C-O) ; 843, 813 (C_{Ar}-H_{déf})

UV-vis (CH₂Cl₂), λ_{max} (en nm) [ε (en L.mol⁻¹.cm⁻¹)] : 298 [23000] ; 525 [564]

E° (C, CH₂Cl₂) vs ferrocène en V : 0,67 ; -0,98

***N,N*-diphényl-4-anisidine (20)**

Le 4-bromobenzène (1,70 mL, 16,6 mmol, 3,0 éq) et la *N*-phényl-4-anisidine **22** (1,10 g, 5,51 mmol, 1,0 éq) sont utilisés selon les conditions décrites dans la Procédure générale 3. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (150 mL, EP à EP/CH₂Cl₂ : 5/5) pour donner une poudre grise (1,07 g, 70 %).

Rf (EP/CH₂Cl₂ : 5/5) : 0,75

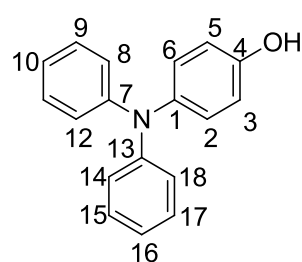
T_{fusion} (°C) : 102

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,19 (dd, J = 8,0 et 7,3 Hz, 4H, H₉, H₁₁, H₁₅ et H₁₇) ; 7,11 (d, J = 8,9 Hz, 2H, H₃ et H₅) ; 7,07 (d, J = 8,0 Hz, 4H, H₈, H₁₂,

H₁₄ et H₁₈) ; 6,97 (t, J = 7,3 Hz, 2H, H₁₀ et H₁₆) ; 6,87 (d, J = 8,9 Hz, 2H, H₂ et H₆) ; 3,83 (s, 3H, H_a)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 156,2 (C₄) ; 148,3 (C₇ et C₁₃) ; 140,9 (C₁) ; 129,1 (C₉, C₁₁, C₁₅ et C₁₇) ; 127,4 (C₂ et C₆) ; 123,0 (C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ; 121,9 (C₁₀ et C₁₆) ; 114,9 (C₃ et C₅) ; 55,6 (C_a)

IR, ν en cm⁻¹ : 3003–2835 (C-H_{ét}) ; 1595, 1584, 1488, 1460, 1441 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1288, 1245, 1237 (C_{Ar}-N) ; 1181, 1168, 1034 (C-O) ; 834 (C_{Ar}-H_{déf})

4-(*N,N*-diphénylamino)-phénol (21)

La *N,N*-diphényl-4-anisidine **20** (963 mg, 3,52 mmol, 1,0 éq) est utilisée selon les conditions décrites dans la Procédure générale 7. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (100 mL, EP/CH₂Cl₂ : 5/5 à CH₂Cl₂/EtOH : 8,5/1,5) pour donner une poudre grise (777 mg, 85 %).

Rf (EP/CH₂Cl₂ : 5/5) : 0,2

T_{fusion} (°C) : 121

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,26-7,18 (m, 4H, H₉, H₁₁, H₁₅ et H₁₇) ; 7,11-6,89 (m, 8H, H₃, H₅, H₈, H₁₀, H₁₂, H₁₄, H₁₆ et H₁₈) ; 6,85-6,7 (m, 2H, H₂ et H₆) ; 5,07 (s, 1H, OH)

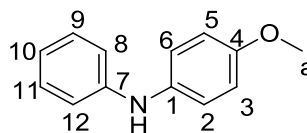
RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 152,0 (C₄) ; 148,2 (C₇ et C₁₃) ; 141,0 (C₁) ; 129,2 (C₉, C₁₁, C₁₅ et C₁₇) ; 127,6 (C₂ et C₆) ; 123,0 (C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ; 122,0 (C₁₀ et C₁₆) ; 116,4 (C₃ et C₅)

IR, ν en cm^{-1} : 3300 (O-H) ; 3050–2830 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}_{\text{ét}}$) ; 1584, 1506, 1488 ($\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$) ; 1281, 1229 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-N}$) ; 833 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}_{\text{déf}}$)

UV-vis (CH_2Cl_2), λ_{max} (en nm) : 299

Fluo (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{ém}}$ (en nm) : 377

N-phényl-4-anisidine (**22**)



Le 4-bromobenzène (2,50 mL, 23,7 mmol, 2,4 éq) et la *p*-anisidine (1,23 g, 10,0 mmol, 1 éq) sont utilisés selon les conditions décrites dans la Procédure générale 2. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (200 mL, EP/ CH_2Cl_2 : 5/5) pour donner une poudre grise (1,169 g, 42 %).

Rf (EP/ CH_2Cl_2 : 5/5) : 0,3

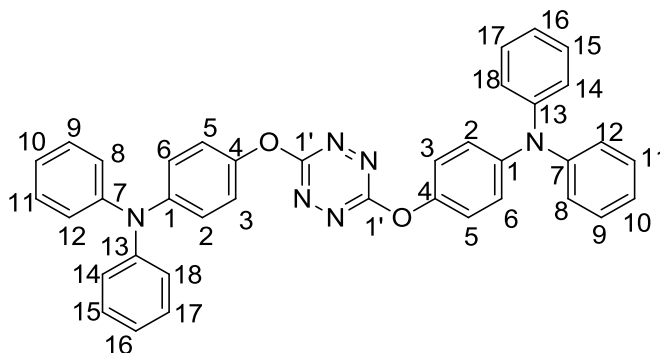
T_{fusion} ($^{\circ}\text{C}$) : 102

RMN ¹H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm) : 7,25-7,20 (m, 2H, H_2 et H_6) ; 7,10-7,06 (m, 2H, H_8 et H_{12}) ; 6,93-6,82 (m, 5H, H_3 , H_5 , H_9 , H_{10} et H_{11}) ; 5,55 (s, 1H, NH) ; 3,81 (s, 3H, H_a)

RMN ¹³C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm) : 155,2 (C_4) ; 145,2 (C_8) ; 135,8 (C_1) ; 129,3 (C_{10} et C_{12}) ; 122,1 (C_2 et C_6) ; 119,6 (C_{11}) ; 115,7 (C_9 et C_{13}) ; 114,7 (C_3 et C_5) ; 55,6 (C_a)

IR, ν en cm^{-1} : 3387 (N-H) ; 3008-2836 (C- $\text{H}_{\text{ét}}$) ; 1595, 1500, 1489, 1461, 1443 ($\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$) ; 1316, 1297, 1247, 1249 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-N}$) ; 1180, 1169, 1032 (C-O) ; 844, 825, 811 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}_{\text{déf}}$)

3,6-[4'-(diphénylamino)phénoxy]-*s*-tétrazine (**23**)



Le 3-chloro-6-[4'-(diphénylamino)phénoxy]-*s*-tétrazine **19** (360 mg, 0,96 mmol, 1,0 éq) et le 4-(*N,N*-diphénylamino)-phénol **21** (248 mg, 0,95 mmol, 1,0 éq) sont utilisés selon les conditions décrites dans la Procédure générale 19. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (SiO_2 70-200, 500 mL, CH_2Cl_2) pour donner un solide violet (174 mg, 30 %, conv 58 %).

Rf (EP/ CH_2Cl_2 : 5/5) : 0,3

T_{fusion} ($^{\circ}\text{C}$) : 236

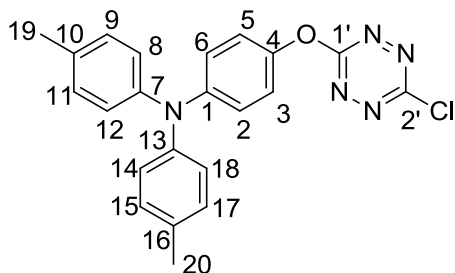
RMN ¹H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm) : 7,27 (dd, $J = 8,7$ et $7,3$ Hz, 8H, H_9 , H_{11} , H_{15} , H_{17}) ; 7,14-7,09 (m, 16H, H_2 , H_3 , H_5 , H_6 , H_8 , H_{12} , H_{14} et H_{18}) ; 7,03 (t, $J = 7,3$ Hz, 4H, H_{10} et H_{16})

RMN ¹³C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm) : 167,5 ($\text{C}_{1'}$) ; 147,7 (C_7 et C_{13}) ; 147,3 (C_1) ; 146,3 (C_4) ; 129,5 (C_9 , C_{11} , C_{15} et C_{17}) ; 124,9 (C_2 et C_6) ; 124,5 (C_8 , C_{12} , C_{14} et C_{18}) ; 123,3 (C_{10} et C_{16}) ; 121,7 (C_3 et C_5)

IR, ν en cm^{-1} : 3050-2830 (C- $\text{H}_{\text{ét}}$), 1587, 1502, 1488 ($\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$) ; 1385 (Tz) ; 1276 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-N}$) ; 1198 (C-O_{déf}) ; 755 (C- $\text{H}_{\text{déf}}$)

UV-vis (CH_2Cl_2), λ_{max} (en nm) [ϵ (en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] : 302 [53800] ; 465 [500] ; 537 [640]

3-chloro-6-[4'-(*N,N*-ditolylamino)phénoxy]-*s*-tétrazine (**24**)



Le 4-(*N,N*-ditolylamino)-phénol **26** (330 mg, 1,14 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 17. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (120 mL, EP/ CH_2Cl_2 : 5/5) pour donner des cristaux violet foncé (270 mg, 59 %).

Rf (EP/ CH_2Cl_2 : 5/5) : 0,5

T_{fusion} ($^{\circ}\text{C}$) : 170

RMN ¹H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm) : 7,10-7,07 (m, 8H, H_2 , H_3 , H_5 , H_6 , H_8 , H_{12} , H_{14} et H_{18}) ; 7,02 (d, $J = 8,7$ Hz, 4H, H_9 , H_{11} , H_{15} et H_{17}) ; 2,32 (s, 6H, H_{19} et H_{20})

RMN ¹³C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm) : 167,9 ($\text{C}_{2'}$) ; 165,2 ($\text{C}_{1'}$) ; 147,2 (C_4) ; 145,6 (C_1) ; 145,1 (C_7 et C_{13}) ; 133,2 (C_{10} et C_{16}) ; 130,2 (C_9 , C_{11} , C_{15} et C_{17}) ; 125,0 (C_8 , C_{12} , C_{14} et C_{18}) ; 123,1 (C_2 et C_6) ; 121,3 (C_3 et C_5) ;

21,0 (C₁₉ et C₂₀)

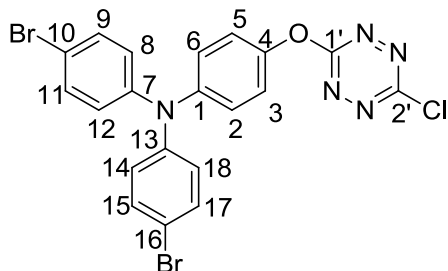
IR, ν en cm⁻¹ : 3050–2850 (C-H_{ét}), 1604, 1497, 1432 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1354 (Tz) ; 1317 ; 1274 (C-O_{déf}) ; 1154 (C_{Ar}-N) ; 1059 (C-O_{ét}) ; 915, 835, 819 (C-H_{déf})

HRMS-APCI, m/z : [M]⁺ calculé pour M = C₂₂H₁₈ClN₅O 403,11944, trouvé : 403,1194 ; [M+H]⁺ calculé pour M = C₂₂H₁₈ClN₅O 404,12726, trouvé : 404,1255

UV-vis (CH₂Cl₂), λ_{\max} (en nm) [ϵ (en L.mol⁻¹.cm⁻¹)] : 299 [27300] ; 523 [575]

E° (C, CH₂Cl₂) vs ferrocène en V : 0,491 ; -0,82

3-(4'-[N,N-di-(4''-bromophényl)amino]phénoxy)-6-chloro-s-tétrazine (25)



Le 4-[N,N-di-(4'-bromophényl)amino]phénol **27** (150 mg, 0,36 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 17. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (100 mL, EP/CH₂Cl₂ : 7/3 à EP/CH₂Cl₂ : 4/6) pour donner un solide rouge (190 mg, quantitatif).

Rf (CH₂Cl₂) : 0,8

T_{fusion} (°C) : 154

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,38 (d, J = 8,7 Hz, 4H, H₉, H₁₁, H₁₅ et H₁₇) ; 7,15-7,14 (m, 4H, H₂, H₃, H₅ et H₆) ; 6,97 (d, J =

8,7 Hz, 4H, H₈, H₁₂, H₁₄ et H₁₈)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 167,7 (C_{2'}) ; 165,4 (C_{1'}) ; 147,1 (C₁) ; 146,2 (C₇ et C₁₃) ; 145,8 (C₄) ; 132,7 (C₉, C₁₁, C₁₅ et C₁₇) ; 125,9 (C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ; 125,2 (C₂ et C₆) ; 121,9 (C₃ et C₅) ; 116,3 (C₁₀ et C₁₆)

IR, ν en cm⁻¹ : 2925 (C-H_{ét}) ; 1578, 1502, 1484, 1435 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1380 ; 1358 (Tz) ; 1284, 1270 (C_{Ar}-N) ; 1177, 1156 (C-O_{déf}) ; 1071, 1057 (C-O_{ét}) ; 916, 844, 823 (C-H_{déf})

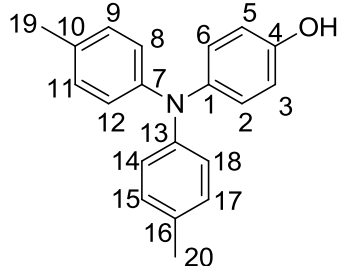
HRMS-APCI, m/z : [M]⁺ calculé pour M = C₂₀H₁₂N₅O³⁵Cl⁷⁹Br₂ 530,90916 ; trouvé 530,9091

UV-vis (CH₂Cl₂), λ_{\max} (en nm) [ϵ (en L.mol⁻¹.cm⁻¹)] : 309 [32000] ; 524 [540]

Fluo (CH₂Cl₂), $\lambda_{\text{ém}}$ (en nm) [Φ] : 559 [0,001]

E° (C, CH₂Cl₂) vs ferrocène en V : 0,72 ; -0,77

4-(N,N-ditolylamino)-phénol (26)



La N,N-ditolyl-4-anisidine **5** (2,00 g, 6,59 mmol, 1,0 éq) est utilisée selon les conditions décrites dans la Procédure générale 7. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (200 mL, EP/AcOEt : 8/2) pour donner une poudre blanche (1,90 g, quantitatif).

Rf (CH₂Cl₂) : 0,3

T_{fusion} (°C) : 68

RMN ¹H (CD₃OD, 400 MHz), δ (ppm) : 7,00 (d, J = 7,8 Hz, 4H, H₉, H₁₁, H₁₅ et H₁₇) ; 6,88 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₂ et H₆) ; 6,84 (d, J = 8,2 Hz, 4H, H₈, H₁₂, H₁₄ et H₁₈) ; 6,73 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₃ et H₅) ; 2,27 (s, 6H, H₁₉ et H₂₀)

RMN ¹³C (CD₃OD, 100 MHz), δ (ppm) : 154,7 (C₄) ; 147,5 (C₇ et C₁₃) ; 141,5

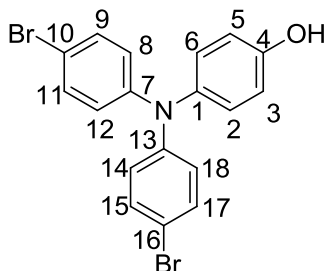
(C₁) ; 132,1 (C₉, C₁₁, C₁₅ et C₁₇) ; 130,5 (C₂ et C₆) ; 128,0 (C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ; 123,8 (C₃ et C₅) ; 117,0 (C₁₀ et C₁₆) ; 20,7 (C₁₉ et C₂₀)

IR, ν en cm⁻¹ : 3250 (O-H) ; 3027 (C-H_{ét}) ; 1605, 1502 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1276 (C_{Ar}-N) ; 1216 (C-O) ; 813 (C-H_{déf})

UV-vis (CH₂Cl₂), λ_{\max} (en nm) [ϵ (en L.mol⁻¹.cm⁻¹)] : 300 [21400]

Fluo (CH₂Cl₂), $\lambda_{\text{ém}}$ (en nm) [Φ] : 320 [0,013]

4-[N,N-di-(4'-bromophényl)amino]phénol (27)



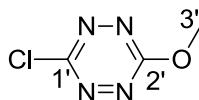
La N,N-di-(4'-bromophényl)-4-anisidine **14** (966 mg, 2,2 mmol) est utilisée selon les conditions décrites dans la Procédure générale 7. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (100 mL, EP/AcOEt : 8/2) pour donner un solide blanc (714 mg, 87 %).

Rf (CH₂Cl₂) : 0,5

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,29 (d, J = 8,7 Hz, 4H, H₉, H₁₁, H₁₅ et H₁₇) ; 6,98 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₂ et H₆) ; 6,90 (d, J = 8,7 Hz, 4H, H₈, H₁₂, H₁₄ et H₁₈) ; 6,84 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₃ et H₅)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 153,4 (C₄) ; 146,8 (C₇ et C₁₃) ; 139,3 (C₁) ; 132,1 (C₉, C₁₁, C₁₅ et C₁₇) ; 127,7 (C₂ et C₆) ; 124,2 (C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ;

116,6 (C₃ et C₅) ; 114,4 (C₁₀ et C₁₆)

3-chloro-6-méthoxy-s-tétrazine (29)

Dans un ballon monocol, sous argon, est placée la 3,6-dichloro-*s*-tétrazine **11** (1,30 g, 8,59 mmol) dans le méthanol (50 mL). Le mélange réactionnel est laissé pendant 4 heures à température ambiante sous agitation magnétique puis concentré sous pression réduite. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (100 mL,

CH₂Cl₂) pour donner une poudre orange vif (981 mg, 78 %).

Rf (CH₂Cl₂) : 0,5

T_{fusion} (°C) : 64

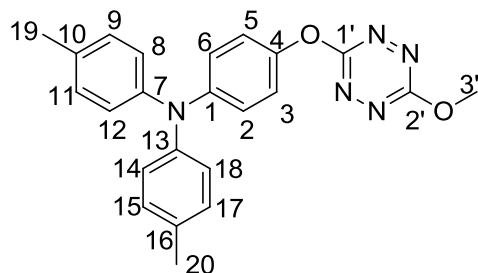
RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 4,30 (s, 3H, H_{3'})

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 166,9 (C_{1'}) ; 164,4 (C_{2'}) ; 57,5 (C_{3'})

IR, ν en cm⁻¹ : 2947 (C_{Al}-H_{él}) ; 1493 ; 1360 (Tz) ; 1204 ; 1011 (C-O) ; 928 (Tz) ; 884 (C-Cl) ; 843, 800

UV-vis (CH₂Cl₂), λ_{max} (en nm) : 327 ; 520

Fluo (CH₂Cl₂), λ_{ém} (en nm) : 565

3-[4'-(*N,N*-ditolylamino)phénoxy]-6-méthoxy-s-tétrazine (30)

Le 4-(*N,N*-ditolylamino)-phénol **26** (337 mg, 1,17 mmol, 1,0 éq) et la 3-chloro-6-méthoxy-*s*-tétrazine **29** (171 mg, 1,17 mmol, 1,0 éq) sont utilisés selon les conditions décrites dans la Procédure générale 19. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (300 mL, EP/CH₂Cl₂ : 3/7) pour donner une poudre rouge (74 mg, 16 %).

Rf (EP/CHCl₃ : 5/5) : 0,2

T_{fusion} (°C) : 190

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,10-7,05 (m, 8H, H₂, H₃, H₅, H₆, H₈, H₁₂, H₁₄ et H₁₈) ; 7,00 (d, J = 8,2 Hz, 4H, H₉, H₁₁, H₁₅

et H₁₇) ; 4,26 (s, 3H, H_{3'}) ; 2,31 (s, 6H, H₁₉ et H₂₀)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 167,3 (C_{2'}) ; 166,7 (C_{1'}) ; 146,8 (C₁ ou C₄) ; 146,5 (C₁ ou C₄) ; 145,2 (C₇ et C₁₃) ; 132,8 (C₁₀ et C₁₆) ; 130,1 (C₉, C₁₁, C₁₅ et C₁₇) ; 124,7 (C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ; 123,6 (C₂ et C₆) ; 121,5 (C₃ et C₅) ; 57,0 (C_{3'}) ; 20,9 (C₁₉ et C₂₀)

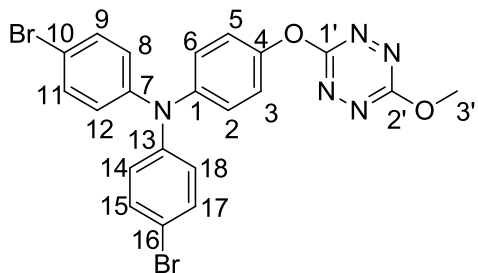
IR, ν en cm⁻¹ : 3050–2850 (C-H_{él}) ; 1605, 1497, 1441 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1370 (Tz) ; 1314, 1274 (C_{Ar}-N) ; 1197 (C-O_{def}) ; 1018 (C-O_{él}) ; 948, 818 (C-H_{def})

HRMS-APCI, m/z : [M]⁺ calculé pour M = C₂₃H₂₁N₅O₂ 399,16898 ; trouvé 399,1683

UV-vis (CH₂Cl₂), λ_{max} (en nm) [ε (en L.mol⁻¹.cm⁻¹)] : 301 [28000] ; 533 [650]

Fluo (CH₂Cl₂), λ_{ém} (en nm) [Φ] : 551 [0,0003]

E° (C, CH₂Cl₂) vs ferrocène en V : 0,51 ; -1,08

3-(4-[di-(4-bromophényl)amino]phénoxy)-3-méthoxy-s-tétrazine (31)

Le 4-[*N,N*-di-(4'-bromophényl)amino]phénol **27** (280 mg, 0,670 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 19. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (100 mL, EP/CH₂Cl₂ : 7/3 à 5/5) pour donner une poudre rouge (111 mg, 31 %).

Rf (EP/CH₂Cl₂ : 1/1) : 0,4

T_{fusion} (°C) : 140

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,35 (d, J = 8,7 Hz, 4H, H₉, H₁₁, H₁₅ et H₁₇) ; 7,13 (m, 4H, H₂, H₃, H₅ et H₆) ; 6,97 (d, J =

9,2 Hz, 4H, H₈, H₁₂, H₁₄ et H₁₈) ; 4,27 (s, 3H, H_{3'})

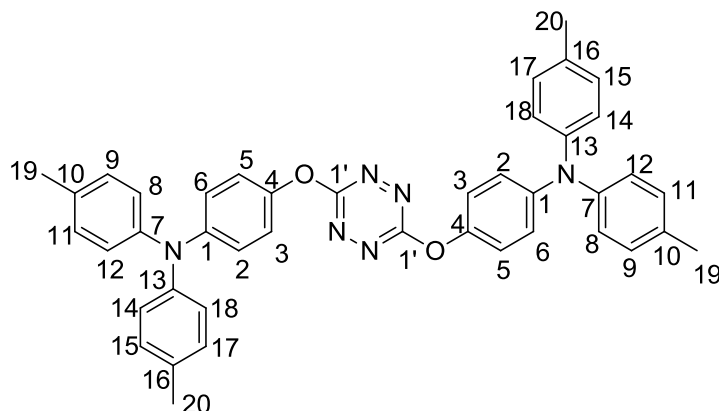
RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 167,1 (C_{2'}) ; 166,8 (C_{1'}) ; 148,2 (C₄) ; 146,3 (C₇ et C₁₃) ; 145,1 (C₁) ; 132,6 (C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ; 125,7 (C₉, C₁₁, C₁₅ et C₁₇) ; 125,5 (C₂ et C₆) ; 122,0 (C₃ et C₅) ; 116,0 (C₁₀ et C₁₆) ; 57,1 (C_{3'})

IR, ν en cm⁻¹ : 3050–2850 (C-H_{él}) ; 1576, 1500, 1484 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1379(Tz) ; 1270 (C-N) ; 1206 (C-O) ; 823 (C-H_{def})

HRMS-APCI, m/z : [M]⁺ calculé pour M = C₂₁H₁₅⁷⁹Br₂N₅O₂ 526,9587 ; trouvé 526,9588

UV-vis (CH₂Cl₂), λ_{max} (en nm) [ε (en L.mol⁻¹.cm⁻¹)] : 308 [27000]

E° (C, CH₂Cl₂) vs ferrocène (en V) : 0,70 ; -1,01

3,6-di-[4'-(*N,N*-ditolylamino)phénoxy]-*s*-tétrazine (32)

Le 4-(*N,N*-ditolylamino)-phénol **26** (435 mg, 1,52 mmol, 2,1 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 18. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (150 mL, EP/CH₂Cl₂ : 5/5) pour donner des cristaux violet foncé (303 mg, 64 %).

Rf (EP/CHCl₃ : 5/5) : 0,4

T_{fusion} (°C) : 170

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,15-7,05 (m, 8H, H₂, H₃, H₅, H₆, H₈, H₁₂, H₁₄ et H₁₈) ; 7,04 (d, J = 8,2 Hz, 4H, H₉, H₁₁, H₁₅ et H₁₇) ; 2,34 (s, 6H, H₁₉ et H₂₀)

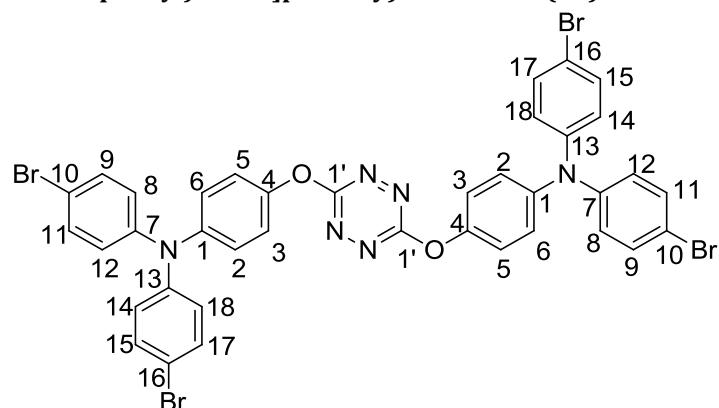
RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 167,5 (C_{1'}) ; 146,63 (C₁ ou C₄) ; 146,59 (C₁ ou C₄) ; 145,2 (C₇ et C₁₃) ; 132,9 (C₁₀ et C₁₆) ; 130,1 (C₉, C₁₁, C₁₅ et C₁₇) ; 124,7 (C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ; 123,6 (C₂ et C₆) ; 121,5 (C₃ et C₅) ; 20,9 (C₁₉ et C₂₀)

IR, ν en cm⁻¹ : 3000–2850 (C-H_{ét}) ; 1604, 1497, 1432 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1355 (Tz) ; 1273 (C_{Ar}-N) ; 1155, 1059 (C-O) ; 819 (C-H_{déf})

HRMS-APCI, m/z : [M]⁺ calculé pour M = C₄₂H₃₆N₆O₂ 656,28942 ; trouvé 656,2892

UV-vis (CH₂Cl₂), λ_{max} (en nm) [ε (en L.mol⁻¹.cm⁻¹)] : 301 [52200] ; 476 [690] ; 538 [690]

E° (C, CH₂Cl₂) vs ferrocène en V : 0,48 ; -1,12

3,6-di-(4'-[*N,N*-di-(4'-bromophényl)amino]phénoxy)-*s*-tétrazine (33)

Le 4-[*N,N*-di-(4'-bromophényl)amino]phénol **27** (530 mg, 1,27 mmol, 2,1 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 18. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (100 mL, EP/CH₂Cl₂ : 7/3 à CH₂Cl₂) avec un dépôt solide pour donner une poudre rose (416 mg, 36 %).

Rf (CH₂Cl₂) : 0,5

T_{fusion} (°C) : 148

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,37 (d, J = 8,7 Hz, 8H, H₉, H₁₁, H₁₅ et H₁₇) ; 7,13 (m, 8H, H₂, H₃, H₅ et H₆) ; 6,96 (d, J = 8,7 Hz, 8H, H₈, H₁₂, H₁₄ et H₁₈)

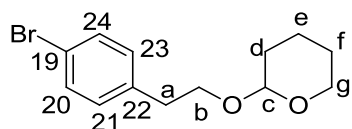
RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 167,5 (C_{1'}) ; 148,0 (C₄) ; 146,3 (C₇ et C₁₃) ; 145,4 (C₁) ; 132,7 (C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ; 125,8 (C₉, C₁₁, C₁₅ et C₁₇) ; 125,4 (C₂ et C₆) ; 122,1 (C₃ et C₅) ; 116,2 (C₁₀ et C₁₆)

IR, ν en cm⁻¹ : 2988 (C-H_{ét}), 1579, 1501, 1483 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1398 (Tz) ; 1308 ; 1267 (C_{Ar}-N) ; 1202 (C-O_{déf}) ; 1066 (C_{Ar}-Br) ; 1005 (C-O_{ét}) ; 855, 844, 825 (C-H_{déf})

HRMS-APCI, m/z : [M]⁺ calculé pour M = C₃₈H₂₄N₆O₂⁷⁹Br₄ 911,86887 ; trouvé 911,8684

UV-vis (CH₂Cl₂), λ_{max} (en nm) [ε (en L.mol⁻¹.cm⁻¹)] : 309 [67000] ; 455 [450] ; 536 [600]

E° (C, CH₂Cl₂) vs ferrocène en V : 0,75 ; -0,94

2-(4'-bromophényléthoxy)tétrahydro-2H-pyran (34)

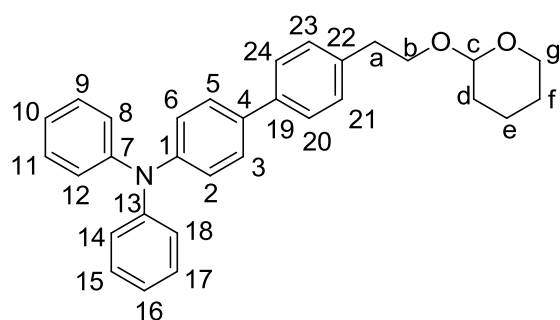
Le 4-bromophényléthanol (1,00 g, 4,97 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 8. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (100 mL, EP/CH₂Cl₂ : 2/8) pour donner un liquide incolore (1,41 g, quantitatif).

Rf (EP/CH₂Cl₂ : 2/8) : 0,5

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,40 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₂₀ et H₂₄) ; 7,12 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₂₁ et H₂₃) ; 4,57 (t, J = 3,2 Hz, 1H, H_c) ; 3,95-3,50 (m, 6H, H_b et H_e) ; 2,86 (t, J = 6,9 Hz, 2H, H_a) ; 1,80-1,48 (m, 6H, H_d, H_e et H_f)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 138,4 (C₂₂) ; 131,4 (C₂₁ et C₂₃) ; 130,9 (C₂₀ et C₂₄) ; 120,1 (C₁₉) ; 98,9 (C_c) ; 68,0 (C_b) ; 62,3 (C_e) ; 35,9 (C_a) ; 30,8 (C_d) ; 25,5 (C_f) ; 19,6 (C_e)

IR, ν en cm⁻¹ : 2941, 2869 (C-H_{ét}) ; 1487 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1352 (C_{al}-H_{déf}) ; 1199, 1135, 1120 (C-O_{ét}) ; 1081, 1072, 1011 (C-O_{déf}) ; 972, 907, 870, 814 (C_{Ar}-H_{déf})

2-[4'-(4''-triphénylamine)phényléthoxy]tétrahydro-2H-pyran (35)

Le 2-(4'-bromophényléthoxy)tétrahydro-2H-pyran **34** (889 mg, 3,12 mmol, 1,1 éq) et l'acide 4-(*N,N*-diphénylamino)phénylboronique (800 mg, 2,77 mmol, 1,0 éq) sont utilisés selon les conditions décrites dans la Procédure générale 5. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (200 mL, EP/CH₂Cl₂ : 2/8 à CH₂Cl₂) pour donner une huile incolore (1,05 g, 84 %).

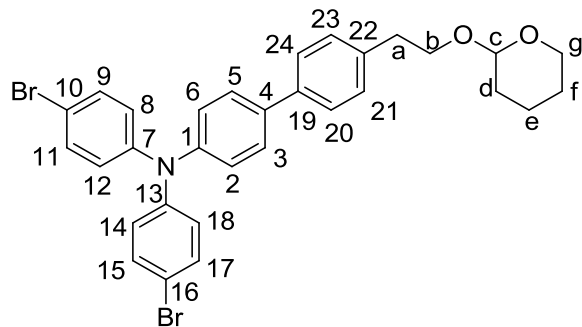
Rf (EP/CH₂Cl₂ : 2/8) : 0,4

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,49 (d, J = 8,2 Hz, 2H, H₃ et H₅) ; 7,46 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₂₀ et H₂₄) ;

7,30-7,24 (m, 6H, H₉, H₁₁, H₁₅, H₁₇, H₂₁ et H₂₃) ; 7,13 (deux signaux superposés, d, J = 7,3 Hz, 6H, H₂, H₆, H₈, H₁₂, H₁₄ et H₁₈) ; 7,03 (t, J = 7,3 Hz, 2H, H₁₀ et H₁₆) ; 4,62 (t, J = 3,4 Hz, 1H, H_c) ; 4,00-3,48 (m, 4H, H_b et H_e) ; 2,95 (t, J = 7,3 Hz, 2H, H_a) ; 1,83-1,51 (m, 6H, H_d, H_e et H_f)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 147,9 (C₇ et C₁₃) ; 147,1 (C₁) ; 138,7 (C₄) ; 137,9 (C₁₉) ; 135,2 (C₂₂) ; 129,5 (C₂₁ et C₂₃) ; 129,4 (C₉, C₁₁, C₁₅ et C₁₇) ; 127,8 (C₃ et C₅) ; 126,7 (C₂₀ et C₂₄) ; 124,5 (C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ; 124,1 (C₁₀ et C₁₆) ; 123,0 (C₂ et C₆) ; 98,9 (C_c) ; 68,4 (C_b) ; 62,4 (C_e) ; 36,1 (C_a) ; 30,8 (C_d) ; 25,6 (C_f) ; 19,7 (C_e)

IR, ν en cm⁻¹ : 3029, 2940 (C-H_{ét}) ; 1591, 1492 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1325, 1276 (C_{al}-H_{déf}) ; 1135, 1120, 1077 (C-O_{ét}) ; 1030 (C-O_{déf}) ; 972, 870, 839, 816 (C_{Ar}-H_{déf})

2-[2'-(4''-[4'''-*N,N*-di-(4''''-bromophényl)aniline]phényl)éthoxy]tétrahydro-2H-pyran (36)

Le 2-[4'-(4''-triphénylamine)phényléthoxy]tétrahydro-2H-pyran **35** (1,04 g, 2,23 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 10. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (100 mL, EP/CH₂Cl₂ : 3/7) pour donner un solide rose pâle (1,39 g, quantitatif).

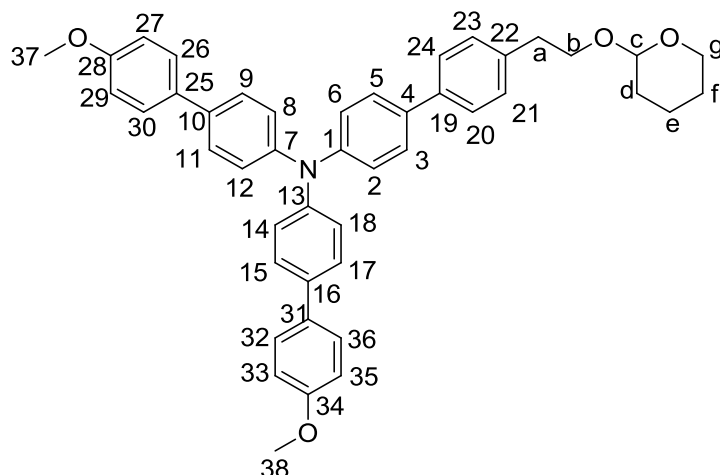
Rf (EP/CH₂Cl₂ : 3/7) : 0,6

T_{fusion} (°C) : < 50

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,50 (d, J = 8,2 Hz, 2H, H₂₀ et H₂₄) ; 7,48 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₃ et H₅) ; 7,36 (d, J = 9,2 Hz, 4H, H₉, H₁₁, H₁₅ et H₁₇) ; 7,31 (d, J = 8,2 Hz, 2H, H₂₁ et H₂₃) ; 7,11 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₂ et H₆) ; 6,98 (d, J = 8,7 Hz, 4H, H₈, H₁₂, H₁₄ et H₁₈) ; 4,63 (t, J = 3,6 Hz, 1H, H_c) ; 4,00-3,48 (m, 4H, H_b et H_e) ; 2,96 (t, J = 7,1 Hz, H_a) ; 1,86-1,51 (m, 6H, H_d, H_e et H_f)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 146,5 (C₇ et C₁₃) ; 146,0 (C₁) ; 138,3 (C₄) ; 138,2 (C₁₉) ; 136,3 (C₂₂) ; 132,5 (C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ; 129,6 (C₂₁ et C₂₃) ; 128,0 (C₃ et C₅) ; 126,7 (C₂₀ et C₂₄) ; 125,6 (C₉, C₁₁, C₁₅ et C₁₇) ; 124,6 (C₂ et C₆) ; 115,7 (C₁₀ et C₁₆) ; 98,9 (C_c) ; 68,3 (C_b) ; 62,3 (C_e) ; 36,1 (C_a) ; 30,8 (C_d) ; 25,6 (C_f) ; 19,6 (C_e)

IR, ν en cm⁻¹ : 2940 (C-H_{ét}) ; 1578, 1484 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1313, 1284 (C_{al}-H_{déf}) ; 1135, 1120 (C-O_{ét}) ; 1071, 1030 (C-O_{déf}) ; 1006 (C_{Ar}-Br) ; 816 (C_{Ar}-H_{déf})

***N,N*-di-(4-méthoxy-1',1''-biphényl)-*N*-(4-[2'-(tétrahydro-2H-pyran-2''-yloxy)éthyl]biphényl)amine (37)**

Le 2-[2'-(4''-[4''''-*N,N*-di-(4''''-bromophényl)aniline]phényl)éthoxy]tétrahydro-2H-pyrane **36** (402 mg, 0,662 mmol, 1,0 éq) et l'acide 4-méthoxyphénylboronique (245 mg, 1,61 mmol, 2,4 éq) sont utilisés selon les conditions décrites dans la Procédure générale 5. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (150 mL, EP/CH₂Cl₂ : 6/4 à CH₂Cl₂) pour donner un solide blanc (380 mg, 87 %).

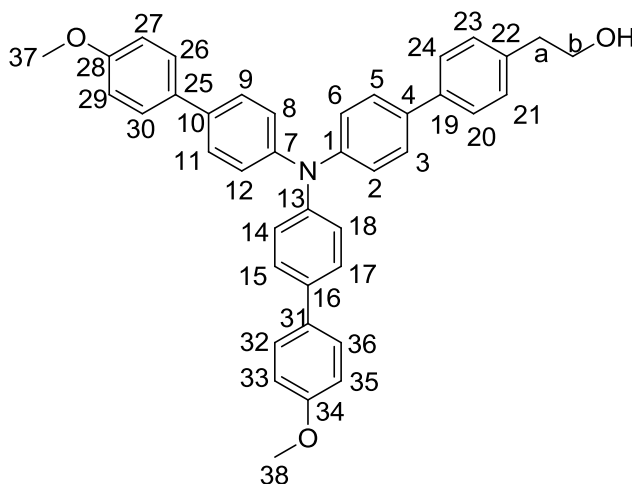
R_f (CH₂Cl₂) : 0,2

T_{fusion} (°C) : 126

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,55-7,47 (m, 14H, H₃, H₅, H₉, H₁₁, H₁₅, H₁₇, H₂₀, H₂₁, H₂₃, H₂₄, H₂₆, H₃₀, H₃₂ et H₃₆) ; 7,31 (d, J = 8,2 Hz, 2H, H₂ et H₆) ; 7,21 (d, J = 8,7 Hz, 4H, H₂₇, H₂₉, H₃₃ et H₃₅) ; 6,98 (d, J = 8,7 Hz, 4H, H₈, H₁₂, H₁₄ et H₁₈) ; 4,64 (t, J = 3,5 Hz, 1H, H_c) ; 3,86 (s, 6H, H₃₇ et H₃₈) ; 4,02-3,50 (m, 4H, H_b et H_g) ; 2,97 (t, J = 7,1 Hz, 2H, H_a) ; 1,90-1,52 (m, 6H, H_d, H_e et H_f)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 158,9 (C₂₈) ; 146,9 (C₁) ; 146,4 (C₇ et C₁₃) ; 138,6 (C₁₉) ; 137,9 (C₂₂) ; 135,3 (C₁₀ et C₁₆) ; 135,3 (C₄) ; 133,3 (C₂₅ et C₃₁) ; 129,5 (C₂₁ et C₂₃) ; 127,8 (C₃, C₅, C₉, C₁₁, C₁₅ et C₁₇) ; 127,5 (C₂₆, C₃₀, C₃₂ et C₃₆) ; 126,6 (C₂₀ et C₂₄) ; 124,6 (C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ; 124,3 (C₂ et C₆) ; 114,3 (C₂₇, C₂₉, C₃₃ et C₃₅) ; 98,9 (C_c) ; 68,4 (C_b) ; 62,4 (C_g) ; 55,4 (C₃₇ et C₃₈) ; 36,1 (C_a) ; 30,8 (C_d) ; 25,6 (C_f) ; 19,6 (C_e)

IR, ν en cm⁻¹ : 2919 (C_{al}-H_{él}) ; 1601, 1494 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1247 (C-O_{él}) ; 1177 (C-N) ; 1040 (C-O_{déf}) ; 818 (C_{Ar}-H_{déf})

***N,N*-di-(4-méthoxy-1',1''-biphényl)-*N*-(4-[2'-éthanol]biphényl)amine (38)**

La *N,N*-di-(4-méthoxy-1',1''-biphényl)-*N*-(4-[2'-(tétrahydro-2H-pyran-2''-yloxy)éthyl]biphényl)amine **37** (264 mg, 0,400 mmol, 1,0 éq) est utilisée selon les conditions décrites dans la Procédure générale 9. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (40 mL, CH₂Cl₂/EtOH : 9,9/0,1) pour donner un solide blanc (172 mg, 74 %).

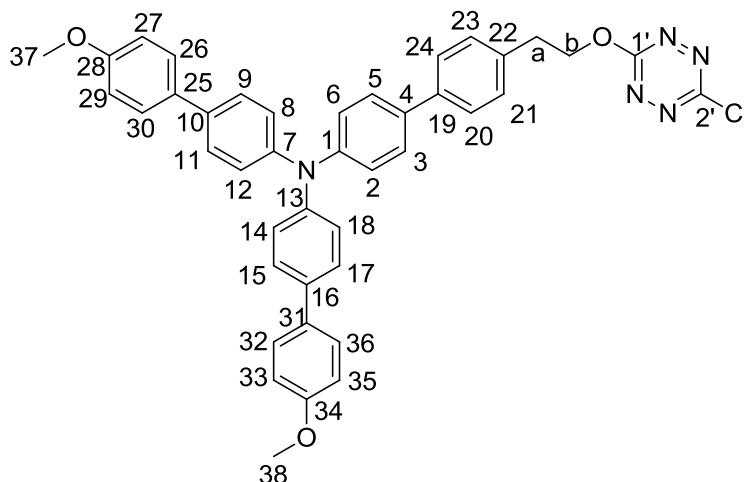
R_f (CH₂Cl₂) : 0,3

T_{fusion} (°C) : < 50

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,55-7,47 (m, 14H, H₃, H₅, H₉, H₁₁, H₁₅, H₁₇, H₂₀, H₂₁, H₂₃, H₂₄, H₂₆, H₃₀, H₃₂ et H₃₆) ; 7,30 (d, J = 8,2 Hz, 2H, H₂ et H₆) ; 6,97 (deux signaux superposés, d, J = 8,7 Hz, 8H, H₈, H₁₂, H₁₄, H₁₈, H₂₇, H₂₉, H₃₃ et H₃₅) ; 3,91 (t, J = 3,5 Hz, 1H, H_b) ; 3,85 (s, 6H, H₃₇ et H₃₈) ; 2,92 (s large, 2H, H_a)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 158,9 (C₂₈) ; 146,9 (C₁) ; 146,3 (C₇ et C₁₃) ; 138,9 (C₁₉) ; 137,2 (C₂₂) ; 135,3 (C₁₀ et C₁₆) ; 135,0 (C₄) ; 133,2 (C₂₅ et C₃₁) ; 129,6 (C₂₁ et C₂₃) ; 127,8 (C₃, C₅, C₉, C₁₁, C₁₅ et C₁₇) ; 127,5 (C₂₆, C₃₀, C₃₂ et C₃₆) ; 126,9 (C₂₀ et C₂₄) ; 124,6 (C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ; 124,1 (C₂ et C₆) ; 114,3 (C₂₇, C₂₉, C₃₃ et C₃₅) ; 63,7 (C_b) ; 55,4 (C₃₇ et C₃₈) ; 38,9 (C_a)

3-chloro-6-([4''-(4'''-(diméthoxy)-1,1'-biphényl)amine]-1',1''-biphényl]éthoxy)-s-tétrazine (39)



La *N,N*-di-(4-méthoxy-1',1''-biphényl)-*N*-(4-[2'-éthanol]biphényl)amine **38** (230 mg, 0,296 mmol, 1,0 éq) est utilisée selon les conditions décrites dans la Procédure générale 17. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (80 mL, EP/CH₂Cl₂ : 3/7 à 5/5 + Et₃N) pour donner un solide violet foncé (143 mg, 83 %).

Rf (EP/CH₂Cl₂ : 3/7) : 0,5

T_{fusion} (°C) : 119

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,57-7,42 (m, 12H, H₃, H₅, H₉, H₁₁, H₁₅, H₁₇, H₂₀, H₂₄, H₂₆, H₃₀, H₃₂ et H₃₆) ; 7,37 (d, J = 8,2 Hz, 2H, H₂₁ et H₂₃) ; 7,23-7,20 (m, 6H, H₂, H₆, H₈, H₁₂, H₁₄ et H₁₈) ; 6,98 (d, J = 8,2 Hz, 4H, H₂₇, H₂₉, H₃₃ et H₃₅) ; 4,87 (t, J = 6,9 Hz, 2H, H_b) ; 3,85 (s, 6H, H₃₇ et H₃₈) ; 3,27 (t, J = 6,9 Hz, 2H, H_a)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 166,7 (C_{1'}) ; 164,4 (C_{2'}) ; 159,0 (C₂₈ et C₃₄) ; 147,2 (C₁) ; 146,4 (C₇ et C₁₃) ; 139,6 (C₁₉) ; 135,5 (C₂₂) ; 135,3 (C₁₀ et C₁₆) ; 134,8 (C₄) ; 133,3 (C₂₅ et C₃₁) ; 129,7 (C₂₁ et C₂₃) ; 127,9 (C₃, C₅, C₉, C₁₁, C₁₅ et C₁₇) ; 127,6 (C₂₆, C₃₀, C₃₂ et C₃₆) ; 127,1 (C₂₀ et C₂₄) ; 124,8 (C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ; 124,2 (C₂ et C₆) ; 114,4 (C₂₇, C₂₉, C₃₃ et C₃₅) ; 71,2 (C_b) ; 55,5 (C₃₇ et C₃₈) ; 34,8 (C_a)

IR, ν en cm⁻¹ : 1601, 1494, 1453 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1344 (Tz) ; 1326 (C_{Ar}-N_{ét}) ; 1281, 1248 ; 1178 (C-O_{ét}) ; 1040 (C-O_{déf}) ; 999 (Tz) ; 819 (C_{Ar}-H_{déf})

HRMS-ESI, m/z : [M]⁺ calculé pour M = C₄₂H₃₄N₅O₃Cl 691,2350 (100 %), 692,2384 (45 %), 693,2321 (49 %) ; trouvé 691,2364 (100 %), 692,2396 (52 %), 693,2365 (48 %)

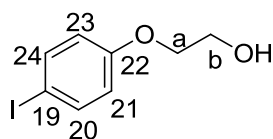
UV-vis (CH₃CN), λ_{max} (en nm) [ε (en L.mol⁻¹.cm⁻¹)] : 345 [68600] ; 520 [690]

Fluo (CH₃CN), λ_{ém} (en nm) [Φ] : 418 [0,004]

Durée de vie (CH₃CN, λ_{exc} = 330 nm), τ : 1,63 ; 0,001 ns

E° (C, CH₂Cl₂) vs ferrocène en V : 0,39 ; -0,97

2-(4'-iodophénoxy)éthanol (40)



Dans un ballon monocol, sont placés le diméthylformamide (2,5 mL), le 4-iodophénol (675 mg, 3,07 mmol, 1,0 éq), le 2-bromoéthanol (0,31 mL, 4,4 mmol, 1,4 éq) et le carbonate de potassium K₂CO₃ (621 mg, 4,5 mmol, 1,5 éq). Le mélange réactionnel est laissé pendant 30 minutes à 180 °C au micro-onde sous agitation magnétique. De l'eau distillée (10 mL) est ajoutée et la phase aqueuse est extraite par du dichlorométhane (3*10 mL). L'ensemble des phases organiques est lavé par une solution saturée de chlorure de sodium NaCl (25 mL), séché sur sulfate de sodium Na₂SO₄ anhydre, filtré et concentré par distillation sous pression réduite. Le brut réactionnel a été purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (150 mL, EP/CH₂Cl₂ : 5/5) pour donner un liquide incolore (370 mg, 46 %).

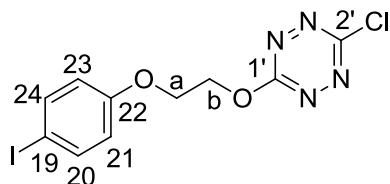
Rf (EP/CH₂Cl₂ : 5/5) : 0,25

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,53 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₂₀ et H₂₄) ; 6,67 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₂₁ et H₂₃) ; 4,01-3,93 (m, 4H, H_a et H_b) ; 2,57 (s, 1H, OH)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm) : 158,6 (C_{22}) ; 138,3 (C_{20} et C_{24}) ; 117,0 (C_{21} et C_{23}) ; 83,3 (C_{19}) ; 69,4 (C_a) ; 61,3 (C_b)

IR, ν en cm^{-1} : 3324 (O-H) ; 2965, 2901 ($\text{C-H}_{\text{déf}}$) ; 1804, 1774, 1662 ; 1584, 1569 ($\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$) ; 1483, 1454 ($\text{C}_{\text{al}}-\text{H}_{2\text{déf}}$) ; 1384, 1282 ($\text{C-OH}_{\text{déf}}$) ; 1241, 1174 ($\text{C-O-C}_{\text{él}}$) ; 1077, 1048 ($\text{C-OH}_{\text{él}}$) ; 901, 889, 832, 816, 802 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}_{\text{déf}}$)

3-chloro-6-[2'-(4''-iodophénoxy)éthoxy]-s-tétrazine (41)



Le 2-(4'-iodophénoxy)éthanol **40** (329 mg, 1,25 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 17. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (100 mL, EP/ CH_2Cl_2 : 3/7) pour donner un solide rouge vif (238 mg, 50 %).

Rf (EP/ CH_2Cl_2 : 3/7) : 0,5

T_{fusion} ($^{\circ}\text{C}$) : 147

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm) : 7,57 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H, H_{20} et H_{24}) ; 6,70 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H, H_{21} et H_{23}) ; 5,00 (t, $J = 3,7$ Hz, 2H, H_b) ; 4,41 (t, $J = 3,7$ Hz, 2H, H_a)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm) : 166,7 ($\text{C}_{2\cdot}$) ; 164,8 ($\text{C}_{1\cdot}$) ; 158,1 (C_{22}) ; 138,5 (C_{20} et C_{24}) ; 117,1 (C_{21} et C_{23}) ; 83,9 (C_{19}) ; 68,7 (C_a) ; 65,5 (C_b)

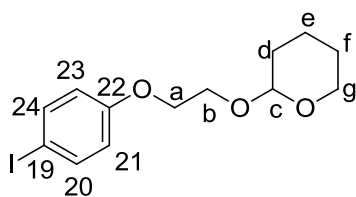
IR, ν en cm^{-1} : 2919 ($\text{C-H}_{\text{él}}$) ; 1587 ($\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$) ; 1485, 1453, 1440 ($\text{C}_{\text{al}}-\text{H}_{\text{déf}}$) ; 1398, 1349 (Tz) ; 1286, 1246 ($\text{C-O}_{\text{él}}$) ; 1174 ; 1102 ($\text{C-O}_{\text{déf}}$) ; 1042 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{I}$) ; 996, 942 (Tz) ; 927, 834, 808 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}_{\text{déf}}$)

UV-vis (CH_3CN), λ_{max} (en nm) [ϵ (en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] : 323 [2850]

Flo (CH_3CN), $\lambda_{\text{ém}}$ (en nm) [Φ] : 558 [0,005]

Durée de vie (CH_3CN , $\lambda_{\text{exc}} = 326$ nm), τ : 5,32 ns

2-[2'-(4''-iodophénoxy)éthoxy]tétrahydro-2H-pyrane (42)



Mode opératoire 1

Le 2-(4'-iodophénoxy)éthanol **40** (844 mg, 3,20 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 8. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (300 mL, CH_2Cl_2) pour donner une huile incolore (4,63 g, 56 %).

Mode opératoire 2

Dans un ballon monocol, sont placés le 2-(2'-bromoéthoxy)tétrahydro-2H-pyran **43** (2,14 g, 10,2 mmol, 1,1 éq), le diméthylformamide (100 mL), le 4-iodophénol (2,02 g, 9,18 mmol, 1,0 éq) puis le carbonate de potassium K_2CO_3 (1,54 g, 11,1 mmol, 1,2 éq). Le milieu réactionnel est laissé à 65°C pendant 20 heures sous agitation magnétique puis est concentré sous pression réduite. De l'eau distillée (100 mL) et du dichlorométhane (100 mL) sont ajoutés et les phases aqueuse et organique sont séparées. La phase aqueuse est extraite par du dichlorométhane (3*100 mL) et l'ensemble des phases organiques est lavé par une solution saturée de chlorure de sodium NaCl (500 mL), séché sur sulfate de sodium Na_2SO_4 anhydre, filtré et concentré par distillation sous pression réduite. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (250 mL, CH_2Cl_2) pour donner une huile incolore (3,18 g, 99 %).

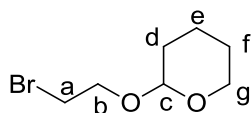
Rf (CH_2Cl_2) : 0,4

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm) : 7,54 (d, $J = 9,2$ Hz, 2H, H_{20} et H_{24}) ; 6,71 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, H_{21} et H_{23}) ; 4,69 (t, $J = 3,4$ Hz, 1H, H_c) ; 4,12-3,52 (m, 6H, H_a , H_b et H_g) ; 1,85-1,52 (m, 6H, H_d , H_e et H_f)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm) : 158,9 (C_{22}) ; 138,3 (C_{20} et C_{24}) ; 117,3 (C_{21} et C_{23}) ; 99,2 (C_c) ; 83,3 (C_{19}) ; 67,7 (C_a) ; 65,8 (C_g) ; 62,4 (C_b) ; 30,6 (C_d) ; 25,5 (C_f) ; 19,5 (C_e)

IR, ν en cm^{-1} : 2939, 2871 ($\text{C-H}_{\text{él}}$) ; 1586, 1573 ($\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$) ; 1484, 1452 ($\text{C}_{\text{al}}-\text{H}_{\text{déf}}$) ; 1282, 1242, 1200, 1138, 1124 ($\text{C-O}_{\text{él}}$) ; 1077 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{I}$) ; 1032, 1020 ($\text{C-O}_{\text{déf}}$) ; 985, 871, 815 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}_{\text{déf}}$)

2-(2'-bromoéthoxy)tétrahydro-2H-pyran (43)



Dans un ballon monocol, sous argon, sont placés le chloroforme (60 mL), l'APTS (100 mg, 0,526 mmol, 0,8 mol %), le dihydropyran (9,20 mL, 101 mmol, 1,5 éq) puis, goutte à goutte, le bromoéthanol (4,80 mL, 68,2 mmol, 1,0 éq). Le mélange réactionnel est laissé pendant 28 heures à température ambiante sous agitation magnétique. Alors l'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 (2,20 g) est ajouté et le

mélange réactionnel agité à nouveau une heure. Le solide est filtré et rincé avec du dichlorométhane. Le filtrat est concentré sous pression réduite. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (800 mL, Cy/ AcOEt : 9/1) pour donner un liquide incolore (12,0 g, 84 %).

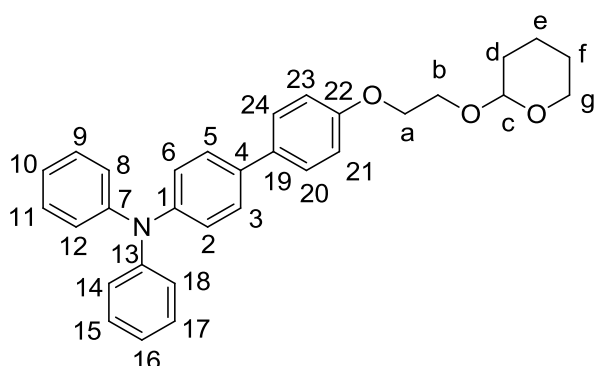
Rf (Cy/ AcOEt : 9/1) : 0,6

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm) : 4,66 (t, $J = 3,4$ Hz, 1H, H_c) ; 4,01 (t, $J = 5,5$ Hz, 2H, H_b ou H_g) ; 3,98 (t, $J = 5,5$ Hz, 2H, H_b ou H_g) ; 3,87 (td, $J = 8,7$ et $3,7$ Hz, 2H, H_d) ; 3,76 (tt, $J = 6,4$ et $6,4$ Hz, 2H, H_e ou H_f) ; 3,74 (tt, $J = 6,4$ et $6,4$ Hz, 2H, H_e ou H_f)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm) : 99,0 (C_e) ; 67,6 (C_b) ; 62,4 (C_g) ; 30,1 (C_a) ; 30,5 (C_d) ; 25,5 (C_f) ; 19,4 (C_c)

IR, ν en cm^{-1} : 2971, 2912, 2850 ($\text{C}_{\text{al}}\text{-H}_{\text{él}}$) ; 1454, 1438 ($\text{C}_{\text{al}}\text{-H}_{\text{déf}}$) ; 1183, 1120, 1068 (C-O) ; 930, 907, 883, 869, 852, 837, 814

2-[2'-(4''-tri-phénylamine)phénoxy]éthoxy]tétrahydro-2H-pyrane (**44**)



Le 2-[2'-(4''-iodophénoxy)éthoxy]tétrahydro-2H-pyran **42** (1,67 g, 4,79 mmol, 1,1 éq) et l'acide 4-(*N,N*-diphénylamine)phénylboronique (1,26 g, 4,35 mmol, 1,0 éq) sont utilisés selon les conditions décrites dans la Procédure générale 5. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (400 mL, EP/ CH_2Cl_2 : 7/3 à CH_2Cl_2) avec un dépôt solide pour donner un solide blanc (1,84 g, 91 %).

Rf (CH_2Cl_2) : 0,3

T_{fusion} ($^{\circ}\text{C}$) : < 50

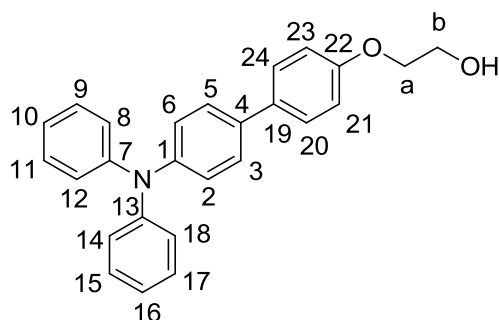
RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm) : 7,51 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, H_{20} et H_{24}) ; 7,45 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, H_3 et

H_5) ; 7,28 (dd, $J = 8,7$ et 7,3 Hz, 4H, H_9 , H_{11} , H_{15} et H_{17}) ; 7,15 (deux signaux superposés, d, $J = 7,3$ Hz, 6H, H_2 , H_6 , H_8 , H_{12} , H_{14} et H_{18}) ; 7,05-7,00 (m, 4H, H_{10} , H_{16} , H_{21} et H_{23}) ; 4,75 (t, $J = 3,7$ Hz, 1H, H_c) ; 4,23-3,52 (m, 6H, H_a , H_b et H_g) ; 1,92-1,52 (m, 6H, H_d , H_e et H_f)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm) : 158,3 (C_{22}) ; 147,9 (C_7 et C_{13}) ; 146,7 (C_1) ; 135,1 (C_4) ; 133,5 (C_{19}) ; 129,4 (C_9 , C_{11} , C_{15} et C_{17}) ; 127,8 (C_{20} et C_{24}) ; 127,4 (C_3 et C_5) ; 124,3 (C_8 , C_{10} , C_{12} , C_{14} , C_{16} et C_{18}) ; 122,9 (C_2 et C_6) ; 115,1 (C_{21} et C_{23}) ; 99,1 (C_e) ; 67,6 (C_a) ; 66,0 (C_b) ; 62,3 (C_g) ; 30,6 (C_d) ; 25,5 (C_f) ; 19,5 (C_c)

IR, ν en cm^{-1} : 2951 (C-H_{él}) ; 1586 ($\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$) ; 1488, 1456 ($\text{C}_{\text{al}}\text{-H}_{\text{déf}}$) ; 1316, 1284, 1252 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-N}$) ; 1162, 1137, 1119 (C-O_{él}) ; 1070, 1034 (C-O_{déf}) ; 986, 926, 885, 842, 818 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}_{\text{déf}}$)

2-[4'-(4''-tri-phénylamine)phénoxy]éthanol (**45**)



Le 2-(2'-(4''-tri-phénylamine)phénoxy)éthoxy]tétrahydro-2H-pyran **44** (238 mg, 0,512 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 9. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (100 mL, CH_2Cl_2 à $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$: 9,5/0,5) pour donner un solide blanc (122 mg, 63 %).

Rf (CH_2Cl_2) : 0,2

T_{fusion} ($^{\circ}\text{C}$) : 133

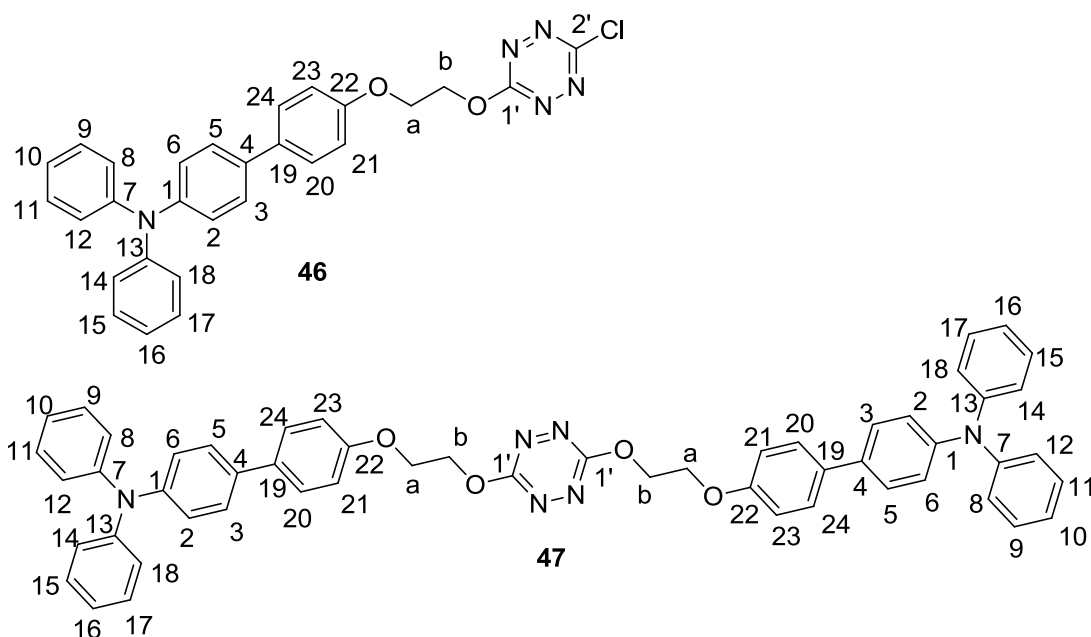
RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm) : 7,53 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, H_{20} et H_{24}) ; 7,46 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, H_3 et H_5) ; 7,30 (dd, $J = 8,7$ et 7,3 Hz, 4H, H_9 , H_{11} , H_{15} et H_{17}) ; 7,163 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, H_2 et H_6) ; 7,160 (d, $J = 8,7$ Hz, 4H, H_8 , H_{12} , H_{14} et H_{18}) ;

7,05 (td, $J = 7,3$ et 1,1 Hz, 2H, H_{10} et H_{16}) ; 7,00 (d, $J = 9,2$ Hz, 2H, H_{21} et H_{23}) ; 4,14 (t, $J = 4,6$ Hz, 2H, H_a) ; 4,00 (t, $J = 4,6$ Hz, 2H, H_b)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm) : 157,9 (C_{22}) ; 147,8 (C_7 et C_{13}) ; 146,8 (C_1) ; 134,8 (C_4) ; 133,7 (C_{19}) ; 129,3 (C_9 , C_{11} , C_{15} et C_{17}) ; 127,8 (C_{20} et C_{24}) ; 127,4 (C_3 et C_5) ; 124,33 (C_8 , C_{12} , C_{14} et C_{18}) ; 124,25 (C_{10} et C_{16}) ; 122,9 (C_2 et C_6) ; 114,9 (C_{21} et C_{23}) ; 69,4 (C_a) ; 61,5 (C_b)

IR, ν en cm^{-1} : 3675 (O-H) ; 2988, 2900 (C-H_{él}) ; 1077, 1066, 1056 (C-O) ; 892 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}_{\text{déf}}$)

3-chloro-6-(2-[4'-(4''-triphénylamine)phénoxy]éthoxy)-s-tétrazine (46) et 3,6-di-(2-[4'-(4''-triphénylamine)phénoxy]éthoxy)-s-tétrazine (47)



Le 2-[4'-(4''-triphénylamine)phénoxy]éthanol **45** (112 mg, 0,294 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 17. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (150 mL, EP/CH₂Cl₂ : 3/7) pour donner deux solides rouge vif **46** (31 mg, 21 %) et **47** (48 mg, 38 %).

Caractérisations de 45

Rf (CH₂Cl₂) : 0,8

T_{fusion} (°C) : 142

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,51 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₂₀ et H₂₄) ; 7,43 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₃ et H₅) ; 7,30 (dd, J = 8,2 et 7,3 Hz, 4H, H₉, H₁₁, H₁₅ et H₁₇) ; 7,14-7,12 (m, 6H, H₂, H₆, H₈, H₁₂, H₁₄ et H₁₈) ; 7,03 (td, J = 7,3 et 0,9 Hz, 2H, H₁₀ et H₁₆) ; 6,98 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₂₁ et H₂₃) ; 5,04 (t, J = 4,6 Hz, 2H, H_a) ; 4,49 (t, J = 4,6 Hz, 2H, H_b)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 166,7 (C_{1'}) ; 164,7 (C_{2'}) ; 157,4 (C₂₂) ; 147,8 (C₇ et C₁₃) ; 146,9 (C₁) ; 134,7 (C₄) ; 134,3 (C₁₉) ; 129,4 (C₉, C₁₁, C₁₅ et C₁₇) ; 127,9 (C₂₀ et C₂₄) ; 127,5 (C₃ et C₅) ; 124,4 (C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ; 124,2 (C₁₀ et C₁₆) ; 122,9 (C₂ et C₆) ; 115,0 (C₂₁ et C₂₃) ; 68,9 (C_a) ; 65,5 (C_b)

IR, ν en cm⁻¹ : 1589, 1483, 1448 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1345 (Tz) ; 1327 (C_{Ar}-N_{ét}) ; 1248, 1197 (C-O_{ét}) ; 941 (Tz) ; 921, 843 (C_{Ar}-H_{déf})

HRMS-ESI, m/z : [M+H]⁺ calculé pour M = C₂₈H₂₂ClN₅O₂ 496,1535 ; trouvé 496,1540

UV-vis (CH₂Cl₂), λ_{max} (en nm) [ε (en L.mol⁻¹.cm⁻¹)] : 322 [27000] ; 519 [570]

Caractérisations de 46

Rf (CH₂Cl₂) : 0,4

T_{fusion} (°C) : 190

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,52 (d, J = 8,7 Hz, 4H, H₂₀ et H₂₄) ; 7,44 (d, J = 8,7 Hz, 4H, H₃ et H₅) ; 7,30 (dd, J = 8,2 et 7,3 Hz, 8H, H₉, H₁₁, H₁₅ et H₁₇) ; 7,15-7,12 (m, 12H, H₂, H₆, H₈, H₁₂, H₁₄ et H₁₈) ; 7,03 (t, J = 7,3 Hz, 4H, H₁₀ et H₁₆) ; 7,00 (d, J = 8,7 Hz, 4H, H₂₁ et H₂₃) ; 4,96 (t, J = 4,6 Hz, 4H, H_a) ; 4,48 (t, J = 4,6 Hz, 4H, H_b)

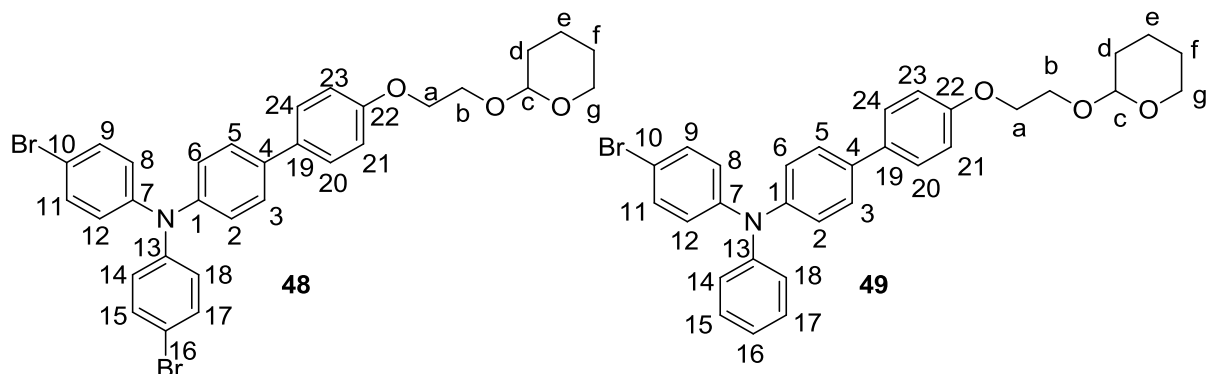
RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 166,2 (C_{1'}) ; 157,6 (C₂₂) ; 147,8 (C₇ et C₁₃) ; 146,8 (C₁) ; 134,8 (C₄) ; 134,1 (C₁₉) ; 129,4 (C₉, C₁₁, C₁₅ et C₁₇) ; 127,9 (C₂₀ et C₂₄) ; 127,5 (C₃ et C₅) ; 124,4 (C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ; 124,3 (C₁₀ et C₁₆) ; 122,9 (C₂ et C₆) ; 115,1 (C₂₁ et C₂₃) ; 68,1 (C_a) ; 65,8 (C_b)

IR, ν en cm⁻¹ : 2923 (C-H) ; 1587, 1493, 1487, 1456 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1345 (Tz) ; 1326 (C_{Ar}-N_{ét}) ; 1248, 1177 (C-O_{ét}) ; 1045 (C-O_{déf}) ; 932 (Tz) ; 839, 823, 809 (C_{Ar}-H_{déf})

HRMS-ESI, m/z : [M+H]⁺ calculé pour M = C₅₄H₄₄N₆O₄ 841,3497 ; trouvé 841,3502

UV-vis (CH₂Cl₂), λ_{max} (en nm) [ε (en L.mol⁻¹.cm⁻¹)] : 319 [53400] ; 525 [570]

2-[2'-(4''-[4'''-*N,N*-di-(4''''-bromophényl)aniline]phénoxy)éthoxy]tétrahydro-2H-pyrane (48) et *N*-(4-bromophényle)-*N*-(4-[2'-(tétrahydro-2H-pyran-2-yloxy)éthoxy]-1',1''-biphényl)phénylamine (49)



Le 2-(2'-[4''-(4''''-triphénylamine)phénoxy]éthoxy)tétrahydro-2H-pyran **44** (1,80 g, 3,87 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 10. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (300 mL, CH₂Cl₂) pour donner deux solides blancs **48** (1,29 g, 56 %) et **49** (910 mg, 43 %).

Caractérisations de 48

Rf (CH₂Cl₂) : 0,3

T_{fusion} (°C) : < 50

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,52 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₃ et H₅) ; 7,48 (d, J = 8,2 Hz, 2H, H₂₀ et H₂₄) ; 7,38 (d, J = 9,2 Hz, 4H, H₉, H₁₁, H₁₅ et H₁₇) ; 7,12 (d, J = 8,2 Hz, 2H, H₂₁ et H₂₃) ; 7,04 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₂ et H₆) ; 7,00 (d, J = 9,2 Hz, 4H, H₈, H₁₂, H₁₄ et H₁₈) ; 4,78 (t, J = 3,7 Hz, 1H, H_c) ; 4,24-3,58 (m, 6H, H_a, H_b et H_g) ; 1,92-1,60 (m, 6H, H_d, H_e et H_f)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 158,3 (C₂₂) ; 146,4 (C₇ et C₁₃) ; 145,5 (C₁) ; 132,9 (C₄) ; 132,3 (C₁₉) ; 127,63 (C₉, C₁₁, C₁₅ et C₁₇) ; 127,60 (C₃, C₅, C₂₀ et C₂₄) ; 125,4 (C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ; 124,7 (C₂ et C₆) ; 115,5 (C₁₀ et C₁₆) ; 115,0 (C₂₁ et C₂₃) ; 98,9 (C_c) ; 67,5 (C_a) ; 65,8 (C_b) ; 62,1 (C_g) ; 30,5 (C_d) ; 25,4 (C_f) ; 19,4 (C_e)

IR, ν en cm⁻¹ : 2941 (C-H_{al}) ; 1607, 1579 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1484, 1455 (C_{al}-H_{déf}) ; 1313, 1284 (C_{Ar}-N) ; 1268, 1248 (C-O_{al}) ; 1201, 1176, 1125 ; 1071 (C_{ar}-Br) ; 1035, 1007 (C-O_{déf}) ; 988, 819 (C_{Ar}-H_{déf})

Caractérisations de 49

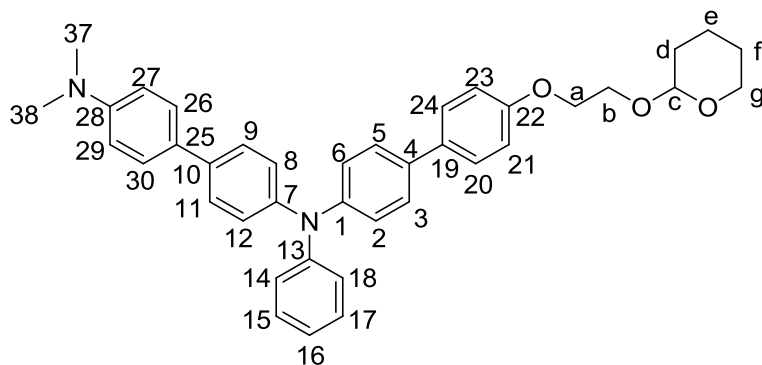
Rf (CH₂Cl₂) : 0,2

T_{fusion} (°C) : < 50

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,49 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₂₀ et H₂₄) ; 7,45 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₃ et H₅) ; 7,34 (d, J = 8,7 Hz, 4H, H₉, H₁₁, H₁₅ et H₁₇) ; 7,09 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₂₁ et H₂₃) ; 7,01-6,95 (m, 7H, H₂, H₆, H₈, H₁₂, H₁₄, H₁₆ et H₁₈) ; 4,74 (t, J = 3,5 Hz, 1H, H_c) ; 4,22-3,54 (m, 6H, H_a, H_b et H_g) ; 1,88-1,53 (m, 6H, H_d, H_e et H_f)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 158,4 (C₂₂) ; 146,4 (C₇ et C₁₃) ; 145,6 (C₄) ; 136,2 (C₁) ; 133,0 (C₁₉) ; 132,4 (C₂, C₆, C₉ et C₁₁) ; 127,72, 127,67 (C₁₅, C₁₇, C₂₀ et C₂₄) ; 125,5 (C₃, C₅, C₁₄ et C₁₈) ; 124,8 (C₈, C₁₂ et C₁₆) ; 115,5 (C₁₀) ; 115,1 (C₂₁ et C₂₃) ; 99,0 (C_c) ; 67,5 (C_a) ; 65,8 (C_b) ; 62,2 (C_g) ; 30,6 (C_d) ; 25,5 (C_f) ; 19,4 (C_e)

***N*-(4-(*N,N*'-diméthyl)-1',1''-biphényl)-*N*-(4-(2'-(tétrahydro-2H-pyran-2-yloxy)éthoxy)-1',1''-biphényl)phénylamine (50)**



La *N*-(4-bromophényle)-*N*-(4-[2'-(tétrahydro-2H-pyran-2-yloxy)éthoxy]-1',1''-biphényl)phénylamine **50** (196 mg, 0,360 mmol, 1,0 éq) et l'acide 4-(*N,N*-diméthylamino)phénylboronique (119 mg, 0,720 mmol, 2,2 éq) sont

utilisés selon les conditions décrites dans la Procédure générale 5. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (250 mL, EP/CH₂Cl₂ : 3/7 à CH₂Cl₂/EtOH : 9,9/0,1) pour donner un solide blanc (118 mg, 56 %).

Rf (CH₂Cl₂/EtOH : 9,9/0,1) : 0,3

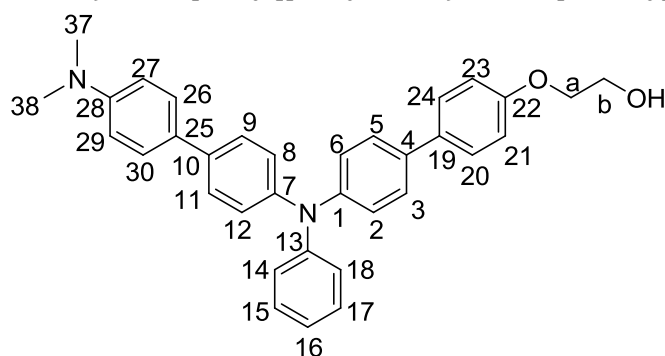
T_{fusion} (°C) : < 50

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,54-7,45 (m, 8H, H₃, H₅, H₉, H₁₁, H₂₀, H₂₄, H₂₆ et H₃₀) ; 7,29 (dd, J = 8,2 et 7,3 Hz, 2H, H₁₅ et H₁₇) ; 7,20-7,17 (m, 6H, H₂, H₆, H₈, H₁₂, H₁₄ et H₁₈) ; 7,04 (t, J = 7,3 Hz, 1H, H₁₆) ; 6,97 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₂₁ et H₂₃) ; 6,85 (d, J = 8,2 Hz, 2H, H₂₇ et H₂₉) ; 4,72 (t, J = 3,2 Hz, 1H, H_c) ; 4,21-3,56 (m, 6H, H_a, H_b et H_g) ; 3,00 (s, 6H, H₃₇ et H₃₈) ; 1,86-1,54 (m, 6H, H_d, H_e et H_f)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 158,2 (C₂₂) ; 149,5 (C₂₈) ; 147,8 (C₁₃) ; 146,7 (C₁ ou C₇) ; 146,0 (C₁ ou C₇) ; 135,7 (C₁₀) ; 134,9 (C₄) ; 133,4 (C₂₅) ; 129,3 (C₁₅, C₁₇ et C₁₉) ; 127,7 (C₂₀ et C₂₄) ; 127,4, 127,4 et 127,0 (C₃, C₅, C₉, C₁₁, C₂₆ et C₃₀) ; 124,6 (C₁₄ et C₁₈) ; 124,2 (C₈ et C₁₂) ; 124,2 (C₂ et C₆) ; 122,8 (C₁₆) ; 115,0 (C₂₁ et C₂₃) ; 113,2 (C₂₇ et C₂₉) ; 99,1 (C_c) ; 67,6 (C_a) ; 65,9 (C_b) ; 62,3 (C_g) ; 40,9 (C₃₇ et C₃₈) ; 30,6 (C_d) ; 25,5 (C_f) ; 19,4 (C_e)

IR, ν en cm⁻¹ : 1493, 1484 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1313, 1284, 1248 (C-O_{ét}) ; 1176, 1126 (C_{Ar}-N) ; 1071, 1035 (C-O_{déf}) ; 841, 820 (C_{Ar}-H_{déf})

2-[4''-(N-[4'''-(diméthylamino)-1,1'-biphényl]phénylamine)-1',1''-biphénoxy]éthanol (51)



Le *N*-(4-(*N,N'*-diméthyl)-1',1''-biphényl)-*N*-(4-(2'-(tétrahydro-2H-pyran-2-yloxy)éthoxy)-1',1''-biphényl)phénylamine **50** (118 mg, 0,202 mmol, 1,0 éq) est utilisée selon les conditions décrites dans la Procédure générale 9. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (50 mL, CH₂Cl₂/EtOH : 9,9/0,1) pour donner un solide blanc (83 mg, 82 %).

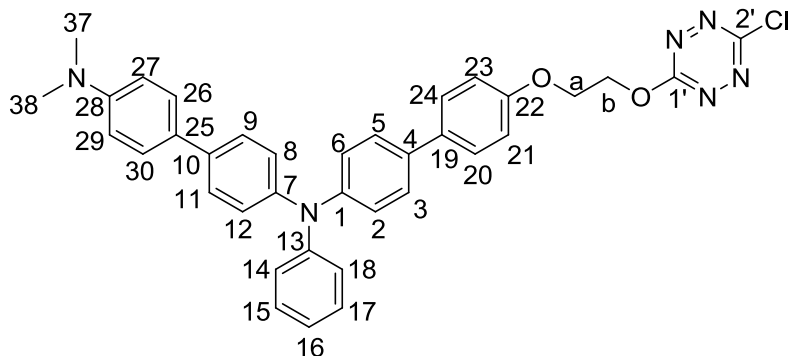
Rf (CH₂Cl₂/EtOH : 9,9/0,1) : 0,3

T_{fusion} (°C) : < 50

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,54-7,45 (m, 8H, H₃, H₅, H₉, H₁₁, H₂₀, H₂₄, H₂₆ et H₃₀) ; 7,29 (dd, J = 8,2 et 7,3 Hz, 2H, H₁₅ et H₁₇) ; 7,20-7,17 (m, 6H, H₂, H₆, H₈, H₁₂, H₁₄ et H₁₈) ; 7,05 (t, J = 7,3 Hz, 1H, H₁₆) ; 6,99 (d, J = 9,2 Hz, 2H, H₂₁ et H₂₃) ; 6,83 (d, J = 9,2 Hz, 2H, H₂₇ et H₂₉) ; 4,12 (t, J = 4,6 Hz, 2H, H_a) ; 4,00 (t, J = 4,6 Hz, 2H, H_b) ; 3,01 (s, 6H, H₃₇ et H₃₈)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 157,9 (C₂₂) ; 149,7 (C₂₈) ; 147,8 (C₁₃) ; 146,8 et 145,9 (C₁ et C₇) ; 135,8 (C₁₀) ; 134,7 (C₄) ; 133,8 (C₂₅) ; 129,3 (C₁₅ et C₁₇) ; 129,0 (C₁₉) ; 127,8 (C₂₀ et C₂₄) ; 127,4, 127,4 et 127,0 (C₃, C₅, C₉, C₁₁, C₂₆ et C₃₀) ; 124,7 (C₁₄ et C₁₈) ; 124,3 (C₈ et C₁₂) ; 124,2 (C₂ et C₆) ; 122,8 (C₁₆) ; 114,9 (C₂₁ et C₂₃) ; 113,0 (C₂₇ et C₂₉) ; 69,3 (C_a) ; 61,6 (C_b) ; 40,8 (C₃₇ et C₃₈)

3-chloro-6-[2'-(4''-[N-(4'''-diméthylamino)-1''',1''''-biphényl]phénylamine)-1',1''-biphénoxy]éthoxy]-s-tétrazine (52)



Le 2-[4''-(*N*-[4'''-(diméthylamino)-1,1'-biphényl]phénylamine)-1',1''-biphénoxy]éthanol **51** (83 mg, 0,166 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 17. Le brut réactionnel est

purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (50 mL, EP/CH₂Cl₂ : 3/7 + Et₃N) pour donner un solide rouge (22 mg, 22 %).

Rf (EP/CH₂Cl₂ : 3/7) : 0,5

T_{fusion} (°C) : 170

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,53-7,42 (m, 8H, H₃, H₅, H₉, H₁₁, H₂₀, H₂₄, H₂₆ et H₃₀) ; 7,27 (dd, J = 8,2 et 7,3 Hz, 2H, H₁₅ et H₁₇) ; 7,17-7,14 (m, 6H, H₂, H₆, H₈, H₁₂, H₁₄ et H₁₈) ; 7,03 (t, J = 7,3 Hz, 1H, H₁₆) ; 6,98 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₂₁ et H₂₃) ; 6,81 (d, J = 6,0 Hz, 2H, H₂₇ et H₂₉) ; 5,03 (t, J = 4,6 Hz, 2H, H_b) ; 4,49 (t, J = 4,6 Hz, 2H, H_a) ; 3,00 (s, 6H, H₃₇ et H₃₈)

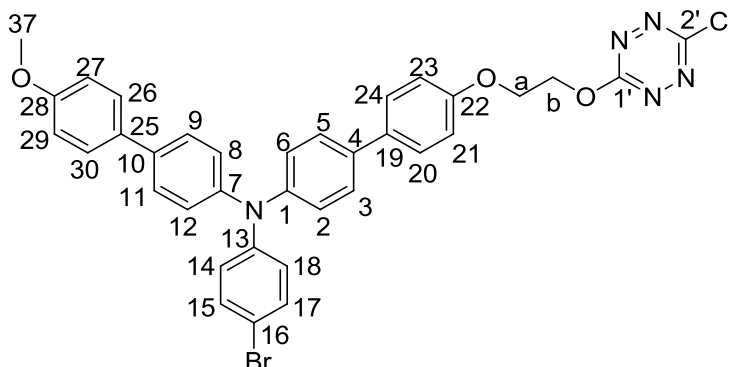
RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 166,7 (C_{1'}) ; 164,7 (C_{2'}) ; 157,4 (C₂₂) ; 149,8 (C₂₈) ; 147,8 (C₁₃) ; 146,9 (C₁ ou C₇) ; 145,9 (C₁ ou C₇) ; 135,9 (C₁₀) ; 134,6 (C₄) ; 134,3 (C₁₉ et C₂₅) ; 129,4 (C₁₅ et C₁₇) ; 127,9 (C₂₀ et C₂₄) ; 127,5 (C₃ et C₅ ou C₉ et C₁₁ ou C₂₆ et C₃₀) ; 127,4 (C₃ et C₅ ou C₉ et C₁₁ ou C₂₆ et C₃₀) ; 127,1 (C₃ et C₅ ou C₉ et C₁₁ ou C₂₆ et C₃₀) ; 124,8 (C₁₄ et C₁₈) ; 124,3 (C₈ et C₁₂) ; 124,2 (C₂ et C₆) ; 122,8 (C₁₆) ; 115,0 (C₂₁ et C₂₃) ; 112,9 (C₂₇ et C₂₉) ; 68,9 (C_b) ; 65,5 (C_a) ; 40,8 (C₃₇ et C₃₈)

IR, ν en cm⁻¹ : 1606, 1493 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1342 (Tz) ; 1277 (C_{Ar}-N_{ét}) ; 1247 (C-O_{ét}) ; 929 (Tz)

HRMS-MALDI, m/z : [M]⁺ calculé pour M = C₃₆H₃₁N₆O₂Cl 614,2197 ; trouvé 614,2184

UV-vis (CH₃CN), λ_{max} (en nm) [ε (en L.mol⁻¹.cm⁻¹)] : 330 [44500] ; 511 [580]

3-[2'-(4''-[N-bromophényl-N-(4'''-méthoxy-1''',1''''-biphényl)amine]-1',1''-biphénoxy)éthoxy]-6-chloro-s-tétrazine (53)



La *N*-(4-bromophényl)-*N*-(4-méthoxy-1',1''-biphényl)-*N*-(4-[2'-éthoxy]-1',1''-biphénoxy)amine **59** (360 mg, 0,635 mmol, 1,0 éq) est utilisée selon les conditions décrites dans la Procédure générale 17. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (50 mL, EP/CH₂Cl₂ : 3/7 + Et₃N) pour donner un solide violet foncé (298 mg, 69 %).

Rf (EP/CH₂Cl₂ : 1/3) : 0,4

T_{fusion} (°C) : 165

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,52 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₂₆ et H₃₀) ; 7,51 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₂₀ et H₂₄) ; 7,46 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₉ et H₁₁) ; 7,45 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₃ et H₅) ; 7,36 (d, J = 9,2 Hz, 2H, H₁₅ et H₁₇) ; 7,16 (d, J = 8,2 Hz, 2H, H₂ et H₆ ou H₈ et H₁₂) ; 7,15 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₂ et H₆ ou H₈ et H₁₂) ; 7,03 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₁₄ et H₁₈) ; 6,99 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₂₁ et H₂₃) ; 6,97 (d, J = 9,2 Hz, 2H, H₂₇ et H₂₉) ; 5,02 (t, J = 4,6 Hz, 2H, H_b) ; 4,48 (t, J = 4,6 Hz, 2H, H_a) ; 3,85 (s, 3H, H₃₇)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 166,7 (C_{1'}) ; 164,7 (C_{2'}) ; 159,0 (C₂₈) ; 157,5 (C₂₂) ; 146,9 (C₁₃) ; 146,3 (C₁ ou C₇) ; 146,0 (C₁ ou C₇) ; 135,8 (C₄ ou C₁₀) ; 135,4 (C₄ ou C₁₀) ; 134,0 (C₂₅) ; 133,1 (C₁₉) ; 132,3 (C₁₅ et C₁₇) ; 127,9 (C₂₀ et C₂₄) ; 127,8 (C₃ et C₅ ou C₉ et C₁₁) ; 127,6 (C₃ et C₅ ou C₉ et C₁₁) ; 127,6 (C₂₆ et C₃₀) ; 125,4 (C₁₄ et C₁₈) ; 124,7 (C₈ et C₁₂) ; 124,6 (C₂ et C₆) ; 115,1 (C₁₆) ; 115,0 (C₂₁ et C₂₃) ; 114,3 (C₂₇ et C₂₉) ; 68,9 (C_b) ; 65,5 (C_a) ; 55,4 (C₃₇)

IR, ν en cm⁻¹ : 1607, 1583, 1485, 1461, 1442 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1375 (Tz) ; 1345, 1319 (C_{Ar}-N_{ét}) ; 1280, 1246, 1198 (C-O_{ét}) ; 1039 (C-Br) ; 930 (Tz) ; 818 (C_{Ar}-H_{déf})

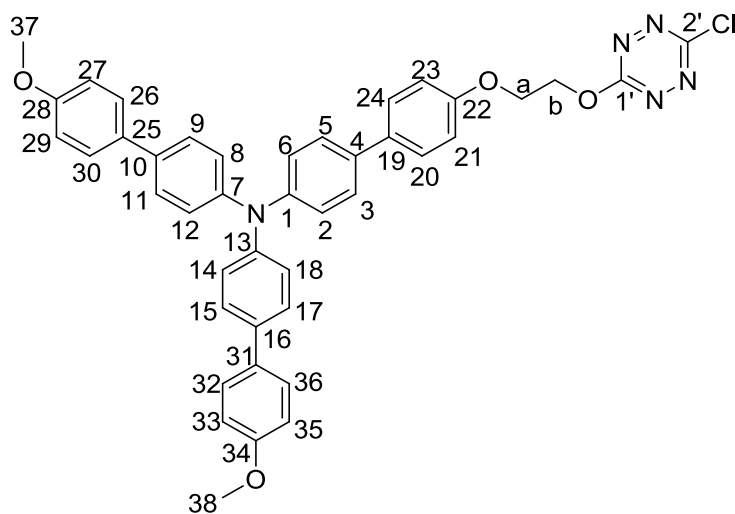
HRMS-ESI, m/z : [M+H]⁺ calculé pour M = C₃₅H₂₇N₅O₃ClBr 680,1064 ; trouvé 680,1035

UV-vis (CH₃CN), λ_{max} (en nm) [ε (en L.mol⁻¹.cm⁻¹)] : 257 [30200] ; 326 [55000] ; 511 [690]

Fluo (CH₃CN), λ_{ém} (en nm) : 412

Durée de vie (CH₃CN, λ_{exc} = 330 nm), τ : 1,18 ; 0,018 ns

E° (C, CH₂Cl₂) vs ferrocène en V : 1,40 ; 0,54 ; -0,82

3-chloro-6-[2'-(4''-[N,N-di-(4'''-méthoxy-1''',1''''-biphényl)amine]-1',1''-biphénoxy)éthoxy]-s-tétrazine (54)

La *N,N*-(4-méthoxy-1',1''-biphényl)-*N*-[4-(2'-éthoxy)-1',1''-biphénoxy]amine **60** (44 mg, 0,074 mmol, 1,0 éq) est utilisée selon les conditions décrites dans la Procédure générale 17. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (100 mL, EP/CH₂Cl₂ : 2/8 + Et₃N) pour donner un solide violet (42 mg, 81 %).

Rf (EP/CH₂Cl₂ : 3/7) : 0,2

T_{fusion} (°C) : 145

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,52 (deux signaux superposés, d, J = 8,7 Hz, 6H, H₂₀, H₂₄, H₂₆, H₃₀, H₃₂ et H₃₆) ; 7,47 (d, J = 8,7 Hz, 4H, H₉, H₁₁, H₁₅ et H₁₇) ; 7,46 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₃ et H₅) ; 7,20 (deux signaux superposés, d, J = 8,2 Hz, 6H, H₂, H₆, H₈, H₁₂, H₁₄ et H₁₈) ; 6,99 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₂₁ et H₂₃) ; 6,97 (d, J = 8,7 Hz, 4H, H₂₇, H₂₉, H₃₃ et H₃₅) ; 5,01 (t, J = 4,6 Hz, 2H, H_b) ; 4,47 (t, J = 4,6 Hz, 2H, H_a) ; 3,85 (s, 6H, H₃₇ et H₃₈)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 166,7 (C₁) ; 164,7 (C₂) ; 159,0 (C₂₈ et C₃₄) ; 157,5 (C₂₂) ; 146,7 (C₁) ; 146,4 (C₇ et C₁₃) ; 135,3 (C₁₀ et C₁₆) ; 134,9 (C₄) ; 134,2 (C₁₉) ; 133,3 (C₂₅ et C₃₁) ; 127,9 (C₂₀, C₂₄) ; 127,8 (C₃, C₅, C₉, C₁₁, C₁₅ et C₁₇) ; 127,5 (C₂₆, C₃₀, C₃₂ et C₃₆) ; 124,6 (C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ; 124,4 (C₂ et C₆) ; 115,0 (C₂₁ et C₂₃) ; 114,3 (C₂₇, C₂₉, C₃₃ et C₃₅) ; 68,9 (C_b) ; 65,5 (C_a) ; 55,4 (C₃₇ et C₃₈)

IR, ν en cm⁻¹ : 2916 (CH₃ él asymétrique) ; 2850 (CH₃ él symétrique) ; 1602, 1493 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1381 (Tz) ; 1327 (C_{Ar}-N_{él}) ; 1246, 1197 (C-O_{él}) ; 932 (Tz) ; 821 (C_{Ar}-H_{déf})

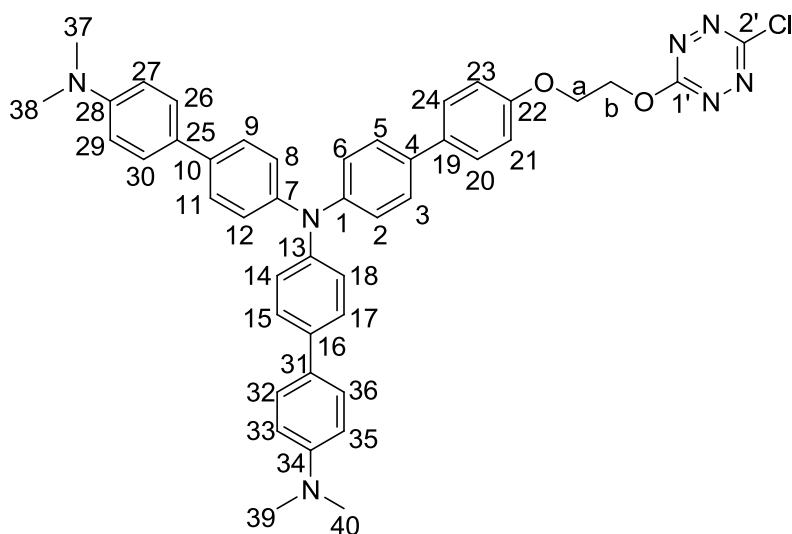
HRMS-MALDI, m/z : [M]⁺ calculé pour M = C₄₂H₃₄N₅O₄Cl 707,2299 (100 %), 708,2333 (45 %) ; trouvé 707,2313 (100 %), 708,2362 (48 %)

UV-vis (CH₃CN), λ_{max} (en nm) [ε (en L.mol⁻¹.cm⁻¹)] : 260 [36500] ; 336 [58400] ; 511 [715]

Fluo (CH₃CN), λ_{ém} (en nm) [Φ] : 418 [0,01]

Durée de vie (CH₃CN, λ_{exc} = 330 nm), τ : 1,61, 0,015 ns

E° (C, CH₂Cl₂) vs ferrocène en V : 1,15 ; 0,31 ; -0,96

3-chloro-6-[4''-(N,N-di-[4'''-(diméthylamino)-1,1'-biphényl]amine)-1',1''-biphénoxy]éthoxy)-s-tétrazine (55)

Le 2-[4''-(N,N-di-[4'''-(diméthylamino)-1,1'-biphényl]amine)-1',1''-biphénoxy]éthanol **61** (25 mg, 0,040 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 17. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (80 mL, EP/CH₂Cl₂ : 3/7 à CH₂Cl₂/EtOH : 9,9/0,1 + Et₃N) pour donner un solide violet foncé (13 mg, 43 %).

Rf (EP/CH₂Cl₂ : 3/7) : 0,2

T_{fusion} (°C) : 122

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,52-7,45 (m, 12H, H₃, H₅, H₉, H₁₁, H₁₅, H₁₇, H₂₀, H₂₄, H₂₆, H₃₀, H₃₂ et H₃₆) ; 7,26-7,20 (m, 6H, H₂, H₆, H₈, H₁₂, H₁₄ et H₁₈) ; 6,99 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₂₁ et H₂₃) ; 6,90 (d, J = 8,2 Hz, 4H, H₂₇, H₂₉, H₃₃ et H₃₅) ; 5,03 (t, J = 4,4 Hz, 2H, H_b) ; 4,49 (t, J = 4,4 Hz, 2H, H_a) ; 3,01 (s, 12H, H₃₇, H₃₈, H₃₉ et H₄₀)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 166,7 (C_{1'}) ; 164,7 (C_{2'}) ; 157,4 (C₂₂) ; 146,8 (C₂₈ et C₃₄) ; 146,0 (C₁, C₇ et C₁₃) ; 134,6 (C₄ et C₁₉) ; 134,3 (C₁₀ et C₁₆) ; 133,9 (C₂₅ et C₃₁) ; 128,0 et 127,9 et 127,5 et 127,1 (C₃, C₅ et C₉, C₁₁, C₁₅, C₁₇ et C₂₀, C₂₄ et C₂₆, C₃₀, C₃₂, C₃₆) ; 124,6 (C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ; 124,2 (C₂ et C₆) ; 115,0 (C₂₇, C₂₉, C₃₃ et C₃₅) ; 114,9 (C₂₁ et C₂₃) ; 68,9 (C_b) ; 65,5 (C_a) ; 41,2 (C₃₇, C₃₈, C₃₉ et C₄₀)

IR, ν en cm⁻¹ : 2917 (CH₃ él asymétrique) ; 2850 (CH₃ él symétrique) ; 1607, 1494 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1344 (Tz) ; 1323 (C_{Ar}-N_{él}) ; 1197, 1113 (C-O_{él}) ; 1041 (C-N_{al}) ; 946 (Tz) ; 813 (C_{Ar}-H_{déf})

HRMS-MALDI, m/z : [M]⁺ calculé pour M = C₄₄H₄₀N₇O₂Cl 733,2932 (100 %), 734,2966 (47 %), 735,2903 (32 %), 736,2936 (15 %) ; trouvé 733,2949 (100 %), 734,3003 (47 %), 735,2972 (44 %), 736,2966 (24 %)

UV-vis (CH₃CN), λ_{max} (en nm) [ε (en L.mol⁻¹.cm⁻¹)] : 345 [43500] ; 504 [690]

Fluo (CH₃CN), λ_{ém} (en nm) [Φ] : 426 [0,06]

E° (C, CH₂Cl₂) vs ferrocène en V : 0,66 ; 0,48 ; 0,13 ; -1,27

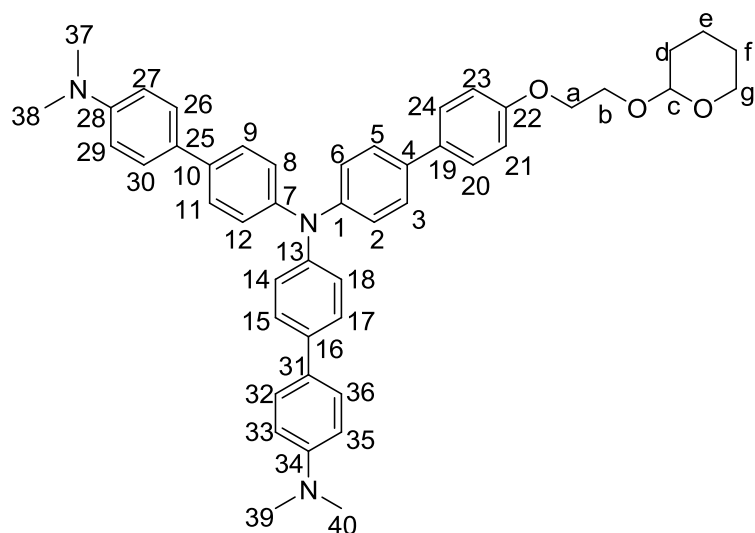
Partie expérimentale

H_z, 4H, H₂₇, H₂₉, H₃₃ et H₃₅) ; 4,74 (t, J = 3,7 Hz, 1H, H_c) ; 4,22-3,54 (m, 6H, H_a, H_b et H_g) ; 3,85 (s, 6H, H₃₇ et H₃₈) ; 1,87-1,53 (m, 6H, H_d, H_e et H_f)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 158,9 (C₂₈ et C₃₄) ; 158,3 (C₂₂) ; 146,5 (C₁, C₇ et C₁₃) ; 135,2 (C₄, C₁₀ et C₁₆) ; 133,4 (C₁₉) ; 133,3 (C₂₅ et C₃₁) ; 127,8 (C₂₀ et C₂₄) ; 127,7 (C₃, C₅, C₉, C₁₁, C₁₅ et C₁₇) ; 127,5 (C₂₆, C₃₀, C₃₂ et C₃₆) ; 124,5 (C₂, C₆, C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ; 115,1 (C₂₁ et C₂₃) ; 114,3 (C₂₇, C₂₉, C₃₃ et C₃₅) ; 99,1 (C_c) ; 67,6 (C_a) ; 65,9 (C_g) ; 62,3 (C_b) ; 55,4 (C₃₇ et C₃₈) ; 30,6 (C_d) ; 25,5 (C_f) ; 19,5 (C_e)

IR, ν en cm⁻¹ : 1602, 1493 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1281, 1246 (C-O_{él}) ; 1176 (C_{Ar}-N_{él}) ; 1039 (C-O_{déf}) ; 846, 835, 820 (C_{Ar}-H_{déf})

N,N-di-[4''-(*N,N*'-diméthyl)-1',1''-biphényl]-*N*-(4''-(2-(tétrahydro-2H-pyran-2-yloxy)éthoxy)-1',1''-biphényl)amine (58)



Le 2-[2'-(4''-[4'''-*N,N*-di-(4''''-bromophényl)aniline]phénoxy)éthoxy]tétrahydro-2H-pyrane **48** (510 mg, 0,818 mmol, 1,0 éq) et l'acide 4-(*N,N*-diméthylamino)phénylboronique (297 mg, 1,80 mmol, 2,2 éq) sont utilisés selon les conditions décrites dans la Procédure générale 5. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (150 mL, Cy/AcOEt : 1/9) avec un dépôt solide pour donner un solide blanc (81 mg, 14 %).

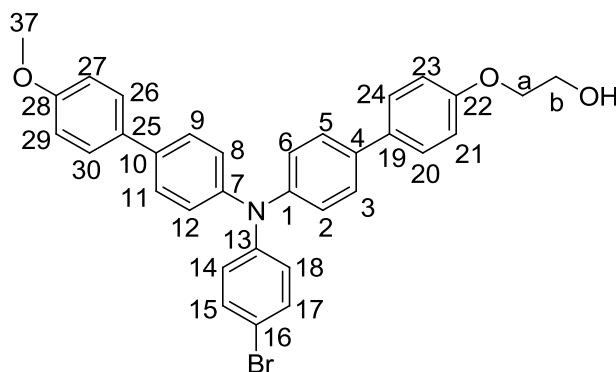
Rf (Cy/AcOEt : 1/9) : 0,1

T_{fusion} (°C) : < 50

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,52-7,47 (m, 12H, H₃, H₅, H₉, H₁₁, H₁₅, H₁₇, H₂₀, H₂₄, H₂₆, H₃₀, H₃₂ et H₃₆) ; 7,22-7,19 (m, 6H, H₂, H₆, H₈, H₁₂, H₁₄ et H₁₈) ; 7,00 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₂₁ et H₂₃) ; 6,82 (d, J = 8,7 Hz, 4H, H₂₇, H₂₉, H₃₃ et H₃₅) ; 4,75 (t, J = 3,4 Hz, 1H, H_c) ; 4,20-3,86 (m, 6H, H_a, H_b et H_g) ; 3,00 (s, 12H, H₃₇, H₃₈, H₃₉ et H₄₀) ; 1,67-1,45 (m, 6H, H_d, H_e et H_f)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 158,2 (C₂₂) ; 149,7 (C₂₈ et C₃₄) ; 146,7 (C₁) ; 146,0 (C₇ et C₁₃) ; 135,7 (C₁₀ et C₁₆) ; 134,8 (C₄) ; 133,6 (C₂₅ et C₃₁) ; 129,1 (C₁₉) ; 127,7 (C₂₀ et C₂₄) ; 127,6 (C₃ et C₅) ; 127,4 (C₉, C₁₁, C₁₅ et C₁₇) ; 127,0 (C₂₆, C₃₀, C₃₂ et C₃₆) ; 124,6 (C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ; 124,1 (C₂ et C₆) ; 115,1 (C₂₇, C₂₉, C₃₃ et C₃₅) ; 113,0 (C₂₁ et C₂₃) ; 99,1 (C_c) ; 67,6 (C_a) ; 66,0 (C_b) ; 62,3 (C_g) ; 41,2 (C₃₇, C₃₈, C₃₉ et C₄₀) ; 30,6 (C_d) ; 25,5 (C_f) ; 19,5 (C_e)

IR, ν en cm⁻¹ : 1608, 1494 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1249 (C-O_{él}) ; 1177 (C_{Ar}-N_{él}) ; 989, 869 (C_{Ar}-H_{déf})

***N*-(4-bromophényl)-*N*-(4-méthoxy-1',1''-biphényl)-*N*-(4-[2'-éthoxy]-1',1''-biphénoxy)amine (59)**

La *N*-(4-bromophényl)-*N*-(4-méthoxy-1',1''-biphényl)-*N*-(4-[2'-(tétrahydro-2H-pyran-2''-yloxy)éthoxy]biphényl)amine **56** (400 mg, 0,615 mmol, 1,0 éq) est utilisée selon les conditions décrites dans la Procédure générale 9. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (50 mL, CH₂Cl₂/EtOH : 9,5/0,5) pour donner un solide blanc (347 mg, quantitatif).

Rf (CH₂Cl₂/EtOH : 9,5/0,5) : 0,2

T_{fusion} (°C) : 121

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,52 (d, J = 8,7 Hz, 4H, H₂₀, H₂₄, H₂₆ et H₃₀) ; 7,47 (d, J = 8,7 Hz, 4H, H₃, H₅, H₉ et H₁₁) ; 7,36 (d, J = 9,2 Hz, 2H, H₁₅ et H₁₇) ; 7,16 (d, J = 8,7 Hz, 4H, H₂, H₆, H₈ et H₁₂) ; 7,03 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₁₄ et H₁₈) ; 7,00 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₂₁ et H₂₃) ; 6,98 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₂₇ et H₂₉) ; 4,13 (t, J = 4,6 Hz, 2H, H_a) ; 4,00 (t, J = 4,6 Hz, 2H, H_b) ; 3,87 (s, 3H, H₃₇)

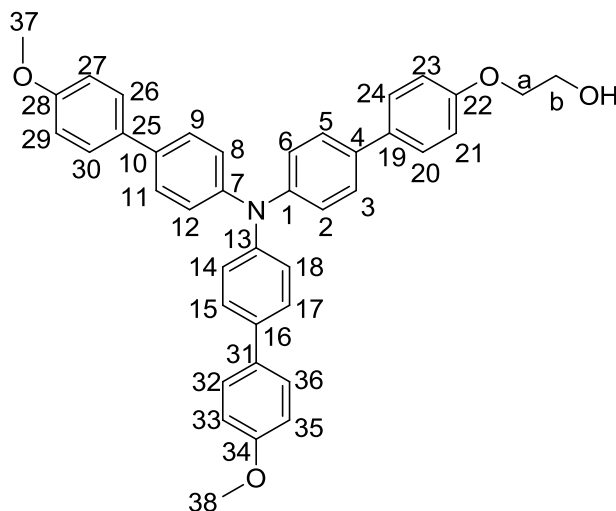
RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 158,9 (C₂₈) ; 157,9 (C₂₂) ; 146,7 (C₁₃) ; 146,0 (C₁ ou C₇) ; 145,9 (C₁ ou C₇) ; 135,6 (C₄ ou C₁₀) ; 135,5 (C₄ ou C₁₀) ; 133,3 (C₂₅) ; 132,9 (C₁₉) ; 132,2 (C₁₅ et C₁₇) ; 127,8 (C₂₀ et C₂₄) ; 127,7 (2 signaux : C₃, C₅ et C₉, C₁₁) ; 127,5 (C₂₆ et C₃₀) ; 125,2 (C₁₄ et C₁₈) ; 124,5 (C₈ et C₁₂) ; 124,5 (C₂ et C₆) ; 114,9 (C₁₆, C₂₁ et C₂₃) ; 114,2 (C₂₇ et C₂₉) ; 69,2 (C_a) ; 61,3 (C_b) ; 55,3 (C₃₇)

IR, ν en cm⁻¹ : 2950 (C-H_{ét}) ; 1608, 1585, 1493, 1485 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1316, 1285, 1251 (C-O_{ét}) ; 1177, 1162, 1136 (C_{Ar}-N) ; 1071, 1034 (C-O_{déf}) ; 969, 925 (C_{Ar}-H_{déf})

UV-vis (CH₃CN), λ_{max} (en nm) [ε (en L.mol⁻¹.cm⁻¹)] : 256 [22600] ; 327 [39400]

Fluo (CH₃CN), λ_{ém} (en nm) [Φ] : 411 [0,06]

Durée de vie (CH₃CN, λ_{exc} = 330 nm), τ : 1,20 ; 0,023 ns

***N,N*-(4-méthoxy-1',1''-biphényl)-*N*-(4-[2'-éthoxy]-1',1''-biphénoxy)amine (60)**

La *N,N*-di-(4-méthoxy-1',1''-biphényl)-*N*-(4-[2'-(tétrahydro-2H-pyran-2''-yloxy)éthoxy]biphényl)amine **57** (195 mg, 0,288 mmol, 1,0 éq) est utilisée selon les conditions décrites dans la Procédure générale 9. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (100 mL, CH₂Cl₂/EtOH : 9,9/0,1) pour donner un solide blanc (44 mg, 26 %).

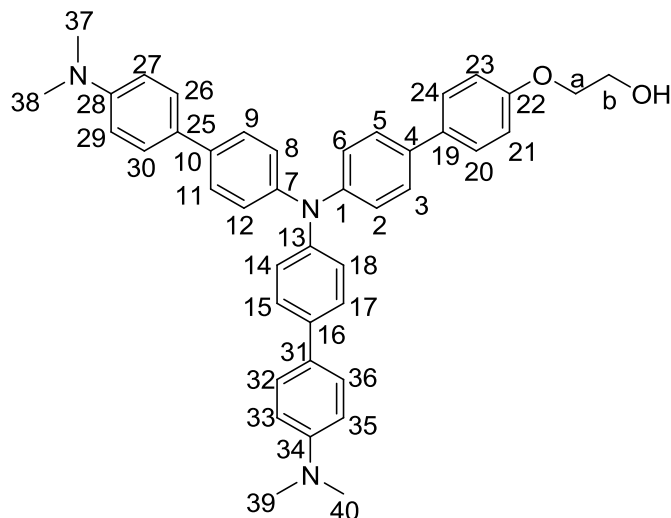
Rf (CH₂Cl₂/EtOH : 9,9/0,1) : 0,5

T_{fusion} (°C) : < 50

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,53 (deux signaux superposés, d, J = 8,7 Hz, 6H, H₂₀, H₂₄, H₂₆, H₃₀, H₃₂ et H₃₆) ; 7,47 (deux signaux superposés, d, J = 8,7 Hz, 6H, H₃, H₅, H₉, H₁₁, H₁₅ et H₁₇) ; 7,21 (deux signaux

superposés, d, J = 8,7 Hz, 6H, H₂, H₆, H₈, H₁₂, H₁₄ et H₁₈) ; 6,99 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₂₁ et H₂₃) ; 6,98 (d, J = 8,7 Hz, 4H, H₂₇, H₂₉, H₃₃ et H₃₅) ; 4,12 (t, J = 4,4 Hz, 2H, H_a) ; 4,00 (t, J = 4,4 Hz, 2H, H_b) ; 3,86 (s, 6H, H₃₇ et H₃₈)
RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 158,9 (C₂₈ et C₃₄) ; 158,0 (C₂₂) ; 146,6 (C₁) ; 146,4 (C₇ et C₁₃) ; 135,3 (C₁₀ et C₁₆) ; 135,0 (C₄) ; 133,8 (C₁₉) ; 133,3 (C₂₅ et C₃₁) ; 127,9 (C₂₀ et C₂₄) ; 127,8 (C₃, C₅, C₉, C₁₁, C₁₅ et C₁₇) ; 127,5 (C₂₆, C₃₀, C₃₂ et C₃₆) ; 124,5 (C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ; 124,4 (C₂ et C₆) ; 115,0 (C₂₁ et C₂₃) ; 114,3 (C₂₇, C₂₉, C₃₃ et C₃₅) ; 69,4 (C_a) ; 61,6 (C_b) ; 55,4 (C₃₇ et C₃₈)
IR, ν en cm⁻¹ : 1602, 1494 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1245 (C-O_{ét}) ; 1176 (C_{Ar}-N_{ét})

2-[4''-(*N,N*-di-[4'''-(diméthylamino)-1,1'-biphényl]amine)-1,1''-biphénoxy]éthanol (61)



La *N,N*-di-[4''-(*N,N'*-diméthyl)-1',1''-biphényl]-*N*-(4''-(2-(tétrahydro-2H-pyran-2-yloxy)éthoxy)-1',1''-biphényl)amine **58** (81 mg, 0,12 mmol, 1,0 éq) est utilisée selon les conditions décrites dans la Procédure générale 9. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (10 mL, CH₂Cl₂/EtOH : 9,9/0,1) pour donner un solide blanc (15 mg, 21 %).

Rf (CH₂Cl₂/EtOH : 9,9/0,1) : 0,3

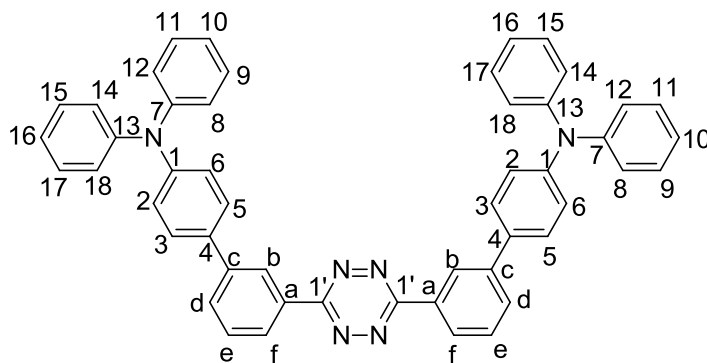
T_{fusion} (°C) : < 50

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,53-7,45 (m, 12H, H₃, H₅, H₉, H₁₁, H₁₅, H₁₇, H₂₀, H₂₄, H₂₆, H₃₀, H₃₂ et H₃₆) ; 7,21-7,18 (m, 6H, H₂, H₆, H₈, H₁₂, H₁₄ et H₁₈) ; 6,98 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₂₁ et H₂₃) ; 6,83 (d, J = 8,7 Hz, 4H, H₂₇, H₂₉, H₃₃ et H₃₅) ; 4,13 (t, J = 4,6 Hz, 2H, H_a) ; 4,00 (t, J = 4,6 Hz, 2H, H_b) ; 3,00 (s, 12H, H₃₇, H₃₈, H₃₉ et H₄₀)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 157,9 (C₂₂) ; 149,7 (C₂₈ et C₃₄) ; 146,8 (C₁) ; 146,0 (C₇ et C₁₃) ; 135,8 (C₁₀ et C₁₆) ; 134,7 (C₄) ; 133,9 (C₂₅ et C₃₁) ; 132,3 (C₁₉) ; 127,8 (C₂₀ et C₂₄) ; 127,4 (C₃, C₅, C₉, C₁₁, C₁₅ et C₁₇) ; 127,1 (C₂₆, C₃₀, C₃₂ et C₃₆) ; 124,6 (C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ; 124,1 (C₂ et C₆) ; 115,0 (C₂₇, C₂₉, C₃₃ et C₃₅) ; 113,1 (C₂₁ et C₂₃) ; 68,9 (C_a) ; 65,5 (C_b) ; 41,2 (C₃₇, C₃₈, C₃₉ et C₄₀)

II- Molécules du troisième chapitre

3,6-di-[3'-(4''-triphénylamine)-phényl]-*s*-tétrazine (63)



La 3,6-di-(3'-bromophényl)-*s*-tétrazine **69** (614 mg, 1,57 mmol, 1,0 éq) est utilisée selon les conditions décrites dans la Procédure générale 1. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (50 mL, cyclohexane/toluène : 5/5) pour donner une poudre orange (217 mg, 19 %).

Rf (CH₂Cl₂) : 0,15

T_{fusion} (°C) : 92

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 8,91 (dd, J = 1,8 et 1,8 Hz, 2H, H_b) ; 8,60 (ddd, J = 7,8 ; 1,8 et 1,8 Hz, 2H, H_f) ; 7,85 (ddd, J = 7,8 ; 1,8 et 0,9 Hz, 2H, H_d) ; 7,66 (dd, J = 7,8 et 7,8 Hz, 2H, H_c) ; 7,61 (d, J = 8,7 Hz, 4H, H₃ et H₅) ; 7,31 (dd, J = 8,7 et 7,3 Hz, 8H, H₉, H₁₁, H₁₅ et H₁₇) ; 7,21-7,17 (m, 12H, H₂, H₆, H₈, H₁₂, H₁₄ et H₁₈) ; 7,08 (td, J = 7,3 et 1,4 Hz, 4H, H₁₀ et H₁₆)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 164,1 (C_{1'}) ; 147,9 (C₁) ; 147,7 (C₇ et C₁₃) ; 141,8 (C_c) ; 133,8 (C_a) ; 132,3 (C₄) ; 130,8 (C_d) ; 129,9 (C_e) ; 129,5 (C₉, C₁₁, C₁₅ et C₁₇) ; 128,0 (C₃ et C₅) ; 126,3 (C_f) ; 126,1 (C_b) ; 124,7 (C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ; 123,8 (C₂ et C₆) ; 123,3 (C₁₀ et C₁₆)

IR, ν en cm⁻¹ : 2920 (C_{Ar}-H_{ét}) ; 1587, 1515, 1483 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1382 (C_{Ar}-N) ; 1271 (Tz) ; 918, 835 (C_{Ar}-H_{déf})

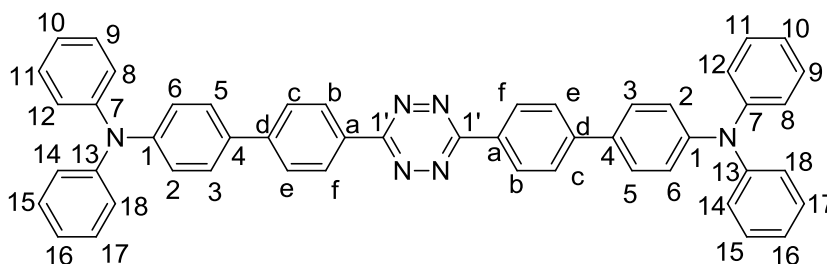
HRMS-ESI, m/z : [M+H]⁺ calculé pour M = C₅₀H₃₆N₆ 721,3080 ; trouvé 721,3098

UV-vis (CH₂Cl₂), λ_{max} (en nm) [ε (en L.mol⁻¹.cm⁻¹)] : 304 [64000] ; 546 [539]

E° (C, CH₂Cl₂) vs ferrocène en V : 0,44

E_{pic réd} (C, CH₂Cl₂) vs ferrocène en V : -1,67 (non réversible)

3,6-di-(4'-(4"-triphénylamine)phényl)-s-tétrazine (64)



La 3,6-di-(4'-bromophényl)-s-tétrazine **70** (206 mg, 0,530 mmol, 1,0 éq) est utilisée selon les conditions décrites dans la Procédure générale 1. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (200 mL, EP/CH₂Cl₂ : 1/9 à CH₂Cl₂) avec un dépôt solide pour donner des cristaux orange (75 mg, 24 %).

R_f (EP/CHCl₃ : 5/5) : 0,35

T_{fusion} (°C) : 92

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 8,70 (d, J = 8,2 Hz, 2H, H_b et H_f) ; 7,82 (d, J = 8,2 Hz, 2H, H_c et H_e) ; 7,59 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₃ et H₅) ; 7,30 (dd, J = 8,2 et 7,3 Hz, 4H, H₉, H₁₁, H₁₅ et H₁₇) ; 7,19-7,15 (m, 6H, H₂, H₆, H₈, H₁₂, H₁₄ et H₁₈) ; 7,07 (t, J = 7,3 Hz, 2H, H₁₀ et H₁₆)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 163,8 (C_{1'}) ; 148,3 (C₁) ; 147,6 (C₇ et C₁₃) ; 144,9 (C_d) ; 133,3 (C₄) ; 131,7 (C_a) ; 129,5 (C₉, C₁₁, C₁₅ et C₁₇) ; 128,5 (C_b et C_f) ; 128,0 (C₃ et C₅) ; 127,4 (C_c et C_e) ; 124,9 (C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ; 123,5 (C₂, C₆, C₁₀ et C₁₆)

IR, ν en cm⁻¹ : 1483 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1271 (C_{Ar}-N)

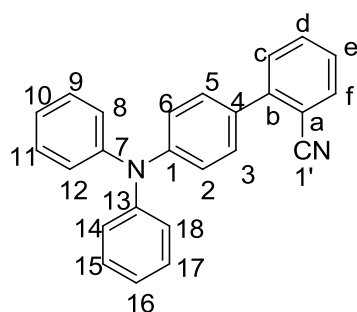
HRMS-ESI, m/z : [M+H]⁺ calculé pour M = C₅₀H₃₆N₆ 721,3080 ; trouvé 721,3079

UV-vis (CH₂Cl₂), λ_{max} (en nm) [ε (en L.mol⁻¹.cm⁻¹)] : 304 [70700] ; 412 [58600]

E° (C, CH₂Cl₂) vs ferrocène en V : 0,45

E_{pic réd} (C, CH₂Cl₂) vs ferrocène en V : -1,50 (non réversible)

2-(4'-triphénylamine)benzonitrile (65)



Le 2-bromobenzonitrile (204 mg, 1,12 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 1. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (150 mL, EP/CH₂Cl₂ : 9/1 à 5/5) pour donner un solide blanc (109 mg, 28 %).

R_f (EP/CH₂Cl₂ : 5/5) : 0,45

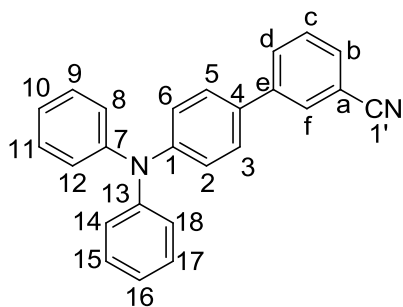
T_{fusion} (°C) : 136

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,75 (dd, J = 7,8 et 0,9 Hz, 1H, H_f) ; 7,62 (ddd, J = 7,8 ; 7,8 et 0,9 Hz, 1H, H_d) ; 7,52 (dd, J = 7,8 et 0,9 Hz, 1H, H_c) ; 7,45 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₃ et H₅) ; 7,40 (ddd, J = 7,8 ; 7,8 et 0,9 Hz, 1H, H_e) ; 7,31 (dd, J = 7,3 et 7,3 Hz, 4H, H₉, H₁₁, H₁₅ et H₁₇) ; 7,18 (d, J = 7,8 Hz, 4H, H₈, H₁₂, H₁₄ et H₁₈) ; 7,16 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₂ et H₆) ; 7,09

(t, J = 7,3 Hz, 2H, H₁₀ et H₁₆)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 148,5 (C₁) ; 147,4 (C₇, C₁₃) ; 145,2 (C_b) ; 134,0 (C_f) ; 132,9 (C_d) ; 131,3 (C₄) ; 129,9 (C_c) ; 129,6 (C₃, C₅) ; 129,5 (C₉, C₁₁, C₁₅, C₁₇) ; 127,1 (C_e) ; 125,2 (C₈, C₁₂, C₁₄, C₁₈) ; 123,6 (C₁₀, C₁₆) ; 122,5 (C₂, C₆) ; 119,1 (C_{1'}) ; 110,9 (C_a)

IR, ν en cm⁻¹ : 3058 (C_{Ar}-H_{ét}) ; 2221 (C≡N_{ét}) ; 1587, 1516, 1476, 1443 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1332, 1273 (C_{Ar}-N) ; 839, 831 (C_{Ar}-H_{déf})

3-(4'-triphénylamine)-benzonitrile (66, nit5)

Le 3-bromobenzonitrile (205 mg, 1,13 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 1. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (150 mL, EP/CH₂Cl₂ : 8/2) pour donner un solide blanc (63 mg, 35 %).

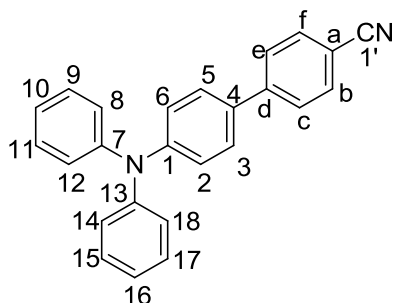
Rf (EP/CH₂Cl₂ 5/5) : 0,2

T_{fusion} (°C) : 126

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,84 (s, 1H, H_f) ; 7,79 (dd, J = 7,8 et 1,4 Hz, 1H, H_d) ; 7,58 (dd, J = 7,8 et 1,4 Hz, 1H, H_c) ; 7,52 (d, J = 7,8 Hz, 1H, H_b) ; 7,44 (d, J = 7,8 Hz, 2H, H₃ et H₅) ; 7,30 (dd, J = 7,3 et 7,8 Hz, 4H, H₉, H₁₁, H₁₅ et H₁₇) ; 7,16 (m, 6H, H₂, H₆, H₈, H₁₂, H₁₄ et H₁₈) ; 7,08 (td, J = 7,3 et 0,9 Hz, 2H, H₁₀ et H₁₆)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 148,2 (C₁) ; 147,3 (C₇ et C₁₃) ; 141,8 (C_e) ; 132,1 (C₄) ; 130,9 (C_d) ; 130,1 (C_f et C_b) ; 129,6 (C_c) ; 129,4 (C₉, C₁₁, C₁₅ et C₁₇) ; 127,7 (C₃ et C₅) ; 124,8 (C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ; 123,5 (C₁₀ et C₁₆) ; 123,3 (C₂ et C₆) ; 119,0 (C_{1'}) ; 112,9 (C_a)

IR, ν en cm⁻¹ : 3031 (C_{Ar}-H_{él}) ; 2360, 2230 (C≡N_{él}) ; 1584, 1514, 1475 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1332, 1275, 1173 (C_{Ar}-N) ; 897, 835 (C_{Ar}-H_{déf})

4-(4'-triphénylamine)-benzonitrile (67, nit4)

Le 4-bromobenzonitrile (205 mg, 1,13 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 1. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (100 mL, EP/CH₂Cl₂ : 7/3) pour donner un solide blanc (172 mg, 44 %).

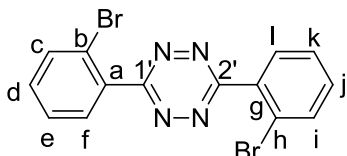
Rf (CH₂Cl₂/EP : 1/1) : 0,5

T_{fusion} (°C) : 144

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,69 (d, J = 8,2 Hz, 2H, H_e et H_c) ; 7,65 (d, J = 8,2 Hz, 2H, H_f et H_b) ; 7,47 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₃ et H₅) ; 7,30 (dd, J = 8,7 et 7,3 Hz, 4H, H₉, H₁₁, H₁₅ et H₁₇) ; 7,15 (deux signaux superposés, d, J = 8,7 Hz, 6H, H₂, H₆, H₈, H₁₂, H₁₄ et H₁₈) ; 7,09 (dd, J = 7,3 Hz, 2H, H₁₀ et H₁₆)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 148,7 (C₁) ; 147,4 (C₇ et C₁₃) ; 145,1 (C_d) ; 132,7 (C_f et C_b) ; 132,2 (C₄) ; 129,5 (C₉, C₁₁, C₁₅ et C₁₇) ; 128,0 (C₃ et C₆) ; 127,0 (C_e et C_c) ; 125,0 (C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ; 123,7 (C₁₀ et C₁₆) ; 123,1 (C₂ et C₆) ; 119,2 (C_{1'}) ; 110,1 (C_a)

IR, ν en cm⁻¹ : 2988, 2912 (C_{Ar}-H_{él}) ; 2221 (C≡N_{él}) ; 1608, 1587, 1517, 1488 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1316, 1284, 1240, 1177 (C_{Ar}-N) ; 1107, 1067, 1040 ; 805 (C_{Ar}-H_{déf})

3,6-di-(2'-bromophényl)-s-tétrazine (68)

Mode opératoire 1 : Le 2-bromobenzonitrile (1,80 g, 9,92 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 14. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (100 mL, EP/CH₂Cl₂ : 5/5) pour donner une poudre rose (686 mg, 35 %).

Mode opératoire 2 : Dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant à eau, sont placés le 1,4-di-(2'-bromophényl)-1,4-dichloro-2,3-diaza-1,3-butadiène **80** (1,565 g, 3,60 mmol, 1,0 éq), l'acétonitrile (30 mL) et l'hydrazine monohydratée (0,30 mL, 3,96 mmol, 1,1 éq). Le milieu réactionnel est laissé 30 minutes à 50 °C sous agitation magnétique. Alors le carbonate de potassium K₂CO₃ (1,753 g, 12,68 mmol, 3,5 éq) est ajouté. Le milieu réactionnel est laissé 13 heures à reflux sous agitation magnétique. Le brut réactionnel est filtré, le filtrat est concentré par distillation sous pression réduite avant d'être oxydé dans les conditions décrites dans la Procédure générale 14 pour l'étape 2. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (200 mL, EP/AcOEt : 1/9 à 2/8) pour donner une poudre rose (1,425 g, 74 %).

Rf (CH₂Cl₂) : 0,7

T_{fusion} (°C) : 117

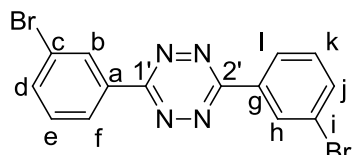
RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 8,07 (dd, J = 7,8 et 1,8 Hz, 2H, H_c et H_i) ; 7,84 (dd, J = 7,8 et 0,9 Hz, 2H, H_f et H_l) ; 7,59 (ddd, J = 7,8 ; 7,8 et 1,4 Hz, 2H, H_d et H_j) ; 7,44 (ddd, J = 7,8 ; 7,8 et 1,4 Hz, 2H, H_e et H_k)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 165,7 (C_{1'} et C_{2'}) ; 134,6 (C_c et C_i) ; 133,6 (C_a et C_g) ; 132,8 (C_d et C_j) ; 132,5 (C_f et C_l) ; 128,1 (C_e et C_k) ; 122,6 (C_b et C_h)

IR, ν en cm⁻¹ : 3046-2950 (C_{Ar}-H_{él}) ; 1591, 1439 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1387, 1115 ; 1024 (C-Br) ; 893 (C_{Ar}-H_{déf})

HRMS-ESI, m/z : [M+Na]⁺ calculé pour M = C₁₄H₈Br₂N₄ 414,8993 (100 %), 412,9013 (51 %), 416,8972 (49 %) ; trouvé 414,8961 (100 %), 412,8981 (52 %), 416,8934 (48 %)

UV-vis (CH₂Cl₂), λ_{max} (en nm) : 275 ; 540

3,6-di-(3'-bromophényl)-s-tétrazine (69)

Le 3-bromobenzonitrile (1,83 g, 10,0 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 14. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (150 mL, EP/CH₂Cl₂ : 5/5) pour donner une poudre rose (1,43 g, 74 %).

Rf (CH₂Cl₂) : 0,9

T_{fusion} (°C) : 244

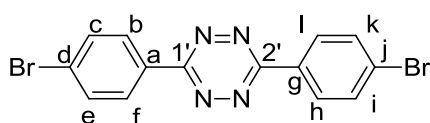
RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 8,83 (dd, J = 1,8 et 1,8 Hz, 2H, H_b et H_h) ; 8,60 (ddd, J = 7,8 ; 1,8 et 0,9 Hz, 2H, H_f et H_i) ; 7,79 (ddd, J = 7,8 ; 1,8 et 0,9 Hz, 2H, H_d et H_j) ; 7,51 (dd, J = 7,8 et 7,8 Hz, 2H, H_e et H_k)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 163,4 (C_{1'} et C_{2'}) ; 136,0 (C_d et C_j) ; 133,7 (C_a et C_g) ; 131,1 (C_b et C_h) ; 131,0 (C_e et C_k) ; 126,7 (C_f et C_i) ; 123,7 (C_c et C_l)

IR, ν en cm⁻¹ : 1563, 1481, 1448 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1424 ; 1378 (Tz) ; 1232 ; 1069 (C-Br) ; 992, 921 (C_{Ar}-H) ; 880 (Tz)

HRMS-MALDI, m/z : [M+H]⁺ calculé pour M = C₁₄H₈Br₂N₄ 392,9173 (100 %), 390,9194 (51 %), 394,9153 (49 %) ; trouvé 392,9184 (100 %), 390,9187 (52 %), 394,9172 (48 %)

UV-vis (CH₂Cl₂), λ_{max} (en nm) : 294 ; 547

3,6-di-(4'-bromophényl)-s-tétrazine (70)

Le 4-bromobenzonitrile (1,82 g, 10,0 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 14. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (300 mL, CH₂Cl₂) avec dépôt solide pour donner une poudre rose (686 mg, 35 %).

Rf (CH₂Cl₂) : 0,9

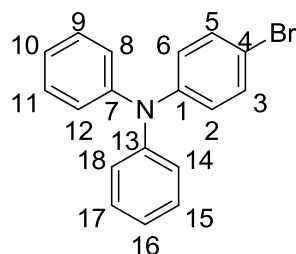
T_{fusion} (°C) : > 260

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,87 (d, J = 8,7 Hz, 4H, H_b, H_f, H_h et H_i) ; 7,64 (d, J = 8,7 Hz, 4H, H_c, H_e, H_j et H_k)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 167,4 (C_{1'} et C_{2'}) ; 132,7 (C_c, C_e, C_i et C_k) ; 129,4 (C_b, C_f, C_h et C_j) ; 129,0 (C_a et C_g) ; 125,9 (C_d et C_l)

IR, ν en cm⁻¹ : 1587, 1406 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1392 (Tz) ; 1105, 1068 ; 1006 (C-Br) ; 915 (Tz) ; 836, 825 (C_{Ar}-H)

UV-vis (CH₂Cl₂), λ_{max} (en nm) : 314 ; 547

(4-bromophényl)-diphénylamine (71)

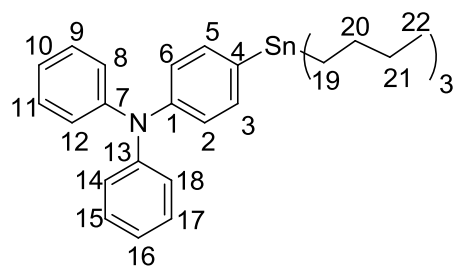
La triphénylamine (4,91 g, 20,0 mmol, 1,0 éq) est utilisée selon les conditions décrites dans la Procédure générale 10. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice avec un dépôt solide (800 mL, EP/CH₂Cl₂ : 9/1) pour donner un solide blanc (4,463 g, 69 %).

T_{fusion} (°C) : 116

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,32 (d, J = 7,8 Hz, 2H, H₃ et H₅) ; 7,25 (dd, J = 8,7 et 7,3 Hz, 4H, H₉, H₁₁, H₁₅ et H₁₇) ; 7,07 (d, J = 8,7 Hz, 4H, H₈, H₁₂, H₁₄ et H₁₈) ; 7,03 (td, J = 7,3 et 0,9 Hz, 2H, H₁₀ et H₁₆) ; 6,94 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₂ et H₆)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 147,5 (C₇ et C₁₃) ; 147,2 (C₁) ; 132,3 (C₂ et C₆) ; 129,5 (C₉, C₁₁, C₁₅ et C₁₇) ; 125,3 (C₃ et C₅) ; 124,5 (C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ; 123,4 (C₁₀ et C₁₆) ; 114,7 (C₄)

IR, ν en cm⁻¹ : 1587, 1579, 1487 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1334, 1319, 1284, 1267, 1177 ; 1074 (C-Br) ; 824, 814 (C_{Ar}-H_{déf})

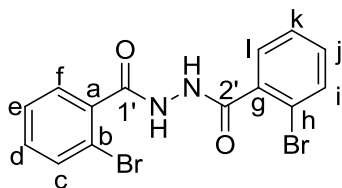
N,N-diphényl-4-(tributylstannyl)aniline (72)

Dans un schlenk, à - 78 °C sous argon, sont placés le tétrahydrofurane distillé (48 mL), la 4-bromotriphénylamine **71** (1,75 g, 5,40 mmol, 1,0 éq), puis goutte à goutte *n*-BuLi à 1,6 M dans l'hexane (3,40 mL, 5,44 mmol, 1,0 éq). Le milieu réactionnel est laissé à -78 °C sous agitation magnétique pendant 45 minutes. Le chlorure de tributylétain Bu₃SnCl (1,55 mL, 5,71 mmol, 1,1 éq) est alors ajouté. Le milieu réactionnel est laissé à -78 °C sous agitation magnétique pendant 45 minutes avant d'être laissé remonter à température ambiante. Le milieu est concentré sous pression réduite. Le produit est utilisé sans purification ultérieure.

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,32 (d, J = 8,2 Hz, 2H, H₃ et H₅) ; 7,25 (dd, J = 8,7 et 7,3 Hz, 4H, H₉, H₁₁, H₁₅ et H₁₇) ; 7,11 (dd, J = 8,7 et 1,5 Hz, 4H, H₈, H₁₂, H₁₄ et H₁₈) ; 7,04 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₂ et H₆) ; 7,01 (t, J = 7,3 Hz, 2H, H₁₀ et H₁₆) ; 1,60-1,50 (m, 6H, H₁₉) ; 1,38-1,29 (m, 6H, H₂₀) ; 1,05-1,00 (m, 6H, H₂₁) ; 0,89 (t, J = 7,3 Hz, 9H, H₂₂)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm) : 147,9 (C_7 et C_{13}) ; 147,7 (C_1) ; 137,3 (C_3 et C_5) ; 135,0 (C_4) ; 129,3 (C_9 , C_{11} , C_{15} et C_{17}) ; 124,5 (C_8 , C_{12} , C_{14} et C_{18}) ; 124,3 (C_{10} et C_{16}) ; 122,8 (C_2 et C_6) ; 29,6 (C_{20}) ; 27,5 (C_{21}) ; 13,8 (C_{19}) ; 9,8 (C_{22})

N,N'-di-(2-bromobenzoyl)hydrazine (**79**)



Mode opératoire 1

Le chlorure d'acide 2-bromobenzoïque (1,00 mL, 7,66 mmol, 2,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 15. Le produit est purifié par recristallisation dans le méthanol (40 mL) avec ajout d'eau distillée (quelques gouttes) pour donner des cristaux blancs (1,22 g, 80 %).

Mode opératoire 2

Dans un ballon monocol, à 0 °C sous argon, sont placés le méthanol (5 mL), l'hydrazine monohydratée (3,48 mL, 45,9 mmol, 2,0 éq) et goutte à goutte le chlorure d'acide 2-bromobenzoïque (3,00 mL, 23,0 mmol, 1,0 éq). La réaction est vive et immédiate. Le précipité blanc formé est essoré, séché puis recristallisé dans l'éthanol (50 mL) pour donner des cristaux blancs (1,71 g, 37 %).

Rf (EP/AcOEt : 9/1) : 0,1

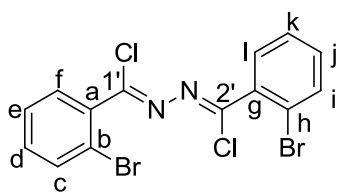
T_{fusion} (°C) : 250

RMN ^1H (DMSO, 400 MHz), δ (ppm) : 10,53 (s, 2H, NH) ; 7,71 (dd, $J = 7,8$ et 0,9 Hz, 2H, H_f et H_i) ; 7,53-7,48 (m, 4H, H_e , H_d , H_j et H_k) ; 7,43 (ddd, $J = 7,3$; 7,3 et 2,3 Hz, 2H, H_c et H_h)

RMN ^{13}C (DMSO, 100 MHz), δ (ppm) : 116,2 ($\text{C}_{1'}$ et $\text{C}_{2'}$) ; 136,6 (C_a et C_g) ; 133,0 (C_f et C_l) ; 131,6 (C_d et C_j) ; 129,5 (C_e et C_k) ; 127,6 (C_c et C_i) ; 119,3 (C_b et C_h)

IR, ν en cm^{-1} : 2987, 2970, 2924, 2901 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}_{\text{el}}$) ; 1590 ($\text{C}=\text{O}$) ; 1559, 1488, 1476 ($\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$) ; 1274, 1263, 1250 ; 1077, 1066, 1057, 1048, 1028 ($\text{C}-\text{Br}$)

1,4-di-(2'-bromophényl)-1,4-dichloro-2,3-diaza-1,3-butadiène (**80**)



Le *N,N'*-di-(2-bromobenzoyl)hydrazine **79** (2,81 g, 7,06 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 16. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (200 mL, EP/AcOEt : 9/1 à 5/5) pour donner une poudre blanche (1,85 g, 60 %).

Rf (EP/AcOEt : 9/1) : 0,6

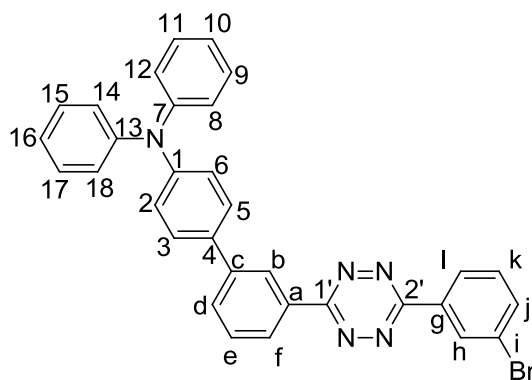
T_{fusion} (°C) : 108

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm) : 7,69 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H, H_f et H_i) ; 7,64 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H, H_c et H_j) ; 7,43 (dd, $J = 8,2$ et 7,8 Hz, 2H, H_e et H_k) ; 7,33 (dd, $J = 7,8$ et 7,3 Hz, 2H, H_d et H_l)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm) : 141,6 ($\text{C}_{1'}$ et $\text{C}_{2'}$) ; 136,2 (C_a et C_g) ; 133,7 (C_c et C_i) ; 131,8 (C_f et C_l) ; 130,9 (C_e et C_j) ; 127,5 (C_k et C_h) ; 121,5 (C_b et C_d)

IR, ν en cm^{-1} : 2950 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}_{\text{el}}$) ; 1610 ($\text{C}=\text{N}$) ; 1581, 1560, 1467, 1425 ($\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$) ; 1267, 1215 ; 1054, 1023 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{Br}$) ; 917, 856 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}_{\text{déf}}$)

3-(3'-bromophényl)-6-[3'-(4''-triphénylamine)-phényl]-s-tétrazine (**81**)



La 3,6-di-(3'-bromophényl)-s-tétrazine **69** (199 mg, 0,510 mmol, 1,0 éq) est utilisée selon les conditions décrites dans la Procédure générale 1. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (50 mL, cyclohexane/toluène : 5/5) pour donner une poudre rouge (80 mg, 28 %).

Rf (Cy) : 0,25

T_{fusion} (°C) : 205

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm) : 8,87 (s, 1H, H_b) ; 8,81 (s, 1H, H_h) ; 8,59-8,56 (m, 2H, H_f et H_i) ; 7,84 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H, H_d) ; 7,76 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H, H_j) ; 7,65 (dd, $J = 7,8$ et 7,8 Hz, 1H, H_c) ; 7,59 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, H_3 et H_5) ; 7,48 (dd, $J = 7,8$ et 7,8 Hz, 1H, H_k) ; 7,31 (dd, $J = 8,2$ et 7,3

Hz, 4H, H_9 , H_{11} , H_{15} et H_{17}) ; 7,20-7,16 (m, 6H, H_2 , H_6 , H_8 , H_{12} , H_{14} et H_{18}) ; 7,07 (t, $J = 7,3$ Hz, 2H, H_{10} et H_{16})

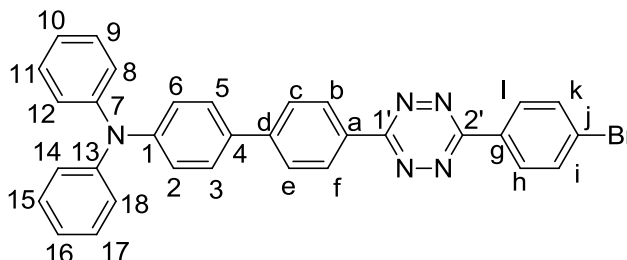
RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm) : 164,3 ($\text{C}_{1'}$) ; 163,1 ($\text{C}_{2'}$) ; 147,9 (C_1) ; 147,6 (C_7 et C_{13}) ; 141,9 (C_c) ; 135,6 (C_j) ; 133,9 (C_a) ; 133,7 (C_g) ; 132,1 (C_4) ; 131,1 (C_h) ; 130,9 (C_d et C_k) ; 129,9 (C_e) ; 129,5 (C_9 , C_{11} , C_{15} et C_{17}) ; 127,9 (C_3 et C_5) ; 126,51 (C_1) ; 126,45 (C_f) ; 126,2 (C_b) ; 124,7 (C_8 , C_{12} , C_{14} et C_{18}) ; 123,7 (C_2 et C_6) ; 123,6 (C_i) ; 123,3 (C_{10} et C_{16})

IR, ν en cm^{-1} : 3034-2917 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}_{\text{el}}$) ; 1586, 1495, 1485 ($\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$) ; 1438 ; 1383 ; 1356, 1317 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{N}$) ; 1273 (Tz) ; 915 ; 820 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}_{\text{déf}}$)

HRMS-ESI, m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ calculé pour $\text{M} = \text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_5^{79}\text{Br}$ 556,11368 ; trouvé 556,1134

UV-vis (CH₂Cl₂), λ_{\max} (en nm) [ϵ (en L.mol⁻¹.cm⁻¹)] : 300 [59000] ; 547 [572]
E° (C, CH₂Cl₂) vs ferrocène en V : 0,45 ; -1,43

3-(4'-bromophényl)-6-[4'-(4''-triphénylamine)phényl]-s-tétrazine (82)



La 3,6-di-(4'-bromophényl)-s-tétrazine **70** (600 mg, 1,53 mmol, 1,0 éq) est utilisée selon les conditions décrites dans la Procédure générale 1. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (200 mL, EP/CH₂Cl₂ : 1/9 à CH₂Cl₂) avec un dépôt solide pour donner un solide orange vif (159 mg, 19 %).

Rf (EP/CHCl₃ : 5/5) : 0,45

T_{fusion} (°C) : 258

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 8,69 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H_b et H_f) ; 8,53 (d, J = 8,2 Hz, 2H, H_h et H_i) ; 7,82 (d, J = 8,2 Hz, 2H, H_c et H_e) ; 7,76 (d, J = 8,2 Hz, 2H, H_j et H_k) ; 7,59 (d, J = 8,2 Hz, 2H, H₃ et H₅) ; 7,30 (d, J = 8,7 et 7,3 Hz, 4H, H₉, H₁₁, H₁₅ et H₁₇) ; 7,17 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₂ et H₆) ; 7,16 (d, J = 8,7 Hz, 4H, H₈, H₁₂, H₁₄ et H₁₈) ; 7,07 (td, J = 7,3 et 0,9 Hz, 2H, H₁₀ et H₁₆)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 164,1 (C_{2'}) ; 163,4 (C_{1'}) ; 148,4 (C₁) ; 147,5 (C₇ et C₁₃) ; 145,1 (C_d) ; 133,2 (C₄) ; 132,9 (C_a) ; 132,8 (C_i et C_k) ; 131,0 (C_g) ; 129,5 (C₉, C₁₁, C₁₅ et C₁₇) ; 129,4 (C_h et C_l) ; 128,7 (C_b et C_f) ; 128,0 (C₃ et C₅) ; 127,9 (C_j) ; 127,4 (C_c et C_e) ; 125,0 (C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ; 123,5 (C₁₀ et C₁₆) ; 123,4 (C₂ et C₆)

IR, ν en cm⁻¹ : 3031-2917 (C-H_{ét}) ; 1604, 1584, 1496, 1433 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1355 (Tz) ; 1317 ; 1274, 1174, 1155 (C_{Ar}-N) ; 1060 (C_{Ar}-Br) ; 916, 819 (C-H_{déf})

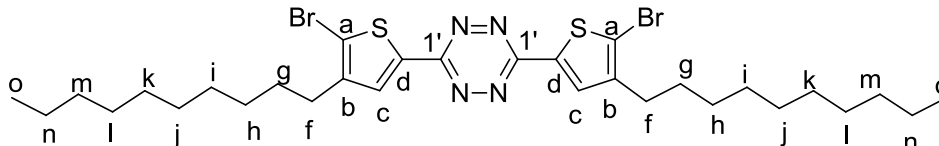
HRMS-ESI, m/z : [M+H]⁺ calculé pour M = C₃₂H₂₂N₅⁷⁹Br 556,1132 ; trouvé 556,1140

UV-vis (CH₂Cl₂), λ_{\max} (en nm) [ϵ (en L.mol⁻¹.cm⁻¹)] : 307 [61000] ; 401 [30100]

E° (C, CH₂Cl₂) vs ferrocène en V : 0,47

Epic_{réd} (C, CH₂Cl₂) vs ferrocène en V : -1,53 (non réversible)

3,6-di-(5-bromo-4-décylthiophène-2-yl)-s-tétrazine (84)



Le 5-bromo-4-décylthiophène-2-carbonitrile **89** (750 mg, 2,28 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans Procédure générale 14. Le brut réactionnel a été purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (250 mL, EP/CH₂Cl₂ : 8/2) pour donner un solide rouge (510 mg, 65 %).

T_{fusion} (°C) : 83

Rf (EP/CH₂Cl₂ : 8/2) : 0,7

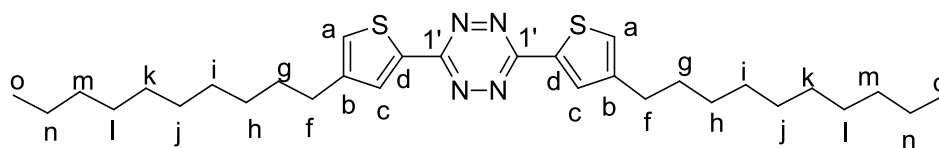
RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,93 (s, 2H, H_c) ; 2,63 (t, J = 7,6 Hz, 4H, H_f) ; 1,65 (tt, J = 7,5 et 7,5 Hz, 4H, H_g) ; 1,34-1,27 (m, 28H, H_h, H_i, H_j, H_k, H_l, H_m et H_n) ; 0,88 (t, J = 6,9 Hz, 6H, H_o)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 160,8 (C_{1'}) ; 144,8 (C_b) ; 135,1 (C_c) ; 131,6 (C_d) ; 118,1 (C_a) ; 32,0 (C_m) ; 29,8, 29,7, 29,7, 29,6, 29,5, 29,5 et 29,3 (C_f, C_g, C_h, C_i, C_j, C_k et C_l) ; 22,8 (C_n) ; 14,3 (C_o)

IR, ν en cm⁻¹ : 2950 (C_{Ar}-H_{ét}) ; 2911 (CH₃ ét asymétrique) ; 2849 (CH₃ ét symétrique) ; 1551, 1471 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1454, 1437 (C_{al}-H_{2déf}) ; 1394 (C_{al}-H_{3déf}) ; 1372 (Tz) ; 1264, 1182 ; 1069 (C_{Ar}-Br) ; 910, 852, 837 (C_{Ar}-H_{déf})

HRMS-EI, m/z : [M]⁺ calculé pour M = C₃₀H₄₄⁷⁹Br₂N₄S₂ 682,1374 ; trouvé 682,1379

3,6-di-(4-décylthiophène-2-yl)-s-tétrazine (85)



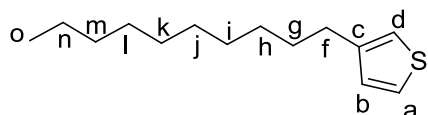
Le 4-décylthiophène-2-carbonitrile **87** (630 mg, 2,53 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans Procédure générale 14. Le brut réactionnel a été purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (250 mL, hex/CH₂Cl₂ : 7,5/2,5) pour donner un solide rouge (435 mg, 81 %).

Rf (hex/CH₂Cl₂ : 7,5/2,5) : 0,5

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 8,07 (d, J = 1,2 Hz, 2H, H_a) ; 7,25 (d, J = 1,2 Hz, 2H, H_c) ; 2,67 (t, J = 7,6 Hz, 4H, H_f) ; 1,70-1,62 (m, 4H, H_g) ; 1,32-1,25 (m, 28H, H_h, H_i, H_j, H_k, H_l, H_m et H_n) ; 0,86 (t, J = 6,9 Hz, 6H, H_o)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 161,6 (C_{1'}) ; 145,6 (C_b) ; 135,7 (C_c) ; 132,1 (C_d) ; 127,8 (C_a) ; 32,1 (C_m) ; 30,6, 29,8, 29,7, 29,6, 29,5, 29,4 et 29,3 (C_f, C_g, C_h, C_i, C_j, C_k et C_l) ; 22,9 (C_n) ; 14,3 (C_o)

3-décylthiophène (86)



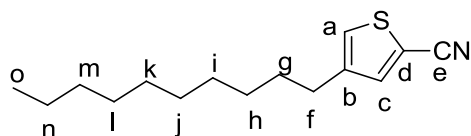
Dans un ballon bicol, sous argon, à température ambiante, à une suspension de magnésium (920 mg, 37,9 mmol, 1,7 éq) et de diiode (60 mg, 0,236 mmol, 0,01 éq) dans le diéthyléther (30 mL) est ajoutée goutte à goutte le 1-bromodécane (5,8 mL, 37 mmol, 1,7 éq). Le mélange réactionnel est laissé à reflux pendant deux heures sous agitation magnétique puis est refroidi à température ambiante. La solution de bromure de décylmagnésien ainsi formée est ajoutée goutte à goutte, à 0 °C sous argon, à une solution de 3-bromothiophène (2,0 mL, 21 mmol, 1,0 éq) et de dichloro(1,3-bis(diphénylphosphino)propane)nickel (135 mg, 0,249 mmol, 0,01 éq) dans le diéthyléther (20 mL). Le mélange réactionnel est laissé à reflux sous agitation magnétique pendant seize heures puis est refroidi à température ambiante. De l'eau distillée (50 mL) est alors ajoutée goutte à goutte. La phase aqueuse est extraite par du diéthyléther (5*100 mL). L'ensemble des phases organiques est lavé avec une solution saturée de chlorure de sodium NaCl (300 mL), séché sur sulfate de sodium Na₂SO₄ anhydre, filtré et concentré par distillation sous pression réduite. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (100 mL, hexane) pour donner un liquide incolore (4,61 g, 96 %).

Rf (hex) : 0,6

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,21 (d, J = 7,2 Hz, 1H, H_a) ; 6,92-6,90 (m, 2H, H_b et H_d) ; 2,60 (t, J = 2,6 Hz, 2H, H_f) ; 1,59 (tt, J = 1,6 et 1,6 Hz, 2H, H_g) ; 1,30-1,15 (m, 14H, H_h, H_i, H_j, H_k, H_l, H_m et H_n) ; 0,86 (t, J = 6,8 Hz, 3H, H_o)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 143,4 (C_c) ; 128,4 (C_b) ; 125,2 (C_a) ; 119,9 (C_d) ; 32,1 (C_f) ; 30,7, 30,4, 29,9, 29,78, 29,77, 29,6, 29,5 (C_g, C_h, C_i, C_j, C_k, C_l et C_m) ; 22,9 (C_n) ; 14,3 (C_o)

4-décylthiophène-2-carbonitrile (87)



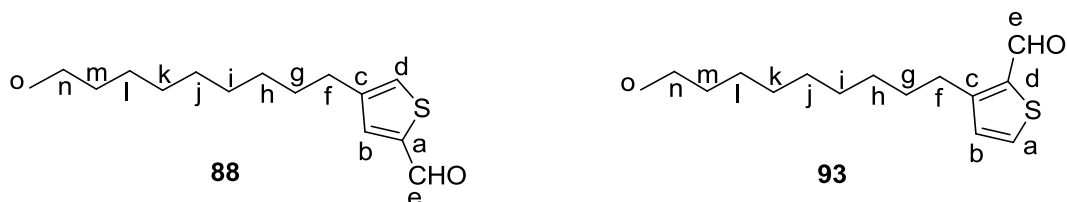
Le 4-décylthiophène-2-carboxaldéhyde **88** (1,29 g, 5,11 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 12. Le brut réactionnel a été purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (250 mL, hex/CH₂Cl₂ : 8/2) pour donner un liquide incolore (979 mg, 77 %).

Rf (hex/CH₂Cl₂ : 8/2) : 0,4

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,43 (s, 1H, H_a) ; 7,17 (s, 1H, H_c) ; 2,60 (t, J = 7,6 Hz, 2H, H_f) ; 1,59 (tt, J = 7,3 Hz, 2H, H_g) ; 1,36-1,23 (m, 14H, H_h, H_i, H_j, H_k, H_l, H_m et H_n) ; 0,87 (t, J = 6,8 Hz, 3H, H_o)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 144,0 (C_b) ; 138,2 (C_c) ; 127,4 (C_a) ; 114,5 (C_e) ; 109,3 (C_d) ; 31,5 (C_m) ; 29,5, 29,4, 29,3, 29,2, 29,2, 29,1 et 29,0 (C_f, C_g, C_h, C_i, C_j, C_k et C_l) ; 22,5 (C_n) ; 14,0 (C_o)

4-décylthiophène-2-carboxaldéhyde (88) et 3-décylthiophène-2-carboxaldéhyde (93)



Dans un ballon bicol, à -78 °C, sous argon, sont placés le diéthyléther (10 mL), le 3-décylthiophène **86** (2,04 g, 9,07 mmol, 1,0 éq) puis, goutte à goutte, une solution de *n*-BuLi dans l'hexane (2,5 M, 5,5 mL, 13,8 mmol, 1,5 éq). Le milieu réactionnel est agité à température ambiante sous agitation magnétique pendant deux heures avant l'ajout du diméthylformamide (0,75 mL, 9,7 mmol, 1,1 éq) à 0 °C. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 22 heures avant d'être versé précautionneusement sur de l'eau distillée glacée (100 mL). La phase aqueuse est extraite par du diéthyléther (5*100 mL). L'ensemble des phases organiques est lavé avec de l'eau distillée (2*200 mL) puis une solution saturée de chlorure de sodium NaCl (200 mL), séché sur sulfate de

sodium Na_2SO_4 anhydre. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (300 mL, hex/ CH_2Cl_2 : 5/5) pour donner le réactif (405 mg, conversion maximale de 80 %) et un liquide incolore (1,336 g, 58 %) composé de deux produits : **88** (à 88 %) et **93** (à 12 %).

Caractérisations de 88

Rf (hex/ CH_2Cl_2 : 5/5) : 0,25

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm) : 9,84 (s, 1H, H_e) ; 7,58 (s, 1H, H_d) ; 7,34 (s, 1H, H_b) ; 2,61 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H, H_f) ; 1,64-1,56 (m, 2H, H_g) ; 1,28-1,23 (m, 14H, $\text{H}_h, \text{H}_i, \text{H}_j, \text{H}_k, \text{H}_l, \text{H}_m$ et H_n) ; 0,87 (t, $J = 6,8$ Hz, 3H, H_o)

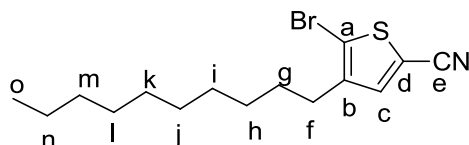
RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm) : 183,1 (C_e) ; 144,9 (C_a) ; 143,7 (C_c) ; 137,3 (C_b) ; 130,6 (C_d) ; 32,0 (C_f) ; 30,5, 30,3, 29,72, 29,68, 29,52, 29,45, 29,3 ($\text{C}_g, \text{C}_h, \text{C}_i, \text{C}_j, \text{C}_k, \text{C}_l$ et C_m) ; 22,8 (C_n) ; 14,3 (C_o)

Caractérisations de 93

Rf (hex/ CH_2Cl_2 : 5/5) : 0,25

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm) : 10,01 (s, 1H, H_e) ; 7,61 (d, $J = 4,8$ Hz, 1H, H_a) ; 6,98 (d, $J = 5,2$ Hz, 1H, H_b) ; 2,93 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H, H_f) ; 1,64-1,56 (m, 2H, H_g) ; 1,28-1,23 (m, 14H, $\text{H}_h, \text{H}_i, \text{H}_j, \text{H}_k, \text{H}_l, \text{H}_m$ et H_n) ; 0,87 (t, $J = 6,8$ Hz, 3H, H_o)

5-bromo-4-décylthiophène-2-carbonitrile (**89**)



Le 5-bromo-4-décylthiophène-2-carboxaldéhyde **90** (834 mg, 2,52 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 12. Le brut réactionnel a été purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (250 mL, EP/ CH_2Cl_2 : 7/3 à CH_2Cl_2) pour donner une huile incolore (715 mg, 87 %).

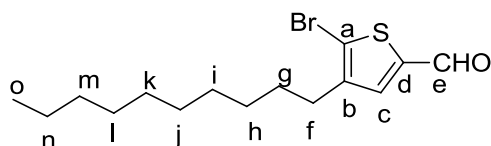
Rf (EP/ CH_2Cl_2 : 5/5) : 0,4

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm) : 7,30 (s, 1H, H_e) ; 2,55 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H, H_f) ; 1,56 (tt, $J = 7,3$ et 7,3 Hz, 2H, H_g) ; 1,32-1,22 (m, 14H, $\text{H}_h, \text{H}_i, \text{H}_j, \text{H}_k, \text{H}_l, \text{H}_m$ et H_n) ; 0,81 (t, $J = 6,8$ Hz, 3H, H_o)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm) : 143,2 (C_b) ; 138,0 (C_c) ; 116,7 (C_a) ; 113,4 (C_e) ; 109,4 (C_d) ; 31,8 (C_m) ; 29,5, 29,4, 29,3, 29,2, 29,2, 29,1 et 29,0 ($\text{C}_f, \text{C}_g, \text{C}_h, \text{C}_i, \text{C}_j, \text{C}_k$ et C_l) ; 22,6 (C_n) ; 14,1 (C_o)

IR, ν en cm^{-1} : 2950, 2912, 2850 ($\text{C-H}_{\text{él}}$) ; 2217 ($\text{C}\equiv\text{N}_{\text{él}}$) ; 1552 ($\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$) ; 1454, 1437 ($\text{C}_{\text{al}}-\text{H}_{2\text{déf}}$) ; 1394 ($\text{C}_{\text{al}}-\text{H}_{3\text{déf}}$) ; 1182 ; 1069 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{Br}$) ; 910, 852, 837 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}_{\text{déf}}$)

5-bromo-4-décylthiophène-2-carboxaldéhyde (**90**)



Dans un schlenk, à -78 °C, sous argon, sont placés le tétrahydrofurane distillé (12 mL), le diéthylamidure de lithium Et_2NLi (1,0 g, 13 mmol, 2,1 éq). Le milieu réactionnel est agité à -78 °C pendant 5 minutes avant l'ajout du 2-bromo-3-décylthiophène **91** (1,85 g, 6,09 mmol, 1,0 éq). Le milieu réactionnel est agité à -78 °C pendant 30 minutes avant l'ajout

du diméthylformamide (2,40 mL, 31,2 mmol, 5,1 éq). Le milieu réactionnel est laissé revenir à température ambiante progressivement pendant 18 heures sous agitation magnétique. Une solution d'acide chlorhydrique HCl à 1 M (120 mL) est ajoutée puis le produit est extrait par de l'acétate d'éthyle (3*100 mL). L'ensemble des phases organiques est lavé par une solution saturée de chlorure de sodium NaCl (250 mL), séché sur sulfate de magnésium MgSO_4 anhydre, filtré et concentré par distillation sous pression réduite. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (200 mL, EP/ CH_2Cl_2 : 8/2 à 5/5) pour donner une huile incolore (1,41 g, 70 %).

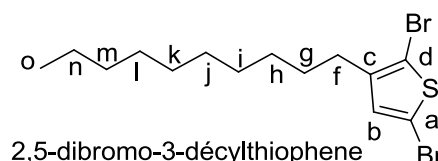
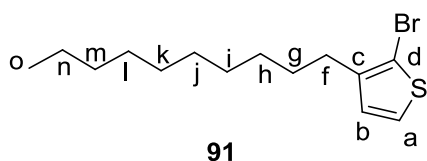
Rf (EP/ CH_2Cl_2 : 5/5) : 0,5

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm) : 9,75 (s, 1H, H_e) ; 7,48 (s, 1H, H_c) ; 2,59 (t, $J = 7,3$ Hz, 2H, H_f) ; 1,61 (tt, $J = 6,3$ et 6,4 Hz, 2H, H_g) ; 1,5-1,2 (m, 14H, $\text{H}_h, \text{H}_i, \text{H}_j, \text{H}_k, \text{H}_l, \text{H}_m$ et H_n) ; 0,88 (t, $J = 6,6$ Hz, 3H, H_o)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm) : 181,7 (C_e) ; 143,9 (C_d) ; 142,9 (C_b) ; 136,7 (C_c) ; 121,9 (C_a) ; 31,9 (C_m) ; 29,6, 29,6, 29,5, 29,4, 29,3, 29,3, 29,1 ($\text{C}_f, \text{C}_g, \text{C}_h, \text{C}_i, \text{C}_j, \text{C}_k$ et C_l) ; 22,7 (C_n) ; 14,1 (C_o)

IR, ν en cm^{-1} : 2971 ($\text{C-H}_{\text{él}}$) ; 2921 ($\text{C}_{\text{aldéhyde}}-\text{H}$) ; 1669 ($\text{C}=\text{O}$) ; 1427 ($\text{C}_{\text{al}}-\text{H}_{\text{déf}}$) ; 1407 ; 1394, 1377 ($\text{C}_{\text{al}}-\text{H}_{3\text{déf}}$) ; 1233, 1150 ; 1066, 1057, 1028 ($\text{C}-\text{Br}$) ; 892, 879, 868 ($\text{C}-\text{H}_{\text{déf}}$)

2-bromo-3-décylthiophène (**91**) et 2,5-dibromo-3-décylthiophène



Dans un ballon monocol, à l'abri de la lumière à 0 °C, à une solution de 3-décylthiophène (2,01 g, 8,94 mmol, 1,0 éq) dans un mélange acide acétique/chloroforme (5/5, 30 mL) est ajouté par petites portions le *N*-bromosuccinimide (1,59 g, 8,93 mmol, 1,0 éq). Le mélange réactionnel est laissé à température ambiante sous agitation magnétique pendant 17 heures avant d'être versé précautionneusement sur de l'eau distillée glacée (100 mL). La phase aqueuse est extraite par du chloroforme (5*100 mL). L'ensemble des phases organiques est lavé avec de l'eau distillée (2*200 mL) puis par une solution saturée de chlorure de sodium NaCl (200 mL), séché sur sulfate de sodium Na₂SO₄ anhydre, filtré et concentré par distillation sous pression réduite. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (500 mL, hexane) pour donner deux liquides incolores **91** (1,88 g, 69 %) et le 2,5-dibromo-3-décylthiophène.

Caractérisations de 91

Rf (hex) : 0,7

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,16 (d, J = 5,6 Hz, 1H, H_a) ; 6,77 (d, J = 5,6 Hz, 1H, H_b) ; 2,54 (t, J = 7,6 Hz, 2H, H_f) ; 1,55 (tt, J = 7,6 et 1,6 Hz, 2H, H_g) ; 1,30-1,25 (m, 14H, H_h, H_i, H_j, H_k, H_l, H_m et H_n) ; 0,86 (t, J = 7,2 Hz, 3H, H_o)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 142,1 (C_c) ; 128,4 (C_b) ; 125,3 (C_a) ; 108,9 (C_d) ; 32,0 (C_f) ; 29,9, 29,8, 29,7, 29,6, 29,54, 29,48, 29,4 (C_g, C_h, C_i, C_j, C_k, C_l et C_m) ; 22,8 (C_n) ; 14,3 (C_o)

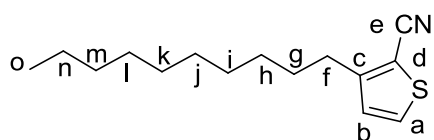
Caractérisations du 2,5-dibromo-3-décylthiophène

Rf (hex) : 0,8

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 6,75 (s, 1H, H_b) ; 2,48 (t, J = 7,8 Hz, 2H, H_f) ; 1,52-1,48 (m, 2H, H_g) ; 1,28-1,25 (m, 14H, H_h, H_i, H_j, H_k, H_l, H_m et H_n) ; 0,86 (t, J = 6,8 Hz, 3H, H_o)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 143,2 (C_c) ; 131,1 (C_b) ; 110,4 (C_a) ; 108,1 (C_d) ; 32,1 (C_f) ; 29,74, 29,72, 29,68, 29,6, 29,51, 29,47, 29,3 (C_g, C_h, C_i, C_j, C_k, C_l et C_m) ; 22,8 (C_n) ; 14,3 (C_o)

3-décylthiophène-2-carbonitrile (**94**)



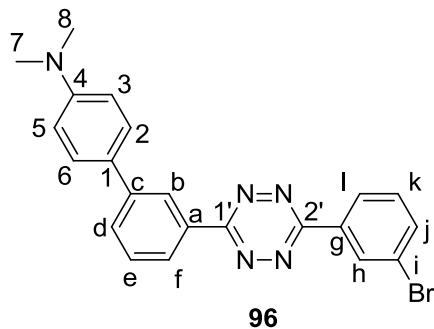
Le 3-décylthiophène-2-carboxaldéhyde **93** (0,176 g, 0,69 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 12. Le brut réactionnel a été purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (250 mL, hex/CH₂Cl₂ : 8/2) pour donner un liquide incolore (104 mg, 60 %).

Rf (hex/CH₂Cl₂ : 8/2) : 0,3

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,45 (d, J = 4,8 Hz, 1H, H_a) ; 6,94 (d, J = 5,2 Hz, 1H, H_b) ; 2,77 (t, J = 7,6 Hz, 2H, H_f) ; 1,65-1,61 (m, 2H, H_g) ; 1,29-1,24 (m, 14H, H_h, H_i, H_j, H_k, H_l, H_m et H_n) ; 0,86 (t, J = 7,0 Hz, 3H, H_o)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 155,0 (C_c) ; 131,8 (C_a) ; 128,7 (C_b) ; 114,6 (C_e) ; 106,1 (C_d) ; 32,0 (C_f) ; 30,4, 30,0, 29,7, 29,7, 29,5, 29,3 et 29,3 (C_g, C_h, C_i, C_j, C_k, C_l et C_m) ; 22,8 (C_n) ; 14,3 (C_o)

3-(3'-bromophényl)-6-[*N,N*-diméthyl-(1,1'-biphényl)-4-amine]-s-tétrazine (**96**)



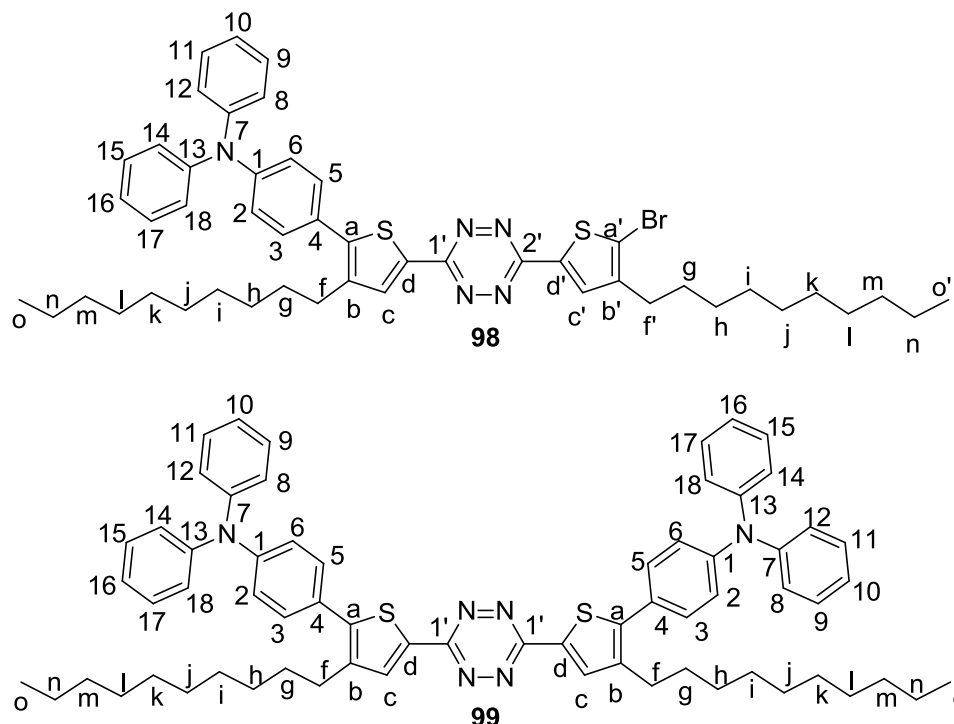
La 3,6-di-(3'-bromophényl)-s-tétrazine **69** (200 mg, 0,510 mmol, 1,0 éq) et l'acide *N,N*-diméthylaminophénylboronique (183 mg, 1,10 mmol, 2,2 éq) sont utilisés selon les conditions décrites dans la Procédure générale 5. Le brut réactionnel a été purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (100 mL, EP/CH₂Cl₂ : 2/8) pour donner un solide rouge (35 mg, 16 %).

Rf (CH₂Cl₂) : 0,8

T_{fusion} (°C) : 240

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 8,88 (s, 1H, H_b) ; 8,85 (s, 1H, H_h) ; 8,61 (d, J = 7,8 Hz, 1H, H_l) ; 8,53 (d, J = 7,3 Hz, 1H, H_f) ; 7,85 (d, J = 6,9 Hz, 1H, H_d) ; 7,77 (d, J = 6,9 Hz, 1H, H_j) ; 7,66-7,63 (m, 3H, H_c, H₂ et H₆) ; 7,50 (dd, J = 8,2 et 7,8 Hz, 1H, H_k) ; 6,85 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₃ et H₅) ; 3,03 (s, 6H, H₇ et H₈)

3-(5-bromo-4-décylthiophèn-2-yl)-6-(5-triphénylamine-4-décylthiophèn-2-yl)-s-tétrazine (98) et 3,6-di-(5-triphénylamine-4-décylthiophèn-2-yl)-s-tétrazine (99)



La 3,6-di-(5-bromo-4-décylthiophèn-2-yl)-s-tétrazine **84** (250 mg, 0,365 mmol, 1,0 éq) est utilisée selon les conditions décrites dans la Procédure générale 5. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (150 mL, EP/CH₂Cl₂ : 3,5/6,5) avec un dépôt solide pour donner deux poudres rouges **98** (130 mg, 42 %) et **99** (198 mg, 57 %).

Caractérisations de 98

Rf (CH₂Cl₂) : 0,6

T_{fusion} (°C) : < 50

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 8,12 (s, 1H, H_c) ; 8,08 (s, 1H, H_{c'}) ; 7,37 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₂ et H₆) ; 7,30 (dd, J = 8,7 et 7,3 Hz, 4H, H₉, H₁₁, H₁₅ et H₁₇) ; 7,17 (dd, J = 8,7 et 0,9 Hz, 4H, H₈, H₁₂, H₁₄ et H₁₈) ; 7,12 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₃ et H₅) ; 7,08 (t, J = 7,3 Hz, 2H, H₁₀ et H₁₆) ; 2,74 (t, J = 7,3 Hz, 2H, H_f) ; 2,69 (t, J = 7,3 Hz, 2H, H_{f'}) ; 1,75-1,65 (m, 4H, H_g) ; 1,39-1,19 (m, 28H, H_h, H_i, H_j, H_k, H_l, H_m et H_n) ; 0,88 (t, J = 6,8 Hz, 3H, H_o) ; 0,87 (t, J = 6,8 Hz, 3H, H_{o'})

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 161,5 (C_{2'}) ; 161,2 (C_{1'}) ; 148,2 (C₁) ; 147,4 (C₇ et C₁₃) ; 146,1 (C_d) ; 145,6 (C_{b'}) ; 140,6 (C_b) ; 135,8 (C_{c'}) ; 133,5 (C_c) ; 132,6 (C_a) ; 132,8 (C_{d'}) ; 130,0 (C₂ et C₆) ; 129,6 (C₉, C₁₁, C₁₅ et C₁₇) ; 127,5 (C₄) ; 127,1 (C_{a'}) ; 125,2 (C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ; 123,7 (C₁₀ et C₁₆) ; 122,6 (C₃ et C₅) ; 32,1 (C_g) ; 30,9, 30,5, 29,8, 29,7, 29,5, 29,4, 29,0 (C_f, C_h, C_i, C_j, C_k, C_l et C_m) ; 22,8 (C_n et C_{n'}) ; 14,3 (C_o et C_{o'})

IR, ν en cm⁻¹ : 2962 (C_{Ar}-H_{él}) ; 2924 (CH₃ él asymétrique) ; 2853 (CH₃ él symétrique) ; 1592, 1550, 1492 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1465 (C_{Al}-H_{2déf}) ; 1330 (Tz) ; 1261, 1095, 1071, 1018 ; 800 (C_{Ar}-H_{déf})

HRMS-MALDI, m/z : [M]⁺ calculé pour M = C₄₈H₅₈⁷⁹BrN₅S₂ 847,3317 ; trouvé 847,3298

UV-vis (CH₂Cl₂), λ_{max} (en nm) [ε (en L.mol⁻¹.cm⁻¹)] : 305 [34800] ; 354 [34000] ; 441 [25100]

E° (C, CH₂Cl₂) vs ferrocène : 0,47 ; -1,44

Caractérisations de 99

Rf (CH₂Cl₂) : 0,5

T_{fusion} (°C) : 90

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 8,12 (s, 2H, H_c) ; 7,38 (d, J = 8,7 Hz, 4H, H₂ et H₆) ; 7,31 (dd, J = 7,8 et 7,3 Hz, 8H, H₉, H₁₁, H₁₅ et H₁₇) ; 7,18 (d, J = 7,8 Hz, 8H, H₈, H₁₂, H₁₄ et H₁₈) ; 7,12 (d, J = 8,7 Hz, 4H, H₃ et H₅) ; 7,08 (t, J = 7,3 Hz, 4H, H₁₀ et H₁₆) ; 2,75 (t, J = 7,8 Hz, 4H, H_f) ; 1,65 (tt, J = 7,3 et 6,9 Hz, 4H, H_g) ; 1,40-1,27 (m, 28H, H_h, H_i, H_j, H_k, H_l, H_m et H_n) ; 0,89 (t, J = 6,8 Hz, 6H, H_o)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 161,1 (C_{1'}) ; 148,1 (C₁) ; 147,4 (C₇ et C₁₃) ; 145,9 (C_d) ; 140,5 (C_b) ; 133,3 (C_c) ; 132,8 (C_a) ; 129,9 (C₂ et C₆) ; 129,5 (C₉, C₁₁, C₁₅ et C₁₇) ; 127,2 (C₄) ; 125,1 (C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ; 123,6 (C₁₀ et C₁₆) ; 122,6 (C₃ et C₅) ; 32,0 (C_g) ; 30,1 (C_m) ; 29,7, 29,7, 29,6, 29,6, 29,5 (C_h, C_i, C_j, C_k et C_l) ; 29,0 (C_f) ; 22,8 (C_n) ; 14,3 (C_o)

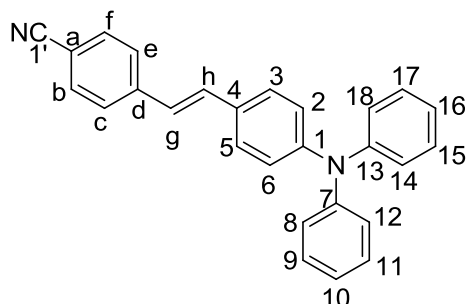
IR, ν en cm⁻¹ : 2923 (CH₃ él asymétrique) ; 2853 (CH₃ él symétrique) ; 1591, 1548, 1492 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1461 (C_{Al}-H_{2déf}) ; 1329 (Tz) ; 1282, 1180, 1070 ; 837 (C_{Ar}-H_{déf})

HRMS-MALDI, m/z : $[M]^+$ calculé pour $M = C_{66}H_{72}N_6S_2$ 1012,5254 ; trouvé 1012,5240

UV-vis (CH_2Cl_2), λ_{max} (en nm) [ϵ (en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)] : 306 [49100] ; 441 [49300]

E° (C, CH_2Cl_2) vs ferrocène : 0,46 ; -1,43

4-cyano-4'-N,N-diphénylaminostilbène (101)



Dans un ballon monocol, à 0 °C, sous argon, sont placés le diméthylformamide (10 mL), le diéthyl 4-cyanobenzylphosphonate **102** (2,15 g, 8,50 mmol, 1,1 éq) et l'hydru de sodium NaH en dispersion à 60 % dans l'huile (0,49 g, 12,3 mmol, 1,6 éq). Le milieu se colore en jaune. Le 4-(N,N-diphénylamino)-benzaldéhyde **9** (2,06 g, 7,54 mmol, 1,0 éq) est alors ajouté. Le milieu réactionnel est laissé 3 heures à 0 °C sous agitation magnétique. De l'eau distillée (150 mL) est alors ajoutée. La phase aqueuse est extraite par du chloroforme (3*100 mL). L'ensemble des phases organiques est séché sur sulfate de sodium Na_2SO_4 anhydre, filtré et concentré par distillation sous pression

réduite. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (500 mL, CH_2Cl_2) pour donner un solide jaune vif (1,76 g, 55 %).

Rf (CH_2Cl_2) : 0,8

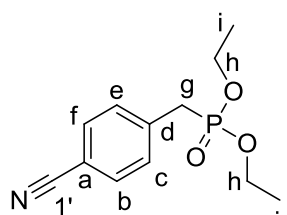
T_{fusion} (°C) : 151

RMN ¹H ($CDCl_3$, 400 MHz), δ (ppm) : 7,61 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H, H_b et H_f) ; 7,55 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H, H_c et H_e) ; 7,39 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, H_3 et H_5) ; 7,28 (dd, $J = 8,7$ et 7,8 Hz, 4H, H_9 , H_{11} , H_{15} et H_{17}) ; 7,16 (d, $J = 16,0$ Hz, 1H, H_h) ; 7,12 (d, $J = 8,7$ Hz, 4H, H_8 , H_{12} , H_{14} et H_{18}) ; 7,07-7,03 (m, 4H, H_2 , H_{16} , H_{10} et H_{16}) ; 6,96 (d, $J = 16,0$ Hz, 1H, H_g)

RMN ¹³C ($CDCl_3$, 100 MHz), δ (ppm) : 148,4 (C_1) ; 147,3 (C_7 et C_{13}) ; 142,3 (C_d) ; 132,5 (C_b et C_f) ; 131,9 (C_h) ; 130,0 (C_4) ; 129,5 (C_9 , C_{11} , C_{15} et C_{17}) ; 127,9 (C_3 et C_5) ; 126,6 (C_c et C_e) ; 124,9 (C_8 , C_{12} , C_{14} et C_{18}) ; 124,7 (C_g) ; 123,5 (C_{10} et C_{16}) ; 122,9 (C_2 et C_6) ; 119,2 ($C_{1'}$) ; 110,0 (C_a)

IR, ν en cm^{-1} : 2225 ($C \equiv N_{ét}$) ; 1585, 1486 ($C_{Ar} = C_{Ar}$) ; 1276, 1170 ($C_{Ar} - N$) ; 968, 826 ($C_{Ar} - H_{déf}$)

diéthyl 4-cyanobenzylphosphonate (102)



Dans un ballon monocol, sont placés le triéthylphosphite (3,00 mL, 17,5 mmol, 1,0 éq) et le 4-(chlorométhyl)-benzonitrile (2,66 g, 17,6 mmol, 1,0 éq). Le milieu réactionnel est laissé 5 heures à reflux sous agitation magnétique. Les composés volatiles sont éliminés par distillation sous pression réduite pour obtenir un liquide incolore utilisé sans purification ultérieure (4,12 g, 93 %).

Rf (CH_2Cl_2) : 0,2

RMN ¹H ($CDCl_3$, 400 MHz), δ (ppm) : 7,56 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H, H_b et H_f) ; 7,41 (d, $J = 6,9$ Hz, 2H, H_c et H_e) ; 4,03-3,99 (m, 4H, H_h) ; 3,19 (d, $^2J_{P-H} = 22,4$ Hz, 2H, H_g) ;

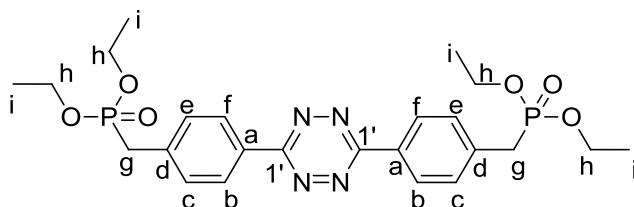
1,21 (t, $J = 6,9$ Hz, 6H, H_i)

RMN ¹³C ($CDCl_3$, 100 MHz), δ (ppm) : 137,2 (s, C_d) ; 131,6 (d, $^4J_{P-C} = 2,9$ Hz, C_b et C_f) ; 130,1 (d, $^3J_{P-C} = 6,7$ Hz, C_c et C_e) ; 118,1 (s, $C_{1'}$) ; 110,1 (d, $^5J_{P-C} = 3,8$ Hz, C_a) ; 61,7 (d, $^2J_{P-C} = 6,7$ Hz, C_h) ; 33,4 (d, $^1J_{P-C} = 137,0$ Hz, C_g) ; 15,8 (d, $^3J_{P-C} = 5,8$ Hz, C_i)

IR, ν en cm^{-1} : 2984 ($C - H_{ét}$) ; 2228 ($C \equiv N_{ét}$) ; 1607, 1504 ($C_{Ar} = C_{Ar}$) ; 1246 (P=O) ; 1050, 1022 (P-O) ; 966, 857, 836 ($C_{Ar} - H_{déf}$)

Indice de réfraction, n_D (21,7 °C) : 1,5066

3,6-di-(4'-diéthylphosphonate)-s-tétrazine (103)



Mode opératoire 1

Le diéthyl 4-cyanobenzylphosphonate **102** (997 mg, 3,94 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 14. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (100 mL, CH_2Cl_2 à $CH_2Cl_2/EtOH$: 9,5/0,5) pour donner une poudre rose (22 mg, 2 %).

Mode opératoire 2

Le diéthyl 4-cyanobenzylphosphonate **102** (999 mg, 3,94 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 14 pour l'étape 1. L'oxydation de la dihydrotétrazine (1,97 mmol) dans le dichlorométhane est réalisée par barbotage d'air pendant 4 jours sous agitation magnétique. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (50 mL, CH₂Cl₂/EtOH : 10/1) pour donner une poudre rose (48 mg, 9 %).

Rf (CH₂Cl₂/EtOH : 9/1) : 0,3

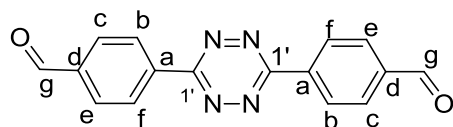
T_{fusion} (°C) : > 260

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 8,58 (d, J = 7,8 Hz, 4H, H_b et H_f) ; 7,54 (dd, J = 8,2 et ⁴J_{P-H} = 2,3 Hz, 4H, H_c et H_e) ; 4,05 (m, 8H, H_h) ; 3,26 (d, ²J_{P-H} = 22,4 Hz, 4H, H_g) ; 1,26 (t, J = 7,1 Hz, 12H, H_i)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 163,8 (s, C_{1'}) ; 137,1 (d, ²J_{P-C} = 9,6 Hz, C_d) ; 130,9 (d, ³J_{P-C} = 5,8 Hz, C_e et C_c) ; 130,5 (d, ⁵J_{P-C} = 3,8 Hz, C_a) ; 128,2 (d, ⁴J_{P-C} = 2,9 Hz, C_b et C_f) ; 62,5 (d, ²J_{P-C} = 6,7 Hz, C_h) ; 34,2 (d, ¹J_{P-C} = 138,0 Hz, C_g) ; 16,5 (d, ³J_{P-C} = 5,8 Hz, C_i)

IR, ν en cm⁻¹ : 2981 (C-H_{ét}) ; 1608 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1391 (Tz), 1247 (C-O_{ét}) ; 1017 (C-O_{déf}) ; 958, 860 (C_{Ar}-H_{déf})

3,6-di-(4'-benzaldéhyde)-s-tétrazine (104)



Dans un ballon monocol, sont placés la 3,6-di-[4'-(1'',3''-dioxolan-2''-yl)phényl]-s-tétrazine **109** (80 mg, 0,28 mmol, 1,0 éq), le tétrahydrofurane (15 mL) et une solution d'acide chlorhydrique HCl à 1,2 M (1 mL). Le mélange réactionnel est laissé pendant 7 heures à température ambiante sous agitation magnétique. De l'eau

distillée (100 mL) et du dichlorométhane (100 mL) sont ajoutés et les phases aqueuse et organique sont séparées. La phase aqueuse est extraite par du dichlorométhane (3*75 mL) et l'ensemble des phases organiques est lavé par une solution saturée de chlorure de sodium NaCl (200 mL), séché sur sulfate de sodium Na₂SO₄ anhydre, filtré et concentré par distillation sous pression réduite. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (SiO₂ 70-200, 50 mL, CH₂Cl₂ à CH₂Cl₂/EtOH : 9,5/0,5) pour donner une poudre rose (11 mg, 18 %).

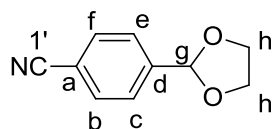
Rf (CH₂Cl₂/EtOH : 9,99/0,01) : 0,7

T_{fusion} (°C) : > 260

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 10,19 (s, 1H, H_g) ; 8,88 (d, J = 7,8 Hz, 2H, H_c et H_e) ; 8,16 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H_b et H_f)

IR, ν en cm⁻¹ : 1586, 1485 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1162 (Tz) ; 818 (C_{Ar}-H)

4-(1',3'-dioxolan-2'-yl)benzonitrile (107, nitG)



Dans un ballon monocol muni d'un appareil de Dean-Stark, sont placés le 4-cyanobenzaldéhyde (1,02 g, 7,79 mmol, 1,0 éq), le toluène (20 mL), l'éthylène glycol (0,78 mL, 14 mmol, 1,8 éq) et l'acide *p*-toluènesulfonique (118 mg, 8 mol %). Le mélange réactionnel est laissé pendant 24 heures à reflux sous agitation magnétique.

Les composés volatiles sont éliminés par distillation sous pression réduite pour donner une huile incolore utilisée sans purification ultérieure (1,36 g, rendement quantitatif).

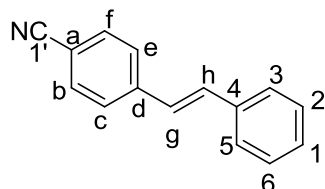
Rf (CH₂Cl₂) : 0,5

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,66 (d, J = 8,2 Hz, 2H, H_b et H_f) ; 7,57 (d, J = 8,2 Hz, 2H, H_c et H_e) ; 5,83 (s, 1H, H_g) ; 4,10-4,03 (m, 4H, H_h)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 143,2 (C_d) ; 132,3 (C_b et C_f) ; 127,3 (C_c et C_e) ; 118,7 (C_{1'}) ; 112,9 (C_a) ; 102,5 (C_g) ; 65,5 (C_h)

IR, ν en cm⁻¹ : 2970 (C-H_{ét} asymétrique) ; 2901 (C-H_{ét} symétrique) ; 2231 (C≡N_{ét}) ; 1722 ; 1484, 1454 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1276 (C-O_{ét}) ; 1079, 1036, 1020 (C-O_{déf}) ; 822 (C-H_{Ar} déf)

(E)-4-styrylbenzonitrile (108)



Dans un ballon monocol, à 0 °C, sous argon, sont placés le tétrahydrofurane (10 mL), le diéthyl 4-cyanobenzylphosphonate **102** (1,02 g, 4,04 mmol, 1,0 éq) et l'hydru de sodium NaH en dispersion à 60 % dans l'huile (342 mg, 8,55 mmol, 2,2 éq). Le milieu se colore en jaune. Le benzaldéhyde (0,40 mL, 3,9 mmol, 1,0 éq) est alors ajouté. Le milieu réactionnel est laissé 30 minutes à 0 °C puis 14 heures à température ambiante sous agitation magnétique. De l'eau distillée (150 mL) est alors ajoutée. La phase aqueuse est extraite par du dichlorométhane (3*100 mL). L'ensemble des phases organiques est séché sur sulfate de sodium Na₂SO₄ anhydre, filtré et concentré par distillation sous pression réduite. Le brut réactionnel est dissous dans du dichlorométhane (30 mL) et du diiode (990 mg, 3,9 mmol, 1,0 éq) est ajouté. Le milieu réactionnel est laissé 28 heures à température ambiante sous agitation magnétique avant d'être neutralisé par une solution de thiosulfate de sodium Na₂S₂O₃ à 5 % (50 mL). La phase aqueuse est extraite par du dichlorométhane (3*100 mL).

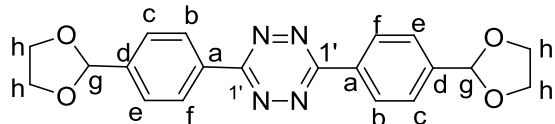
L'ensemble des phases organiques est séché sur sulfate de sodium Na_2SO_4 anhydre, filtré et concentré par distillation sous pression réduite. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (300 mL, EP/ CH_2Cl_2 : 5/5) pour donner un solide jaune vif (685 mg, 85 %).

Rf (EP/ CH_2Cl_2 : 5/5) : 0,4

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm) : 7,65-7,59 (m, 4H, H_c , H_e , H_3 et H_5) ; 7,54 (d, $J = 7,3$ Hz, 2H, H_b et H_f) ; 7,39 (dd, $J = 7,8$ et 6,9 Hz, 2H, H_2 et H_6) ; 7,32 (dd, $J = 7,8$ et 6,9 Hz, 1H, H_1) ; 7,22 (d, $J = 16,5$ Hz, 1H, H_h) ; 7,09 (d, $J = 16,5$ Hz, 1H, H_g)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm) : 142,0 (C_d) ; 136,4 (C_4) ; 132,7 (C_b et C_f) ; 132,6 (C_1) ; 129,0 (C_c et C_e) ; 128,8 (C_h) ; 127,1 (C_2 et C_6) ; 127,0 (C_3 et C_5) ; 127,0 (C_g) ; 119,2 ($\text{C}_{1'}$) ; 110,7 (C_a)

3,6-di-[4'-(1',3'-dioxolan-2''-yl)phényl]-s-tétrazine (109)



Le 4-(1',3'-dioxolan-2''-yl)benzonitrile **107** (1,37 g, 7,79 mmol, 1,0 éq) a été utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 14 pour l'étape 1. L'oxydation de la dihydrotétrazine s'est faite par barbottage d'air dans une solution de la dihydrotétrazine dans le dichlorométhane. Les composés volatiles sont éliminés par

distillation sous pression réduite. Le brut réactionnel a été purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (150 mL, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$: 9,99/0,01) pour donner une poudre rose (43 mg, 38 %).

Rf ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$: 9,98/0,02) : 0,8

T_{fusion} (°C) : 260

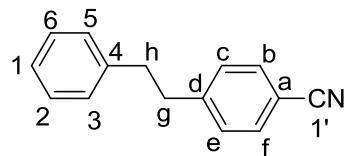
RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm) : 8,68 (d, $J = 8,2$ Hz, 4H, H_b et H_f) ; 7,74 (d, $J = 8,2$ Hz, 4H, H_c et H_e) ; 5,94 (s, 2H, H_g) ; 4,18-4,09 (m, 8H, H_h)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm) : 163,9 ($\text{C}_{1'}$) ; 142,8 (C_d) ; 132,6 (C_a) ; 128,2 (C_b et C_f) ; 127,5 (C_e et C_c) ; 103,2 (C_g) ; 65,6 (C_h)

IR, ν en cm^{-1} : 2971 (CH_3 él asymétrique) ; 2889 (CH_3 él symétrique) ; 1390 (Tz) ; 1222 (C-O_{él}) ; 1105, 1080, 1052, 1016 (C-O_{déf}) ; 975, 957 ; 942 (Tz) ; 919 ; 838 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}_{\text{déf}}$)

HRMS-MALDI, m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ calculé pour $\text{M} = \text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4$ 379,1406 (100 %), 380,1440 (22 %), 381,1473 (2 %) ; trouvé 379,1398 (100 %), 380,1463 (25 %), 381,1650 (5 %)

4'-phénéthylbenzonitrile (111)



Le (E)-4-styrylbenzonitrile **108** (622 mg, 3,03 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 14. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (150 mL, EP/ CH_2Cl_2 : 2/8) pour donner un solide jaune (393 mg, 63 %).

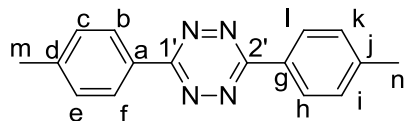
Rf (EP/ CH_2Cl_2 : 2/8) : 0,5

T_{fusion} (°C) : 120

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm) : 7,48 (d, $J = 6,6$ Hz, 2H, H_b et H_f) ; 7,35-7,00 (m, 7H, H_c , H_e , H_1 , H_2 , H_3 , H_5 et H_6) ; 3,24-3,10 (m, 4H, H_g et H_h)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm) : 147,0 (C_d) ; 140,4 (C_4) ; 131,9 (C_b et C_f) ; 129,1 (C_e et C_c) ; 128,2 (C_2 et C_6) ; 128,2 (C_3 et C_5) ; 126,0 (C_1) ; 119,2 ($\text{C}_{1'}$) ; 109,9 (C_a) ; 38,0 (C_h) ; 36,7 (C_g)

3,6-di-*p*-tolyl-s-tétrazine (112)



Le *p*-méthylbenzonitrile (1,00 mL, 8,37 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 14. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (250 mL, EP/ CH_2Cl_2 : 5/5) pour donner une poudre rose (713 mg, 65 %).

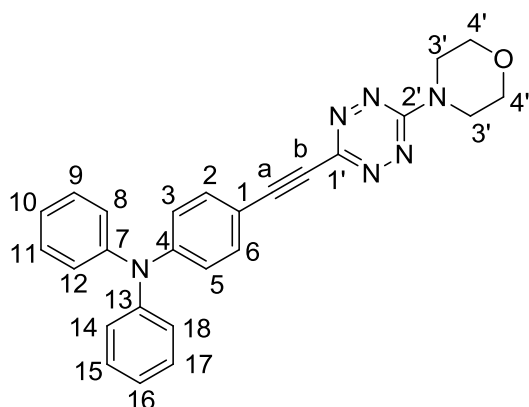
Rf (EP/ CH_2Cl_2) : 0,5

T_{fusion} (°C) : 235

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm) : 8,52 (d, $J = 7,8$ Hz, 4H, H_b , H_f , H_h et H_i) ; 7,40 (d, $J = 8,2$ Hz, 4H, H_c , H_e , H_1 et H_k) ; 2,47 (s, 6H, H_m et H_n)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm) : 163,9 ($\text{C}_{1'}$ et C_2) ; 143,4 (C_d et C_j) ; 130,2 (C_c , C_e , C_i et C_k) ; 129,2 (C_a et C_g) ; 127,9 (C_b , C_f , C_h et C_l) ; 21,8 (C_m et C_n)

IR, ν en cm^{-1} : 2988, 2901 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}_{\text{él}}$) ; 1607, 1451 ($\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$) ; 1393 (Tz) ; 1250, 1242, 1230, 1179, 1101, 1066, 1050, 1016 ; 916 (Tz) ; 822 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}_{\text{déf}}$)

3-(2'-[4''-N,N-(diphényl)aminophényl]éthyne)-6-morpholino-s-tétrazine (114)

À une solution de 4-éthynyl-*N,N*-diphénylaniline **116** (205 mg, 0,610 mmol, 1,0 éq) dans le tétrahydrofurane distillé (2 mL), sous argon à $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, est ajouté goutte à goutte le *n*-butyllithium à 2,5 M dans l'hexane (0,330 mL, 0,825 mmol, 1,1 éq). Le milieu réactionnel est agité sous argon, à $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, pendant 2 heures avant d'être laissé revenir progressivement à température ambiante pendant 1h30. Il est alors canulé dans une solution de 3-chloro-6-morpholino-*s*-tétrazine **115** (153 mg, 0,761 mmol, 1,3 éq) dans le tétrahydrofurane distillé (2 mL). Le milieu est agité à température ambiante sous argon pendant 30 minutes avant d'être concentré sous pression réduite. Le brut réactionnel est solubilisé dans 2 mL de dichlorométhane. Le produit précipite lors de l'ajout de 18 mL d'éther de pétrole. Un

solide orange vif est obtenu par essorage (39 mg, 12 %).

Rf (CH_2Cl_2) : 0,5

T_{fusion} ($^{\circ}\text{C}$) : 196

RMN ¹H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm) : 7,49 (d, $J = 8,7\text{ Hz}$, 2H, H_2 et H_6) ; 7,30 (dd, $J = 7,8$ et $7,3\text{ Hz}$, 4H, H_9 , H_{11} , H_{15} et H_{17}) ; 7,14 (d, $J = 7,8\text{ Hz}$, 4H, H_8 , H_{12} , H_{14} et H_{18}) ; 7,10 (t, $J = 7,3\text{ Hz}$, 2H, H_{10} et H_{16}) ; 7,00 (d, $J = 8,7\text{ Hz}$, 2H, H_3 et H_5) ; 4,05 (t, $J = 4,9\text{ Hz}$, 4H, H_3') ; 3,86 (t, $J = 4,9\text{ Hz}$, 4H, H_4')

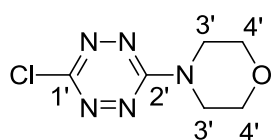
RMN ¹³C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm) : 157,9 ($\text{C}_{2'}$) ; 151,6 ($\text{C}_{1'}$) ; 149,4 (C_1) ; 146,9 (C_7 et C_{13}) ; 133,4 (C_2 et C_6) ; 129,7 (C_9 , C_{11} , C_{15} et C_{17}) ; 125,6 (C_8 , C_{12} , C_{14} et C_{18}) ; 124,3 (C_{10} et C_{16}) ; 121,4 (C_3 et C_5) ; 113,2 (C_4) ; 95,2 (C_b) ; 82,6 (C_a) ; 66,6 (C_4') ; 43,8 (C_3')

IR, ν en cm^{-1} : 2215 ($\text{C}\equiv\text{C}$) ; 1586, 1547, 1537, 1509, 1493 ($\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$) ; 1333 (Tz) ; 1316 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{N}_{\text{ét}}$) ; 1287, 1266 ; 1165, 1113 ($\text{C}-\text{O}_{\text{ét}}$) ; 1043 ($\text{C}-\text{N}_{\text{ét}}$) ; 946 (Tz) ; 837 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}_{\text{déf}}$)

HRMS-ESI, m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ calculé pour $\text{M} = \text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}$ 435,1928 (100 %), 436,1962 (28 %) ; trouvé 435,1925 (100 %), 436,2006 (31 %)

UV-vis (CH_2Cl_2), λ_{max} (en nm) [ϵ (en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] : 295 [23900] ; 373 [32900]

E^o (C, CH_2Cl_2) vs ferrocène : 0,42 ; -1,46

3-chloro-6-morpholino-s-tétrazine (115)

La morpholine (0,58 mL, 6,62 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 17. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (SiO_2 70-200, 140 mL, CH_2Cl_2) pour donner un solide rouge (1,30 g, 97 %).

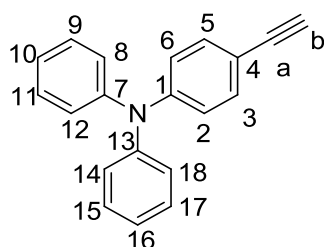
Rf (CH_2Cl_2) : 0,3

T_{fusion} ($^{\circ}\text{C}$) : 122

RMN ¹H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm) : 3,99 (t, $J = 4,8\text{ Hz}$, 4H, H_3') ; 3,85 (t, $J = 4,8\text{ Hz}$, 4H, H_4')

RMN ¹³C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm) : 160,5 ($\text{C}_{2'}$) ; 159,7 ($\text{C}_{1'}$) ; 66,4 (C_4') ; 44,0 (C_3')

IR, ν en cm^{-1} : 2980, 2915, 2861 ($\text{C}_{\text{al}}-\text{H}_{\text{ét}}$) ; 1535, 1445 ($\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$) ; 1361 (Tz) ; 1269, 1251 ; 1189, 1119 ($\text{C}-\text{O}_{\text{ét}}$) ; 962, 945, 852 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}_{\text{déf}}$)

4-éthynyl-*N,N*-diphénylaniline (116)**Mode opératoire 1**

À une solution de réactif de Bestmann-Ohira (377 mg, 1,96 mmol, 1,5 éq) dans le méthanol (10 mL) sont ajoutés une solution de 4-(*N,N*-diphénylamino)-benzaldéhyde **9** (353 mg, 1,29 mmol, 1,0 éq) dans le dichlorométhane (10 mL) et le carbonate de potassium K_2CO_3 (677 mg, 4,90 mmol, 3,8 éq). Le milieu est agité sous argon à température ambiante pendant 1 jour. Alors sont ajoutés à nouveau le réactif Bestmann-Ohira (300 mg, 1,56 mmol, 1,2 éq) et le carbonate de potassium K_2CO_3 (600 mg, 4,34 mmol, 3,4 éq). Le milieu est agité sous argon à température ambiante pendant 1 jour. Le brut réactionnel est filtré sur

célite et neutralisé avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 à 5 mol % (20 mL). La phase aqueuse est extraite par du dichlorométhane (3*20 mL). L'ensemble des phases organiques est lavé avec une solution saturée de chlorure de sodium NaCl (60 mL), séché sur sulfate de sodium Na_2SO_4 anhydre, filtré et concentré par distillation sous pression réduite. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (150 mL, EP à EP/ CH_2Cl_2 : 9/1) pour donner une poudre blanche (253 mg, 73 %).

Mode opératoire 2

À une solution de 4-bromotriphénylamine **71** (802 mg, 2,47 mol, 1,0 éq) dans le toluène distillé (10 mL), dans

un schlenk, sous argon, est ajouté le triméthylsilylacétylène (0,50 mL, 3,5 mmol, 1,4 éq) et la triéthylamine Et₃N (7,0 mL, 97 mmol, 39 éq) anhydre. Le milieu est agité à température ambiante sous argon pendant 10 minutes. L'iodure de cuivre CuI (30 mg, 0,16 mmol, 6 mol %) et le tétrakis(triphénylphosphine) palladium(0) Pd(PPh₃)₄ (88 mg, 0,08 mmol, 3 mol %) sont alors ajoutés. Le milieu est agité à 60 °C sous argon pendant 19 heures. Le brut réactionnel est filtré sur silice puis concentré sous pression réduite. À une solution du produit obtenu dans le dichlorométhane (15 mL), à 0 °C est ajoutée une solution de fluorure de tétrabutylammonium (966 mg, 3,06 mmol, 1,2 éq) dans le tétrahydrofurane (3,6 mL). Le milieu est agité à 0 °C pendant 4 heures. Le brut réactionnel est filtré sur silice puis concentré sous pression réduite. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (300 mL, EP à EP/CH₂Cl₂ : 9/1) pour donner une poudre blanche (69 mg, 8 %).

Rf (EP) : 0,3

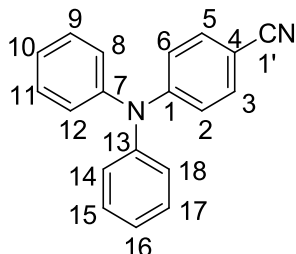
T_{fusion} (°C) : 110

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,35 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₂ et H₆) ; 7,28 (dd, J = 7,8 et 7,3 Hz, 4H, H₉, H₁₁, H₁₅ et H₁₇) ; 7,13 (dd, J = 7,8 et 0,9 Hz, 4H, H₈, H₁₂, H₁₄ et H₁₈) ; 7,07 (dd, J = 7,3 et 0,9 Hz, 2H, H₁₀ et H₁₆) ; 7,00 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₃ et H₅) ; 3,02 (s, 1H, H_b)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 148,4 (C₄) ; 147,2 (C₇ et C₁₃) ; 133,1 (C₂ et C₆) ; 129,5 (C₉, C₁₁, C₁₅ et C₁₇) ; 125,1 (C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ; 123,7 (C₁₀ et C₁₆) ; 122,4 (C₃ et C₅) ; 114,9 (C₁) ; 84,0 (C_a) ; 76,4 (C_b)

IR, ν en cm⁻¹ : 3289, 3265 (C_{alcyne}-H) ; 2988, 2901 (C_{Ar}-H_{ét}) ; 2102 (C≡C) ; 1585, 1503, 1484 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1406, 1394, 1382 ; 1283, 1261 (C_{Ar}-N) ; 1066, 1057, 1028 ; 893, 880, 847, 829 (C_{Ar}-H_{déf})

4-(*N,N*-diphénylamino)benzonitrile (**119**, nit3)



Mode opératoire 1 : Le 4-bromobenzonitrile (1,09 g, 6,03 mmol, 1,0 éq) et la diphénylamine (1,12 g, 6,62 mmol, 1,1 éq) sont utilisés selon les conditions décrites dans la Procédure générale 14. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (100 mL, EP/CH₂Cl₂ : 5/5 à 4/6) pour donner un solide blanc (1,15 g, 64 %).

Mode opératoire 2 : La 4-(*N,N*-diphénylamino)benzaldéhyde oxime **15** (598 mg, 2,13 mmol, 1,0 éq) est utilisée selon les conditions décrites dans la Procédure générale 17. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (50 mL, EP/CH₂Cl₂ : 1/9 à CH₂Cl₂) pour donner un solide blanc (284 mg,

50 %).

Rf (CH₂Cl₂) : 0,7

T_{fusion} (°C) : 120

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,40 (d, J = 9,1 Hz, 2H, H₃ et H₅) ; 7,33 (dd, J = 8,0 et 8,0 Hz, 4H, H₉, H₁₁, H₁₅ et H₁₇) ; 7,15 (m, 6H, H₈, H₁₀, H₁₂, H₁₄, H₁₆ et H₁₈) ; 6,95 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₂ et H₆)

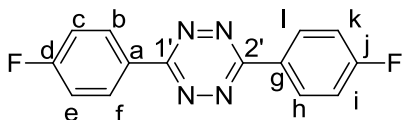
RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 151,7 (C₁) ; 146,0 (C₇ et C₁₃) ; 133,3 (C₃ et C₅) ; 129,9 (C₉, C₁₁, C₁₅ et C₁₇) ; 126,2 (C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ; 125,2 (C₁₀, C₁₈, C₂ et C₆) ; 119,8 (C_{1'}) ; 102,5 (C₄)

IR, ν en cm⁻¹ : 3205-2919 (C_{Ar}-H_{ét}) ; 2216 (C≡N_{ét}) ; 1607, 1578, 1500, 1465 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1222, 1156 ; 841, 814 (C_{Ar}-H_{déf})

UV-vis (CH₂Cl₂), λ_{max} (en nm) : 329

Fluo (CH₂Cl₂), λ_{ém} (en nm) : 444

3,6-di-(4'-fluorophényl)-s-tétrazine (**120**)



Le 4-fluorobenzonitrile (1,23 g, 10,2 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 14. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (80 mL, EP/CH₂Cl₂ : 5/5) pour donner une poudre rose (749 mg, 55 %).

Rf (CH₂Cl₂) : 0,8

T_{fusion} (°C) : 241

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 9,67 (dd, J = 9,2 et 5,5 Hz, 4H, H_b, H_f, H_h et H_l) ; 7,78 (dd, J = 8,7 et 8,7 Hz, 4H, H_c, H_e, H_i et H_k)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 166,0 (d, ¹J_{13C-19F} = 255,9 Hz, C_d et C_j) ; 163,3 (s, C_{1'} et C_{2'}) ; 130,4 (d, ³J_{13C-19F} = 9,6 Hz, C_b, C_f, C_h et C_l) ; 128,0 (s, C_a et C_g) ; 116,7 (d, ²J_{13C-19F} = 22,0 Hz, C_c, C_e, C_i et C_k)

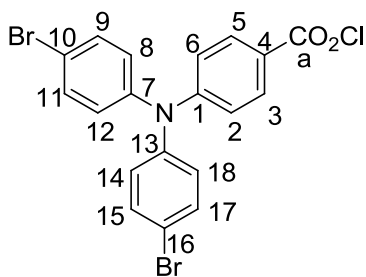
RMN ¹⁹F (CDCl₃, 376 MHz), δ (ppm) : -105,9

IR, ν en cm⁻¹ : 1598, 1512 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1390 ; 1229 (Tz) ; 1157, 1101 (C-F) ; 846 (Tz) ; 826, 818 (C_{Ar}-H)

UV-vis (CH₂Cl₂), λ_{max} (en nm) [ε (en L.mol⁻¹.cm⁻¹)] : 303 [30000] ; 547 [370]

chlorure de 4-[*N,N*-di-(4'-bromophényl)amino]benzoyle (**121**)

Dans un ballon monocol, à 0 °C, sous argon, sont placés le dichlorométhane (15 mL), l'acide 4-[*N,N*-di-(4'-bromophényl)amino]benzoïque **124** (660 mg, 1,48 mmol, 1,0 éq) et le chlorure d'oxalyle (0,90 mL, 10 mmol,

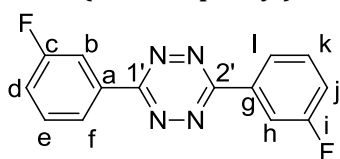


6,5 éq). Le milieu réactionnel est laissé à température ambiante sous agitation magnétique pendant 20 minutes. Les composés volatiles sont éliminés par distillation sous pression réduite pour obtenir un produit pur utilisé immédiatement (687 mg, quantitatif).

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm) : 7,92 (d, $J = 9,2$ Hz, 2H, H_3 et H_5) ; 7,46 (d, $J = 8,7$ Hz, 4H, H_9 , H_{11} , H_{15} et H_{17}) ; 7,02 (d, $J = 8,7$ Hz, 4H, H_8 , H_{12} , H_{14} et H_{18}) ; 6,96 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, H_2 et H_6)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm) : 166,9 (C_a) ; 153,2 (C_1) ; 144,6 (C_7 et C_{13}) ; 133,6 (C_3 et C_5) ; 133,2 (C_8 , C_{12} , C_{14} et C_{18}) ; 127,9 (C_9 , C_{11} , C_{15} et C_{17}) ; 125,1 (C_4) ; 119,4 (C_2 et C_6) ; 118,9 (C_{10} et C_{16})

3,6-di-(3'-fluorophényl)-s-tétrazine (122)



Le 2-fluorobenzonitrile (729 mg, 2,68 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 14. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (120 mL, EP/ CH_2Cl_2 : 5/5) avec dépôt solide pour donner une poudre rose (539 mg, 74 %).

Rf (CH_2Cl_2) : 0,6

T_{fusion} ($^\circ\text{C}$) : 160

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm) : 8,44 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H, H_f et H_j) ; 8,34 (ddd, $J = 9,2$; 2,3 et 2,3 Hz, 2H, H_b et H_h) ; 7,59 (ddd, $J = 7,8$; 7,8 et 5,5 Hz, 2H, H_e et H_k) ; 7,34 (ddd, $J = 8,3$; 8,3 et 2,3 Hz, 2H, H_d et H_i)

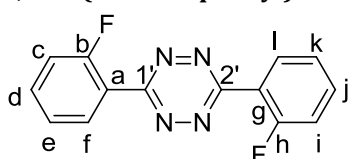
RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm) : 163,5 (s, $\text{C}_{1'}$ et $\text{C}_{2'}$) ; 163,5 (d, $^1\text{J}_{13\text{C}-19\text{F}} = 247,3$ Hz, C_c et C_i) ; 133,9 (d, $^3\text{J}_{13\text{C}-19\text{F}} = 7,8$ Hz, C_a et C_g) ; 131,2 (d, $^3\text{J}_{13\text{C}-19\text{F}} = 7,8$ Hz, C_e et C_k) ; 123,9 (d, $^4\text{J}_{13\text{C}-19\text{F}} = 2,9$ Hz, C_f et C_j) ; 119,9 (d, $^2\text{J}_{13\text{C}-19\text{F}} = 22,0$ Hz, C_b et C_h) ; 115,0 (d, $^2\text{J}_{13\text{C}-19\text{F}} = 24,0$ Hz, C_d et C_l)

RMN ^{19}F (CDCl_3 , 376 MHz), δ (ppm) : -110,9

IR, ν en cm^{-1} : 1590, 1452 ($\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$) ; 1384 ; 1243 (Tz) ; 1026 (C-F) ; 1097 ; 918, 886, 877 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}_{\text{déf}}$)

UV-vis (CH_2Cl_2), λ_{max} (en nm) [ϵ (en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] : 294 [33000] ; 546 [550]

3,6-di-(2'-fluorophényl)-s-tétrazine (123)



Le 2-fluorobenzonitrile (625 mg, 5,3 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 14. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (50 mL, EP/ CH_2Cl_2 : 3/7) pour donner une poudre rose (265 mg, 38 %).

Rf (CH_2Cl_2) : 0,4

T_{fusion} ($^\circ\text{C}$) : 153

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm) : 8,38 (ddd, $J = 7,8$; 7,3 et 1,8 Hz, 2H, H_f et H_j) ; 7,65 (m, 2H, H_d et H_l) ; 7,42 (dd, $J = 7,8$ et 7,3 Hz, 2H, H_e et H_k) ; 7,34 (dd, $J = 11,0$ et 8,7 Hz, 2H, H_c et H_i)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm) : 163,2 (d, $^3\text{J}_{13\text{C}-19\text{F}} = 5,8$ Hz, $\text{C}_{1'}$ et $\text{C}_{2'}$) ; 161,8 (d, $^1\text{J}_{13\text{C}-19\text{F}} = 260,7$ Hz, C_b et C_h) ; 134,4 (d, $^3\text{J}_{13\text{C}-19\text{F}} = 9,6$ Hz, C_d et C_j) ; 131,6 (s, C_e et C_k) ; 125,0 (d, $^3\text{J}_{13\text{C}-19\text{F}} = 3,8$ Hz, C_f et C_l) ; 120,6 (d, $^2\text{J}_{13\text{C}-19\text{F}} = 10,5$ Hz, C_a et C_g) ; 117,5 (d, $^2\text{J}_{13\text{C}-19\text{F}} = 21,1$ Hz, C_c et C_i)

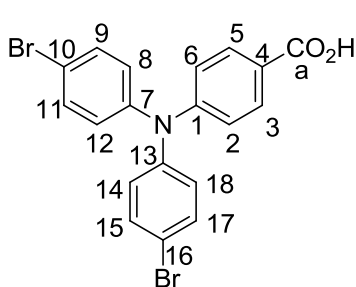
RMN ^{19}F (CDCl_3 , 376 MHz), δ (ppm) : - 111,5

IR, ν en cm^{-1} : 1614, 1590, 1460, 1454 ($\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$) ; 1385 ; 1245 (Tz) ; 1207, 1089 (C-F) ; 911, 887, 827, 802 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}_{\text{déf}}$)

HRMS-ESI, m/z : ($\text{M}+\text{Na}$)⁺ calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{F}_2\text{N}_4$ 293,0615 ; trouvé 293,0600

UV-vis (CH_2Cl_2), λ_{max} (en nm) [ϵ (en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] : 284 [22000] ; 540 [411]

acide 4-[N,N-di-(4'-bromophényl)amino]benzoïque (124)



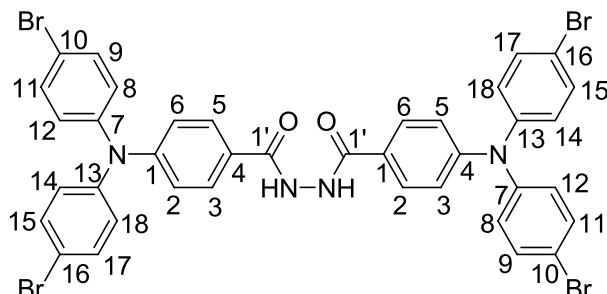
Dans un ballon monocol sont placés l'eau distillée (14 mL), l'acétone (56 mL), le 4-[N,N-di-(4'-bromophényl)-amino]-benzaldéhyde **1** (1,61 g, 3,73 mmol, 1,0 éq) et le permanganate de potassium KMnO_4 (2,98 g, 18,9 mmol, 5,0 éq). Le milieu réactionnel est agité à reflux pendant 2h30 avant d'être filtré sur célite. Une solution d'acide chlorhydrique HCl à 2 M (30 mL) est ajoutée. La phase aqueuse est extraite par du dichlorométhane (3*50 mL). L'ensemble des phases organiques est lavé par une solution saturée de chlorure de sodium NaCl (150 mL), séché sur sulfate de sodium Na_2SO_4 anhydre, filtré et concentré par distillation sous pression réduite pour donner un solide blanc (700 mg, 42 %).

Rf ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$: 9,5/0,5) : 0,7

T_{fusion} ($^\circ\text{C}$) : 216

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm) : 7,93 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, H_3 et H_5) ; 7,43 (dd, $J = 8,7$ et 1,8 Hz, 4H, H_9 , H_{11} , H_{15} et H_{17}) ; 7,01 (deux signaux superposés, dd, $J = 8,7$ et 1,8 Hz, 6H, H_2 , H_6 , H_8 , H_{12} , H_{14} et H_{18})
RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm) : 171,6 (C_a) ; 151,9 (C_1) ; 145,4 (C_7 et C_{13}) ; 133,0 (C_8 , C_{12} , C_{14} et C_{18}) ; 131,9 (C_3 et C_5) ; 127,3 (C_9 , C_{11} , C_{15} et C_{17}) ; 122,3 (C_4) ; 120,6 (C_2 et C_6) ; 117,8 (C_{10} et C_{16})
IR, ν en cm^{-1} : 1670 ($\text{C}=\text{O}_{\text{él}}$) ; 1604, 1581, 1486 ($\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$) ; 1314 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{N}_{\text{él}}$) ; 1283 ($\text{C}-\text{O}_{\text{él}}$) ; 1179 ; 1071 ($\text{C}-\text{O}_{\text{déf}}$) ; 1010 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{Br}$) ; 848, 827 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}_{\text{déf}}$)

***N,N'*-di-(4-[*N'',N''*-di-(4'-bromophényl)amino]benzoyl)hydrazine (125)**



Le chlorure de 4-[*N,N*-di-(4'-bromophényl)amino]benzoyl **121** (687 mg, 1,48 mmol, 2,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 15. Le produit est purifié par recristallisation dans l'éthanol (15 mL) pour donner des cristaux blancs (227 mg, 31 %).

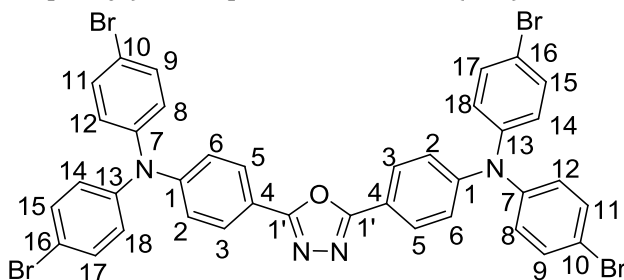
Rf (CH_2Cl_2) : 0,7

T_{fusion} ($^{\circ}\text{C}$) : 238

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm) : 9,38 (s, 2H, NH) ; 7,71 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H, H_2 et H_6) ; 7,40 (d, $J = 8,7$ Hz, 4H, H_9 , H_{11} , H_{15} et H_{17}) ; 7,00-6,96 (m, 6H, H_3 , H_5 , H_8 , H_{12} , H_{14} et H_{18})

IR, ν en cm^{-1} : 3675 (N-H) ; 3650 (C-N) ; 3038-2901 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}_{\text{él}}$) ; 1559 (C=O) ; 1541, 1507, 1457 ($\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$) ; 1405, 1394, 1250, 1230 ; 1075, 1066, 1057, 1027(C-Br)

2,5-di-[4'-*N,N*-di-(4''-bromophényl)aniline]-1,3,4-oxadiazole (127)



Le *N,N'*-di-(4-[*N'',N''*-di-(4'-bromophényl)amino]benzoyl)hydrazine **125** (227 mg, 0,263 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 16. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (100 mL, EP/AcOEt : 9/1) pour donner un solide jaune pâle (250 mg, quantitatif).

Rf (EP/AcOEt : 9/1) : 0,4

T_{fusion} ($^{\circ}\text{C}$) : 118

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm) : 7,92 (d, $J = 8,7$ Hz, 4H, H_3 et H_5) ; 7,40 (d, $J = 8,7$ Hz, 8H, H_9 , H_{11} , H_{15} et H_{17}) ; 7,09 (d, $J = 8,7$ Hz, 4H, H_2 et H_6) ; 7,00 (d, $J = 8,7$ Hz, 8H, H_8 , H_{12} , H_{14} et H_{18})

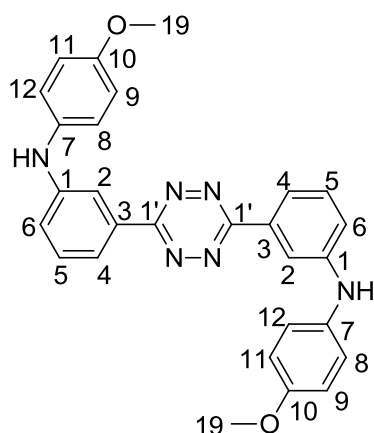
RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm) : 164,0 ($\text{C}_{1'}$) ; 149,9 (C_1) ; 145,5 (C_7 et C_{13}) ; 132,9 (C_8 , C_{12} , C_{14} et C_{18}) ; 128,2 (C_3 et C_5) ; 126,9 (C_9 , C_{11} , C_{15} et C_{17}) ; 122,2 (C_2 et C_6) ; 117,6 (C_4) ; 117,4 (C_{10} et C_{16})

IR, ν en cm^{-1} : 2969 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}_{\text{él}}$) ; 1610 (C=N) ; 1585, 1482 ($\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$) ; 1311 ; 1285, 1269 ; 1188, 1177 ($\text{C}-\text{O}_{\text{él}}$) ; 1069 ($\text{C}-\text{O}_{\text{déf}}$) ; 1006 (C-Br) ; 959, 905, 820 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}_{\text{déf}}$)

3,6-di-[3'-*N*-(4''-méthoxyphényl)aminophényl]-s-tétrazine (128)

Dans un schlenk, sous argon, sont placés la 3,6-di-(3'-bromophényl)-s-tétrazine **69** (300 mg, 0,765 mmol, 1,0 éq), le toluène distillé (8 mL), la *p*-anisidine (266 mg, 3,58 mmol, 4,7 éq), le carbonate de césium Cs_2CO_3 (761 mg, 2,34 mmol, 3,1 éq) et le (di(tri-*tert*-butylphosphine))palladium $\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$ (60 mg, 0,117 mmol, 15 mol %). Le mélange réactionnel est laissé à 100 $^{\circ}\text{C}$ sous agitation magnétique pendant 63 heures. Les composés volatiles sont éliminés par distillation sous pression réduite. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (20 mL, CH_2Cl_2) pour donner un solide orange (146 mg, 40 %).

Rf (CH_2Cl_2) : 0,1



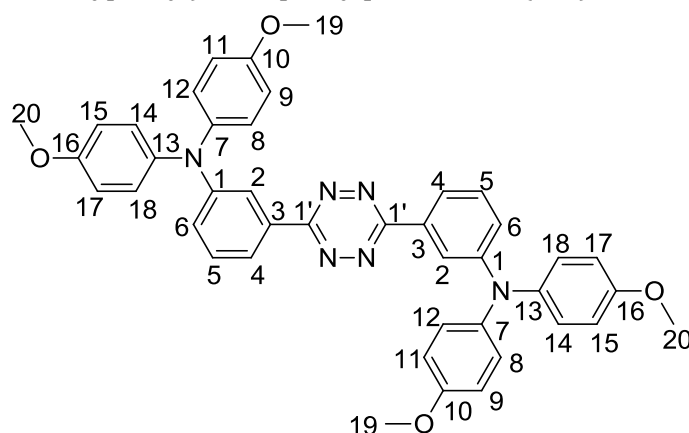
T_{fusion} (°C) : 185

RMN ^1H (DMSO, 400 MHz), δ (ppm) : 8,28 (s, 2H, NH) ; 8,13 (s, 2H, H₂) ; 7,89 (d, J = 7,8 Hz, 2H, H₄) ; 7,48 (dd, J = 7,8 et 7,8 Hz, 2H, H₅) ; 7,21 (dd, J = 7,8 et 2,3 Hz, 2H, H₆) ; 7,18 (d, J = 8,7 Hz, 4H, H₈ et H₁₂) ; 6,97 (d, J = 8,7 Hz, 4H, H₉ et H₁₁) ; 3,78 (s, 6H, H₁₉)

RMN ^{13}C (DMSO, 100 MHz), δ (ppm) : 163,6 (C_{1'}) ; 154,7 (C₁₀) ; 146,7 (C₁) ; 135,4 (C₇) ; 132,8 (C₃) ; 130,4 (C₅) ; 121,9 (C₈ et C₁₂) ; 117,3 (C₆) ; 115,1 (C₄) ; 114,9 (C₉ et C₁₁) ; 112,5 (C₂) ; 55,4 (C₁₉)

IR, ν en cm^{-1} : 3384 (N-H_{él}) ; 1598 (N-H_{déf}) ; 1504, 1452 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1381 (Tz) ; 1292 (C-N_{él}) ; 1236, 1226 (C-O_{él}) ; 1033 (C-O_{déf}) ; 934 (Tz) ; 841 (C_{Ar}-H_{déf})

3,6-di-[3'-N,N-di-(4''-méthoxyphényl)aminophényl]-s-tétrazine (129)



Dans un schlenk, sous argon, sont placés la 3,6-di-[3'-N,N-di-(4''-méthoxyphényl)aminophényl]-s-tétrazine **128** (85 mg, 0,18 mmol, 1,0 éq), le toluène distillé (10 mL), le 1-bromo-4-méthoxybenzène (0,20 mL, 1,6 mmol, 9,0 éq), le carbonate de césium Cs₂CO₃ (190 mg, 0,585 mmol, 3,3 éq) et le (di(tri-*tert*-butylphosphine))palladium Pd(P^{*t*}Bu₃)₂ (15 mg, 0,029 mmol, 16 mol %). Le mélange réactionnel est laissé à 100 °C sous agitation magnétique pendant 6 jours. Les composés volatiles sont éliminés par distillation sous pression réduite. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (50 mL, EP/CH₂Cl₂ : 2/8) pour donner un solide violet foncé (29 mg, 47 %).

Rf (EP/CH₂Cl₂ : 5/5) : 0,4

T_{fusion} (°C) : 256

RMN ^1H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 8,17 (dd, J = 2,3 et 1,8 Hz, 2H, H₂) ; 8,06 (ddd, J = 7,3 ; 1,8 et 0,9 Hz, 2H, H₄) ; 7,35 (dd, J = 7,8 et 7,8 Hz, 2H, H₅) ; 7,15 (ddd, J = 8,2 ; 2,3 et 0,9 Hz, 2H, H₆) ; 7,09 (d, J = 8,7 Hz, 8H, H₈, H₁₂, H₁₄ et H₁₈) ; 6,83 (d, J = 9,2 Hz, 8H, H₉, H₁₁, H₁₅ et H₁₇) ; 3,80 (s, 12H, H₁₉ et H₂₀)

RMN ^{13}C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 163,9 (C_{1'}) ; 156,2 (C₁₀ et C₁₆) ; 150,0 (C₁) ; 140,5 (C₇ et C₁₃) ; 132,7 (C₃) ; 130,0 (C₅) ; 126,9 (C₈, C₁₂, C₁₄ et C₁₈) ; 124,2 (C₆) ; 119,8 (C₄) ; 119,0 (C₂) ; 115,0 (C₉, C₁₁, C₁₅ et C₁₇) ; 55,6 (C₁₉ et C₂₀)

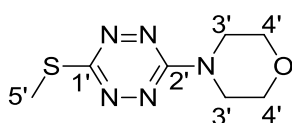
IR, ν en cm^{-1} : 1582, 1504, 1451 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1383 (Tz) ; 1240 (C-O_{él}) ; 1034 (C-O_{déf}) ; 917 (Tz) ; 828 (C_{Ar}-H_{déf})

HRMS-ESI, m/z : [M+H]⁺ calculé pour M = C₄₂H₃₆N₆O₄ 689,2876 ; trouvé 689,2885

UV-vis (CH₂Cl₂), λ_{max} (en nm) [ϵ (en L.mol⁻¹.cm⁻¹)] : 306 [71000] ; 422 [3100]

E° (C, CH₂Cl₂) vs ferrocène : 0,30 ; -1,32

3-méthylthio-6-morpholino-s-tétrazine (130)



Dans un ballon monocol muni d'un réfrigérant à eau, sont placés la 3,6-di(méthylthio)-s-tétrazine **132** (343 mg, 1,93 mmol, 1,0 éq), l'acétonitrile (7 mL) et la morpholine (0,21 mL, 2,4 mmol, 1,3 éq). Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 96 heures sous agitation magnétique. Les composés volatiles sont éliminés par distillation sous pression réduite et le brut réactionnel est purifié par

chromatographie sur colonne de gel de silice (SiO₂ 70-200, 100 mL, EP/AcOEt : 1/5) pour donner un solide rouge (300 mg, 74 %).

Rf (EP/AcOEt : 1/5) : 0,5

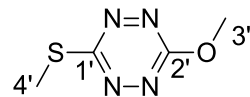
T_{fusion} (°C) : 140

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm) : 3,92 (t, $J = 4,6$ Hz, 4H, H_3) ; 3,83 (t, $J = 4,6$ Hz, 4H, H_4) ; 2,66 (s, 3H, H_5)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm) : 166,7 (C_1) ; 160,5 (C_2) ; 66,5 (C_4) ; 43,8 (C_3) ; 13,7 (C_5)

IR, ν en cm^{-1} : 2930 (C- $\text{H}_{\text{él asymétrique}}$) ; 2861 (C- $\text{H}_{\text{él symétrique}}$) ; 1364 (Tz) ; 1189 (C- $\text{O}_{\text{él}}$) ; 1038 (C- $\text{N}_{\text{él}}$) ; 942 (Tz)

3-méthoxy-6-méthylthio-*s*-tétrazine (131)



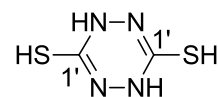
Dans un Schlenk, sous argon à -78 °C, à une solution de 3,6-di(méthylthio)-*s*-tétrazine **132** (500 mg, 2,80 mmol, 1,0 éq) dans le méthanol (30 mL) est ajouté goutte à goutte une solution de méthanolate de sodium à 25 % en masse dans le méthanol (70 μL , 0,26 mmol, 0,1 éq). Le mélange réactionnel est laissé à -40 °C pendant 5 heures sous agitation magnétique. Une solution saturée de chlorure d'ammonium NH_4Cl est ajoutée (50 mL). Le produit est extrait à l'acétate d'éthyle (3*50 mL). L'ensemble des phases organiques est lavé par une solution saturée de chlorure de sodium NaCl (150 mL), séché sur sulfate de sodium Na_2SO_4 anhydre, filtré et concentré par distillation sous pression réduite. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (SiO_2 70-200, 100 mL, EP/ CH_2Cl_2 : 5/5) pour donner un solide rouge (100 mg, 23 %).

Rf (EP/ CH_2Cl_2 : 5/5) : 0,25

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm) : 4,26 (s, 3H, H_3) ; 2,72 (s, 3H, H_4)

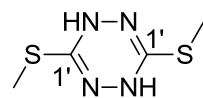
RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm) : 172,0 (C_2) ; 166,4 (C_1) ; 56,6 (C_3) ; 14,0 (C_4)

1,4-dihydro-3,6-dithiol-*s*-tétrazine (précurseur de 132)



Dans un ballon bicol muni d'un réfrigérant à eau, à 40 °C, à une solution de thiocarbohydrazide (5,31 g, 50,2 mmol, 1,0 éq) dans l'eau distillée (75 mL) est ajoutée goutte à goutte une solution de dicarboxyméthylthiocarbonate (11,3 g, 50,1 mmol, 1,0 éq) et de soude NaOH (4,03 g, 100 mmol, 2,0 éq) dans l'eau distillée (100 mL). Le mélange réactionnel est laissé pendant 3 jours à 40 °C sous agitation magnétique avant d'être laissé refroidir à température ambiante puis à 0 °C dans un bain de glace. Le produit est essoré, lavé avec de l'eau distillée (3*20 mL) et séché sous pression réduite pour donner un solide jaune pâle (5,215 g, 83 %).

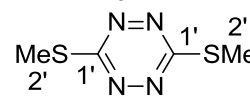
1,4-dihydro-3,6-diméthylthio-*s*-tétrazine (précurseur de 132)



Dans un ballon monocol, sous argon, sont placés une solution de 1,4-dihydro-3,6-dithiol-*s*-tétrazine (3,57 g, 24 mmol, 1,0 éq) et de soude (2,06 g, 52 mmol, 2,1 éq) dans l'eau distillée (50 mL). Une solution de iodométhane (3,1 mL, 50 mmol, 2,1 mmol) dans l'éthanol (24 mL) est ajoutée goutte à goutte. Le mélange réactionnel est laissé pendant 2 heures à température ambiante sous agitation magnétique avant d'être refroidi à 0 °C dans un bain de glace. Le produit est essoré, lavé avec de l'eau distillée (3*10 mL) et séché sous pression réduite pour donner un solide jaune pâle (1,79 g, 42 %).

Rf (EP/ AcOEt : 8/2) : 0,5

3,6-méthylthio-*s*-tétrazine (132)



Dans un ballon monocol, à une solution de 1,4-dihydro-3,6-méthylthio-*s*-tétrazine (1,79 g, 10,2 mmol, 1,0 éq) dans l'éthanol (60 mL) est ajoutée goutte à goutte une solution aqueuse de chlorure de fer (III) FeCl_3 2 M (3,41 g, 21,2 mmol, 2,1 éq). Le mélange réactionnel est laissé pendant 30 minutes à température ambiante sous agitation magnétique. De l'eau distillée (30 mL) est ajoutée et un précipité rouge est formé. Le produit est essoré, lavé avec de l'eau distillée (3*10 mL) et séché sous pression réduite. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (SiO_2 70-200, 200 mL, EP/ AcOEt : 8/2) pour donner un solide rouge (1,25 g, 72 %).

Rf (EP/ AcOEt : 8/2) : 0,9

T_{fusion} (°C) : 84

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm) : 2,71 (s, 6H, H_2)

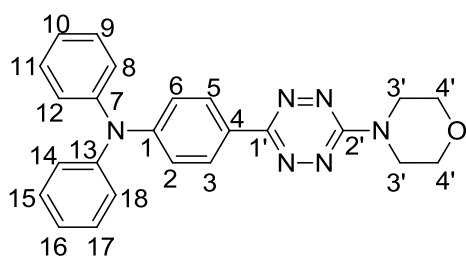
RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm) : 173,0 (C_1) ; 13,6 (C_2)

IR, ν en cm^{-1} : 1427 ; 1241 ; 1050, 987 ; 969 (Tz) ; 875

3-(4'-triphénylamine)-6-morpholino-*s*-tétrazine (133)

La 3-méthylthio-6-morpholino-*s*-tétrazine **130** (62 mg, 0,29 mmol, 1,0 éq) et l'acide 4-(*N,N*-diphénylamino)phénylboronique (166 mg, 0,574 mmol, 2,0 éq) sont utilisés selon les conditions décrites dans la Procédure générale 6. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (50 mL, CH_2Cl_2) pour donner une poudre rouge (34 mg, 29 %).

Rf (CH_2Cl_2) : 0,3



T_{fusion} (°C) : 170

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm) : 8,23 (d, $J = 9,2$ Hz, 2H, H_3 et H_5) ; 7,29 (dd, $J = 8,2$ et $7,3$ Hz, 4H, H_9 , H_{11} , H_{15} et H_{17}) ; 7,17-7,13 (m, 6H, H_2 , H_6 , H_8 , H_{12} , H_{14} et H_{18}) ; 7,08 (t, $J = 7,3$ Hz, 2H, H_{10} et H_{16}) ; 4,02 (t, $J = 4,8$ Hz, 4H, $\text{H}_{3'}$) ; 3,86 (t, $J = 4,8$ Hz, 4H, $\text{H}_{4'}$)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm) : 160,5 ($\text{C}_{2'}$) ; 159,5 ($\text{C}_{1'}$) ; 150,4 (C_1) ; 147,2 (C_7 et C_{13}) ; 129,6 (C_9 , C_{11} , C_{15} et C_{17}) ; 127,4 (C_3 et C_5) ; 125,5 (C_4 , C_8 , C_{12} , C_{14} et C_{18}) ; 124,0 (C_{10} et C_{16}) ;

122,1 (C_2 et C_6) ; 66,6 (C_4') ; 43,9 ($\text{C}_{3'}$)

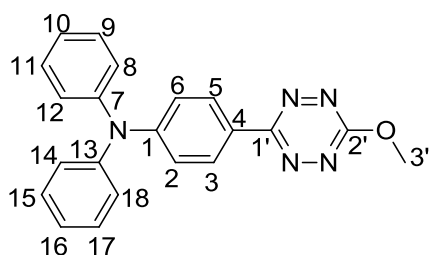
IR, ν en cm^{-1} : 2917 (CH_2 él asymétrique) ; 2850 (CH_2 él symétrique) ; 1589, 1511, 1491, 1450 ($\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$) ; 1393 (Tz) ; 1316 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{N}_{\text{él}}$) ; 1177 ($\text{C}_{\text{al}}-\text{N}_{\text{él}}$) ; 1118 ($\text{C}-\text{O}_{\text{él}}$) ; 942 (Tz) ; 847 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}_{\text{déf}}$)

HRMS-ESI, m/z : $[\text{M}]^+$ calculé pour $\text{M} = \text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}$ 410,1855 ; trouvé 410,1846 et $[\text{M}+\text{H}]^+$ calculé pour $\text{M} = \text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}$ 411,1928 ; trouvé 411,1932

UV-vis (CH_2Cl_2), λ_{max} (en nm) [ϵ (en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] : 289 [13400] ; 360 [23900]

E° (C, CH_2Cl_2) vs ferrocène en V : 0,57 ; -1,34

3-méthoxy-6-(4'-triphénylamino)-s-tétrazine (134)



La 3-méthoxy-6-méthylthio-s-tétrazine **131** (100 mg, 0,632 mmol, 1,0 équ) et l'acide 4-(*N,N*-diphénylamino)phénylboronique (279 mg, 0,965 mmol, 1,5 équ) sont utilisés selon les conditions décrites dans la Procédure générale 6. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (10 mL, EP/ CH_2Cl_2 : 7/3 à 5/5) pour donner un solide rouge (39 mg, 15 %).

Rf (EP/ CH_2Cl_2 5/5) : 0,1

T_{fusion} (°C) : 96

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm) : 8,32 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, H_3 et H_5) ; 7,33 (dd, $J = 7,8$ et $7,3$ Hz, 4H, H_9 , H_{11} , H_{15} et H_{17}) ; 7,20-7,11 (m, 8H, H_2 , H_6 , H_8 , H_{12} , H_{14} , H_{10} , H_{16} et H_{18}) ; 4,33 (s, 3H, $\text{H}_{3'}$)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm) : 166,6 ($\text{C}_{2'}$) ; 163,0 ($\text{C}_{1'}$) ; 151,4 (C_1) ; 146,8 (C_7 et C_{13}) ; 129,7 (C_9 , C_{11} , C_{15} et C_{17}) ; 128,5 (C_3 et C_5) ; 125,8 (C_8 , C_{12} , C_{14} et C_{18}) ; 124,4 (C_{10} et C_{16}) ; 124,0 (C_4) ; 121,4 (C_2 et C_6) ; 56,5 ($\text{C}_{3'}$)

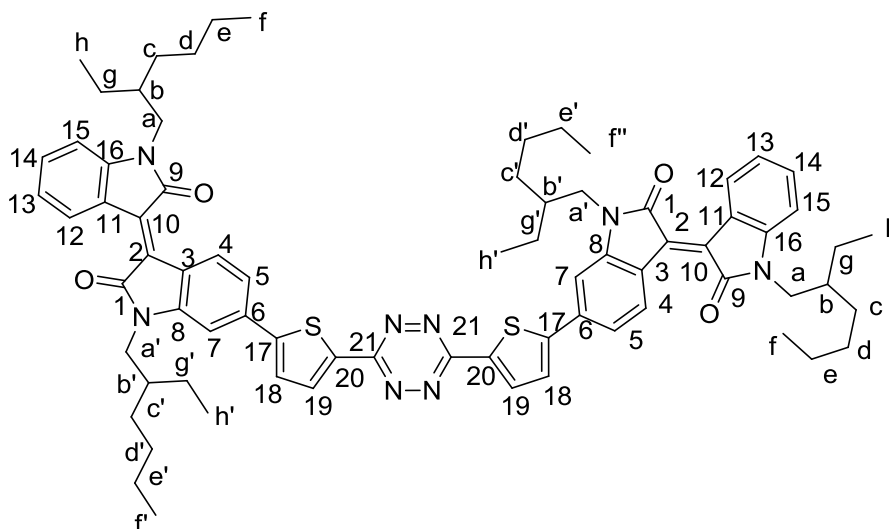
IR, ν en cm^{-1} : 2918 ($\text{C}-\text{H}_{\text{él}}$) ; 1587, 1493 ($\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$) ; 1383 (Tz) ; 1273 ; 1173 ($\text{C}-\text{O}_{\text{él}}$) ; 1041 ($\text{C}-\text{N}_{\text{él}}$) ; 942 (Tz) ; 849 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}_{\text{déf}}$)

HRMS-ESI, m/z : $[\text{M}]^+$ calculé pour $\text{M} = \text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}$ 355,1433 ; trouvé 355,1427 et $[\text{M}+\text{H}]^+$ calculé pour $\text{M} = \text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}$ 356,1506 ; trouvé 356,1506

UV-vis (CH_2Cl_2), λ_{max} (en nm) [ϵ (en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] : 360 [29900]

E° (C, CH_2Cl_2) vs ferrocène en V : 0,65 ; -1,31

3,6-di-(5'-[6''-*N,N'*-(2-éthylhexyl)isoindigo]-thiophèn-2'-yl)-s-tétrazine (136)



Mode opératoire 1

Le 6-(*N,N'*-2-éthylhexyl) pinacolester boronique d'isoindigo **147** (255 mg, 0,416 mmol, 2,3 éq) et la 3,6-di-(5-bromo-thiophèn-2-yl)-s-tétrazine **145** (73 mg, 0,181 mmol, 1,0 éq) sont utilisés selon les conditions décrites dans la Procédure générale 5. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (150 mL, hex/CH₂Cl₂ : 8,5/1,5) pour donner un solide violet (137 mg, 66 %).

Mode opératoire 2

Le 6-(*N,N'*-2-éthylhexyl) tri-*n*-butyl étain d'isoindigo **146** (59 mg, 76,1 μmol, 2,0 éq) et la 3,6-di-(5-bromo-thiophèn-2-yl)-s-tétrazine **145** (15 mg, 37,1 μmol, 1,0 éq) sont utilisés selon les conditions décrites dans la Procédure générale 1 (1 heure, 140 °C). Le brut réactionnel est purifié par précipitation dans le méthanol puis par chromatographie sur colonne de gel de silice (20 mL, hex/CH₂Cl₂ : 4/6) pour donner un solide violet (28 mg, 62 %).

Caractérisations

Rf (CH₂Cl₂) : 0,7

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 9,18 (d, J = 8,4 Hz, 2H, H₁₂) ; 9,13 (d, J = 7,2 Hz, 2H, H₄) ; 8,19 (d, J = 4,0 Hz, 2H, H₁₉) ; 7,49 (d, J = 4,0 Hz, 2H, H₁₈) ; 7,33 (dd, J = 8,4 et 1,6 Hz, 2H, H₅) ; 7,29 (ddd, J = 7,6 ; 7,6 et 1,2 Hz, 2H, H₁₄) ; 7,01 (ddd, J = 7,6 ; 7,6 et 1,2 Hz, 2H, H₁₃) ; 6,97 (d, J = 1,6 Hz, 2H, H₇) ; 6,71 (d, J = 8,0 Hz, 2H, H₁₅) ; 3,74-3,60 (m, 8H, H_a et H_{a'}) ; 1,90-1,81 (m, 4H, H_b et H_{b'}) ; 1,42-1,28 (m, 32H, H_c, H_{c'}, H_d, H_{d'}, H_e, H_{e'}, H_g, et H_{g'}) ; 0,98 (t, J = 7,2 Hz, 6H, H_h) ; 0,92 (t, J = 7,2 Hz, 12H, H_f et H_{f'}) ; 0,87 (t, J = 7,0 Hz, 6H, H_{h'})

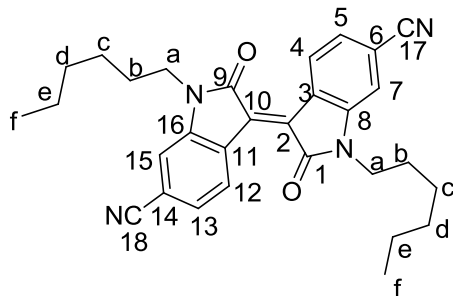
RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 168,3 et 168,1 (C₁ et C₉) ; 160,8 (C₂₁) ; 150,5 (C₂₀) ; 145,6 et 145,1 (C₈ et C₁₆) ; 136,0 et 135,6 (C₁₈ et C₁₉) ; 133,4 (C₁₃ ou C₁₄) ; 132,4 (C₁₇) ; 132,1 (C₁₃ ou C₁₄) ; 131,9 (C₆) ; 130,4 et 129,9 (C₂ et C₁₀) ; 125,6 (C₅) ; 122,1 (C₄ et C₁₂) ; 121,6 et 119,3 (C₃ et C₁₁) ; 108,1 et 104,8 (C₇ et C₁₅) ; 44,2 (C_a et C_{a'}) ; 37,8 et 37,6 (C_b et C_{b'}) ; 30,8 et 30,7 (C_c et C_{c'}) ; 28,81 et 28,76 (C_d et C_{d'}) ; 24,2 et 24,0 (C_e et C_{e'}) ; 23,2 et 23,1 (C_g et C_{g'}) ; 14,2 et 14,1 (C_f et C_{f'}) ; 10,9 et 10,7 (C_h et C_{h'})

HRMS-MALDI, m/z : [M+H]⁺ calculé pour M = C₇₄H₈₆N₈O₄S₂ 1215,6292 ; trouvé 1215,6236

Analyse élémentaire : calculé C (73,11 %), H (7,13 %), N (9,22 %) ; trouvé C (72,72 %), H (7,30 %), N (8,81 %)

UV-vis (CH₂Cl₂), λ_{max} (en nm) [ε (en L.mol⁻¹.cm⁻¹)] : 450 [73000] ; 529 [33000]

E° (C, CH₂Cl₂) vs ferrocène en V : -1,27 ; -1,69

6,6'-(*N,N'*-hexyl) dicyanoisoindigo (137)

Le 6,6'-(*N,N'*-hexyl) dibromoisindigo **153** (451 mg, 0,766 mmol, 1,0 éq) et le cyanure de cuivre (I) CuCN (550 mg, 6,14 mmol, 8,0 éq) sont utilisés selon les conditions décrites dans la Procédure générale 13. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (200 mL, CHCl₃/AcOEt : 99/1) pour donner un solide rouge foncé (180 mg, 39 %).

Rf (CH₂Cl₂) : 0,3

T_{fusion} (°C) : 279 (obtenu par calorimétrie différentielle à balayage)

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 9,31 (d, J = 8,4 Hz, 2H, H₄ et H₁₂) ; 7,14 (dd, J = 8,2 ; 1,4 Hz, 2H, H₅ et H₁₃) ; 7,00 (d, J = 1,2 Hz, 2H, H₇ et H₁₅) ; 3,76 (t, J = 7,4 Hz, 4H, H_a) ; 1,69-1,66 (m, 4H,

H_b) ; 1,39-1,29 (m, 12H, H_c, H_d et H_e) ; 0,87 (t, J = 7,0 Hz, 6H, H_f)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 166,8 (C₁ et C₉) ; 145,2 (C₈ et C₁₆) ; 134,3 (C₂ et C₁₀) ; 130,9 (C₄ et C₁₂) ; 126,5 (C₅ et C₁₃) ; 124,9 (C₃ et C₁₁) ; 118,5 (C₁₇ et C₁₈) ; 115,5 (C₆ et C₁₄) ; 110,5 (C₇ et C₁₅) ; 40,5 (C_a) ; 31,4 (C_d) ; 27,2 (C_b) ; 27,6 (C_c) ; 22,5 (C_e) ; 14,0 (C_f)

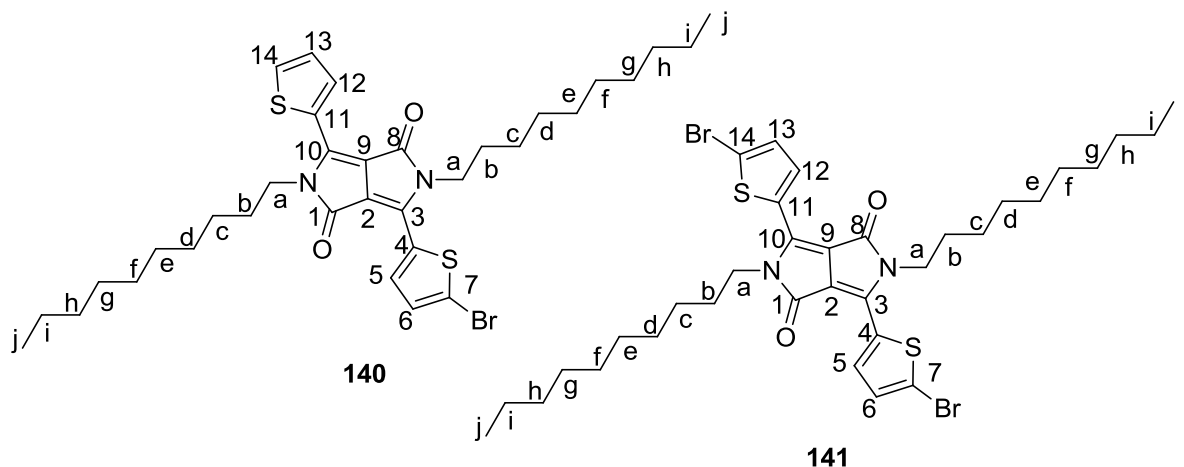
HRMS-EI, m/z : [M]⁺ calculé pour M = C₃₀H₃₂N₄O₂ 480,2525 ; trouvé 480,2528

Analyse élémentaire : calculé C (74,97 %), H (6,71 %), N (11,66 %) ; trouvé C (75,13 %), H (6,99 %), N (11,46 %)

UV-vis (CH₂Cl₂), λ_{max} (en nm) [ε (en L.mol⁻¹.cm⁻¹)] : 371 [24000] ; 396 [21000] ; 512 [6100]

E° (C, CH₂Cl₂) vs ferrocène en V : -0,93 et -1,33

3-(5-bromothiophèn-2-yl)-2,5-didécyl-6-(thiophèn-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (140) et 3,6-di(5-bromothiophèn-2-yl)-2,5-didécylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (141)



Dans un ballon monocol, sous argon à 0 °C, sont placés la 2,5-didécyl-3,6-(thiophèn-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione **139** (2,48 g, 4,26 mmol, 1,0 éq), le chloroforme (45 mL) et le *N*-bromosuccinimide (772 mg, 4,34 mmol, 1,0 éq) préalablement recristallisé. Le mélange réactionnel est laissé à 0 °C cinq minutes sous agitation magnétique (apparition du composé dibromé). De l'eau distillée (100 mL) est ajoutée, la phase aqueuse est extraite par du dichlorométhane (3*75 mL) jusqu'à ce que la phase aqueuse soit limpide. L'ensemble des phases organiques est lavé par une solution saturée de chlorure de sodium NaCl (200 mL), séché sur sulfate de sodium Na₂SO₄ anhydre, filtré et concentré par distillation sous pression réduite. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (1000 mL, CHCl₃) pour donner deux solides violets **140** (684 mg, 24 %) et **141** (392 mg, 13 %).

Caractérisations de 140

Rf (hex/CH₂Cl₂ : 1/2) : 0,4

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz), δ (ppm) : 8,90 (m, 1H, H₁₄) ; 8,63 (d, J = 4,5 Hz, 1H, H₁₂) ; 7,63 (m, 1H, H₅) ; 7,26 (dd, J = 5,1 et 5,1 Hz, 1H, H₁₃) ; 7,21 (d, J = 4,2 Hz, 1H, H₆) ; 4,10-3,95 (m, 4H, H_a) ; 1,78-1,67 (m, 4H, H_b) ; 1,60-1,46 (m, 4H, H_c) ; 1,46-0,93 (m, 24H, H_d, H_e, H_f, H_g, H_h et H_i) ; 0,93-0,72 (m, 6H, H_j)

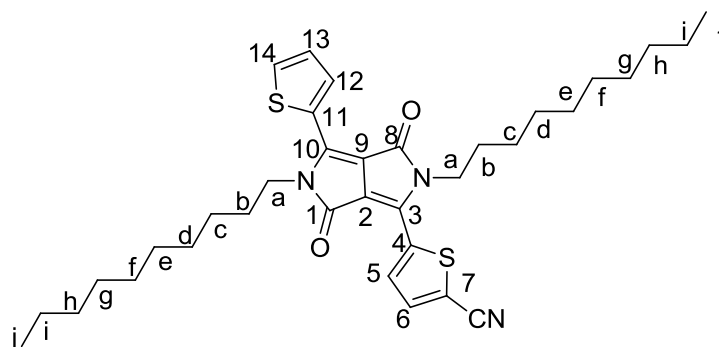
RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz), δ (ppm) : 161,4 (C₁ ou C₈) ; 161,2 (C₁ ou C₈) ; 140,6 (C₁₀) ; 138,7 (C₃) ; 135,7 (C₆) ; 135,2 (C₁₃) ; 131,7 (C₅) ; 131,3 (C₄) ; 131,1 (C₁₂) ; 129,8 (C₁₁) ; 128,8 (C₁₄) ; 118,9 (C₇) ; 108,0 (C₂) ; 107,7 (C₉) ; 42,40, 42,36 (C_a et C_{a'}) ; 32,0 (C_h et C_{h'}) ; 30,12, 30,06 (C_b et C_{b'}) ; 29,8 (C_g et C_{g'}) ; 29,64, 29,62 (C_c et C_{c'}) ; 29,42, 29,36 (C_d et C_{d'}) ; 29,3 (C_f et C_{f'}) ; 26,99, 26,95 (C_e et C_{e'}) ; 22,8 (C_i et C_{i'}) ; 14,3 (C_j et C_{j'})

Caractérisations de 141

Rf (hex/CH₂Cl₂ : 1/2) : 0,5

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 8,68 (d, J = 4,0 Hz, 2H, H₅ et H₁₂) ; 7,24 (d, J = 4,4 Hz, 2H, H₆ et H₁₃) ; 3,98 (t, J = 8,0 Hz, 4H, H_a) ; 1,73-1,67 (m, 4H, H_b) ; 1,43-1,23 (m, 28H, H_c, H_d, H_e, H_f, H_g, H_h et H_i) ; 0,89 (t, J = 6,8 Hz, 6H, H_j)

3-(5-cyanothiophèn-2-yl)-2,5-didécyl-6-(thiophèn-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (142)



La 3-(5-bromothiophèn-2-yl)-2,5-didécyl-6-(thiophèn-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione **140** (125 mg, 0,189 mmol, 1,0 éq) et le cyanure de cuivre CuCN (182 mg, 2,03 mmol, 10,7 éq) sont utilisés selon les

conditions décrites dans la Procédure générale 13. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (400 mL, CHCl₃) pour donner un solide violet (100 mg, 87 %).

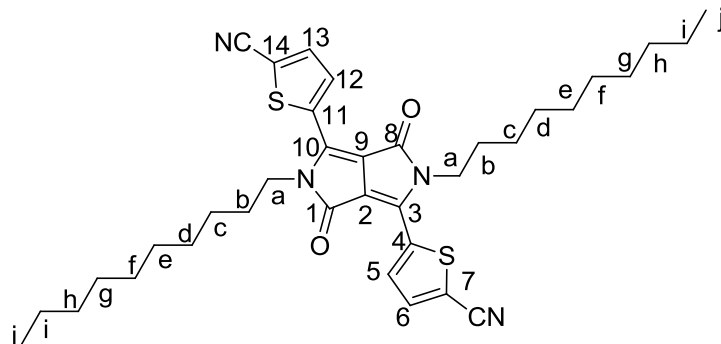
Rf (CHCl₃) : 0,6

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 9,05 (d, J = 5,1 Hz, 1H, H₁₄) ; 8,79 (d, J = 5,1 Hz, 1H, H₆) ; 7,75 (m, 2H, H₅ et H₁₂) ; 7,32 (dd, J = 5,1 et 5,1 Hz, 1H, H₁₃) ; 4,09-3,95 (m, 4H, H_a) ; 1,79-1,62 (m, 4H, H_b) ; 1,55-1,44 (m, 8H, H_c et H_d) ; 1,44-1,13 (m, 20H, H_e, H_f, H_g, H_h et H_i) ; 0,85 (t, J = 2,5 Hz, 6H, H_j)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 161,6 (C₈) ; 160,9 (C₁) ; 142,9 (C₃ et C₁₀) ; 138,0 (C₆) ; 137,0 (C₁₃) ; 135,8 (C₄) ; 133,5 (C₅) ; 132,5 (C₁₂) ; 129,5 (C₁₁) ; 129,1 (C₁₄) ; 113,4 (C₇) ; 100,2 (C₁₅) ; 112,4 (C₂ et C₉) ; 42,5 (C_a) ; 32,0 (C_h) ; 30,3, 30,0, 29,6, 29,42, 29,37 et 27,0 (C_b, C_c, C_d, C_e, C_f, et C_g) ; 22,8 (C_i) ; 14,3 (C_j)

HRMS-EI, m/z : [M+H]⁺ calculé pour M = C₃₅H₄₇N₃O₂S₂ 605,3110 ; trouvé 605,3094

3,6-(5-cyanothiophèn-2-yl)-2,5-didécyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (143)

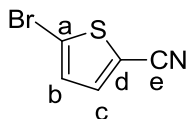


La 3,6-di(5-bromothiophèn-2-yl)-2,5-didécylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (84 mg, 0,114 mmol, 1,0 éq) et le cyanure de cuivre CuCN (102 mg, 1,13 mmol, 10,0 éq) sont utilisés selon les conditions décrites dans la Procédure générale 13. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (200 mL, CHCl₃) pour donner un solide violet (66 mg, 92 %).

Rf (CHCl₃) : 0,3

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 8,92 (d, J = 4,4 Hz, 2H, H₅ et H₁₂) ; 7,75 (d, J = 4,0 Hz, 2H, H₆ et H₁₃) ; 4,03 (t, J = 8,0 Hz, 4H, H_a) ; 1,73-1,69 (m, 4H, H_b) ; 1,42-1,26 (m, 28H, H_c, H_d, H_e, H_f, H_g, H_h et H_i) ; 0,89 (t, J = 6,8 Hz, 6H, H_j)

5-bromothiophène-2-carbonitrile (précuseur de 145)

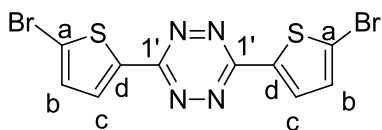


Le 5-bromothiophène-2-carboxaldéhyde (4,78 g, 25,2 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 12. Le brut réactionnel a été purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (SiO₂ 70-200, 1000 mL, EP/CH₂Cl₂ : 7/3 à CH₂Cl₂) pour donner un solide blanc (4,70 g, quantitatif).

Rf (EP/CH₂Cl₂ : 5/5) : 0,4

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,39 (d, J = 3,9 Hz, 1H, H_c) ; 7,09 (d, J = 3,9 Hz, 1H, H_b)

3,6-di-(5-bromothiophèn-2-yl)-s-tétrazine (145)



Le 5-bromothiophène-2-carbonitrile (2,35 g, 12,5 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans Procédure générale 14. Le brut réactionnel a été purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (SiO₂ 70-200, 500 mL, hex/CHCl₃ : 5/5) pour donner un solide orange (1,33 g, 53 %).

Rf (hex/CHCl₃ : 5/5) : 0,4

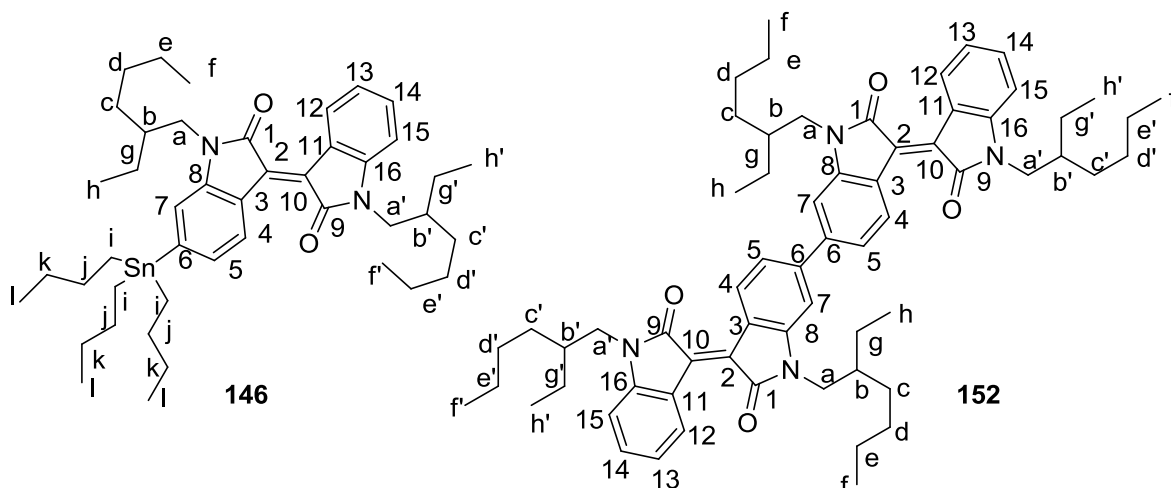
RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 8,02 (d, J = 3,9 Hz, 2H, H_c) ; 7,24 (d, J = 3,9 Hz, 2H, H_d)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 160,9 (C₁) ; 137,2 (C_b) ; 132,3 (C_d) ; 131,5 (C_c) ; 121,1 (C_a)

HRMS-FAB, m/z : [M]⁺ calculé pour M = C₁₀H₄⁷⁹Br₂N₄S₂ 401,8244 ; trouvé 401,8224

Analyse élémentaire : calculé C (29,72 %), H (1,00 %), N (13,86 %) ; trouvé C (30,14 %), H (0,83 %), N (13,86 %)

6-(*N,N'*-2-éthylhexyl) tri-*n*-butyl étain d'isoindigo (146) et 6-[6'-(*N,N'*-2-éthylhexyl)-isoindigo]-*N,N'*-(2-éthylhexyl)-isoindigo (152)



Dans un ballon bicol, sous argon, à température ambiante, à une solution de 6-(*N,N'*-2-éthylhexyl) bromoisoindigo **148** (195 mg, 0,345 mmol, 1,0 éq), tris(dibenzylidèneacétone)dipalladium(0) (16 mg, 0,017 mmol, 5 mol %) et tri(*o*-tolyl)phosphine (24 mg, 0,079 mmol, 23 mol %) dans le toluène (4 mL) est ajouté goutte à goutte le di(tributylétain) (710 μ L, 1,41 mmol, 4,1 éq). Le mélange réactionnel est laissé à 50 °C pendant 14 heures sous agitation magnétique. Les composés volatiles sont éliminés par distillation sous pression réduite et le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (150 mL, hex/ CH_2Cl_2 : 4/6) pour donner deux solides violets : **146** (124 mg, 46 %) et **152** (27 mg, 8 %).

Caractérisations de 146

Rf (hex/ CH_2Cl_2 : 8,5/1,5) : 0,8

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm) : 9,15 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H, H_{12}) ; 9,03 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H, H_4) ; 7,30 (ddd, $J = 7,6$; 7,6 et 0,8 Hz, 1H, H_{14}) ; 7,14 (dd, $J = 8,4$ et 1,4 Hz, 1H, H_5) ; 7,01 (ddd, $J = 8,0$; 8,0 et 7,6 Hz, 1H, H_{13}) ; 6,88 (s, 1H, H_7) ; 6,74 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H, H_{15}) ; 3,77-3,55 (m, 4H, H_a) ; 1,84-1,78 (m, 2H, H_b) ; 1,62-1,48 (m, 6H, H_k) ; 1,42-1,28 (m, 22H, H_c , H_d , H_e , H_g et H_j) ; 1,70 (t, $J = 11,0$ Hz, 6H, H_i) ; 0,96-0,88 (m, 21H, H_f , H_h et H_l)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm) : 168,5 (C_1 et C_9) ; 150,5 (C_6) ; 145,2 (C_8) ; 144,1 (C_{16}) ; 134,3 (C_{10}) ; 133,3 (C_2) ; 132,3 (C_4) ; 130,5 (C_5) ; 129,7 (C_{14}) ; 128,0 (C_{13}) ; 122,2 (C_{12}) ; 121,9 (C_3) ; 121,6 (C_{11}) ; 115,8 (C_7) ; 108,2 (C_{15}) ; 44,3 et 44,2 (C_a et $\text{C}_{a'}$) ; 38,0 et 37,7 (C_b et $\text{C}_{b'}$) ; 31,0 et 30,9 (C_c et $\text{C}_{c'}$) ; 29,4 et 29,3 (C_d et $\text{C}_{d'}$) ; 29,3 (C_j) ; 29,1 et 28,9 (C_e et $\text{C}_{e'}$) ; 27,5 (C_k) ; 24,4 et 24,2 (C_g et $\text{C}_{g'}$) ; 23,2 (C_i) ; 14,2 et 13,8 (C_f et $\text{C}_{f'}$) ; 11,0 et 10,9 (C_h et $\text{C}_{h'}$) ; 10,0 (C_l)

HRMS-MALDI, m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ calculé pour $\text{M} = \text{C}_{44}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_2^{120}\text{Sn}$ 777,4381 ; trouvé 777,4382

Caractérisations de 152

Rf (hex/ CH_2Cl_2 : 8,5/1,5) : 0,5

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm) : 9,23 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H, H_{12}) ; 9,16 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H, H_4) ; 7,33 (dd, $J = 8,0$ et 7,6 Hz, 2H, H_{14}) ; 7,29 (dd, $J = 8,4$ et 1,6 Hz, 2H, H_5) ; 7,04 (dd, $J = 7,6$ et 7,6 Hz, 2H, H_{13}) ; 6,99 (d, $J = 0,8$ Hz, 2H, H_7) ; 6,76 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H, H_{15}) ; 3,74-3,65 (m, 8H, H_a) ; 1,95-1,82 (m, 4H, H_b) ; 1,41-1,30 (m, 32H, H_c , H_d , H_e et H_g) ; 0,97-0,86 (m, 24H, H_f et H_h)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm) : 168,5 et 168,3 (C_1 et C_9) ; 145,8 et 145,2 (C_8 et C_{16}) ; 144,3 (C_6) ; 133,5 (C_5) ; 132,7 et 132,4 (C_{13} et C_{14}) ; 130,2 et 129,8 (C_2 et C_{10}) ; 122,2 (C_{11}) ; 121,8 (C_3) ; 121,7 et 120,8 (C_4 et C_{12}) ; 108,2 et 106,4 (C_7 et C_{15}) ; 44,3 (C_a et $\text{C}_{a'}$) ; 37,8 et 37,6 (C_b et $\text{C}_{b'}$) ; 30,83 et 30,76 (C_c et $\text{C}_{c'}$) ; 28,79 et 28,77 (C_d et $\text{C}_{d'}$) ; 26,8 et 24,1 (C_e et $\text{C}_{e'}$) ; 23,1 et 17,3 (C_g et $\text{C}_{g'}$) ; 14,1 et 13,6 (C_f et $\text{C}_{f'}$) ; 10,8 et 10,7 (C_h et $\text{C}_{h'}$)

HRMS-MALDI, m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ calculé pour $\text{M} = \text{C}_{64}\text{H}_{82}\text{N}_4\text{O}_4$ 971,6414 ; trouvé 971,6411

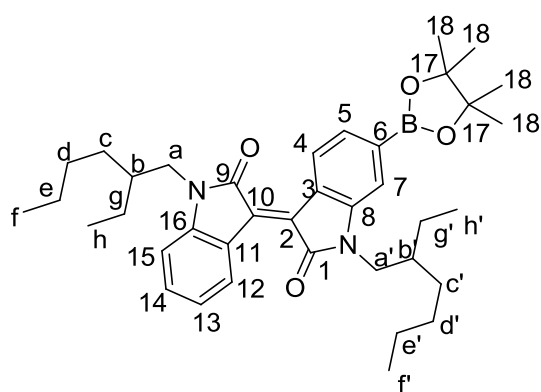
Analyse élémentaire : calculé C (79,13 %), H (8,51 %), N (5,77 %) ; trouvé C (79,08 %), H (8,39 %), N (5,68 %)

UV-vis (CH_2Cl_2), λ_{max} (en nm) [ϵ (en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] : 427 [33000] ; 542 [19000]

E° (C, CH_2Cl_2) vs ferrocène en V : 1,50 ; -1,23 ; -1,32 ; -1,78 et -1,93

6-(*N,N'*-2-éthylhexyl) pinacolester boronique d'isoindigo (147)

Le (E)-6-bromo-1,1'-bis(2-éthylhexyl)-[3,3'-biindolinylidène]-2,2'-dione **148** (495 mg, 0,875 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 4. Le brut réactionnel est purifié par recristallisation dans le méthanol pour donner un solide violet foncé (335 mg, 62 %).



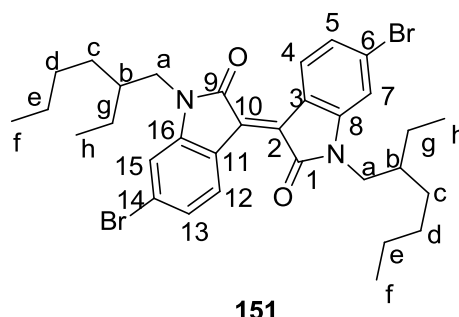
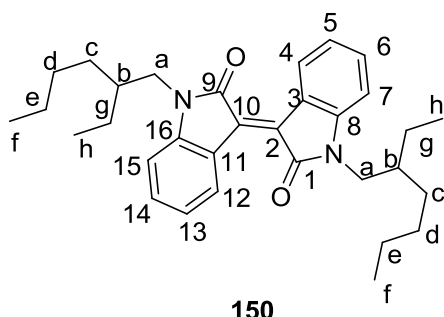
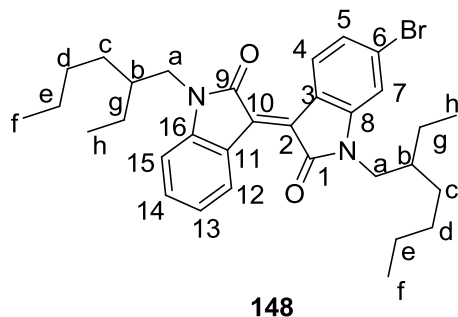
Rf (CH₂Cl₂) : 0,7

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 9,14 (d, J = 7,6 Hz, 1H, H₁₂) ; 9,09 (d, J = 8,0 Hz, 1H, H₄) ; 7,46 (d, J = 8,0 Hz, 1H, H₅) ; 7,32 (dd, J = 7,6 et 7,2 Hz, 1H, H₁₄) ; 7,15 (s, 1H, H₇) ; 7,01 (dd, J = 8,0 et 7,6 Hz, 1H, H₁₃) ; 6,74 (d, J = 8,0 Hz, 1H, H₁₅) ; 3,68-3,63 (m, 4H, H_a) ; 1,89-1,83 (m, 2H, H_b) ; 1,45-1,15 (m, 28H, H_c, H_{c'}, H_d, H_{d'}, H_e, H_{e'}, H_g, H_{g'} et H₁₈) ; 0,92-0,87 (m, 12H, H_f et H_{f'})

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 168,2 (C₁ et C₉) ; 145,3 (C₈ ou C₁₆) ; 144,3 (C₈ ou C₁₆) ; 134,3 (C₂ ou C₁₀) ; 133,6 (C₂ ou C₁₀) ; 132,5 (C₅) ; 129,8 (C₁₄) ; 128,9 (C₄) ; 128,6 (C₁₃) ; 124,2 (C₆) ; 122,1 (C₁₂) ; 121,7 (C₃ et C₁₁) ; 113,5 (C₇) ; 108,1 (C₁₅) ; 84,0 (C₁₇) ; 44,2 et 44,1 (C_a et C_{a'}) ; 37,5 et 37,4 (C_b et C_{b'}) ; 30,7 et 30,6 (C_c et C_{c'}) ; 28,7 et

28,6 (C_d et C_{d'}) ; 24,9 et 24,8 (C_e et C_{e'}) ; 24,1 et 24,0 (C_g et C_{g'}) ; 23,1 (C₁₈) ; 14,1 et 14,0 (C_f et C_{f'}) ; 10,7 et 10,6 (C_h et C_{h'})

6-(N,N'-2-éthylhexyl) bromoisindigo (148), N,N'-(2-éthylhexyl)-isoindigo (150) et 6,6'-(N,N'-2-éthylhexyl) dibromoisindigo (151)



Le 6-bromoisindigo **149** (1,09 g, 3,20 mmol, 1,0 éq) et le 1-bromo-2-éthylhexane (1,60 mL, 9,00 mmol, 2,8 éq) sont utilisés selon les conditions décrites dans la Procédure générale 21. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (400 mL, hex/CH₂Cl₂ : 6/4) pour donner trois solides violet foncé : **148** (346 mg, 30 %), **150** (205 mg, 16 %) et **151** (156 mg, 8 %)

Caractérisations de 148

Rf (hex/CH₂Cl₂ : 6/4) : 0,4

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 9,11 (d, J = 8,0 Hz, 1H, H₁₂) ; 9,08 (d, J = 8,4 Hz, 1H, H₄) ; 7,33 (dd, J = 7,6 et 7,6 Hz, 1H, H₁₄) ; 7,14 (dd, J = 8,8 et 1,4 Hz, 1H, H₅) ; 7,02 (dd, J = 8,0 et 7,6 Hz, 1H, H₁₃) ; 6,87 (d, J = 1,2 Hz, 1H, H₇) ; 6,74 (d, J = 8,0 Hz, 1H, H₁₅) ; 3,67-3,55 (m, 4H, H_a) ; 1,82 (m, 2H, H_b) ; 1,36-1,28 (m, 16H, H_c, H_d, H_e et H_g) ; 0,92-0,89 (m, 12H, H_f et H_h)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 168,3 (C₉) ; 168,2 (C₁) ; 146,2 (C₈) ; 145,3 (C₁₆) ; 134,0 (C₁₀) ; 132,7 (C₂) ; 132,2 (C₁₄) ; 131,1 (C₅) ; 130,1 (C₁₃) ; 126,4 (C₆) ; 125,1 (C₄) ; 122,4 (C₁₂) ; 121,7 (C₁₁) ; 120,6 (C₃) ; 111,5 (C₇) ; 108,3 (C₁₅) ; 44,5 et 44,3 (C_a et C_{a'}) ; 37,7 et 37,6 (C_b et C_{b'}) ; 30,9 et 30,7 (C_c et C_{c'}) ; 28,9 et 28,8 (C_d et C_{d'}) ; 24,22 et 24,15 (C_e et C_{e'}) ; 23,2 (C_g et C_{g'}) ; 14,22 (C_f et C_{f'}) ; 10,9 et 10,8 (C_h et C_{h'})

Caractérisations de 150

Rf (hex/CH₂Cl₂ : 6/4) : 0,2

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 9,17 (d, J = 7,8 Hz, 2H, H₄ et H₁₂) ; 7,35 (d, J = 7,8 Hz, 2H, H₇ et H₁₅) ; 7,05 (dd, J = 8,0 et 8,0 Hz, 2H, H₆ et H₁₄) ; 6,78 (dd, J = 7,8 et 7,8 Hz, 2H, H₅ et H₁₃) ; 3,68 (m, 4H, H_a) ; 1,87 (m, 2H, H_b) ; 1,34 (m, 16H, H_c, H_d, H_e et H_g) ; 0,92 (m, 12H, H_f et H_h)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm) : 168,4 (C_1 et C_9) ; 145,3 (C_8 et C_{16}) ; 133,7 (C_2 et C_{10}) ; 132,6 (C_6 et C_{14}) ; 130,0 (C_5 et C_{13}) ; 122,3 (C_4 et C_{12}) ; 121,9 (C_3 et C_{11}) ; 108,3 (C_7 et C_{15}) ; 44,4 (C_a) ; 37,7 (C_b) ; 30,9 (C_c) ; 28,9 (C_d) ; 24,2 (C_e) ; 23,2 (C_g) ; 14,2 (C_f) ; 10,9 (C_h)

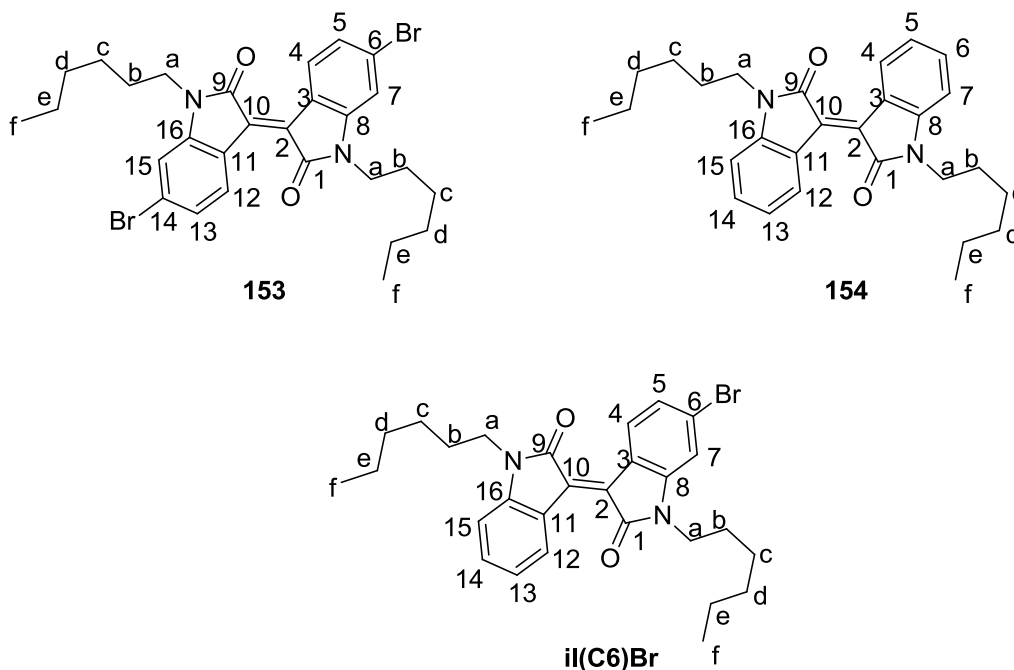
Caractérisations de 151

Rf (hex/ CH_2Cl_2 : 6/4) : 0,3

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm) : 9,02 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H, H_4 et H_{12}) ; 7,14 (d, $J = 8,4$ et 1,6 Hz, 2H, H_5 et H_{13}) ; 6,87 (d, $J = 2,0$ Hz, 2H, H_7 et H_{15}) ; 3,62-3,57 (m, 4H, H_a) ; 1,82-1,79 (m, 2H, H_b) ; 1,36-1,27 (m, 16H, H_c , H_d , H_e et H_g) ; 0,93-0,86 (m, 12H, H_f et H_h)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm) : 168,1 (C_1 et C_9) ; 146,2 (C_8 et C_{16}) ; 132,6 (C_2 et C_{10}) ; 131,2 (C_5 et C_{13}) ; 126,8 (C_6 et C_{14}) ; 125,2 (C_4 et C_{12}) ; 120,5 (C_3 et C_{11}) ; 111,6 (C_7 et C_{15}) ; 44,5 (C_a) ; 37,6 (C_b) ; 30,7 (C_c) ; 28,7 (C_d) ; 24,1 (C_e) ; 23,2 (C_g) ; 14,2 (C_f) ; 10,8 (C_h)

6,6'-(N,N' -hexyl) dibromoisindigo (153), N,N' -hexyl-isindigo (154) et 6-(N,N' -hexyl) bromoisindigo (ii(C6)Br)



Le 6-bromoisindigo **149** (1,28 g, 3,75 mmol, 1,0 éq) et le 1-bromohexane (1,60 mL, 11,4 mmol, 3,0 éq) sont utilisés selon les conditions décrites dans la Procédure générale 21. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (400 mL, hex/ CH_2Cl_2 : 6/4) pour donner trois solides rouge foncé : **153** (502 mg, 23 %), **154** (238 mg, 15 %) et **ii(C6)Br** (858 mg, 42 %).

Caractérisations de 153

Rf (hex/ CH_2Cl_2 : 6/4) : 0,5

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm) : 9,04 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, H_4 et H_{12}) ; 7,14 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, H_5 et H_{13}) ; 6,89 (d, $J = 2,0$ Hz, 2H, H_7 et H_{15}) ; 3,70 (t, $J = 7,2$ Hz, 4H, H_a) ; 1,67-1,62 (m, 4H, H_b) ; 1,34-1,24 (m, 12H, H_c , H_d et H_e) ; 0,87-0,81 (m, 6H, H_f)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm) : 167,7 (C_1 et C_9) ; 145,8 (C_8 et C_{16}) ; 132,6 (C_2 et C_{10}) ; 131,2 (C_5 et C_{13}) ; 126,7 (C_6 et C_{14}) ; 125,1 (C_4 et C_{12}) ; 120,4 (C_3 et C_{11}) ; 111,3 (C_7 et C_{15}) ; 40,3 (C_a) ; 31,5 (C_d) ; 27,4 (C_b) ; 26,7 (C_c) ; 22,5 (C_e) ; 14,1 (C_f)

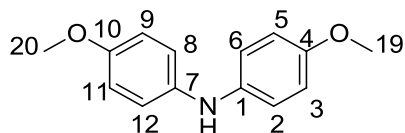
Caractérisations de 154

Rf (hex/ CH_2Cl_2 : 6/4) : 0,3

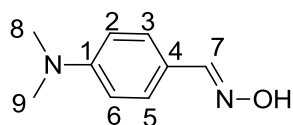
RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm) : 9,16 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H, H_4 et H_{12}) ; 7,33 (ddd, $J = 7,6$; 7,6 et 0,8 Hz, 2H, H_5 et H_{13}) ; 7,02 (ddd, $J = 7,8$; 7,8 et 0,8 Hz, 2H, H_6 et H_{14}) ; 6,77 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, H_7 et H_{15}) ; 3,75 (t, $J = 7,2$ Hz, 4H, H_a) ; 1,87 (tt, $J = 7,4$ et 7,4 Hz, 4H, H_b) ; 1,38-1,23 (m, 12H, H_c , H_d et H_e) ; 0,86 (t, $J = 6,8$ Hz, 6H, H_f)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm) : 168,0 (C_1 et C_9) ; 144,9 (C_8 et C_{16}) ; 133,7 (C_2 et C_{10}) ; 132,5 (C_6 et C_{14}) ; 130,0 (C_5 et C_{13}) ; 122,3 (C_4 et C_{12}) ; 121,9 (C_3 et C_{11}) ; 108,0 (C_7 et C_{15}) ; 40,3 (C_a) ; 31,7 (C_d) ; 27,6 (C_b) ; 26,9 (C_c) ; 22,7 (C_e) ; 14,2 (C_f)

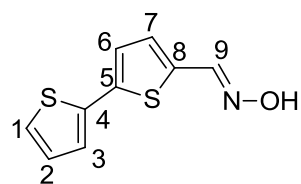
E $^\circ$ (C, CH_2Cl_2) vs ferrocène en V : 1,00 ; -1,33 et -1,71

Caractérisations de **II(C6)Br****Rf** (hex/CH₂Cl₂ : 6/4) : 0,4**RMN** ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 9,14 (d, J = 8,0 Hz, 1H, H₁₂) ; 9,07 (d, J = 8,4 Hz, 1H, H₄) ; 7,34 (dd, J = 7,6 et 7,6 Hz, 1H, H₁₄) ; 7,14 (dd, J = 8,8 et 1,6 Hz, 1H, H₅) ; 7,02 (dd, J = 8,0 et 7,6 Hz, 1H, H₁₃) ; 6,90 (d, J = 1,6 Hz, 1H, H₇) ; 6,76 (d, J = 7,6 Hz, 1H, H₁₅) ; 3,75-3,70 (m, 4H, H_a et H_{a'}) ; 1,67-1,65 (m, 4H, H_b et H_{b'}) ; 1,37-1,29 (m, 12H, H_c, H_d, H_e, H_{c'}, H_{d'} et H_{e'}) ; 0,89-0,84 (m, 6H, H_f et H_{f'})**RMN** ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 167,8 (C₁ et C₉) ; 145,7 (C₈) ; 144,9 (C₁₆) ; 134,1 (C₁₀) ; 132,7 (C₁₄) ; 132,2 (C₂) ; 131,1 (C₆) ; 130,0 (C₅) ; 126,3 (C₁₃) ; 125,0 (C₄) ; 122,3 (C₁₂) ; 121,6 (C₁₁) ; 120,6 (C₃) ; 111,2 (C₇) ; 108,0 (C₁₅) ; 40,3 et 40,1 (C_a et C_{a'}) ; 31,52 et 31,48 (C_d et C_{d'}) ; 27,43 et 27,39 (C_b et C_{b'}) ; 26,72 et 26,68 (C_c et C_{c'}) ; 22,6 (C_e et C_{e'}) ; 14,0 (C_f et C_{f'})**(4'-méthoxyphényl)-4-anisidine (MeO)₂DPA**

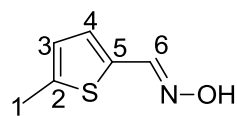
Le *p*-bromoanisole (477 mg, 2,55 mmol, 1,0 éq) et la *p*-anisidine (343 mg, 2,79 mmol, 1,1 éq) sont utilisés selon les conditions décrites dans la Procédure générale 2. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (20 mL, EP/CHCl₃ : 7/3 à 5/5) pour donner un solide blanc (200 mg, 26 %).

Rf (CH₂Cl₂) : 0,7**T**_{fusion} (°C) : 166**RMN** ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,89 (d, J = 9,2 Hz, 4H, H₂, H₆, H₈ et H₁₂) ; 7,00 (d, J = 9,2 Hz, 4H, H₃, H₅, H₉ et H₁₁) ; 3,88 (s, 6H, H₁₉ et H₂₀)**RMN** ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 161,7 (C₄ et C₁₀) ; 147,2 (C₁ et C₇) ; 124,5 (C₂, C₆, C₈ et C₁₂) ; 114,3 (C₃, C₅, C₉ et C₁₁) ; 55,7 (C₁₉ et C₂₀)**IR**, ν en cm⁻¹ : 2924 (C-H_{al}) ; 1597, 1497, 1462, 1438 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1240 (C_{Ar}-N) ; 1172 (C-O_{al}) ; 1103 ; 1028 (C-O_{déf}) ; 840, 822 (C-H_{déf})**III- Molécules du quatrième chapitre****(E)-4-(diméthylamino)benzaldéhyde oxime (155)**

Le 4-(diméthylamino)benzaldéhyde (1,49 g, 10 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 20. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (SiO₂ 70-200, 150 mL, CH₂Cl₂) pour donner un solide blanc (1,51 g, 92 %).

Rf (CH₂Cl₂) : 0,2**RMN** ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 9,05 (s, 1H, NOH) ; 8,09 (s, 1H, H₇) ; 7,47 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₃ et H₅) ; 6,69 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₂ et H₆) ; 3,00 (s, 6H, H₈ et H₉)**RMN** ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 151,6 (C₁) ; 150,5 (C₇) ; 128,4 (C₃ et C₅) ; 119,7 (C₄) ; 112,0 (C₂ et C₆) ; 40,3 (C₈ et C₉)**(E)-(2,2'-bithiophène)-5-carboxaldéhyde oxime (156)**

Le (2,2'-bithiophène)-5-carboxaldéhyde (777 mg, 4 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 20. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (SiO₂ 70-200, 150 mL, CH₂Cl₂ à CH₂Cl₂/MeOH : 9,5/0,5) pour donner un solide blanc (520 mg, 62 %).

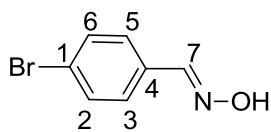
Rf (CH₂Cl₂) : 0,2**RMN** ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 8,23 (s, 1H, H₉) ; 7,67 (s, 1H, NOH) ; 7,29-7,27 (m, 3H, H₁, H₃ et H₆) ; 7,16 (d, J = 4,1 Hz, 1H, H₇) ; 7,04 (dd, J = 4,6 et 4,1 Hz, 1H, H₂)**RMN** ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 149,8 (C₉) ; 143,3 (C₈) ; 136,9 (C₄ et C₅) ; 132,7 (C₆) ; 128,2 (C₇) ; 125,6 (C₂) ; 124,6 (C₁) ; 122,9 (C₃)**(E)-5-méthylthiophène-2-carboxaldéhyde oxime (157)**

Le 5-méthylthiophène-2-carboxaldéhyde (1,26 g, 10 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 20. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (SiO₂ 70-200, 150 mL, CH₂Cl₂/AcOEt : 9/1) pour donner un solide blanc (1,41 g, quantitatif).

Rf (CH₂Cl₂) : 0,2**T**_{fusion} (°C) :**RMN** ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 10,03 (s, 1H, NOH) ; 7,63 (s, 1H, H₆) ; 7,21 (d, J = 3,7 Hz, 1H, H₄) ; 6,77 (d, J = 3,7 Hz, 1H, H₃) ; 2,53 (s, 3H, H₁)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm) : 147,0 (C_6) ; 141,4 (C_2) ; 132,5 (C_4) ; 129,1 (C_5) ; 125,0 (C_3) ; 15,4 (C_1)

(E)-4-bromobenzaldéhyde oxime (158)



Le 4-bromobenzaldéhyde (5,00 g, 27 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 20. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (SiO_2 70-200, 500 mL, CH_2Cl_2) pour donner un solide blanc (3,32 g, 62 %).

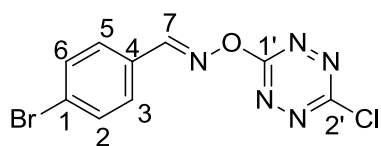
Rf (CH_2Cl_2) : 0,4

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm) : 8,08 (s, 1H, H_7) ; 7,52 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H, H_3 et H_5) ; 7,46 (s, 1H, NOH) ; 7,45 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, H_2 et H_6)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm) : 149,6 (C_7) ; 132,1 (C_2 et C_6) ; 131,1 (C_4) ; 128,6 (C_3 et C_5) ; 124,3 (C_1)

IR, ν en cm^{-1} : 3350 (O-H) ; 1589 (C=N) ; 1490 ($\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$) ; 969 (N-O) ; 954, 872, 819 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}_{\text{déf}}$)

3-chloro-6-(4-bromobenzaldéhyde oxime-O)-s-tétrazine (produit de $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ de 158 sur 11)



La 4-bromobenzaldéhyde oxime (400 mg, 2,00 mmol, 1,0 éq) est utilisée selon les conditions décrites dans la Procédure générale 17. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (SiO_2 70-200, 100 mL, EP/ CH_2Cl_2 : 6/4) pour donner un solide violet (336 mg, 53 %).

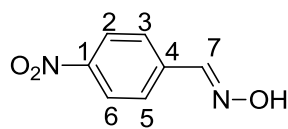
RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm) : 8,68 (s, 1H, H_7) ; 7,68 (d, $J = 8,2$

Hz, 2H, H_3 et H_5) ; 7,62 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, H_2 et H_6)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm) : 168,2 ($\text{C}_{1'}$) ; 165,9 ($\text{C}_{2'}$) ; 157,3 (C_7) ; 132,6 (C_2 et C_6) ; 130,1 (C_3 et C_5) ; 128,0 (C_4) ; 127,3 (C_1)

IR, ν en cm^{-1} : 2989 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$) ; 1682 (C=N) ; 1069 (C-O) ; 1010 (N-O)

(E)-4-nitrobenzaléhyde oxime (159)



Le 4-nitrobenzaléhyde (4,07 g, 27 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 20. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (SiO_2 70-200, 500 mL, CH_2Cl_2) pour donner un solide blanc (3,51 g, 78 %).

Rf (CH_2Cl_2) : 0,4

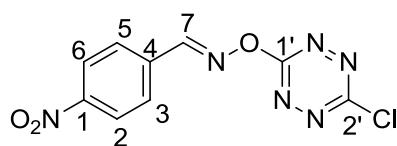
T_{fusion} ($^{\circ}\text{C}$) :

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm) : 8,25 (d, $J = 9,2$ Hz, 2H, H_2 et H_6) ; 8,20 (s, 1H, H_7) ; 7,81 (s, 1H, NOH) ; 7,53 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, H_3 et H_5)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm) : 148,5 (C_1 et C_7) ; 138,3 (C_4) ; 127,8 (C_3 et C_5) ; 124,2 (C_2 et C_6)

IR, ν en cm^{-1} : 3310 (O-H) ; 1536 ($\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$) ; 967 (N-O) ; 943, 852, 845 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}_{\text{déf}}$)

3-chloro-6-(4-nitrobenzaléhyde oxime-O)-s-tétrazine (produit de $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ de 159 sur 11)



La 4-nitrobenzaléhyde oxime (332 mg, 2,00 mmol, 1,0 éq) est utilisée selon les conditions décrites dans la Procédure générale 17. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (SiO_2 70-200, 100 mL, EP/ CH_2Cl_2 : 6/4) pour donner un solide orange (297 mg, 53 %).

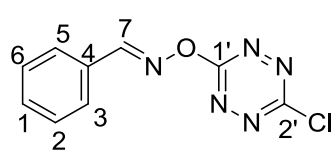
RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm) : 8,83 (s, 1H, H_7) ; 8,76 (d, $J = 8,7$

Hz, 2H, H_2 et H_6) ; 8,45 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, H_3 et H_5)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm) : 168,2 ($\text{C}_{1'}$) ; 166,3 ($\text{C}_{2'}$) ; 156,1 (C_7) ; 150,0 (C_1) ; 135,0 (C_4) ; 129,6 (C_3 et C_5) ; 124,4 (C_2 et C_6)

IR, ν en cm^{-1} : 2988 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$) ; 1526 (C=N) ; 1361 (Tz) ; 1347, 1333 (nitro) ; 1077 (C-O) ; 925 (N-O_{oxime})

3-chloro-6-(benzaléhyde oxime-O)-s-tétrazine (produit de $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ de 160 sur 11)



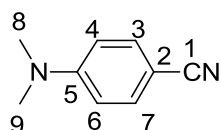
La (E)-benzaléhyde oxime (485 mg, 4,00 mmol, 1,0 éq) est utilisée selon les conditions décrites dans la Procédure générale 17. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (SiO_2 70-200, 200 mL, CH_2Cl_2) pour donner un solide rouge (537 mg, 57 %).

Rf (CH_2Cl_2) : 0,6

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz), δ (ppm) : 8,73 (s, 1H, H_7) ; 7,81 (d, $J = 6,9$ Hz, 2H, H_3 et H_5) ; 7,57-7,47 (m, 3H, H_1 , H_2 et H_6)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz), δ (ppm) : 168,3 ($\text{C}_{1'}$) ; 165,8 ($\text{C}_{2'}$) ; 158,4 (C_7) ; 132,6 (C_1) ; 129,3 (C_3 et C_5) ; 129,1 (C_4) ; 128,8 (C_2 et C_6)

IR, ν en cm^{-1} : 3104 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$) ; 1730, 1694 (C=N) ; 1376 (Tz) ; 1229 (C-O) ; 992 (N-O)

4-(*N,N*-diméthylamino)-benzonitrile (161, nit1)*Mode opératoire 1*

Le 4-(*N,N*-diméthylamino)-benzaldéhyde (2,01 g, 13,5 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 12. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (300 mL, EP/CH₂Cl₂ : 6/4 à CH₂Cl₂) pour donner un solide rouge (1,97 g, rendement quantitatif).

Mode opératoire 2

L'oxime du (E)-4-(diméthylamino)benzaldéhyde oxime **155** (657 mg, 4,00 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 17. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (SiO₂ 70-200, 300 mL, CH₂Cl₂) pour donner un solide rouge (236 mg, 40 %).

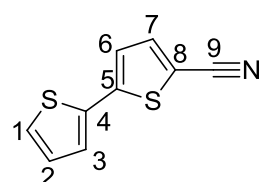
Rf (CH₂Cl₂) : 0,5

T_{fusion} (°C) : 83

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,35 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₃ et H₇) ; 6,55 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H₄ et H₆) ; 2,94 (s, 6H, H₈ et H₉)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 152,5 (C₅) ; 133,3 (C₃ et C₇) ; 120,8 (C₁) ; 111,4 (C₄ et C₆) ; 97,1 (C₂) ; 39,9 (C₈ et C₉)

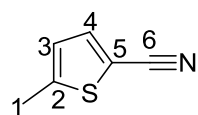
IR, ν en cm⁻¹ : 2901 (C-H_{ét}) ; 2210 (C≡N_{ét}) ; 1660, 1605, 1526, 1445 (C_{Ar}=C_{Ar}) ; 1369, 1225 (C_{Ar}-N) ; 1171, 1122, 1065, 1004 (C_{Al}-N) ; 941, 815, 786 (C-H_{Ar} déf)

(2,2'-bithiophène)-5-carbonitrile (162)

La (E)-(2,2'-bithiophène)-5-carboxaldéhyde oxime (271 mg, 1,30 mmol, 1,0 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 17. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (SiO₂ 70-200, 100 mL, CH₂Cl₂) pour donner un solide blanc (37 mg, 25 %).

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,70-7,68 (m, 2H, H₂ et H₆) ; 7,58 (d, J = 2,3 Hz, 1H, H₃) ; 7,35 (d, J = 2,3 Hz, 1H, H₁) ; 7,33 (d, J = 2,3 Hz, 1H, H₇)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 144,7 (C₅) ; 138,4 (C₇) ; 134,9 (C₁) ; 128,4 (C₄) ; 127,0 (C₁) ; 126,1 (C₆) ; 123,5 (C₃) ; 114,3 (C₆) ; 107,5 (C₈)

5-méthylthiophène-2-carbonitrile (163)

La 5-méthylthiophène-2-carboxaldéhyde oxime (565 mg, 4,00 mmol, 1 éq) est utilisé selon les conditions décrites dans la Procédure générale 17. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (200 mL, CH₂Cl₂) pour donner un solide blanc (96 mg, 20 %).

Rf (CH₂Cl₂) : 0,7

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz), δ (ppm) : 7,40 (d, J = 3,7 Hz, 1H, H₄) ; 6,76 (d, J = 3,7 Hz, 1H, H₃) ; 2,51 (s, 3H, H₁)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz), δ (ppm) : 148,3 (C₂) ; 137,8 (C₄) ; 126,1 (C₃) ; 114,5 (C₆) ; 106,9 (C₅) ; 15,4 (C₁)

MODÉLISATION MOLÉCULAIRE**A/ Calculateur et logiciels**

Les modélisations quantiques des molécules ont été effectuées avec le logiciel Gaussian (Gaussian 03, Revision C.02) au Meso-centre de l'ENS de Cachan (NecTX7 équipé de 32 processeurs Itanium 2). Les résultats ont été visualisés avec le logiciel Gaussview (version 3.0).

B/ Optimisation de géométrie

Les géométries ont été optimisées avec les méthodes de la densité de la fonctionnelle hybride B3LYP ou PBE0PBE (pour les composés contenant au moins un donneur et un accepteur) ou et les bases 3-21G, 6-31+G(d) ou LANL2DZ (pour les atomes d'iode). Des calculs de fréquence ont été réalisés pour confirmer l'obtention d'une géométrie correspondant à un minimum d'énergie.

C/ TD-DFT

La modélisation des transitions optiques a été effectuée par des calculs de TD-DFT, utilisant le niveau théorique PBE0PBE, 6-31+G(d). La plupart des modélisations a été effectuée dans le vide sauf mention contraire, auquel cas le modèle IEFPCM a été utilisé. Les représentations des orbitales et les énergies associées ont été extraites de ces calculs. Au sein d'une même famille, les orbitales moléculaires sont représentées avec la même valeur d'isodensité. Les spectres d'absorption ont été reconstruits en modélisant chaque transition calculée par une

gaussienne avec une largeur à mi-hauteur de 3000 cm^{-1} et une surface égale à la force d'oscillateur comme implémenté dans GaussSum.

D/ Réactivité

I- Réaction de type Pinner

Après optimisation de géométrie, les calculs de type NBO ont été effectués avec la méthode B3LYP dans la base 6-31+G(d).

II- Transposition de Beckmann

Après optimisation de géométrie, les calculs d'énergie ont été effectués avec la méthode B3LYP et dans la base 6-31+G(d).

L'état de transition a été déterminé par une méthode (mot clé gaussian : TS) reposant sur les structures des réactifs et produits pour donner une géométrie présentant une unique fréquence négative. Le chemin réactionnel a été déterminé par la méthode Intrinsic Reaction Coordinate à partir de la géométrie de l'état de transition précédemment déterminé.

CARACTÉRISATIONS ÉLECTROCHIMIQUES

A/ Principe de la cyclovoltamétrie

La méthode de cyclovoltamétrie consiste à appliquer une rampe de potentiel à une vitesse de balayage constante à une cellule électrochimique à l'aide d'un potentiostat piloté par ordinateur. Les potentiels d'oxydation et/ou de réduction de l'espèce étudiée peuvent ainsi être déterminés à partir du cyclovoltamogramme.

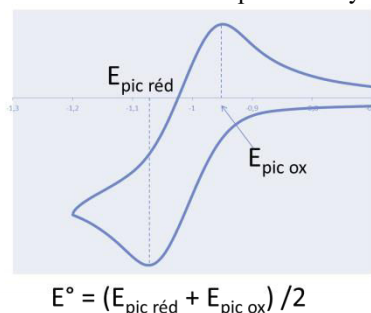


Figure 229. Détermination d'un potentiel standard par cyclovoltamétrie

Lors de ces mesures électrochimiques, il est important de pouvoir à la fois imposer la différence de potentiel entre les électrodes de référence et de mesurer le courant qui traverse le circuit. En outre, il est nécessaire de pouvoir imposer un signal variable (rampe) au cours du temps. Le potentiostat est un appareil qui remplit ce double rôle : générateur de signaux d'une part et imposition et contrôle de la tension d'autre part.

Le montage utilisé est constitué de trois électrodes :

- une électrode de référence dont le potentiel est fixe,
- une électrode de travail (de mesure) où l'espèce électroactive étudiée est oxydée ou réduite et dont on mesure le potentiel par rapport à l'électrode de référence,
- une électrode auxiliaire qui évite la polarisation de l'électrode de référence et affaiblit la contribution de la portion de circuit entre les électrodes de mesure et de référence à la chute ohmique.

Afin d'assurer la conduction du courant au sein du milieu, un électrolyte support est ajouté. Les mesures de potentiels d'oxydoréduction ont été réalisées après un temps de dégazage de cinq minutes, par barbotage d'azote dans le milieu, pour éviter que la réduction du dioxygène ne parasite les mesures.

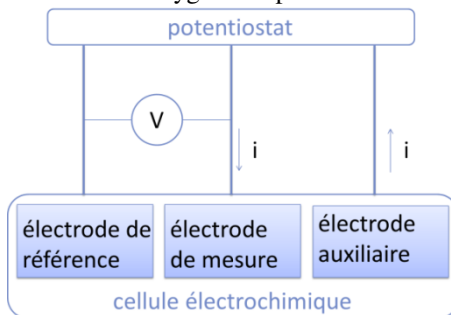


Figure 230. Schéma du montage à trois électrodes

B/ Instruments et conditions de mesure

Les solvants utilisés (dichlorométhane ou acétonitrile secs) sont achetés chez SDS en tant que solvant « spectro grade ». Les potentiostats utilisés sont un CH Instruments 600B et un VersaSTAT4 (Princeton Applied Research). L'électrode de travail utilisée est une électrode de carbone (BASI), l'électrode auxiliaire est en platine et l'électrode de référence est Ag^+/Ag (Ag^+ étant sous la forme AgNO_3 ou AgCl). Afin de contrôler le potentiel de référence de l'électrode Ag^+/Ag (recommandation IUPAC), nous l'avons calibré par rapport à celui du ferrocène. L'électrolyte support utilisé est l'hexafluorophosphate de tétrabutyl ammonium (40 mg/mL). Sauf mention contraire, la vitesse de balayage est $0,1 \text{ V.s}^{-1}$.

CARACTÉRISATIONS SPECTROSCOPIQUES

A/ Absorption

I- Instruments et conditions de mesure

Les spectres d'absorption ont été enregistrés sur un spectrophotomètre UV/Visible/proche infrarouge à double faisceau Uvikon ou Cary 5000 (Varian, Palo Alto, CA, USA). Le domaine spectral des deux lampes (arc deutérium pour l'UV et halogène au tungstène pour le visible et le proche infrarouge) s'étend de 175 à 3300 nm avec une précision inférieure à 0,05 nm. Les cuves utilisées sont en quartz (B. Thuet, Bodelsheim, France) avec les quatre faces polies et transparentes, de trajet optique 1 cm, de volume 4 mL. Toutes les études spectroscopiques en solution ont été réalisées dans des solvants de qualité « spectro grade », achetés chez SDS.

II- Détermination des coefficients d'absorption molaire

Une solution mère de concentration connue est préparée en dissolvant le composé étudié dans un solvant de qualité spectroscopique. Dans le cas des bichromophores tétrazine-triphénylamine, deux solutions mères sont nécessaires du fait d'un facteur 100 entre les coefficients d'absorption molaires de ces deux fluorophores. Puis cette solution mère est diluée pour donner des solutions filles de différentes concentrations dont on mesure à chaque fois le spectre d'absorption. Le coefficient d'absorption molaire $\varepsilon(\lambda)$ est alors déterminé grâce à la loi de Beer-Lambert (*cf.* ci-dessous) sur au moins 7 mesures. Pour chaque chromophore, au moins deux séries de mesure à partir de deux solutions mères différentes ont été effectuées. La régression linéaire est effectuée avec les logiciels de traitement Microsoft Excel 2010 ou Kaleida.

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) l c$$

où $A(\lambda)$ est l'absorbance à la longueur d'onde λ , l la longueur du trajet optique (cm), ε_λ le coefficient d'absorption molaire ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et c la concentration de la solution en chromophore (mol.L^{-1}). Les coefficients d'absorption molaires de ce manuscrit ont été mesurés au maximum d'absorption de la bande d'absorption correspondante.

B/ Fluorescence

I- Fluorescence stationnaire

1. Principe de la mesure de rendement quantique de fluorescence

Le rendement quantique de fluorescence Φ est défini comme ci dessous :

$$\Phi = \frac{\text{nombre de photons émis}}{\text{nombre de photons absorbés}}$$

Sa détermination est fondée sur la comparaison du spectre d'émission de la molécule d'intérêt avec celui d'une référence dont le rendement quantique est connu. Le fluorophore de référence est choisi tel que son émission soit proche de celle de la molécule étudiée, de manière à s'affranchir des phénomènes de non-linéarité de la détection par le photomultiplicateur. Les concentrations des deux chromophores sont ensuite ajustées de manière à avoir des absorptions semblables à une longueur d'onde d'excitation donnée. L'absorbance des deux solutions à la longueur d'onde d'excitation est, sauf exception, inférieure à 0,1 afin d'éviter les phénomènes de filtres internes.²¹² L'écart maximal toléré entre les deux absorbances est de 10 %.

Deux références ont été utilisées : le sulfate de quinine¹³⁸ dans l'acide sulfurique 0,5 M ($\Phi = 0,546$, $\lambda_{\text{abs}} = 347$ nm, $\lambda_{\text{ém}} = 450$ nm) et la rhodamine 6G²¹³ dans l'éthanol ($\Phi = 0,96$, $\lambda_{\text{abs}} = 530$ nm, $\lambda_{\text{ém}} = 551$ nm).

Le rendement quantique de fluorescence a été calculé selon l'équation suivante :

$$\phi_{\text{molécule}} = \phi_{\text{référence}} \frac{S_{\text{molécule}} * A_{\text{référence}} \left(\frac{n_{\text{molécule}}}{n_{\text{référence}}} \right)^2}{S_{\text{référence}} * A_{\text{molécule}}}$$

où Φ est le rendement quantique de fluorescence, S l'intégrale sous la courbe des spectres d'émission de fluorescence, A l'absorbance de la solution à la longueur d'onde d'excitation et n l'indice de réfraction du

solvant.

Les indices de réfraction, à 25 °C, du dichlorométhane, de l'acétonitrile, de l'acide sulfurique et de l'éthanol sont respectivement de 1,4212,²¹⁴ 1,3421,²¹⁵ 1,336 et 1,3605.²¹⁶

2. Instruments et conditions de mesure

Les spectres d'émission et d'excitation ont été enregistrés sur un spectrofluorimètre FLUOROMAX-3 de Jobin-Yvon. L'interface informatique est un micro-ordinateur sous MS-Windows 98, doté du logiciel DataMax V.1.03 de Galactic Industries Corporation & Instruments S.A.Inc. La lampe d'excitation est une lampe à arc Xénon de 450 W dont le domaine spectral s'étend de 200 à 900 nm. Les monochromateurs d'excitation et d'émission sont constitués de réseaux à 1200 traits.mm⁻¹ (la dispersion est de 3,77 nm.mm⁻¹) blazés respectivement à 330 nm et 500 nm, et dont les bandes passantes sont ajustées séparément au moyen de fentes de 0,25 à 5,0 mm (soit de 0,9 à 18,9 nm). La détection de la fluorescence est assurée par un photomultiplicateur.

Tous les spectres d'émission (I_{Fluo}) et d'excitation (I_{Exc}) sont corrigés de la variation spectrale de l'intensité d'excitation et de la sensibilité de détection selon $I_{\text{Fluo}} = (S.c)/R$ et $I_{\text{Exc}} = S/(R.c)$ respectivement. S est le signal brut détecté ; R est une fraction du faisceau d'excitation prélevé sur celui-ci grâce à une lame semi-réfléchissante placée sur le trajet optique et recueillie sur une photodiode ; c correspond à la fonction de correction rendant compte de la différence de sensibilité du détecteur selon la longueur d'onde d'enregistrement.

Dans le cas d'une étude spectroscopique en solution, le signal d'émission est collecté perpendiculairement à l'excitation. Les échantillons sont étudiés à des concentrations telles que l'absorbance à la longueur d'onde d'excitation de la fluorescence soit si possible inférieure à 0,1. Cette précaution permet d'éviter les effets de réabsorption de la fluorescence. Les mêmes cuves que celles mentionnées plus haut ont été utilisées pour la mesure des spectres de fluorescence.

II- Fluorescence résolue en temps

1. Principe de la mesure de durée de vie

La durée de vie est, par définition, le temps moyen pendant lequel le fluorophore reste à l'état excité. De quelques dizaines de picosecondes à quelques centaines de nanosecondes, cette durée de vie dépend de la nature du fluorophore mais également de son état chimique (formes acido-basiques, complexées, agrégées) et de son environnement.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé la fluorimétrie impulsionnelle pour laquelle l'échantillon est excité par un train d'impulsions lumineuses très courtes délivrées par une lampe flash ou un laser, de largeur à mi-hauteur allant de la microseconde à la femtoseconde.

Le déclin de fluorescence est l'évolution dans le temps de l'intensité de fluorescence suite à une impulsion excitatrice. Dans un cas simple, la réponse de l'échantillon décroît de façon monoexponentielle (Figure 231). Cependant le déclin est généralement une fonction plus complexe se présentant sous la forme d'une somme d'exponentielles discrètes :

$$I_F(t) = \sum_i \alpha_i e^{-\frac{t}{\tau_i}}$$

où $I_F(t)$ représente l'intensité de fluorescence, α_i et τ_i sont respectivement les facteurs pré-exponentiels et les constantes de temps (ou durées de vie) de chacune des exponentielles.

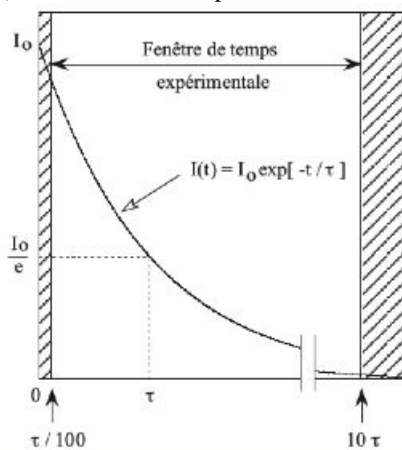


Figure 231. Déclin de fluorescence

2. Montage expérimental Ti-Sa pour les durées de vie « courtes » (100 ps à 50 ns)

Le montage utilisé pour mesurer les déclin de fluorescence est détaillé en Figure 232. La source d'excitation utilisée pendant la durée de ces travaux de recherche est un laser Titane-Saphir accordable, à modes bloqués, composé d'un barreau de saphir dopé par des ions titanes (Tsunami, Spectra Physcis) délivrant des impulsions de 1,3 ps de largeur à mi-hauteur. La pompe est constituée d'un laser à argon ionisé.

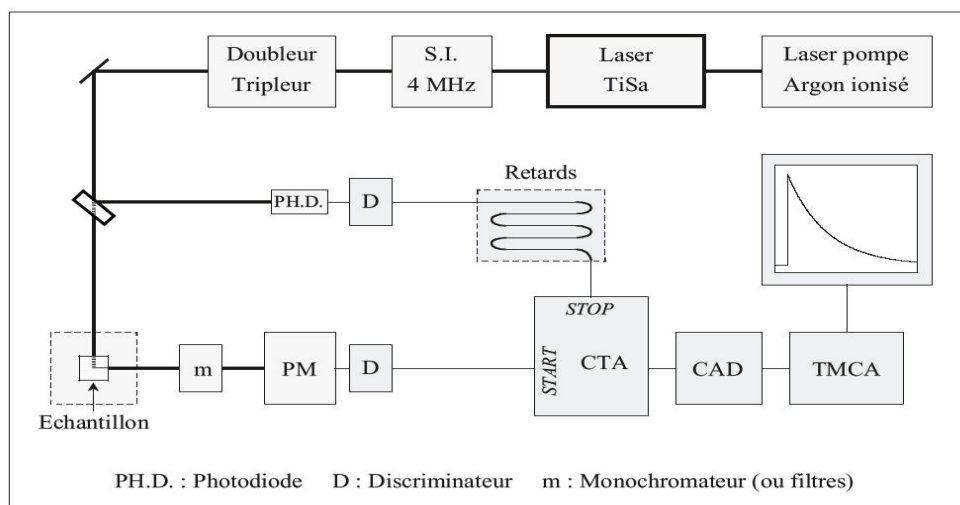


Figure 232. Montage expérimental pour l'acquisition des déclin de fluorescence. S.I. : sélecteur d'impulsion ; PH.D. : Photodiode ; D : Discriminateur ; m : monochromateur (ou filtres) ; PM : photomultiplicateur ; CTA : Convertisseur Temps-Amplitude ; CAD : Convertisseur Analogique-Digital ; TMCA : carte d'acquisition

Les impulsions sont générées avec un taux de récurrence de 80 MHz et dans un domaine de longueurs d'onde compris entre 700 et 1000 nm. Le taux de répétition du train d'impulsions du laser est ramené à 4 MHz (soit 250 ns entre deux impulsions) à l'aide d'un sélecteur d'impulsions (S.I.) acousto-optique (modèle 3980, Spectra Physics). Cette disposition est nécessaire afin de permettre aux molécules ayant de longues durées de vie de relaxer totalement avant d'être à nouveau excitées par l'impulsion suivante.

Le faisceau passe ensuite dans un module comprenant des cristaux non linéaires permettant de doubler et de tripler les fréquences. Les gammes de longueurs d'onde d'excitation accessibles sont alors respectivement de 420 à 500 nm et 280 à 330 nm.

La fluorescence est collectée à 90° par rapport au faisceau d'excitation. Le domaine de longueurs d'onde d'observation est sélectionné grâce à un monochromateur à réseau holographique (Jobin-Yvon H10). Des filtres sont éventuellement utilisés afin d'isoler le signal de fluorescence de la diffusion parasite du faisceau laser.

Les photons de fluorescence sont détectés par un photomultiplicateur (PM) à galette de microcanaux (Hamamatsu Multi Channel Plate R3809U).

Un discriminateur à fraction constante, placé derrière le PM, permet de sélectionner les signaux qui ont une amplitude convenable (élimination d'une partie du bruit et des impulsions parasites). Le signal électrique délivré par le PM est envoyé à la chaîne de comptage et déclenchement (START) le convertisseur temps-amplitude (CTA) (Tennelec TC864).

Une partie du faisceau d'excitation est prélevée et envoyée sur une photodiode, également associée à un discriminateur à fraction constante. L'impulsion délivrée par celui-ci caractérise l'instant d'émission d'une impulsion laser. Elle est retardée par des câbles BNC et une boîte à retards réglables de 0,5 à 32 ns et arrête le CTA (STOP). Celui-ci délivre alors une impulsion dont la hauteur est proportionnelle à l'intervalle de temps qui s'est écoulé entre le signal START et le signal STOP.

Le convertisseur analogique digital (CAD) placé derrière le CTA a deux fonctions : numériser l'impulsion fournie par le CTA et définir le nombre de canaux sur lequel le déclin de fluorescence se construit.

Les signaux sont envoyés sur un micro-ordinateur par l'intermédiaire d'une carte d'acquisition (TMCA) fournie avec le logiciel. Le nombre de canaux sur lequel est enregistré le déclin est en général 4096. Les retards sont choisis de façon à faire apparaître dans la fenêtre d'observation le bruit de fond localisé sur les 50 à 100 premiers canaux, le déclin complet sur les 3500 canaux suivants et le bruit résiduel sur les derniers canaux.

Le temps d'acquisition d'une courbe de déclin est de quelques minutes à quelques heures selon l'intensité de fluorescence du composé étudié. Pour chaque mesure, l'enregistrement des déclin a été arrêté pour une valeur supérieure à 10^4 coups par seconde.

3. Montage ns pour les durées de vie « longues » (50 ns à 1 ms)

Le système de spectroscopie transitoire nanoseconde est constitué de deux parties :

- la partie laser, provenant d'Excel Technology, permet de générer le faisceau laser d'irradiation et se compose principalement d'un laser Nd-YAG triplé, d'un Oscillateur Paramétrique Optique (OPO), de plusieurs doubleurs de fréquence, d'un atténuateur et d'un puissance-mètre.

- la partie spectroscopie, fabriquée par Edinburgh Instruments, constitue le système d'acquisition et se compose d'une lampe Xénon, de deux obturateurs, d'un porte-échantillon, d'un monochromateur couplé à un photomultiplicateur (PMT) et d'un oscilloscope. Le laser est synchronisé avec l'acquisition par le contrôleur du spectromètre et le tout est piloté par l'ordinateur du spectromètre.

Le logiciel d'acquisition permet de piloter le programme de l'OPO par une liaison RS232 entre les deux ordinateurs.

Dans un premier temps la mesure setup est utilisée. Elle permet de définir les bons paramètres de mesures : bande passante et longueur d'onde du monochromateur, échelles de temps et de tension. Le logiciel affiche la dernière mesure. Dans un second temps, la mesure multiple, qui permet l'accumulation de plusieurs mesures, est utilisée.

L'acquisition a été effectuée en mode rafale : le programme déclenche une vingtaine de tirs laser à 10 Hz et ouvre huit fois les obturateurs à une fréquence de 5 Hz. Les résultats des huit tirs sont moyennés par l'oscilloscope pour constituer une seule acquisition moyennée.

4. Traitement des données

Les déclin enregistrés ont été traités à l'aide de deux logiciels : Globals (pour les déclin obtenus par le Ti-Sa) et LP920 (pour les déclin obtenus par le ns). Dans les deux cas nous avons analysé les courbes de déclin de fluorescence par une somme d'exponentielles discrètes. L'intensité de fluorescence en fonction du temps devient :

$$I_F(t) = \sum_i \alpha_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$

où α_i sont les coefficients préexponentiels et τ_i les constantes de temps associés.

L'ajustement numérique des différents paramètres du modèle s'effectue selon la méthode des moindres carrés

non linéaire. Le critère déterminant est la quantité χ_R^2 , qui mesure l'erreur entre les données expérimentales et le modèle mathématique :

$$\chi_R^2 = \frac{\sum_i R_i^2}{N - n} \text{ avec } R_i = \frac{I_F^{exp} - I_F^{calc}}{\sqrt{I_F^{exp}}}$$

où R_i sont les résidus pondérés (dans le cas du comptage de photons), N est le nombre de points expérimentaux et n le nombre de paramètres à ajuster.

Un ajustement numérique satisfaisant doit fournir une valeur de χ_R^2 proche de 1 (comprise entre 0,8 et 1,2).

Bibliographie

BIBLIOGRAPHIE

- (1) C. F. Hansell, P. Espeel, M. M. Stamenović, I. A. Barker, A. P. Dove, F. E. Du Prez, R. K. O'Reilly *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13828.
- (2) K. Vervisch, M. D'Hooghe, K. W. Tornroos, N. De Kimpe *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 3308.
- (3) J. Sandström *Acta Chem. Scand.* **1961**, *15*, 1575.
- (4) J. Sauer, Gunther R. Pabst, U. Holland, H.-S. Kim, S. Loebbecke *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *2001*, 697.
- (5) E. Kurach, D. Djurado, J. Rimarcik, A. Kornet, M. Wlostowski, V. Lukes, J. Pecaut, M. Zagorska, A. Pron *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 2690.
- (6) D. L. Boger, R. S. Coleman, J. S. Panek, F. X. Huber, J. Sauer *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5377.
- (7) R. Roger, D. G. Neilson *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 179.
- (8) J. L. Fahey, P. A. Foster, D. G. Neilson, K. M. Watson, J. L. Brokenshire, D. A. V. Peters *J. Chem. Soc. C* **1970**, 719.
- (9) M. Santus *Liebigs Ann. Chem.* **1988**, *1988*, 179.
- (10) R. H. Wiley, C. H. Jarboe, H. F. N. *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 835.
- (11) (a) N. O. Abdel-Rahman, M. A. Kira, M. N. Tolba *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 3871 ; (b) J. Yang, M. R. Karver, W. Li, S. Sahu, N. K. Devaraj *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5222.
- (12) D. S. Liu, A. Tangpeerachaikul, R. Selvaraj, M. T. Taylor, J. M. Fox, A. Y. Ting *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 792.
- (13) (a) J. J. Lie **2006** ; (b) T. Kamitanaka, K. Yamamoto, T. Matsuda, T. Harada *Tetrahedron* **2008**, *64*, 5699.
- (14) H. C. Kolb, R. C. Kanamarlapudi, P. F. Richardson, G. Khan; Lexicon Pharmaceuticals, Inc., USA . 2003.
- (15) O. Berger, A. Kaniti, C. T. van Ba, H. Vial, S. A. Ward, G. A. Biagini, P. G. Bray, P. M. O'Neill *ChemMedChem* **2011**, *6*, 2094.
- (16) P. Audebert, S. Sadki, F. Miomandre, G. Clavier, M. Claude Vernieres, M. Saoud, P. Hapiot *New J. Chem.* **2004**, *28*, 387.
- (17) (a) C. Larsen, E. Binderup, J. Moller *Acta Chem. Scand.* **1967**, *21*, 2855 ; (b) R. A. Bowie, M. D. Gardner, D. G. Neilson, K. M. Watson, S. Mahmood, V. Ridd *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1972**, 2395.
- (18) P. Kumar, B. Narasimhan, D. Sharma, V. Judge, R. Narang *Eur. J. Med. Chem.* **2009**, *44*, 1853.
- (19) R. Stollé *Journal für Praktische Chemie* **1906**, *73*, 277.
- (20) M. D. Coburn, G. A. Buntain, B. W. Harris, M. A. Hiskey, K. Y. Lee, D. G. Ott *J. Heterocycl. Chem.* **1991**, *28*, 2049.
- (21) (a) D. E. Chavez, M. A. Hiskey *J. Heterocycl. Chem.* **1998**, *35*, 1329 ; (b) D. E. Chavez, M. A. Hiskey *J. Energ. Mater.* **1999**, *17*, 357.
- (22) M. D. Helm, A. Plant, J. P. Harrity *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 4278.
- (23) Y. H. Gong, F. Miomandre, R. Méallet-Renault, S. Badré, L. Galmiche, J. Tang, P. Audebert, G. Clavier *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 6121.
- (24) (a) A. Mangia, F. Bortesi, U. Amendola *J. Heterocycl. Chem.* **1977**, *14*, 587 ; (b) H. Fischer, T. Müller, I. Umminger, F. A. Neugebauer, H. Chandra, M. C. R. Symons *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1988**, 413 ; (c) A. Bader, K. Ebel, H. Musso, N. Skuballa *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 327 ; (d) S. M. Sakya, K. K. Groskopf, D. L. Boger *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3805 ; (e) D. L. Boger, S. E. Wolkenberg *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 9120 ; (f) S. C. Benson, L. Lee, L. Yang, J. K. Snyder *Tetrahedron* **2000**,

- 56, 1165 ; (g) N. Leconte, A. Keromnes-Wuillaume, F. Suzenet, G. Guillaumet *Synlett* **2007**, 2007, 0204.
- (25) (a) Z. Novak, B. Bostai, M. Csékei, K. Lorincz, A. Kotschy *Heterocycles* **2003**, 60, 2653 ; (b) D. E. Chavez, M. A. Hiskey, R. D. Gilardi *Org. Lett.* **2004**, 6, 2889 ; (c) J. Faragó, Z. Novák, G. Schlosser, A. Csámpai, A. Kotschy *Tetrahedron* **2004**, 60, 1991 ; (d) R. I. Ishmetova, N. I. Latosh, I. N. Ganebnykh, N. K. Ignatenko, S. G. Tolshchina, G. L. Rusinov *Russ. J. Org. Chem.* **2009**, 45, 1102 ; (e) D. Nhu, S. Duffy, V. M. Avery, A. Hughes, J. B. Baell *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2010**, 20, 4496 ; (f) S. G. Tolshchina, R. I. Ishmetova, N. K. Ignatenko, A. V. Korotina, I. N. Ganebnykh, V. A. Ol'shevskaya, V. N. Kalinin, G. L. Rusinov *Russ. Chem. Bull.* **2011**, 60, 985.
- (26) (a) P. Audebert, F. Miomandre, G. Clavier, M.-C. Vernières, S. Badré, R. Méallet-Renault *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 5667 ; (b) R. Duddu, P. R. Dave, R. Damavarapu, R. Surapaneni, R. Gilardi, D. Parrish *Synth. Commun.* **2008**, 38, 767 ; (c) Y.-H. Gong, P. Audebert, G. Clavier, F. Miomandre, J. Tang, S. Badré, R. Méallet-Renault, E. Naidus *New J. Chem.* **2008**, 32, 1235 ; (d) M. J. Tucker, J. R. Courter, J. Chen, O. Atasoylu, A. B. Smith, 3rd, R. M. Hochstrasser *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 3612 ; (e) Q. Zhou, P. Audebert, G. Clavier, R. Méallet-Renault, F. Miomandre, Z. Shaukat, T.-T. Vu, J. Tang *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 21899.
- (27) G. Clavier, P. Audebert *Chem. Rev.* **2010**, 110, 3299.
- (28) K. Lorincz, A. Kotschy, J. Tammiku-Taul, L. Sikk, P. Burk *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 6196.
- (29) Q. Zhou *Thèse de doctorat, ENS Cachan, 2012.*
- (30) Z. Novak, A. Kotschy *Org. Lett.* **2003**, 5, 3495.
- (31) F. Pop, J. Ding, L. M. L. Daku, A. Hauser, N. Avarvari *RSC Adv.* **2013**, 3, 3218.
- (32) (a) S. Routier, L. Pellegatti, E. Vedrenne, J.-M. Leger, C. Jarry *Synlett* **2009**, 2009, 2137 ; (b) L. Pellegatti, E. Vedrenne, J.-M. Leger, C. Jarry, S. Routier *Tetrahedron* **2010**, 66, 4383.
- (33) A. B. Sheremetev, N. V. Palysaeva, M. I. Struchkova, K. Y. Saponitsky, M. Y. Antipin *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 11, 2266.
- (34) J. K. Stille *Pure Appl. Chem.* **1986**, 57, 1771.
- (35) (a) J. Ding, N. Song, Z. Li *Chem. Commun.* **2010**, 46, 8668 ; (b) Z. Li, J. Ding, N. Song, X. Du, J. Zhou, J. Lu, Y. Tao *Chem. Mater.* **2011**, 23, 1977 ; (c) M.-J. Baek, W. Jang, S.-H. Lee, Y.-S. Lee *Synth. Met.* **2012**, 161, 2785 ; (d) S. Wen, Q. Dong, W. Cheng, P. Li, B. Xu, W. Tian *Sol. Energy Materi. Sol. Cells* **2012**, 100, 239.
- (36) C. Costentin, M. Robert, J. M. Savéant *Chem. Phys.* **2006**, 324, 40.
- (37) (a) E. T. Strom, G. A. Russell, R. Konaka *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 2033 ; (b) H. Fischer, I. Umminger, F. A. Neugebauer, H. Chandra, M. C. R. Symons *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 837.
- (38) K. B. Wiberg, T. P. Lewis *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 7154.
- (39) T. Troll *Electrochim. Acta* **1982**, 27, 1311.
- (40) R. Gleiter, V. Schehlmann, J. Spanget-Larsen, H. Fischer, F. A. Neugebauer *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 5756.
- (41) S. F. Mason *J. Chem. Soc.* **1959**, 1263.
- (42) J. Waluk, J. Spanget-Larsen, E. W. Thulstrup *Chem. Phys.* **1995**, 200, 201.
- (43) M. Moral, G. García, A. Peñas, A. Garzón, J. M. Granadino-Roldán, M. Melguizo, M. Fernández-Gómez *Chem. Phys.* **2012**, 408, 17.
- (44) (a) M. Chowdhury, L. Goodman *J. Chem. Phys.* **1962**, 36, 548 ; (b) C. A. Haynam, L. Young, C. Morter, D. H. Levy *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 5216.
- (45) Q. Zhou, P. Audebert, G. Clavier, F. Miomandre, J. Tang, T. T. Vu, R. Méallet-Renault *J. Electroanal. Chem.* **2009**, 632, 39.

- (46) M. Plugge, V. Alain-Rizzo, P. Audebert, A. M. Brouwer *J. Photochem. Photobiol., A* **2012**.
- (47) Z. Qing, P. Audebert, G. Clavier, F. Miomandre, J. Tang, T. T. Vu, R. Méallet-Renault *J. Electroanal. Chem.* **2009**, 632, 39.
- (48) B. Valeur *Molecular Fluorescence. Principles and Applications*, 2002.
- (49) U. Schirmer, B. Wuerzr, N. Meyer, F. A. Neugebauer, H. Fischer *Chem. Abstr.* **1986**, 106, 45718.
- (50) H. Gao, J. M. Shreeve *Chem. Rev.* **2011**, 111, 7377.
- (51) M. B. Talawar, R. Sivabalan, T. Mukundan, H. Muthurajan, A. K. Sikder, B. R. Gandhe, A. S. Rao *J. Hazard. Mater.* **2009**, 161, 589.
- (52) (a) J. Neutz, O. Grosshardt, S. Schäufele, H. Schuppler, W. Schweikert *Propellants Explos. Pyrotech.* **2003**, 28, 181 ; (b) K. R. Jorgensen, G. A. Oyedepo, A. K. Wilson *J. Hazard. Mater.* **2011**, 186, 583.
- (53) Y. Zhou, X. Long, Y. Shu *Journal of molecular modeling* **2010**, 16, 1021.
- (54) T. Wei, J. Wu, W. Zhu, C. Zhang, H. Xiao *Journal of molecular modeling* **2012**, 18, 3467.
- (55) J. Kerth, S. Löbbecke *Propellants Explos. Pyrotech.* **2002**, 27, 111.
- (56) R. A. Carboni, R. V. Lindsey *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 4342.
- (57) (a) G. L. Rusinov, R. I. Ishmetova, N. I. Latosh, I. N. Ganebnych, O. N. Chupakhin, V. A. Potemkin *Russ. Chem. Bull.* **2000**, 49, 355 ; (b) N. Saracoglu *Tetrahedron* **2007**, 63, 4199.
- (58) (a) D. L. Boger *Tetrahedron* **1983**, 39, 2869 ; (b) D. L. Boger *Chem. Rev.* **1986**, 86, 781 ; (c) J. F. Vivat, H. Adams, J. P. A. Harrity *Org. Lett.* **2009**, 12, 160.
- (59) T. J. Sparey, T. Harrison *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 5873.
- (60) E. Gomez-Bengoa, M. D. Helm, A. Plant, J. P. A. Harrity *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 2691.
- (61) D. Che, T. Wegge, M. T. Stubbs, G. Seitz, H. Meier, C. Methfessel *J. Med. Chem.* **2000**, 44, 47.
- (62) D. L. Boger, C. W. Boyce, M. A. Labroli, C. A. Sehon, Q. Jin *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 54.
- (63) D. L. Boger, D. R. Soenen, C. W. Boyce, M. P. Hedrick, Q. Jin *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 2479.
- (64) J. A. Palermo, M. F. Rodríguez Brasco, A. M. Seldes *Tetrahedron* **1996**, 52, 2727.
- (65) (a) U. Rohr, J. Schatz, J. Sauer *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1998, 2875 ; (b) L. A. Paquette, W. R. S. Barton, J. C. Gallucci *Org. Lett.* **2004**, 6, 1313 ; (c) Y. F. Suen, H. Hope, M. H. Nantz, M. J. Haddadin, M. J. Kurth *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 8468 ; (d) R. Troschütz, J. Müller *Synthesis* **2006**, 2006, 1513 ; (e) L. I. Robins, R. D. Carpenter, J. C. Fetting, M. J. Haddadin, D. S. Tinti, M. J. Kurth *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 2480.
- (66) W. Kaim *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 230, 127.
- (67) U. Keppeler, S. Deger, A. Lange, M. Hanack *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, 26, 344.
- (68) M. Glöckle, W. Kaim *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3072.
- (69) O. Schneider, M. Hanack *Angew. Chem.* **1983**, 95, 804.
- (70) M. Glöckle, W. Kaim, J. Fiedler *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1441.
- (71) P. Audebert, F. Miomandre *Chem. Sci.* **2013**, 4, 575.
- (72) (a) C. Amatore, S. Arbault, Y. Chen, C. Crozatier, F. Lemaitre, Y. Verchier *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 4000 ; (b) B. X. Shi, Y. Wang, T. L. Lam, W. H. Huang, K. Zhang, Y. C. Leung, H. L. Chan *Biomicrofluidics* **2010**, 4, 43009 ; (c) A. Meunier, O. Jouannot, R. Fulcrand, I. Fanget, M. Bretou, E. Karatekin, S. Arbault, M. Guille, F. Darchen, F. Lemaître, C. Amatore *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 5081.

- (73) (a) Y. Kim, E. Kim, G. Clavier, P. Audebert *Chem. Commun.* **2006**, 3612 ; (b) Y. Kim, J. Do, E. Kim, G. Clavier, L. Galmiche, P. Audebert *J. Electroanal. Chem.* **2009**, 632, 201 ; (c) S. Seo, Y. Kim, Q. Zhou, G. Clavier, P. Audebert, E. Kim *Adv. Funct. Mater.* **2012**, 22, 3556 ; (d) S. Seo, Y. Kim, J. You, B. D. Sarwade, P. P. Wadgaonkar, S. K. Menon, A. S. More, E. Kim *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, 32, 637.
- (74) D. Canevet, M. Salle, G. Zhang, D. Zhang, D. Zhu *Chem. Commun.* **2009**, 2245.
- (75) A. Moliton *Electronique et optoélectronique organiques* **2011**.
- (76) Z. Li, J. Ding, N. Song, J. Lu, Y. Tao *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 13160.
- (77) J. Ding, Z. Li, Z. Cui, G. P. Robertson, N. Song, X. Du, L. Scoles *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, 49, 3374.
- (78) M. Zhang, X. Guo, X. Wang, H. Wang, Y. Li *Chem. Mater.* **2011**, 23, 4264.
- (79) Z. Li, J. Ding *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, 212, 2260.
- (80) Y. Chen, C. Li, P. Zhang, Y. Li, X. Yang, L. Chen, Y. Tu *Org. Electron.* **2013**, 14, 1424.
- (81) K. Hwang do, R. R. Dasari, M. Fenoll, V. Alain-Rizzo, A. Dindar, J. W. Shim, N. Deb, C. Fuentes-Hernandez, S. Barlow, D. G. Bucknall, P. Audebert, S. R. Marder, B. Kippelen *Adv. Mater.* **2012**, 24, 4445.
- (82) I. Janowska, F. Miomandre, G. Clavier, P. Audebert, J. Zakrzewski, K. H. Thi, I. Ledoux-Rak *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 12971.
- (83) I. D. L. Albert, T. J. Marks, M. A. Ratner *Chem. Mater.* **1998**, 10, 753.
- (84) H. Alyar, M. Bahat, Z. Kantarcı, E. Kasap *Comput. Theor. Chem.* **2011**, 977, 22.
- (85) J. Malinge, C. Allain, L. Galmiche, F. Miomandre, P. Audebert *Chem. Mater.* **2011**, 23, 4599.
- (86) C. Prete, P. Audebert, L. Galmiche, C. Allain *brevet n° WO 2012/120234 A1* **2012**.
- (87) (a) F. Miomandre, R. Meallet-Renault, J. J. Vachon, R. B. Pansu, P. Audebert *Chem. Commun.* **2008**, 16, 1913 ; (b) F. Miomandre, E. Lépicier, S. Munteanu, O. Galangau, J. F. Audibert, R. Méallet-Renault, P. Audebert, R. B. Pansu *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, 3, 690 ; (c) F. Miomandre, R. B. Pansu, J. F. Audibert, A. Guerlin, C. R. Mayer *Electrochem. Commun.* **2012**, 20, 83.
- (88) F. Miomandre, C. Allain, G. Clavier, J.-F. Audibert, R. B. Pansu, P. Audebert, F. Hartl *Electrochem. Commun.* **2011**, 13, 574.
- (89) O. Galangau, I. Fabre-Francke, S. Munteanu, C. Dumas-Verdes, G. Clavier, R. Méallet-Renault, R. B. Pansu, F. Hartl, F. Miomandre *Electrochim. Acta* **2013**, 87, 809.
- (90) C. Dumas-Verdes, F. Miomandre, E. Lépicier, O. Galangau, T. T. Vu, G. Clavier, R. Méallet-Renault, P. Audebert *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 2010, 2525.
- (91) (a) K. Haga, M. Oohashi, R. Kaneko *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, 57, 1586 ; (b) K. Haga, K. Iwaya, R. Kaneko *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, 59, 803.
- (92) (a) J. Louie, J. F. Hartwig *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 3609 ; (b) A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1348 ; (c) M. S. Driver, J. F. Hartwig *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7217 ; (d) J. F. Hartwig, M. Kawatsura, S. I. Hauck, K. H. Shaughnessy, L. M. Alcazar-Roman *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 5575 ; (e) J. P. Wolfe, S. Wagaw, S. L. Buchwald *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7215 ; (f) J. P. Wolfe, S. L. Buchwald *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 1144 ; (g) R. Kuwano, M. Utsunomiya, J. F. Hartwig *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 6479 ; (h) A. R. Muci, S. L. Buchwald *Top. Curr. Chem* **2002**, 219, 131 ; (i) N. Kataoka, Q. Shelby, J. P. Stambuli, J. F. Hartwig *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 5553 ; (j) D. S. Surry, S. L. Buchwald *Chem. Sci.* **2011**, 2, 27.
- (93) D. S. Surry, S. L. Buchwald *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6338.

- (94) (a) R. Lartia, C. Allain, G. Bordeau, F. Schmidt, C. Fiorini-Debuisschert, F. Charra, M.-P. Teulade-Fichou *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1732 ; (b) T. Yamamoto, M. Nishiyama, Y. Koie *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2367 ; (c) D. Thirion, J. Rault-Berthelot, L. Vignau, C. Poriol *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4418 ; (d) M. Ouyang, G. Wang, C. Zhang *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 4645.
- (95) (a) B. K. Spraul, S. Suresh, T. Sassa, M. Ángeles Herranz, L. Echegoyen, T. Wada, D. Perahia, D. W. Smith Jr *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 3253 ; (b) K. Li, J. Qu, B. Xu, Y. Zhou, L. Liu, P. Peng, W. Tian *New J. Chem.* **2009**, *33*, 2120 ; (c) Y. Zhao, C. Ye, Y. Qiao, W. Xu, Y. Song, D. Zhu *Tetrahedron* **2012**, *68*, 1547.
- (96) G. Lai, X. R. Bu, J. Santos, E. A. Mintz *Synlett* **1997**, 1997, 1275.
- (97) H. Y. Woo, J. W. Hong, B. Liu, A. Mikhailovsky, D. Korystov, G. C. Bazan *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *127*, 820.
- (98) W. S. Wadsworth, W. D. Emmons *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1733.
- (99) E. Ishow, C. Bellaïche, L. Bouteiller, K. Nakatani, J. A. Delaire *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15744.
- (100) (a) N. B. McKeown, S. Badriya, M. Helliwell, M. Shkunov *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2088 ; (b) B. Wang, Y. Wang, J. Hua, Y. Jiang, J. Huang, S. Qian, H. Tian *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2647.
- (101) (a) N. Miyaura, A. Suzuki *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457 ; (b) E. n. Ishow, A. Brosseau, G. Clavier, K. Nakatani, P. Tauc, C. I. Fiorini-Debuisschert, S. Neveu, O. Sandre, A. Léaustic *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6597 ; (c) Y. Lin, P. Cheng, Y. Li, X. Zhan *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4773.
- (102) Y. Dienes, S. Durben, T. Karpati, T. Neumann, U. Englert, L. Nyulaszi, T. Baumgartner *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7487.
- (103) (a) A. Petr, C. Kvarnström, L. Dunsch, A. Ivaska *Synth. Met.* **2000**, *108*, 245 ; (b) C. Zhan, Z. Cheng, J. Zheng, W. Zhang, Y. Xi, J. Qin *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *85*, 2718 ; (c) C. Lambert, G. Nöll *Synth. Met.* **2003**, *139*, 57 ; (d) A.-D. Bendrea, L. Vacareanu, M. Grigoras *Polym. Int.* **2009**, *59*, 624 ; (e) H.-Y. Lin, G.-S. Liou *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 285.
- (104) A. J. Wain, I. Streeter, M. Thompson, N. Fietkau, L. Drouin, A. J. Fairbanks, R. G. Compton *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 2681.
- (105) X. Wu, A. P. Davis, P. C. Lambert, L. Kraig Steffen, O. Toy, A. J. Fry *Tetrahedron* **2009**, *65*, 2408.
- (106) (a) B. Li, Q. Li, B. Liu, Y. Yue, M. Yu *Dyes Pigm.* **2011**, *88*, 301 ; (b) Y.-D. Lin, C.-T. Chien, S.-Y. Lin, H.-H. Chang, C.-Y. Liu, T. J. Chow *J. Photochem. Photobiol., A* **2011**, *222*, 192 ; (c) T. Duan, K. Fan, Y. Fu, C. Zhong, X. Chen, T. Peng, J. Qin *Dyes Pigm.* **2012**, *94*, 28.
- (107) (a) S. J. Yeh, C. Y. Tsai, H. C.-Y., G.-S. Liou, S.-H. Cheng *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*, 373 ; (b) G.-S. Liou, S.-H. Hsiao, N.-K. Huang, Y.-L. Yang *Macromolecules* **2006**, *39*, 5337 ; (c) K. Onitsuka, N. Ohara, F. Takei, S. Takahashi *Dalton Trans.* **2006**, 3693 ; (d) S. Beaupré, J. Dumas, M. Leclerc *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4011 ; (e) G.-S. Liou, C.-W. Chang, H.-M. Huang, S.-H. Hsiao *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 2004 ; (f) S.-H. Hsiao, G.-S. Liou, Y.-C. Kung, H.-J. Yen *Macromolecules* **2008**, *41*, 2800 ; (g) H.-J. Yen, G.-S. Liou *Org. Electron.* **2010**, *11*, 299 ; (h) G. Nursalim, Y. Chen *Polymer* **2010**, *51*, 3187 ; (i) S.-H. Hsiao, G.-S. Liou, Y.-C. Kung, Y.-M. Chang *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 2798 ; (j) A. Ito, D. Sakamaki, Y. Ichikawa, K. Tanaka *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 841 ; (k) X. Cheng, J. Zhao, C. Cui, Y. Fu, X. Zhang *J. Electroanal. Chem.* **2012**, *677-680*, 24 ; (l) C.-Y. Huang, C.-Y. Hsu, L.-Y. Yang, C.-J. Lee, T.-F. Yang, C.-C. Hsu, C.-H. Ke, Y. O. Su *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 1038 ; (m) L.-T. Huang, H.-J. Yen, J.-H. Wu, G.-S.

- Liou *Org. Electron.* **2012**, *13*, 840 ; (n) C. Xu, J. Zhao, C. Cui, M. Wang, Y. Kong, X. Zhang *J. Electroanal. Chem.* **2012**, 682, 29.
- (108) (a) G. Boschloo, D. Fitzmaurice *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7860 ; (b) S. Roquet, A. Cravino, P. Leriche, O. Alévêque, P. Frère, J. Roncali *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3459 ; (c) A. Cravino, P. Leriche, O. Alévêque, S. Roquet, J. Roncali *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 3033 ; (d) Y. Shirota, H. Kageyama *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 953 ; (e) G. Zhou, W.-Y. Wong, B. Yao, Z. Xie, L. Wang *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1149 ; (f) O. Alévêque, P. Leriche, N. Cocherel, P. Frère, A. Cravino, J. Roncali *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, *92*, 1170 ; (g) C.-C. Chi, C.-L. Chiang, S.-W. Liu, H. Yueh, C.-T. Chen, C.-T. Chen *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5561 ; (h) Q. Li, L. Lu, C. Zhong, J. Huang, Q. Huang, J. Shi, X. Jin, T. Peng, J. Qin, Z. Li *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9664 ; (i) X. Liu, D. Xu, R. Lu, B. Li, C. Qian, P. Xue, X. Zhang, H. Zhou *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1660 ; (j) A. Leliège, P. Blanchard, T. o. Rousseau, J. Roncali *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3098 ; (k) P. Dutta, H. Park, W.-H. Lee, I.-N. Kang, S.-H. Lee *Org. Electron.* **2012**, *13*, 3183 ; (l) S. Paek, N. Cho, S. Cho, J. K. Lee, J. Ko *Org. Lett.* **2012**, *14*, 6326 ; (m) Y. Lin, P. Cheng, Y. Li, X. Zhan *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4773 ; (n) C.-N. Chuang, H.-J. Chuang, Y.-X. Wang, S.-H. Chen, J.-J. Huang, M.-k. Leung, K.-H. Hsieh *Polymer* **2012**, *53*, 4983 ; (o) Y. Lin, Y. Li, X. Zhan *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4245 ; (p) K. H. Lee, S. O. Kim, J. N. You, S. Kang, J. Y. Lee, K. S. Yook, S. O. Jeon, J. Y. Lee, S. S. Yoon *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 5145 ; (q) W. Z. Yuan, Y. Gong, S. Chen, X. Y. Shen, J. W. Y. Lam, P. Lu, Y. Lu, Z. Wang, R. Hu, N. Xie, H. S. Kwok, Y. Zhang, J. Z. Sun, B. Z. Tang *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1518.
- (109) (a) H. J. Lee, J. Sohn, J. Hwang, S. Y. Park, H. Choi, M. Cha *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 456 ; (b) L. Porrès, O. Mongin, C. Katan, M. Charlot, T. Pons, J. Metz, M. Blanchard-Desce *Org. Lett.* **2004**, *6*, 47 ; (c) T.-C. Lin, Y.-F. Chen, C.-L. Hu, C.-S. Hsu *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7075 ; (d) X. Zhang, X. Ren, Q.-H. Xu, K. P. Loh, Z.-K. Chen *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1257 ; (e) Z.-Q. Yan, B. Xu, Y.-J. Dong, W.-J. Tian, A.-W. Li *Dyes Pigm.* **2011**, *90*, 269 ; (f) S. Yao, K. D. Belfield *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 2012, 3199.
- (110) (a) C. Cabanetos, E. Blart, Y. Pellegrin, V. Montembault, L. Fontaine, F. Adamietz, V. Rodriguez, F. Odobel *Eur. Polym. J.* **2012**, *48*, 116 ; (b) C. Cabanetos, W. Bentoumi, E. Blart, Y. Pellegrin, V. Montembault, Y. Bretonnière, C. Andraud, L. Mager, L. Fontaine, F. Odobel *Polym. Adv. Technol.* **2013**, *24*, 473.
- (111) C.-P. Kuo, Y.-S. Lin, M.-k. Leung *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 5068.
- (112) A. Vilsmeier, A. Haack *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1927**, *60*, 119.
- (113) S. Thayumanavan, S. Barlow, S. R. Marder *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 3231.
- (114) Ö. Doğan, S. Demir, İ. Özdemir, B. Çetinkaya *Appl. Organometal. Chem.* **2011**, *25*, 163.
- (115) (a) Q. Fang, T. Yamamoto *Macromolecules* **2004**, *37*, 5894 ; (b) J. H. Seok, S. H. Park, M. E. El-Khouly, Y. Araki, O. Ito, K.-Y. Kay *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1818 ; (c) K. Takahashi, T. Furusawa, T. Sawamura, S. Kuribayashi, S. Inagi, T. Fuchigami *Electrochim. Acta* **2012**, *77*, 47.
- (116) L. Ji, Q. Fang, M.-S. Yuan, Z.-Q. Liu, Y.-X. Shen, H.-F. Chen *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5192.
- (117) C. Hohle, U. Hofmann, S. Schloter, M. Thelakkat, P. Strohriegl, D. Haarer, S. J. Zilker *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2205.
- (118) Y.-J. Chen, C. Chen *Tetrahedron: Asymmetry* **2008**, *19*, 2201.
- (119) (a) E. Beckmann *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1886**, *19*, 988 ; (b) R. K. Hill, R. T. Conley, O. T. Chortyk *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 5646.

- (120) (a) B. Thomas, S. Prathapan, S. Sugunan *Chem. Eng. J.* **2007**, *133*, 59 ; (b) N. D. Kokare, D. B. Shinde *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* **2008**, *140*, 185 ; (c) S. Upadhyay, A. Chandra, R. M. Singh *Indian J. Chem.* **2008**, *48B*, 152 ; (d) S.-T. Liu, H.-P. Chen, Y.-T. Li, B.-S. Liao *Synthesis* **2011**, *2011*, 2639 ; (e) S. Enthaler, M. Weidauer, F. Schröder *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 882 ; (f) R. M. Denton, J. An, P. Lindovska, W. Lewis *Tetrahedron* **2012**, *68*, 2899.
- (121) H. Yu, C. Shen, M. Tian, J. Qu, Z. Wang *Macromolecules* **2012**, *45*, 5140.
- (122) Z. Jin, B. L. Lucht *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5586.
- (123) I. M. El-Deeb, S.-H. Lee *Bull. Korean Chem. Soc.* **2010**, *31*, 1757.
- (124) W. Zhu, Y. Xu, Y. Zhang, J. Shen, H. Tian *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 1362.
- (125) M. Goto, H. Park, K. Otsuka, M. Oyama *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 8103.
- (126) S. Karlsson, J. Boixel, Y. Pellegrin, E. Blart, H.-C. Becker, F. Odobel, L. Hammarström *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17977.
- (127) (a) C.-C. Chang, H. Yueh, C.-T. Chen *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2702 ; (b) K. Sreenath, C. V. Suneesh, K. R. Gopidas, R. A. Flowers *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 6477 ; (c) K. Sreenath, T. G. Thomas, K. R. Gopidas *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1134 ; (d) S. Sumalekshmy, K. R. Gopidas *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *413*, 294.
- (128) H. Niu, J. Cai, P. Zhao, C. Wang, X. Bai, W. Wang *Dyes Pigm.* **2013**, *96*, 158.
- (129) (a) D. Gu, G. Yang, Y. He, B. Qi, G. Wang, Z. Su *Synth. Met.* **2009**, *159*, 2497 ; (b) L. Chi, Y. Wu, X. Zhang, S. Ji, J. Shao, H. Guo, X. Wang, J. Zhao *J. Fluoresc.* **2010**, *20*, 1255 ; (c) B. Hu, X. Chen, Y. Wang, P. Lu *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 1144 ; (d) Y.-Z. Xie, G.-G. Shan, Z.-Y. Zhou, Z.-M. Su *Sens. Actuators, B* **2013**, *177*, 41.
- (130) K. Haav, J. Saame, A. Kütt, I. Leito *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 2167.
- (131) (a) V. Grignard *CR Hebd. seances Acad. Sci.* **1900**, *130*, 1322 ; (b) K. W. Woods, J. P. Fischer, A. Claiborne, T. Li, S. A. Thomas, G.-D. Zhu, R. B. Diebold, X. Liu, Y. Shi, V. Klinghofer, E. K. Han, R. Guan, S. R. Magnone, E. F. Johnson, J. J. Bouska, A. M. Olson, R. d. Jong, T. Oltersdorf, Y. Luo, S. H. Rosenberg, V. L. Giranda, Q. Li *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, *14*, 6832.
- (132) J. Louie, J. F. Hartwig *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3609.
- (133) (a) S. J. G. Linkletter, G. A. Pearson, R. I. Walter *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5269 ; (b) S. R. Stauffer, J. Sun, B. S. Katzenellenbogen, J. A. Katzenellenbogen *Bioorg. Med. Chem.* **2000**, *8*, 1293 ; (c) J. R. Kenny, J. L. Maggs, X. Meng, D. Sinnott, S. E. Clarke, B. K. Park, A. V. Stachulski *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 2816 ; (d) M. Faccini, M. Balakrishnan, M. B. J. Diemeer, R. Torosantucci, A. Driessen, D. N. Reinhoudt, W. Verboom *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5293 ; (e) M. Faccini, M. Balakrishnan, M. B. J. Diemeer, Z.-p. Hu, K. Clays, I. Asselberghs, A. Leinse, A. Driessen, D. N. Reinhoudt, W. Verboom *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2141.
- (134) M. Oda, A. Sugiyama, R. Takeuchi, Y. Fujiwara, R. Miyatake, T. Abe, S. Kuroda *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 2231.
- (135) P. Bonhôte, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, N. Vlachopoulos, S. M. Zakeeruddin, L. Walder, M. Grätzel *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1324.
- (136) K. Idzik, J. Soloducho, M. Lapkowski, S. Golba *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 5665.
- (137) M. Grabolle, M. Spieles, V. Lesnyak, N. Gaponik, A. Eychemüller, U. Resch-Genger *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 6285.
- (138) G. A. Crosby, J. N. Demas *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 991.
- (139) R. Suzuki, T. Matsumoto, K. Tanaka, Y. Takeuchi, T. Taketomi *J. Organomet. Chem.* **2001**, *636*, 108.
- (140) W. Z. Yuan, P. Lu, S. Chen, J. W. Y. Lam, Z. Wang, Y. Liu, H. S. Kwok, Y. Ma, B. Z. Tang *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2159.

- (141) (a) R. F. Heck, J. P. Nolley *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320 ; (b) R. F. Heck *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 146.
- (142) (a) D. Simoni, F. P. Invidiata, M. Eleopra, P. Marchetti, R. Rondanin, R. Baruchello, G. Grisolia, A. Tripathi, G. E. Kellogg, D. Durrant, R. M. Lee *Bioorg. Med. Chem.* **2009**, *17*, 512 ; (b) J. M. Moszynski, T. M. Fyles *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15937.
- (143) W. Qu, M.-P. Kung, C. Hou, S. Oya, H. F. Kung *J. Med. Chem.* **2007**, *50*, 3380.
- (144) N. Armaroli, V. Balzani, J.-P. Collin, P. Gaviña, J.-P. Sauvage, B. Ventura *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4397.
- (145) W. Wenseleers, F. Stellacci, T. Meyer-Friedrichsen, T. Mangel, C. A. Bauer, S. J. K. Pond, S. R. Marder, J. W. Perry *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6853.
- (146) W. G. Fisher, W. P. Partridge, C. Dees, E. A. Wachter *Photochem. Photobiol.* **1997**, *66*, 141.
- (147) S. Kawata, Y. Kawata *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1777.
- (148) (a) C. W. Spangler *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2013 ; (b) P.-A. Bouit, G. Wetzel, G. Berginc, B. Loiseaux, L. Toupet, P. Feneyrou, Y. Bretonnière, K. Kamada, O. Maury, C. Andraud *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5325.
- (149) F. Todescato, I. Fortunati, S. Gardin, E. Garbin, E. Collini, R. Bozio, J. J. Jasieniak, G. Della Giustina, G. Brusatin, S. Toffanin, R. Signorini *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 337.
- (150) C. N. LaFratta, J. T. Fourkas, T. Baldacchini, R. A. Farrer *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6238.
- (151) G. S. He, L. S. Tan, Q. Zheng, P. N. Prasad *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1245.
- (152) T.-H. Huang, X.-C. Li, Y.-H. Wang, Z.-H. Kang, R. Lu, E.-L. Miao, F. Wang, G.-W. Wang, H.-Z. Zhang *Opt. Mater.* **2013**, *35*, 1373.
- (153) H. Myung Kim, B. Rae Cho *Chem. Commun.* **2009**, 153.
- (154) L. Bailly *Thèse de doctorat, Université Bordeaux I* **2010**.
- (155) S. Lizin, J. Leroy, C. Delvenne, M. Dijk, E. De Schepper, S. Van Passel *Renewable Energy* **2013**, *57*, 5.
- (156) (a) M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789 ; (b) D. Veldman, S. C. J. Meskers, R. A. J. Janssen *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1939 ; (c) M. A. Faist, T. Kirchartz, W. Gong, R. S. Ashraf, I. McCulloch, J. C. de Mello, N. J. Ekins-Daukes, D. D. C. Bradley, J. Nelson *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *134*, 685.
- (157) (a) S. Clavaguera, S. I. Khan, Y. Rubin *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1389 ; (b) W. Wu, C. Cheng, W. Wu, H. Guo, S. Ji, P. Song, K. Han, J. Zhao, X. Zhang, Y. Wu, G. Du *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 4683 ; (c) L. Shi, C. He, D. Zhu, Q. He, Y. Li, Y. Chen, Y. Sun, Y. Fu, D. Wen, H. Cao, J. Cheng *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 11629.
- (158) P. Gao, H. N. Tsao, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4330.
- (159) A. Pinner *Chem. Ber.* **1893**, *26*, 2126.
- (160) V. M. Tsefrikas, S. Arns, P. M. Merner, C. C. Warford, B. L. Merner, L. T. Scott, G. J. Bodwell *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5195.
- (161) J. Soloducho, J. Doskocz, J. Cabaj, S. Roszak *Tetrahedron* **2003**, *59*, 4761.
- (162) A. Leliege, C.-H. L. Regent, M. Allain, P. Blanchard, J. Roncali *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8907.
- (163) B. Wang, S.-W. Tsang, W. Zhang, Y. Tao, M. S. Wong *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9471.
- (164) S. Talukdar, J.-L. Hsu, T.-C. Chou, J.-M. Fang *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 1103.
- (165) J. A. Letizia, S. Cronin, R. P. Ortiz, A. Facchetti, M. A. Ratner, T. J. Marks *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1911.
- (166) M.-H. Jung, K. H. Song, K. C. Ko, J. Y. Lee, H. Lee *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 8016.

Bibliographie

- (167) P. Innocenti, K.-M. J. Cheung, S. Solanki, C. Mas-Droux, F. Rowan, S. Yeoh, K. Boxall, M. Westlake, L. Pickard, T. Hardy, J. E. Baxter, G. W. Aherne, R. Bayliss, A. M. Fry, S. Hoelder *J. Med. Chem.* **2012**, *55*, 3228.
- (168) H. Detert, D. Schollmeyer, E. Sugiono *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *2001*, 2927.
- (169) T. Takagi, B. M. Craig *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1964**, *41*, 660.
- (170) N. Boyer, P. Gloanec, G. De Nanteuil, P. Jubault, J.-C. Quirion *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 4277.
- (171) M. Lamani, R. S. Guralamata, K. R. Prabhu *Chem. Commun.* **2012**.
- (172) S. R. Hart, D. C. Whitehead, B. R. Travis, B. Borhan *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 4741.
- (173) (a) K. Ghosh, G. Masanta *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 2365 ; (b) K. Ghosh, G. Masanta, A. P. Chattopadhyay *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 4515.
- (174) J. Roncali *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1719.
- (175) C. Adamo, D. Jacquemin *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 845.
- (176) J. Catalan *The journal of physical chemistry. B* **2009**, *113*, 5951.
- (177) M. Göppert-Mayer *Ann. Phys.* **1931**, *401*, 273.
- (178) (a) J. M. Hales, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, K. J. Schafer, A. R. Morales, K. D. Belfield, P. Pacher, O. Kwon, E. Zojer, J. L. Bredas *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 3152 ; (b) G. S. He, T. C. Lin, J. Dai, P. N. Prasad, R. Kannan, A. G. Dombroskie, R. A. Vaia, L. S. Tan *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 5275 ; (c) R. A. Negres, J. M. Hales, A. Kobyakov, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland *IEEE J. Quantum Electron.* **2002**, *38*, 1205.
- (179) S. J. K. Pond, M. Rumi, M. D. Levin, T. C. Parker, D. Beljonne, M. W. Day, J. L. Bredas, S. R. Marder, J. W. Perry *J Phys Chem A* **2002**, *106*, 11470.
- (180) (a) L. Pálfalvi, B. C. Tóth, G. Almási, J. A. Fülöp, J. Hebling *Appl. Phys. B* **2009**, *97*, 679 ; (b) J. M. Hales, J. Matichak, S. Barlow, S. Ohira, K. Yesudas, J. L. Bredas, J. W. Perry, S. R. Marder *Science* **2010**, *327*, 1485.
- (181) (a) B. Yu, C. Zhu, F. Gan, X. Wu, G. Zhang, G. Tang, W. Chen *Opt. Mater.* **1997**, *8*, 249 ; (b) S. L. Guo, L. Xu, H. T. Wang, X. Z. You, N. B. Ming *Opt. Quantum Electron.* **2003**, *35*, 693 ; (c) J. T. Gopinath, M. Soljacic, E. P. Ippen, V. N. Fuflyigin, W. A. King, M. Shurgalin *J. Appl. Phys.* **2004**, *96*, 6931.
- (182) N. He, B. Li, H. Zhang, J. Hua, S. Jiang *Synth. Met.* **2012**, *162*, 217.
- (183) S.-i. Kato, T. Matsumoto, M. Shigeiwa, H. Gorohmaru, S. Maeda, T. Ishi-i, S. Mataka *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2303.
- (184) P. Dutta, W. Yang, S. H. Eom, S.-H. Lee *Organic Electronics* **2012**, *13*, 273.
- (185) V. D. Mihailetchi, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, M. T. Rispens *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 6849.
- (186) E. Ripaud, D. Demeter, T. Rousseau, E. Boucard-Cétol, M. Allain, R. Po, P. Leriche, J. Roncali *Dyes Pigm.* **2012**, *95*, 126.
- (187) (a) G. Gelinck, P. Heremans, K. Nomoto, T. D. Anthopoulos *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3778 ; (b) C. A. Di, F. Zhang, D. Zhu *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 313.
- (188) T. Sekitani, T. Yokota, U. Zschieschang, H. Klauk, S. Bauer, K. Takeuchi, M. Takamiya, T. Sakurai, T. Someya *Science* **2009**, *326*, 1516.
- (189) (a) T. Lei, Y. Cao, Y. Fan, C.-J. Liu, S.-C. Yuan, J. Pei *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6099 ; (b) C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu, D. Zhu *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2208 ; (c) T. Bilkay, K. Schulze, T. Egorov-Brening, K. Fink, S. Janietz *Org. Electron.* **2013**, *14*, 344.
- (190) (a) A. Facchetti *Organic Electronics II: More materials and Applications* **2012**, 137 ; (b) J. A. Letizia, S. Cronin, R. P. Ortiz, A. Facchetti, M. A. Ratner, T. J. Marks *Chemistry* **2010**, *16*, 1911.

Bibliographie

- (191) H. Usta, C. Risko, Z. Wang, H. Huang, M. K. Deliomeroğlu, A. Zhukhovitskiy, A. Facchetti, T. J. Marks *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5587.
- (192) M. J. Robb, S.-Y. Ku, F. G. Brunetti, C. J. Hawker *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 1263.
- (193) J. Mei, D. H. Kim, A. L. Ayzner, M. F. Toney, Z. Bao *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20130.
- (194) T. Lei, J. H. Dou, Z. J. Ma, C. H. Yao, C. J. Liu, J. Y. Wang, J. Pei *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20025.
- (195) S. Qu, H. Tian *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3039.
- (196) P. Sonar, S. P. Singh, Y. Li, M. S. Soh, A. Dodabalapur *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5409.
- (197) P. Sonar, G.-M. Ng, T. T. Lin, A. Dodabalapur, Z.-K. Chen *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3626.
- (198) B. P. Karsten, J. C. Bijleveld, R. A. J. Janssen *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 1554.
- (199) J. Li, Y. Zhao, H. S. Tan, Y. Guo, C. A. Di, G. Yu, Y. Liu, M. Lin, S. H. Lim, Y. Zhou, H. Su, B. S. Ong *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 754.
- (200) (a) H. Jiang *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 2007 ; (b) Y. Zhang, C. Kim, J. Lin, T.-Q. Nguyen *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 97.
- (201) N. S. Oxtoby, A. J. Blake, N. R. Champness, C. Wilson *CrystEngComm* **2003**, *5*, 82.
- (202) L. Zhang, S. Zeng, L. Yin, C. Ji, K. Li, Y. Li, Y. Wang *New J. Chem.* **2013**, *37*, 632.
- (203) J. Mei, K. R. Graham, R. Stalder, J. R. Reynolds *Org. Lett.* **2010**, *12*, 660.
- (204) R. Stalder, J. Mei, J. Subbiah, C. Grand, L. A. Estrada, F. So, J. R. Reynolds *Macromolecules* **2011**, *44*, 6303.
- (205) T. Sakamoto, K. Ohsawa *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 2323.
- (206) Y. Ren, Z. Liu, S. He, S. Zhao, J. Wang, R. Niu, W. Yin *Org. Process Res. Dev.* **2009**, *13*, 764.
- (207) W.-J. Wang, J.-S. Wang *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2005**, *440*, 147.
- (208) M. Santus *Acta Poloniae Pharm.* **1993**, *50*, 189.
- (209) E. D. Glendening, C. R. Landis, F. Weinhold *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2012**, *2*, 1.
- (210) V. Balachandran, T. Karthick, S. Perumal, A. Nataraj *Spectrochim. Acta, Part A* **2012**, *92*, 137.
- (211) H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512.
- (212) B. Valeur *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, 2001.
- (213) R. F. Kubin, A. N. Fletcher *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *99*, 49.
- (214) J. L. Zurita, M. L. G. De Soria, M. A. Postigo, M. Katz *J. Chem. Eng. Data* **1986**, *31*, 389.
- (215) C. Moreau, G. Douhéret *J. Chem. Thermodynamics* **1976**, *8*, 403.
- (216) M. I. Aralaguppi, C. V. Jadar, T. M. Aminabhavi *J. Chem. Eng. Data* **1999**, *44*, 216.

Production scientifique
relative aux travaux de thèse

Articles publiés dans un journal avec comité de lecture

1 *Design of New Tetrazine–Triphenylamine Bichromophores – Fluorescent Switching by Chemical Oxidation*, C. Quinton, V. Alain-Rizzo, C. Dumas-Verdes, G. Clavier, F. Miomandre, P. Audebert, *Eur. J. Org. Chem.*, **2012**, 7, 1394-1403

2 *Tetrazine–triphenylamine dyads: Influence of the nature of the linker on their properties*, C. Quinton, V. Alain-Rizzo, C. Dumas-Verdes, F. Miomandre, P. Audebert, *Electrochim. Acta*, **2013**, 693-701

Communications orales dans un congrès national/international

1 *New bichromophoric systems containing s-tetrazine and triphenylamine*, C. Quinton, V. Alain-Rizzo, C. Dumas-Verdes, P. Audebert, **2011**, Matériaux et Nanostructures Pi-Conjugués, Obernai, *congrès national*

2 *Nouveaux bichromophores tétrazine-triphénylamine : design, études photophysiques et applications*, C. Quinton, V. Alain-Rizzo, C. Dumas-Verdes, P. Audebert, **2011**, Groupe Français de Photochimie, Photophysique et Photoscience, Orsay, *congrès national*

3 *Nouveaux bichromophores à base de s-tétrazine et de triphénylamine : modulation des propriétés spectroscopiques par oxydo-réduction*, C. Quinton, V. Alain-Rizzo, C. Dumas-Verdes, P. Audebert, **2012**, Journées Francophones des Jeunes Physico-Chimistes, Dinard, *congrès national*

4 *New molecules based on s-tetrazine and triphenylamine for photovoltaic and two-photon absorption*, C. Quinton, V. Alain-Rizzo, C. Dumas-Verdes, P. Audebert, A. Rimboud, L. Vignau, S.-H. Chi, J. W. Perry, **2013**, 11th International Symposium on Functional π - Electron Systems, Arcachon, *congrès international*

5 *Fluorescence contrôlée par l'état rédox de dérivés de triphénylamine et de tétrazine*, C. Quinton, V. Alain-Rizzo, C. Dumas-Verdes, F. Miomandre, P. Audebert, **2013**, Journées d'Électrochimie, Paris, *congrès national*

6 *Synthesis of new compounds containing triphenylamine and s-tetrazine*, C. Quinton, V. Alain-Rizzo, C. Dumas-Verdes, G. Clavier, P. Audebert, L. Vignau, S.-H. Chi, J. W. Perry, **2013**, Journées de Chimie Organique, Palaiseau, *congrès national*

Communications par affiche dans un congrès national/international

1 *Synthèses de nouveaux bichromophores tétrazine – triphénylamine : vers la modulation de fluorescence par électrochimie*, C. Quinton, V. Alain-Rizzo, C. Dumas-Verdes, P. Audebert, **2010**, Journées de Chimie Organique, Palaiseau, *congrès national*

2 *Synthesis and Properties of New Bichromophoric Systems Containing Tetrazine and Triphenylamine*, C. Quinton, C. Dumas-Verdes, V. Alain-Rizzo, P. Audebert, **2011**, Rencontres de Chimie Organique, Saint Quentin en Yvelines, *congrès national*

3 *Everything you always wanted to know about Pinner reaction but you were afraid to ask*, C. Quinton, G. Clavier, V. Alain-Rizzo, C. Dumas-Verdes, P. Audebert, **2012**, Rencontres de Chimie Organique, Orsay, *congrès national*

4 *Design and photophysical studies of new tetrazine-triphenylamine bichromophores*, C. Quinton, V. Alain-Rizzo, C. Dumas-Verdes, G. Clavier, L. Vignau, P. Audebert, **2012**, IUPAC symposium on photochemistry, Coimbra, Portugal, *congrès international*

5 *Combined experimental and theoretical study of diaryl-s-tetrazine Pinner synthesis*, C. Quinton, V. Alain-Rizzo, C. Dumas-Verdes, P. Audebert, G. Clavier, **2013**, Journées de Chimie Organique, Palaiseau, *congrès national*

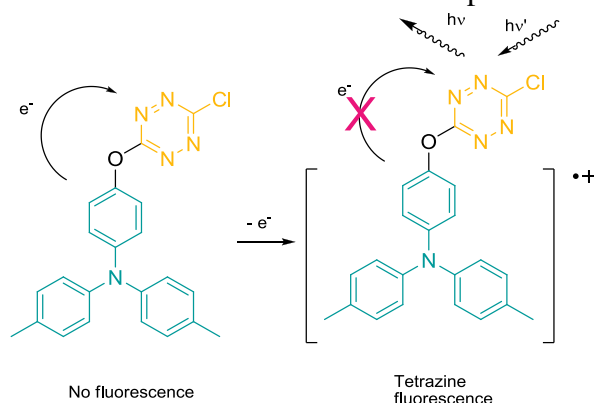
RÉSUMÉS DES ARTICLES

Design of New Tetrazine–Triphenylamine Bichromophores – Fluorescent Switching by Chemical Oxidation

European Journal of Organic Chemistry, 2012, 7, 1394-1403

C. Quinton, V. Alain-Rizzo, C. Dumas-Verdes, G. Clavier, F. Miomandre, P. Audebert

Fluorescence switch. Tetrazine-triphenylamine bichromophores linked by an oxygen atom were designed and synthesized. Their photophysical, electrochemical properties and theoretical calculations were investigated. These dyads lead to non fluorescent compounds in their neutral state because of photoinduced electron transfer. But by chemical oxidation (cation radical formation), tetrazine fluorescence was restored as explained in figure.

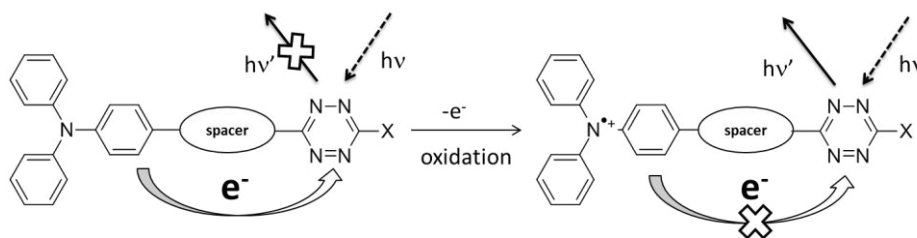


Tetrazine–triphenylamine dyads: Influence of the nature of the linker on their properties

Electrochimica Acta, 2013, 693-701

C. Quinton, V. Alain-Rizzo, C. Dumas-Verdes, F. Miomandre, P. Audebert

Original new electroactive dyads have been prepared, featuring two different electroactive groups, namely a triphenylamine and a tetrazine, linked through various linkers. We describe here the synthesis, the electrochemical and some photophysical properties of these molecules which are composed of two separate components, one triphenylamine, electron-rich unit, and one tetrazine, electron-poor unit. The electroactivity of both moieties of the molecule is quite apparent in each case and potentials depend upon the type of linker between the groups.

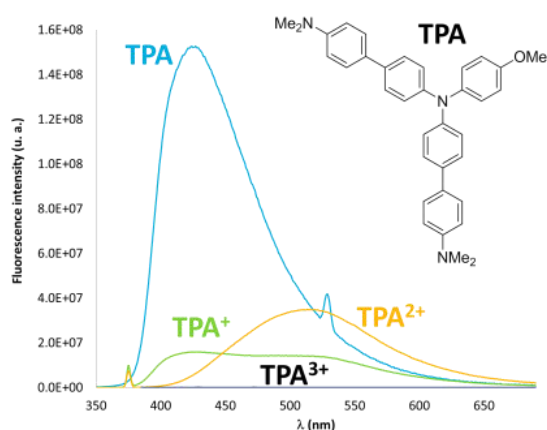


Redox- and pH induced fluorescence switch in a new triphenylamine with 7 stable active or non-active forms

Article soumis

C. Quinton, V. Alain-Rizzo, C. Dumas-Verdes, F. Miomandre, G. Clavier, P. Audebert

Triphenylamine derivative sensible to oxidation and protonation was designed and synthesized. Its photophysical, electrochemical properties and theoretical calculations were investigated. This compound leads to 7 redox or acidic stable states with various colour properties (yellow, green, blue, colorless). Emission properties can also be modulated with oxidation or protonation (purple, cyan, green, no fluorescence).

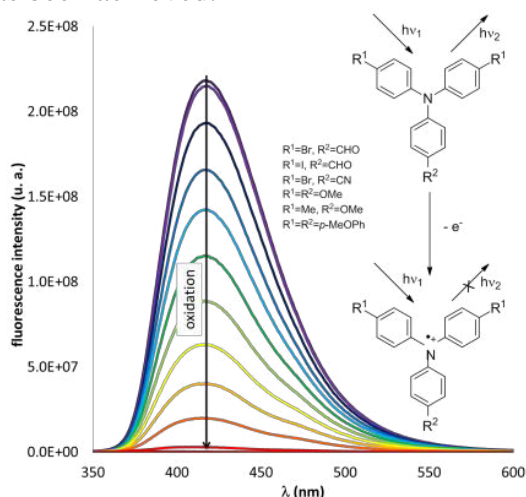


Redox-controlled fluorescence modulation (electrofluorochromism) in new triphenylamine derivatives

Article soumis

C. Quinton, C. Dumas-Verdes, G. Clavier, P. Audebert, F. Miomandre, V. Alain-Rizzo

Several triphenylamine derivatives have been synthesized and can be oxidized (either chemically or electrochemically) to give cation-radicals. They are fluorescent at their neutral state whereas the cation-radicals do not emit. Thus a redox fluorescent switch with a high contrast of around 1500 has been achieved.

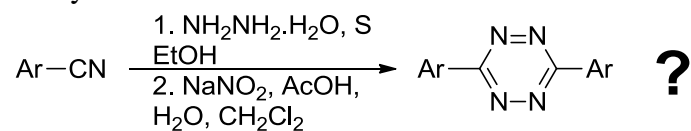


Combined experimental and theoretical study of diaryl-s-tetrazine Pinner synthesis

Article soumis

C. Quinton, V. Alain-Rizzo, C. Dumas-Verdes, P. Audebert, G. Clavier

A method based on NBO analyses following molecular-orbital calculations for understanding the reactivity of aryl nitriles in the Pinner synthesis of *s*-tetrazines is described. Calculation results allow predicting if an aryl nitrile will lead to *s*-tetrazine synthesis or if it will not react at all in the presence of hydrazine and sulfur.



« C'est vers le carbone, élément de la vie, que se tournait mon premier rêve littéraire [...] oui, je voulais raconter l'histoire d'un atome de carbone. [...] Le voici de nouveau parmi nous, dans un verre de lait. Il est inséré dans une longue chaîne, très compliquée, telle cependant que presque tous ses anneaux sont acceptés par le corps humain. Il est avalé, et comme toute structure vivante garde en soi une méfiance violente envers tout apport d'un autre matériau d'origine vivante, la chaîne est méticuleusement brisée, et les tronçons, un par un, acceptés ou repoussés. L'un, celui qui nous tient à cœur, franchit le seuil intestinal et pénètre dans le torrent sanguin ; il voyage, frappe à la porte d'une cellule nerveuse, entre et supplante un autre carbone qui en faisait partie. Cette cellule appartient à un cerveau, et ce cerveau est le mien, à moi qui suis en train d'écrire, et la cellule en question, ayant en elle l'atome en question, est à l'œuvre dans mon acte d'écrire, dans un gigantesque jeu minuscule que personne n'a encore décrit. C'est elle qui, en cet instant, sortie d'un enchevêtrement labyrinthique de oui ou de non, fait que ma main court sur le papier suivant un certain chemin, y trace des traits et des boucles qui sont des signes. Une double impulsion, vers le haut et vers le bas, entre deux niveaux d'énergie, guide cette main, la mienne, pour imprimer sur le papier : quoi ? Ce point. »

Primo Levi, Le système périodique

Les travaux présentés dans ce mémoire de thèse portent sur la synthèse et l'étude des propriétés spectroscopiques et électrochimiques de systèmes donneur-accepteur conçus pour des applications variées telles que l'électrofluorochromisme, l'absorption à deux photons et le photovoltaïque. La *s*-tétrazine a été choisie comme accepteur pour sa forte affinité électronique, ses propriétés émissives remarquables et sa capacité à s'organiser *via* des interactions intermoléculaires de type π -stacking. La triphénylamine a été sélectionnée comme donneur pour son faible potentiel d'ionisation, ses propriétés spectroscopiques (fortes absorption et émission) et la modulation facile de ses propriétés par changement de substituants.

Sept dérivés de triphénylamine ont été synthétisés ainsi que dix-huit nouveaux composés multichromophoriques à base de tétrazine et de triphénylamine présentant cinq liens différents et des substituants variés. Ils ont été caractérisés par électrochimie et spectroscopies (absorption, fluorescence stationnaire et résolue en temps) et des modélisations moléculaires de type TD-DFT ont été effectuées. L'étude de la modulation de leurs propriétés photophysiques par le changement de l'état rédox a ensuite été réalisée.

Dix composés présentant un lien permettant la conjugaison entre la triphénylamine et la tétrazine ont été synthétisés et caractérisés par électrochimie et spectroscopies. Les propriétés ont été corrélées aux résultats des calculs théoriques. Compte-tenu de leurs propriétés, six d'entre eux ont été testés en absorption à deux photons et deux ont été retenus pour être utilisés comme donneurs dans une cellule photovoltaïque organique.

Par ailleurs, deux réactions ont été étudiées en détail pour expliquer la formation des produits obtenus, inattendus au premier abord.

Mots-clés Système donneur-accepteur • Ingénierie moléculaire • Synthèse • Méthodologie • Électrofluorochromisme • Cellule photovoltaïque organique • Absorption à deux photons

This work deals with the synthesis and the spectroscopic and electrochemical studies of donor-acceptor systems which have been designed for electrofluorochromism, two-photon absorption and photovoltaics. *s*-Tetrazine has been chosen as the acceptor for its high electron affinity, its emission properties and its ability to structure a layer thanks to intermolecular interactions (π -stacking). Triphenylamine has been selected as the donor for its low ionization potential, its spectroscopic properties (high absorption and emission) and the easy modulation of its properties by changing the substituents.

Seven triphenylamine derivatives have been synthesized as well as eighteen new multichromophoric compounds based on tetrazine and triphenylamine which have five different links and various substituents. They have been characterized by electrochemistry and spectroscopies (absorption, steady state and time-resolved fluorescence) and TD-DFT molecular modeling has been done. The study of the modulation of the photophysical properties with the redox state has been then done.

Ten compounds with a conjugated link between the tetrazine and the triphenylamine have been synthesized and characterized by electrochemistry and spectroscopies. The properties have been correlated with the results obtained by theoretical calculations. Due to their properties, six of them have been tested in two-photon absorption and two of them have been selected to be used as a donor in an organic solar cell.

Moreover two reactions have been examined in depth in order to explain some unexpected synthesis results.

Keywords Donor-acceptor system • Molecular design • Synthesis • Methodology • Spectroscopy • Electrofluorochromism • Organic solar cell • Two-photon absorption

