



HAL
open science

Synthèse, études et application en électronique organique de nouveaux dérivés polycycliques aromatiques de la 1,4- dihydro-s-tétrazine

Enzo Dalloz

► **To cite this version:**

Enzo Dalloz. Synthèse, études et application en électronique organique de nouveaux dérivés polycycliques aromatiques de la 1,4- dihydro-s-tétrazine. Chimie théorique et/ou physique. Université Paris-Saclay, 2023. Français. NNT : 2023UPASF023 . tel-04114480

HAL Id: tel-04114480

<https://theses.hal.science/tel-04114480>

Submitted on 2 Jun 2023

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.

Synthèse, études et application en électronique
organique de nouveaux dérivés polycycliques
aromatiques de la 1,4- dihydro-s-tétrazine.

*Synthesis, studies and application in organic electronics of new polycyclic aromatic
derivatives of 1,4-dihydro-s-tetrazine.*

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay.

École doctorale n°571 : sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et
biosystèmes (2MIB).

Spécialité de doctorat : Chimie.

Graduate School : Chimie. Référent : ENS Paris-Saclay.

Thèse préparée au PPSM (Université Paris-Saclay, CNRS) sous la direction de **Gilles CLAVIER**,
directeur de recherche CNRS.

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 22 mars 2023, par

Enzo DALLOZ

Composition du Jury

Abderrahim YASSAR Directeur de Recherche CNRS, LPICM, Ecole Polytechnique.	Président
Jean-Cyrille HIERSO Professeur, ICMUB, Université de Bourgogne.	Rapporteur & Examineur
Christine VIDELOT-ACKERMANN Directrice de Recherche CNRS, CINAM, Université Aix-Marseille.	Rapporteuse & Examinatrice
Emmanuel ALLARD Maître de conférences, ILV, Université de Versailles Saint-Quentin-en- Yvelines.	Examineur
Laurence VIGNAU Professeure, IMS, Université de Bordeaux Talence.	Examinatrice

Abréviations.

AFM : Atomic Force Microscope.

BTD : 2,1,3-BenzoThiaDiazole.

CCM : Chromatographie sur Couche Mince.

DIPEA : *N,N*-diisopropyléthylamine.

DMF : *N,N*-DiMéthylFormamide.

DMSO : DiMéthylSulfOxyde.

DRX : Diffraction des Rayons X.

EA : Eletron Affinity.

ESD : Simplified Energy Splitting in Dimer.

ESP : ElectroStatic Potential.

ETL : Electrons Transport Layer.

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital.

HOSA : Acide Hydroxylamine *O*-Sulfonique.

HPLC : High Performance Liquid Chromatography.

HRMS : High Resolution Mass Spectrometry.

HTL : Holes Transport Layer.

IP : Ionization potential.

JFET : Junction Field Effect Transistor.

LUMO : Lowest Unoccupied Moleclar Orbital.

MESFET : MEtal Semiconductor Field Effect Transistor.

MESP : Molecular ElectroStatic Potential.

MOSFET : Metal Oxyde Semiconductor Field Effect Transistor.

MSH : *O*-MesityleneSulfonylHydroxylamine.

OLED : Organic Light Emitting Diode.

PEDOT:PSS : Poly(3,4-éthylèneDiOxyThiophène):Poly(Styrène Sulfonate)

SCLC : Space Charge Limited Current.

SOMO : Semi Occupied Molecular Orbital.

TD-DFT : Time Dependant-Density Functional Theory.

THF : TétraHydroFurane.

TMS : TriMéthylSilanes.

TOF : Time Of Flight Mass (Spectrometry).

Remerciements.

Mes premiers remerciements vont à mon directeur de thèse, Gilles Clavier. Merci d'avoir été si disponible et toujours à l'écoute (en distanciel on en présentiel). Merci de m'avoir fait confiance, et de m'avoir permis de travailler sur un sujet aussi ambitieux et pluridisciplinaire que celui-là. Cette thèse a été une vraie formation et j'ai continué d'apprendre durant ces trois ans. Ça a été un vrai plaisir de travailler avec toi.

Je remercie aussi les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail. Les discussions que nous avons eu lors de ma soutenance m'ont permis d'appréhender mon sujet sous le prisme de vos différentes spécialités et ainsi d'envisager encore plus toutes les pistes de recherche possible pour l'avenir.

Je remercie ensuite évidemment mes collègues de laboratoire. En particulier mes trois collègues de paillasse : Elise, Laurent et Mewenn. Elise, j'espère que tu n'imposeras pas la playlist de cette satanée clé USB aux autres (et pas de chansons de Noël avant le l'heure !). Laurent, je tiens particulièrement à te remercier d'avoir toujours été si optimiste dans ma détresse : « il n'y a pas de mauvais chimistes, que des ...ah tiens cet erlen juste là doit être à moi ! ». Mewenn, quant à toi, je te souhaite de finir brillamment cette thèse, comme tu l'as commencé (avec des basket Pokémon et une vitre de paillasses toute neuve).

Merci aussi aux autres collègues du laboratoire, à Cédric pour mater les ordinateurs capricieux (et s'improviser responsable technique lors de ma soutenance), à Pierre pour qui la chimie n'a certainement plus de secret, à Clémence, à Rémi, à Isabelle, à Vittor, à tous mes collègues thésards et post-doc. En particulier Benjamin avec qui j'ai fait équipe pendant ces sept années à l'ENS. Les fresques sur notre table, les lendemains de pot (R.I.P la cristallos), les domacs, les courses de chaises, les bails et j'en passe. Personne ne peut se vanter d'avoir eu un aussi bon binôme. Mec t'es au top. Merci à mes voisins de bureau, Aurélie et Clément, toujours partants pour faire la fête et faire les zouaves (d'ailleurs Sylvie est encore en congé mat' Aurélie !). Sans vous cette thèse n'aurait pas été pareil.

Je remercie aussi mes collègues italiens avec qui nous constituons un véritable cliché sur plusieurs pattes à parler fort dans les couloirs et à froncer les sourcils devant les pâtes du RU. Ragazzi, grazie. Vi auguro tante belle cose.

Ma thèse n'aurait pas été la même sans mes enseignements et mes enseignants. Merci à Cécile et à Jonathan qui avant d'être des collègues ont été mes professeurs. Merci Arnaud et Laure Lise (ALD et

LLC pour les intimes) pour m'avoir fait confiance et permis de faire une mission d'enseignement incroyable. C'est à vous que je dois le professeur intraitable que je suis aujourd'hui. Vous m'avez tant appris ! Merci à l'équipe technique du département, que je côtoie aussi depuis sept ans. Je passerai vous voir promis !

Un grand merci à tous mes amis incroyables qui m'ont supporté et toujours encouragé dans mes études. Je sais que j'ai été chiant avec mes cours improvisés de thermodynamique ou encore en brisant la magie des arcs-en-ciel parce qu'après tout c'est juste de la réfraction. Avoir des amis comme vous ça vaut tout l'or du monde.

Enfin, mes derniers remerciements, et sans doute les plus importants, vont à mes deux parents et à mon petit frère. Vous m'avez toujours encouragé à aller de l'avant et à être fier de moi. Je vous dois tout et si j'en suis ici aujourd'hui c'est grâce à vous. C'est à vous, à nonno et à nanna que je dédie ce travail.

Merci.

Contexte historique et problématique.

L'électronique organique est une expression qui, il y a quelques années aurait eue difficilement du sens au premier abord. En effet, « l'électronique » se rattache au domaine du courant électrique qu'on peut définir comme un mouvement d'ensemble de porteurs de charges électriques, généralement des électrons, au sein d'un matériau conducteur. Tandis que l'adjectif « organique » se réfère aux composés qui possèdent une structure chimique avec une ou plusieurs liaisons carbone-hydrogène. Les matériaux conducteurs largement utilisés, dans l'industrie par exemple, étaient des métaux et non des composés organiques qui étaient à *contrario* eux plutôt utilisés pour leurs propriétés isolantes. D'où vient alors cette dénomination ?

Vers la fin des années 1970, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid et H. Shirakawa (Figure i.1) (par la suite lauréats du prix Nobel de Chimie de l'année 2000), ont montré qu'après certaines modifications, un plastique (donc un composé organique) peut devenir conducteur d'électricité. Ils nomment naïvement ces matériaux des « métaux synthétiques », puisqu'ils allient la propriété de conduction de charges propre aux métaux et l'aspect organique puisqu'il s'agit de polymères carbonés.

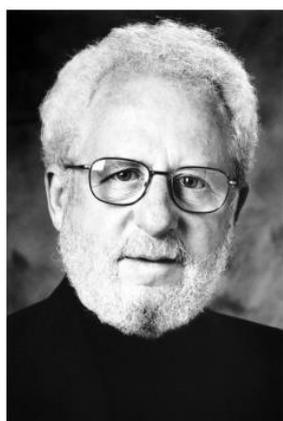


Photo from the Nobel Foundation archive.
Alan J. Heeger



Photo from the Nobel Foundation archive.
Alan G. MacDiarmid



Photo from the Nobel Foundation archive.
Hideki Shirakawa

Figure i.1 : Les trois prix Nobel de Chimie de l'année 2000 : Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid et Hideki Shirakawa.

On comprend alors qu'une charge peut se délocaliser le long d'une chaîne d'atomes qui possède une structure adéquate, dite conjuguée. La chimie se développe donc vers l'élaboration de polymères conducteurs à base de carbone et/ou d'autres hétéro-éléments.

Cependant, quelques années auparavant, dans les années 1950, Rudolph Marcus avait émis sa théorie de transfert d'électrons entre molécules distinctes et étudié la cinétique associée (pour laquelle il obtient le prix Nobel de chimie en 1992 (Figure i.2)). Les premières interrogations survinrent alors

d'elles-mêmes : existe-il un transfert de charge entre des molécules organiques non liées de manière covalentes (donc dans les hypothèses de Marcus) qui pourrait s'appliquer au domaine de l'électronique organique ? Autrement dit, des charges peuvent-elles transiter d'une molécule organique à une autre pour créer un courant ?



Photo from the Nobel
Foundation archive.

Rudolph A. Marcus

Figure i.2 : Prix Nobel de Chimie de l'année 1992 : Rudolph A. Marcus.

La réponse est évidemment oui et dépend fortement de la structure des composés organiques utilisés. Ces derniers possèdent une structure le plus souvent π -conjuguée ou alors un caractère aromatique. Tout le travail des chimistes est justement d'élaborer de nouvelles molécules afin d'optimiser ce transfert de charges intermoléculaire et de comprendre le fonctionnement qui en découle.

L'objectif de cette thèse est de comprendre comment se passe ce transfert de charge à l'échelle moléculaire en s'intéressant plus particulièrement à une nouvelle famille de composés jamais synthétisés et jamais étudiés dans le domaine de l'électronique organique : les dihydro-s-tétrazines.

Dans un premier temps, les paramètres clés qui gouvernent la constante de vitesse cinétique associée au transfert de charges intermoléculaires à l'échelle d'une puis de plusieurs molécules sont détaillés. On verra ensuite comment le chimiste peut intervenir pour moduler ces grandeurs et dans quel sens il est intéressant de les faire varier (chapitre I). Une fois ce cahier des charges mis en place, la stratégie de synthèse mise en place afin de parvenir à ces nouvelles tétrazines et les méthodes pour les fonctionnaliser (chapitre II) est détaillée. Dans le troisième chapitre, les propriétés moléculaires des composés obtenus sont étudiées. D'abord par la modélisation quantique puis par diverses mesures de spectroscopie et d'électrochimie (chapitre III). Et enfin dans le dernier chapitre, on change d'échelle d'abord en considérant plusieurs molécules puis en les incorporant dans des dispositifs macroscopiques pour des mesures préliminaires de mobilité de charges (chapitre IV).

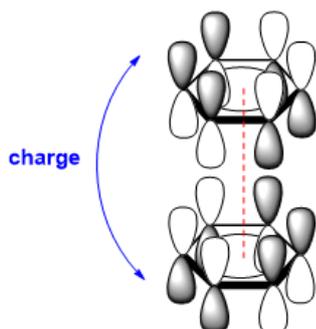
Table des matières.

I.	Etude bibliographique : l'électronique organique et le transport de charges.	16
A.	L'électronique organique : des électrons, des trous et de photons.....	16
1.	Les principaux dispositifs.	16
2.	Les cellules photovoltaïques organiques.....	19
3.	Transistors à effet de champs.....	21
B.	Phénomène de transport de charges.....	25
1.	Energie de réorganisation.	25
2.	Intégrale de transfert.....	31
C.	Modulation par l'ingénierie moléculaire.....	36
1.	Phénomène de π -stacking et arrangement cristallin.	36
2.	Influence de l'encombrement stérique.	39
3.	Fonctionnalisation par des halogènes ou des groupements électroattracteurs.	47
4.	Influence des hétéro-éléments.....	54
II.	Synthèses de composés comprenant un noyau tétrazine.	70
A.	Synthèse de la dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine et dérivés par voie « azote électrophile ».	72
1.	Stratégie de synthèse.....	72
2.	Préparation de la <i>O</i> -mesitylensulfonylhydroxylamine (MSH).....	74
3.	Préparation des sels de 1-amino-2-chloropyridinium mesitylensulfonate et dérivés. ...	76
4.	Formation de la dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine.	77
B.	Formation des dérivés halogénés de la dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine.	81
C.	Formation d'autres tétrazines par la même voie de synthèse.....	84
D.	Autres synthèses de dérivés de la dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine.....	86
1.	Réactions de type Pinner pour la formation de dérivés de la dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine.	86

2. Réactions de fonctionnalisation.	89
E. Réaction de formation de dérivés de la [1,2,4,5]tétrazino[1,6-a:4,3-a']diquinoxaline par voie « oxime ».....	92
1. Synthèse.	92
F. Fonctionnalisation des dérivés de la dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine par couplages organométalliques.....	94
1. Réactions de couplage par catalyse homogène.	94
2. Réactions de couplage de type Buchwald-Hartwig et Stille.....	95
3. Réactions de couplage de type Suzuki-Miyaura par couplage au palladium supporté.....	98
4. Réactions de couplage de type Buchwald-Hartwig par couplage au palladium supporté.	100
III. Modélisation, propriétés photo-physiques et redox des composés comprenant un noyau tétrazine.	108
A. Calculs de TD-DFT sur les composés comprenant un noyau tétrazine.	108
1. Modélisation des propriétés fondamentales de la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine.	108
2. Modélisation des propriétés photo-physiques des dérivés di-halogénés de la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine.	113
3. Modélisation des propriétés photo-physiques des dérivés de la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine substitués par des groupements électrodonneurs.....	117
4. Modélisation des propriétés photo-physiques des dérivés de la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine substitués par des groupements électroattracteurs.	123
5. Modélisation des propriétés photo-physiques des autres dérivés polycycliques contenant un centre tétrazine.....	126
B. Propriétés photo-physiques dérivés comprenant un noyau tétrazine en solution.	127
1. Propriétés spectroscopiques de la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine et ses dérivés di-halogénés en solution.	127
2. Propriétés spectroscopiques des dérivés de la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine substitués par des groupements électrodonneurs en solution.	131

3.	Propriétés spectroscopiques des autres tétrazines polycycliques aromatiques en solution.	132
C.	Propriétés d'oxydoréduction des composés comprenant un noyau tétrazine.	134
1.	Modélisation et calcul des orbitales SOMO et de la répartition de la densité de spin par calcul de DFT pour la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine et ses dérivés di-halogénés. ...	134
2.	Modélisation et calcul des orbitales SOMO et de la répartition de la densité de spin par calcul de DFT pour les dérivés de la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine substitués par des groupements électrodonneurs.	136
3.	Propriétés redox de la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine et des dérivés di-halogénés en solution.....	138
4.	Propriétés redox des dérivés de la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine substitués par des groupement aromatiques en solution.....	145
5.	Propriétés redox des autres tétrazines polycycliques aromatiques en solution.	150
IV.	Propriétés intermoléculaires des dérivés des tétrazines. Vers l'électronique organique.....	158
A.	Interactions intermoléculaires et arrangements cristallins.	158
1.	Analyse des surfaces de potentiel électrostatiques.	158
2.	Diffraction des rayons X sur monocristaux des dérivés de tétrazine.....	164
B.	Phénomène de transport de charge.	174
1.	Energie de réorganisation.	174
2.	Intégrales de transfert électronique.	178
C.	Dispositif et mesure de la mobilité de charge pour quelques tétrazines.....	188
1.	Incorporation des tétrazine sur des supports, propriétés morphologiques et topographiques.....	188
2.	Assemblage des dispositifs pour la mesure de μe^- et μh^+	194
3.	Mesure du courant limité par la charge d'espace (Space Charge Limited Current (SCLC)).	196

I. Etude bibliographique : l'électronique organique et le transport de charges.



Ce chapitre commence par présenter succinctement trois dispositifs classiques utilisés aujourd'hui dans le domaine de l'électronique organique. Il met en lumière les enjeux auxquels il faut faire face pour optimiser leurs performances et notamment à travers le choix de la couche organique. Le phénomène de transport de charges sera détaillé et notamment son évolution avec l'utilisation de l'ingénierie moléculaire. On dressera donc un ensemble de paramètres sur lesquels

le chimiste à la main pour optimiser le transfert de charges à l'échelle moléculaire.

A. L'électronique organique : des électrons, des trous et de photons.

1. Les principaux dispositifs.

a) Les diodes électroluminescentes organiques.

Les diodes électroluminescentes organiques (Organic Light Emitting Diode (OLED) en anglais) sont largement utilisées aujourd'hui pour leurs applications dans les écrans par exemple. Ce sont des dispositifs qui permettent d'émettre de la lumière sous l'effet d'un champ électrique extérieur (d'où leur dénomination). Si on s'intéresse de plus près à la structure d'une OLED, on peut voir que celle-ci est composée de plusieurs couches. La couche centrale, est celle dite émissive, c'est elle qui contient les molécules organiques principales. Cette couche émissive est prise en sandwich entre deux électrodes : la cathode (généralement du baryum ou du calcium recouvert d'aluminium) et l'anode (généralement de l'oxyde d'indium et d'étain (ITO)). Les électrons présents dans la HOMO des molécules organiques, sous l'influence d'un courant extérieur appliqué, vont migrer dans l'anode chargée positivement. Ils vont alors circuler jusqu'à rejoindre l'anode depuis laquelle ils seront injectés dans le niveau LUMO cette fois-ci. Là où se situaient les électrons, on observe alors la formation de trous (ou lacunes électroniques) dans le niveau HOMO. L'émission de lumière dans la couche émissive est due au phénomène spontané de recombinaison d'un électron avec un trou (formation d'un exciton) (Figure I.1).

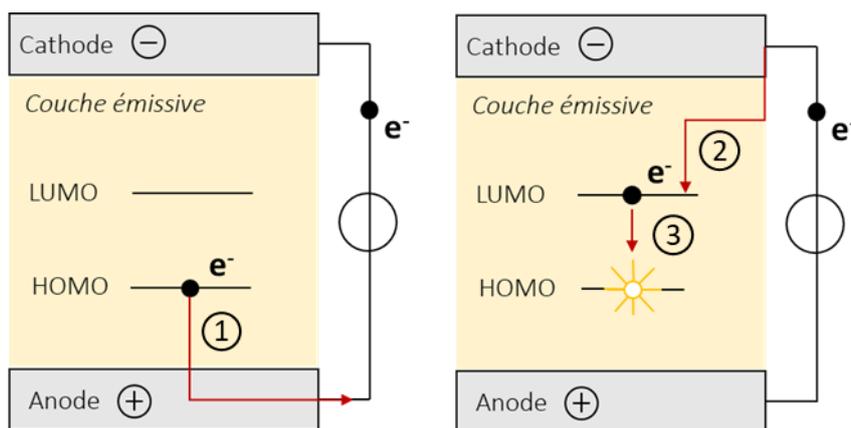


Figure I.1 : Schéma simplifié de fonctionnement d'une OLED.

Cependant ce procédé n'est pas aussi simple, les électrons ne migrent pas aussi facilement de la couche émissive à l'anode et de la cathode à la couche émissive ensuite. Cela est dû au fait qu'il existe une différence d'énergie entre les niveaux HOMO et LUMO de molécules organiques et ceux des électrodes (on parle d'ailleurs plus de travail de sortie dans le cas d'une phase solide comme les électrodes ici). C'est une barrière d'énergie à franchir pour les électrons, et donc pour le phénomène de transport de charges. Le transport des porteurs de charges a été étudiée par différentes méthodes pour les OLED, notamment par des mesures de temps de vol (TOF)¹ et par les mesures des caractéristiques courant-tension². Ces mesures montrent que la mobilité dépend du champs électrique \mathbf{E} et de la température \mathbf{T} :

$$\mu(\mathbf{E}, \mathbf{T}) = \mu(\mathbf{E} = \mathbf{0}, \mathbf{T}) \cdot \exp(\gamma\sqrt{\mathbf{E}}) \quad (\text{I.1})$$

Avec $\mu(\mathbf{E} = \mathbf{0}, \mathbf{T})$ la mobilité à champ nul et γ un paramètre empirique relié à la notion de désordre. Cette dépendance a été confirmée pour des valeurs de champs électrique allant jusqu'à $1 \text{ MV} \cdot \text{cm}^{-1}$ ³.

Que se passe-t-il alors au voisinage des jonctions ?

Décrivons plus particulièrement ce qu'il se passe lors de l'injection d'un électron de la cathode métallique vers les niveaux LUMO de la couche adjacente par exemple (étape numéro 2 sur la Figure I.1). En l'absence de champs électrique externe, il existe un écart entre le niveau de Fermi de la cathode métallique et celui du centre la bande LUMO de la couche émissive. Lorsqu'un contact entre l'électrode et la couche organique est établi, il y a une injection initiale d'électrons dans l'interface organique/métal. Il en résulte un potentiel local de « force image » ϕ entre ces électrons et les trous laissés dans le métal. Ce ϕ diminue avec l'augmentation de la distance dans la couche organique. L'application d'une polarisation directe abaisse l'énergie des états disponibles dans la couche organique par rapport à cette interface, ce qui entraîne un saut dans les états LUMO loin de l'interface. Ce phénomène se produit à

chaque interface. L'idée d'interposer plusieurs couches vectrices de porteurs entre les électrodes et la couche émissive va donc permettre d'avoir des sauts de charge plus faciles et moins abruptes. En fait ici l'idée est de rapprocher les niveaux énergétiques des couches voisines pour permettre de « plus petits sauts » aux charges (*Figure 1.2*). Ces dispositifs sont souvent appelés SMOLEDs pour *multilayer small molecular OLEDs* et peuvent être constitués de plusieurs couches d'épaisseur différentes.

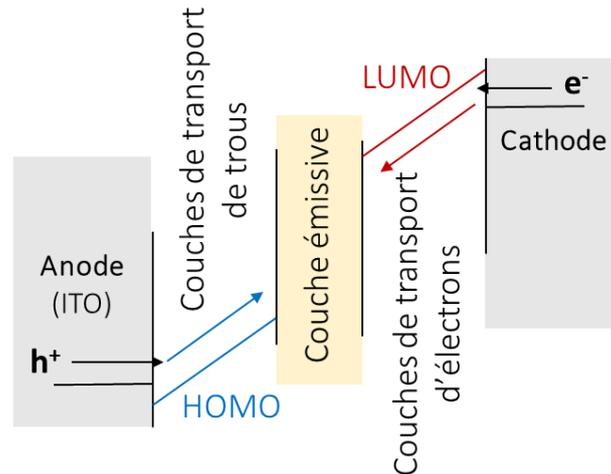


Figure 1.2 : Ajout de couches de transport de trous et d'électrons.

De manière plus concrète, une OLED se présente donc comme un empilement de différentes couches d'épaisseur et de composition variables dans un dispositif (*Figure 1.3*).

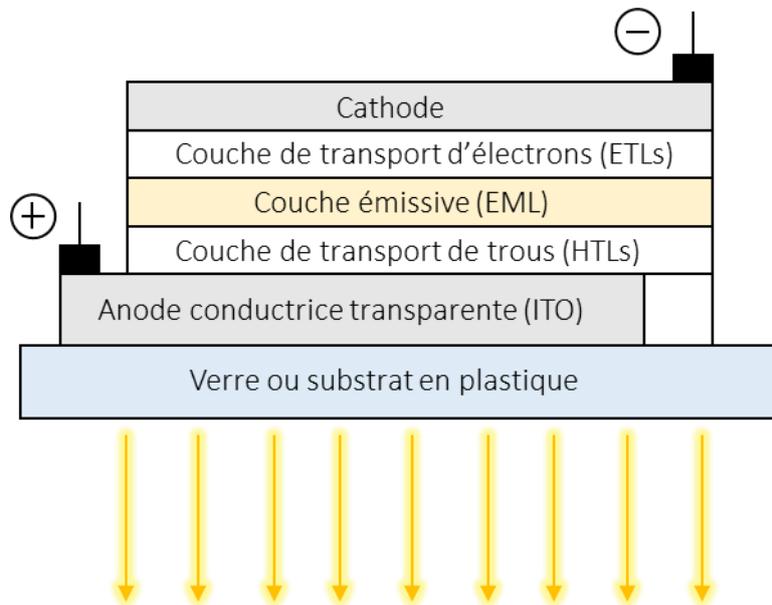


Figure 1.3 : Structure standard d'une OLED dans un dispositif.

Parmi les matériaux couramment utilisés on a par exemple :

- Pour les couches de transport de trous (HTLs pour Hole Transport Layers) 5-20 nm de phthalocyanine de cuivre (CuPc) et 20-50 nm de *N,N*-diphényl-*N,N*-bis(1-naphthylphényl)-1,1-biphényl-4,4-diamine (NPD).
- Pour la couche émissive (2-20 nm) (EML pour Emitting Layer) différents composés qui vont émettre dans les différentes couleurs. Typiquement pour l'UV-violet du 4,4-bis(9-carbazolyl)biphényle (CBP), pour le violet, du *N,N*-diphényl-*N,N*-bis(3-méthylphényl)-1,1-biphényl-4,4-diamine (TPD), pour le bleu du 4,4-bis(2,2-diphénylviny)-1,1-biphényl-19 (DPVBi), pour le vert un complexe d'aluminium tris(quinolinolate) (Alq_3), pour l'orange du rubrène dopé avec Alq_3 ou TPD et enfin pour le rouge un complexe de platine chélaté par une octaéthylporphyrine (PtOEP) dopé avec Alq_3 .
- Pour les couches de transport d'électrons (ETLs pour Electrons Transport Layers) environ 10 nm de 2,9-diméthyl-4,7-diphényl-1,10-phénanthroline (bathocuproïne (BCP)) qui va avoir comme rôle de bloquer les trous, suivi d'une couche d'environ 10 nm de Alq_3 . En ce qui concerne la couche de blocage de trous, le composé doit avoir une orbitale frontière la plus haute occupée (HOMO) la plus basse en énergie pour piéger efficacement les trous une orbitale frontière inoccupée (LUMO) la plus basse pour faciliter le transport des électrons.
- Enfin, pour la cathode d'aluminium une couche d'une épaisseur environ 1 nm de tampon LiF ou CsF.

Ici on perçoit déjà que la notion de transport de charges va directement impacter les caractéristiques du dispositif. La recombinaison de la paire électron-trou dans ce cas est un phénomène voulu. Cependant ce n'est pas toujours le cas, on peut justement vouloir séparer les charges comme dans le cas des cellules photovoltaïques.

2. Les cellules photovoltaïques organiques.

Les cellules photovoltaïques sont des dispositifs qui convertissent l'énergie solaire en énergie électrique. Elles sont composées de semiconducteurs, qui, une fois exposés à un rayonnement électromagnétique (comme la lumière visible), absorbent un photon. Il s'en suit alors une création d'une lacune électronique dans la couche de valence du matériau. En l'absence de dispositif supplémentaire, l'électron qui a subi la transition vers la bande de conduction se désexcite rapidement et se recombine avec la lacune électronique. Le principe alors d'une cellule photovoltaïque est de forcer les électrons et les trous à se diriger chacun vers une face opposée du matériau afin d'éviter la recombinaison. Cette polarisation locale entraîne la création d'une différence de potentiel (et donc d'une tension) entre les deux extrémités du matériau. Dans cette partie, nous nous intéresserons plus particulièrement aux cellules photovoltaïques organiques. Elles sont un type de cellule solaire où la couche qui absorbe la

radiation est composée de semi-conducteurs organiques, généralement des polymères, de petites molécules organiques ou des deux à la fois⁴.

La structure d'une cellule photovoltaïque organique est composée d'une couche active prise en sandwich entre deux électrodes (cathode et anode). Celles-ci servent à collecter les charges et à transmettre le courant généré au reste du circuit. De la même façon que pour les OLED, il y a entre les électrodes et la couche active des couches intermédiaires pour le transport (ETL et HTL). La couche active est souvent composée de deux matériaux différents^{5,6}. Un composé donneur d'électrons (D) avec un faible potentiel d'ionisation et un composé accepteur d'électrons (A) avec une haute affinité électronique (les notions de potentiel d'ionisation et d'affinité électronique seront discutées plus loin). On forme ainsi une structure bicouche au sein même de la couche active (*Figure I.4*).

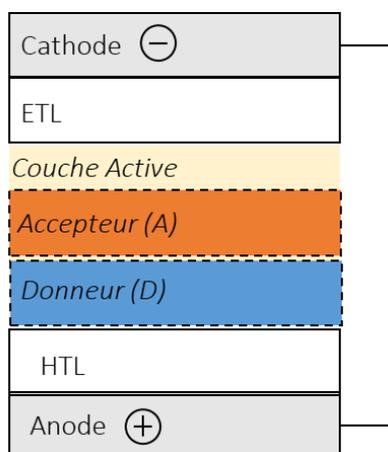


Figure I.4 : Schéma simplifié d'une cellule photovoltaïque organique en couches planes.

Le fonctionnement d'un tel dispositif peut se décrire en cinq étapes (*Figure I.5*) :

- Etape n°1 : l'absorption d'un photon dans la couche active entraîne la formation d'un exciton.
- Etape n°2 : cet exciton va diffuser à l'interface des couches donneur-accepteur.
- Etape n°3 : la paire électron-trou forme un état de transfert de charge dans lequel l'électron se trouve dans le matériau accepteur et le trou dans le matériau donneur.
- Etape n°4 : la paire électron-trou se dissocie en porteurs de charges distincts, l'électron est alors transféré dans la LUMO du donneur et le trou retourne dans la HOMO du donneur. Le transfert d'énergie du matériau donneur vers le matériau accepteur ainsi que la réduction de la recombinaison des paires électron-trou au sein du donneur ne sont possibles que si les niveaux d'énergie HOMO et LUMO du donneur sont légèrement supérieurs à ceux de l'accepteur.
- Etape n°5 : enfin les porteurs transportent les charges vers les électrodes.

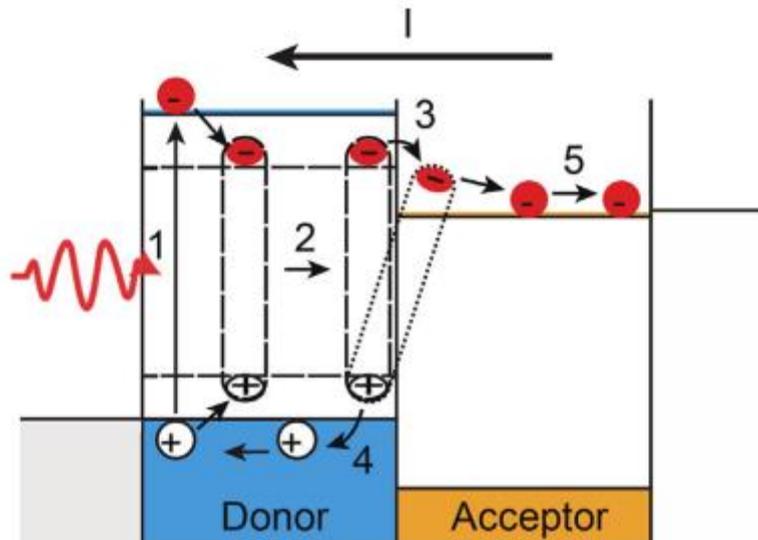


Figure I.5 : Schéma de fonctionnement de la génération d'un photo-courant dans une cellule photovoltaïque organique.

Lors de toutes ces étapes, il y a forcément des pertes qui vont diminuer l'efficacité du dispositif. Parmi ces pertes, on peut citer d'abord le fait que les photons ne seront pas tous absorbés. Les excitons qui seront générés par l'absorption d'un photon n'ont qu'un temps très court (de l'ordre de la nanoseconde) pour rejoindre l'interface donneur-accepteur (étape n°2). Il arrive alors que l'exciton n'est pas le temps d'y parvenir et qu'une recombinaison advienne avant. Cette recombinaison est dite géminée, c'est-à-dire qu'elle se produit entre les charges générées à partir du même exciton d'origine. Certains facteurs peuvent favoriser la recombinaison géminée, tels que des tailles de domaine supérieures à la longueur de diffusion de l'exciton, la délocalisation des états de transfert de charge ou les énergies de réorganisation moléculaire λ ⁷. Cette dernière notion sera étudiée en détails par la suite. A l'inverse, la recombinaison non géminée peut être influencée par des aspects comme des impuretés chimiques, l'épaisseur de la couche active ou encore la mobilité des porteurs de charge μ ⁷.

La notion de mobilité de charges va, ici aussi, avoir un impact sur l'efficacité du dispositif. Il existe un autre dispositif pour lequel la notion de mobilité de charges va être encore plus déterminante : les transistors à effet de champs.

3. Transistors à effet de champs.

Les transistors sont des dispositifs de type tripôles. Ce type de composant permet de faire passer un courant entre deux de ses bornes que l'on contrôle par une tension ou un courant appliqué à la troisième borne. Typiquement, entre deux contacts ohmiques (ou électrodes) : la source et le drain, on place un semi-conducteur dopé (on suppose par la suite qu'il s'agit d'un dopage N). Sur une face du

canal, on crée une zone semi-conductrice dopée P⁺ (concentration de dopant beaucoup plus forte que dans le canal N). Un autre contact ohmique, la grille, est déposé en contact avec les zones dopées P⁺ (Figure I.6).

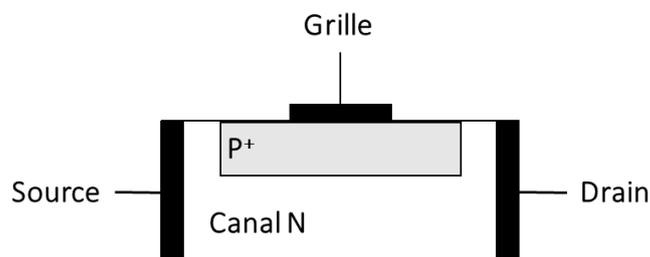


Figure I.6 : Représentation schématique d'un transistor simple.

Il existe de nombreuses familles de transistors : les transistors bipolaires, les transistors à effet de champ (JFET, MESFET et MOSFET) et depuis quelques années maintenant, les transistors faisant appel à des molécules organiques : les transistors à effet de champs organiques (OFETs) (Figure I.7).

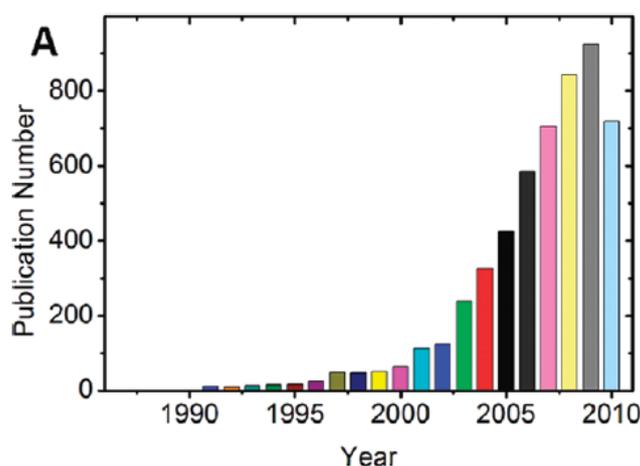


Figure I.7 : Distribution du nombre d'articles publiés en utilisant les mots clés « organic field effect transistor » ou « organic field effect transistors » dans la base de données Web of Science⁸.

Dans ce type de dispositifs, la couche semiconductrice est composée de polymères et/ou de petites molécules organiques conjuguées⁸. Comme dans le cas des précédents dispositifs (OLED et cellule photovoltaïque) les OFETs sont constitués de plusieurs couches et donc de plusieurs interfaces. Ce qui se passe au niveau de ces interfaces va hautement conditionner les performances de l'appareil (Figure I.8).

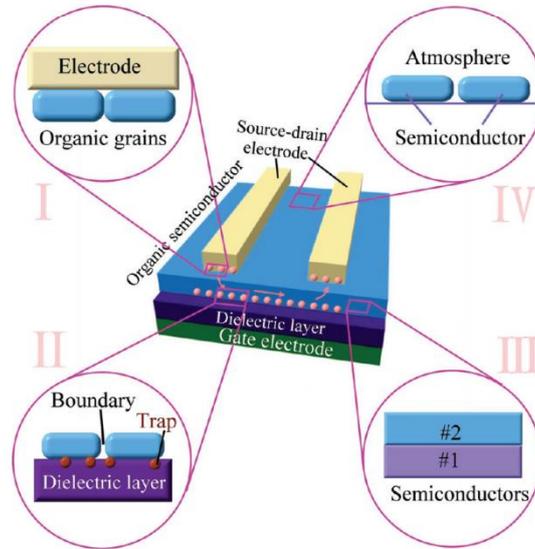


Figure I.8 : Représentation d'un OFET avec les différentes interfaces⁹.

Les performances d'un OFET dépendent majoritairement de deux processus : l'injection des porteurs de charges, qui se fait à l'interface électrode/couche organique et leur transport qui se fait à l'interface couche diélectrique/couche organique. L'ajout de couches organiques différentes montre une amélioration du transport de charge et permet même d'avoir des transistors ambipolaires ou capables d'émettre de la lumière (Organic Light-Emitting Transistors OLET)¹⁰. Afin d'améliorer les performances des OFETs, plusieurs géométries ont été fabriquées et classent les dispositifs en quatre grandes catégories *top-gate bottom-contact* (TGBC), *top-gate top-contact* (TGTC), *bottom-gate bottom-contact* (BGBC), et *bottom-gate top-contact* (BGTC) (Figure I.9) :

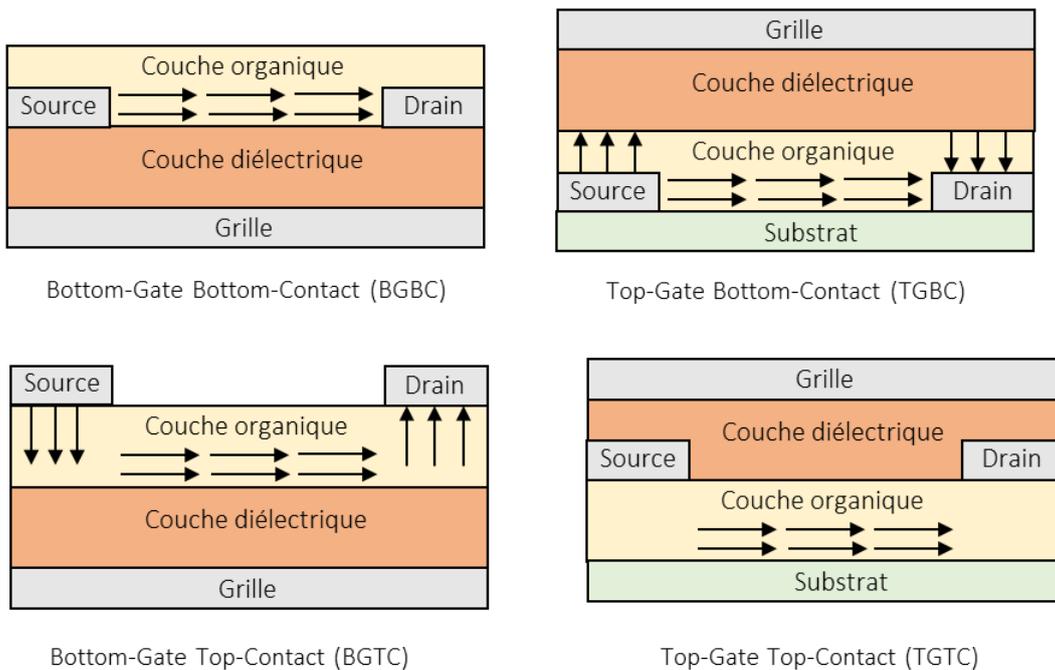


Figure I.9 : Les quatre catégories de dispositifs OFET.

Sur la base de ces différentes géométries il a été montré par exemple que celles BGTC et TGBC possèdent une plus grande zone de contact entre semi-conducteur organique et les électrodes et donc une zone d'injection plus grande, ce qui améliore leur performance par rapport aux deux autres. Pour assurer une injection des charges efficace il faut aussi que l'électrode soit compatible énergétiquement avec la couche de semiconducteur organique. C'est-à-dire qu'il faut que la barrière d'énergie ne soit pas trop grande pour permettre le saut des charges. L'introduction de couches intermédiaires tampon est une solution pour y parvenir. Cette stratégie permet d'avoir un saut en énergie moins grand mais aussi permet d'empêcher aux atomes métalliques de l'électrode de pénétrer dans la couche organique. Par exemple dans le cas d'un OFET avec du pentacène et une électrode en aluminium, l'écart énergétique entre les deux est d'environ 1 eV, ce qui amène à une valeur de mobilité de charge de $\mu = 2.8.10^{-3} \text{ cm}^2. \text{V}^{-1}. \text{s}^{-1}$. Lorsqu'une fine couche de trioxyde de molybdène MoO_3 est interposée entre les deux, l'écart énergétique diminue et la mobilité s'élève à $\mu = 0.4 \text{ cm}^2. \text{V}^{-1}. \text{s}^{-1}$.

On peut aussi changer la nature de l'électrode, par exemple, toujours dans le cas d'un OFET avec du pentacène, si on prend une électrode en cuivre, la barrière d'injection des trous à l'interface est de l'ordre de 0.5 eV. En fait cela est dû à la formation d'un gradient d'oxydes de cuivre Cu_xO (voir oxydation du pentacène plus loin (*Figure I.15*) pour expliquer la présence d'oxygène). La présence de ce gradient d'oxyde de cuivre va fortement rapprocher les niveaux de Fermi de l'électrode et de la couche organique ce qui va permettre une bien meilleure mobilité (*Figure I.10*).

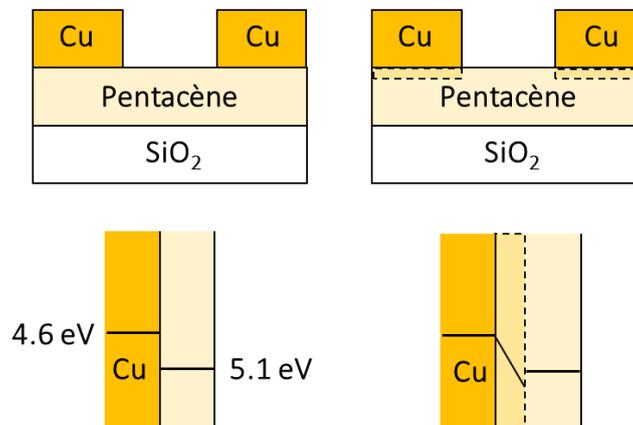


Figure I.10 : Jonction électrode de cuivre et couche de pentacène sans oxydes de cuivre (à gauche) et jonction avec une zone de gradient en oxydes de cuivre (en pointillés) qui réduit l'écart d'énergie entre les deux niveaux de Fermi (à droite).

Outre l'aspect purement macroscopique de la géométrie ou de la nature des électrodes, un autre moyen d'améliorer les performances d'un transistor est d'agir directement à l'échelle microscopique, au niveau des molécules de la couche organique. Pour cela, et comme pour les autres dispositifs, il va falloir analyser les paramètres moléculaires qui peuvent modifier le transport de charges intermoléculaires.

B. Phénomène de transport de charges.

Le système qui sera étudié dans cette partie sera soit une molécule isolée soit plusieurs molécules organisées par paires ou au sein d'un cristal. On centrera sur l'étude de dérivés de type oligoacènes qui possèdent une structure carbonée conjuguée assez proche (poly cycles aromatiques linéaires à 6 atomes) de celle des tétrazines de cette thèse. De plus avec ces exemples fils rouge, cela permettra de bien expliquer les paramètres et fixer les idées concrètement. On cherche à comprendre comment s'effectue le transfert de charges entre molécules voisines et de quels paramètres ce transfert dépend. Afin d'évaluer le phénomène de transport des électrons ou des trous, il existe deux paramètres importants décrits dans la littérature. Le premier est un paramètre intramoléculaire : l'énergie de réorganisation, et le second est un paramètre intermoléculaire : l'intégrale de transfert (aussi appelé couplage électronique).

1. Energie de réorganisation.

En ce qui concerne le premier paramètre, l'énergie de réorganisation, elle découle directement de la théorie de Marcus. Selon cette théorie, il s'agit d'évaluer le coût énergétique d'un changement de géométrie lorsqu'une molécule neutre subit l'ajout ou la perte d'une charge tel qu'un électron dans les procédés d'oxydoréduction. Cette énergie de réorganisation se sépare en deux contributions : λ_o qui représente l'énergie de réorganisation externe, c'est-à-dire en prenant en compte les molécules de solvant de la sphère de coordination de la molécule, et λ_i qui est l'énergie de réorganisation interne purement liée aux modifications du squelette moléculaire de la molécule. L'énergie de réorganisation totale λ_{totale} correspond à la somme de deux contributions :

$$\lambda_{totale} = \lambda_o + \lambda_i \quad (I.2)$$

La composante λ_o est généralement assez difficile d'accès directement et nécessite une grande puissance de calcul car elle impose de s'intéresser à l'environnement proche de la molécule (autrement dit à beaucoup d'interactions différentes qui varient selon la nature des atomes). Elle nécessite par exemple, de prendre en compte la polarisation électronique et le couplage électron-phonon des molécules voisines.

On peut toutefois y parvenir en considérant le modèle du continuum diélectrique et analyser les différentes composantes établies par Marcus¹². On considère ici un milieu continu (le solvant) qui va agir de manière uniforme en solvantant les espèces. On peut imaginer la solvation comme se produisant en deux étapes : (i) l'ion est plongé dans un milieu qui ne répond que par polarisation électronique et (ii) le milieu tend à l'équilibre thermique avec la charge ionique. L'énergie libre de

solvatation (ce qui correspond à λ_o dans notre cas) d'un ion isolé de rayon a (rayon de l'ion plus sa sphère de coordination interne), calculé par la théorie du continuum diélectrique est¹³ :

$$\lambda_o = (\Delta e)^2 \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \left(\frac{1}{2a} + \frac{1}{2a} - \frac{1}{R} \right) \quad (I.3)$$

Avec Δe la charge transférée, ϵ_∞ et ϵ_0 les constantes diélectriques optiques et statiques respectivement et R la distance qui sépare les deux espèces¹²⁻¹⁵.

La valeur de λ_o peut être de l'ordre de quelques eV^{14,15}. Ici on ne s'attardera pas sur cet aspect puisqu'il est lié à des interactions intermoléculaires avec d'autres molécules (celles du solvants). L'étude des composés de cette thèse sera plutôt faite dans le vide ou en phase solide (donc avec des molécules identiques voisines).

En ce qui concerne le second terme λ_i on peut encore le diviser en deux contributions. En effet si on considère l'équilibre suivant entre une molécule M dans son état fondamental M° et la même molécule dans son état excité ou chargé M^* :



On s'aperçoit qu'il faut évaluer l'énergie de réorganisation pour passer de la forme neutre vers la forme chargée et de la forme chargée vers la forme neutre due au saut de charge. On a donc :

$$\lambda_i = \lambda_{\text{neutre} \rightarrow \text{chargé}} + \lambda_{\text{chargé} \rightarrow \text{neutre}} \quad (I.5)$$

Ces deux grandeurs peuvent être calculées de différentes façons. La première, la plus simple, en utilisant directement des transitions adiabatiques ou verticales sur les surfaces d'énergies potentielles (*Figure I.11*). Pour se faire il faut plusieurs valeurs d'énergies. En optimisant la géométrie de la molécule neutre dans son état fondamental on obtient la valeur $E^\circ(M^\circ)$. On lui fait ensuite subir une transition verticale de type Franck-Condon (c'est-à-dire sans que les noyaux aient le temps de bouger pour adapter leur géométrie). On obtient alors la valeur $E^*(M^\circ)$. La différence entre ces deux grandeurs correspond au potentiel d'ionisation vertical (en rouge sur la *Figure I.11*). Ensuite l'énergie de la forme chargée dans son état fondamental est calculée pour obtenir la valeur $E^*(M^*)$. On fait ensuite subir une transition verticale à cette structure en mettant la charge à zéro afin d'obtenir la valeur de $E^\circ(M^*)$. On obtient alors l'énergie d'affinité électronique verticale (en bleu clair sur la *Figure I.11*).

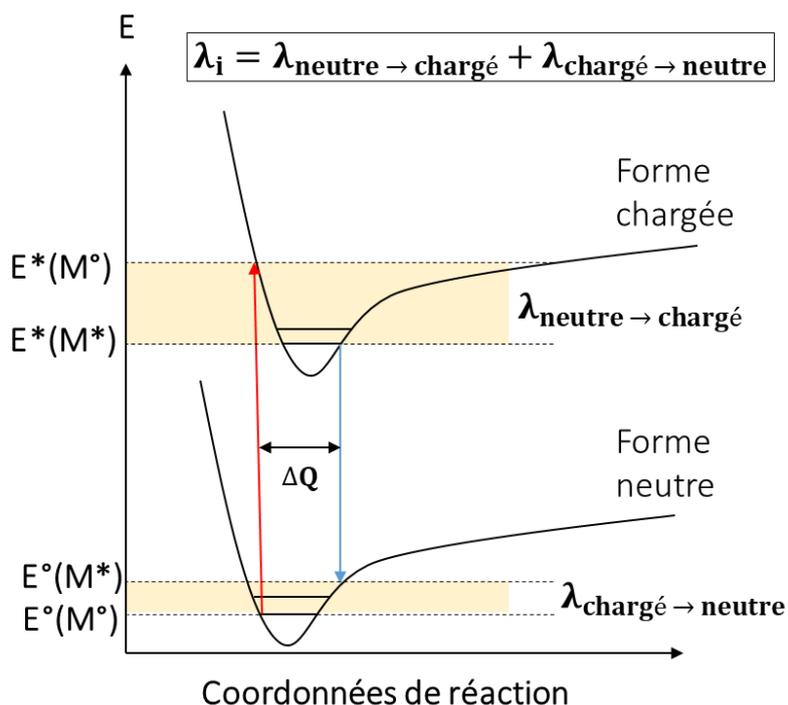


Figure I.11 : Schématisation des grandeurs $\lambda_{\text{neutre} \rightarrow \text{chargé}}$ et $\lambda_{\text{chargé} \rightarrow \text{neutre}}$ sur des surfaces d'énergies potentielles.

De simples calculs d'énergies et d'optimisation de géométrie peuvent donc menés à ces grandeurs. Jin Yong Lee *et al*¹⁶ a effectué ces calculs avec deux bases de Pople différentes pour les molécules isolées de pentacène et de picène. Les résultats pour l'écart HOMO-LUMO ($\Delta E(\mathbf{H} - \mathbf{L})$), les énergies de réorganisation pour les trous (λ_{hole}) et les électrons (λ_e), les potentiels d'ionisation théoriques ($\mathbf{IP}^{\text{theo}}$) et expérimentaux (\mathbf{IP}^{exp}) et les affinités électroniques théoriques ($\mathbf{EA}^{\text{theo}}$) et expérimentales (\mathbf{EA}^{exp}) sont rassemblés dans le Tableau I.1 :

Base utilisée	Pentacène		Picène	
	6-31G**(d,p)	6-31G	6-31G**(d,p)	6-31G
$\Delta E(\mathbf{H} - \mathbf{L})(\text{eV})$	2.186	2.236	4.187	4.250
$\lambda_{\text{hole}}(\text{meV})$	91	92	180	180
$\lambda_e(\text{meV})$	130	124	266	258
$\mathbf{IP}^{\text{theo}}(\text{eV})$	6.130	5.92	7.050	6.84
$\mathbf{IP}^{\text{exp}}(\text{eV})$	6.63±0.043		7.51±0.02	
$\mathbf{EA}^{\text{theo}}(\text{eV})$	1.492	1.115	0.419	0.013
$\mathbf{EA}^{\text{exp}}(\text{eV})$	1.392±0.043		0.5420±0.0080	

Tableau I.1 : Comparaison de différentes grandeurs entre le pentacène et le picène.

Grâce à ces données, on peut comparer, pour les deux composés, les valeurs d'énergies de réorganisation des électrons et des trous. Dans les deux cas, on voit que les valeurs de l'énergie de

réorganisation des trous λ_{hole} (valeurs **en vert dans le tableau**) sont à chaque fois inférieures à celles de l'énergie de réorganisation des électrons λ_e (valeurs **en rouge dans le tableau**). Cela signifie qu'on s'attend à ce que ces deux molécules possèdent une plus forte aptitude dans le transport de charge de type trous que de type électrons. On dit alors que ces deux molécules sont des semiconducteurs de type p (p car les trous sont en fait des charges positives). Si c'était le transport d'électrons qui était favorisé on dirait alors qu'il s'agit de semiconducteurs de type n (comme négatif).

Une autre méthode pour accéder à l'énergie de réorganisation passe par l'analyse des modes normaux. En effet on peut voir l'énergie de réorganisation comme l'énergie nécessaire pour revenir à un état stable via les degrés de libertés imposés par les modes normaux de déformation des liaisons entre les atomes d'une molécule. On peut la quantifier par sommation des λ_j , énergies de relaxation de chaque mode de vibration :

$$\lambda_i = \sum_{j=1}^N \lambda_j = \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} k_j \Delta Q_j^2 = \sum_{j=1}^N S_j \hbar \omega_j \quad (\text{I.6})$$

Avec ΔQ qui correspond au déplacement le long de d'une coordonnée normale entre la forme chargée et la forme neutre (voir *Figure I.11*), k_j la constante de force pour chaque mode normal de vibration, ω_j les fréquences associées et S_j le facteur de Huang-Rhys¹⁷ qui mesure la force du couplage électron-phonon pour chaque mode normal j . Cette méthode de calcul nécessite l'utilisation du programme DUSHIN de Reimers¹⁸ (ou autre) et ne fera pas l'objet de développements plus théoriques dans ce chapitre. On s'attachera seulement à montrer sur des cas concrets ce qu'elle peut apporter de plus par rapport à la première méthode.

De manière générale, plus l'énergie de réorganisation est faible, plus le phénomène de mobilité de charges et donc le transfert de charge sera facile. Avec la première méthode, comme il a été montré plus haut (*Figure I.11*) on parvient à obtenir une valeur quantitative de l'énergie de réorganisation. Avec la méthode d'analyse des modes normaux, en plus d'une valeur chiffrée, on peut distinguer précisément la contribution de chaque mode normal dans le processus de relaxation. Si l'on reprend les exemples du picène et du pentacène, on arrive à attribuer une valeur de fréquence (et donc un mouvement dans un directions de l'espace des modes normaux) associé à une valeur d'énergie (*Figure I.12*) :

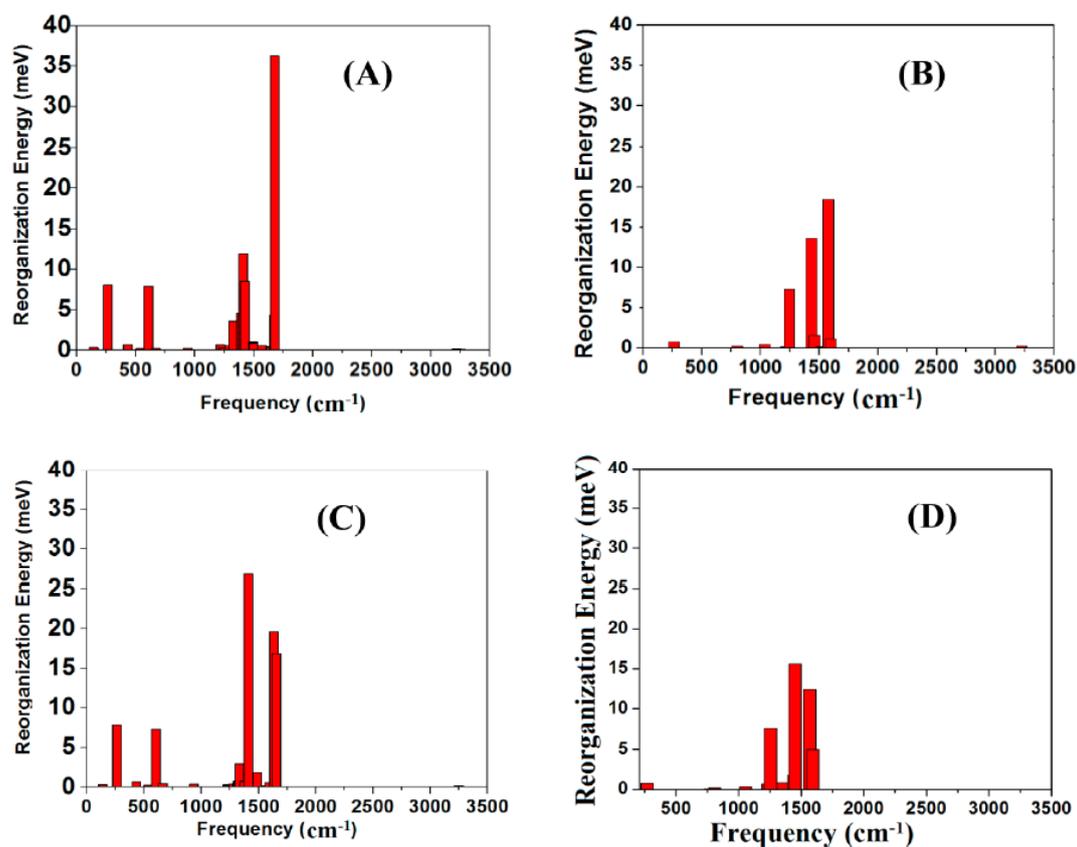


Figure I.12 : Comparaison de l'énergie de réorganisation pour le saut de trous pour différentes fréquences pour les formes neutres et cationiques : (A) picène neutre, (B) pentacène neutre, (C) picène cationique et (D) pentacène cationique. Les calculs sont menés avec une base de type Pople 6-31G¹⁶.

On voit que la contribution principale se situe dans la gamme de fréquences de 1300 cm⁻¹ à 1700 cm⁻¹ pour les deux molécules. La contribution et le nombre de modes normaux de relaxation dépend de la symétrie de la molécule considérée. Par exemple dans le cas du picène qui appartient au groupe **C_{2v}** les contributions majeures proviennent des modes de symétrie **A₁**. Dans la forme neutre, ils sont localisés à 1412 cm⁻¹ et 1676 cm⁻¹. Dans le picène cationique, plutôt autour de 1410 cm⁻¹, 1634 cm⁻¹ et 1656 cm⁻¹. On remarque aussi la présence de deux autres contributions non négligeables autour de 250 cm⁻¹ et 550 cm⁻¹. En revanche, dans le cas du pentacène, qui appartient au groupe de symétrie **D_{2h}** (et qui possède donc une plus grande symétrie que le picène), les modes normaux de vibrations associés à la relaxation sont autour de 1434 cm⁻¹ et 1575 cm⁻¹ pour la forme neutre et 1450 cm⁻¹ et 1568 cm⁻¹ pour la forme cationique. Les contributions autour de 500 cm⁻¹ sont absentes ici. Le nombre de modes et leur contribution à l'énergie de réorganisation est donc plus grande dans le picène qui possède une moins forte symétrie moléculaire (et donc plus de degré de liberté car moins contraint) que le pentacène totalement linéaire et plus rigide.

Afin d'abaisser l'énergie de réorganisation dans les composés de type phénacène et oligoacènes le nombre de cycles phényles a été augmenté (Figure I.13).

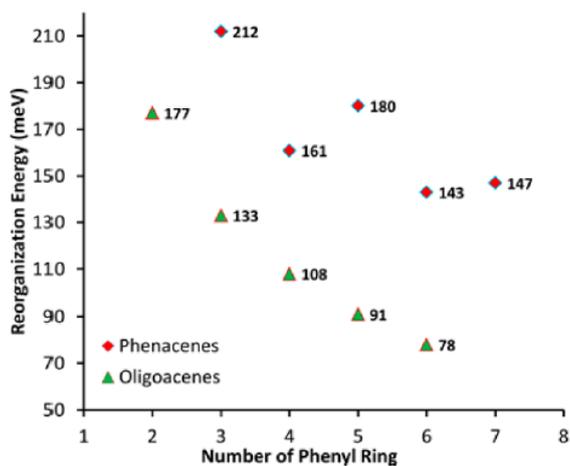


Figure I.13 : Energie de réorganisation pour le transport de trous λ_{hole} des séries phénacènes et oligoacènes¹⁶.

On remarque que plus le nombre de cycles phényles augmentent plus la valeur de l'énergie de réorganisation de trous λ_{hole} diminue. Cependant, si l'on regarde en parallèle, pour ces mêmes composés, les valeurs des potentiels d'ionisation **IP** on s'aperçoit qu'ils chutent aussi (Figure I.14) :

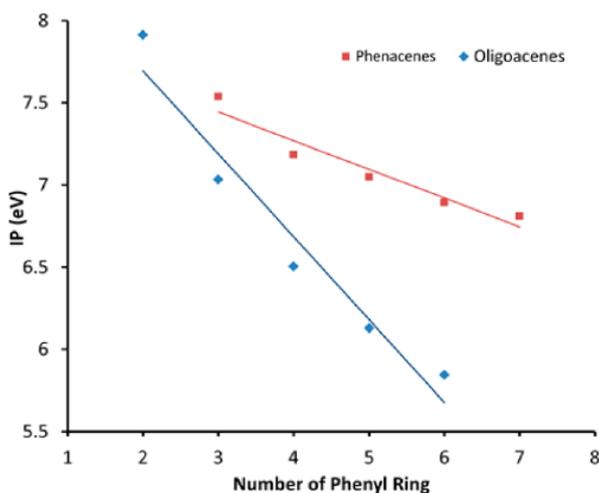


Figure I.14 : Valeurs des potentiels d'ionisation **IP** en fonctions du nombre de cycles phényles pour les deux familles de phénacènes et oligoacènes. Les lignes pleines sont des ajustements linéaires¹⁶.

Or plus la valeur du potentiel d'ionisation sera faible, plus il sera facile à ce composé de former un cation. Or dans l'atmosphère se trouvent des espèces anioniques comme OH^- (qui provient de H_2O) ou O^{2-} (qui provient de O_2) et qui peuvent réagir avec ces cations. Par exemple dans le cas du pentacène ou si on le met en présence de dioxygène, une partie se transforme en 6,13-pentacène quinone^{19,20} (Figure I.15).

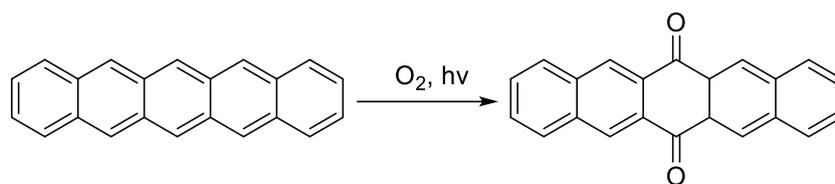


Figure I.15 : Oxydation du pentacène en 6,13-pentacène quinone par action du dioxygène.

La molécule de 6,13-pentacène quinone est l'impureté principale qu'on trouve dans le film des pentacène incorporés dans les dispositifs²⁰. C'est problématique car la conjugaison est rompue ce qui induit une chute drastique dans la mobilité des trous²¹. La stabilité à l'air est donc aussi un paramètre à prendre en compte dans la conception des molécules qui seront destinées à faire du transport de charges.

L'énergie de réorganisation est donc le premier paramètre important pour le transport de charge. C'est une grandeur moléculaire. Cependant, comme nous l'avons introduit dans les réactions de passage de la forme neutre M° vers la forme chargée M^ ou de la forme chargée M^* vers la forme neutre M° , il y a un saut de charge, on considère une paire de molécule. Il faut donc un paramètre qui rende compte de cela, un paramètre intermoléculaire. C'est l'intégrale de transfert électronique.*

2. Intégrale de transfert.

Cette intégrale de transfert, aussi appelée couplage électronique, quantifie la force de l'interaction qui lie deux molécules qui forment un dimère au sein d'un cristal. Dans un premier temps on peut considérer un modèle simple de deux molécules isolées qui forment un dimère en se liant par des interactions faibles non covalentes. Se faisant, on se place dans l'approximation ESD (Simplified Energy Splitting in Dimer) et on observe la formation de quatre niveaux d'énergies différentes : la HOMO-1, la HOMO, la LUMO et la LUMO+1 (Figure I.16). C'est analogue à la théorie de formation des orbitales moléculaires construite à partir des orbitales atomiques. Dans le cadre de cette approximation, on peut facilement identifier deux grandeurs : $\Delta E_{12,e}$ qui représente l'écart énergétique pour le transfert d'électrons (car les niveaux sont vides initialement et c'est les électrons qui vont y être transférés) et $\Delta E_{12,h}$ l'écart énergétique pour le transport de trous (puisque les couches initialement pleines d'électrons vont se retrouver lacunaires)^{17,22}. Dans ce modèle, on définit l'intégrale de transfert $t_{12,h}$ pour les trous comme :

$$t_{12,h} = \frac{1}{2} \sqrt{(E_{\text{HOMO}} - E_{\text{HOMO}-1})^2 - (\epsilon_2 - \epsilon_1)^2} = \frac{1}{2} \sqrt{\Delta E_{12,h}^2 - (\epsilon_2 - \epsilon_1)^2} \quad (\text{I.7})$$

avec ϵ_2 et ϵ_1 les énergies de site des deux molécules constituant le dimère. Et respectivement, on aura pour les électrons l'équivalent $t_{12,e}$ en considérant les énergies $E_{\text{LUMO}+1}$ et E_{LUMO} .

On comprend alors assez aisément que la valeur des intégrales de transfert dépend du couplage entre les différents niveaux d'énergie.

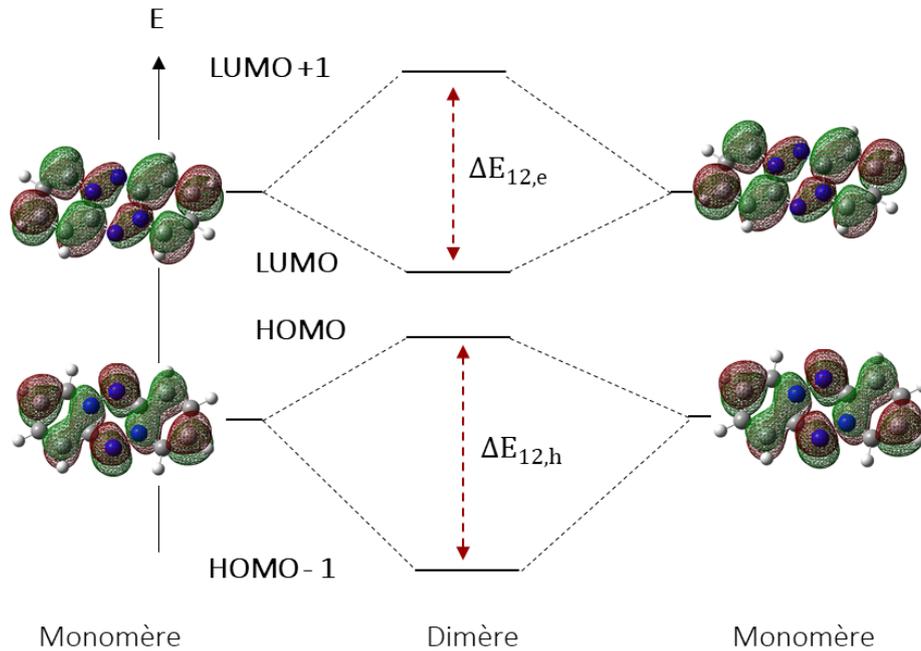


Figure I.16 : Représentation de l'approximation ESD (Simplified Energy Splitting in Dimer) conduisant à la formation de quatre niveaux d'énergie.

Dans les cas où les deux molécules sont équivalentes par translation dans le cristal, elles possèdent la même énergie de site ($\epsilon_2 = \epsilon_1$), l'intégrale de transfert se simplifie et donne :

$$t_{12} = \frac{\Delta E_{12}}{2} \quad (\text{I.8})$$

Dans le cas où les deux molécules ne sont pas équivalentes par translation simple pour un dimère (c'est le cas général), on ne peut pas appliquer cette approximation puisque l'énergie de site sera différente pour chacune des molécules. Cependant on reste dans l'approximation des orbitales frontières puisqu'on ne considérera que celles-ci pour les calculs. L'expression de l'intégrale de transfert $t_{\text{effective}}$ devient plus complexe et nécessite le calcul préalable de l'intégrale de recouvrement S_{ij} et des éléments de matrice t_{ij} , ϵ_i et ϵ_j . Concrètement, si on considère les orbitales frontières HOMO (par exemple) de la molécule 1 et de la molécule 2 qui constituent le dimère on a, avec le formalisme de Dirac et celui de la fonction d'onde dans l'espace \mathbb{R}^3 :

$$S_{12} = \langle \Phi_{\text{HOMO}}^1 | \Phi_{\text{HOMO}}^2 \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \Phi_{\text{HOMO}}^1{}^*(\mathbf{r}, \mathbf{t}) \Phi_{\text{HOMO}}^2(\mathbf{r}, \mathbf{t}) d^3\mathbf{r} \quad (\text{I.9})$$

$$\epsilon_1 = \langle \Phi_{\text{HOMO}}^1 | \hat{H} | \Phi_{\text{HOMO}}^1 \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \Phi_{\text{HOMO}}^1{}^*(\mathbf{r}, \mathbf{t}) \hat{H} \Phi_{\text{HOMO}}^1(\mathbf{r}, \mathbf{t}) d^3\mathbf{r} \quad (\text{I.10})$$

$$\epsilon_2 = \langle \Phi_{\text{HOMO}}^2 | \hat{H} | \Phi_{\text{HOMO}}^2 \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \Phi_{\text{HOMO}}^{2*}(\mathbf{r}, \mathbf{t}) \hat{H} \Phi_{\text{HOMO}}^2(\mathbf{r}, \mathbf{t}) \mathbf{d}^3\mathbf{r} \quad (\text{I. 11})$$

$$\mathbf{t}_{12} = \langle \Phi_{\text{HOMO}}^1 | \hat{H} | \Phi_{\text{HOMO}}^2 \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \Phi_{\text{HOMO}}^{1*}(\mathbf{r}, \mathbf{t}) \hat{H} \Phi_{\text{HOMO}}^2(\mathbf{r}, \mathbf{t}) \mathbf{d}^3\mathbf{r} \quad (\text{I. 12})$$

Toutes ces grandeurs représentent des intégrales au sens mathématique. L'expression de l'intégrale de transfert effective, qui prend en compte les effets de polarisation électrostatiques, devient :

$$\mathbf{t}_{\text{effective}} = \frac{\mathbf{t}_{12} - \frac{1}{2}(\epsilon_1 + \epsilon_2)\mathbf{S}_{12}}{1 - \mathbf{S}_{12}^2} \quad (\text{I. 13})$$

La notion d'intégrale de transfert et donc directement liée au couplage entre les électrons d'une paire de molécule.

Dans l'étude des cristaux de pentacène et de picène effectuée par Jin Yong Lee *et al*¹⁶ les deux méthodes ont été utilisées. Au sein des cristaux, les paires de dimères ont été identifiées par rapport à une molécule centrale (*Figure I.17*).

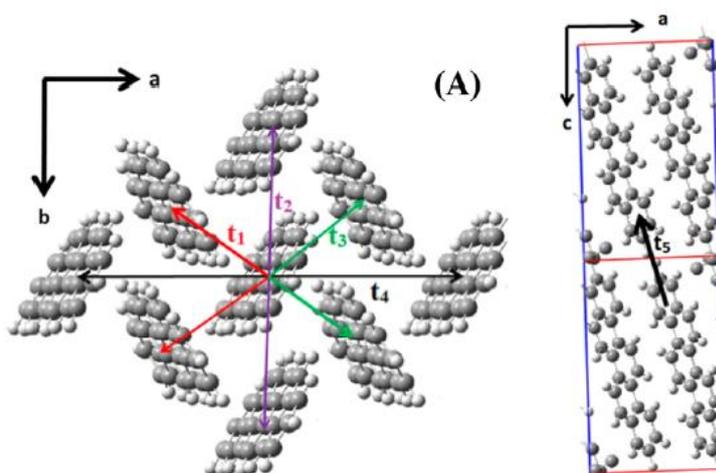


Figure I.17 : Identification des paires de molécules équivalentes par rapport à une molécule centrale de picène. Les intégrales de transfert équivalentes sont annotées avec une couleur identique.

Au sein du cristal du picène, cinq groupes de dimères sont identifiés. Les intégrales de transfert ont été calculées en résolvant les équations de Kohn-Sham (Tableau I.2) et par la méthode ESD (Tableau I.3) :

Méthode directe par le calcul					
Canal	t (eV)	ϵ_1 (eV)	ϵ_2 (eV)	S	$t_{\text{effective}}$ (eV)
t₁	0.130	-5.318	-4.590	-0.013	0.066
t₂	-0.142	-5.124	-5.124	0.014	-0.070
t₃	-0.114	-5.315	-5.315	0.012	-0.054
t₄	0.000	-5.007	-5.007	0.000	0.000
t₅	0.000	-5.112	-5.112	0.000	0.000

Tableau I.2 : Valeurs des intégrales de transfert dans un cristal de picène calculées par la méthode quantique directe.

Méthode de l'approximation ESD			
Canal	HOMO (eV)	HOMO-1 (eV)	$\Delta E/2$ (eV)
t₁	-5.219	-5.555	0.168
t₂	-5.438	-5.589	0.075
t₃	-5.264	-5.619	0.178
t₄	-5.468	-5.468	0.000
t₅	-5.537	-5.537	0.000

Tableau I.3 : Valeurs des intégrales de transfert dans un cristal de picène calculées par l'approximation ESD.

Dans les deux tableaux, si l'on regarde sur la deuxième ligne, l'intégrale de transfert **t₂**, calculée par la méthode ESD, possède une valeur très proche (**en vert**) de la valeur obtenue par la méthode directe. En effet, si on regarde le dimère associé à cette intégrale sur la *Figure I.17*, les deux molécules sont bien échangeables par simple translation le long de l'axe b. Leurs énergies de site (**en bleu**) est relativement similaire. En revanche, si on s'intéresse à la première ligne, l'intégrale de transfert **t₁**, on observe une grande différence de valeur chiffrée (**en orange**) entre les deux méthodes (plus du double). La molécule centrale de picène et celles voisines en **t₁** ne sont pas échangeables par simple translation (présence d'opération de rotation par exemple). Dans ce cas, la méthode ESD n'est pas du tout valable, il faudra utiliser la méthode directe par le calcul quantique.

Dans l'expression de l'intégrale de transfert, on voit apparaître l'intégrale de recouvrement. Autrement dit, la manière dont vont s'agencer les molécules voisines les unes par rapport aux autres va être très importante. On peut voir ce phénomène dans une étude de Ze-Fan Yao, Jie-Yu Wang et Jian Pei^{23,24} qui, en déplaçant artificiellement deux molécules de F₄-BDOPV-EH l'une par rapport à l'autre selon deux axes (un grand axe et un petit axe, *Figure I.18*) étudient l'évolution de l'intégrale de transfert pour le dimère.

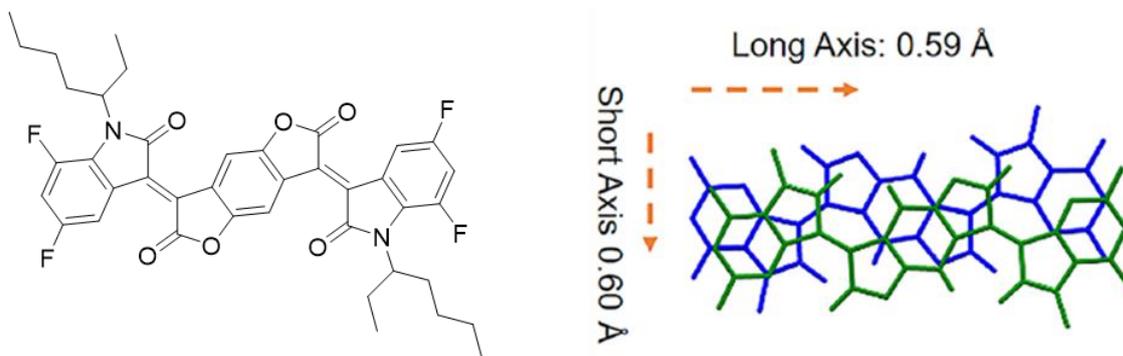


Figure I.18 : Structure de la molécule de F₄-BDOPV-EH (à gauche) et les deux translations effectuées le long des deux axes avec les dimensions du dimère de F₄-BDOPV-EH (à droite).

Les résultats sont présentés dans la **Figure I.19** qui trace la valeur de l'intégrale de transfert en fonction du déplacement additionnel imposé par les auteurs en partant de la situation où les deux molécules sont l'une au-dessus de l'autre sans décalage.

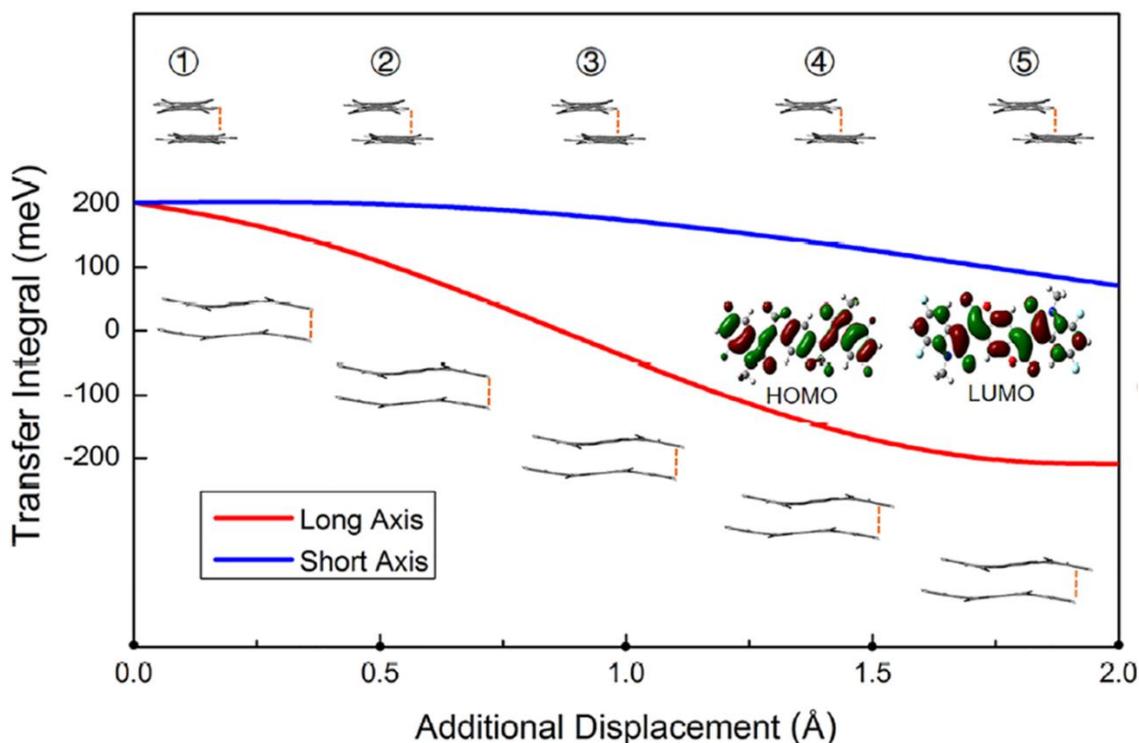


Figure I.19 : Valeurs de l'intégrale de transfert en fonction d'un déplacement par pas de 0.5 Å selon les grand et petit axes pour un dimère de F₄-BDOPV-EH²³.

On voit qu'il existe une différence notable de variation entre la courbe en rouge qui correspond au grand axe et celle en bleu qui correspond au petit axe de la molécule. Le long du grand axe du noyau conjugué, l'intégrale de transfert est nulle lorsque le déplacement vaut 0,86 Å et oscille entre ± 200 meV lorsque le déplacement va de 0 Å à 2,0 Å. En ce qui concerne le petit axe, l'intégrale de transfert ne montre pas de valeur nulle et décroît globalement de moitié au bout de 2.0 Å de déplacement.

Les deux paramètres que sont l'énergie de réorganisation λ et l'intégrale de transfert t , vont permettre de quantifier le transfert de charge ainsi que la mobilité de charge. En effet, dans la théorie de Marcus, la constante de vitesse k du transfert de charge a pour expression²⁵ :

$$k(\lambda, t) = \frac{4\pi^2}{h} \cdot \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \cdot t^2 \cdot \exp\left(-\frac{\lambda}{4\pi k_B T}\right) \quad (\text{I. 14})$$

Avec h la constante de Planck et k_B la constante de Boltzmann.

Si on analyse le comportement asymptotique, pour avoir une grande valeur de k , donc pour avoir un transfert de charges efficace, il faut une grande valeur d'intégrale de transfert (proportionnel au carré) et une faible valeur d'énergie de réorganisation (racine carrée inversement proportionnelle et exponentielle décroissante). Finalement, la mobilité de charges μ est obtenue par la relation d'Einstein¹⁶ :

$$\mu = \frac{ed^2k}{2k_B T} \quad (\text{I. 15})$$

Avec e la charge élémentaire et d la distance de transport du centre de la molécule vers le centre du dimère.

Comment modifier alors ces valeurs de λ et de t ?

Ici nous avons considéré au maximum deux molécules engagées dans un dimère par exemple. Mais dans la réalité, plusieurs molécules sont voisines les unes des autres dans un cristal. Comment s'arrangent alors ces molécules entre elles et comment le chimiste, grâce à l'ingénierie moléculaire, peut agir sur cet arrangement et sur les valeurs de λ et de t ?

C. Modulation par l'ingénierie moléculaire.

1. Phénomène de π -stacking et arrangement cristallin.

Les molécules qui nous intéressent ici appartiennent à la catégorie des molécules dites aromatiques. Ces molécules possèdent un ou plusieurs cycles plans dont la structure permet la délocalisation électronique par une alternance de liaisons simple et double. Ces molécules possèdent une majorité d'atomes de carbones mais peuvent aussi contenir des hétéro éléments. Au sein d'une matrice de telles molécules, le transfert de charge se fait de manière intermoléculaire. Il est donc important de comprendre la nature des interactions qui les lient. Pour illustrer ce phénomène considérons dans un premier temps, des molécules de benzène, le plus classique des cycles aromatiques carboné. Les orbitales $2p_z$ des atomes de carbones ne sont pas hybridées et sont parfaitement orthogonales au plan

de molécule. Entre deux molécules de benzène, on pense de manière intuitive que les interactions se font par recouvrement de ces orbitales. Ce phénomène est souvent appelé le π -stacking (*Figure I.20*).

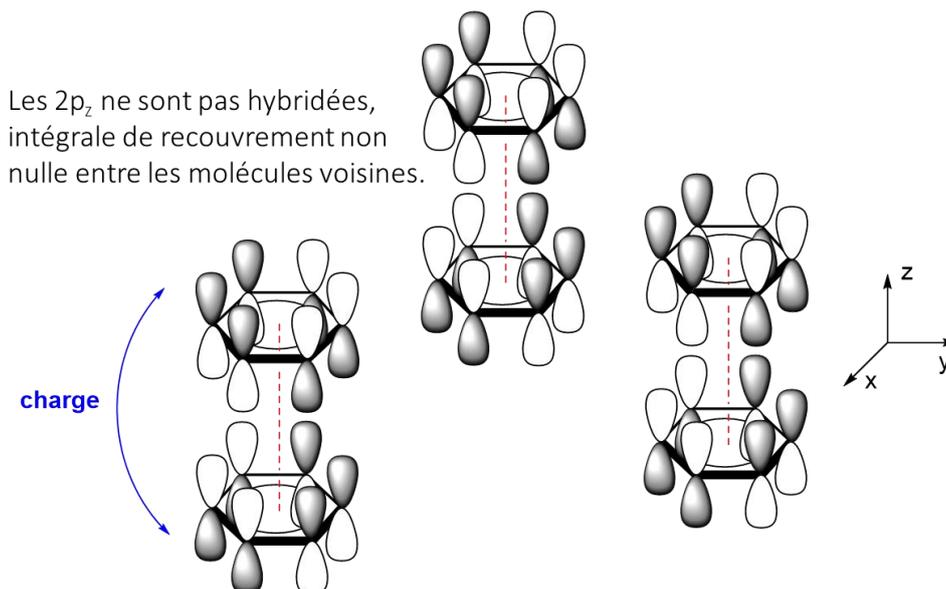


Figure I.20 : Schématisation des interactions face à face de type π sur les molécules de benzène.

Cependant, ce terme a fait l'objet de nombreuses études et est de plus en plus controversé²⁶⁻²⁹. Si l'on modélise plus globalement le nuage électronique autour du benzène, on s'aperçoit que des interactions entre charges opposées peuvent aussi se faire autrement que comme illustré sur la Figure I.20. Ce dernier point montre que la description purement symétrique de recouvrement orbitaire est incomplète puisque qu'elle imposerait aux molécules d'être face à face. La densité d'électrons π sur la plupart des cycles aromatiques crée en fait un moment quadripolaire avec une charge négative partielle au-dessus et en dessous des faces du cycle (**en rouge** sur la *Figure I.21*) et une charge positive partielle en périphérie (**en bleu** sur la *Figure I.21*). De tels moments quadripolaires à proximité devraient éviter l'empilement parallèle centré sur la face au profit d'interactions bord à face perpendiculaires ou d'un empilement parallèle décentré. En effet il existe plusieurs catégories principales d'interactions dans l'espace pour de tels systèmes aromatiques. La nature du cycle aromatique et son caractère riche en électrons (comme le benzène ou les 1,5-dialkoxynaphtalènes DAN par exemple) ou déficitaire en électrons (comme les 1,4,5,8-naphtalènetetracarboxyliques diimides NDI) va avoir beaucoup d'influence. Hunter et Sanders proposent d'ailleurs un modèle dans lequel ils ne parlent plus d'interactions π - π , mais plutôt de « polar/ π considerations »³⁰. En effet dans le cas d'un noyau aromatique très électroattracteur, celui-ci va fortement polariser le nuage électronique d'une autre molécule voisine différente.

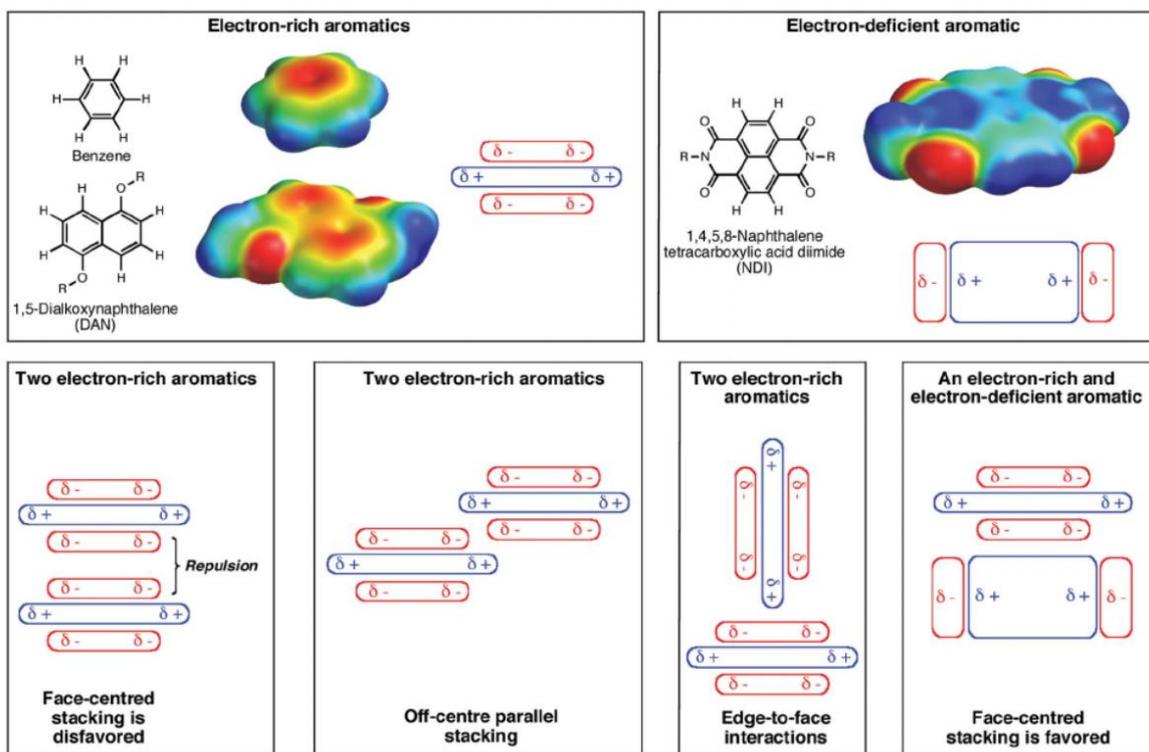


Figure I.21 : Schéma qualitatif pour la description des interactions électrostatiques pour les molécules aromatiques. Des quadripôles sont représentés pour les cycles aromatiques plus riches en électrons, tels que le benzène et le 1,5-dialkoxy-naphtalène (DAN), ainsi que les composés aromatiques déficients en électrons, tels que le diimide 1,4,5,8-naphtalène-tétracarboxylique (NDI) qui contiennent des groupes fortement attracteurs d'électrons. Les différents modes d'empilement sont présentés, en insistant sur les lieux d'attraction ou de répulsion électrostatique²⁶.

Ces interactions locales ont une répercussion à plus grande échelle sur l'arrangement de toutes les molécules au sein d'un cristal. On peut les classer selon des motifs récurrents (*Figure I.22*). On notera qu'on reconnaît directement l'influence du modèle électrostatique évoqué ci-dessus. Par exemple l'arrangement **A** dit en arêtes de poissons (« herringbone stacking ») possède certainement une grande part d'interactions « en T » contrairement aux autres arrangements formant des plans glissés (**B**, « slipped stacking »), analogue à un empilement de briques (**C**, brick layer stacking) ou parallèles parfaitement alignés (**D**, « cofacial stacking »)

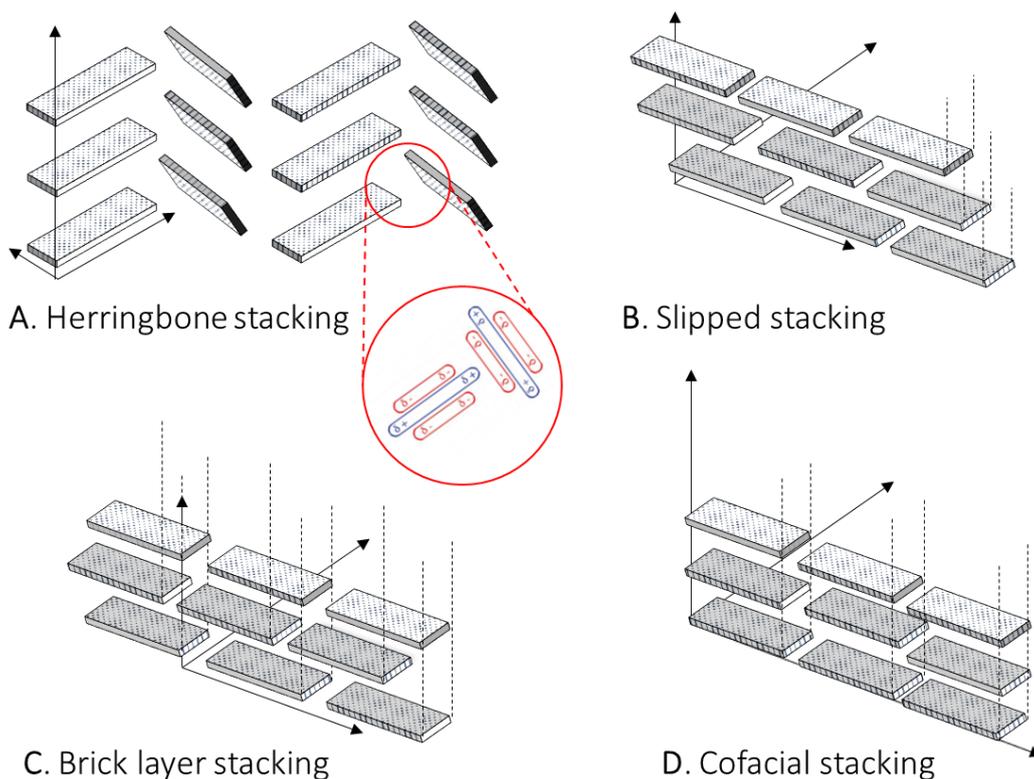


Figure I.22 : Différents motifs d'arrangements au sein d'une maille cristalline pour des molécules conjuguées. Adapté de l'article de Richard P. Matthews, Tom Welton et Patricia A. Hunt³¹.

Il semble assez évident que la nature de l'arrangement entre plusieurs molécules va avoir un impact direct sur des propriétés telles que le transfert de charge.

Est-il alors possible de moduler ces arrangements en agissant directement sur la structure moléculaire ? Quelles sont les grands facteurs sur lesquels jouer ?

2. Influence de l'encombrement stérique.

Afin de répondre à ces questions, trois grands aspects seront développés dans ce chapitre. En commençant par le plus intuitif : l'encombrement stérique. En effet il semble assez juste de penser qu'en fonction du volume occupé par les molécules elles auront plus au moins de mal à s'agencer entre elles. Reprenons le cas du pentacène étudié plus haut.

Le pentacène a deux phases cristallines³² et il s'empile généralement en mode arêtes de poisson³³. À basse température la phase cristalline du pentacène (pentacène-LT), possède trois intégrales de transfert pour les trous qui valent **44 meV**, **75 meV** et **34 meV**³⁴. Afin d'améliorer les propriétés de solubilité, de stabilité (voir réaction d'oxydation du pentacène plus haut) et de recouvrement entre orbitales, des groupements encombrants ont été ajoutés dans différentes positions. Des études ont

permis de différencier deux types de positions de fonctionnalisation pour les dérivés oligocènes⁸. On distingue donc les positions dites finales (end positions) et les positions dites péri (*Figure 1.23*).

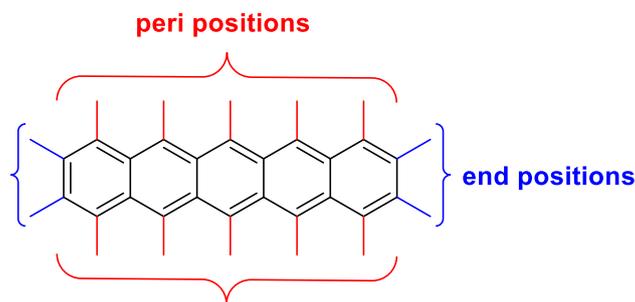


Figure 1.23 : Positions finales (end positions) et positions péri (peri positions) sur le pentacène.

Différents dérivés du pentacène fonctionnalisés en positions finales ont ainsi été synthétisés et étudiés^{35,36} (*Figure 1.24*).

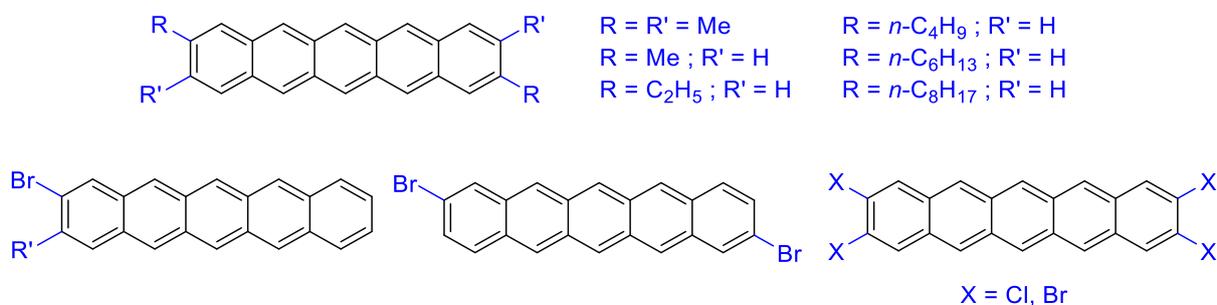


Figure 1.24 : Dérivés du pentacène fonctionnalisés en positions finales. Groupements de type alkyles (en haut) et halogènes (en bas).

La fonctionnalisation en ces positions est le plus souvent utilisée pour améliorer les propriétés de solubilité et montrent aussi une amélioration de la stabilité des composés^{37,38}. Par exemple la stabilité thermique du 2,3,9,10-tétraméthyl-pentacène (Me₄PENT, *Figure 1.24*) est meilleure que celle du pentacène seul³⁵, mais est plus sensible à l'oxydation en raison de son niveau d'énergie HOMO plus élevé (environ 0,2 eV supérieur au pentacène). Les OFET basés sur le Me₄PENT présentent une mobilité de $\mu = 0.31 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. D'autres dérivés du pentacène cette fois di-alkylés ont également été étudiés. Le groupe de Kelley a testé les propriétés de transport de charge du 2,9-diméthylpentacène (*Figure 1.24*) et a découvert que la mobilité de charges atteignait $\mu = 2.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cependant l'allongement des chaînes alkyles en ces positions montrent une diminution de mobilité de charges.

La fonctionnalisation sur les autres positions (peri positions) montre de meilleurs résultats. En effet cela modifie de manière plus significative les interactions intermoléculaires, notamment les interactions entre les liaisons C-H et les orbitales π , qui entraînent un arrangement bord-à-face (« en T ») défavorable pour le transport de charges^{39,40}. Considérons le cas pour lequel la molécule de pentacène est substituée en positions péri centrale par des groupements volumineux TrilsoPropyl Silanes. La

molécule résultante est appelée TIPS-pentacène et cristallise en mode mur de briques⁴¹ (*Figure I.25*). On remarque que la présence des deux groupements encombrants modifie les interactions de formation des dimères. En effet, leur contrainte impose une plus grande zone de recouvrement de la zone conjuguée pour les deux molécules (cercles en pointillés rouges ci-dessous). On passe d'un mode arêtes de poisson à un empilement mur de briques avec beaucoup plus d'interactions π - π favorables au transport de charges (voir *Figure I.20*).

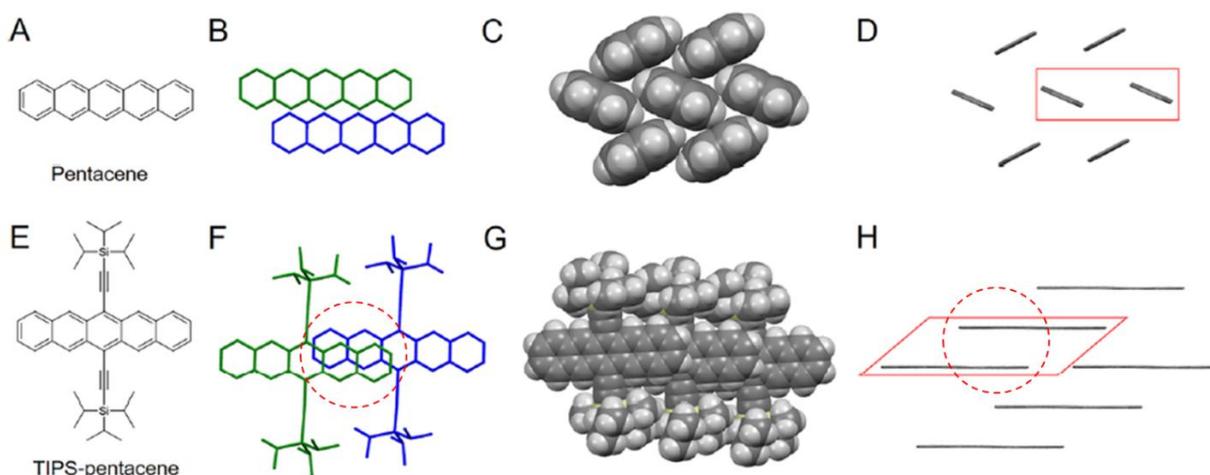


Figure I.25 : Pentacène et TIPS-pentacène. (A, E) Structures moléculaires. (B, F) Dimères le long de la direction d'empilement π - π . (C, G) Structure d'empilement. (D, H) Modes de compactage moléculaire : mode arêtes de poisson pour le pentacène et mode mur de briques pour le TIPS-pentacène, les dimères sont entourés de cadres rouges²³.

Plusieurs autres molécules d'oligocènes ont été synthétisées en cette position⁴²⁻⁴⁴ (*Figure I.26*). Par exemple la molécule de 9,10-diphénylanthracène (DPA) montre une mobilité pour les trous de $\mu = 3.7 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et de $\mu = 13 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les électrons. Les performances du DPA sont attribuées à un grand recouvrement face à face π - π entre les molécules.

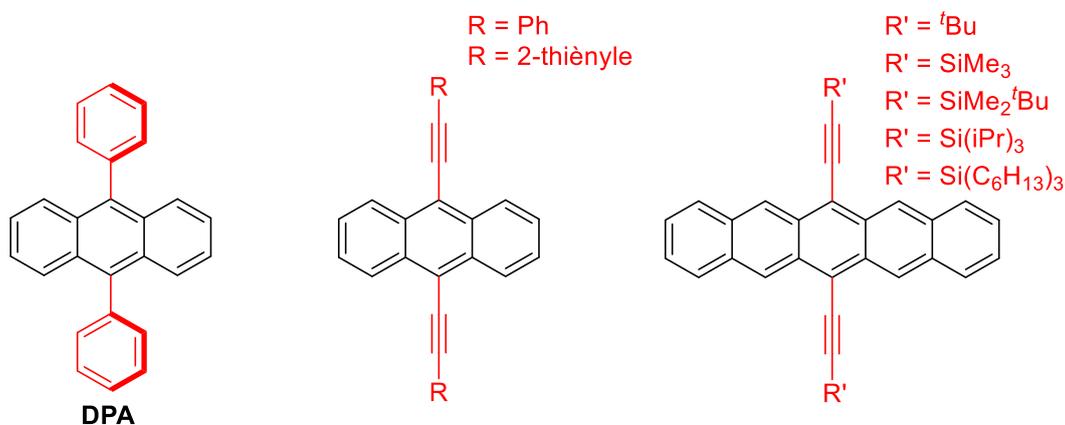


Figure I.26 : Molécule de 9,10-diphénylanthracène (DPA) et dérivés (à gauche et au centre) et dérivés de pentacène substitués en positions péri centrale (à droite).

Cependant cette molécule n'est pas plane, l'angle dièdre entre le noyau anthracène et les noyaux plans phényles est de 67° ^{33,42}. Cela a pour conséquence directe que des films cristallins de DPA sont difficiles à obtenir pour la mise en dispositif. Pour faire face à ce problème des liaisons triples carbone-carbone (hybridation **sp**) ont été introduites pour faire le lien entre le noyau d'oligoacène et les substituants en position péri centrale (*Figure 1.26*). Il en résulte alors des structures beaucoup plus planes favorisant le recouvrement **π - π** . Certains auteurs ont même poussé l'étude et ont comparé la longueur du noyau aromatique par rapport à celle des substituants. Anthony *et al.* ont émis l'hypothèse que le rapport de longueur des substituants et des noyaux d'acène affecte directement le mode d'arrangement au sein du cristal^{39,41,45}. Si la longueur des substituants est d'environ la moitié de la longueur du noyau d'acène, le mode d'arrangement passe d'arêtes de poisson à une structure lamellaire. Par exemple dans le cas des dérivés du pentacène, la longueur des substituants pour les molécules de SiMe₃-pentacène ($\approx 5 \text{ \AA}$), SiMe₂^tBu-pentacène ($\approx 6,8 \text{ \AA}$), TIPS-pentacène ($\approx 7,5 \text{ \AA}$) et Si(C₆H₁₃)₃-pentacène ($\approx 9 \text{ \AA}$) est proche de la moitié de la longueur du pentacène seul ($\approx 7 \text{ \AA}$). Ces composés là adoptent un empilement lamellaire. Alors que pour les composés avec des substituants plus courts comme le ^tBu-pentacène ($\approx 4,3 \text{ \AA}$) c'est un empilement plutôt en mur de briques décalées³⁹. Pour la famille des oligoacènes, tous ces résultats peuvent être résumés en grandes tendances (*Tableau I.4*).

	Substituants aryles					
Position	Allongement du système π	Interactions π - π	Planéité	Cristallisation	Stabilité	Substituants alkyles
Péri	Favorable uniquement si lié avec une liaison C-C triple.	Pour prévenir des interactions CH- π .	Favorable si lié avec une liaison C-C triple.	La structure non plane nuit à la cristallisation en films. Les interactions π - π facilitent la cristallisation.	Elimine le site central réactif.	Améliore la stabilité, la solubilité et augmente les interactions π - π .
Finale	Favorable.	Effet non évident.	Favorable.	Planéité favorise la cristallisation en films.	Effet non évident.	Améliore la solubilité. Effet non évident sur le π -stacking.

Tableau I.4 : Résumé des effets des substituants dans les positions finale ou péri pour les oligoacènes.

Il est à noter que pour d'autres familles de composés les tendances peuvent varier et les changements peuvent être d'autre nature. Par exemple, Bao *et al.* ont étudié l'influence de la fonctionnalisation sur une famille d'oligothiophènes substitués en alpha⁴⁶. Les trois molécules étudiées sont des oligomères composés de quatre unités thiophènes (4T), et de leur analogues monosubstitué (4TTMS) et disubstitué (4T2TMS) par des groupements triméthylsilanes (TMS) terminaux. Ces trois composés présentent un arrangement en arête de poisson (*Figure I.27*) mais possèdent des différences assez subtiles dans leurs arrangements au sein du cristal. On remarque notamment que l'angle d'inclinaison des différentes molécules dans le plan **bc** est variable. Les auteurs définissent cet angle comme un angle d'inclinaison δ qu'ils appellent "tilt angle". Pour la molécule de 4TTMS, le fait que les groupements TMS soient alternés pour diminuer la gêne stérique impose une faible valeur de l'angle d'inclinaison $\delta = 26^\circ$. Dans le cas des cristaux de 4T et 4T2TMS les valeurs de ces angles sont plus grandes et valent respectivement $\delta = 34^\circ$ et $\delta = 51^\circ$. Les paramètres de mailles de ces cristaux sont aussi très différents. Hormis les valeurs de **a**, **b** et **c** (qui changent de manière tout à fait prévisible), la symétrie change aussi. Alors que 4T et 4T2TMS présentent une symétrie monoclinique (les molécules sont symétriques), 4TTMS est orthorhombique (dissymétrie de la molécule). D'autres oligothiophènes comportant trois motifs thiophènes monosubstitués (3TTMS) et cinq motifs thiophènes monosubstitués (5TTMS) et disubstitués (5T2TMS) ont aussi été étudiés pour des mesures de mobilité de charges dans des dispositifs de type transistors à effet de champs SCFETs (Single Crystal Field Effect Transistors).

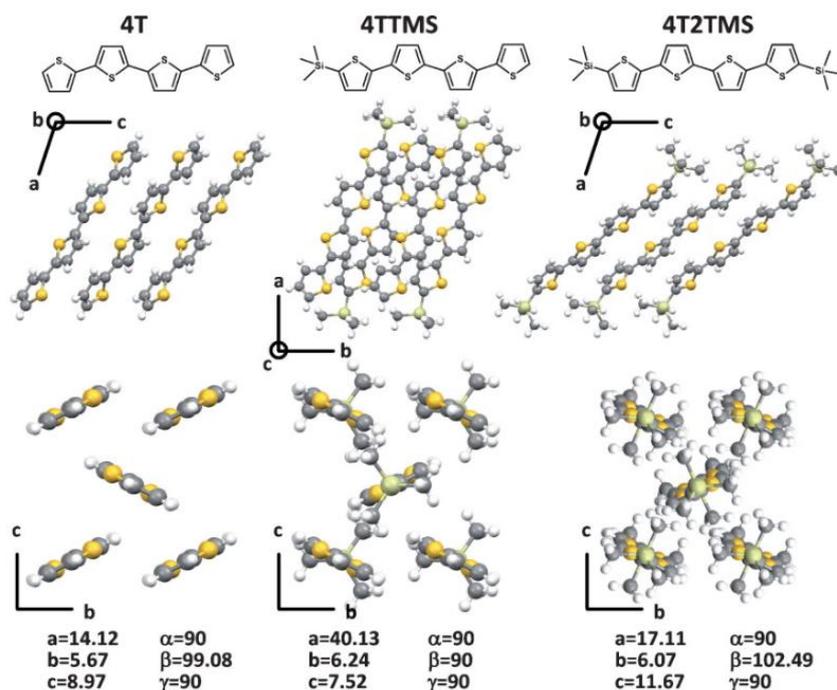


Figure I.27 : Structures chimiques et issues de diffraction des rayons X pour les trois molécules 4T, 4TTMS et 4T2TMS⁴⁶.

Les résultats montrent qu'en fonction du nombre d'unités thiophènes la mobilité change. Par exemple pour les composés monosubstitués, la mobilité augmente faiblement avec le nombre croissant d'unité thiophène (*Figure I.28*). Au sein d'une même série, celle comportant quatre unités thiophènes, la mobilité est encore plus variable en fonction de la substitution. En effet elle passe d'environ $\mu = 0.02 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le 4T2TMS à quasiment $\mu = 0.25 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le 4T. Cette variation beaucoup plus significative que la première montre que ce n'est pas le noyau aromatique qui aura le plus fort impact mais bien les interactions intermoléculaires dues aux groupements de fonctionnalisation. Si on regarde les intégrales de transfert associées à ces composés on voit que selon certaines directions, la même tendance est visible. Si on regarde les deux dernières lignes du tableau ci-dessous (*Tableau I.5*), les valeurs des intégrales de transfert pour les LUMO (**en orange dans le tableau**) et celles pour les HOMO (**en bleu dans le tableau**) diminuent de 4T à 4T2TMS en passant par 4TTMS. Cela va bien dans le sens de la mobilité présentée sur la *Figure I.28*. De plus, on aurait pu dégager cette tendance en regardant simplement l'empilement cristallin, par exemple pour la 4T2TMS on voit un décalage des noyaux aromatiques de plus d'une unité thiophène (en haut à droite de la *Figure I.27*) ce qui diminue forcément le couplage électronique entre les électrons π du dimère. Ce qui explique une plus faible valeur d'intégrale de transfert.

	4T		4TTMS		4T2TMS	
	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO
$t_1 \langle 1, 0 \rangle [a]$	105.3	1.4	90.6	5.4	61.9	4.2
$t_2 \langle 0, 1 \rangle$	0.8	0.0	7.2	3.4	0.7	0.3
$t_3 \langle 1/2, 1/2 \rangle$	152.1	156.5	154.5	146.9	122.0	119.1
$t_4 \langle 1/2, -1/2 \rangle$	151.7	156.5	143.3	136.1	121.8	119.1

Tableau I.5 : Intégrales de transfert pour les HOMO et LUMO (en meV) pour 4T, 4TTMS et 4T2TMS, calculées avec la méthode : B3LYP-6-311G*.

[a] : exprimés en selon les vecteurs des axes cristallins dans l'article de Bao.

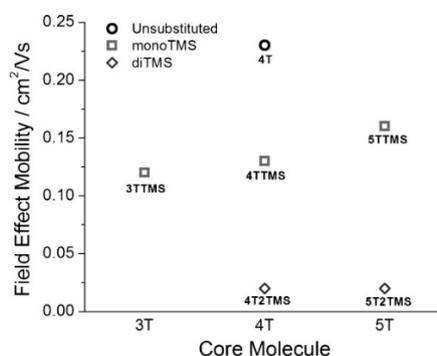


Figure I.28 : Mobilités à effet de champ des monocristaux des dérivés oligothiophènes dans le régime de saturation utilisant des transistors à effet de champ monocristallin élastomère⁴⁶.

Dans ce cas de figure, l'encombrement stérique modifie les interactions intermoléculaires mais c'est quand même la molécule « nue » (4T) qui semble avoir les meilleures propriétés de mobilité de charges. Existe-il des cas dans lesquels l'ajout de groupements encombrants exalte les propriétés comme la mobilité de charges cette fois ?

Bao *et al.*⁴⁷ ont aussi mené l'enquête sur une famille de composés similaires aux oligothiophènes. Ces composés sont les [1]BenzoThieno[3,2- b]BenzoThiophènes (BTBT). Ils possèdent eux aussi quatre cycles mais ont une structure plus rigide. Les cycles sont reliés directement entre eux par deux atomes voisins (comme les tétrazines étudiées dans cette thèse) et non pas une simple liaison comme pour les oliothiophènes. Ces composés très stables et facilement synthétisables ont déjà montré d'excellente valeurs de mobilité de charges^{48,49}. De la même façon que précédemment, les auteurs ont effectué de la mono substitution ou de la di-substitution mais ont aussi fait varier la nature du groupement encombrant (isobutyle, tertibutyle et triméthylsilyle) (*Figure I.29*).

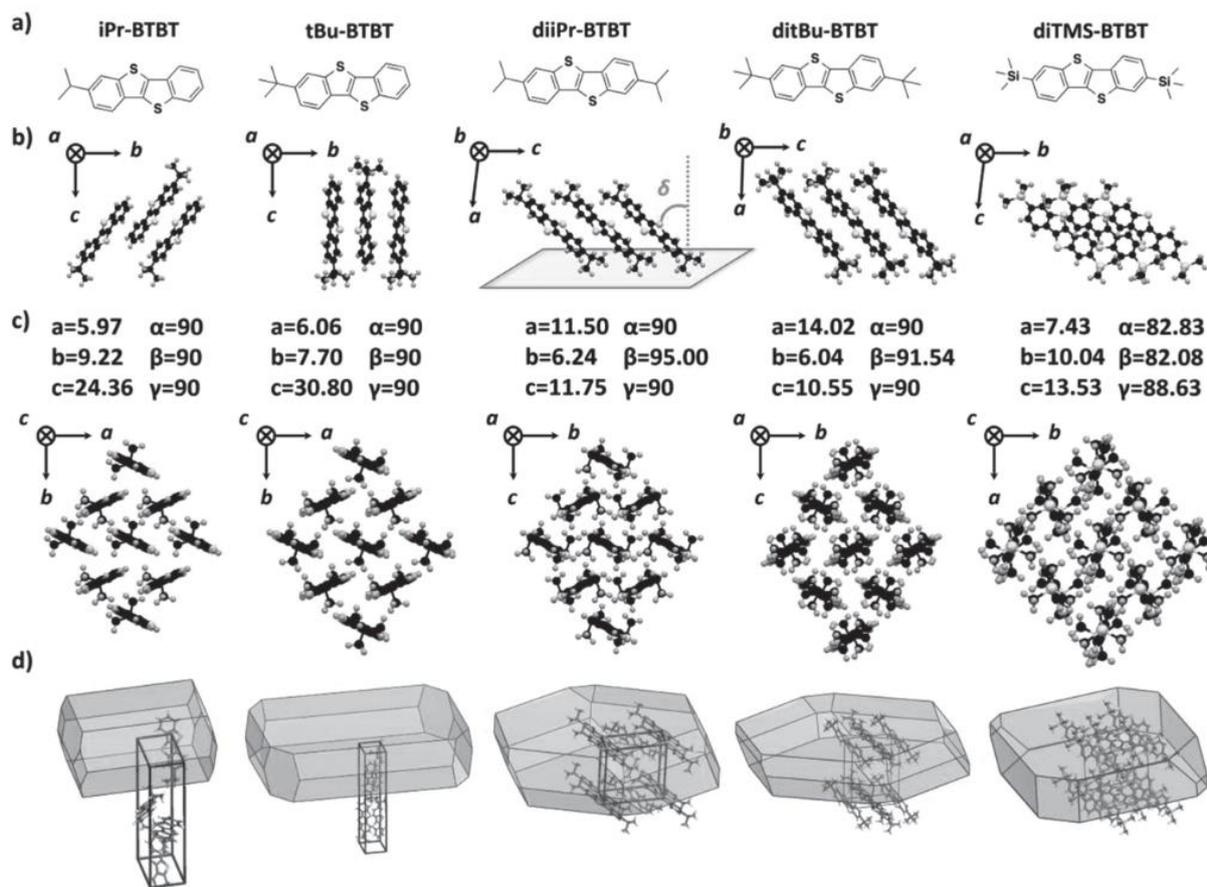


Figure I.29 : a) Structures moléculaires des différents BTBT.

b) Vue de côté de la structure en arêtes de poisson. La substitution terminale détermine l'inclinaison dans le plan (δ) des noyaux BTBT, avec diTMS-BTBT ($51,3^\circ$) > [diiPr-BTBT ($42,5^\circ$) - iPr-BTBT ($35,8^\circ$)] > [di^tBu-BTBT ($40,5^\circ$) - ^tBu-BTBT (0°)].

c) Paramètres de réseau et vue de dessus de la structure en arêtes de poisson.

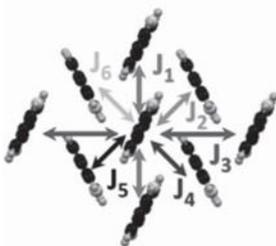
d) Morphologie de croissance cristalline calculée des différents BTBT.

On note ici aussi des différences marquées dans les arrangements cristallins qui se répercute d'ailleurs directement sur la forme des cristaux associés. Si on regarde de plus près les deux premiers composés (iPr-BTBT et tBu-BTBT) la valeur de l'angle d'inclinaison δ passe de 35,8° à 0° pourtant la différence structurale entre les deux n'est que d'un méthyle (on passe de l'isobutyle au tertiobutyle). Un autre paramètre intéressant à comparer et dont nous n'avons pas parlé encore est la température de changement d'état. En effet vu que les interactions intermoléculaires changent, les températures de transition de phase aussi. Et parmi elles, la température de fusion ou de sublimation qui constituent des paramètres importants pour la mise en dispositif (dépôts en films sous vide pour les transistors par exemple). Dans le cas de ses composés, on observe de très grandes variations, plus d'une centaine de degrés Celsius entre le iPr-BTBT et di^tBu-BTBT par exemple (Tableau I.6).

Composé	iPr-BTBT	tBu-BTBT	diiPr-BTBT	di ^t Bu-BTBT	diTMS-BTBT
T°C _{C→I}	175.7 °C	172.8	195.6	277.1	215.3

Tableau I.6 : Températures de transition de phase (de cristallin à isotrope) des composés BTBT. Adapté du SI de l'article de Bao⁴⁷.

Les intégrales de transfert, les potentiels d'ionisation ainsi qu'une mesure de la mobilité de charges μ ont été effectuée pour cette famille (Figure I.30).

a)		Compound	J ₁ [meV]	J ₂ [meV]	J ₃ [meV]	J ₄ [meV]	J ₅ [meV]	J ₆ [meV]
		iPr-BTBT	58	11	0.3	11	21	21
		tBu-BTBT	35	14	0.4	16	16	14
		diiPr-BTBT	57	35	0.2	35	35	35
		ditBu-BTBT	60	53	0.2	53	53	53
		diTMS-BTBT	2	43	1	37	43	37

b)		Compound	Ionization potential [eV]	λ_{i+} [eV]	μ_{max} [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	μ [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]
		iPr-BTBT	5.8	0.24	0.08	0.04±0.04
		tBu-BTBT	5.5	0.24	2.1	0.4±0.6
		diiPr-BTBT	5.6	0.24	/	/
		ditBu-BTBT	5.7	0.25	17.0	7.1±4.0
		diTMS-BTBT	5.6	0.29	0.6	0.3±0.1

Figure I.30 : Valeurs des intégrales de transfert pour les différents composés (a) et valeurs des potentiels d'ionisation, de l'énergie de réorganisation et des mobilités des charges (b).

Cette étude montre que la fonctionnalisation par des groupements encombrants peut constituer une véritable amélioration. L'exemple le plus flagrant ici est la molécule de di^tBuBTBT avec la mobilité de charges maximale la plus élevée ($\mu = 17.0 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). C'est quasiment neuf fois plus que sont analogue monosubstitué.

Le second aspect qui va permettre de moduler l'arrangement cristallin et les paramètres d'énergie de réorganisation λ et d'intégrale de transfert t est l'utilisation d'atomes d'halogènes ou de groupements électroattracteurs.

3. Fonctionnalisation par des halogènes ou des groupements électroattracteurs.

L'incorporation d'atomes d'halogènes ou de groupements électroattracteurs dans les molécules aromatiques va avoir trois grands impacts. Le premier, similaire à ce qui a été dit précédemment, est soit un effet stérique déstabilisant (notamment marqué avec le chlore⁵⁰) soit un effet d'interactions stabilisantes de type halogène-halogène par exemple. Le deuxième va avoir pour but d'abaisser les niveaux d'énergie des orbitales frontières par exemple (dû à leur forte électronégativité pour les atomes d'halogène et au caractère électroattracteur pour les groupements d'atomes) et enfin le dernier va être la modification de la distribution du potentiel électrostatique au sein même du noyau aromatique. Analysons d'abord l'effet stérique/spécifique halogène-halogène sur l'exemple fil rouge des oligoacènes et plus particulièrement avec une série de dérivés de tétracène substitués en position péri⁵¹ (dont on vient de montrer la forte influence stérique) (*Figure I.31*).

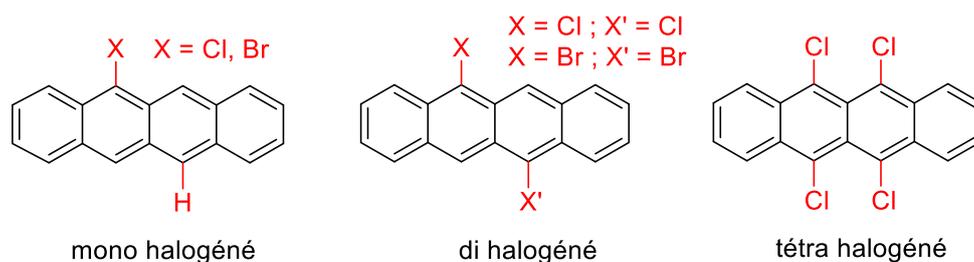


Figure I.31 : Structures des dérivés mono halogénés, di halogénés et tétra halogéné de tétracène.

Ici le nombre de substituants joue un rôle important dans l'arrangement moléculaire. Les dérivés mono-halogénés montrent un empilement en arêtes de poisson tandis que les dérivés di-halogénés montrent plutôt un empilement lamellaire décalé. Si on compare plus précisément le 5-chlorotétracène et le 5,11-dichlorotétracène, on voit que dans le cas du premier pour un dimère les atomes de chlore sont alternés, ils ne se font pas face (cercle rouge en pointillé et flèches têtes bèches à gauche sur la *Figure I.32*) alors que dans le cas du deuxième, les atomes de chlore se font face (cercle rouge à droite sur la *Figure I.32*) ce qui aligne d'autant plus le squelette carboné du tétracène et conduit aussi à un

recouvrement supplémentaire le long de l'axe **a**. Les mesures de voltampérométrie cyclique (SI de la REF 36) montrent un potentiel d'oxydation par rapport au couple du ferrocène (Fc/Fc⁺) de **0.31 V** et **0.32 V** respectivement. Cela montre que c'est bien l'aspect d'interaction halogène-halogène qui entre en jeu ici sans modification significative des niveaux des orbitales frontières comme on pourra le voir plus tard.

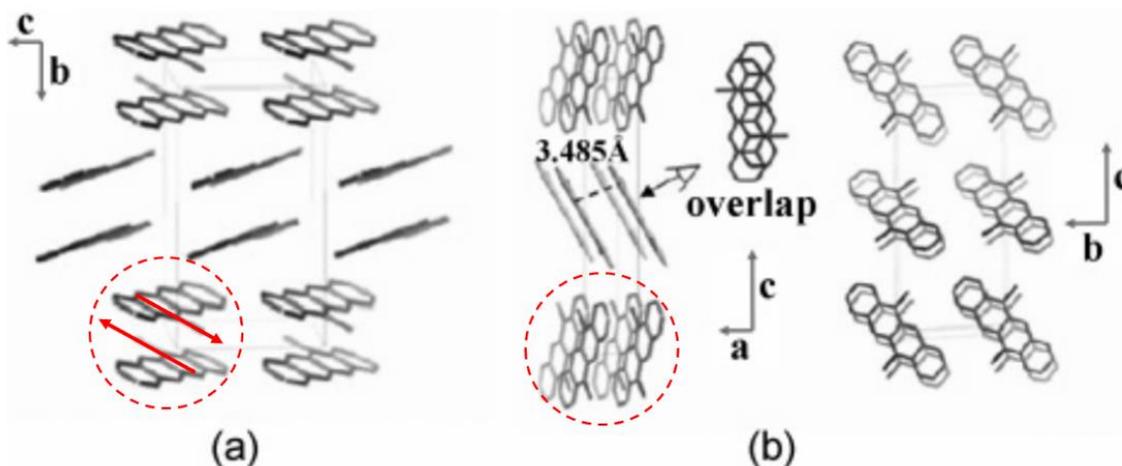


Figure I.32 : Empilements cristallins du 5-chlorotétracène (a) et du 5,11-dichlorotétracène (b).

La mobilité de charges associée à ces composés est assez faible et s'étale de $\mu = 1.4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le 5-bromotétracène à $\mu = 1.6 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le 5,11-dibromotétracène. Le nombre croissant d'atomes d'halogènes correspond bien à une amélioration de la mobilité de charge par les interactions halogènes qui contraignent un plus fort recouvrement π - π . Les cristaux de tétrachlorotétracène sont ceux qui montrent le meilleur résultat avec une mobilité $\mu = 1.7 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

John E. Anthony *et al.*³⁷ ont synthétisé plusieurs dérivés de pentacène fonctionnalisés en position péri centrale par le groupement TIPS (pour l'encombrement stérique comme démontré plus haut) et avec des atomes d'halogènes ou des groupements cyano en positions finales (Figure I.33). La synthèse de ces composés n'aboutit pas à un composé symétrique et permet d'isoler soit le produit fonctionnalisé d'un seul côté (en haut sur la Figure I.33), soit d'effectuer une dernière étape qui aboutit aux composés symétriques tétra ou octa substitués (en bas sur la Figure I.33).

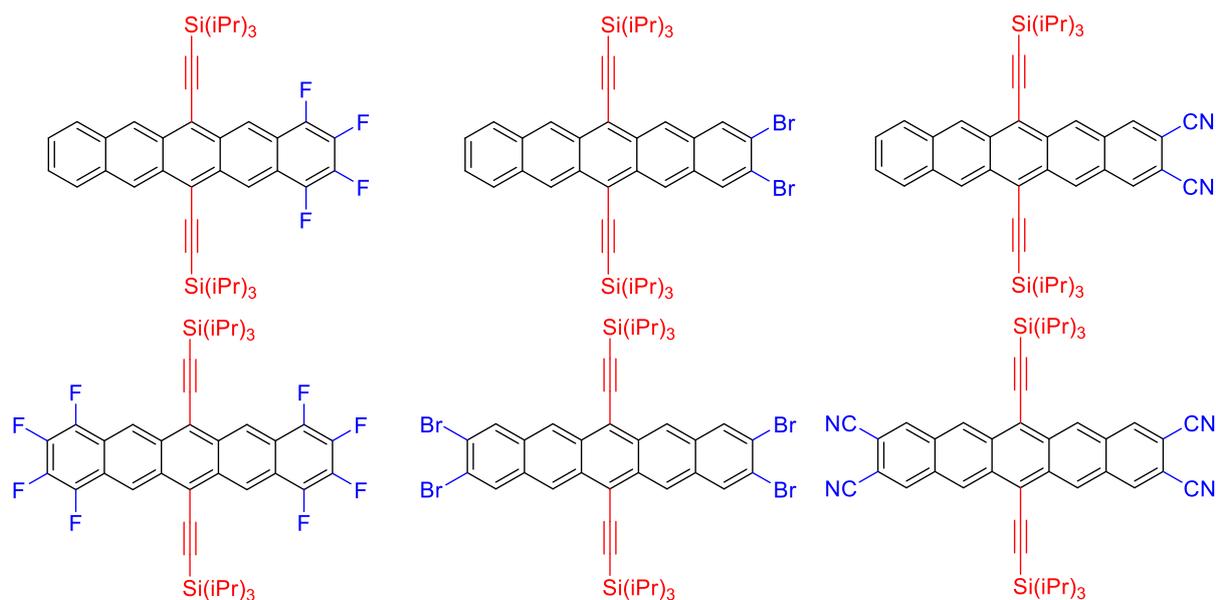


Figure I.33 : Structures des dérivés de TIPS-pentacène.

Les structures cristallines de certains de ces composés ont été obtenues et montrent l'influence de ces groupements sur l'arrangement cristallin (*Figure I.34*).

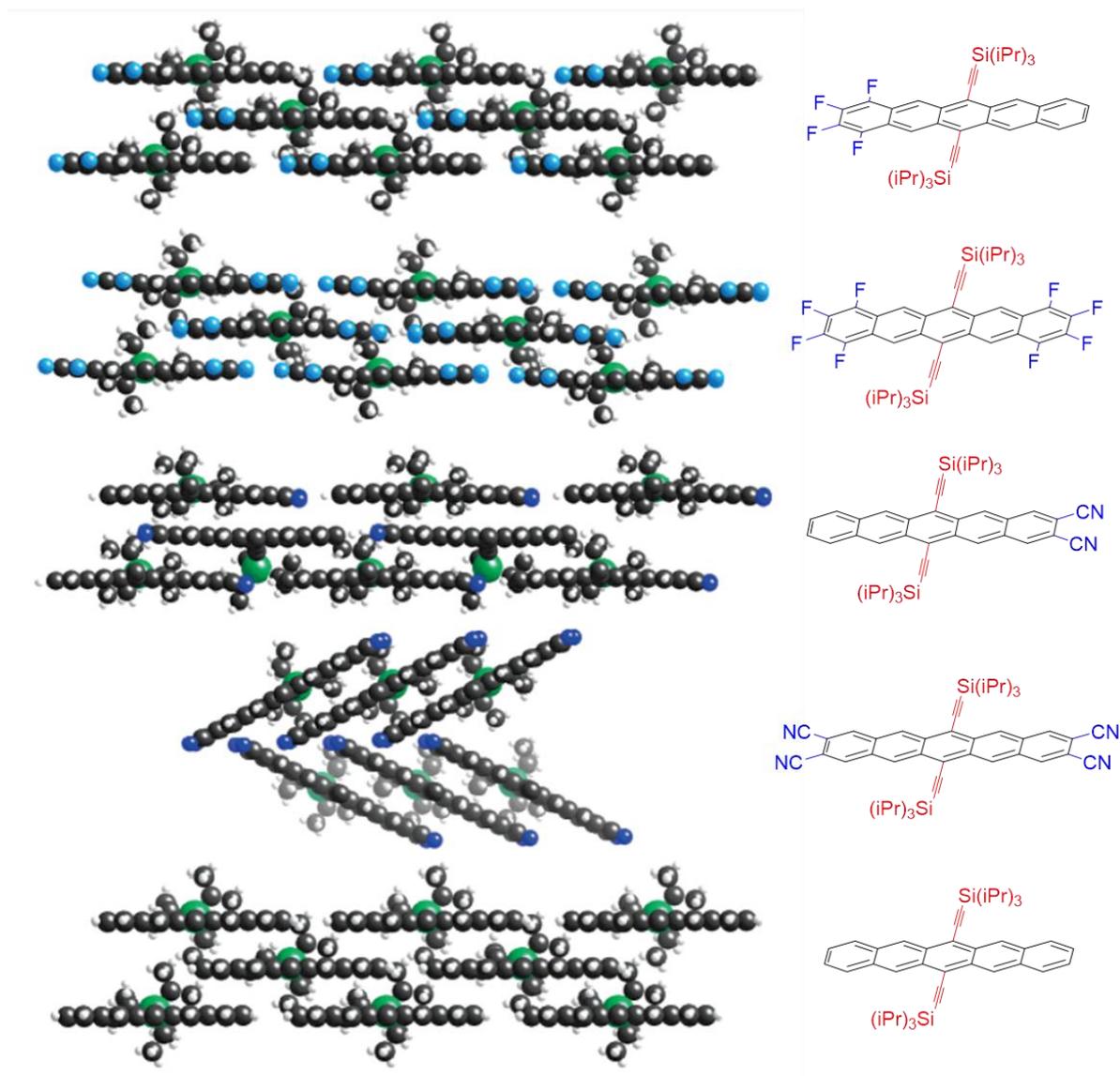


Figure 1.34 : Arrangements cristallins de dérivés de TIPS-pentacène (les groupements TIPS de l'avant ont été retiré pour plus de clarté).

Par rapport à l'arrangement cristallin du TIPS-pentacène « nu » (en bas de la *Figure 1.34*), seul le composé cyano symétrique diffère en cristallisant avec un motif en arêtes de poisson. Tous les autres cristallisent comme le TIPS-pentacène en mur de briques. La différence entre le composé symétrique cyano et celui fluoré montre qu'il existe une interaction particulière halogène-halogène ou halogène- π non présente dans le cas des groupements cyanos. Si on compare l'espacement entre les plans des noyaux pentacènes entre le TIPS-pentacène et les composés fluorés on s'aperçoit qu'il diminue avec l'ajout des atomes de fluor, il est de 3,43 Å pour le TIPS-pentacène et passe à 3,36 Å pour le tétrafluoré et 3,28 Å pour l'octafluoré. Le phénomène de transport de charge dépend fortement de la distance entre les noyaux aromatiques²⁵ et l'incorporation d'interactions de ce type permet de réduire cette distance. Les auteurs de cette étude ont décidé de vérifier l'influence de cette distance en mesurant la mobilité pour ces trois derniers composés. Avec une méthode de déposition identique et dans les

mêmes conditions, les mesure de mobilité de trous pour le TIPS-pentacène, le composé tétrafluoré et le composé octafluoré sont respectivement $\mu_{\text{TIPS-pent}} = 0.001 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $\mu_{\text{TIPS-pent-F}_4} = 0.014 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $\mu_{\text{TIPS-pent-F}_8} = 0.045 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Grâce à l'ajout et au taux d'atomes de fluor dans ces composés on peut améliorer considérablement les mobilités des trous.

Le deuxième impact des réactions d'halogénéation et d'incorporation de groupements électroattracteurs sur les molécules organiques va être la modification des niveaux d'énergie des orbitales frontières HOMO et LUMO, et donc des potentiels d'oxydoréduction. Cet aspect va directement influencer le potentiel d'ionisation (ou l'affinité électronique) et donc l'énergie de réorganisation λ .

Pour cette famille de composés les mesures des potentiels d'oxydation (une seule oxydation réversible) et de réduction (deux réductions réversibles) ont été effectuées et comparées à la molécule nue de TIPS-pentacène. Chaque mesure a été effectuée avec une solution d'électrolyte support Bu_4NPF_6 à $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, dans du tétrahydrofurane en utilisant une électrode en platine, une vitesse de balayage de $150 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ et du ferrocène comme référence interne (Tableau I.7).

Composé	$E_{\text{Red1}} \text{ (mV)}$	$E_{\text{Red2}} \text{ (mV)}$	$E_{\text{Ox}} \text{ (mV)}$
TIPS-pent-Br ₂	-1339	-1838	428
TIPS-pent-Br ₄	-1284	-1786	575
TIPS-pent-F ₄	-1303	-1803	598
TIPS-pent-F ₈	-1200	-1715	739
TIPS-pent-CN ₂	-1144	-1633	648
TIPS-pent-CN ₄	-895	-1429	954
TIPS-pent	-1722	-2267	380

Tableau I.7 : Potentiels d'oxydoréduction pour les molécules de TIPS-pentacène et dérivés.

La fonctionnalisation par ces atomes entraîne une augmentation systématique du potentiel d'oxydation E_{Ox} . Sa valeur augmente dans l'ordre croissant : $\text{Br} < \text{F} < \text{CN}$. Au sein d'une même famille de substitution, l'augmentation du potentiel est plus importante lorsque l'on passe des molécules dissymétriques aux molécules substitués des deux côtés. Pour les potentiels de réduction E_{Red1} et E_{Red2} on observe cette fois une diminution qui va dans le sens $\text{Br} > \text{F} > \text{CN}$ et, ici aussi, pour les composés symétriques la variation est plus importante, le potentiel diminue. Ces variations entraînent un écart énergétique HOMO-LUMO peut variable par rapport au TIPS-pentacène seul (on peut le voir sur les spectres d'absorption avec un décalage d'environ 7 nm vers le rouge pour les composés fluorés et d'environ 35 nm vers le rouge aussi pour les composés cyano). La molécule tétra-cyano possède un potentiel de réduction bas (-0.895 V (vs Fc/Fc^+) ce qui fait d'elle une candidate intéressante comme semiconducteurs de type **n**.

Dans le cas de certains composés, on peut choisir plus finement la position qu'on va fonctionnaliser par l'ingénierie moléculaire. Dou *et al.*⁵² ont étudié la famille des BenzoDifurandione Oligo (*p*-Phénylène Vinylène) (BDOPV). Ses composés possèdent une structure conjuguée déficiente en électrons et ont montré une grande valeur de mobilité pour les électrons^{53,54}. Les auteurs ont cherché à fonctionnaliser ces noyaux de manière très fine en contrôlant le nombre et la position aromatique de substitution (*ortho*, *mé*ta ou *para*) par des atomes de fluor. Leurs premiers résultats, comme discuté déjà plus haut, montrent une modification des niveaux d'énergies des orbitales frontières HOMO et LUMO, et notamment une tendance décroissante selon la position et le nombre des atomes de fluor (*Figure I.35*). On notera que la valeur de l'écart HOMO-LUMO n'est pas significativement affectée ici aussi.

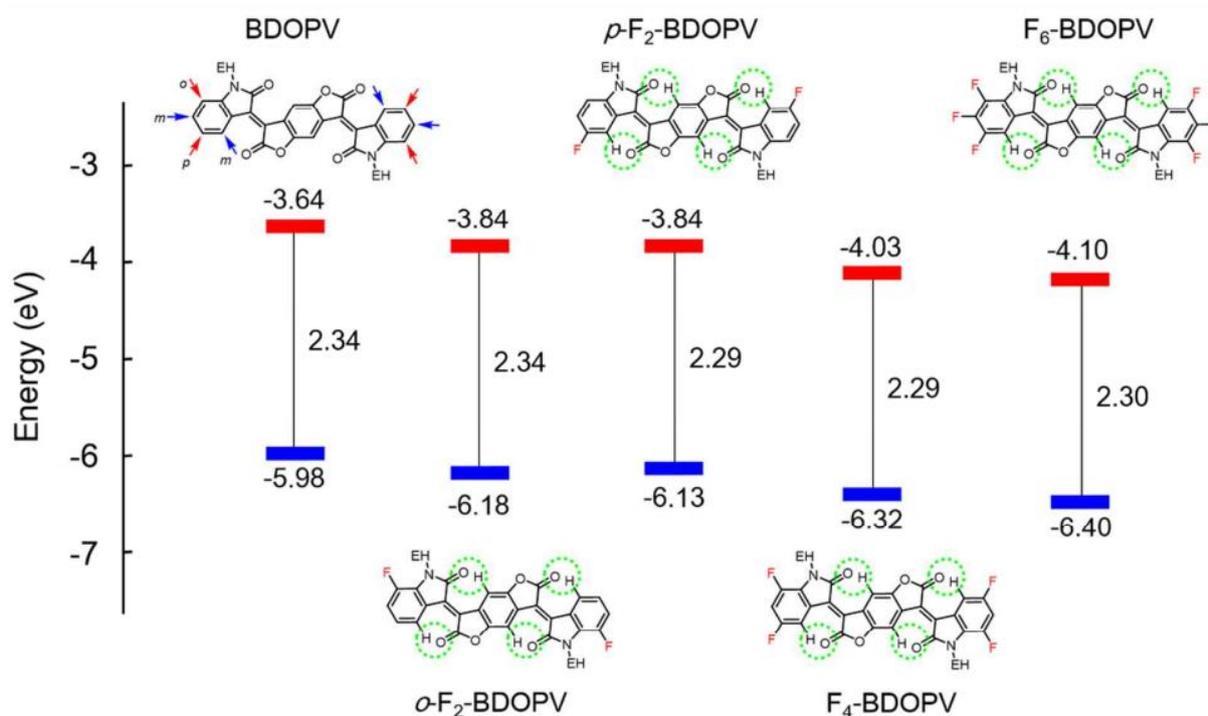


Figure I.35 : Valeurs des énergies de la HOMO (en bleu) et de la LUMO (en rouge) pour différents dérivés de BDOPV⁵².

Dans ce cas, ce n'est pas tellement l'encombrement stérique qui va être déterminant, en effet il ne change pas tellement selon que l'atome de fluor soit en position *ortho*, *mé*ta ou *para*. Le volume occupé globalement par la molécule sera similaire. L'aspect encombrement stérique et la séparation des noyaux aromatiques est assuré ici par les chaînes latérales EthylHexyles (EH) portées par les atomes d'azote. Ce qui va être flagrant ici est le troisième et dernier aspect des réactions d'halogénéation ou de fonctionnalisation par des groupements électroattracteurs : la modification de la distribution du potentiel électrostatique. En effet sans changer le squelette aromatique d'une molécule on peut la polariser différemment selon la position et la nature de la fonctionnalisation.

Afin de visualiser la distribution de charges, les auteurs ont calculés les surfaces de potentiel électrostatique (ESP pour ElectroStatic Potential dans la littérature). Cette méthode est assez courante

dans la littérature pour comprendre les interactions non covalentes entre les molécules⁵⁵⁻⁵⁷. Pour les BDOPV, les résultats sont présentés sur la *Figure I.36*.

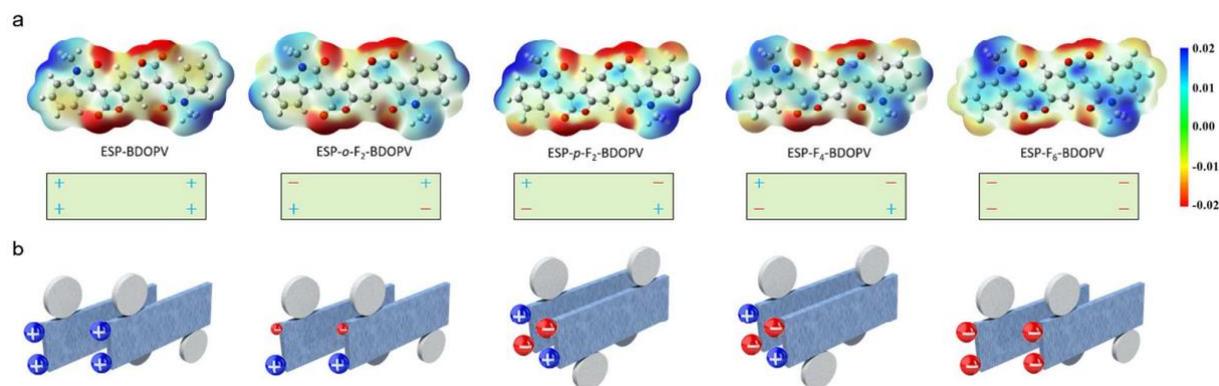


Figure I.36 : Surfaces des potentiels électrostatiques pour les dérivés de BDOPV (les chaînes latérales ont été remplacée par des méthyles) (a) et modélisation des interactions pour les dimères associés, les rectangles bleus sont selon l'axe principal du squelette conjugué et les cercles gris représentent la gêne stérique (b).

Pour la molécule sans fluor (tout à gauche de la *Figure I.36*), on voit que les zones de potentiel négatif se situent, comme on pouvait s'y attendre, au niveau des atomes d'oxygène très électroattracteurs (ils sont très électronégatifs). Lorsque l'on substitue un ou plusieurs atomes d'hydrogène par des atomes de fluor en position *ortho*, *mé*ta ou *para*, les surfaces de potentiel montrent une polarisation différente. Là où est faite la substitution, on voit apparaître une zone négative (en rouge). Si on compare d'abord les deux extrêmes : la molécule BDOPV sans substitution et celle hexa fluorée F₆-BDOPV on voit qu'elles possèdent deux polarités différentes mais dans les deux cas elle est constante à leurs quatre extrémités. Lorsqu'elles s'arrangent en dimères elles adoptent une structure parallèle entre elles. Afin de minimiser la gêne stérique et la répulsion électrostatique le décalage entre les deux est assez important cependant. On retire ou on ajoute deux ou quatre atomes de fluor maintenant pour avoir F₄-BDOPV et *p*-F₂-BDOPV. Ces deux dernières molécules ont des polarités alternées entre elles. Les interactions attractives coulombiennes et la diminution du gêne stérique imposent une disposition antiparallèle pour les dimères. Dans le cas de F₄-BDOPV les effets sont plus forts (comme dans le cas du pentacène hexa fluoré) et conduisent à une diminution de la distance entre les plans moyens des squelettes aromatiques conduisant à une plus forte interaction π - π . Si maintenant on compare la position des atomes de fluors avec *p*-F₂-BDOPV et *o*-F₂-BDOPV, les changements sont encore plus subtils. En effet, dans le composé *o*-F₂-BDOPV, l'atome de fluor est adjacent à la chaîne alkyle, le potentiel négatif à cet endroit est composé par son effet inductif donneur +I alors que dans le cas du *p*-F₂-BDOPV, la chaîne alkyle est assez éloignée pour que son effet inductif donneur soit nettement moins fort au niveau de la substitution. Cette simple différence suffit à modifier l'arrangement des molécules dans le cristal. D'ailleurs, tous ces composés possèdent des différences importantes dans leurs arrangement cristallins (*Figure I.37*).

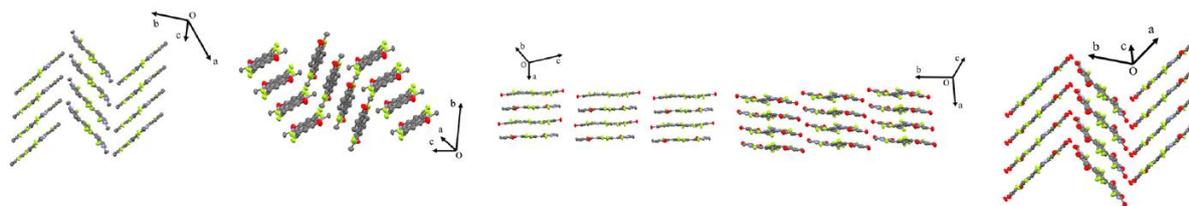


Figure I.37 : Différences d'empilement moléculaires au sein, d'un cristal pour les composés BDOPV, *o*-F₂-BDOPV, *p*-F₂-BDOPV, F₄-BDOPV et F₆-BDOPV (dans l'ordre de gauche à droite).

Les auteurs ont aussi effectué des calculs pour les intégrales de transfert **t** et des mesures de mobilité des électrons (Tableau I.8).

	BDOPV	<i>o</i> -F ₂ -BDOPV	<i>p</i> -F ₂ -BDOPV	F ₄ -BDOPV	F ₆ -BDOPV
Intégrale de transfert t selon l'axe d'interaction π - π . (meV)	70.8	83.8	99.4	201.3	128.0
Mobilité de charge μ (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)	3.25	2.60	6.55	12.6	4.66

Tableau I.8 : Valeurs des intégrales de transfert et de la mobilité pour les dérivés de BDOPV.

La molécule de F₄-BDOPV possède une valeur notablement élevée pour les deux grandeurs et constitue un candidat de choix pour les applications en électronique organique.

Le dernier moyen du chimiste pour agir au niveau moléculaire afin de moduler l'empilement cristallin est l'utilisation d'hétéroatomes au sein même du squelette aromatique.

Quelle est l'influence de l'incorporation d'hétéro atomes tels que l'azote, comme dans le cas des tétrazines, sur le phénomène de transport de charges ?

4. Influence des hétéro-éléments.

L'utilisation d'hétéro éléments intra cycliques nécessite de faire appel au domaine de la chimie hétérocyclique et de modifier les voies de synthèse bien en amont. Comme on le verra dans le chapitre suivant de synthèse, le plus souvent on part de briques de bases comportant déjà un ou plusieurs hétéro atomes. Parmi eux, les chalcogènes ou l'azote ont fait l'objet de nombreuses études, notamment sur leur influence sur le mode d'empilement dans un cristal^{58,59}. Le premier exemple que nous avons déjà introduit plus haut dans ce chapitre est l'utilisation du soufre (cas des oligothiophènes). Le soufre introduit des interactions qui lui sont propres de type soufre-soufre entre des molécules adjacentes et consolide les interactions moléculaires^{58,60,61}. C'est le cas pour les [1]BenzoThieno[3,2- b

]BenzoThiophènes (BTBT) déjà vu plus haut (Figure I.29), pour lesquels on constate des liaisons intermoléculaires entre les atomes de soufre (Figure I.38).

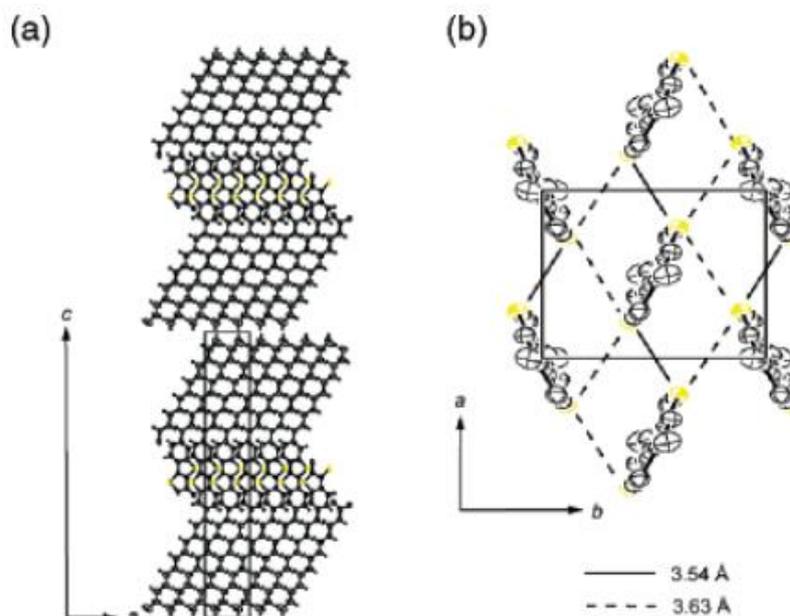


Figure I.38 : Structure cristalline du C12-BTBT. Projection selon l'axe **b** montrant une structure lamellaire (a) et arrangement moléculaire au sein d'une même couche montrant les interactions entre les atomes de soufre (en jaune) (b).

Outre des liaisons spécifiques comme on vient de le voir, les hétéro éléments peuvent avoir une influence encore plus forte et même être prépondérants sur d'autres aspects comme ceux évoqués plus haut. Reprenons l'exemple clé de ce chapitre : les acènes et plus particulièrement le TIPS-pentacène pour lequel on vient de démontrer l'intérêt. Miao *et al.* ont étudiés le 6,13-bis((Triisopropylsilyl)éthynyl)-5,7,12,14-TétraAzaPentacène (TIPS-TAP) et ses dérivés⁶². Cette molécule a la même structure que le TIPS pentacène mais possède quatre atomes d'azote dans son squelette aromatique. La structure de tous ces composés est présentée (Figure I.39). De la même façon que plus haut, on a des molécules symétriques (TIPS-TAP-NH et TIPS-TAP) et d'autres asymétriques par rapport à l'axe des groupements encombrants en position péri centrale (TIPS-DAP-NH et TIPS-DAP). Dans un premier temps on peut comparer les niveaux d'énergie associés aux orbitales frontières. On remarque que lorsque l'on remplace un noyau type benzène (présent dans le TIPS-pentacène) par un noyau hétérocyclique de type dihydropyrazine (présent dans TIPS-DAP-NH et TIPS-TAP-NH), la position en énergie des deux orbitales HOMO et LUMO augmente (la LUMO augmente de manière un peu plus prononcée).

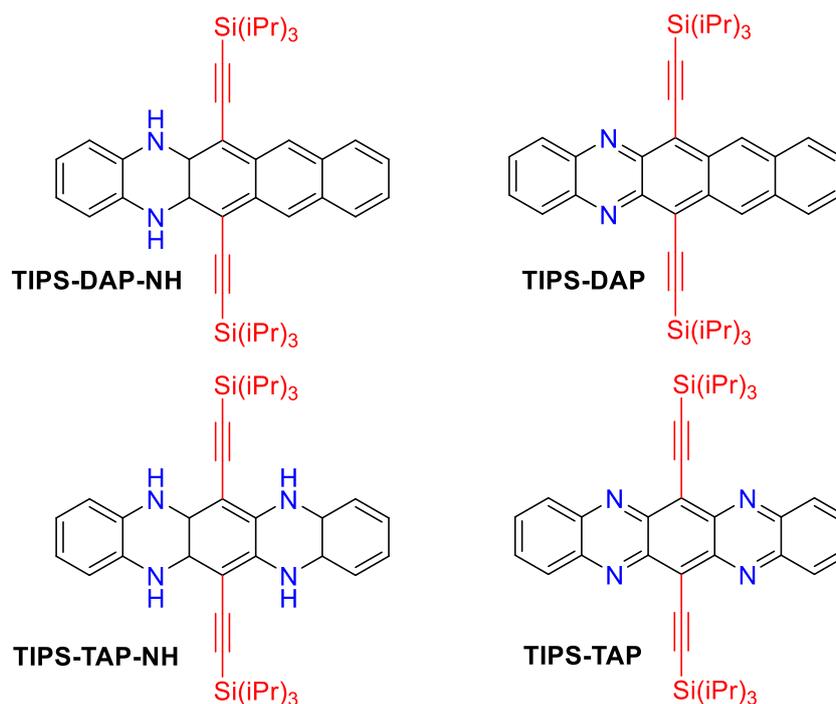


Figure I.39 : Structures des composés TIPS-DAP-NH, TIPS-DAP, TIPS-TAP-NH et TIPS-TAP.

En revanche lorsque l'on remplace cette fois le noyau benzène par un noyau insaturé de pyrazine (présent dans TIPS-DAP et TIPS-TAP), les niveaux des HOMO et LUMO diminuent (Tableau I.9).

	TIPS-PEN	TIPS-DAP-NH	TIPS-DAP	TIPS-TAP-NH	TIPS-TAP	TIPS-pent-F ₄	TIPS-pent-Cl ₄	TIPS-pent-F ₈
LUMO (eV)	-3.30	-2.66	-3.68	-2.97	-4.01	-3.49	-3.55	-3.60
HOMO (eV)	-5.17	-5.06	-5.34	-5.14	-5.75	-5.35	-5.36	-5.54

 Tableau I.9 : Niveaux des orbitales frontière HOMO et LUMO pour les composés TIPS-PEN, TIPS-DAP-NH, TIPS-TAP-NH, TIPS-DAP, TIPS-TAP, TIPS-pent-F₄, TIPS-pent-Cl₄ et TIPS-pent-F₈.

Cela peut être expliqué par le fait que les atomes d'azote saturés sont plutôt donneurs d'électrons alors que ceux insaturés vont avoir plutôt un effet électroattracteur. On retrouve ici finalement un argument présenté plus haut avec la nature électroattractrice des atomes d'halogène par exemple. Cependant, si on compare ces composés contenant des hétéro-éléments avec les dérivés halogénés du TIPS-pentacène, l'effet de l'hétéro atome N est beaucoup plus significatif sur les niveaux de la LUMO. En effet, l'azote va attirer les électrons π de manière résonnante (au sein même des noyaux aromatiques), alors que les atomes d'halogène extra cyclique auront plutôt un effet inductif en périphérie. On peut d'ailleurs comparer les surfaces de potentiel électrostatique du TIPS-pentacène et du TIPS-TAP et on

s'aperçoit que les zones de potentiel les plus négatives se trouvent localisées au niveau des atomes d'azote (*Figure I.40*).

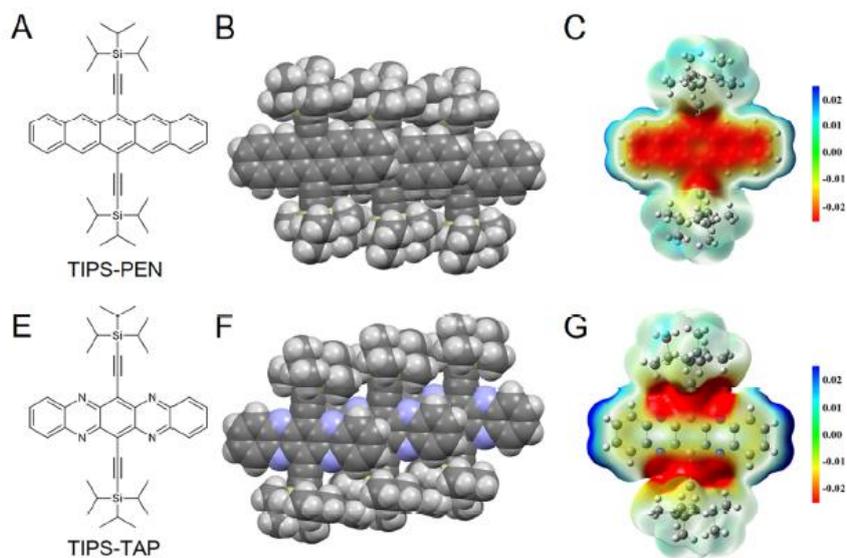


Figure I.40 : Structures du TIPS-PEN et du TIPS-TAP (A et E), empilements moléculaires (B et F) et surfaces de potentiel électrostatique (C et G).

Un autre aspect qui peut être discuté ici est la stabilité relative de ces composés. Par rapport au TIPS-pentacène, les dérivés hétéros cycliques azotés possèdent une plus grande stabilité. L'absorbance relative A/A_0 montre une décroissance plus rapide en fonction du temps (*Figure I.41*). Pour des applications dans les dispositifs soumis à la lumière par exemple on observera moins de dégradation au cours du temps et des meilleures performances longtems.

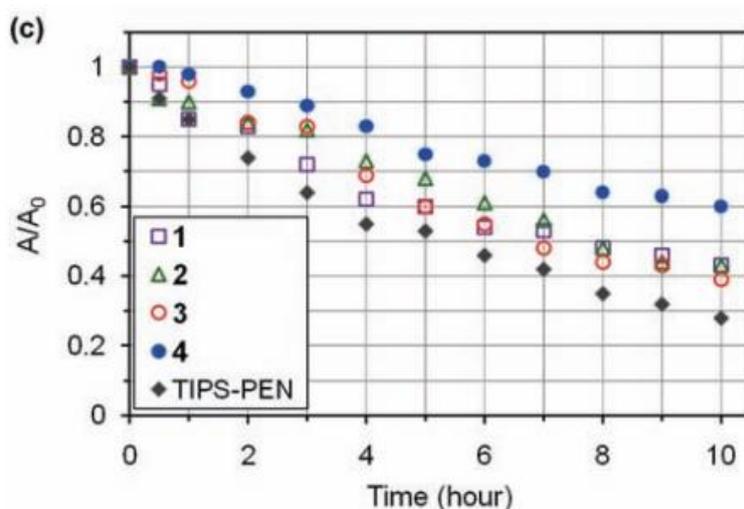


Figure I.41 : Evolution de l'absorbance relative des composés TIPS-PEN, TIPS-DAP-NH, TIPS-TAP-NH, TIPS-DAP et TIPS-TAP en fonction du temps⁶².

Ces différences déjà significatives sont des différences moléculaires, on ne considère qu'une seule molécule.

Qu'en est-il alors des interactions intermoléculaires et l'arrangement en phase solide ?

Lorsque l'on considère les mesures de diffraction des rayons X sur ces composés, ils cristallisent dans le mode mur de briques de façon à former un réseau à deux dimensions pour les interactions π - π (composés TIPS-DAP-NH, TIPS-DAP et TIPS-TAP) et de façon décalée avec les interactions π - π plutôt dans une seule direction (TIPS-TAP-NH) (Figure I.42).

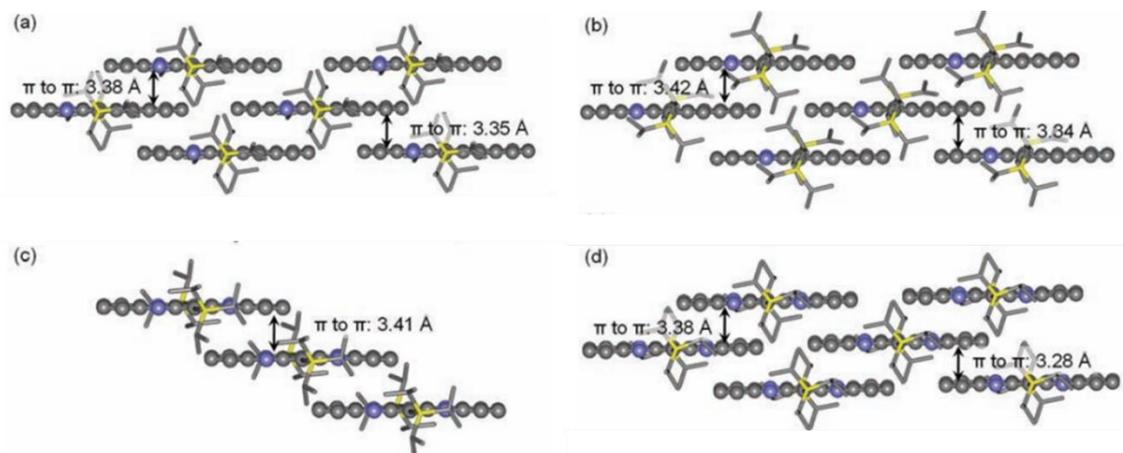


Figure I.42 : Empilements cristallins de TIPS-DAP-NH (a), TIPS-DAP (b), TIPS-TAP-NH (c) et TIPS-TAP (d).

La différence d'arrangement entre TIPS-TAP-NH et les autres composés vient certainement du fait que les atomes d'azotes ne sont pas équivalents (soit ils portent un atome d'hydrogène soit ils n'en portent pas) ce qui doivent polariser suffisamment la structure pour contrebalancer l'effet stérique imposé par les groupements TIPS. On peut alors calculer la distance entre chaque plan moyen de deux molécules parallèles (on calcule « la hauteur des briques ») ainsi que le volume de la maille cristalline (Tableau I.10).

	TIPS-PEN	TIPS-DAP-NH	TIPS-DAP	TIPS-TAP-NH	TIPS-TAP
$d_1 \pi$ - π (Å)	3.21	3.35	3.34	3.41	3.28
$d_2 \pi$ - π (Å)	3.50	3.38	3.42		3.38
Volume maille (Å ³)	960.927	969.957	973.193	1015.99	944.346

Tableau I.10 : Distances entre les plans moyens des noyaux aromatiques et volumes des mailles cristallines pour les composés TIPS-PEN, TIPS-DAP-NH, TIPS-TAP-NH, TIPS-DAP et TIPS-TAP.

On voit qu'en passant du TIPS-PEN au TIPS-TAP, la distance entre les plans moyens des noyaux aromatiques diminue globalement. Cela a pour conséquence d'avoir une maille beaucoup plus compacte dans le cas du TIPS-TAP que dans celui du TIPS-PEN. On notera qu'à l'inverse, le TIPS-TAP-NH possède le volume de maille le plus élevé à cause de son arrangement cristallin différent. Tous ces composés ont subi des mesures de mobilités par effet de champs et c'est le TIPS-TAP qui montre le

meilleur résultat avec une mobilité pouvant aller jusqu'à $\mu = 3.3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ⁶². Les auteurs ont aussi montré que ces *N*-TIPS-hétéro-pentacènes pouvaient être des semiconducteurs organiques de type n, de type p ou même des deux en fonction de la saturation des atomes d'azote et de leur nombre. L'incorporation d'hétéro éléments peut modifier de manière significative les propriétés moléculaires et les interactions inter moléculaires ce qui est en fait un paramètre important à considérer ici.

Conclusion.

Dans les dispositifs de l'électronique organique, un des paramètres clés est le transport de charges. Celles-ci doivent passer les interfaces et aller dans les différentes couches du système. On peut agir à l'échelle macroscopique en modifiant la géométrie du dispositif par exemple mais on peut aussi agir à l'échelle microscopique, là où les charges transitent entre des molécules. Ces molécules doivent avoir une structure conjuguée et même aromatique pour faciliter le saut de charge. Deux paramètres gouvernent la vitesse de transfert électronique : l'énergie de réorganisation λ et les intégrales de transfert t . Le premier paramètre est un paramètre moléculaire, c'est-à-dire qu'on ne considère qu'une seule molécule. On peut le calculer par différentes méthodes. L'idée est qu'il soit le plus petit possible puisqu'il va quantifier une partie du coup énergétique nécessaire à une molécule pour « adapter » sa structure sous l'effet d'un gain ou d'une perte de charge (réaction d'oxydoréduction par exemple). Le second paramètre est quant à lui un paramètre intermoléculaire, il va quantifier le couplage électronique entre deux molécules voisines. Cette grandeur doit donc être la plus grande possible.

Dans la réalité, lorsque l'on considère non plus une seule molécule, ni un dimère mais un très grand nombre de molécules, comme dans un cristal, il va être important de savoir comment se fait l'arrangement moléculaire pour comprendre comment se fait le saut de charge d'une à l'autre et comment on peut ainsi moduler le transport de charge. Ici, trois grands paramètres ont été choisis afin de pouvoir moduler l'empilement au sein d'un cristal. Le premier est l'encombrement stérique. Il va permettre par exemple, de forcer une grande zone de recouvrement entre les noyaux aromatiques des molécules adjacentes. La position dans laquelle on introduit la gêne stérique peut cependant avoir l'effet inverse en éloignant les plans moyens des molécules par exemple. Le second paramètre choisi est l'incorporation d'atomes ou de groupements d'atomes électroattracteurs. Cela va avoir pour conséquence de modifier non seulement le niveau des orbitales frontières (et donc une influence directe sur l'énergie de réorganisation λ) mais également la répartition du potentiel électrostatique de la molécule. Ceci va avoir pour effet de créer des zones très polarisées qui vont pouvoir contraindre l'arrangement par interactions électrostatiques par exemple. Le dernier paramètre est l'ajout d'hétéro-atomes au sein même du squelette aromatique. Ces atomes peuvent avoir des interactions très spécifiques (comme dans le cas du soufre) et ont parfois une influence très forte qui peut contrebalancer l'effet stérique ou l'effet des atomes électroattracteur en périphérie.

Sur ces considérations, les objets d'étude de cette thèse seront des molécules polycycliques aromatiques contenant des atomes d'azote au sein de leur squelette carboné : la dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine et ses dérivés. On s'attachera à mettre en place des stratégies de synthèse qui permettront d'incorporer de la gêne stérique ou des atomes d'halogène électroattracteurs dans

différentes positions afin de moduler l'empilement cristallin et les propriétés électroniques des tétrazines (Figure I.43).

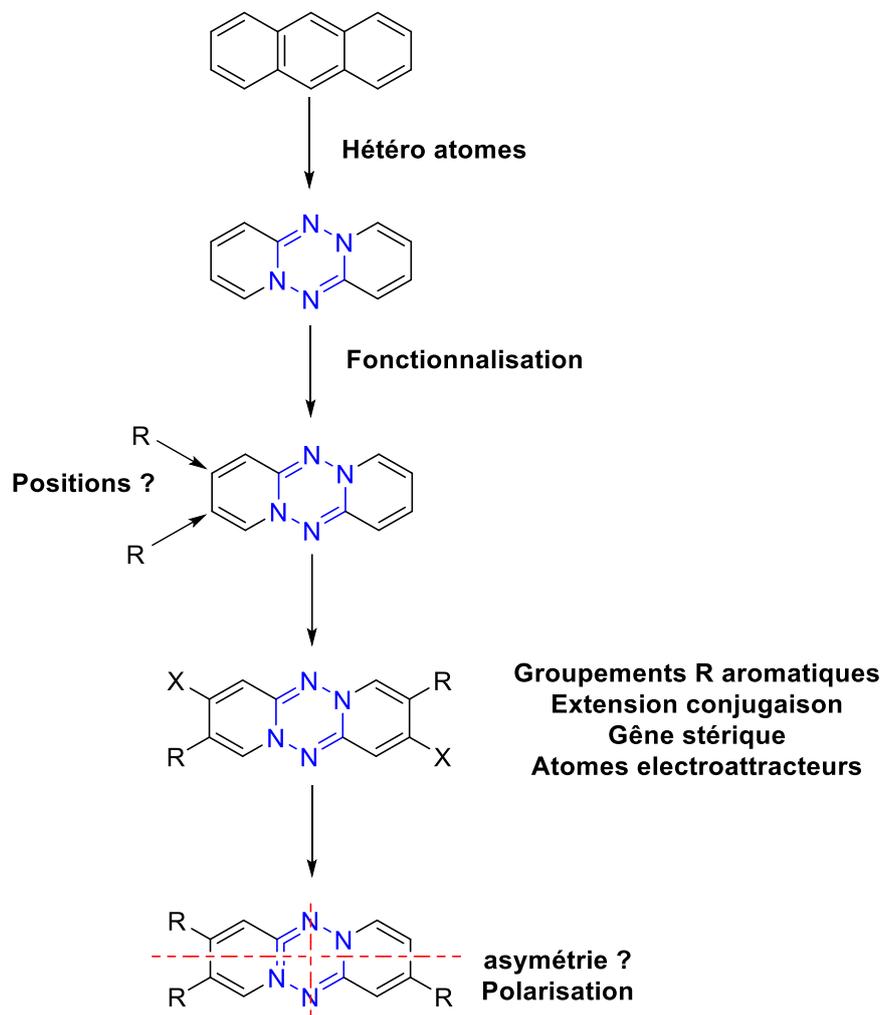


Figure I.43 : Carte mentale des possibilités de modulation par l'ingénierie moléculaire dans cette thèse.

Il est à noter que ce squelette n'a jamais été étudié dans le contexte du transport de charges et plus largement de l'optoélectronique.

Bibliographie.

- (1) Chu, T.-Y.; Song, O.-K. Hole Mobility of N,N'-Bis(Naphthalen-1-yl)-N,N'-Bis(Phenyl) Benzidine Investigated by Using Space-Charge-Limited Currents. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90* (20), 203512. <https://doi.org/10.1063/1.2741055>.
- (2) Naka, S.; Okada, H.; Onnagawa, H.; Yamaguchi, Y.; Tsutsui, T. Carrier Transport Properties of Organic Materials for EL Device Operation. *Synthetic Metals* **2000**, *111–112*, 331–333. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(99\)00358-6](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(99)00358-6).
- (3) Dongge, M.; Hümmelgen, I. A.; Hu, B.; Karasz, F. E. Charge Carrier Mobility in Electroluminescent Alternating Block Copolymers. *Journal of Applied Physics* **1999**, *86* (6), 3181–3186. <https://doi.org/10.1063/1.371237>.
- (4) Keru, G.; Ndungu, P. G.; Nyamori, V. O. A Review on Carbon Nanotube/Polymer Composites for Organic Solar Cells: Carbon Nanotubes for Organic Solar Cells. *Int. J. Energy Res.* **2014**, *38* (13), 1635–1653. <https://doi.org/10.1002/er.3194>.
- (5) Yang, J. L.; Sullivan, P.; Schumann, S.; Hancox, I.; Jones, T. S. Organic Photovoltaic Cells Based on Unconventional Electron Donor Fullerene and Electron Acceptor Copper Hexadecafluorophthalocyanine. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100* (2), 023307. <https://doi.org/10.1063/1.3671181>.
- (6) Agnihotri, N. Computational Studies of Charge Transfer in Organic Solar Photovoltaic Cells: A Review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2014**, *18*, 18–31. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2013.10.004>.
- (7) Wojcik, M.; Nowak, A.; Seki, K. Geminate Electron-Hole Recombination in Organic Photovoltaic Cells. A Semi-Empirical Theory. *The Journal of Chemical Physics* **2017**, *146* (5), 054101. <https://doi.org/10.1063/1.4974812>.
- (8) Wang, C.; Dong, H.; Hu, W.; Liu, Y.; Zhu, D. Semiconducting π -Conjugated Systems in Field-Effect Transistors: A Material Odyssey of Organic Electronics. *Chemical Reviews* **2012**, *60*.
- (9) Di, C.; Liu, Y.; Yu, G.; Zhu, D. Interface Engineering: An Effective Approach toward High-Performance Organic Field-Effect Transistors. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42* (10), 1573–1583. <https://doi.org/10.1021/ar9000873>.
- (10) Liu, Y.; Guo, Y.; Liu, Y. High-Mobility Organic Light-Emitting Semiconductors and Its Optoelectronic Devices. *Small Structures* **2021**, *2* (1), 2000083. <https://doi.org/10.1002/ssstr.202000083>.
- (11) Chu, C.-W.; Li, S.-H.; Chen, C.-W.; Shrotriya, V.; Yang, Y. High-Performance Organic Thin-Film Transistors with Metal Oxide/Metal Bilayer Electrode. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87* (19), 193508. <https://doi.org/10.1063/1.2126140>.

- (12) Marcus, R. A. Chemical and Electrochemical Electron-Transfer Theory. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1964**, *15* (1), 155–196. <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.15.100164.001103>.
- (13) Kharkats, Y. I. Calculation of the Solvation Energy of Dipolar Molecules. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1974**, *70*, 1345. <https://doi.org/10.1039/f29747001345>.
- (14) Jakobsen, S.; Mikkelsen, K. V.; Pedersen, S. U. Calculations of Intramolecular Reorganization Energies for Electron-Transfer Reactions Involving Organic Systems. *7*.
- (15) Ando, K. Solvent Nuclear Quantum Effects in Electron Transfer Reactions. III. Metal Ions in Water. Solute Size and Ligand Effects. *The Journal of Chemical Physics* **2001**, *114* (21), 9470–9477. <https://doi.org/10.1063/1.1369128>.
- (16) Nguyen, T. P.; Shim, J. H.; Lee, J. Y. Density Functional Theory Studies of Hole Mobility in Picene and Pentacene Crystals. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (21), 11301–11310. <https://doi.org/10.1021/jp511484d>.
- (17) Kwon, O.; Coropceanu, V.; Gruhn, N. E.; Durivage, J. C.; Laquindanum, J. G.; Katz, H. E.; Cornil, J.; Brédas, J. L. Characterization of the Molecular Parameters Determining Charge Transport in Anthradithiophene. *The Journal of Chemical Physics* **2004**, *120* (17), 8186–8194. <https://doi.org/10.1063/1.1689636>.
- (18) Reimers, J. R. A Practical Method for the Use of Curvilinear Coordinates in Calculations of Normal-Mode-Projected Displacements and Duschinsky Rotation Matrices for Large Molecules. *The Journal of Chemical Physics* **2001**, *115* (20), 9103–9109. <https://doi.org/10.1063/1.1412875>.
- (19) Wang, L.; Duan, G.; Ji, Y.; Zhang, H. Electronic and Charge Transport Properties of Perixanthenoxanthene: The Effects of Heteroatoms and Phenyl Substitutions. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *8*.
- (20) Jurchescu, O. D.; Baas, J.; Palstra, T. T. M. Electronic Transport Properties of Pentacene Single Crystals upon Exposure to Air. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87* (5), 052102. <https://doi.org/10.1063/1.2001130>.
- (21) Kalb, W. L.; Mattenberger, K.; Batlogg, B. Oxygen-Related Traps in Pentacene Thin Films: Energetic Position and Implications for Transistor Performance. *Phys. Rev. B* **2008**, *78* (3), 035334. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.035334>.
- (22) Marcus, R. A. Electron Transfer Reactions in Chemistry. Theory and Experiment. *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65* (3), 599–610. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.65.599>.
- (23) Yao, Z.-F.; Wang, J.-Y.; Pei, J. Control of π - π Stacking via Crystal Engineering in Organic Conjugated Small Molecule Crystals. *Crystal Growth & Design* **2018**, *18* (1), 7–15. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01385>.
- (24) Zheng, Y.-Q. Influence of Solution-State Aggregation on Conjugated Polymer Crystallization in Thin Films and Microwire Crystals. **2021**, *9*.

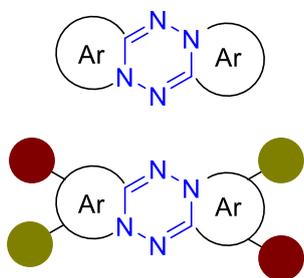
- (25) Brédas, J. L.; Calbert, J. P.; da Silva Filho, D. A.; Cornil, J. Organic Semiconductors: A Theoretical Characterization of the Basic Parameters Governing Charge Transport. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2002**, *99* (9), 5804–5809. <https://doi.org/10.1073/pnas.092143399>.
- (26) Martinez, C. R.; Iverson, B. L. Rethinking the Term "Pi-Stacking." *Chem. Sci.* **2012**, *3* (7), 2191. <https://doi.org/10.1039/c2sc20045g>.
- (27) Do Special Noncovalent π - π Stacking Interactions Really Exist? *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *5*.
- (28) Tsuzuki, S.; Uchimar, T. Magnitude and Physical Origin of Intermolecular Interactions of Aromatic Molecules: Recent Progress of Computational Studies. 18.
- (29) Waters, M. L. Aromatic Interactions in Model Systems. *Current Opinion in Chemical Biology* **2002**, *6* (6), 736–741. [https://doi.org/10.1016/S1367-5931\(02\)00359-9](https://doi.org/10.1016/S1367-5931(02)00359-9).
- (30) Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M. The Nature of π - π Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (14), 5525–5534. <https://doi.org/10.1021/ja00170a016>.
- (31) Matthews, R. P.; Welton, T.; Hunt, P. A. Competitive π Interactions and Hydrogen Bonding within Imidazolium Ionic Liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (7), 3238. <https://doi.org/10.1039/c3cp54672a>.
- (32) Mattheus, C. C.; Dros, A. B.; Baas, J.; Meetsma, A.; Boer, J. L. de; Palstra, T. T. M. Polymorphism in Pentacene. *Acta Crystallogr C Cryst Struct Commun* **2001**, *57* (8), 939–941. <https://doi.org/10.1107/S010827010100703X>.
- (33) Hiley, C. I.; Inglis, K. K.; Zanella, M.; Zhang, J.; Manning, T. D.; Dyer, M. S.; Knaflič, T.; Arčon, D.; Blanc, F.; Prassides, K.; Rosseinsky, M. J. Crystal Structure and Stoichiometric Composition of Potassium-Intercalated Tetracene. *Inorg. Chem.* **2020**, *59* (17), 12545–12551. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01635>.
- (34) Valiyev, F.; Hu, W.-S.; Chen, H.-Y.; Kuo, M.-Y.; Chao, I.; Tao, Y.-T. Synthesis and Characterization of Anthra[2,3-*b*]Thiophene and Tetraceno[2,3-*b*]Thiophenes for Organic Field-Effect Transistor Applications. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (12), 3018–3026. <https://doi.org/10.1021/cm070472d>.
- (35) Meng, H.; Bendikov, M.; Mitchell, G.; Helgeson, R.; Wudl, F.; Bao, Z.; Siegrist, T.; Kloc, C.; Chen, C.-H. Tetramethylpentacene: Remarkable Absence of Steric Effect on Field Effect Mobility. *Adv. Mater.* **2003**, *15* (13), 1090–1093. <https://doi.org/10.1002/adma.200304935>.
- (36) Zhang, W.; Yu, G. Organic Semiconductors for Field-Effect Transistors. In *Organic Optoelectronic Materials*; Li, Y., Ed.; Lecture Notes in Chemistry; Springer International Publishing: Cham, 2015; Vol. 91, pp 51–164. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16862-3_3.
- (37) Swartz, C. R.; Parkin, S. R.; Bullock, J. E.; Anthony, J. E.; Mayer, A. C.; Malliaras, G. G. Synthesis and Characterization of Electron-Deficient Pentacenes. *Org. Lett.* **2005**, *7* (15), 3163–3166. <https://doi.org/10.1021/ol050872b>.

- (38) Sahoo, S. R.; Parida, S. K.; Sahu, S. A Theoretical Study of Charge Transport Properties of Trifluoromethyl (-CF₃) Substituted Naphthalene (TFMNA) Molecule. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2016**, *149*, 012164. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/149/1/012164>.
- (39) Anthony, J. E.; Eaton, D. L.; Parkin, S. R. A Road Map to Stable, Soluble, Easily Crystallized Pentacene Derivatives. *Org. Lett.* **2002**, *4* (1), 15–18. <https://doi.org/10.1021/ol0167356>.
- (40) Curtis, M. D.; Cao, J.; Kampf, J. W. Solid-State Packing of Conjugated Oligomers: From π -Stacks to the Herringbone Structure. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (13), 4318–4328. <https://doi.org/10.1021/ja0397916>.
- (41) Anthony, J. E.; Brooks, J. S.; Eaton, D. L.; Parkin, S. R. Functionalized Pentacene: Improved Electronic Properties from Control of Solid-State Order. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (38), 9482–9483. <https://doi.org/10.1021/ja0162459>.
- (42) Tripathi, A. K.; Heinrich, M.; Siegrist, T.; Pflaum, J. Growth and Electronic Transport in 9,10-Diphenylanthracene Single Crystals—An Organic Semiconductor of High Electron and Hole Mobility. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (16), 2097–2101. <https://doi.org/10.1002/adma.200602162>.
- (43) Takahashi, T.; Li, S.; Huang, W.; Kong, F.; Nakajima, K.; Shen, B.; Ohe, T.; Kanno, K. Homologation Method for Preparation of Substituted Pentacenes and Naphthacenes. *J. Org. Chem.* **2006**, *71* (21), 7967–7977. <https://doi.org/10.1021/jo060923y>.
- (44) Miao, Q.; Chi, X.; Xiao, S.; Zeis, R.; Lefenfeld, M.; Siegrist, T.; Steigerwald, M. L.; Nuckolls, C. Organization of Acenes with a Cruciform Assembly Motif. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (4), 1340–1345. <https://doi.org/10.1021/ja0570786>.
- (45) Sheraw, C. D.; Jackson, T. N.; Eaton, D. L.; Anthony, J. E. Functionalized Pentacene Active Layer Organic Thin-Film Transistors. *Adv. Mater.* **2003**, *15* (23), 2009–2011. <https://doi.org/10.1002/adma.200305393>.
- (46) Reese, C.; Roberts, M. E.; Parkin, S. R.; Bao, Z. Tuning Crystalline Solid-State Order and Charge Transport via Building-Block Modification of Oligothiophenes. *Adv. Mater.* **2009**, *21* (36), 3678–3681. <https://doi.org/10.1002/adma.200900836>.
- (47) Schweicher, G.; Lemaur, V.; Niebel, C.; Ruzié, C.; Diao, Y.; Goto, O.; Lee, W.; Kim, Y.; Arlin, J.; Karpinska, J.; Kennedy, A. R.; Parkin, S. R.; Olivier, Y.; Mannsfeld, S. C. B.; Cornil, J.; Geerts, Y. H.; Bao, Z. Bulky End-Capped [1]Benzothieno[3,2-*b*]Benzothiophenes: Reaching High-Mobility Organic Semiconductors by Fine Tuning of the Crystalline Solid-State Order. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (19), 3066–3072. <https://doi.org/10.1002/adma.201500322>.
- (48) Minemawari, H.; Yamada, T.; Matsui, H.; Tsutsumi, J.; Haas, S.; Chiba, R.; Kumai, R.; Hasegawa, T. Inkjet Printing of Single-Crystal Films. *Nature* **2011**, *475* (7356), 364–367. <https://doi.org/10.1038/nature10313>.

- (49) Xie, W.; Willa, K.; Wu, Y.; Häusermann, R.; Takimiya, K.; Batlogg, B.; Frisbie, C. D. Temperature-Independent Transport in High-Mobility Dinaphtho-Thieno-Thiophene (DNNT) Single Crystal Transistors. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (25), 3478–3484. <https://doi.org/10.1002/adma.201300886>.
- (50) Schmidt, R.; Oh, J. H.; Sun, Y.-S.; Deppisch, M.; Krause, A.-M.; Radacki, K.; Braunschweig, H.; Könemann, M.; Erk, P.; Bao, Z.; Würthner, F. High-Performance Air-Stable n-Channel Organic Thin Film Transistors Based on Halogenated Perylene Bisimide Semiconductors. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (17), 6215–6228. <https://doi.org/10.1021/ja901077a>.
- (51) Moon, H.; Zeis, R.; Borkent, E.-J.; Besnard, C.; Lovinger, A. J.; Siegrist, T.; Kloc, C.; Bao, Z. Synthesis, Crystal Structure, and Transistor Performance of Tetracene Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (47), 15322–15323. <https://doi.org/10.1021/ja045208p>.
- (52) Dou, J.-H.; Zheng, Y.-Q.; Yao, Z.-F.; Yu, Z.-A.; Lei, T.; Shen, X.; Luo, X.-Y.; Sun, J.; Zhang, S.-D.; Ding, Y.-F.; Han, G.; Yi, Y.; Wang, J.-Y.; Pei, J. Fine-Tuning of Crystal Packing and Charge Transport Properties of BDOPV Derivatives through Fluorine Substitution. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (50), 15947–15956. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b11114>.
- (53) Lei, T.; Wang, J.-Y.; Pei, J. Design, Synthesis, and Structure–Property Relationships of Isoindigo-Based Conjugated Polymers. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47* (4), 1117–1126. <https://doi.org/10.1021/ar400254j>.
- (54) Dou, J.-H.; Zheng, Y.-Q.; Yao, Z.-F.; Lei, T.; Shen, X.; Luo, X.-Y.; Yu, Z.-A.; Zhang, S.-D.; Han, G.; Wang, Z.; Yi, Y.; Wang, J.-Y.; Pei, J. A Cofacially Stacked Electron-Deficient Small Molecule with a High Electron Mobility of over $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in Air. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (48), 8051–8055. <https://doi.org/10.1002/adma.201503803>.
- (55) Pace, C. J.; Gao, J. Exploring and Exploiting Polar– π Interactions with Fluorinated Aromatic Amino Acids. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46* (4), 907–915. <https://doi.org/10.1021/ar300086n>.
- (56) Wheeler, S. E. Local Nature of Substituent Effects in Stacking Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (26), 10262–10274. <https://doi.org/10.1021/ja202932e>.
- (57) Salonen, L. M.; Ellermann, M.; Diederich, F. Aromatic Rings in Chemical and Biological Recognition: Energetics and Structures. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (21), 4808–4842. <https://doi.org/10.1002/anie.201007560>.
- (58) Cinar, M. E.; Ozturk, T. Thienothiophenes, Dithienothiophenes, and Thienoacenes: Syntheses, Oligomers, Polymers, and Properties. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (9), 3036–3140. <https://doi.org/10.1021/cr500271a>.
- (59) Hutchison, G. R.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. Intermolecular Charge Transfer between Heterocyclic Oligomers. Effects of Heteroatom and Molecular Packing on Hopping Transport in Organic Semiconductors. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (48), 16866–16881. <https://doi.org/10.1021/ja0533996>.

- (60) Ebata, H.; Izawa, T.; Miyazaki, E.; Takimiya, K.; Ikeda, M.; Kuwabara, H.; Yui, T. Highly Soluble [1]Benzo[thieno[3,2-*b*]]benzothiophene (BTBT) Derivatives for High-Performance, Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (51), 15732–15733. <https://doi.org/10.1021/ja074841i>.
- (61) Jiang, W.; Li, Y.; Wang, Z. Heteroarenes as High Performance Organic Semiconductors. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (14), 6113. <https://doi.org/10.1039/c3cs60108k>.
- (62) Liang, Z.; Tang, Q.; Xu, J.; Miao, Q. Soluble and Stable N-Heteropentacenes with High Field-Effect Mobility. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (13), 1535–1539. <https://doi.org/10.1002/adma.201004325>.

II. Synthèses de composés contenant un noyau tétrazine.



Ce chapitre présente les différentes voies de synthèse des molécules d'intérêt de cette thèse. Ces molécules sont composées d'un cœur tétrazine confiné au centre d'une structure comportant un cycle aromatique de chaque côté. Différentes voies de synthèse sont présentées pour y parvenir ainsi que des méthodes de fonctionnalisation qui permettront de moduler les propriétés physico-chimiques des produits finaux.

Comme mentionné dans le chapitre I, les molécules hétérocycliques azotées possèdent de grandes applications dans le domaine de l'électronique organique. Notamment dans le domaine des semi-conducteurs organiques dans lequel la modulation des propriétés physico-chimique peut se faire en utilisant l'ingénierie moléculaire et en agissant directement sur le squelette des molécules cibles. Cette recherche est d'autant plus active qu'il existe une forte demande de la société pour des dispositifs transportables et à bas coût. Ainsi, des dispositifs souples pour la production d'électricité (cellule solaire), de lumière (diodes organiques) ou de papier électronique (transistors à effet de champ) peuvent être produit en masse par différentes méthodes.

Dans l'équipe de recherche du Pr. Audebert, des études ont déjà été menées sur des *s*-tétrazines comme accepteur d'électrons pouvant être engagés dans des matériaux moléculaires à haute valeur ajoutée. Au cours de ces travaux, une sous classe de ces dérivés a été dégagée : les 1,4-dihydro-*s*-tétrazines polycycliques aromatiques. Ces dérivés présentent une structure assez rigide comportant un noyau tétrazine et des cycles aromatiques de part et d'autre. Dans la littérature, les voies de synthèse de ces composés sont assez restreintes. On en compte trois : la **voie n°1** dite « par azote électrophile » décrite par Balli *et al*^{1,2} qui sera la voie principalement étudiée dans ce chapitre, la **voie n°2** photochimique décrite par Zanirato *et al*³ et la **voie n°3** utilisant la synthèse de Pinner² (**Figure II.1**). Dans ce chapitre, les **voies n°1** et **n°3** seront étudiées. La **voie n°2** photochimique n'est pas une voie de synthèse à proprement parler. La structure obtenue par l'équipe de Zanirato est présentée comme un sous-produit d'une réaction de photolyse obtenu en très faible quantité. Au cours de cette thèse cette voie a fait l'objet de quelques essais mais n'a donné aucun résultat probant. Les potentiels produits de réaction sont présents en trop faible quantité et ne permettent pas d'envisager des réactions de fonctionnalisation par la suite. Elle n'est pas développée ici.

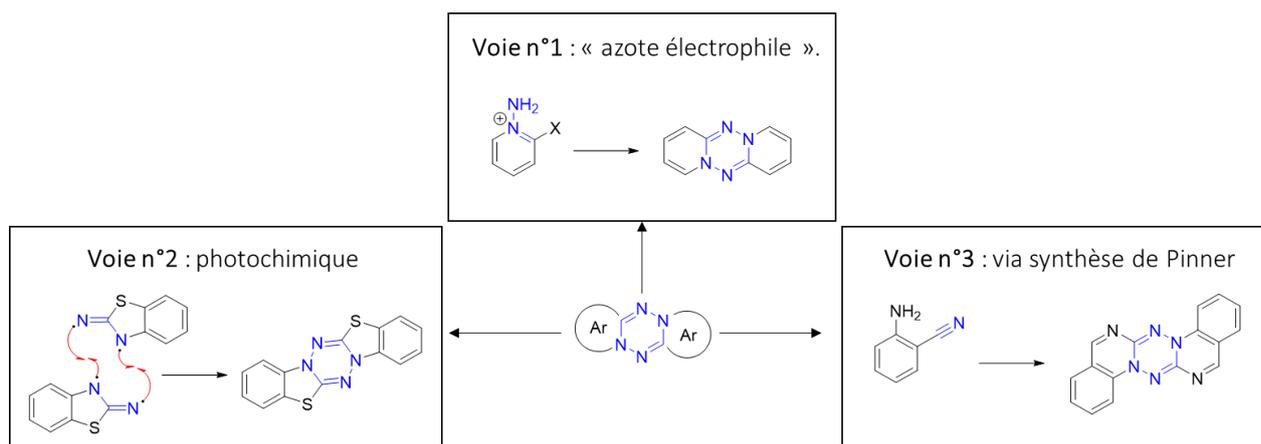


Figure II.1 : Voies de synthèse pour l'obtention des 1,4-dihydro-s-tétrazine polycycliques aromatiques.

Une dernière voie de synthèse, la voie « oxime » sera décrite au sein de ce chapitre mais ne conduira pas à des motifs tétrazines comme prévu initialement et on le montrera par des preuves expérimentales. Certaines difficultés de caractérisation, notamment par résonance magnétique nucléaire du proton ^1H et du carbone ^{13}C seront mises en évidence ainsi que les moyens pour les contourner. Une fois les motifs de base obtenus par ces différentes voies de synthèse, il s'agira de trouver des méthodes pour les fonctionnaliser. Pour cela, des réactions classiques seront utilisées, comme par exemple des réactions d'acylation de Friedel-Crafts ou d'halogénéation. Ces réactions seront adaptées de la littérature avec des structures similaires hétérocycliques ou comportant plusieurs atomes d'azote puisqu'aucune réaction sur ces nouvelles molécules n'a encore été décrite à ce jour. Des réactions de couplages pallado-catalysées seront aussi étudiées afin de savoir quel type de motif il est alors possible de greffer sur ces molécules. Parmi ces réactions de couplage, des catalyseurs supportés en phase solide très récents seront utilisés.

Concernant la **voie n°1** « azote électrophile », toutes les molécules synthétisées avec des atomes ou groupements d'atomes différents de l'hydrogène sont nouvelles et non décrites dans la littérature à l'heure actuelle. Tout au long de cette thèse leur nomenclature pourra être abrégée en Tz- pX_2 ou Tz- mX_2 avec p ou m indiquant une substitution en position pseudo *para* ou pseudo *méta* par rapport à l'atome d'azote cycle central et X représentant la nature de la substitution (atome ou un groupe d'atomes) (Figure II.2).

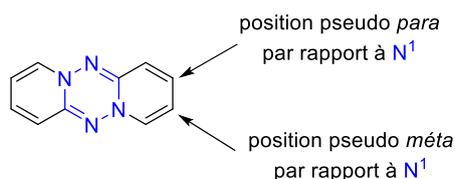


Figure II.2 : Schéma montrant les positions de substitution pseudo *para* ou *méta* sur la dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine (Tz- H_2).

A. Synthèse de la dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine et dérivés par voie « azote électrophile ».

1. Stratégie de synthèse.

Afin de pouvoir synthétiser le motif de base de la tétrazine comportant trois cycles à six chaînons, la stratégie mise en place se divise en deux étapes. La première consiste à créer, sur une 2-halopyridine, la liaison simple azote-azote. La deuxième étape est une étape qui s'apparente à une étape de dimérisation afin de créer le motif final symétrique. Le schéma de rétro-synthèse est présenté sur la Figure II.3.

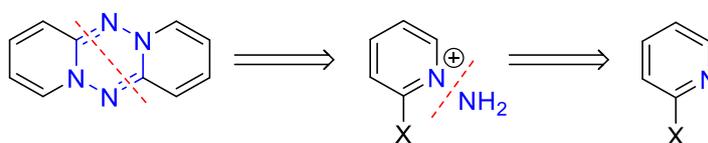


Figure II.3 : Schéma de rétro-synthèse de la dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine.

L'atome d'azote intra-cyclique de la 2-halopyridine possède un doublet d'électrons non liant et joue le rôle de nucléophile. Par conséquent, pour la création de la liaison simple azote-azote, il faut un réactif dans lequel l'azote possède des propriétés électrophiles. Pour cela, on choisit un réactif qui fournisse le synthon NH_2^+ et qui soit sous la forme NH_2Y où Y représente un bon groupe partant. Dans la littérature il existe plusieurs composés qui remplissent ce cahier des charges : les réactifs *O*-acylés, les réactifs *O*-phosphinylés et les réactifs *O*-sulfonylhydroxylamine⁴ (Figure II.4).

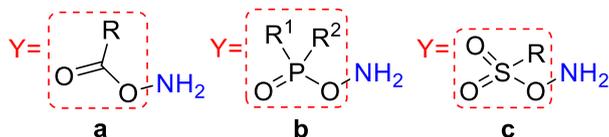


Figure II.4 : Structures des réactifs *O*-acylés (a), *O*-phosphinylés (b) et *O*-sulfonylhydroxylamine (c).

Parmi ces réactifs, ceux de la catégorie *O*-sulfonylhydroxylamine sont présentés comme plus réactifs et par conséquent moins stables que leurs analogues acylés ou phosphinylés⁴. La *O*-mesitylenesulfonylhydroxylamine (MSH) et l'acide hydroxylamine *O*-sulfonique (HOSA) en sont deux exemples (Figure II.5).

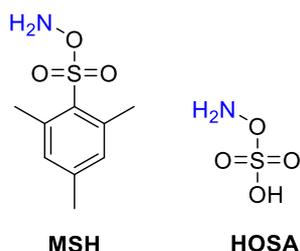


Figure II.5 : Structures de la *O*-mesitylenesulfonylhydroxylamine (MSH) et de l'acide hydroxylamine *O*-sulfonique (HOSA).

L'acide hydroxylamine *O*-sulfonique (HOSA) et la *O*-(4-nitrobenzoyl)hydroxylamine étant disponibles commercialement, c'est naturellement avec eux qu'ont été tenté les premières expériences d'amination.

Le dernier paramètre à prendre en considération est la nature du nucléofuge X. Dans la littérature, plusieurs substituants en position 2 de la pyridine ont conduit à la formation de la dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine en présence d'une base^{2,5}. Ces substituants, après une réaction de substitution nucléophile aromatique, conduisent à des anions comme des halogénures ou des alcoolates. Parmi ces derniers, on observe un bien meilleur rendement avec les 2-halopyridines qu'avec la 2-méthoxypyridine²(Figure II.6).

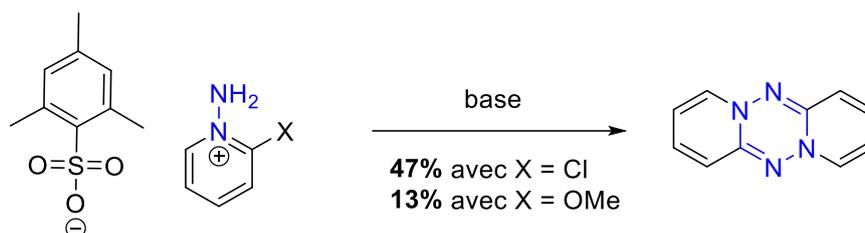


Figure II.6 : Comparaison des rendements en fonction de la nature du nucléofuge X pour la synthèse de la dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine.

Les premiers essais ont donc été effectués à partir de 2-halopyridines commerciales et d'acide hydroxylamine *O*-sulfonique (HOSA). La 2-bromopyridine (**1**) est mise à réagir avec un équivalent de HOSA (**2**) dans du dichlorométhane à température ambiante (Schéma II.1). Aucune réaction n'est alors observée.

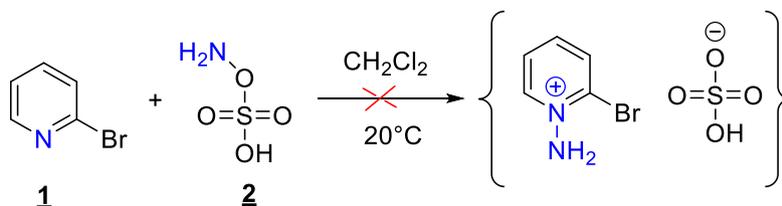


Schéma II.1 : Réaction de la 2-bromopyridine (**1**) avec le HOSA (**2**).

Une explication probable est le fait que la première réaction qui s'effectue entre ces deux partenaires est une réaction de type acido-basique. En effet le doublet d'électrons libre sur l'azote de la 2-bromopyridine va capter le proton acide de l'HOSA, rendant la création de liaison azote-azote simple alors impossible.

Un autre essai a cette fois été mené avec de la 2-chloropyridine (**1**), dans l'eau à 90°C en présence d'un équivalent de carbonate de potassium comme base pour tenter neutraliser le caractère acide de Brønsted de l'HOSA (Schéma II.2). En effet, si l'HOSA, sous l'action de CO_3^{2-} se trouve sous sa forme déprotonée SO_4NH_2^- il y a peut-être une chance pour que doublet de l'azote de la 2-bromopyridine forme la liaison simple azote-azote.

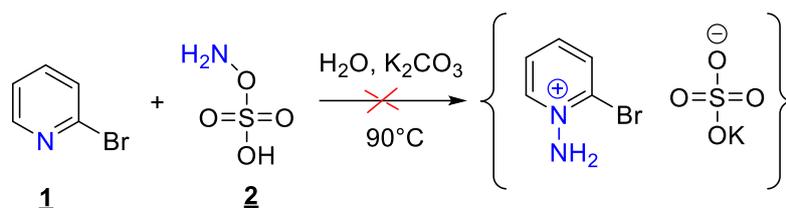


Schéma II.2 : Réaction de la 2-bromopyridine (**1**) avec le HOSA (**2**) en présence de carbonate de potassium.

Cependant, ici encore aucune réaction n'a été observée.

Un dernier essai a été mené avec un réactif commercial : la *O*-(4-nitrobenzoyl)hydroxylamine (**3**). Celle-ci est mise à réagir avec un équivalent de 2-bromopyridine (**1**) dans du dichlorométhane à température ambiante pendant 48 heures (Schéma II.3). Aucune réaction n'est constatée. Le milieu réactionnel est alors transvasé dans un tube à micro-ondes et mis à réagir à 100°C pendant une heure, puis à 150°C pendant une heure supplémentaire pour tenter de forcer la réaction.

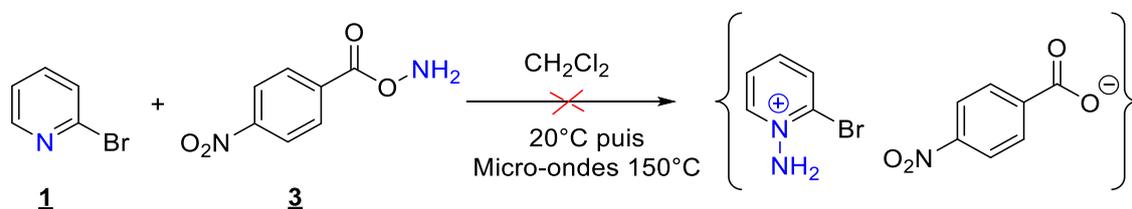


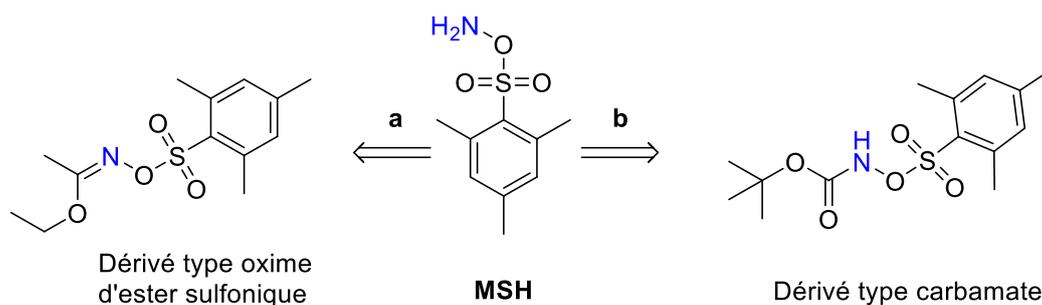
Schéma II.3 : Réaction de la 2-bromopyridine (**1**) avec la *O*-(4-nitrobenzoyl)hydroxylamine (**3**).

A l'issue, une analyse par chromatographie sur couche mince ne montre aucune transformation, les réactifs sont toujours présents intacts. Cela est peut-être dû à la faible réactivité des dérivés *O*-acylés évoquée plus haut.

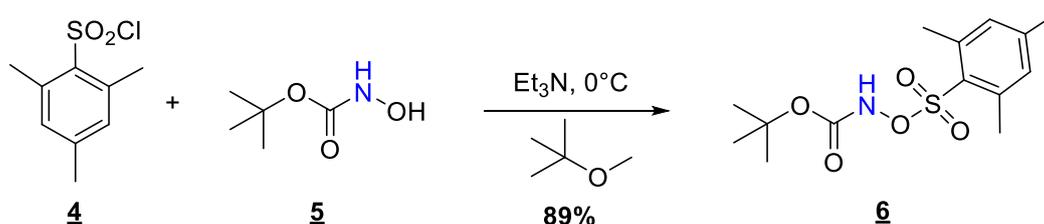
Ces deux réactifs commerciaux ne donnent pas le résultat attendu, une autre méthode est alors envisagée : le passage par un réactif organique de type O-sulfonylhydroxylamine sans proton acide.

2. Préparation de la *O*-mesitylenesulfonylhydroxylamine (MSH).

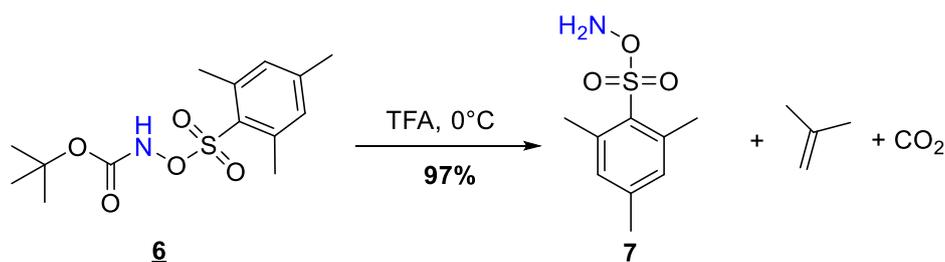
Dans la littérature il existe deux voies principales pour parvenir à la *O*-mesitylenesulfonylhydroxylamine (MSH)^{4,6,7}. La première consiste en la formation d'un dérivé d'oxime d'ester sulfonique (voie **a**) alors que la seconde s'effectue à partir d'un dérivé de type carbamate (voie **b**) (Figure II.7).


 Figure II.7 : Rétro-synthèses de la *O*-mesitylenesulfonylhydroxylamine (MSH).

Pour la voie **a**, quelques essais ont été menés en mettant à réagir du chlorure de 2-mesitylenesulfonyle (**4**) avec du *N*-hydroxyacétimidate d'éthyle en présence de triéthylamine comme base à 0°C dans du DMF anhydre. L'analyse par chromatographie sur couche mince montrait la présence de plusieurs produits de rapports frontaux très proches difficiles à séparer. Cette voie a donc été abandonnée au profit de la voie **b**. La synthèse de la *O*-mesitylenesulfonylhydroxylamine (**7**) par la voie **b** s'effectue en deux étapes. La première est la formation de la *N*-Boc-*O*-mesitylenesulfonylhydroxylamine (Boc-MSH : **6**) à partir de chlorure de 2-mesitylenesulfonyle (**4**) et de *tert*-butyl *N*-hydroxycarbamate (**5**) en présence de triéthylamine comme base dans du *tert*-butyléther méthyle à 0°C (Schéma II.4).


 Schéma II.4 : Synthèse de la *N*-Boc-*O*-mesitylenesulfonylhydroxylamine (Boc-MSH : **6**).

La *N*-Boc-*O*-mesitylenesulfonylhydroxylamine (Boc-MSH : **6**) contient un grand enchaînement d'hétéroatomes et notamment la liaison N-O de haute énergie qui demande des conditions de stockage à froid⁴. Pour éviter au maximum la dégradation on l'utilise directement le jour même. La deuxième étape de synthèse consiste à déprotéger le groupement carbamate afin d'obtenir la terminaison amine. Pour cela, la *N*-Boc-*O*-mesitylenesulfonylhydroxylamine (**6**) est ajoutée lentement et par portions dans de l'acide trifluoroacétique à 0°C (Schéma II.5).


 Schéma II.5 : Synthèse de la *O*-mesitylenesulfonylhydroxylamine (MSH) (**7**).

La MSH **7** obtenue est très réactive et ne doit en aucun cas être obtenue sèche sous risque de dégradation violente⁴. Son utilisation dans la suite de la synthèse se fera donc par des solutions concentrées dans du dichlorométhane anhydre.

3. Préparation des sels de 1-amino-2-chloropyridinium mesitylènesulfonate et dérivés.

Une fois le réactif d'amination **7** obtenu, il est mis à réagir avec différentes 2-halopyridines afin de former les sels de l'étape suivante. La première synthèse est effectuée avec de la 2-chloropyridine, dans du dichlorométhane à 0°C (Schéma II.6). Une solution de MSH séchée sur sulfate de sodium anhydre dans le dichlorométhane est ajoutée goutte-à-goutte au milieu et laissée agitée toute la nuit. Le sel solide incolore est alors obtenu par précipitation dans l'éther diéthylique froid. On notera ici que sans le séchage de la solution de MSH avec le sulfate de sodium anhydre au préalable, quand on ajoute l'éther diéthylique froid, une huile très visqueuse se forme au lieu du solide blanc attendu. Cela complique fortement le traitement.

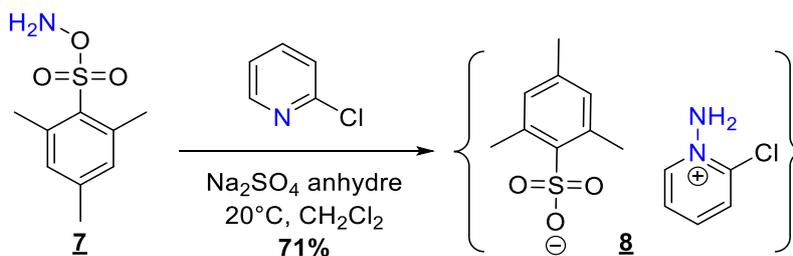


Schéma II.6 : Synthèse du sel de 1-amino-2-chloropyridinium mesitylènesulfonate (**8**).

D'autres 2-halopyridines ont été mises à réagir avec le MSH afin de former des sels substitués. Notamment des 2-halopyridines halogénées en position 4 (Schéma II.7) et en position 5 (Schéma II.8).

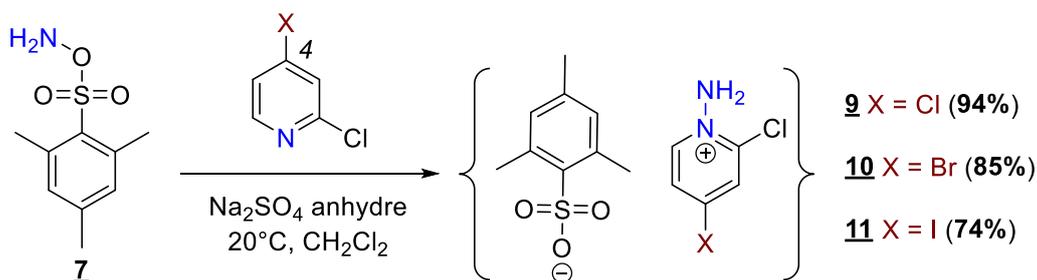


Schéma II.7 : Synthèse des sels de 1-amino-2-chloropyridinium mesitylènesulfonate substitués en position 4 (**9**, **10** et **11**).

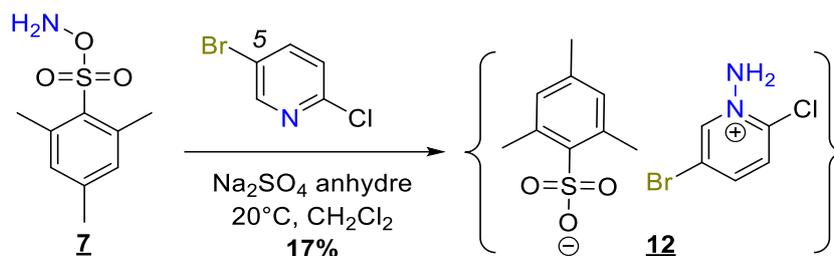


Schéma II.8 : Synthèse du sel de 1-amino-2-chloropyridinium mesitylènesulfonate substitués en position 5 (**12**).

Tous ces sels se présentent aussi comme des solides blancs et sont obtenus par précipitation dans l'éther diéthylique froid. On constate que le rendement de formation du sel diminue lorsque l'on passe du chlore au brome puis à l'iode pour les sels substitués en position 4.

Quelles sont les conditions pour l'étape finale de formation du motif dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine ?

4. Formation de la dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine.

L'étape finale de formation du motif de la dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine consiste en une étape de dimérisation du sel associé par l'action d'une base. Un mécanisme est proposé sur le Schéma II.9.

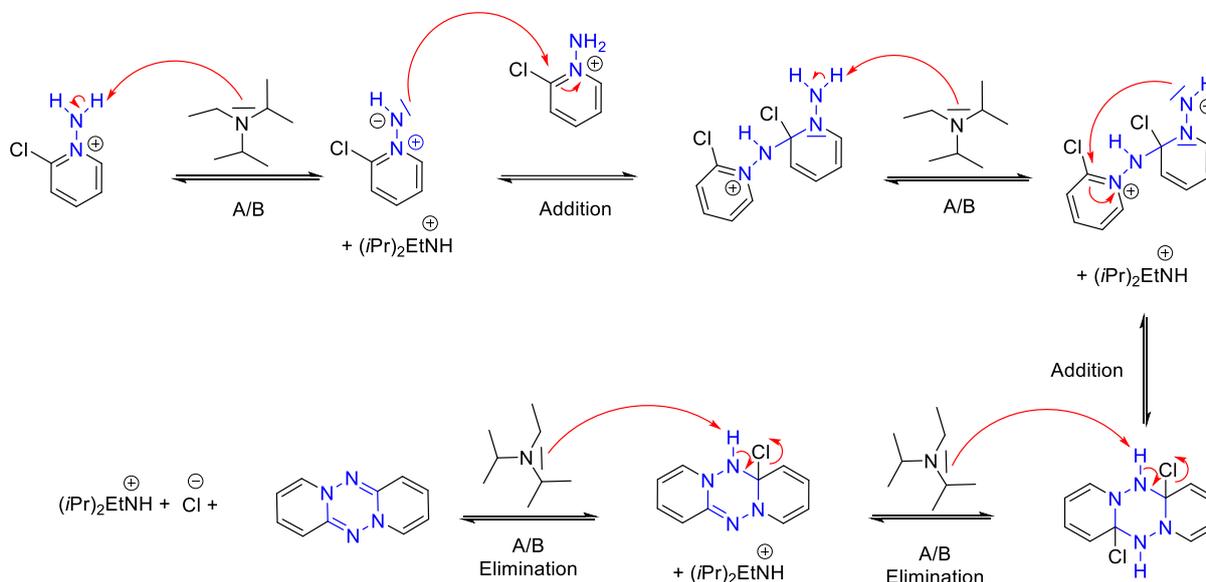


Schéma II.9 : Proposition de mécanisme pour la dernière étape de formation de la dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine.

Sur ce mécanisme, on peut voir qu'au moins 4 équivalents de base sont nécessaires à la formation du produit final. Dans la littérature, cette étape a été effectuée en utilisant de l'hydroxyde de sodium ou de la triéthylamine². De meilleurs résultats sont obtenus avec l'hydroxyde de sodium. Le premier essai a

donc été effectué en suivant cette méthode. Le sel de 1-amino-2-chloropyridinium mesitylènesulfonate (**8**) est ajouté à une solution d'hydroxyde de sodium fraîchement préparée à la concentration de 1 mol. L⁻¹. Après extraction, lavages, purification sur colonne de silice et recristallisation on obtient le produit final sous forme de fines aiguilles vert foncé avec un rendement de 20% (Schéma II.10).

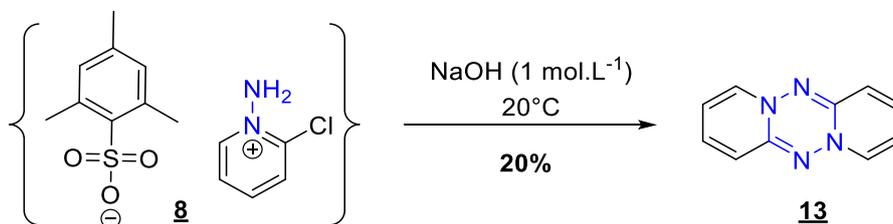


Schéma II.10 : Synthèse de la dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine (**13**) par l'action d'hydroxyde de sodium.

La même expérience a été réalisée cette fois en utilisant la *N,N*-diisopropyléthylamine (DIPEA) comme base à hauteur de 6.34 équivalents dans du dichlorométhane à 20°C (Schéma II.11). Cette méthode possède l'avantage d'avoir un milieu organique homogène sans étape d'extraction. De plus, la *N,N*-diisopropyléthylamine est une base suffisamment encombrée pour qu'elle ne puisse pas jouer le rôle du nucléophile sur la 2-halopyrine par exemple.

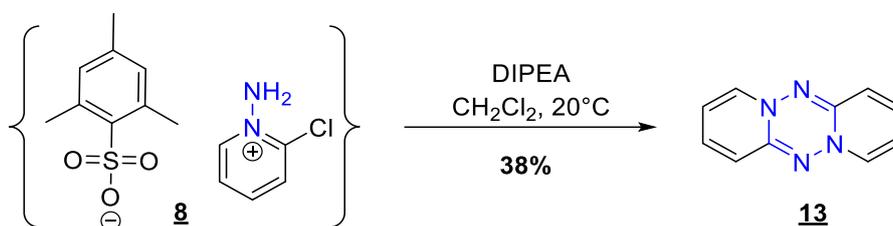


Schéma II.11 : Synthèse de la dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine (**13**) par l'action de la *N,N*-diisopropyléthylamine.

On observe ici que le rendement est quasiment doublé. Les réactions de formation de la dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine et des dérivés seront donc menées en utilisant la *N,N*-diisopropyléthylamine comme base par la suite.

Lors de cette synthèse, énormément d'atomes sont perdus ce qui entraîne une perte de masse très importante. A titre d'exemple, lorsque l'on engage une dizaine de grammes de dérivé de *N*-Boc-*O*-mésitylènesulfonylhydroxylamine (Boc-MSH : **6**) on ne récupère à la fin de la synthèse que quelques dizaines de milligrammes de tétrazine. C'est donc une synthèse très peu économe en atomes qui nécessite de travailler au départ avec des grosses quantités.

La purification de la dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine se fait par recristallisation. En effet, même après passage sur une colonne de silice, le produit n'est pas pur et entraîne avec lui de légères impuretés. Plusieurs solvants de recristallisation ont été essayés sans succès : le *n*-hexane, le

chloroforme et l'acétone. Finalement les fines aiguilles vert foncé ont été obtenues en recristallisant dans l'acétate d'éthyle pur.

La caractérisation structurale de la dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine s'est avérée assez délicate. En effet avant la recristallisation, le spectre RMN ^1H montrait des signaux de protons aromatiques bien définis et distincts. Deux doublets de doublets dédoublés correspondant certainement aux protons H_b et H_c à 6.22 ppm et 5.08 ppm avec les constantes de couplages $J_1 = 2.0 \text{ Hz}$ et $J_2 = 6.8 \text{ Hz}$ pour le premier et $J_{ba} = 1.2 \text{ Hz}$ et $J_{bc} = 6.4 \text{ Hz}$ pour le second. Et deux doublets de doublets correspondant certainement aux protons H_a et H_d à 5.69 ppm et 4.95 ppm avec les constantes de couplages $J_1 = 1.2 \text{ Hz}$ et $J_2 = 6.4 \text{ Hz}$ pour le premier et $J_1 = 1.2 \text{ Hz}$ et $J_2 = 9.2 \text{ Hz}$ pour le second. Cependant après recristallisation, les signaux des protons aromatiques associés à la tétrazine deviennent beaucoup plus larges et perdent leur résolution (*Figure II.8*). On ne distingue plus la multiplicité des signaux pour certains. Cela est certainement dû à un phénomène de π -stacking. Lors de la purification, les impuretés qui s'étaient intercalées entre les couches planaires des tétrazines ne sont plus présentes. Ce qui favorise l'arrangement rigide des molécules de tétrazine entre elles et conduit à un élargissement des signaux. Cette hypothèse pourra être appuyée par la suite par des résultats spectroscopiques.

Un autre problème rencontré lors de la caractérisation structurale de la dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine, est celui de la RMN ^{13}C . Lors de la mesure, seulement 4 signaux sont visibles de manière franche, malgré un temps d'accumulation important et un nombre de scans élevé (plus de 8000).

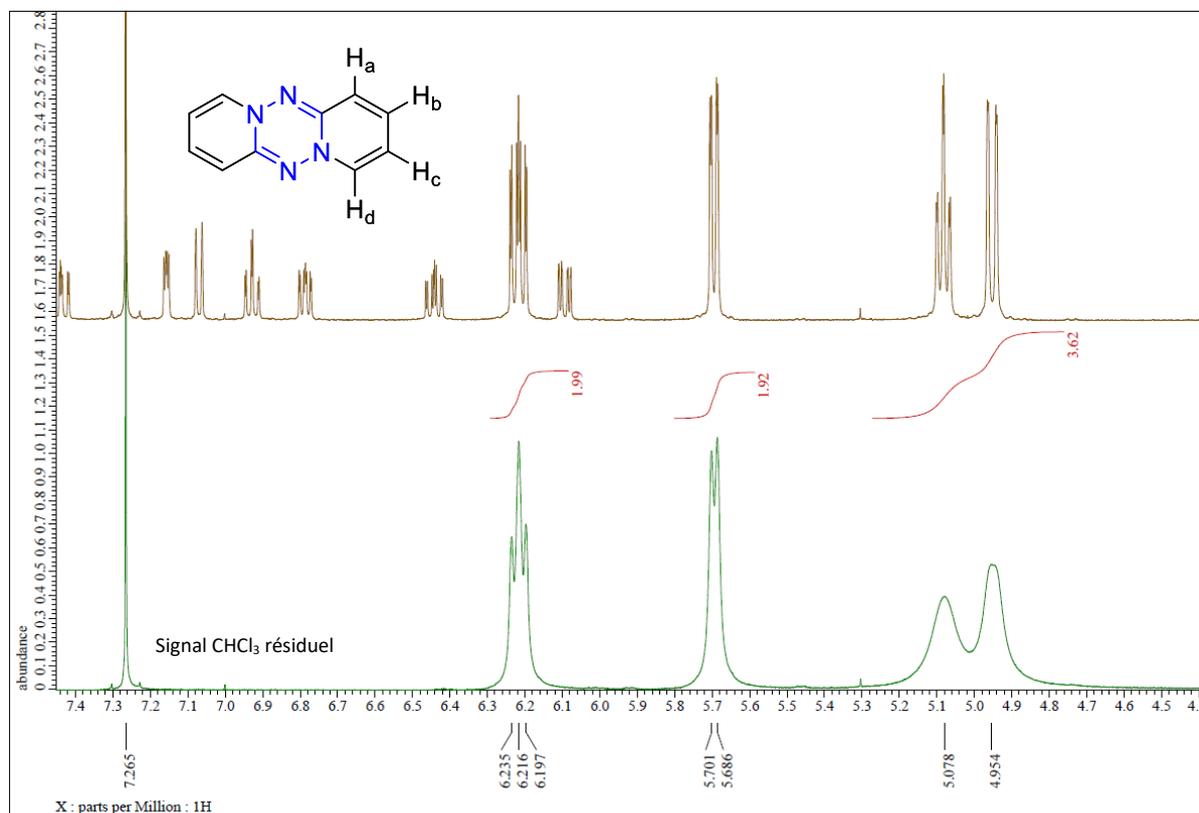


Figure II.8 : Spectres RMN (400 MHz) ^1H dans CDCl_3 de la dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine (**13**) avant recristallisation (en haut, marron) et après recristallisation (en bas, vert) dans l'acétate d'éthyle. L'intégration (en rouge) correspond au spectre du bas.

Le signal associé aux carbones quaternaires à 158.1 ppm est très peu intense (Figure II.10). Même avec des séquences type UDEFT, le signal reste peu discernable du bruit de fond. La structure de la dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine a été finalement obtenue et confirmée par diffraction des rayons X sur monocristal (Figure II.9).

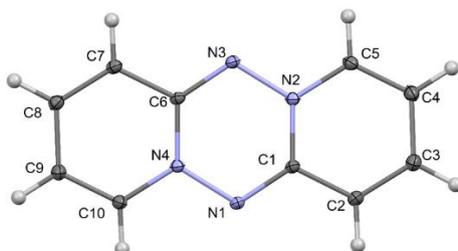


Figure II.9 : Structure de la dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine (**13**) obtenue par diffraction des rayons X sur monocristal.

On notera que la structure est très bien élucidée, les ellipsoïdes sont peu étendues dans l'espace. Cela est dû au fait que la molécule est très rigide et que donc les atomes sont très bien localisés au sein de la maille cristalline.

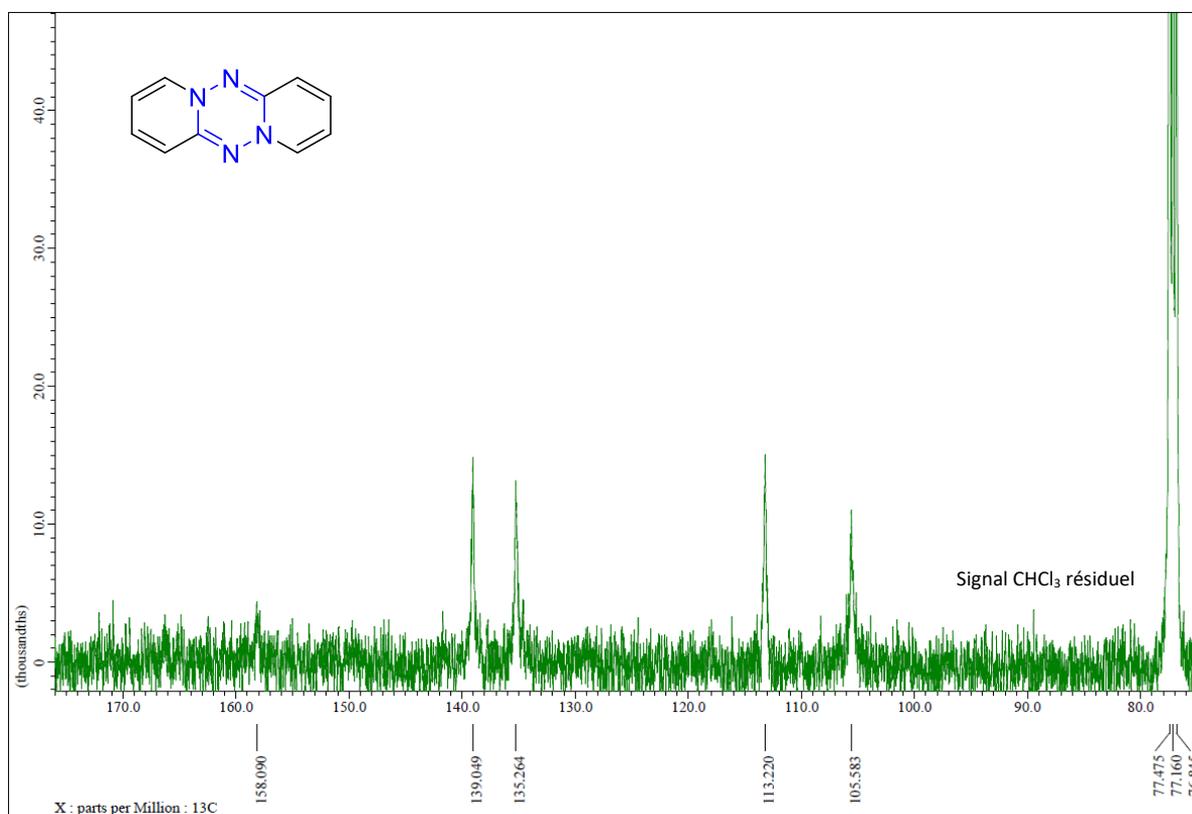


Figure II.10 : Spectre RMN (400 MHz) ^{13}C dans CDCl_3 de la dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine .

B. Formation des dérivés halogénés de la dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine.

La formation des dérivés halogénés de la dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine a été effectuée en suivant la même méthodologie : les réactions sont effectuées dans le dichlorométhane en utilisant la *N,N*-diisopropyléthylamine (DIPEA) comme base (Schéma II.12).

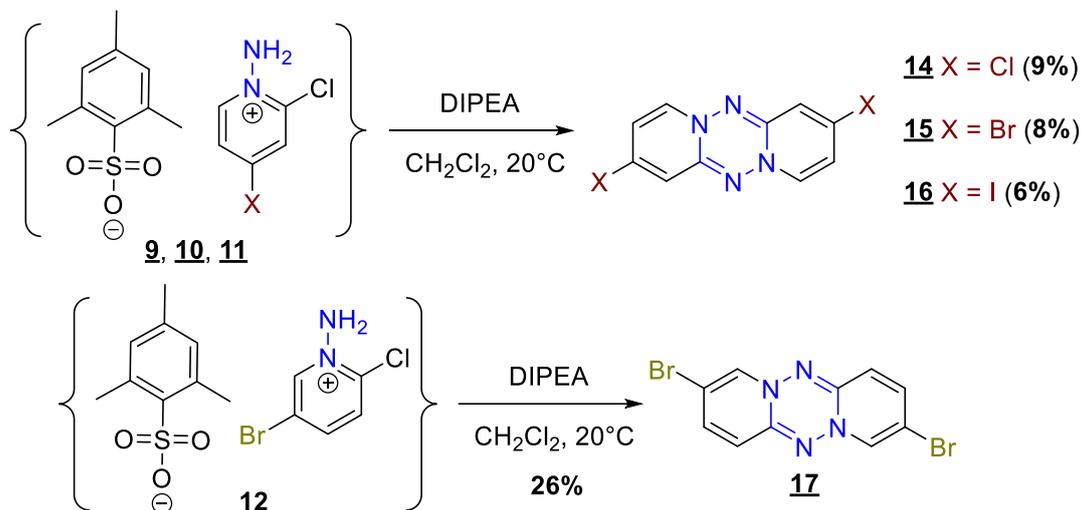


Schéma II.12 : Synthèses des dérivés halogénés de la dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine.

Les dérivés **14**, **15**, **16** et **17** sont aussi obtenus comme de fines aiguilles vert foncé après recristallisation dans l'acétate d'éthyle. On notera que les rendements sont cependant bien plus bas que pour la dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine (**13**). On remarque la présence d'au moins un autre produit, avec un rapport frontal très proche de la tétrazine en CCM lors de cette étape qui n'est pas le produit tricyclique attendu. Une analyse par chromatographie liquide haute performance couplé à un spectromètre de masse a été menée sur le brut des réactions avec les dérivés dibromé (**15**) et diiodé (**16**) une fois élué sur colonne de silice pour tenter d'élucider la nature des sous-produits.

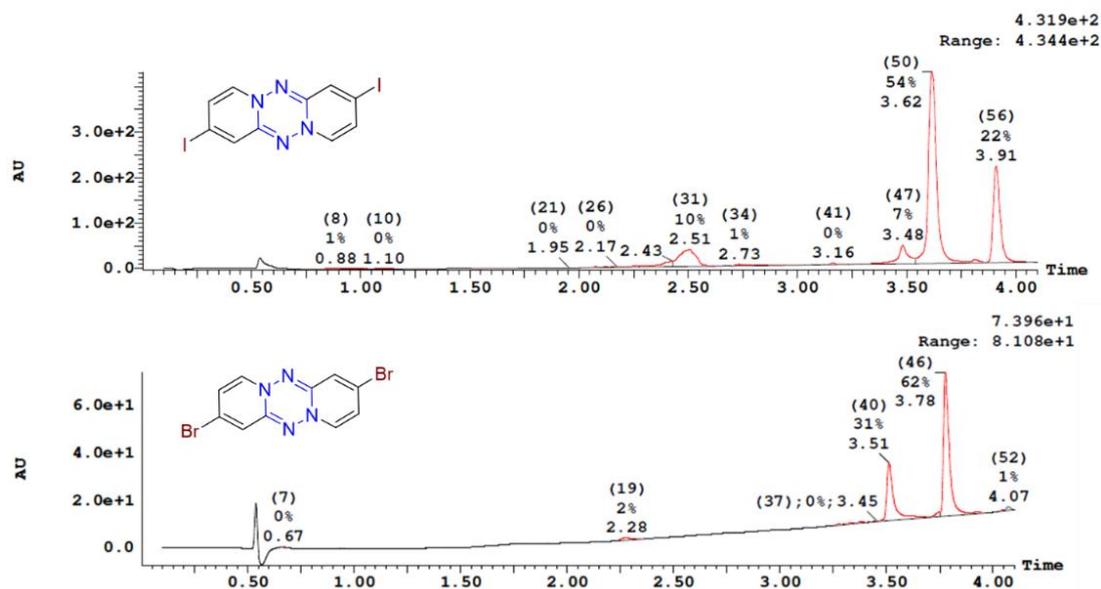


Figure II.11 : Chromatogrammes des bruts issus des réactions de formation des composés **15** et **16**.

Les chromatogrammes montrent clairement deux signaux majoritaires pour des temps de rétention proches : 3.62 minutes et 3.91 minutes pour le premier et 3.51 minutes et 3.78 minutes pour le second. Les structures des deux tétrazines étant identiques à l'exception de la nature de l'atome d'halogène, on s'attend à ce qu'elles aient un temps de rétention similaire. L'abondance de ces signaux est cependant différente, dans le premier cas, le premier pic représente 54% du signal total et le second 22%, contre 40% et 62% respectivement pour le deuxième chromatogramme. On se propose ici d'essayer de comprendre la nature des sous-produits de ces réactions. Pour cela, on effectue les spectres de masse pour les deux signaux majoritaires du composé di-iodé (**16**) (Figure II.12). Le produit avec le temps d'élution la plus faible correspond à la masse pour la structure de **16**. En revanche la structure du composé correspondant au temps d'élution plus grand est inconnue et correspond à une masse molaire de $655 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. A l'aide du mécanisme (Schéma II.13), on propose une réaction annexe qui pourrait expliquer cette masse molaire. Il est à noter ici que d'autres analyses sont nécessaires afin de déterminer la structure du sous-produit. Il ne s'agit ici que d'hypothèses préliminaires. La caractérisation peut être envisagée par RMN ^1H et ^{13}C si suffisamment de sous-produit est isolé par méthode de HPLC préparative par exemple.

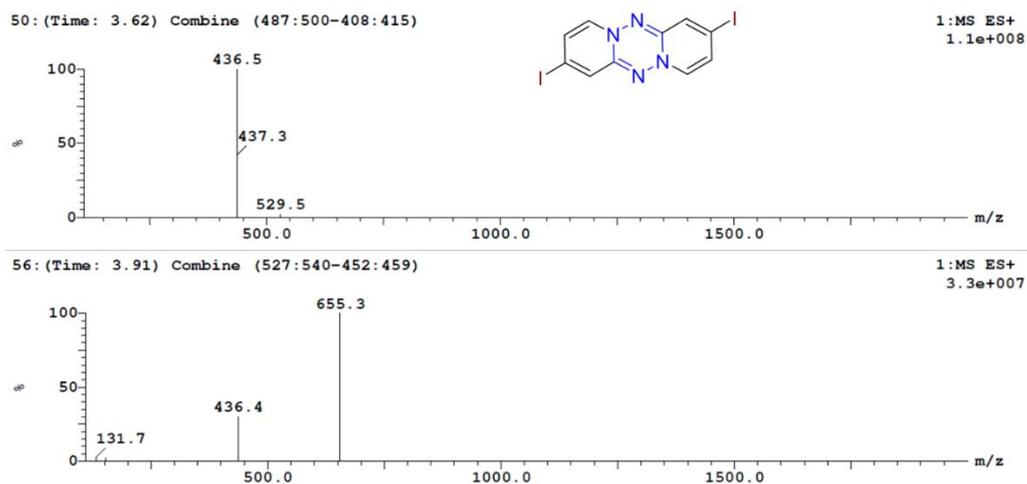


Figure II.12 : Spectres de masse pour le chromatogramme du composé di-iodé **16**.

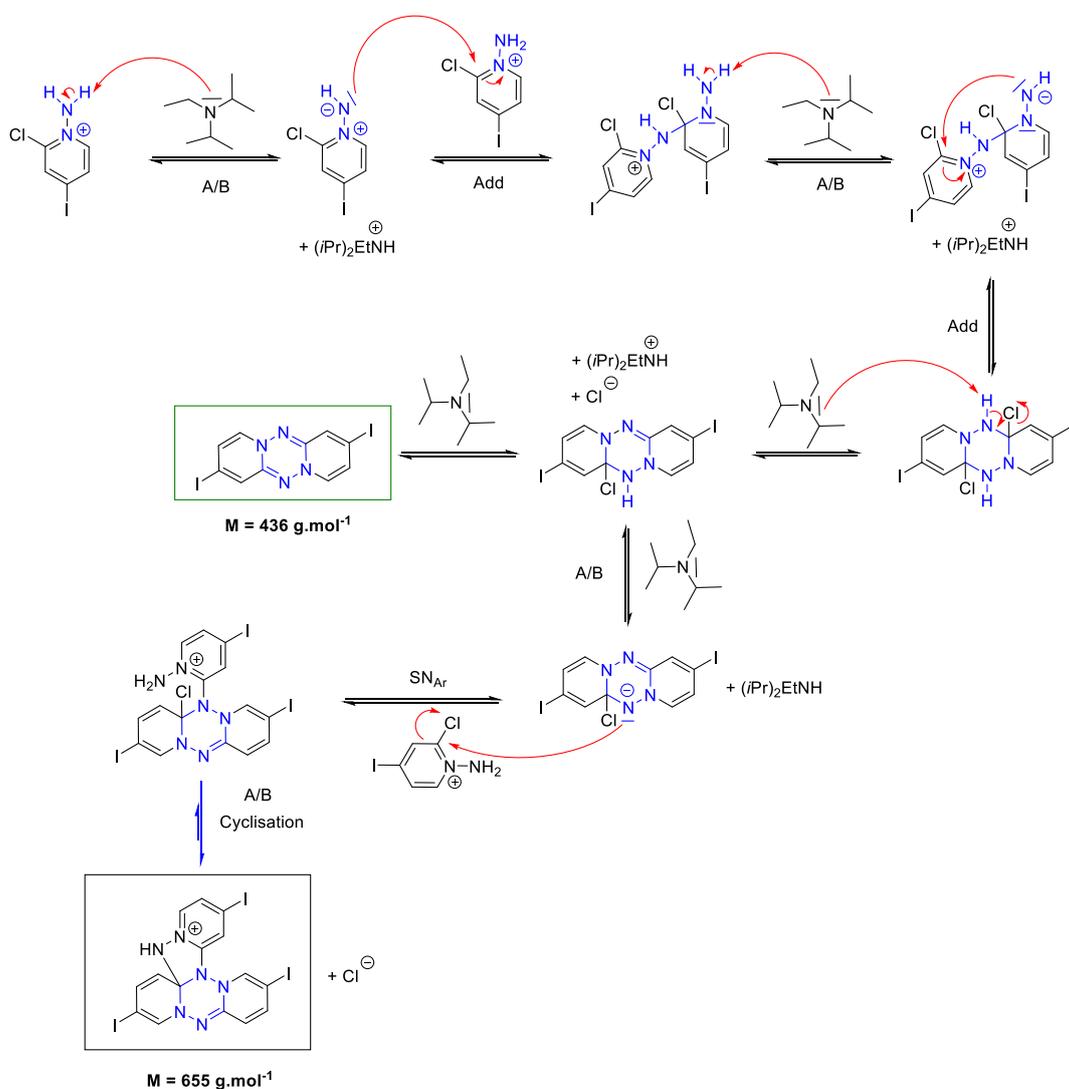


Schéma II.13 : Proposition de mécanisme pour la formation de sous-produit lors de la formation de **16**.

Lors de la caractérisation, les mêmes problèmes que pour la dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine se manifestent : pour le spectre RMN ^1H , après recristallisation, les signaux sont de singulets très larges et pour le spectre ^{13}C on ne peut pas distinguer tous les carbones quaternaires, on ne distingue pas nettement les signaux des autres carbones car la solubilité dans le chloroforme à 20°C est beaucoup plus faible. Les structures exactes des composés **14**, **15** et **16** sont alors élucidées par diffraction des rayons X sur monocristal (*Figure II.13*).

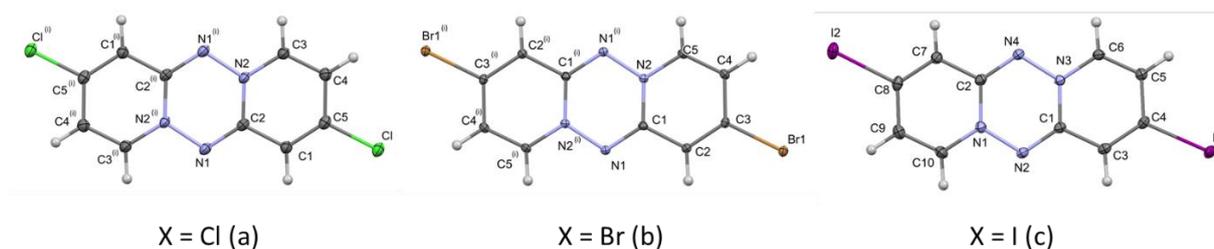


Figure II.13 : Structures des dérivés dichlorés (a), dibromés (b) et diiodés (c) de la dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine obtenue par diffraction des rayons X sur monocristal.

Ces composés possèdent des structures très proches. Leurs propriétés physico-chimiques et notamment leur arrangement dans la maille cristalline seront étudiés plus loin afin d'essayer de dégager des axes intéressants pour le domaine de l'électronique organique notamment.

Est-il possible de former des tétrazines comportant d'autres cycles aromatiques par cette méthode ?

C. Formation d'autres tétrazines par la même voie de synthèse.

La stratégie de synthèse employée pour la formation des tétrazines peut être adaptée pour parvenir à d'autres cycles aromatiques (notés Ar) de part et d'autre du cycle central (*Figure II.14*).

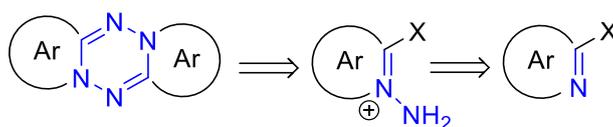


Figure II.14 : Schéma de rétro-synthèse d'autres tétrazines polycycliques aromatiques selon la même voie de synthèse « azote électrophile ».

Dans la littérature, l'équipe de Balli décrit plusieurs de ces tétrazines avec leur synthèse^{1,2} (*Figure II.15*).

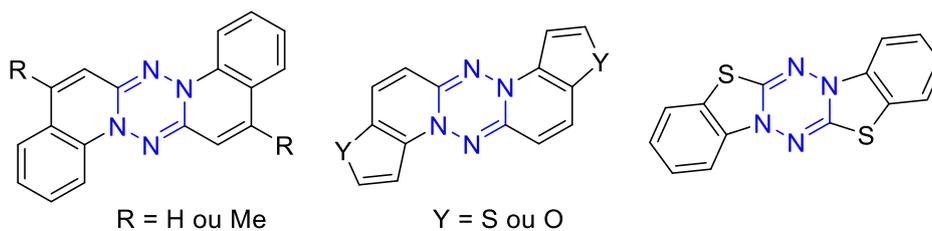


Figure II.15 : Structures de différentes tétrazines polycycliques aromatiques décrites par Balli.

Parmi ces tétrazines, une autre synthèse a été effectuée ici afin d'obtenir la dithiazolo[3,2-b:3',2'-e][1,2,4,5]tétrazine. Pour cela le 2-bromothiazole est mis à réagir en présence de MSH (**7**) dans les mêmes conditions que précédemment. L'étape de cyclisation est effectuée ici à l'aide d'hydrure de sodium comme base dans le THF anhydre fraîchement distillé sur sodium métallique (Schéma II.14).

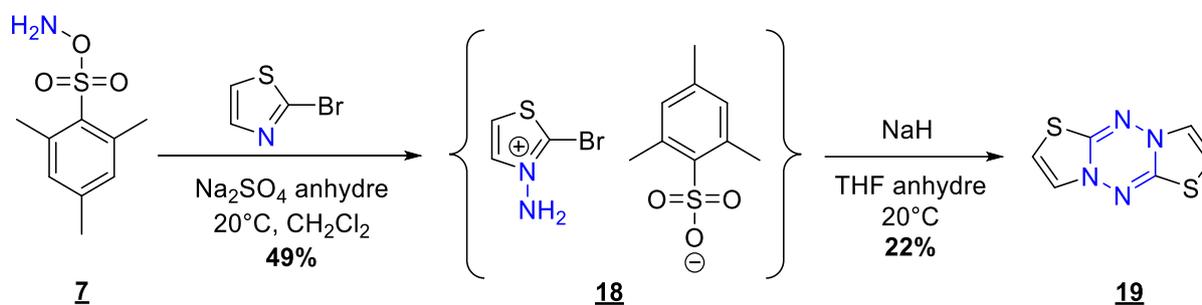


Schéma II.14 : Synthèse de la dithiazolo[3,2-b:3',2'-e][1,2,4,5]tetrazine (**19**).

Le composé **19** montre une dégradation quand il est chauffé. En effet lors de l'étape de recristallisation dans différents solvants comme le chloroforme ou le *n*-pentane un dépôt noir solide se forme quasiment immédiatement. Les cristaux en aiguilles rouges sont alors obtenus par évaporation lente dans l'acétate d'éthyle à température ambiante. La structure exacte du composé **19** est obtenue par diffraction des rayons X sur monocristal (Figure II.16).

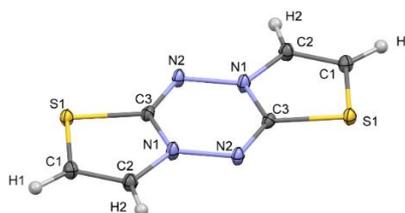


Figure II.16 : Structure de la dithiazolo[3,2-b:3',2'-e][1,2,4,5]tétrazine (**19**) obtenue par diffraction des rayons X sur monocristal.

D. Autres synthèses de dérivés de la dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine.

1. Réactions de type Pinner pour la formation de dérivés de la dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine.

La synthèse du motif de la dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine peut se faire via une autre voie de synthèse : celle la réaction de Pinner modifiée. La réaction de Pinner classique (découverte par Adolf Pinner, un chimiste allemand, à la fin du XIXème 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 bromhydrique⁸. Cette réaction est souvent réalisée à 0°C dans divers solvants et mène à un iminoester (Schéma II.15), parfois appelé sel de Pinner.

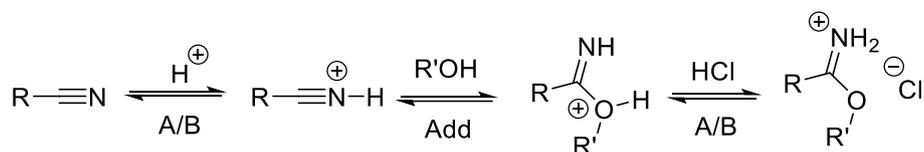


Schéma II.15 : Formation du sel de Pinner à partir d'un nitrile activé.

L'iminoester peut ensuite conduire à la formation d'esters en présence d'eau ou alors à la formation d'amidines en présence d'ammoniac⁹. Cette réaction est intéressante dans le cas de la synthèse de tétrazines puisque lorsque le nucléophile employé n'est pas un alcool mais de l'hydrazine, le produit de la réaction est une dihydrotétrazine (Schéma II.16).

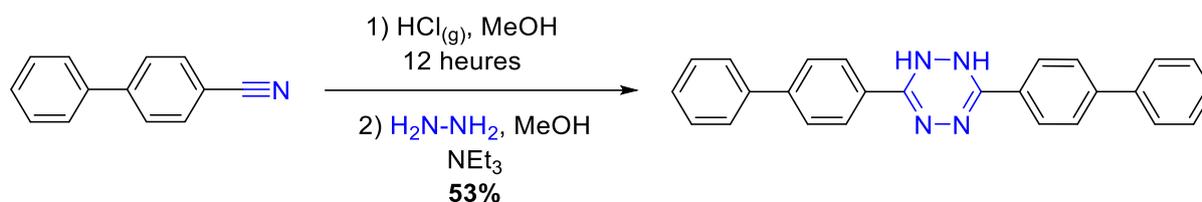


Schéma II.16 : Synthèse de Pinner en utilisant l'hydrazine comme nucléophile.

Une variante de cette réaction s'effectue en présence de soufre et permet d'obtenir le noyau dihydrotétrazine en une seule étape. Un mécanisme pour cette réaction a été proposé par P. Audebert¹⁰. Une étape d'oxydation avec du nitrite de sodium dans de l'acide acétique glacial permet d'obtenir le noyau tétrazine aromatique¹¹ (Schéma II.17).

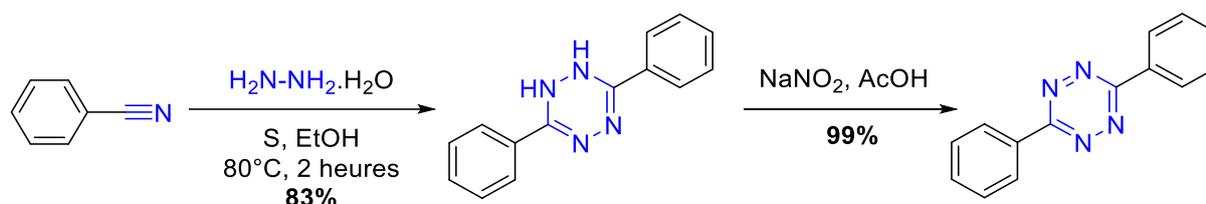
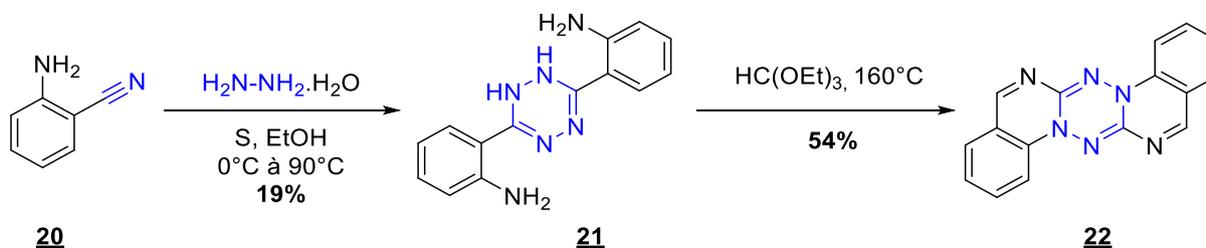


Schéma II.17 : Synthèse de Pinner modifiée et obtention de tétrazine par oxydation.

Telles quelles, ces tétrazines ont déjà fait l'objet de nombreuses études¹² et ne contiennent pas le noyau dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine recherché. Cependant, elles peuvent être le précurseur d'une synthèse pour y parvenir. En effet, Balli, a montré qu'en faisant réagir une dihydrotétrazine avec du triéthyle méthanetricarboxylate à 160°C pendant 12 heures on obtenait une molécule à cinq cycles contenant le noyau dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine. Après quelques essais infructueux, le triéthyle méthanetricarboxylate a été remplacé par l'orthoformiate d'éthyle, un orthoester (plus connu pour ses propriétés alkylantes) pour conduire à une tétrazine polycyclique aromatique. Un équivalent de 2-aminobenzonitrile (**20**) est mis en présence d'environ cinq équivalents d'hydrazine monohydrate et de moins d'un équivalent de soufre dans l'éthanol. Après trois heures à 90°C l'intermédiaire dihydrotétrazine (**21**) jaune poussin est isolé rapidement et mis à réagir avec un excès d'orthoformiate d'éthyle à 160°C pendant 12 heures pour former la [1,2,4,5]tétrazino[1,6-a:4,3-a']diquinazoline (**22**) comme un précipité rouge brique avec un rendement de 54% après cristallisation (Schéma II.18). Ce schéma de synthèse est celui décrit dans la littérature précédemment citée.


 Schéma II.18 : Synthèse supposée de la [1,2,4,5]tétrazino[1,6-a:4,3-a']diquinazoline (**22**) via la méthode de Pinner modifiée décrite dans la littérature.

Le mécanisme de formation de (**22**) est loin d'être trivial et nécessiterait un réarrangement. En essayant de le résoudre et caractérisant la structure exacte par diffraction des rayons X sur monocristal, nous avons constaté qu'une erreur s'est glissée dans la littérature. En effet l'atome d'azote ne se trouve pas dans la position décrite mais il est décalé (Figure II.17). La littérature a donc été corrigée ici.

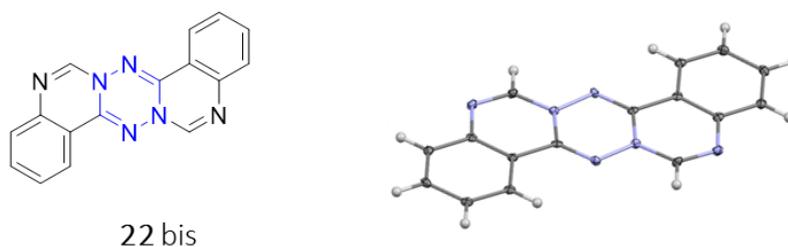


Figure II.17 : Structure corrigée du composé **22 bis** (à gauche) et de la structure obtenue par diffraction des rayons X sur monocristal (à droite).

De la même façon qu'avec la dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine, les dérivés halogénés de ces molécules ont voulu être préparés dans le but de voir si la présence d'atomes d'halogène avait une influence sur les propriétés physico-chimiques (voir chapitre bibliographique) et d'effectuer des couplages organométalliques par la suite. Les premiers essais sont menés avec les mêmes conditions que pour la synthèse de (**22 bis**) en mettant cette fois à réagir le 2-amino-4-chlorobenzonitrile (**23**). De la même façon, un intermédiaire jaune poussin a été isolé et mis à réintermigrer avec l'orthoformiate d'éthyle (Schéma II.19).

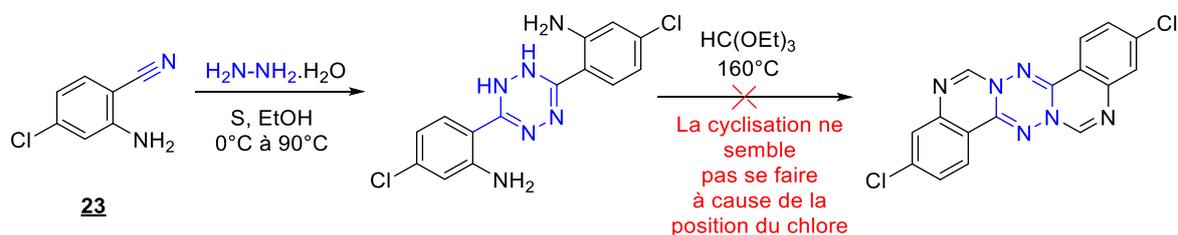


Schéma II.19 : Synthèse d'un dérivé chloré de la [1,2,4,5]tetrazino[1,6-a:4,3-a']diquinoxaline (**22 bis**) via la méthode de Pinner modifiée.

Lors de l'étape de cyclisation, aucun précipité n'apparaît. Plusieurs produits sont formés. La position de l'atome de chlore en *para* du nitrile semble empêcher la formation du poly cycle. La même réaction est lancée mais avec l'atome de chlore en *para* du groupement NH₂ cette fois (composé **24**). Un intermédiaire jaune vif est isolé est mis à réagir avec l'orthoester de la même façon que précédemment (Schéma II.20).

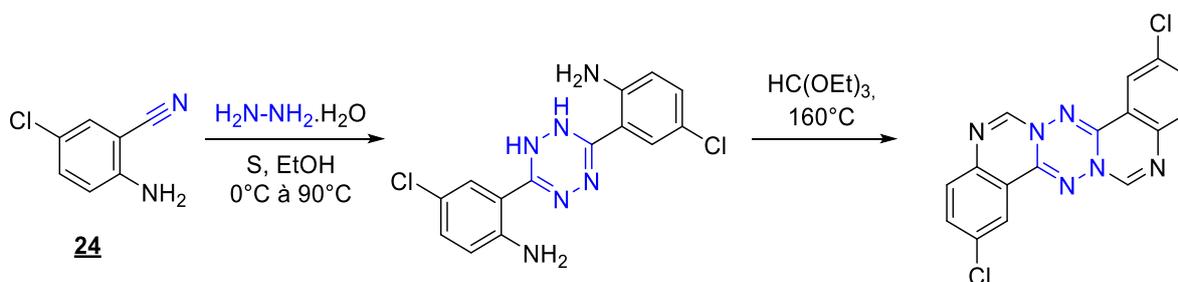


Schéma II.20 : Synthèse d'un dérivé chloré de la [1,2,4,5]tétrazino[1,6-a:4,3-a']diquinoxaline (**22 bis**) via la méthode de Pinner modifiée.

Cette fois, lors de l'étape de cyclisation un précipité rouge foncé apparaît. Cependant, ce produit n'a pas pu être caractérisé car il est insoluble à température ambiante dans la majeure partie des solvants organiques. A chaud, il est soluble dans le toluène à reflux (110°C) mais après refroidissement, les cristaux sont beaucoup trop fins pour être analysés en diffraction des rayons X.

Le dérivé contenant un atome d'iode en *para* du groupement NH₂ a aussi été synthétisé. Pour cela il a fallu ajouter une étape d'halogénéation sur le nitrile (**20**). Celui-ci est mis à réagir en présence de *N*-iodosuccinimide (**25**) dans du DMF anhydre à 20°C pendant 18 heures (Schéma II.21).

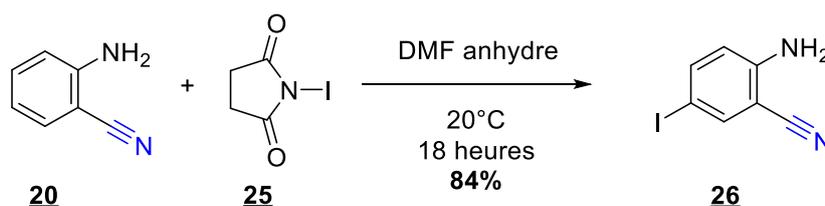


Schéma II.21 : Synthèse du 2-amino-5-iodobenzonitrile (**26**).

De la même façon, le 2-amino-5-iodobenzonitrile (**26**) synthétisé est mis à réagir selon la réaction de Pinner modifiée puis avec l'orthoester. Un solide marron insoluble à froid et très peu soluble à chaud dans la majeure partie des solvants organiques est obtenu. Au vu de la faible solubilité des dérivés halogénés obtenus, des étapes de fonctionnalisation du composé **22 bis** ont été effectuées pour tenter d'y remédier

2. Réactions de fonctionnalisation.

Les premiers essais de fonctionnalisation ont été effectués avec des réactions classiques telles que des réactions d'alkylation ou d'acylation de Friedel-Crafts sur la [1,2,4,5]tétrazino[1,6-a:4,3-a']diquinoxaline (**22 bis**). On rapporte ici deux expériences d'acylation : le polycycle tétrazine est mis à réagir avec un chlorure d'acyle aromatique (du chlorure de benzoyle ou du chlorure de 4-méthoxybenzoyle) dans du chloroforme anhydre à 80°C pendant 8 heures en présence de 3 équivalents de chlorure d'aluminium (Schéma II.22).

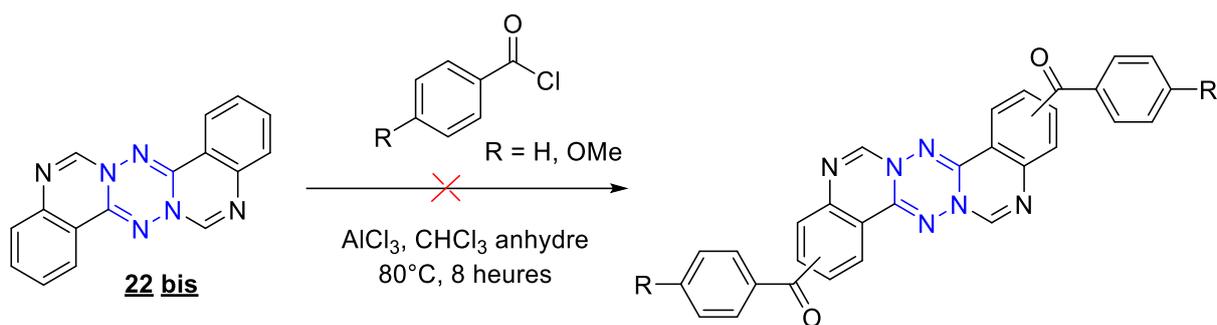


Schéma II.22 : Réactions d'acylation de Friedel-Crafts sur la [1,2,4,5]tétrazino[1,6-a:4,3-a']diquinoxaline (**22 bis**).

Aucune réaction n'a été observée dans ces conditions. Le polycycle de départ est récupéré intact en fin d'expérience. Une explication possible est celle de la formation d'un adduit de Lewis entre le chlorure d'aluminium AlCl_3 (acide de Lewis) et les atomes d'azote de la tétrazine (base de Lewis) qui empêche la formation de l'ion acylium nécessaire à la réaction d'acylation. Cette observation est intéressante puisque qu'elle a conduit à une nouvelle idée pour la fonctionnalisation. En effet, ajouter un acide de Lewis sur la tétrazine ici pourrait rendre plus électrophile les atomes de carbone des cycles et peut-être rendre possible des réactions de type addition nucléophile. La [1,2,4,5]tétrazino[1,6-a:4,3-a']diquinoxaline (**22 bis**) est donc dissoute dans du toluène au reflux en présence de deux équivalents de chlorure de zinc. La formation de l'adduit de Lewis entraîne normalement un déficit électronique sur les atomes de carbone en α des azotes hors du cœur tétrazine. Est ensuite ajoutée la diphenyle amine (**27**) comme nucléophile (Schéma II.23).

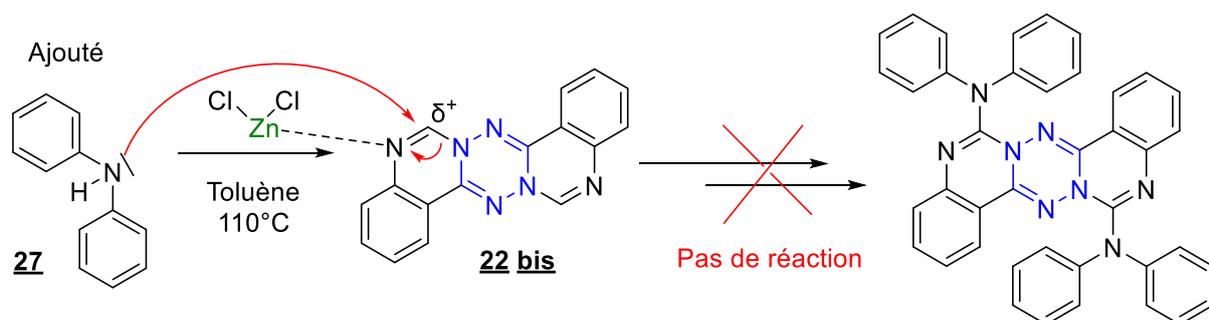


Schéma II.23 : Ajout de la diphenyle amine (**27**) sur la [1,2,4,5]tétrazino[1,6-c:4,3-c']diquinoxaline (**22 bis**) complexée par le chlorure de zinc.

Ici encore aucune réaction n'est observée. La [1,2,4,5]tétrazino[1,6-c:4,3-c']diquinoxaline (**22 bis**) semble relativement inerte une fois formée face à des réactions classiques de types ioniques.

Afin de mieux comprendre la réactivité de la [1,2,4,5]tétrazino[1,6-c:4,3-c']diquinoxaline, des calculs de DFT sont effectués et plus particulièrement le calcul des fonctions de Fukui. Ces fonctions utilisent la densité électronique et servent à comprendre quels sont les sites électrophiles et quels sont les sites nucléophiles. La détermination de ces fonctions et leur définition sont présentées en annexe.

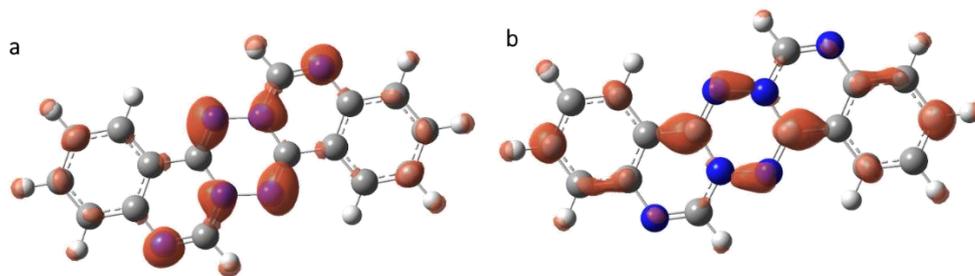


Figure II.18 : Surfaces des fonctions de Fukui f^- (à gauche) et f^+ (à droite) pour la molécule de [1,2,4,5]tétrazino[1,6-c:4,3-c']diquinazoline.

Les surfaces des fonctions de Fukui sont donc obtenues en comparant la densité électronique neutre et celle de sa forme radical cation (qui correspond à la fonction f^-) ou radical anion (qui correspond à la fonction f^+). Les lobes à gauche montrent que les sites les plus réactifs pour une attaque électrophile sont les atomes d'azote. C'est bien ce qu'on avait prévu en faisant les essais de synthèse. Cependant des telles attaques conduiraient à former des ions « tétrazinium » peu intéressants sans le cadre de cette thèse. Donc on ne poursuivra pas les essais de fonctionnalisation par cette méthode. A droite, les plus gros lobes se situent sur les atomes de carbone très en périphérie et sur ceux du cycle central. Le composé est donc très peu réactif face à une attaque nucléophile sur les atomes pour lesquels les essais de synthèse de substitution nucléophile aromatique ont été effectués. Par cette méthode ce serait d'abord une fonctionnalisation par les atomes de carbone aux extrémités qui serait favorable. Les possibilités de fonctionnalisation semblent donc assez limitées.

Une solution possible à ce problème est d'ajouter des groupements fonctionnels avant l'étape finale de cyclisation dans l'orthoester. Pour cela, une réaction de couplage palladocatalysée de Suzuki-Miyaura a été effectuée sur le 2-amino-5-iodobenzonitrile (**26**) en présence de 0.02 équivalent de tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0), de 2 équivalents de carbonate de potassium, d'un équivalent d'acide phénylboronique (**28**) et d'un mélange ternaire toluène/1,4-dioxane/eau à 100°C pendant 24 heures (Schéma II.24).

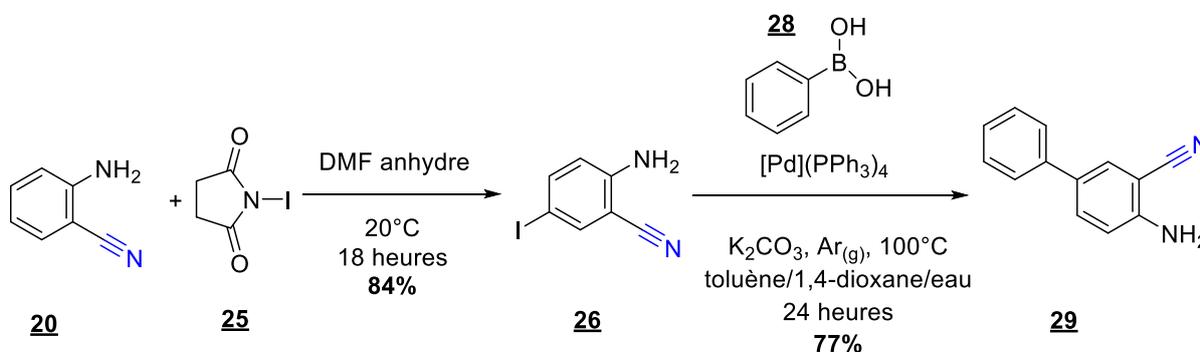


Schéma II.24 : Synthèse du composé (**29**) par réaction de Suzuki-Miyaura..

Le 4-amino-[1,1'-biphényl]-3-carbonitrile (**29**) est ensuite mis à réagir selon la même réaction de Pinner modifiée en présence d'hydrazine monohydrate, de soufre et d'un mélange binaire éthanol/dichlorométhane. Lors d'un chauffage classique au reflux aucune réaction n'est observée après 3 heures. Le milieu réactionnel est transvasé dans un tube à micro-ondes et est mis à réagir à 95°C pendant 2 heures au total. Une réaction se produit mais le nouveau produit ne correspond pas à la dihydrotétrazine attendue (Schéma II.25).

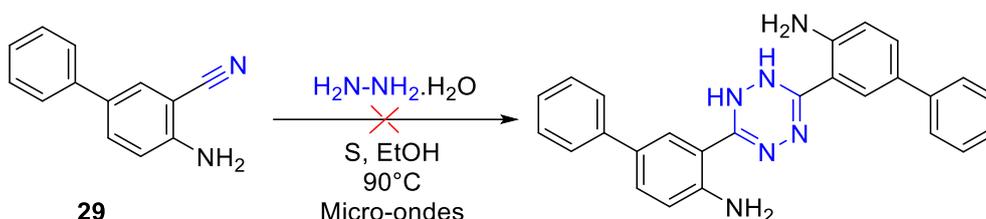


Schéma II.25 : Réaction du 4-amino-[1,1'-biphényl]-3-carbonitrile (**29**) dans les conditions de Pinner modifiées.

D'autres réactions de fonctionnalisation du noyau de la [1,2,4,5]tétrazino[1,6-a:4,3-a']diquinoxaline (**22 bis**) ont été tentées, notamment des réactions d'halogénéation en d'autres position ou des réactions de couplages de type Buchwald-Hartwig, sans succès. Cette molécule semble donc assez stable et la fonctionnalisation ne semble pas triviale. D'après la littérature, il existe une autre voie de synthèse qui pourrait peut-être permettre une fonctionnalisation en amont plus simple. En effet, A. Koçak et O.Bekâroglu¹³, décrivent la synthèse de tétrazine polycyclique identique à la [1,2,4,5]tétrazino[1,6-a:4,3-a']diquinoxaline (**22 bis**) en deux étapes et qui passe par un intermédiaire de type oxime.

E. Réaction de formation de dérivés de la [1,2,4,5]tétrazino[1,6-a:4,3-a']diquinoxaline par voie « oxime ».

1. Synthèse.

La réaction de formation de la [1,2,4,5]tétrazino[1,6-a:4,3-a']diquinoxaline est décrite dans la littérature en deux étapes¹³. La première consiste à faire réagir la 2-chloroquinoxaline (**30**) en présence de deux équivalents de chlorhydrate d'hydroxylamine, d'un peu plus d'équivalent (1.1) de carbonate de sodium ou de carbonate de potassium, dans le diméthyle sulfoxyde à 20°C pendant 24 heures. Une fois le dérivé d'oxime (**31**) isolé, dans la deuxième étape, il est mis à réagir avec 0.5 équivalent de chlorure de cobalt(II) hexahydraté dans l'éthanol à reflux pendant 1 heure (Schéma II.26).

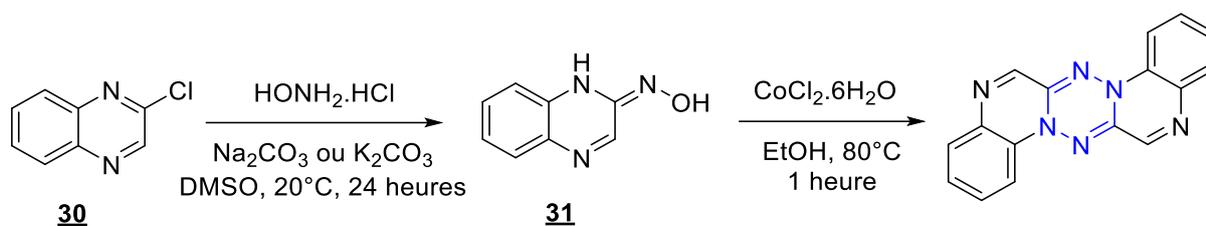


Schéma II.26 : Synthèse de la [1,2,4,5]tétrazino[1,6-a:4,3-a']diquinoxaline présentée dans la littérature.

Cette synthèse a été effectuée au laboratoire mais n'a pas donné le même résultat que dans la littérature encore une fois. Expérimentalement, les observations correspondent quasiment en tout point avec les protocoles décrits. La synthèse du dérivé oxime (**31**) qui se fait selon un mécanisme de substitution nucléophile aromatique conduit bien à un intermédiaire jaune vif comme décrit dans la littérature. Une fois isolé, rapidement, il est mis à réagir dans l'éthanol avec le complexe du cobalt(II). Le milieu réactionnel devient vert puis au fur et à mesure du chauffage, vire au noir. Après évaporation et extraction plusieurs fois au diéyle éther des cristaux rouge brique sont obtenus avec un rendement de 10%. De la même façon que précédemment, la faible solubilité en solvant organique rend difficile la caractérisation par spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C . Une analyse de spectrométrie de masse haute résolution ESI+ est alors effectuée. Un pic moléculaire largement majoritaire à $m/z = 287.1$ est obtenu. Ce qui est cohérent avec la structure proposée sur le Schéma II.26 puisque la masse moléculaire du produit de réaction est de $286.3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette structure n'était pas présente dans la base de données cristallographique. Les cristaux sont donc soumis à une expérience de diffraction des rayons X sur monocristal (Figure II.19).

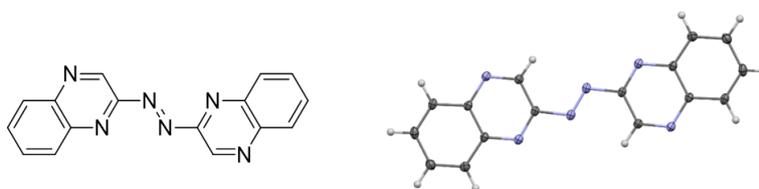


Figure II.19 : Structure obtenue à l'issue de la diffraction des rayons X sur monocristal.

La structure obtenue est complètement différente de celle annoncée par la littérature. Elle correspond à un isomère et donc possède la même masse moléculaire, ce qui explique que la spectroscopie de masse donne des résultats cohérents. De même, la spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C simple ne peut pas discriminer entre les des structures et explique peut-être pourquoi les auteurs ont proposé une structure de type tétrazine. A la lumière de ces résultats, cette voie de synthèse via un intermédiaire oxime a été abandonnée.

F. Fonctionnalisation des dérivés de la dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine par couplages organométalliques.

1. Réactions de couplage par catalyse homogène.

Les dérivés di-halogénés de la dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine (**14**, **15** et **16**) peuvent être engagés dans des réactions de couplage organométalliques afin de les fonctionnaliser par des groupements électrodonneurs, électroattracteurs ou même afin d'effectuer des réactions de polymérisation comme il sera présenté par la suite. Des molécules contenant le noyau tétrazine ont déjà fait l'objet de réactions de couplages organométalliques. Parmi ces couplages, on peut citer ceux de Sonogashira et Negishi décrits par A. Kotschy *et al.* en 2003¹⁴ (Schéma II.27), ou encore des réactions de types Suzuki-Miyaura décrites par F. Suzenet *et al.* en 2006¹⁵ ou Buchwald-Hartwig décrites par l'équipe de P. Audebert au laboratoire en 2020¹⁶ (Schéma II.28).

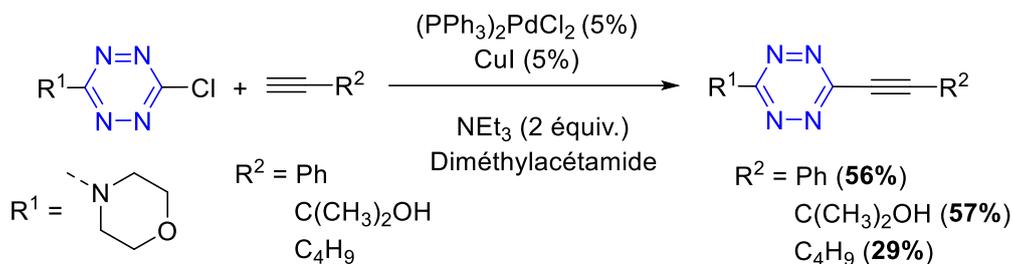


Schéma II.27 : Réactions de couplage de Sonogashira sur des tétrazines décrites par A. Kotschy en 2003¹⁴.

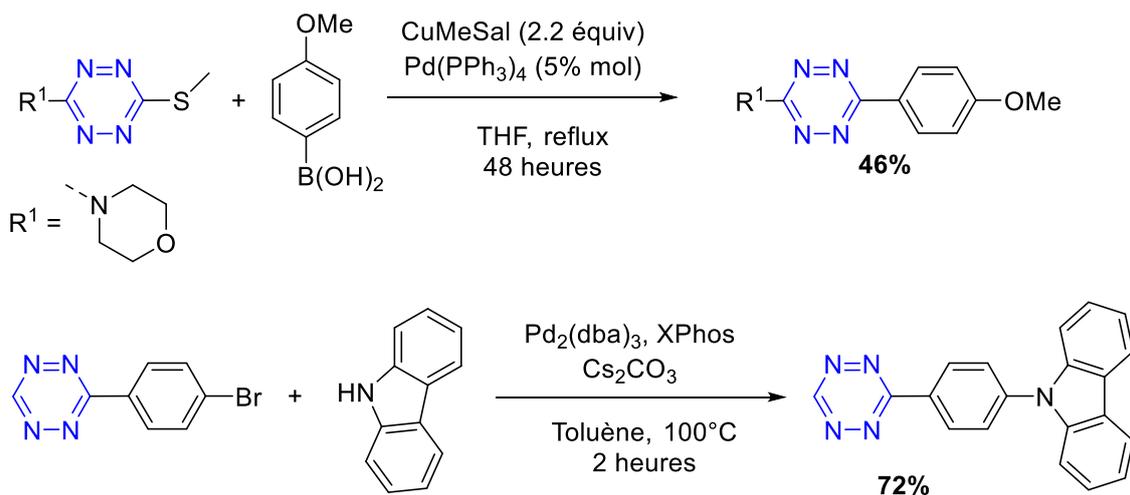


Schéma II.28 : Réactions de couplage de Suzuki-Miyaura (en haut) et de Buchwald-Hartwig (en bas) sur des tétrazines¹⁶.

Ces réactions sont décrites sur des noyaux de type 1,2,4,5-tétrazines et permettent de fonctionnaliser les tétrazines de par leurs atomes de carbones. Dans le cadre de cette thèse, les noyaux tétrazines sont

polycycliques et les atomes de carbones constituant le cycle central ne peuvent pas être fonctionnalisés directement. C'est en fait le noyau dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine qu'on va fonctionnaliser.

2. Réactions de couplage de type Buchwald-Hartwig et Stille.

Plusieurs essais ont été menés avec les réactifs déjà présents au laboratoire. Le premier correspond à un couplage de type Buchwald-Hartwig. Le groupe de S. L. Buchwald a développé, ces dernières années, une série de pré-catalyseurs au palladium hautement actifs et très polyvalents à base de ligands biarylphosphines¹⁷⁻¹⁹. Ces pré-catalyseurs se classent en plusieurs catégories (*Figure II.20*). Ils sont constitués d'un squelette à base de phénéthylamine ou biphényle et permettent la génération de palladium au degré d'oxydation zéro par l'action d'une base (*Schéma II.29*). Parmi les pré-catalyseurs présentés ici, ceux de la troisième génération (G3) sont décrits comme très polyvalents et capables d'accueillir des ligands très volumineux comme ceux de la famille des BrettPhos. Au laboratoire, le catalyseur ^tBuBrettPhos Pd G3 était disponible, c'est avec celui-là que la réaction a été lancée.

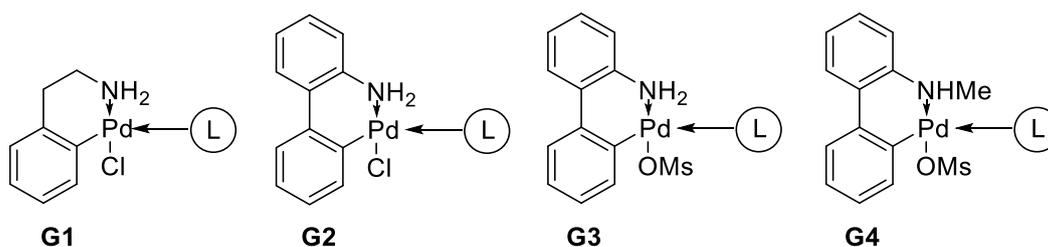


Figure II.20 : Les quatre premières générations de pré-catalyseurs développés par S. L. Buchwald et son équipe.

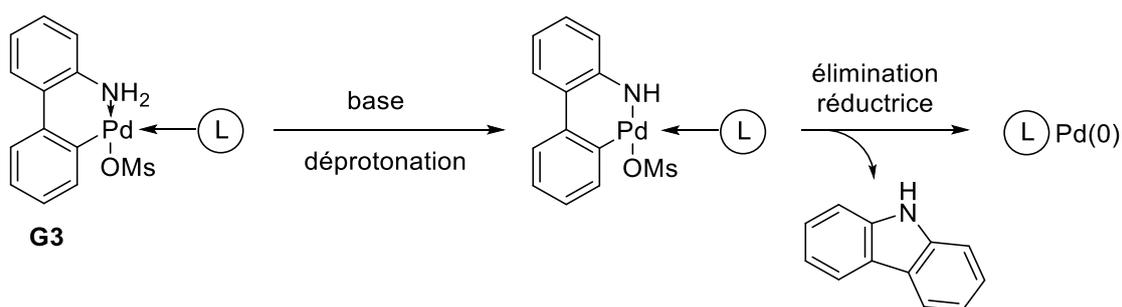


Schéma II.29 : Génération du palladium(0) par l'action d'une base sur le pré-catalyseur G3.

Un équivalent de 3,9-dibromodipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine (**15**) est mis à réagir dans du toluène au reflux avec 2,36 équivalents de bis(4-(*tert*-butyl)phényl)amine (**32**), 3,14 équivalents de *tert*-butoxide de sodium comme base et 0,10 équivalents de ^tBuBrettPhos Pd G3. (*Schéma II.30*).

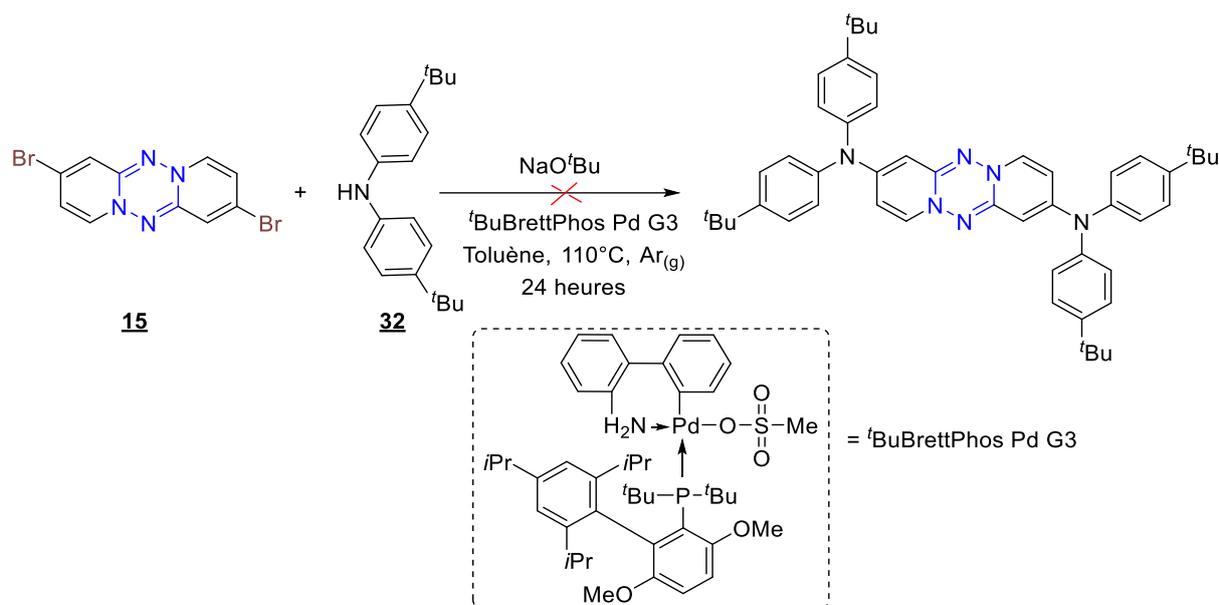


Schéma II.30 : Réaction de couplage de type Buchwald-Hartwig sur la 9-dibromodipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine (**15**).

Après 24 heures de réaction, aucun nouveau produit n'est formé, la tétrazine (**15**) et la bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)amine (**32**) restent intactes. Bien que toutes les précautions aient été prises, une explication possible peut être la qualité du *tert*-butoxide de sodium qui, en présence d'eau, se protone et conduit ainsi à la formation d'ion hydroxyde, pas assez forts pour arracher le proton acide de l'amine. Le second essai de couplage correspond à un couple de type Stille. J. E. Baldwin optimise les conditions de ce couplage dans un article et montre qu'en ajoutant de l'iodure de cuivre(I) et du fluorure de césium on observe une augmentation drastique du rendement²⁰. Avec les réactifs présents au laboratoire un essai de couplage de Stille a été mené. Un équivalent de 3,9-diiododipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine (**16**) est dissout dans du diméthylformamide anhydre 50°C et mis en présence de 1,19 équivalents de 2-(tributylstannyl)pyridine (**33**), 0,27 équivalent d'iodure de cuivre(I), 4,11 équivalents de fluorure de césium et 0,10 équivalents de tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (Schéma II.31).

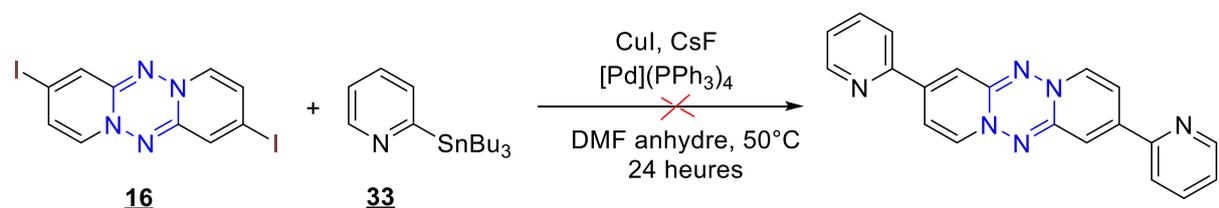


Schéma II.31 : Réaction de couplage de type Stille sur la 3,9-diiododipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine (**16**).

Ici aussi, au bout de 24 heures de réaction, aucun nouveau produit n'est observé, la tétrazine (**16**) est intacte. Les réactions de couplage organométallique semblent nécessiter des conditions plus particulières que celles effectuées jusqu'alors.

Quelles conditions alors utiliser pour effectuer des réactions de couplages organométalliques sur les noyaux dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine ?

Très récemment, l'équipe de V. Huc, C. Martini et E. Schulz a développé des catalyseurs à base de palladium supportés par des calix[8]arènes avec des ligands carbènes d'hétérocycles azotés (NHC)^{21,22}. Un des avantages majeurs de l'utilisation de ces composés réside dans le fait qu'ils soient supportés. Cela entraîne une très faible solubilité dans les solvants alcooliques (l'éthanol par exemple) et permet une élimination par simple filtration. Cet aspect est très important dans les domaines de l'industrie pharmaceutique et dans l'électronique organique pour lesquels les métaux sont toxiques ou gênants pour des mesures de transport de charges par exemple. Les quantités de palladium restantes à l'issue du traitement sont drastiquement diminuées par rapport à l'utilisation de catalyse homogène classique²¹. Dans ce chapitre, deux de ses composés seront utilisés, le premier sera utilisé dans les réactions de couplages de type Suzuki-Miyaura et est constitué d'un calix[8]arène portant 8 ligands types NHC et 8 atomes de palladium liés à 2 atomes de chlore et une pyridine (NOVECAT G2-03). Le deuxième sera utilisé dans les couplages de types Buchwald-Hatwig et possède, lié au palladium, un atome de chlore et un allyle benzyle (NOVECAT G3-01) (Figure II.21).

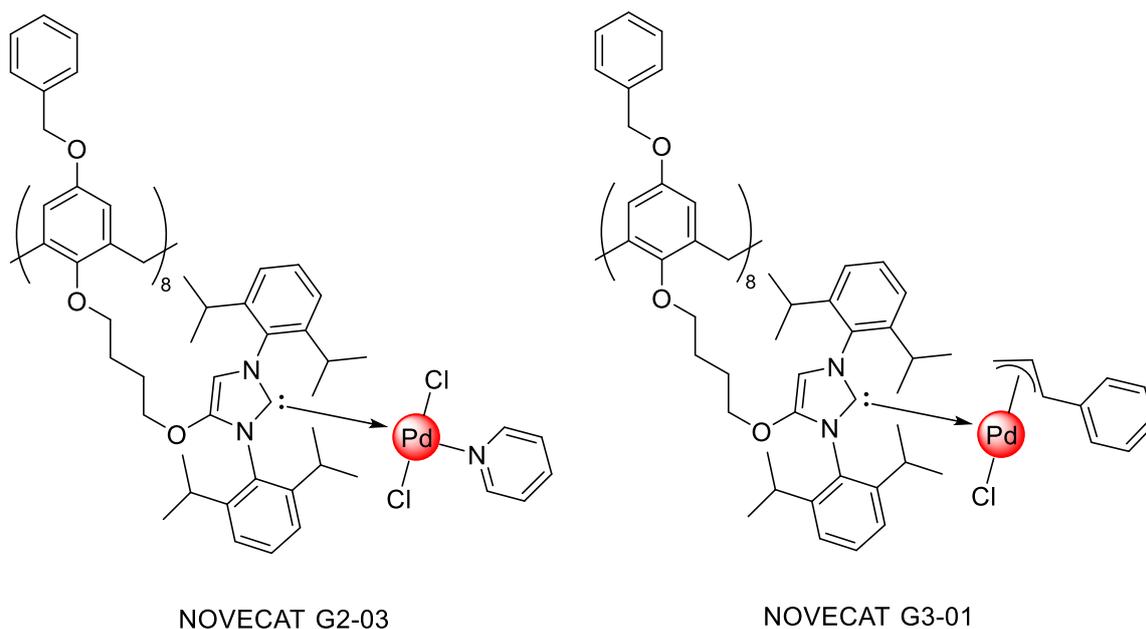


Figure II.21 : Structures des catalyseurs calix[8]arène supportés Pd-NHC.

Parmi les avantages de ces composés, il y a aussi le fait qu'ils soient stables à l'air et peuvent rester stockés plusieurs mois à température ambiante et qu'ils ne se soient pas sensibles à l'eau, ce qui permet de s'affranchir de l'utilisation de solvants anhydres dans certains cas (voir couplage de Suzuki-Miyaura).

définis. D'autres réactions de couplage de Suzuki-Miyaura ont donc été menées avec le dérivé di-bromé (**15**) par la suite.

Ce couplage a aussi été effectué avec le dérivé di-bromé en position pseudo *méta* de l'azote et a conduit à un produit de couplage caractérisé avec un rendement de synthèse de 27% (Schéma II.34).

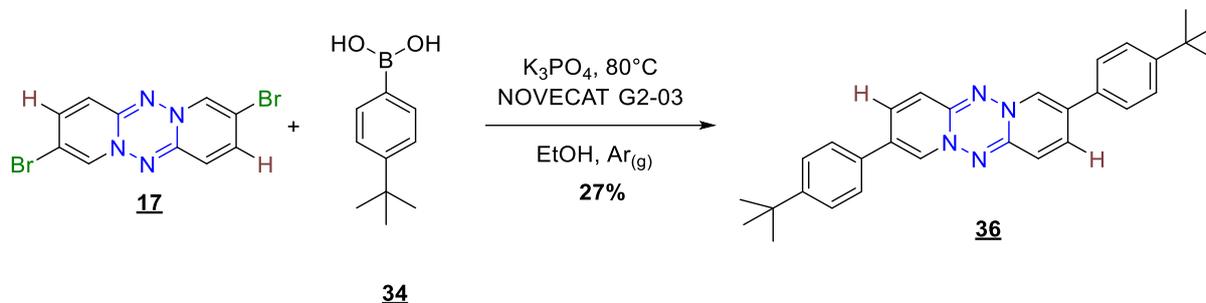


Schéma II.34 : Couplages de Suzuki-Miyaura conduisant au composé (**36**).

Le rendement de ce couplage est cependant beaucoup moins bon que pour les réactions précédentes. D'autres réactions ont été effectuées dans les mêmes conditions pour fonctionnaliser avec les groupements aromatiques contenant des hétéroatomes. La première, en remplaçant les groupements tertibutyles par des groupements nitriles accepteurs d'électrons, avec l'acide (4-cyanophényl)boronique (**37**). Une réaction est observée, le réactif de départ (**15**) disparaît complètement au bout de 5 heures de chauffage, mais les produits de réaction sont présents en très faibles quantités (5 mg et 3 mg) et ne correspondent pas à la structure voulue.

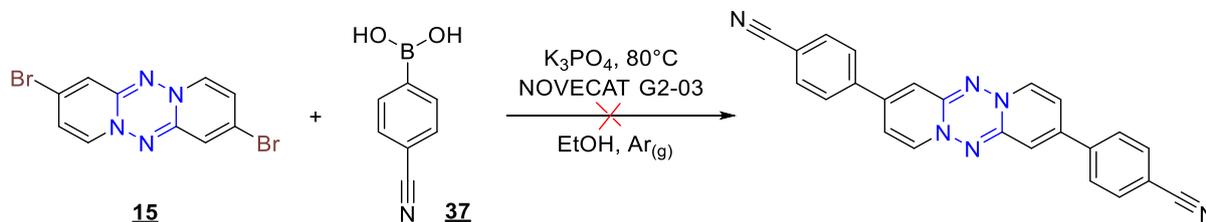


Schéma II.35 : Couplage de Suzuki-Miyaura en utilisant l'acide (4-cyanophényl)boronique (**37**).

La deuxième réaction est, quant à elle, menée dans les mêmes conditions, avec l'acide thiophène-2-ylboronique (**38**). Le produit isolé se présente comme un solide violet foncé qui conduit à une solution jaune une fois dissout dans du dichlorométhane (Schéma II.36).

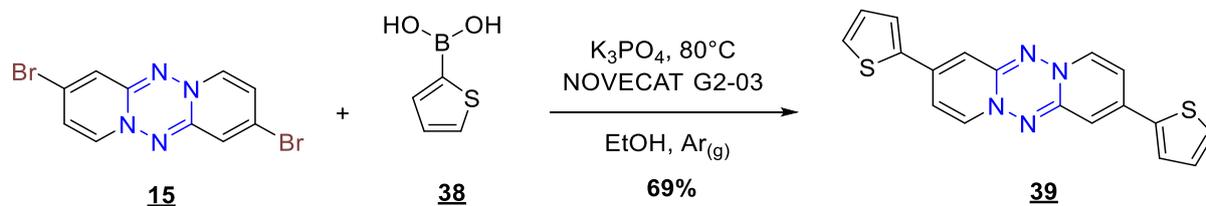


Schéma II.36 : Couplages de Suzuki-Miyaura conduisant au composé (**39**: Tz-thio).

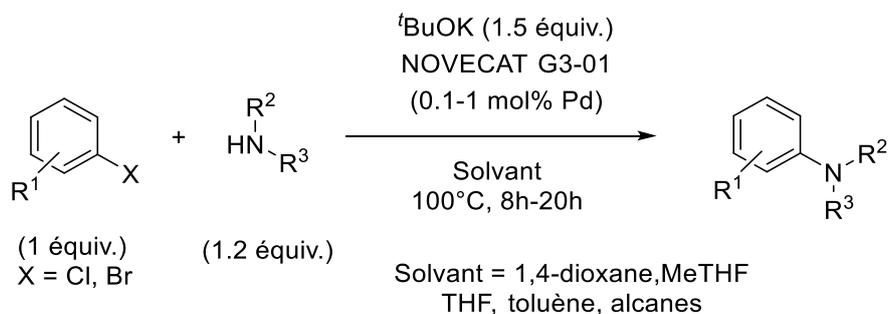
Le composé (**38**) pourrait être engagé dans une réaction de polymérisation radicalaire pour former des chaînes linéaires conjuguées par la suite.

Les réactions de couplage de type Suzuki-Miyaura fonctionnent et d'autres acides boroniques intéressants pourront être utilisés par la suite pour moduler les propriétés physico-chimiques des produits formés.

Est-il possible d'effectuer d'autres réactions de couplage ? Par exemple des couplages qui incorporent des hétéroatomes directement ?

4. Réactions de couplage de type Buchwald-Hartwig par couplage au palladium supporté.

En utilisant le même type de catalyseurs supportés avec des ligands NHC, des réactions de couplage de type Buchwald-Hartwig sont possibles. Un guide d'utilisation de conditions classiques pour ce couplage est décrit par l'entreprise NOVECAT (Schéma II.37).



Sch\u00e9ma II.37 : R\u00e9action type d\u00e9crite dans le guide d'utilisation de NOVECAT pour le couplage de Buchwald-Hartwig.

En suivant ce guide, un couplage a \u00e9t\u00e9 lanc\u00e9 sur le d\u00e9riv\u00e9 di-brom\u00e9 (**15**) en pr\u00e9sence de *tert*-butoxide de sodium comme base (1,5 \u00e9quiv.), de la diph\u00e9nyle amine (**27**) (3.0 \u00e9quiv.), le catalyseur NOVECAT G3-01 (2% mol) dans du 1,4-dioxane anhydre \u00e0 100\u00b0C pendant 24 heures (Sch\u00e9ma II.38). \u00c0 la diff\u00e9rence du couplage de Suzuki-Miyaura mentionn\u00e9 plus haut, ici on obtient aussi le produit mono-fonctionnalis\u00e9. De la m\u00eame fa\u00e7on, lors de la caract\u00e9risation par RMN ¹H, on observe les m\u00eames \u00e9largissements des signaux sans ajout d'acide trifluoroac\u00e9tique.

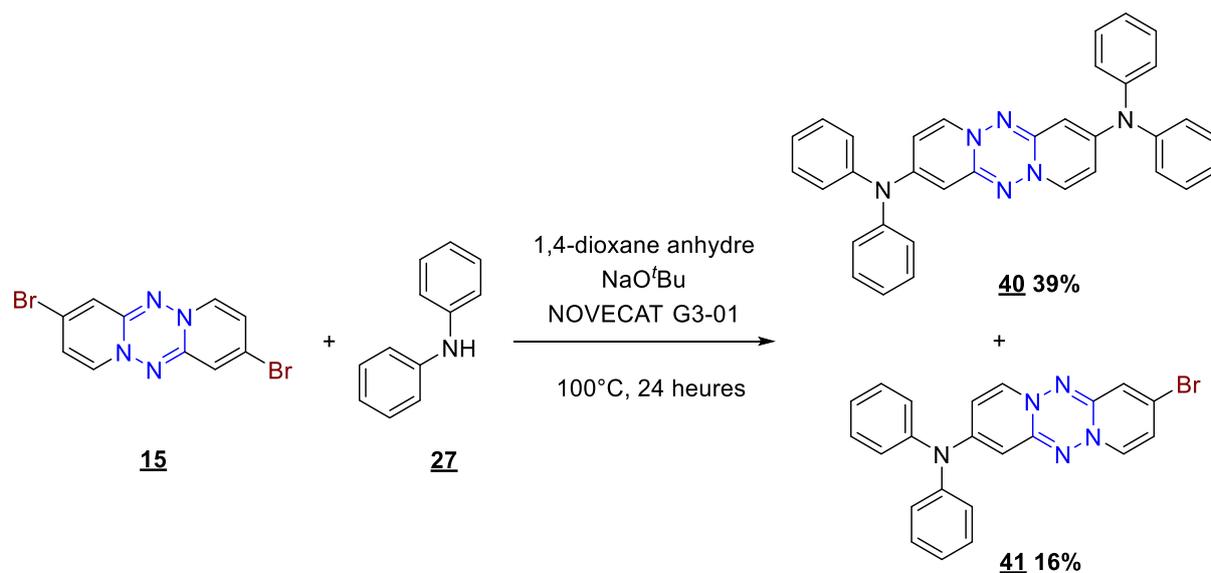


Schéma II.38 : Couplage de type Buchwald-Hartwig conduisant aux composés (**40**) et (**41**).

Le fait qu'une mono fonctionnalisation soit possible pourra amener par la suite à synthétiser des tétrazines dissymétriques, avec par exemple d'un côté un groupement donneur d'électron et de l'autre un groupement accepteur. La mono substitution peut aussi avoir des propriétés d'arrangement cristallin très différentes (voir chapitre bibliographique).

Conclusion.

Ce chapitre montre qu'il est possible de synthétiser les 1,4-dihydro-s-tétrazines polycycliques aromatiques et ses dérivés. Plusieurs voies de synthèse étaient proposées au départ. La voie passant par la synthèse de Pinner modifiée (**voie n°3**) produit un seul type de noyau tétrazine (la [1,2,4,5]tétrazino[1,6-a:4,3-a']diquinoxaline (**22 bis**)) qui semble très stable et peu réceptive aux réactions de fonctionnalisation en aval. Les autres tétrazines modifiées par des atomes d'halogène (chlore et iode) en amont par cette voie se sont révélés insolubles et donc empêchent de quelconques modulations de structures dans la suite.

La voie « azote électrophile » (**voie n°1**) s'est avérée être la plus fructueuse. Elle permet de synthétiser des tétrazines « nues » ainsi que des tétrazines fonctionnalisées par des atomes d'halogène (chlore, brome et iode) à partir de 2-halopyridines. L'utilisation de la *O*-mesitylenesulfonylhydroxylamine (MSH) (**7**) permet aussi d'établir des liaisons simples azote-azote avec d'autres types d'hétérocycles aromatiques ce qui permet la synthèse de tétrazines comportant des cycles de taille variable et d'autres hétéroatomes (benzothiazole par exemple).

Cette voie de synthèse possède néanmoins une très faible économie d'atomes. Elle nécessite des traitements délicats (produits instables) et plusieurs étapes de purification qui diminuent drastiquement le rendement. Les quantités récupérées à l'issue d'une synthèse complète par cette méthode ne dépasse pas la centaine de milligrammes. Les difficultés de caractérisation sont aussi un point à prendre en compte, le passage par la diffraction des rayons X sur monocristal s'est avéré nécessaire pour confirmer les structures nouvelles.

Des fonctionnalisations plus complexes ont aussi été démontrées. Deux couplages avec des catalyseurs au palladium supportés de nouvelle génération ont été décrits. La réaction de Suzuki-Miyaura qui permet d'introduire des noyaux aromatiques carbonés via l'utilisation d'acides boroniques et le couplage de type Buchwald-Hartwig qui permet un choix encore plus vaste puisqu'il nécessite des amines comme partenaires de réaction. Ces couplages sont facilement mis en place et relativement propres. Le fait que le catalyseur soit en phase solide permet une purification plus facile et un très faible taux de traces métalliques à l'issue de la synthèse (ce qui permettra d'avoir des mesures d'électrochimie non polluées et fiables).

La fonctionnalisation de ces noyaux tétrazines n'a encore jamais été décrite dans la littérature et constitue une avancée dans la chimie organique de synthèse et une porte d'entrée pour la modulation des propriétés physico-chimiques des noyaux tétrazines pour les applications en électronique organique par exemple.

L'expertise de l'équipe du laboratoire dans les noyaux de la 1,2,4,5-tétrazine substituées accepteurs d'électrons (**Schéma II.39**) pourra aussi être couplée aux tétrazines de cette thèse. Cela conduirait à des

systèmes de type donneur-accepteurs d'électrons au sein d'une même molécule et pourrait potentiellement avoir une influence directe sur les interactions intermoléculaires et leur arrangement au sein d'un cristal (voir chapitre bibliographique) (Schéma II.40).

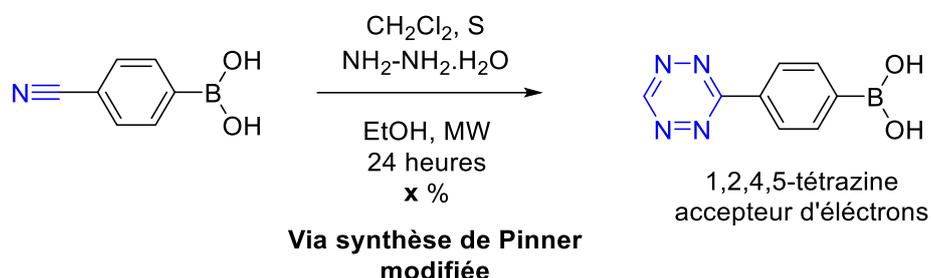


Schéma II.39 : Synthèse d'une 1,2,4,5-tétrazine boronique via la méthode de Pinner modifiée.

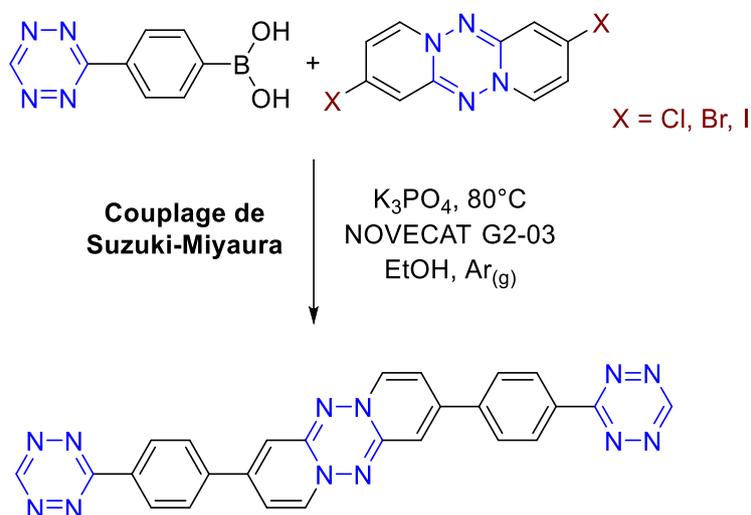


Schéma II.40 : Schéma de synthèse du couplage de Suzuki-Miyaura développé dans cette thèse avec une 1,2,4,5-tétrazine.

On peut aussi envisager à l'avenir et avec la même méthode, de fonctionnaliser dans la dernière position non étudiée encore de la dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine (qui s'apparenterait à la position péri des oligoacènes du chapitre précédent) (Figure II.22).

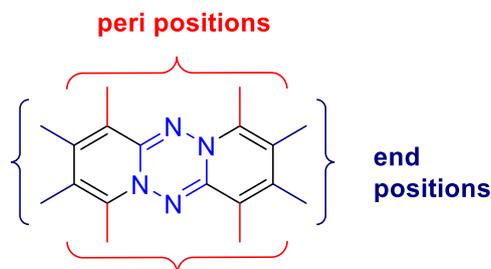


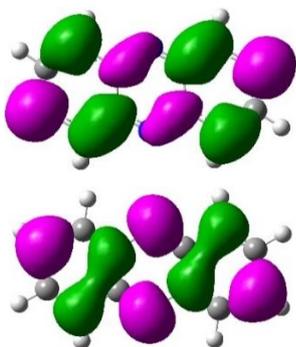
Figure II.22 : Positions finales et péri sur le noyau de dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine.

Bibliographie.

- (1) Stumpf, M.; Balli, H. Tetrazinodihetarene: Synthese und Eigenschaften neuer mehrstufiger Redoxsysteme vom „Weitz-Typ“. *Liebigs Ann. Chem.* **1994**, *1994* (10), 1049–1053. <https://doi.org/10.1002/jlac.199419941016>.
- (2) Eichenberger, T.; Balli, H. Neue Heterocyklen: Über Tetrazinodi(heteroarene). Synthese und Struktur. *HCA* **1986**, *69* (6), 1521–1530. <https://doi.org/10.1002/hlca.19860690624>.
- (3) D’Auria, M.; Racioppi, R.; Viggiani, L.; Zanirato, P. Photochemical Reactivity of 2-Azido-1,3-Thiazole and 2-Azido-1,3-Benzothiazole: A Procedure for the Aziridination of Enol Ethers. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009* (6), 932–937. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200800959>.
- (4) Mendiola, J.; Rincón, J. A.; Mateos, C.; Soriano, J. F.; de Frutos, Ó.; Niemeier, J. K.; Davis, E. M. Preparation, Use, and Safety of *O*-Mesitylenesulfonylhydroxylamine. *Org. Process Res. Dev.* **2009**, *13* (2), 263–267. <https://doi.org/10.1021/op800264p>.
- (5) Supranovich, V. I.; Vorob’ev, A. Yu.; Borodkin, G. I.; Gatilov, Y. V.; Shubin, V. G. Study on Selectivity in the Reaction of 2-Substituted Pyridinium- N -Imines with Dimethyl Acetylenedicarboxylate. *Tetrahedron Letters* **2016**, *57* (10), 1093–1096. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2016.01.092>.
- (6) Kumar, A. B.; Manetsch, R. Ammonia-Free Synthesis of 3-Trifluoromethyl-3-Phenyldiaziridine. *Synthetic Communications* **2018**, *48* (6), 626–631. <https://doi.org/10.1080/00397911.2017.1354026>.
- (7) Shi, W.; Zhang, J. M.; Zhou, J. H.; Zhou, J. H.; Ding, S. S. Eco-Friendly Synthesis of Sulphonic Acid Oxime Esters Catalyzed by 2-(1*H*-Benzotriazole-1-*Yl*)-1,1,3,3-Tetramethyluronium Tetrafluoroborate. *AMM* **2014**, *525*, 93–96. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.525.93>.
- (8) Caron, S.; Wei, L.; Douville, J.; Ghosh, A. Preparation and Utility of Trihaloethyl Imidates: Useful Reagents for the Synthesis of Amidines. *J. Org. Chem.* **2010**, *75* (3), 945–947. <https://doi.org/10.1021/jo902159z>.
- (9) Wiley, R.; Jarboe, Jr., C.; Hayes, F. Notes - Heterocyclic Analogs of Terphenyl: 3,6-Diaryl-1,2,4,5-Tetrazines. *J. Org. Chem.* **1957**, *22* (7), 835–836. <https://doi.org/10.1021/jo01358a609>.
- (10) Audebert, P.; Sadki, S.; Miomandre, F.; Clavier, G.; Claude Vernières, M.; Saoud, M.; Hapiot, P. Synthesis of New Substituted Tetrazines: Electrochemical and Spectroscopic Properties. *New J. Chem.* **2004**, *28* (3), 387–392. <https://doi.org/10.1039/B310737J>.
- (11) Rao, G.-W.; Hu, W.-X. Synthesis, Structure Analysis, and Antitumor Activity of 3,6-Disubstituted-1,4-Dihydro-1,2,4,5-Tetrazine Derivatives. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2006**, *16* (14), 3702–3705. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2006.04.066>.

- (12) Saracoglu, N. Recent Advances and Applications in 1,2,4,5-Tetrazine Chemistry. *Tetrahedron* **2007**, *63* (20), 4199–4236. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2007.02.051>.
- (13) Koçak, A.; Berkâröğlü, Öz. Synthesis of 1,2,4,5-Tetrazino[1,6-a: 4,3-A']Diquinoxaline. *Helvetica Chimica Acta* **1984**, *67* (6), 1503–1505. <https://doi.org/10.1002/hlca.19840670613>.
- (14) Novák, Z.; Kotschy, A. First Cross-Coupling Reactions on Tetrazines. *Org. Lett.* **2003**, *5* (19), 3495–3497. <https://doi.org/10.1021/ol035312w>.
- (15) Nicolas Leconte; Keromnes-Wuillaume, A.; Suzenet, F.; Guillaumet, G. Efficient Palladium-Catalyzed Synthesis of Unsymmetrical (Het)Aryltetrazines. **2007**, No. 2, 0204–0210. <https://doi.org/10.1055/s-2007-967991>.
- (16) Qu, Y.; Pander, P.; Vybornyi, O.; Vasylieva, M.; Guillot, R.; Miomandre, F.; Dias, F. B.; Skabara, P.; Data, P.; Clavier, G.; Audebert, P. Donor–Acceptor 1,2,4,5-Tetrazines Prepared by the Buchwald–Hartwig Cross-Coupling Reaction and Their Photoluminescence Turn-On Property by Inverse Electron Demand Diels–Alder Reaction. *J. Org. Chem.* **2020**, *85* (5), 3407–3416. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.9b02817>.
- (17) Yang, Y.; Oldenhuis, N. J.; Buchwald, S. L. Mild and General Conditions for Negishi Cross-Coupling Enabled by the Use of Palladacycle Precatalysts. *Angew. Chem.* **2013**, *125* (2), 643–647. <https://doi.org/10.1002/ange.201207750>.
- (18) Ingoglia, B. T.; Buchwald, S. L. Oxidative Addition Complexes as Precatalysts for Cross-Coupling Reactions Requiring Extremely Bulky Biarylphosphine Ligands. *Org. Lett.* **2017**, *19* (11), 2853–2856. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.7b01082>.
- (19) Bruno, N. C.; Niljianskul, N.; Buchwald, S. L. *N*-Substituted 2-Aminobiphenylpalladium Methanesulfonate Precatalysts and Their Use in C–C and C–N Cross-Couplings. *J. Org. Chem.* **2014**, *79* (9), 4161–4166. <https://doi.org/10.1021/jo500355k>.
- (20) Mee, S. P. H.; Lee, V.; Baldwin, J. E. Stille Coupling Made Easier—The Synergic Effect of Copper(I) Salts and the Fluoride Ion. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43* (9), 1132–1136. <https://doi.org/10.1002/anie.200352979>.
- (21) Abi Fayssal, S.; Naret, T.; Buendia, J.; Labattut, A.; Huc, V.; Martini, C.; Schulz, E. Synthesis, Catalytic Activity and Comparative Leaching Studies of Calix[8]Arene-Supported Pd-NHC Complexes for Suzuki-Miyaura Cross-Couplings. *Adv Synth Catal* **2022**, *364* (5), 947–957. <https://doi.org/10.1002/adsc.202101204>.
- (22) Abdellah, I.; Kasongo, P.; Labattut, A.; Guillot, R.; Schulz, E.; Martini, C.; Huc, V. Benzyloxycalix[8]Arene: A New Valuable Support for NHC Palladium Complexes in C–C Suzuki–Miyaura Couplings. *Dalton Trans.* **2018**, *47* (39), 13843–13848. <https://doi.org/10.1039/C8DT02550A>.

III. Modélisation, propriétés photo-physiques et redox des composés contenant un noyau tétrazine.



Ce chapitre présente les calculs de modélisation quantique pour les différents composés synthétisés. Certains calculs seront menés sur des composés encore non synthétisés et auront juste un rôle prévisionnel afin d'orienter les futures synthèses. Les propriétés photo-physiques et redox seront aussi étudiées afin de comprendre si l'effet des substituants est en accord avec les calculs. Les propriétés discutées ici seront donc moléculaires et propres à chaque molécule (pas de considérations intermoléculaires encore).

Dans ce chapitre les systèmes étudiés seront les orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO et aussi, dans certains cas, les orbitales HOMO-1 et LUMO+1 puisqu'elles vont être engagées dans les premières transitions électroniques. On ne considèrera pas les autres niveaux électroniques. Pour toutes les analyses et pour chaque partie, on essaiera d'abord de discuter du motif de base de la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine en expliquant correctement la démarche puis on comparera avec ses dérivés (d'abord di-halogénés puis ceux plus complexes) et ensuite on terminera par les dérivés avec les cycles aromatiques différents : ([1,2,4,5]tétrazino[1,6-a:4,3-a']diquinoxaline et dithiazolo[3,2-b:3',2'-e][1,2,4,5]tétrazine).

A. Calculs de TD-DFT sur les composés contenant un noyau tétrazine.

1. Modélisation des propriétés fondamentales de la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine.

Les premiers calculs menés ont été ceux d'optimisation de la géométrie afin de voir si la structure dans son état fondamental est plane ou non. Ils convergent vers une structure totalement plane appartenant au groupe de symétrie C_{2h} (Figure III.1).

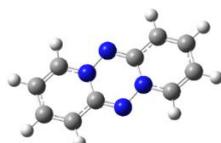


Figure III.1 : Géométrie de l'état fondamental de la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine dans le vide. Fonctionnelle hybride B3LYP et base de type Pople 6-31+g(d).

Afin de situer les énergies des orbitales frontières et les transitions de la molécule de dipyrido[1,2-b:1',2'e][1,2,4,5]tétrazine, les calculs de TD-DFT ont été effectués (Figure III.2). Ils montrent un écart HOMO-LUMO de 2,74 eV en valeur absolue. Il est important ici de mentionner que l'orbitale HOMO se situe assez haut en énergie ce qui est en accord avec le caractère facilement oxydable de la tétrazine qu'on suppose. Elle va pouvoir céder facilement un électron. On notera aussi que la symétrie des orbitales HOMO et LUMO est la même (A_u). La transition électronique entre ces deux niveaux (en rouge sur la Figure III.2) est donc interdite de symétrie. En visualisant les surfaces de densité électroniques de la LUMO et de la HOMO on s'aperçoit en effet qu'elles sont antagonistes dans l'espace. Là où il a de la densité électronique sur la HOMO, elle est totalement absente sur la LUMO et *vice versa*. La force d'oscillateur associée à cette transition est donc nulle.

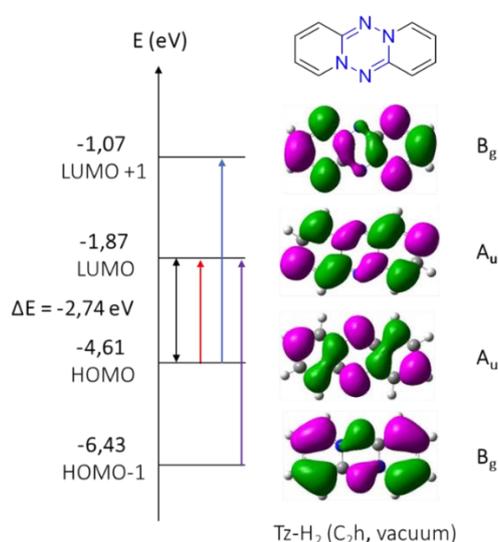


Figure III.2 : Niveaux et surfaces des densités électroniques des orbitales frontières et des orbitales HOMO-1 et LUMO+1 pour la dipyrido[1,2-b:1',2'e][1,2,4,5]tétrazine. Les 12 premiers états sont sondés, avec une fonctionnelle hybride pbe0 et une base de Pople 6-311+g(d,p).

Les trois premières transitions électroniques sont, dans l'ordre de la plus faible en énergie vers la plus grande : HOMO vers la LUMO (en rouge), HOMO vers la LUMO+1 (en bleu) et de la HOMO-1 vers la LUMO (en violet). Les longueurs d'onde associées à ces transitions sont répertoriées dans le *Tableau III.1*.

Tétrazine	Position de la première transition calculée (nm)	Position de la deuxième transition calculée (nm)	Position de la troisième transition calculée (nm)
Tz-H ₂	653 HOMO --> LUMO (92%)	406 HOMO --> LUMO+1 (87%)	296 HOMO-1 --> LUMO (75%)

Tableau III.1 : Les trois premières transitions électroniques de la dipyrido[1,2-b:1',2'e][1,2,4,5]tétrazine. Les % indiquent la contribution pour chaque transition.

Lorsque l'on compare le spectre issu du calcul TD-DFT et celui issu de l'expérience on constate que les transitions calculées dans le domaine de l'ultraviolet sont effectivement présentes. Cependant, pour la première transition, dans le domaine du visible, autour de 650 nm, on réussit à voir une bande, bien que le calcul l'annonce avec une force d'oscillateur nulle. Cette transition possède une valeur de coefficient d'extinction molaire très faible (de l'ordre de $\epsilon \approx 10 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$). Cette faible valeur est en accord avec le fait que la transition soit peu probable. Cependant elle n'est pas strictement nulle comme le prédit le calcul, et elle est responsable de la couleur vert foncé de la molécule en solution (Figure III.3).

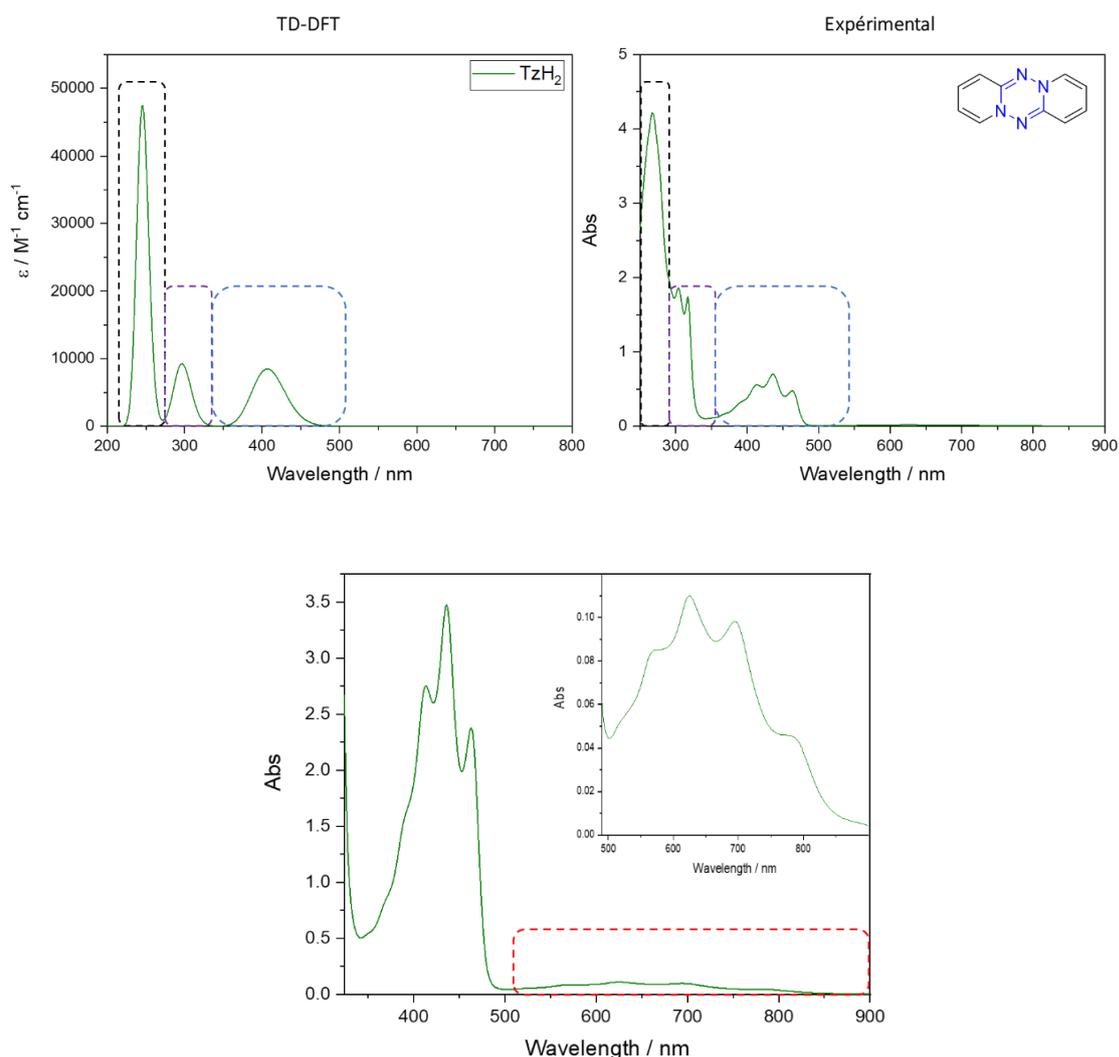


Figure III.3 : Spectre issu des calculs de TD-DFT (en haut à gauche), spectre expérimental dans le dichlorométhane anhydre (en haut à droite), zoom du spectre expérimental montrant la bande annoncée comme interdite par le calcul (en bas au centre).

Sur le spectre expérimental, on constate que les bandes présentent une sous-structure vibrationnelle, typiquement observée dans les petites molécules aromatiques rigides comme l'anthracène.

Lorsque l'on effectue la diffraction des rayons X sur un monocristal de dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine on s'aperçoit qu'en fait la molécule n'est pas tout à fait plane comme l'indique le calcul (*Figure III.4*). Elle est légèrement « twistée ». L'angle entre les plans moyens des deux cycles extérieurs et de **4.11°** pour la RX et de **0°** pour la structure calculée. Initialement, la présence de cette transition interdite de symétrie était attribuée à cette légère déformation. Cependant, comme le montrent les calculs plus loin, cela n'est pas le cas.



Figure III.4 : Structure de la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine issue de la diffraction des rayons X sur monocristal montrant que le molécule n'est pas parfaitement plane.

Les positions exactes des atomes issue de la structure X ont été extraites et fournis comme paramètres initiaux pour un nouveau calcul de DFT (ici on n'effectue pas d'optimisation de géométrie puisqu'on part de la « vraie » structure). Les résultats montrent que pour les orbitales frontières, la LUMO reste inchangée et au même niveau (**-1,87 eV**) tandis que pour la HOMO, on observe une légère déstabilisation (on passe de **-4,61 eV** pour la structure issue de la modélisation pure à **-4,52 eV** pour celle issue des rayons X). Pour les orbitales HOMO-1 et LUMO+1, la position en énergie est inchangée. L'écart HOMO-LUMO est donc très légèrement réduit pour la structure X. En revanche si on regarde l'allure des orbitales frontières, aucune différence flagrante n'est observée (*Figure III.5*).

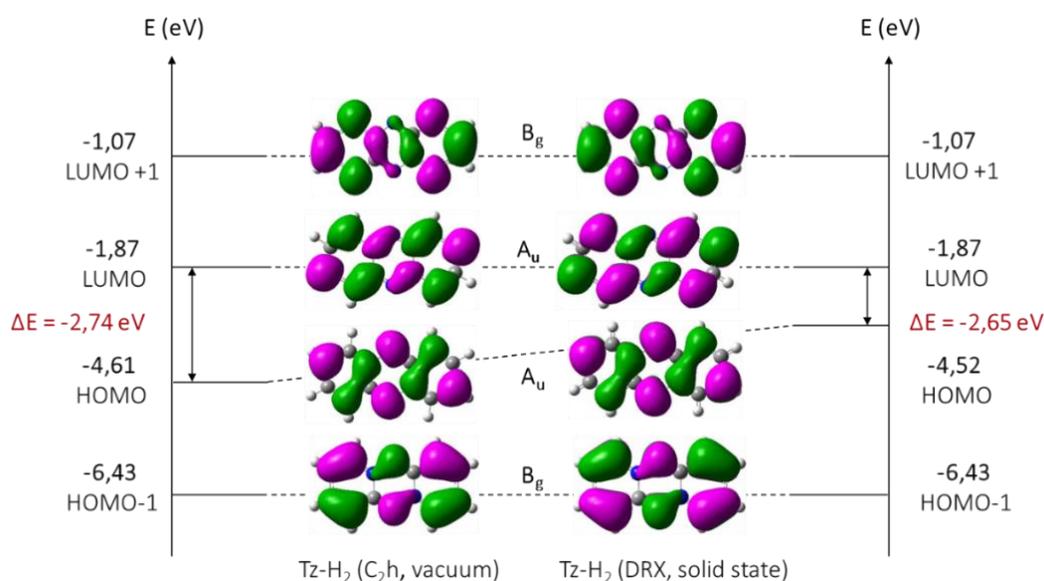


Figure III.5 : Comparaison des niveaux en énergie et de la densité électronique pour les orbitales frontières et les orbitales HOMO-1 et LUMO+1 pour la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine calculée et celle issue de structure expérimentale mesurée grâce à la DRX sur monocristal.

Les spectres de TD-DFT de la structure *ab initio* et issu de la DRX sont quasiment superposés (Figure III.6). La méthode de calcul semble bien adaptée. On observe quand même un léger décalage vers le rouge pour la deuxième transition, on passe de 406 nm à 420 nm.

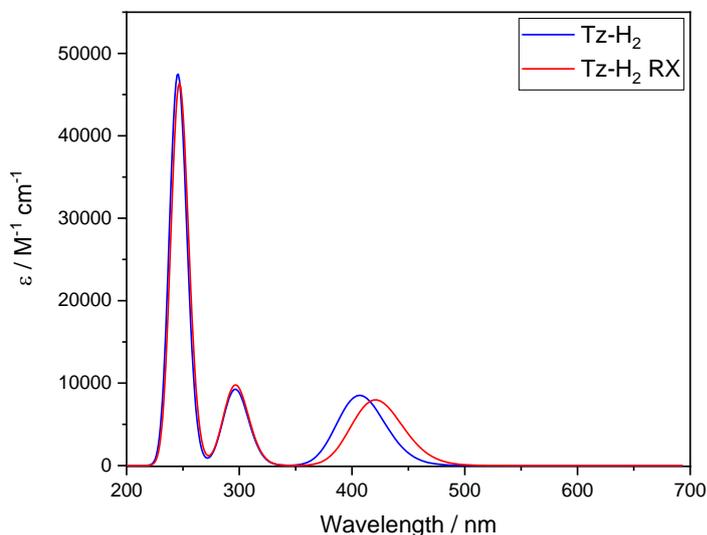


Figure III.6 : Spectres de TD-DFT de la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine calculée (en bleu) et celle issue de structure expérimentale mesurée grâce à la DRX sur monocristal (en rouge).

Avec la « vraie » géométrie twistée, la première transition HOMO vers LUMO reste interdite (sa force d'oscillateur est aussi nulle). Même si elle est twistée elle reste quand même symétrique (et garde les mêmes étiquettes de symétrie pour les orbitales frontières) et donc il est logique finalement de s'attendre à avoir cette force d'oscillateur toujours nulle. Pour expliquer la transition visible, on peut avancer l'hypothèse qu'en solution, il existe des modes de vibration non symétriques qui vont abaisser périodiquement la symétrie de la molécule. La transition interdite va alors devenir faiblement permise pendant cette levée d'interdiction transitoire (faible valeur de coefficient d'absorption molaire). C'est l'effet Herzberg-Teller (1933)^{1,2}.

Les résultats très similaires entre la modélisation et la structure issue de la mesure par diffraction des rayons X justifient que pour les autres structures de cette thèse on ne considérera que les calculs issus de la modélisation sans à chaque fois passer par les structures cristallines et la position de tous les atomes. On estime que l'optimisation de géométrie fournit une très bonne approximation de la réalité.

Que se passe-t-il si on incorpore des atomes d'halogène directement sur la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine ?

Vont-ils modifier les propriétés photo-physiques et ou redox ?

2. Modélisation des propriétés photo-physiques des dérivés di-halogénés de la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine.

De la même façon que précédemment, les calculs ont été menés sur les composés di-halogénés synthétisés (avec l'atome d'halogène en position pseudo *para* de l'azote : Tz-*p*X₂). Par rapport à la tétrazine non substituée, on observe une stabilisation des orbitales frontière HOMO et LUMO. Cette stabilisation est relativement constante pour les trois atomes d'halogène (Figure III.7).

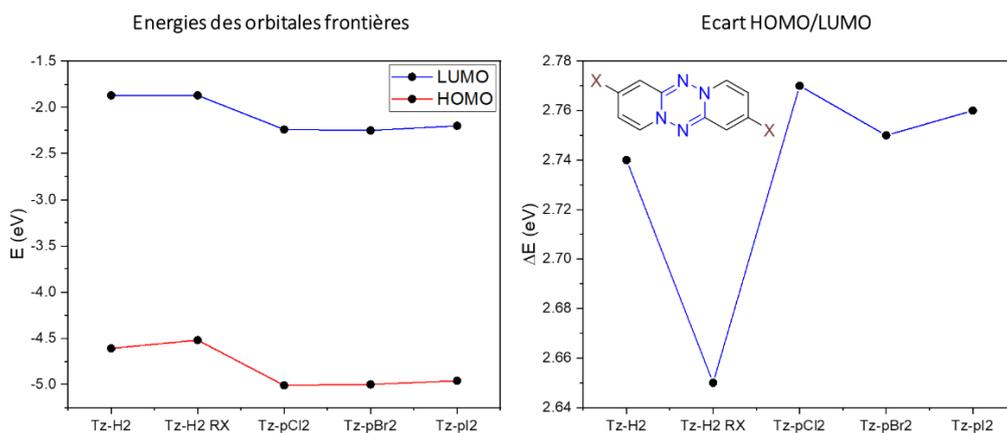


Figure III.7 : Energies des orbitales frontières pour les tétrazines non substituées (ED-Tz et ED-Tz RX) et pour les tétrazines di-halogénées en position pseudo *para* de l'azote (ED-X2) à gauche et évolution de l'écart LUMO/HOMO pour ces mêmes composés à droite.

La tétrazine di-bromé substituée dans l'autre position (pseudo *meta* : Tz-*m*Br₂) montre une légère stabilisation de ses orbitales LUMO, HOMO-1 et LUMO+1 et une déstabilisation de son orbitale HOMO. L'écart énergétique entre ses orbitales frontières est donc diminué. C'est le plus faible de toutes les tétrazines di-halogénées (Figure III.8).

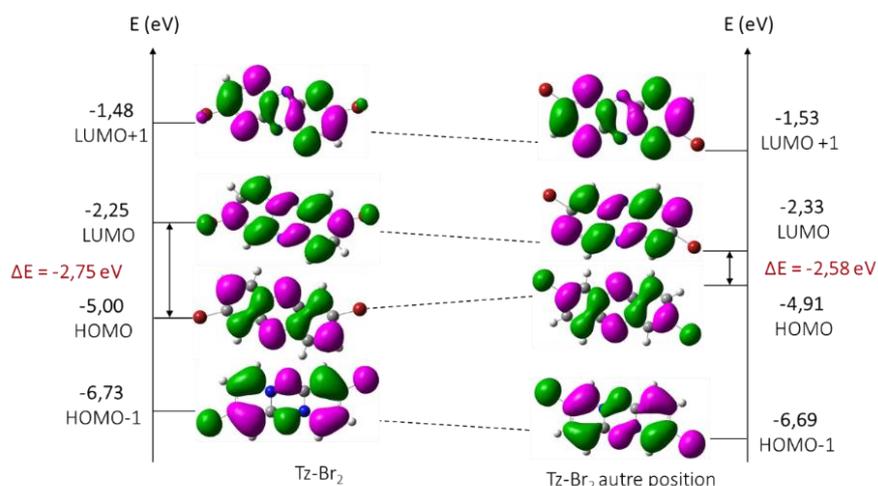


Figure III.8 : Comparaison des niveaux en énergie et de la densité électronique pour les orbitales frontières et les orbitales HOMO-1 et LUMO+1 pour les deux dérivés di-bromés de la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine.

On notera que la densité électronique est différente sur ces deux composés. En effet dans la HOMO elle se développe jusque sur l'atome d'halogène dans un cas (position pseudo *meta*) et pas dans l'autre. Cet effet sera discuté plus tard et bien plus visible pour les composés dont la conjugaison s'étend plus dans l'espace.

Pour les composés Tz-*pX*₂, les calculs de TD-DFT montrent les trois premières transitions qui sont de même nature que pour la tétrazine non substituée. Dans tous les cas, la première transition de la HOMO vers la LUMO possède une force d'oscillateur nulle. L'effet attracteur des halogènes décale la première transition vers le bleu avec un ordre Cl > Br > I. La seconde transition (≈ 410 nm) est de type $\pi-\pi^*$, de la HOMO vers la LUMO+1 et la troisième (≈ 300 nm) correspond à la transition HOMO-1 vers la LUMO (*Tableau III.2*).

Tétrazine	Position de la première transition calculée (nm)	Position de la deuxième transition calculée (nm)	Position de la troisième transition calculée (nm)
Tz- <i>pCl</i> ₂	636 HOMO --> LUMO (100%)	409 HOMO --> LUMO+1 (97%)	297 HOMO-1 --> LUMO (80%)
Tz- <i>pBr</i> ₂	648 HOMO --> LUMO (100%)	412 HOMO --> LUMO+1 (97%)	301 HOMO-1 --> LUMO (80%)
Tz- <i>pI</i> ₂	651 HOMO --> LUMO (100%)	411 HOMO --> LUMO+1 (97%)	303 HOMO-1 --> LUMO (80%)

Tableau III.2 : Les trois premières transitions électroniques calculées des dérivés de la dipyrido[1,2-*b*:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine substitués par atomes d'halogène. Les % indiquent la contribution pour chaque transition.

Si on considère uniquement la deuxième transition, on s'aperçoit qu'en passant de la tétrazine non substituée à la di-chlorée puis à la di-bromée et enfin à la di-iodée, la transition le maximum d'absorption se décale vers le rouge. Les coefficients d'extinction molaire associés suivent cette évolution et croissent de la Tz-*pH*₂ à la Tz-*pI*₂ (*Figure III.9*). Nous verrons par la suite que l'expérience confirme cette tendance.

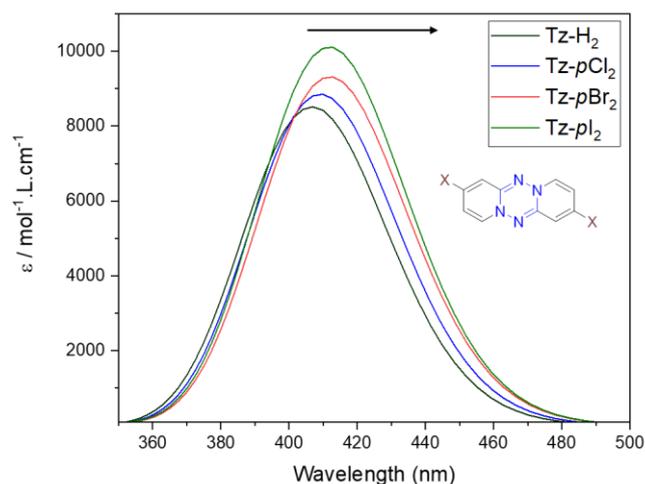


Figure III.9 : Spectres d'absorption calculés de la deuxième transition (type $\pi-\pi^*$ de la HOMO vers la LUMO+1) pour la tétrazine non substituée et les tétrazines di-halogénées de type Tz-pX₂.

Si on trace tout le spectre de modélisation de TD-DFT, l'effet bathochrome est d'autant plus visible sur la troisième transition et suit le même ordre (en longueur d'onde et en coefficient d'extinction molaire). Cependant pour la transition de plus haute énergie (à laquelle on ne s'intéresse pas ici) l'évolution n'est pas la même (Figure III.10).

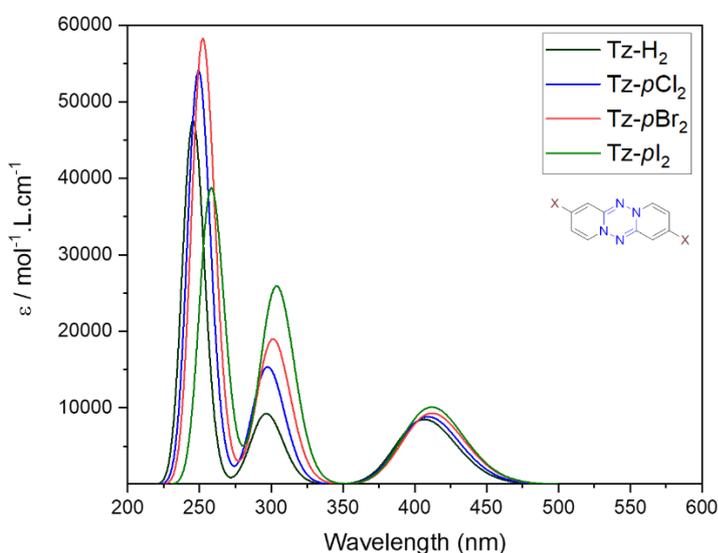


Figure III.10 : Spectres d'absorption calculés des transitions calculées pour la tétrazine non substituée et les tétrazines di-halogénées.

Dans ce dernier cas c'est le composé Tz-pBr₂ qui présente un plus fort effet bathochrome et une valeur plus élevée de coefficient d'extinction molaire. La tétrazine di-iodée possède pour cette transition, la plus faible valeur de coefficient d'extinction molaire.

L'allure des orbitales frontières HOMO et LUMO et des orbitales HOMO - 1 et LUMO + 1 ont aussi été tracées (*Figure III.11*). Sur les HOMO, la répartition électronique est quasiment identique, on a un caractère tétrazine pur, toute la densité électronique est sur la squelette aromatique. En revanche sur les LUMO, une part de la densité électronique se localise en périphérie sur les atomes d'halogène. Grâce à ces observations, on s'attend à ce que les propriétés photo-physiques et redox de ces composés soient similaires.

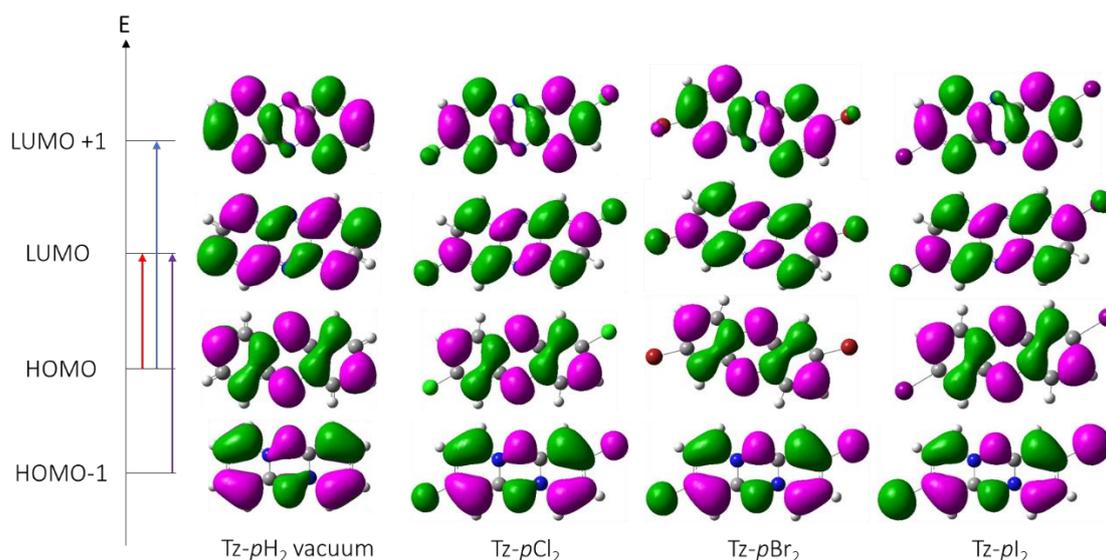


Figure III.11 : Comparaison de l'allure des orbitales frontières et des orbitales HOMO - 1 et LUMO + 1 de la tétrazine non substituée et des tétrazines di-halogénées Tz-pX₂.

De la même façon pour la tétrazine Tz-mBr₂, l'ordre des transitions ne change pas. On note cependant un effet bathochrome pour les trois premières transitions par rapport au composé Tz-pBr₂ (*Tableau III.3*).

Tétrazine	Position de la première transition calculée (nm)	Position de la deuxième transition calculée (nm)	Position de la troisième transition calculée (nm)
Tz-mBr ₂	704 HOMO --> LUMO (100%)	426 HOMO --> LUMO+1 (98%)	310 HOMO-1 --> LUMO (85%)
Tz-pBr ₂	648 HOMO --> LUMO (100%)	412 HOMO --> LUMO+1 (97%)	301 HOMO-1 --> LUMO (80%)

Tableau III.3 : Les trois premières transitions électroniques calculées des dérivés di-bromés de la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine. Les % indiquent la contribution pour chaque transition.

Si on trace les spectres obtenus par TD-DFT, on voit qu'effectivement la courbe pour le composé Tz-mBr₂ est décalée vers les grandes longueurs d'onde pour les trois transitions. On notera que, mis à part

la deuxième transition pour laquelle les valeurs de coefficient d'extinction molaire sont très proches, pour les autres transitions, ce coefficient d'extinction molaire est plus petit pour Tz-*m*Br₂ (Figure III.12).

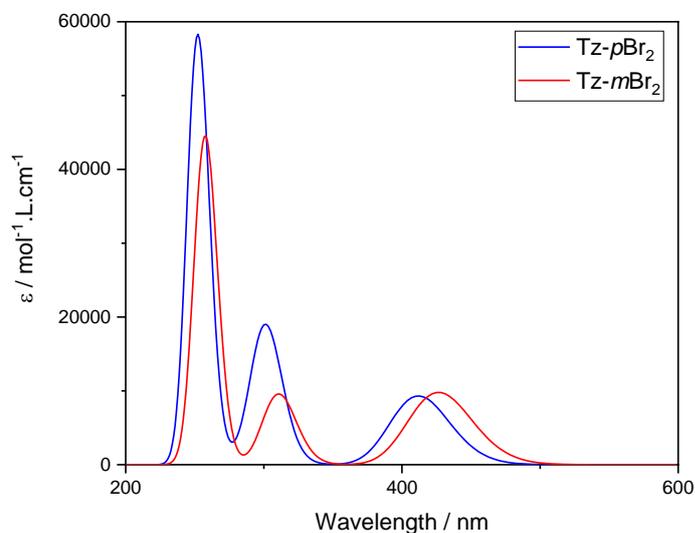


Figure III.12 : Spectres d'absorption des transitions calculées pour les tétrazines di-halogénées Tz-*p*Br₂ et Tz-*m*Br₂.

Qu'en est-il avec les substituants plus complexes obtenus grâce aux synthèses décrites plus haut ? Sont-ils capables de modifier plus remarquablement la position en énergie et l'allure de la répartition de la densité électronique des orbitales frontières ?

3. Modélisation des propriétés photo-physiques des dérivés de la dipyrido[1,2-*b*:1',2' *e*][1,2,4,5]tétrazine substitués par des groupements électrodonneurs.

Les composés relatifs à cette partie seront ceux issus des couplages mis en place dans la dernière partie du second chapitre (Figure III.13).

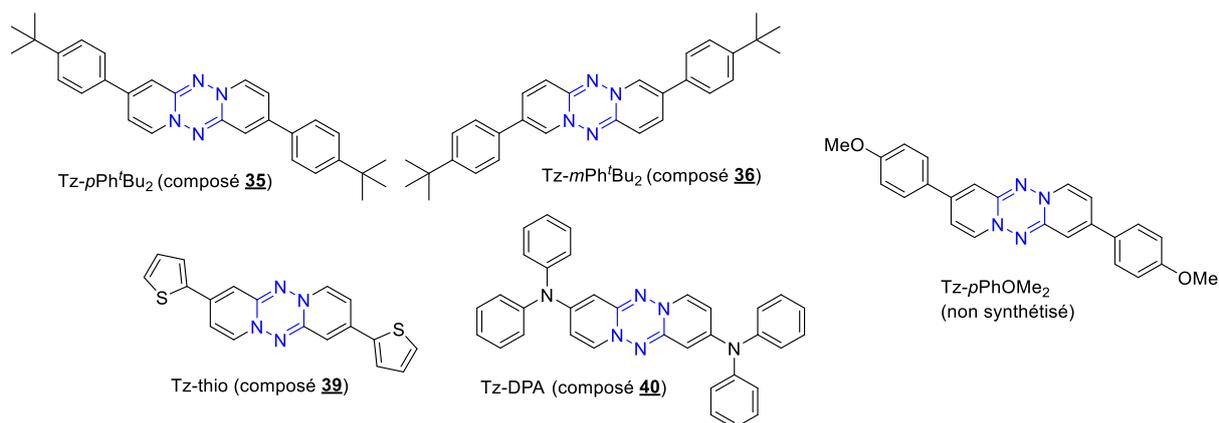


Figure III.13 : Structures des composés substitués par des groupements électrodonneurs.

Les substitutions étudiées ici sont celles qui devraient enrichir en électrons le noyau tétrazine, par effet mésomère donneur dans le cas des hétéro éléments (comme l'azote dans le couplage de Buchwald-Hartwig et le soufre) et plutôt par extension de la conjugaison (comme les *tert*iobutylphényles). Dans le cas de la substitution dans les positions pseudo *para*, on montre une déstabilisation des HOMO et une stabilisation des LUMO. L'écart entre la HOMO et la LUMO est affecté et montre un minimum pour le composé substitué par des hétérocycles thiophènes (composé 39). Si on compare la même substitution mais en position différente, comme c'est le cas pour les composés Tz-*p*Ph^tBu₂ et Tz-*m*Ph^tBu₂ qui correspondent respectivement aux composés 35 et 36 dans le second chapitre, on s'aperçoit que dans le cas la substitution en pseudo *méta* il y a une déstabilisation de la LUMO et une stabilisation de la HOMO par rapport à celle en position pseudo *para* qui conduit à un écart HOMO-LUMO plus grand (Figure III.14). Même si cet écart est faible, il semblerait que la position de substitution puisse moduler les propriétés photo-physiques ou redox à première vue.

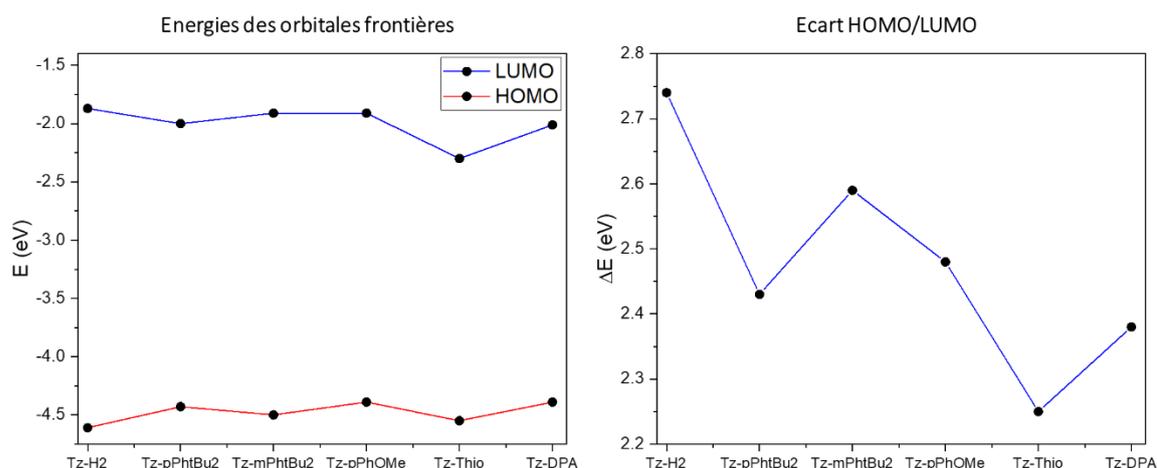


Figure III.14 : Energies des orbitales frontières pour les tétrazines substituées par des groupements électrodonneurs (Thio = thiophène et DPA = DiPhényl Amine) à gauche et évolution de l'écart LUMO/HOMO pour ces mêmes composés à droite.

Les premières transitions ont été calculées par TD-DFT et suivent le même ordre que celles discutées pour les autres tétrazines. Pour les composés substitués en positions pseudo *para* par des thiophène et ^tBuPh, la troisième transition possède des contributions multiples et ne sont pas clairement attribuées (Tableau III.4).

Tétrazine	Position de la première transition calculée (nm)	Position de la deuxième transition calculée (nm)	Position de la troisième transition calculée (nm)
Tz-H ₂	653 HOMO --> LUMO (92%)	406 HOMO --> LUMO+1 (87%)	296 HOMO-1 --> LUMO (75%)
Tz- <i>p</i> Ph ^t Bu ₂	729 HOMO --> LUMO (99%)	450 HOMO --> LUMO+1 (99%)	319 Multiple
Tz-thio	794 HOMO --> LUMO (99%)	488 HOMO --> LUMO+1 (98%)	335 Multiple
Tz-DPA	739 HOMO --> LUMO (98%)	463 HOMO --> LUMO+1 (95%)	403 HOMO-1 --> LUMO (93%)
Tz- <i>p</i> PhOMe	715 HOMO --> LUMO (99%)	445 HOMO --> LUMO+1 (96%)	343 Multiple

Tableau III.4 : Les trois premières transitions électroniques calculées des dérivés de la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine substitués par des groupements électrodonneurs. Les % indiquent la contribution pour chaque transition.

L'effet donneur des substituants décale la première transition vers le rouge avec un ordre OMePh > ^tBuPh > DPA > thio (on précise ici que le composé substitué par des OMePh n'a pas été synthétisé, il s'agit juste d'un calcul prédictif) (Figure III.15).

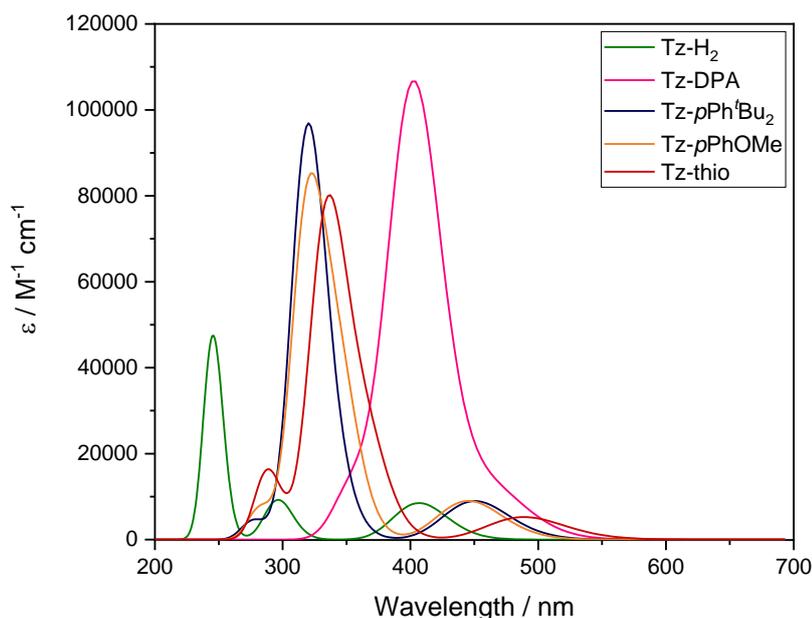


Figure III.15 : Spectres d'absorption UV-visible calculés pour des dérivés de la dipyrido[1,2-b:1',2']-[1,2,4,5]tétrazine substitués par des groupements électrodonneurs.

Si on regarde la répartition de la densité électronique des orbitales frontières pour ses composés on s'aperçoit que les HOMO ont un caractère « tétrazine pure ». Toute la densité électronique se trouve sur le noyau central et aucune densité n'est présente sur les groupements aromatiques en périphérie. Cela est dû au fait que dans les HOMO, le carbone qui porte les groupements de substitution (entouré en rouge sur la Figure III.16) ne possède aucune densité électronique, il ne peut donc pas la transmettre en périphérie par conjugaison. En revanche, sur les LUMO, ces carbones portent de la densité électronique et peuvent la transmettre au reste de la molécule. On voit donc que sur les LUMO, le caractère « tétrazine pure » diminue, la densité électronique s'étend. Pour le composé Tz-DPA, l'effet est le plus faible, les cycles phényles, bien qu'ils soient aromatiques, ne possèdent pas de densité électronique. Cela peut être dû au fait que la gêne stérique est importante et induit une non planéité qui empêche les orbitales atomiques d'être de la bonne symétrie pour participer à la conjugaison. Pour les composés Tz-^tBuPh et Tz-thio l'effet est important, notamment pour le Tz-thio pour lequel la densité électronique est équitablement répartie sur toute la structure. Ceci est bien cohérent avec le fait que la conjugaison s'étend, la LUMO est stabilisée et donc que la longueur d'onde augmente (effet bathochrome).

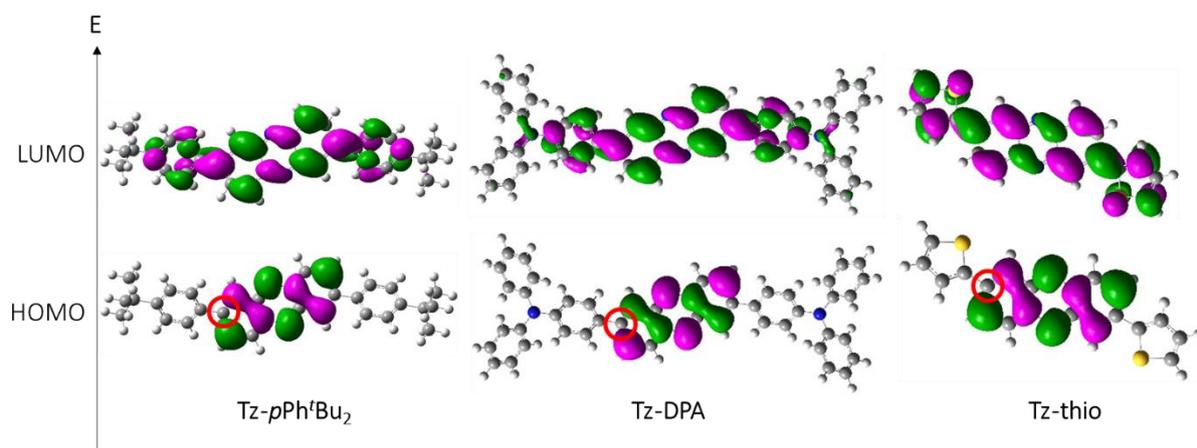


Figure III.16 : Allure de la répartition de la densité électronique pour les orbitales frontières HOMO et LUMO des dérivés de la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine substitués par les groupements électrodonneurs ^tBuPh, DPA et thiophène.

Cette fois si on regarde l'effet de la position de la substitution sur les orbitales frontières, on constate qu'on peut moduler ce caractère « tétrazine pure ». En effet si on s'intéresse aux composés Tz-pPh^tBu₂ et Tz-mPh^tBu₂, on a vu que la position en énergie des leurs orbitales frontières étaient relativement proches en revanche, si on calcule la répartition de leur densité électronique, le caractère « tétrazine pure » s'inverse. Pour le composé Tz-mPh^tBu₂, dans la HOMO le carbone au pied du ^tBuPh possède de la densité électronique et donc, elle peut s'étendre sur le reste de la molécule. Mais dans la LUMO, toute la densité est concentrée sur le noyau central, l'orbitale a un caractère tétrazine pure (Figure III.17).

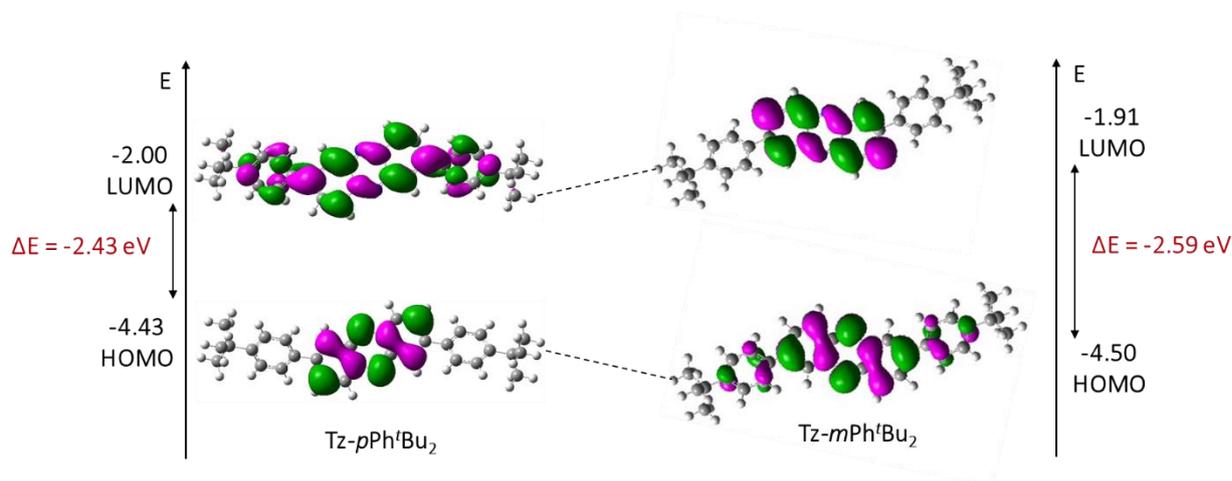


Figure III.17 : Allure de la répartition de la densité électronique pour les orbitales frontières HOMO et LUMO des dérivés de la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine substitués par les groupements électrodonneurs ^tBuPh dans différentes positions.

Les spectres de TD-DFT pour ces composés montrent que pour les transitions calculées, les maxima d'absorbance sont décalés vers les petites longueurs d'ondes pour le composé Tz-mPh^tBu₂ (Tableau III.5).

Tétrazine	Position de la première transition calculée (nm)	Position de la deuxième transition calculée (nm)	Position de la troisième transition calculée (nm)
Tz- <i>p</i> Ph ^t Bu ₂	729 HOMO --> LUMO (99%)	450 HOMO --> LUMO+1 (99%)	319 Multiple
Tz- <i>m</i> Ph ^t Bu ₂	684 HOMO --> LUMO (99%)	441 HOMO --> LUMO+1 (97%)	319 HOMO-1 --> LUMO (80%)

Tableau III.5 : Les trois premières transitions électroniques des dérivés de la dipyrido[1,2-b:1',2'e][1,2,4,5]tétrazine substitués par des groupements électrodonneurs de type ^tBu. Les % indiquent la contribution pour chaque transition.

Si on trace les spectres, on voit bien que pour la troisième transition on a bien un maximum commun à 320 nm et pour la deuxième transition, le composé Tz-*p*Ph^tBu₂ montre un léger effet bathochrome (Figure III.18).

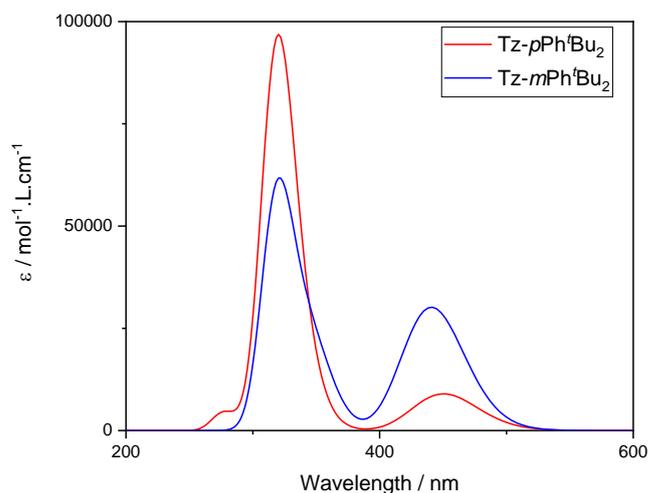


Figure III.18 : Spectres d'absorption UV-visible calculés pour les dérivés de la dipyrido[1,2-b:1',2'e][1,2,4,5]tétrazine substitués par des groupements électrodonneurs de type ^tBu.

On notera que les valeurs des coefficients d'extinction molaires sont assez différentes pour les deux composés. Pour la troisième transition, elle est annoncée comme supérieure pour Tz-*p*^tBu₂ alors que pour la deuxième transition, c'est pour Tz-*m*Ph^tBu₂ qu'elle est supérieure.

On s'attend donc à ce que la position de la substitution ait un impact important sur les propriétés électroniques et d'arrangement moléculaire puisqu'ils vont modifier la répartition électronique.

Qu'en-est-il des groupements électroattracteurs ? Possèdent-ils un effet inverse de celui des groupements électrodonneurs ?

4. Modélisation des propriétés photo-physiques des dérivés de la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine substitués par des groupements électroattracteurs.

Les mêmes calculs ont été effectués pour deux composés avec des groupements, qui, cette fois, seront électroattracteurs. Les deux composés étudiés ici sont substitués avec des groupements benzonitriles (CNPh) ou avec des groupements 2,1,3-BenzoThiaDiazole (BTD) qui est un groupement très attracteur (*Figure III.19*).

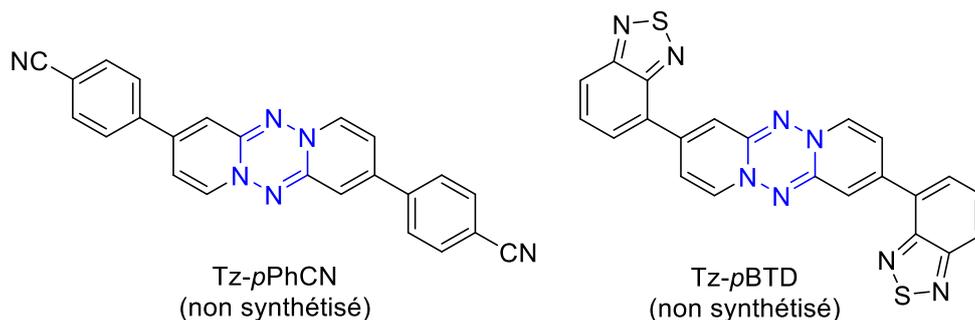


Figure III.19 : Les deux dérivés de la de la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine substitués par les groupements électroattracteurs : benzonitrile (CNPh) à gauche et 2,1,3-BenzoThiaDiazole (BTD) à droite.

Les premiers résultats montrent une stabilisation importante de la LUMO et une diminution de l'écart HOMO/LUMO. L'effet est le plus marqué pour le dérivé Tz-BTD (*Figure III.20*).

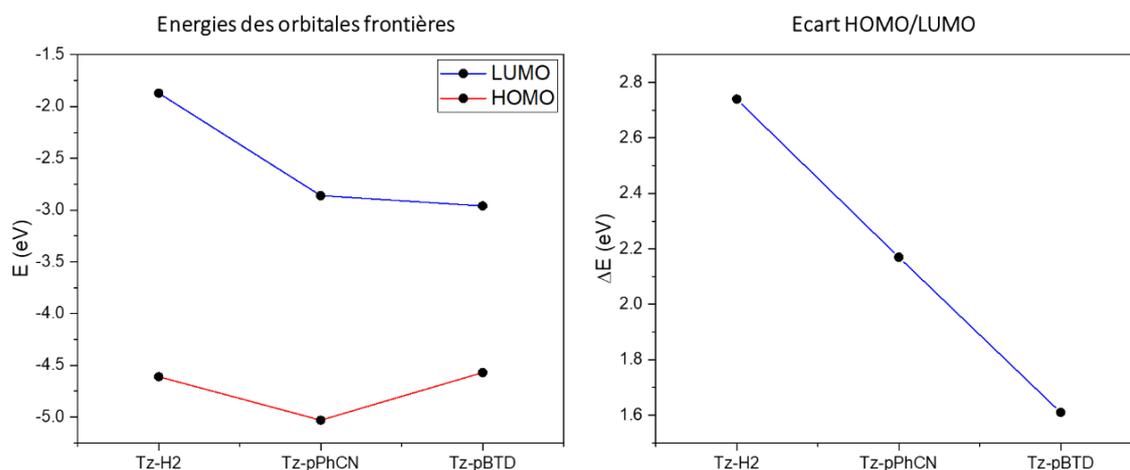


Figure III.20 : Energies des orbitales frontières pour les tétrazines substituées par les groupements électroattracteurs CNPh et BTD à gauche et évolution de l'écart LUMO/HOMO pour ces mêmes composés à droite.

L'ordre énergétique des transitions électroniques calculées par TD-DFT ne change pas et on note dans ce cas aussi un décalage vers les grandes longueurs d'onde. Cependant il est plus important que dans

les cas précédents (*Tableau III.6*). La contribution de chaque transition est assez bien identifiée contrairement à certains cas pour la substitution par des groupements électrodonneurs.

Tétrazine	Position de la première transition calculée (nm)	Position de la deuxième transition calculée (nm)	Position de la troisième transition calculée (nm)
Tz-H ₂	653 HOMO --> LUMO (92%)	406 HOMO --> LUMO+1 (87%)	296 HOMO-1 --> LUMO (75%)
Tz-CNPh	812 HOMO --> LUMO (97%)	519 HOMO --> LUMO+1 (98%)	339 HOMO-1 --> LUMO (75%)
Tz-BTD	1038 HOMO --> LUMO (94%)	856 HOMO --> LUMO+1 (100%)	411 HOMO-1 --> LUMO (95%)

Tableau III.6 : Les trois premières transitions électroniques des dérivés de la dipyrido[1,2-b:1',2'e][1,2,4,5]tétrazine substitués par des groupements électroattracteurs. Les % indiquent la contribution pour chaque transition.

L'effet accepteur des substituants décale aussi les transitions vers le rouge avec un effet très marqué pour le dérivé Tz-BTD. Cet effet est visible sur les spectres d'absorption UV-visible obtenus par TD-DFT (*Figure III.21*).

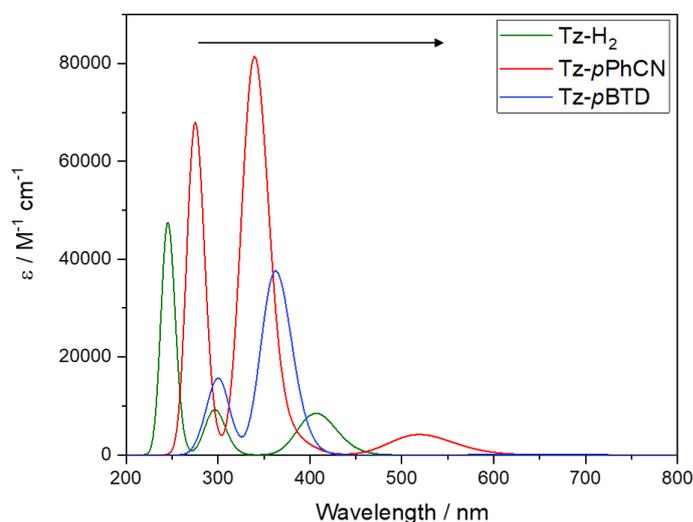


Figure III.21 : Spectres d'absorption UV-visible pour les dérivés de la dipyrido[1,2-b:1',2'e][1,2,4,5]tétrazine substitués par des groupements électro-accepteurs.

Si on compare la répartition de la densité électronique sur les orbitales frontières des deux composés on peut remarquer que dans les deux cas la HOMO a un caractère tétrazine pur, aucune densité ne se développe en périphérie du cycle central. En revanche, sur la LUMO, la densité s'étend sur toute la

molécule et c'est effet est très notable pour le dérivé de Tz-BTD qui perd quasiment son caractère tétrazine dans la LUMO puisque la densité électronique se développe quasiment entièrement en périphérie. Cet effet n'était pas autant observé avec les groupements donneurs d'électrons. (Figure III.22).

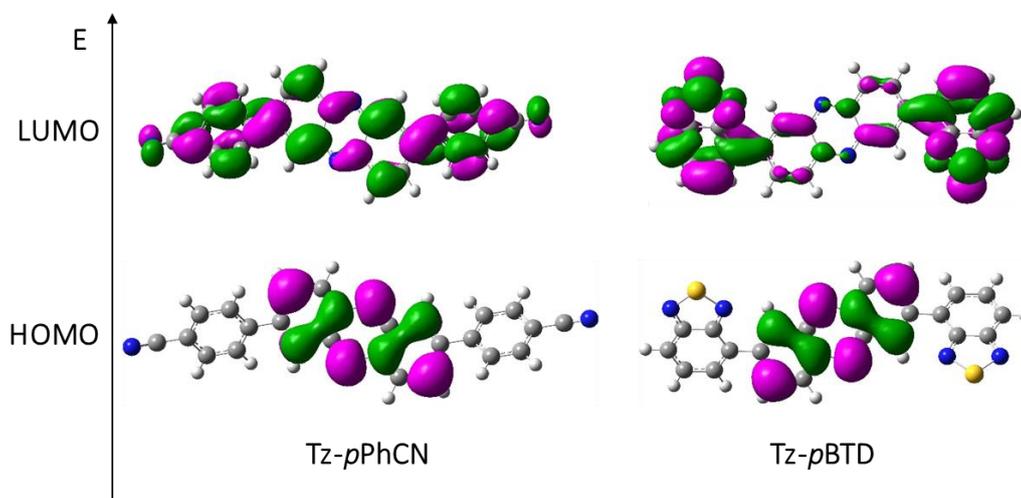


Figure III.22 : Allure de la répartition de la densité électronique pour les orbitales frontières HOMO et LUMO des dérivés de la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine substitués par les groupements électroattracteurs CNPh et BTD.

Si on considère l'orbitale encore plus haute en énergie (la LUMO+1) pour le dérivé Tz-BTD, l'effet s'accroît encore, la densité électronique est quasiment uniquement en périphérie (Figure III.23).

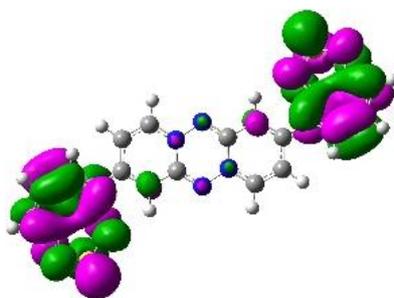


Figure III.23 : Allure de la répartition de la densité électronique pour la LUMO+1 du dérivé Tz-pBTD.

Entre la HOMO et la LUMO+1 de Tz-BTD, le recouvrement est quasiment nul entre les densités électroniques. Dans ce cas, les transitions électroniques associées devraient avoir un caractère à transfert de charge marqué.

La fonctionnalisation par des groupements donneurs ou accepteurs dans diverses positions montre qu'il est possible de moduler la position des niveaux d'énergie des orbitales frontières dans le cas de cette série de dérivés de la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine. Peut-on avoir un effet encore plus marqué avec les autres dérivés de tétrazine polycyclique aromatique pour lesquels c'est l'environnement rigide direct du noyau central qui est modifié ?

5. Modélisation des propriétés photo-physiques des autres dérivés polycycliques contenant un centre tétrazine.

La position en énergie des orbitales frontières pour les composés Tz-thiazole (composé **19**) et Tz-penta (composé **22**) change significativement par rapport à la tétrazine Tz-H₂. Dans le cas du composé Tz-penta, la HOMO et la LUMO sont fortement stabilisées. On mesure un écart énergétique entre les deux en valeur absolue de **2.26 eV**. En revanche pour le composé Tz-thiazole, on observe par rapport à la Tz-H₂, une stabilisation de la HOMO et une forte déstabilisation de la LUMO. Ce qui entraîne un écart énergétique important entre les deux. En valeur absolue il est égal à **3.81 eV** (Figure III.24).

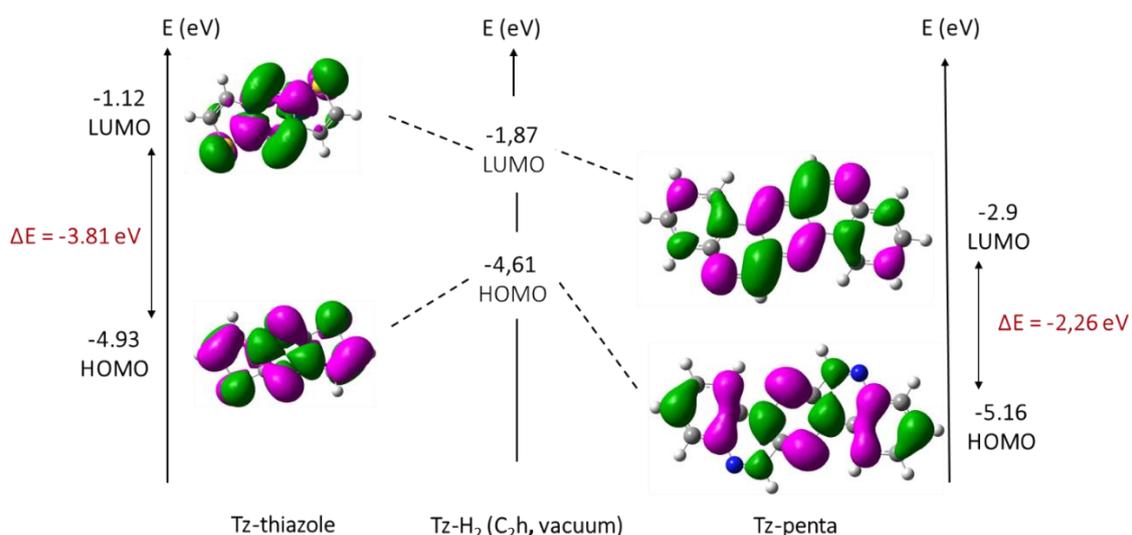


Figure III.24 : Comparaison avec la Tz-H₂ (au centre) des niveaux en énergie et de la densité électronique pour les orbitales frontières pour les deux dérivés polycycliques Tz-thiazole (à gauche) et Tz-penta (à droite).

Les trois premières transitions calculées pour ces composés montrent des valeurs très différentes (*Tableau III.7*). Cependant pour la première transition qui correspond toujours à la transition HOMO vers LUMO, on a une force d'oscillateur nulle comme dans tous les autres cas. On notera que pour le composé Tz-thiazole, les longueurs d'onde sont très décalées vers le bleu.

Tétrazine	Position de la première transition calculée (nm)	Position de la deuxième transition calculée (nm)	Position de la troisième transition calculée (nm)
Tz-thiazole	410 HOMO --> LUMO (98%)	335 HOMO --> LUMO+1 (90%)	323 Multiple
Tz-penta	522 HOMO --> LUMO (99%)	364 HOMO --> LUMO+1 (93%)	296 HOMO-1 --> LUMO (91%)

Tableau III.7 : Les trois premières transitions électroniques des dérivés Tz-thiazole et Tz-penta. Les % indiquent la contribution pour chaque transition.

Si on trace les spectres obtenus par TD-DFT, on voit bien que les transitions permises sont plutôt dans la zone de faibles longueurs d'onde (*Figure III.25*). On remarque les pour le composé Tz-penta, le calcul annonce des valeurs de coefficients d'extinction molaire bien plus élevée que pour la Tz-thiazole.

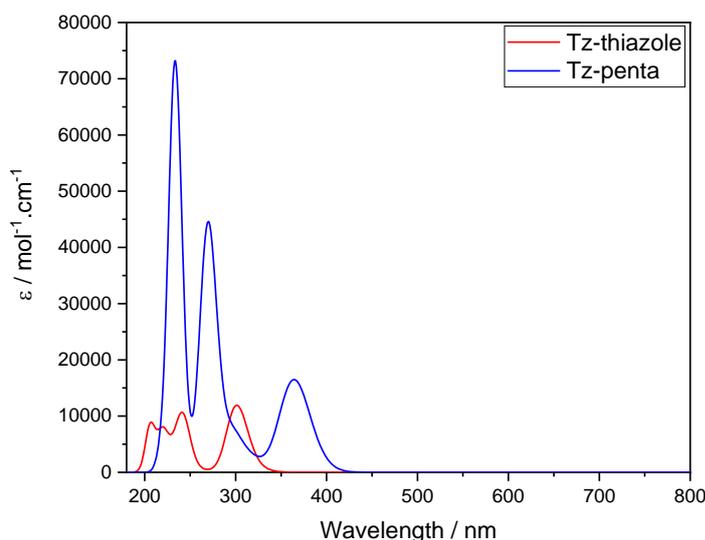


Figure III.25 : Spectres d'absorption UV-visible calculés pour les dérivés Tz-thiazole (en rouge) et Tz-penta (en bleu).

Les résultats des calculs sont-ils en accord avec l'expérience ? En solution, comment se comportent les molécules d'intérêt ?

B. Propriétés photo-physiques dérivés comprenant un noyau tétrazine en solution.

1. Propriétés spectroscopiques de la dipyrido[1,2-b:1',2'e][1,2,4,5]tétrazine et ses dérivés di-halogénés en solution.

Afin d'étudier les propriétés photo-physiques de la dipyrido[1,2-b:1',2'e][1,2,4,5]tétrazine en solution elle est dissoute dans du dichlorométhane anhydre de qualité spectroscopique. La solution obtenue est parfaitement limpide et de couleur vert kiwi. Comme évoqué brièvement plus haut, l'expérience montre bien les transitions calculées avec une sous-structure vibrationnelle clairement visible. En fixant la longueur d'onde maximale ($\lambda = 440$ nm) de la deuxième transition calculée (celle qui correspond à la transition HOMO vers LUMO+1) on reporte la valeur de l'absorbance en fonction de la concentration. La régression linéaire (qui passe par zéro) obtenue permet d'obtenir une valeur de coefficients

d'extinction molaire propre à la molécule à cette longueur d'onde. Dans le cas de la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine on obtient une valeur de $\epsilon \approx 3900 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$.

La même méthode est utilisée pour les dérivés di-halogénés de la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine. Comme prédit par le calcul, leurs spectres d'absorption ne présentent pas de grandes différences. On observe un léger décalage vers le rouge de la longueur d'onde d'absorption maximale associée à la seconde transition dans l'ordre $\text{Tz-H}_2 < \text{Tz-Cl}_2 < \text{Tz-Br}_2 < \text{Tz-I}_2$. Ce décalage va dans le même sens que la variation de certaines grandeurs atomiques associées aux atomes d'halogènes dans la classifications périodique (électronégativité, rayon atomique, polarisabilité).

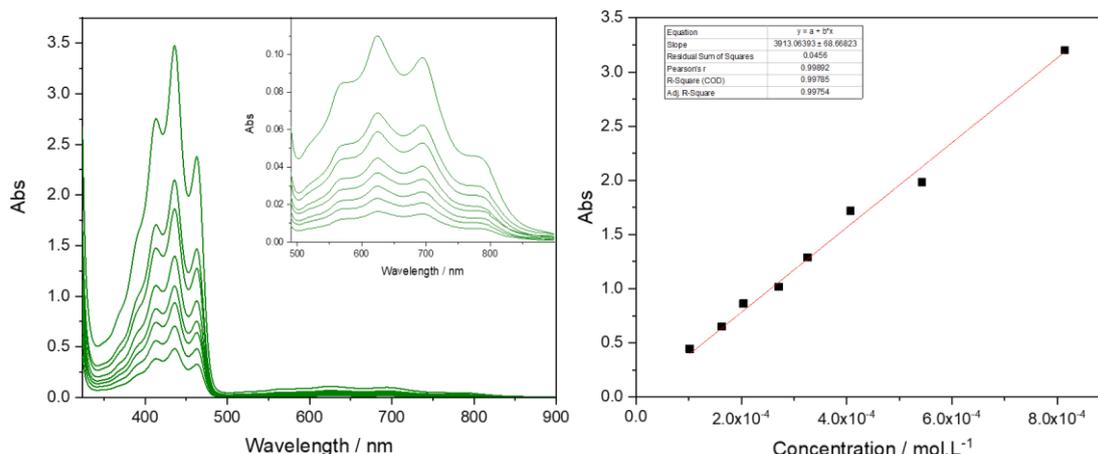


Figure III.26 : Spectres d'absorption UV-visible de la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine en solution dans le dichlorométhane anhydre à différentes concentrations à gauche et valeurs de l'absorbance maximale ($\lambda = 440 \text{ nm}$) associée à la deuxième transition HOMO vers LUMO+1 en fonction de la concentration (points noirs) avec son ajustement linéaire associé (ligne rouge) à droite.

Les valeurs des coefficients d'extinction molaires associés au tétrazines di-halogénée sont un peu plus élevées que pour la tétrazine seule mais restent dans le même ordre de grandeur (Tableau III.8). L'augmentation va dans le même sens que celui de la longueur d'onde : il augmente de Tz-H_2 à Tz-I_2 . Ce qui est cohérent avec les calculs.

	Tz-H_2	Tz-pCl_2	Tz-pBr_2	Tz-pI_2
Longueur d'onde maximale pour la 1 ^{ère} transition (nm)	625	614	608	635
Coefficient d'extinction molaire ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)	130	190	231	218
Longueur d'onde maximale pour la 2 ^{ème} transition (nm)	440	443	445	450

Coefficient d'extinction molaire ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)	2900	4800	5040	5500
---	------	------	------	------

Tableau III.8 : Valeurs des longueurs d'onde maximales d'absorption pour la deuxième transition et leurs coefficients d'extinction molaire associés en fonction des différentes tétrazines.

On peut tracer les spectres d'absorption mesurés expérimentalement et les normaliser par la concentration pour visualiser cet effet et obtenir un spectre comparable à celui de la *Figure III.9* (*Figure III.27*).

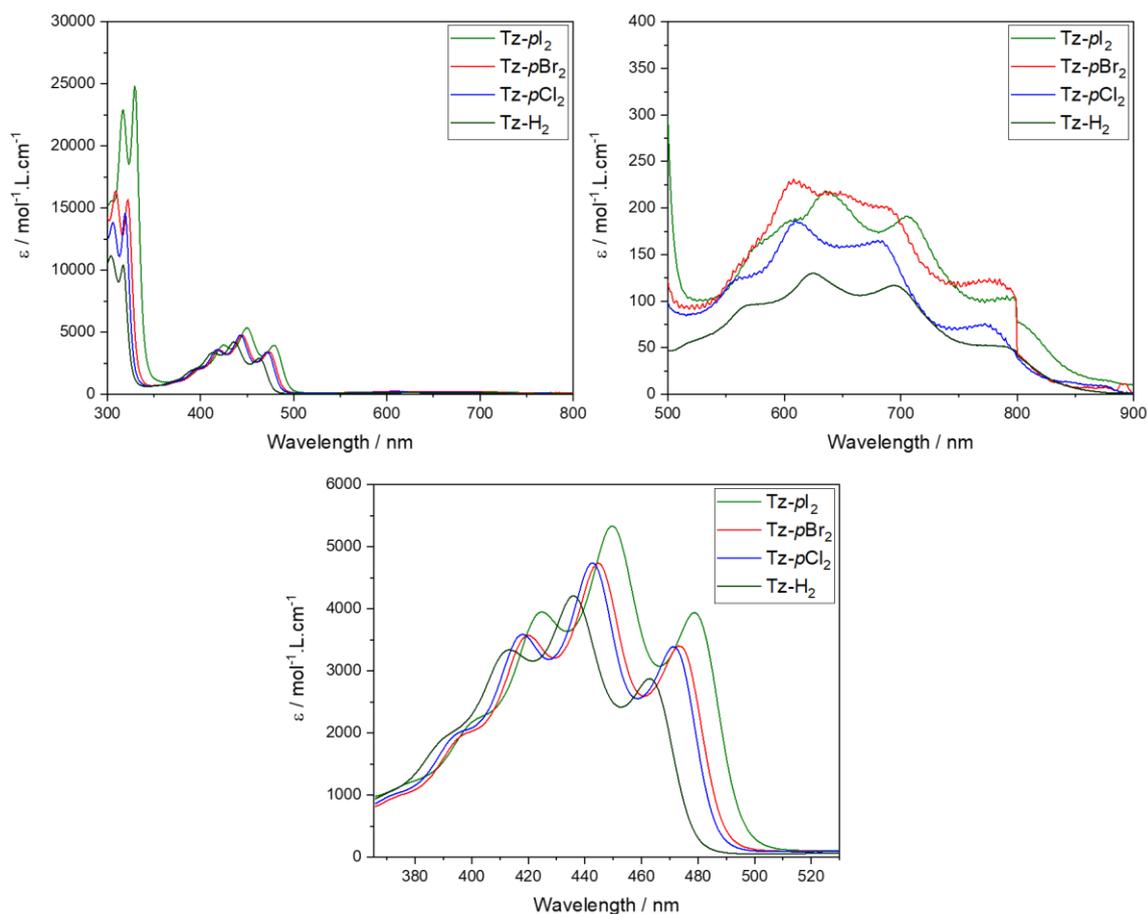


Figure III.27 : Spectres d'absorption UV-visible de la dipyrido[1,2-b:1',2'e][1,2,4,5]tétrazine et de ses dérivés di-halogénés Tz-pX_2 en solution dans le dichlorométhane anhydre (en haut à gauche), celui centré sur la première (en haut à droite) et celui centré sur la seconde transition (en bas au centre).

Pour la seconde transition, on notera que les valeurs des coefficients d'extinction molaires, bien qu'ayant le même ordre de grandeur (quelques milliers de $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$), ne sont pas les mêmes que celles issues de la modélisation. Cela n'est pas inquiétant puisque sur la modélisation ces valeurs dépendent de la largeur à mi-hauteur de la courbe de Gauss ajustée pour la transition. On retiendra ici la valeur expérimentale et la variation cohérente avec le calcul. Pour la bande d'absorption centrée sur 320 nm, les coefficients d'extinction molaire ne varient pas tout à fait dans le même ordre que celui

annoncé par le calcul. C'est sans doute dû au fait que dans la modélisation cette transition est de contribution multiple, et donc plusieurs niveaux électroniques participent à cette transition, alors que dans le cas de la première transition ou de la seconde, les contributions sont quasiment de l'ordre de 100% ce qui facilite la comparaison avec l'expérience. Pour la troisième transition, expérimentalement il est difficile de choisir un maximum et de l'attribuer clairement.

Lorsque l'on substitue la tétrazine toujours avec des atomes d'halogènes mais dans une autre position, comme dans le cas du composé Tz-*m*Br₂, les propriétés photo-physiques ne changent pas drastiquement. Pour ce composé on mesure une longueur d'onde d'absorption maximale pour la deuxième transition à $\lambda = 456 \text{ nm}$ avec un coefficient d'extinction molaire associé de $\epsilon \approx 4700 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Figure III.28). C'est tout à fait en accord avec les calculs, on a bien un effet bathochrome par rapport au composé Tz-*p*Br₂ et les coefficients d'extinction molaires ont des valeurs très proches. Ici on voit que la position aromatique qu'occupe l'atome d'halogène change effectivement les niveaux d'énergie des orbitales frontières et donc influence directement sur les propriétés photo-physiques. C'est similaire à ce qui a été décrit plus haut dans le chapitre de bibliographie.

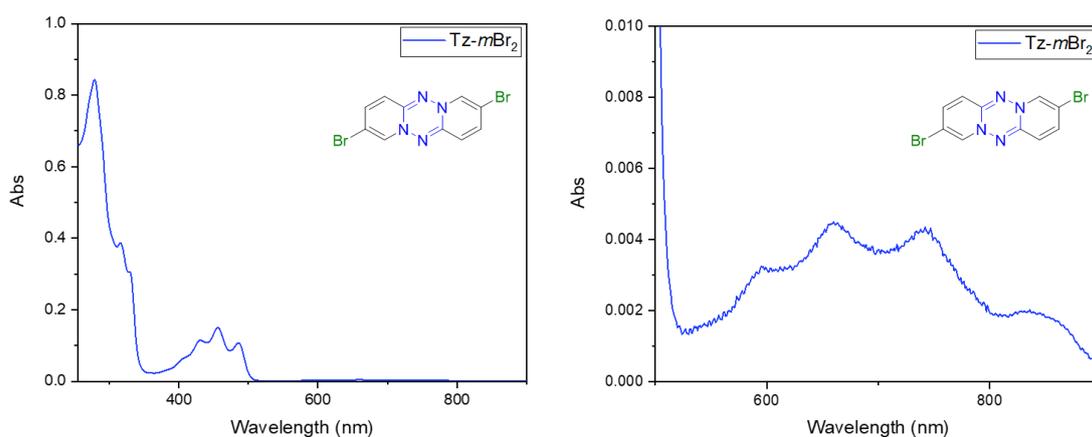


Figure III.28 : Spectres d'absorption UV-visible de la Tz-*m*Br₂ (à gauche) et centré sur la première transition (à droite) en solution dans le dichlorométhane anhydre.

Les résultats mesurés expérimentalement pour les tétrazines di-halogénées sont globalement en accord avec les calculs. La fonctionnalisation par des atomes d'halogènes a pour effet de décaler les transitions légèrement vers les grandes longueurs d'ondes. Ce décalage reste toutefois faible. Qu'en est-il des composés substitués par des groupements donneurs d'électrons ?

2. Propriétés spectroscopiques des dérivés de la dipyrido[1,2-b:1',2'e][1,2,4,5]tétrazine substitués par des groupements électrodonneurs en solution.

De la même façon que précédemment ici on mesure les spectres d'absorbance UV-Visible des composés fonctionnalisés par des groupements donneurs d'électrons. Les spectres sont obtenus en préparant les solutions dans du dichlorométhane anhydre (Figure III.29).

	Tz- <i>p</i> Ph ^t Bu ₂	Tz- <i>m</i> Ph ^t Bu ₂	Tz-thio
Longueur d'onde maximale pour la 1 ^{ère} transition (nm)	735	724	672
Coefficient d'extinction molaire (mol ⁻¹ . L. cm ⁻¹)	75	124	85
Longueur d'onde maximale pour la 2 ^{ème} transition (nm)	460	464	478
Coefficient d'extinction molaire (mol ⁻¹ . L. cm ⁻¹)	3200	9100	2200
Longueur d'onde maximale pour la 3 ^{ème} transition (nm)	326	336	343
Coefficient d'extinction molaire (mol ⁻¹ . L. cm ⁻¹)	3500	51300	37600

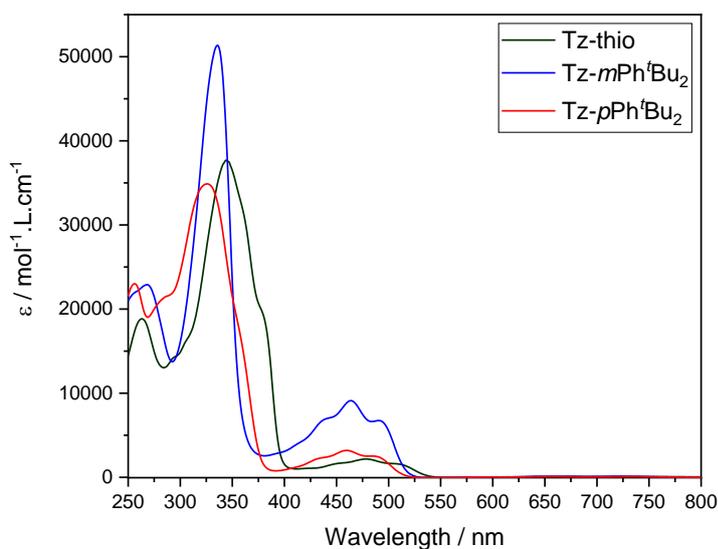


Figure III.29 : Spectres d'absorption UV-visible des dérivés substitués par des groupements donneurs en solution dans le dichlorométhane anhydre.

Pour les trois transitions, l'expérience montre un assez bon accord avec la théorie sur la position des transitions. En revanche, elle ne montre pas la même variation, par exemple pour la première transition, les calculs prédisent un effet bathochrome dans l'ordre de longueur d'onde croissante Tz-thio < Tz-*p*Ph^tBu₂ < Tz-*m*Ph^tBu₂ alors que l'expérience montre un décalage dans l'ordre : Tz-thio < Tz-*m*Ph^tBu₂ < Tz-*p*Ph^tBu₂. De la même façon, pour la deuxième transition l'ordre relatif entre la théorie et le calcul n'est pas bon. On a une longueur d'onde d'absorption maximale pour le composé Tz-thio la plus élevée (478 nm) alors que dans le calcul c'est lui qui possède la longueur d'onde la plus basse pour cette transition (441 nm). Enfin pour la troisième transition, la contribution multiple annoncée par le calcul ne permet pas d'avoir une grande prévision sur la position du maximum d'absorption. On notera seulement que dans les calculs, cette position est pour les trois composés en dessous de celle mesurée par l'expérience (pour le composé Tz-*p*Ph^tBu₂ par exemple, on calcule 319 nm et on mesure 326 nm expérimentalement).

Qu'en est-il pour les autres dérivés de tétrazine polycycliques aromatiques pour lesquels c'est l'environnement rigide direct du noyau central qui est modifié ? Retrouve-t-on les résultats annoncés par le calcul ?

3. Propriétés spectroscopiques des autres tétrazines polycycliques aromatiques en solution.

Les spectres des deux composés polycycliques aromatiques de la tétrazine sont acquis dans du dichlorométhane en solution. Le premier composé est celui comportant une structure penta-cyclique. Sur le spectre on distingue une très légère bande d'absorption centrée sur **514 nm** avec une sous structure visible. Cette bande possède un coefficient d'absorption molaire très faible (de l'ordre de $\epsilon \approx 10 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) (Figure III.30).

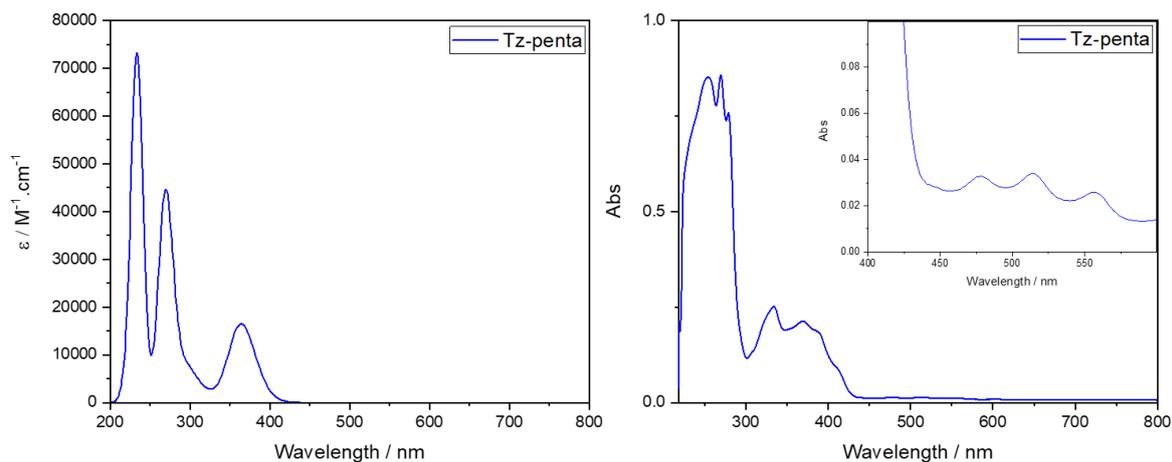


Figure III.30 : Spectres d'absorption UV-visible expérimental du composé [1,2,4,5]tétrazino[1,6-a:4,3-a']diquinoxaline en solution dans le dichlorométhane anhydre avec un partie centrée entre 400 nm et 600 nm (à droite) et celui obtenu par TD-DFT (à gauche).

Expérimentalement on ne distingue pas de bande dans la zone autour de 800 nm, qui correspondrait à la transition HOMO vers LUMO annoncée par le calcul. En revanche on retrouve bien les transitions permises annoncées dans la zone entre 300 nm et 400 nm. Le signal enregistré avec une faible intensité à **514 nm** reste non identifié. Il est beaucoup trop bas en longueur d'onde pour correspondre à la première transition.

Pour l'autre composé, les transitions sont effectivement déplacées vers les faibles longueurs d'onde. On ne distingue pas de sous structure vibrationnelle comme il était possible de voir sur les autres spectres (Figure III.31).

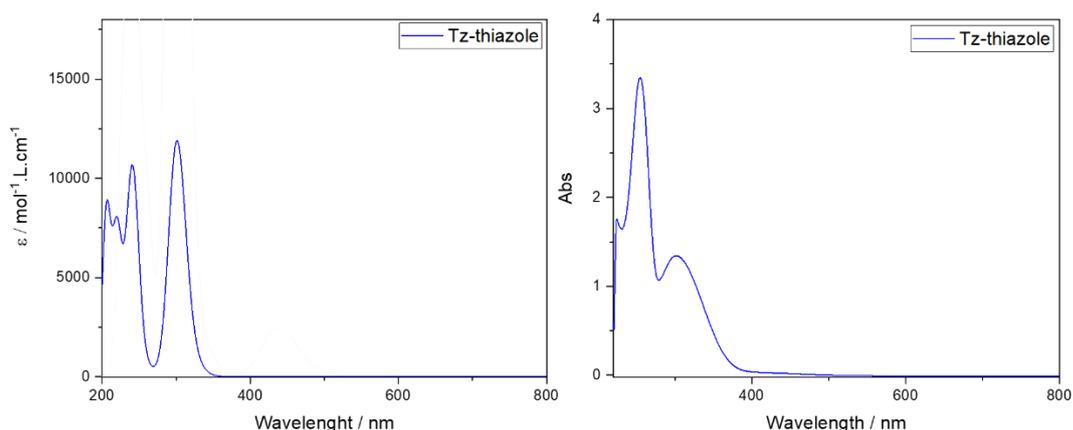


Figure III.31 : Spectres d'absorption UV-visible expérimental du composé dithiazolo[3,2-b:3',2'-e][1,2,4,5]tétrazine en solution dans le dichlorométhane (à droite) et celui obtenu par TD-DFT (à gauche).

Expérimentalement, la fonctionnalisation en différentes positions et par différents groupes d'atomes modifie bien les propriétés photo-physiques des tétrazines. Ces effets devraient aussi se faire ressentir vis-à-vis de réaction d'échange d'électrons.

C. Propriétés d'oxydoréduction des composés comprenant un noyau tétrazine.

1. Modélisation et calcul des orbitales SOMO et de la répartition de la densité de spin par calcul de DFT pour la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine et ses dérivés di-halogénés.

Dans cette partie, on va s'intéresser aux molécules participant à des échanges d'électrons. C'est-à-dire qu'on va devoir considérer des molécules chargées sous forme radicalaire (couche ouverte) ou sous forme ionique (couche fermée).

Comme le montre les calculs précédents par le fait que le niveau de la HOMO est relativement haut, la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine est plutôt considérée comme donneur d'électrons. On s'attend donc à ce qu'elle soit sensible aux réactions d'oxydation (*Figure III.32*).

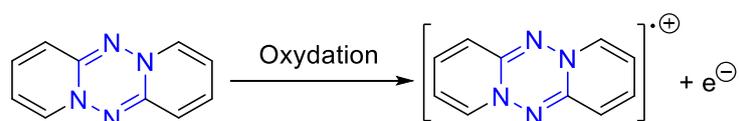


Figure III.32 : Réaction d'oxydation mono-électronique de la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine.

Afin de comprendre où se situe l'électron célibataire sur la molécule dans sa forme oxydée, des calculs de densité de spin ont été effectués. Ces calculs permettent de tracer la différence de répartition des électrons de spin alpha et ceux de spin bêta sur la molécule. Si on précise un peu les choses, dans le formalisme de la fonction d'onde, on peut décrire la probabilité de trouver un électron à la position \mathbf{r} dans un volume infinitésimal $d\mathbf{r}$ comme

$$\rho(\mathbf{r}) = |\Psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad (\text{III. 1})$$

Les deux valeurs possibles pour le nombre quantique de spin ($m_s = \pm \frac{1}{2}$) donnent les deux états possibles : spin alpha et spin bêta. La fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r})$ peut donc être développée en deux sous-fonctions orthonormales $\Psi_\alpha(\mathbf{r})$ et $\Psi_\beta(\mathbf{r})$. On peut ainsi donner la densité électronique pour tous les électrons de spin alpha (au nombre de N_α) et pour tous les électrons de spin bêta (au nombre de N_β) en sommant simplement :

$$\rho_{\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_{\alpha}} |\Psi_{\alpha}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} ; \rho_{\beta}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_{\beta}} |\Psi_{\beta}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad (\text{III.2})$$

En traçant les iso-surfaces de la différence entre ces deux termes on peut situer l'excédent de spin alpha ou bêta. Autrement dit, une forte densité de spin à un endroit particulier traduit une forte probabilité de présence à cet endroit de l'électron célibataire. On peut avec cette méthode, calculer aussi l'allure de la répartition électronique de l'orbitale SOMO. Ces deux méthodes sont similaires et conduisent aux mêmes conclusions. Dans le cas de la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine, les atomes qui possèdent la plus forte densité de spin excédant sont les atomes d'azote du cycle central et les atomes de carbones numérotés 1,3,8 et 10 des cycles en périphérie. Sur la SOMO, une forte densité électronique est présente en ces mêmes endroits (*Figure III.33*).

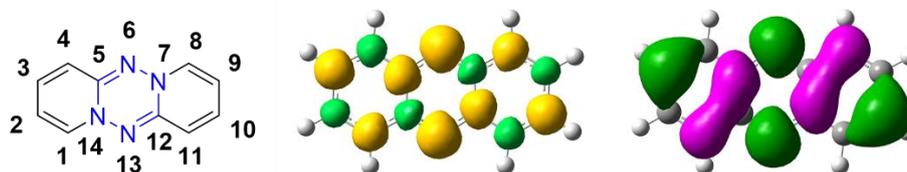


Figure III.33 : Structure numérotée (à gauche), répartition de la différence de densité de spin (au centre) et de la densité électronique (à droite) pour la forme radical cation de la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine.

Comme on pouvait s'y attendre, l'électron célibataire est fortement délocalisé sur certaines positions du squelette aromatique. On écrira donc la forme oxydée radicalaire entre crochets (comme dans la *Figure III.32*) puisqu'il est impossible de situer sur une zone précise cet électron.

Qu'en est-il alors des dérivés di-halogénés ? La répartition des spin alpha et bêta change-t-elle ?

Les mêmes calculs ont été menés sur les tétrazines Tz- pX_2 et sur la tétrazine di-bromée dans l'autre position Tz- mBr_2 (*Figure III.34*).

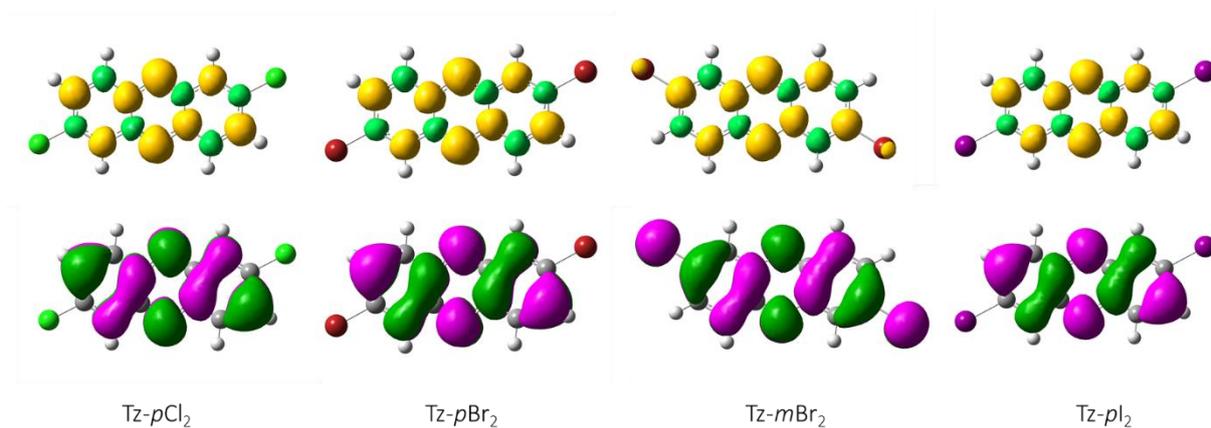


Figure III.34 : Répartition de la différence de densité de spin (en haut) et de la densité électronique (en bas) pour les formes radicalaires cationiques de dérivés di-halogénés de la dipyrido[1,2-b:1',2'e][1,2,4,5]tétrazine.

Pour les dérivés Tz- pX_2 , le même comportement qu'avec la tétrazine non substituée est observé, les fortes densités de spin ou électroniques sont observée aux mêmes endroits. La présence des atomes d'halogène en cette position ne semble pas avoir d'influence. En revanche, pour le dérivé di-bromé Tz- mBr_2 , on voit que le radical se développe aussi sur les atomes de brome. Comme le montre aussi l'allure de la HOMO plus haut, la fonctionnalisation en cette position permet la communication de la répartition électronique en périphérie du motif tétrazine central. Sur la SOMO, de la densité électronique est présente sur les atomes de brome.

Plus haut, la substitution par des groupements aromatiques donneurs montraient aussi un étalement en périphérie du motif central. Est-ce aussi le cas pour les orbitales SOMO ? La répartition de la position de l'électron célibataire change-t-elle ?

2. Modélisation et calcul des orbitales SOMO et de la répartition de la densité de spin par calcul de DFT pour les dérivés de la dipyrido[1,2-b:1',2'e][1,2,4,5]tétrazine substitués par des groupements électrodonneurs.

Sur les tétrazines substituées, les résultats vont dans le même sens que ce qui a été dit jusqu'à présent. Sur la position pseudo *para* (composés Tz- pPh^tBu_2 et Tz-thio), on observe un caractère tétrazine pur, la densité électronique et la densité d'excédent de spin ne se développent pas ou que très peu en périphérie du cycle central. En revanche dans le cas de la position pseudo méta, la densité électronique se développe le long des cycles aromatiques (Figure III.35).

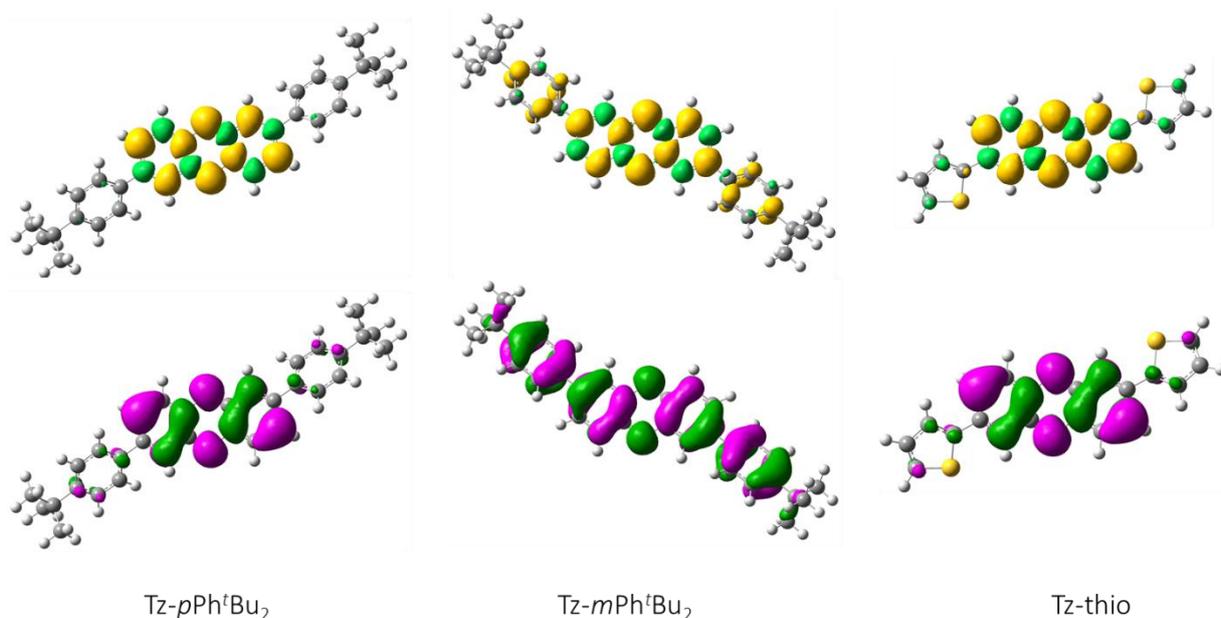


Figure III.35 : Répartition de la différence de densité de spin (en haut) et de la densité électronique (en bas) pour les formes radicalaires cationiques de dérivés avec des groupements aromatiques donneurs de la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine.

La fonctionnalisation dans la position pseudo *mé*ta stabilise le radical. On s'attend à ce qu'il soit plus stable avec une substitution par des groupements aromatiques (où il se délocalise) qu'avec une substitution par un simple atome d'halogène.

En ce qui concerne les autres tétrazines polycycliques, on observe également une forte densité électronique et de spin sur les atomes centraux principalement (*Figure III.36*).

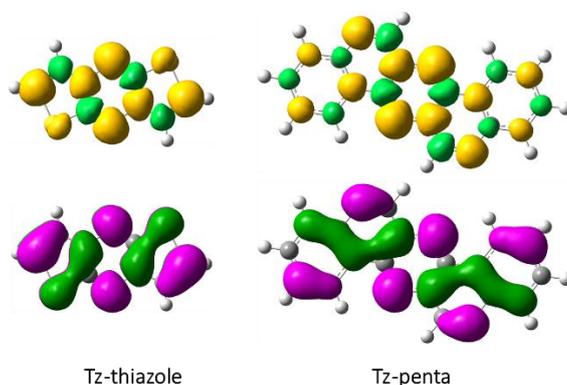


Figure III.36 : Répartition de la différence de densité de spin (en haut) et de la densité électronique (en bas) pour les formes radicalaires cationiques des composés Tz-thiazole et Tz-penta.

On pourra noter cependant deux points importants. Le premier est que pour le composé Tz-thiazole, un excès de spin est localisé sur les atomes de carbone en alpha des atomes de soufre. Cet excès de spin pourra être à l'origine de réactions de polymérisation radicalaires (via voie électrochimique) par exemple. Le second est que pour le composé penta-cyclique, aucune densité électronique n'est présente sur les atomes d'azote sur les cycles périphériques.

Expérimentalement, à quel potentiel se forment ces espèces radicalaires ? Observe-t-on une seule oxydation ou deux successive ?

3. Propriétés redox de la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine et des dérivés di-halogénés en solution.

Comme il a été discuté plus haut dans le chapitre bibliographique, connaître les potentiels d'oxydoréduction des espèces est incontournable pour l'électronique organique. Afin d'estimer ce potentiel d'oxydoréduction de la tétrazine, des mesures de voltampérométrie cyclique ont été effectuées. Pour cela un montage à trois électrodes classiques a été mis en place. Une contre-électrode composée d'un fil de platine métallique, une électrode de référence Ag/AgCl dans l'acétonitrile et une électrode de travail composée d'un disque de platine métallique. Afin d'assurer la migration des ions, de l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (TBAPF₆) a été ajouté comme électrolyte support lors des mesures pour avoir des solutions avec une concentration d'environ 0.1 mol.L⁻¹. La première mesure a été effectuée dans de l'acétonitrile anhydre avec le composé Tz-H₂ entre **0V** et **+1.8V** afin de sonder une large gamme de potentiel et vérifier si plusieurs réactions avaient lieu (*Figure III.37*).

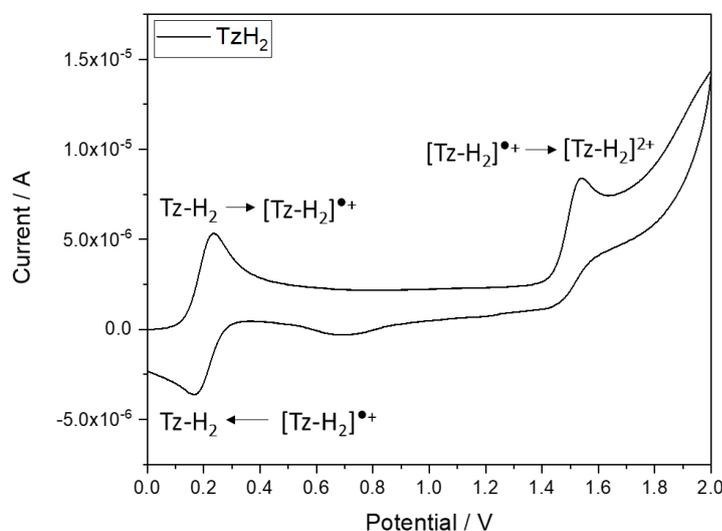


Figure III.37 : Voltamogramme pour le composé Tz-H₂. Solvant : CH₃CN anhydre, $dE/dt = 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$.

Sur cette mesure, on voit une première réaction d'oxydation qu'on suppose être mono-électronique pour l'instant et qui forme le radical cation calculé plus haut. On voit aussi une deuxième vague d'oxydation aux alentours de **+1.6V** qui pourraient être une deuxième réaction formant le cation de la tétrazine. La vague retour de cette réaction n'est pas clairement attribuée et on suppose que c'est peut-être celle qui arrive pour des potentiels bien plus bas (vers **+0.7V**).

La première réaction d'oxydoréduction semble être réversible ou quasi réversible. Après plusieurs cycles (5 cycles consécutifs), on ne voit pas d'abaissement ou de décalage des vagues d'oxydation et de réduction. Pour vérifier cela, on peut calculer l'écart entre les potentiels de pic et vérifier aussi si le nombre d'électrons échangés est un multiple de $60/n$ mV (où n est le nombre d'électrons échangés par molécule). Dans le cas où ces conditions sont vérifiées, le couple sera considéré comme nernstien et on pourra calculer le potentiel de demi-vague qui correspond au potentiel standard du couple en faisant la demi-somme des potentiels de pic anodique et cathodique. Afin d'avoir une référence de potentiel, on compare le signal enregistré pour le ferrocène dans les conditions de l'expérience et celui de la solution de Tz-H₂ (Figure III.38). On notera que comme les autres dérivés de tétrazine sont peu solubles dans l'acétonitrile, les mesures sont effectuées cette fois dans du dichlorométhane anhydre pour pouvoir comparer toutes les expériences.

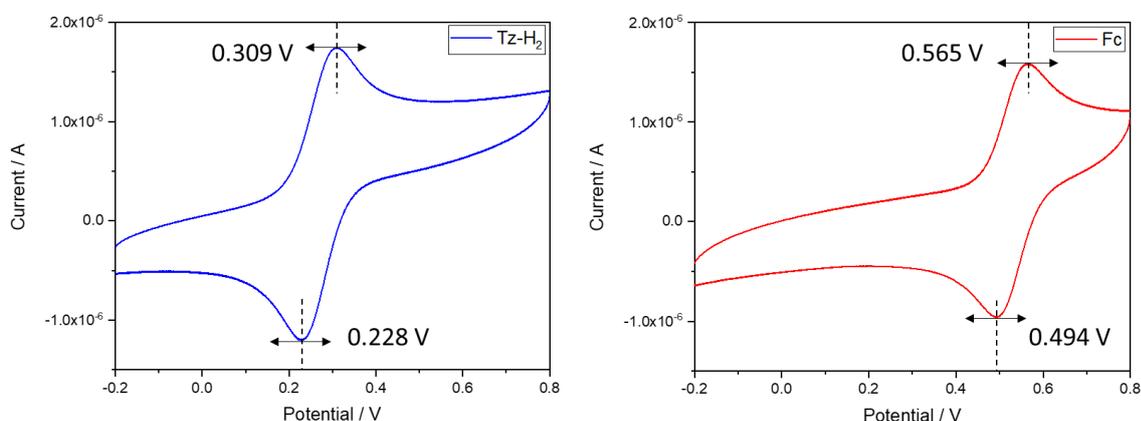


Figure III.38 : Voltammogrammes centrés entre -0.2V et +0.8V du composé Tz-H₂ (à gauche) et de celui du ferrocène (à droite). Solvant : CH₃CN anhydre, $dE/dt = 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$.

On remarque d'abord que les courbes sont relativement similaires. La tétrazine Tz-H₂ s'oxyde pour des potentiels plus bas que pour le ferrocène. On peut calculer différentes valeurs de potentiel pour la tétrazine et le ferrocène (Tableau III.9).

Potentiels (en V)	E_{p_a}	E_{p_c}	ΔE_p	$\frac{E_{p_a} + E_{p_c}}{2}$
Ferrocène	0,565	0,494	0,071	0,530
Tz- pH_2	0,309	0,228	0,081	0,269

Tableau III.9 : Différentes valeurs de potentiels pour le ferrocène et pour la tétrazine Tz-H₂ vs Ag/AgCl.

Le ΔE_p pour le couple du ferrocène que l'on mesure est égal à 71 mV, donc pas tout à fait un multiple entier de $60/n$ mV. On sait que la première oxydation du ferrocène est mono-électronique, c'est un couple nernstien. Dans le cas de la tétrazine Tz-H₂ la valeur de l'écart des potentiels de pic est

légèrement plus grande (81 mV). Dans les conditions de l'expérience ce n'est donc pas strictement un système rapide. On peut le qualifier de système quasi rapide pour lequel une des réactions redox (sans doute l'oxydation) se fait plus facilement que l'autre (la réduction). En première approximation, et pour pouvoir comparer avec les autres dérivés de la série, on suppose que la première réaction est mono-électronique, elle correspond à une réaction n'impliquant qu'un seul électron et formant le radical cation. Cette approximation permettra d'obtenir directement les potentiels de demi vague par la demie somme comme évoqué plus haut. La tétrazine montre donc un potentiel d'oxydation deux fois moins grand que celui du ferrocène, elle est effectivement facilement oxydable comme le prédisaient les calculs. On peut même estimer la position de la HOMO par cette mesure d'électrochimie en trouvant le potentiel à partir duquel la première réaction d'oxydation a lieu. Pour cela, on modélise deux parties de la courbe : la première avant la vague d'oxydation, et la seconde lors de la phase d'augmentation du courant. En modélisant ses deux portions de courbe par des modèle de droites affines du type $y = ax + b$, on résout le système linéaire de deux équations à deux inconnues pour trouver le potentiel d'intersection et ainsi la coordonnée x du potentiel correspondant à l'onset (Figure III.39).

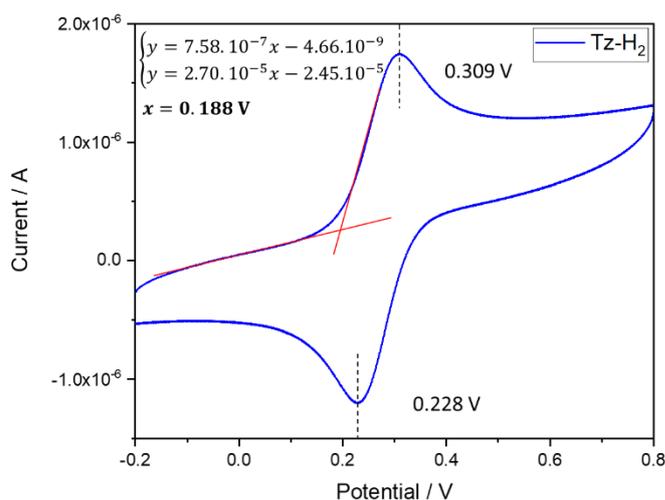


Figure III.39 : Voltammogrammes centrés entre -0.2V et +0.8V du composé Tz-H₂. Les ajustements par des droites affines sont tracés en rouges.

La valeur trouvée pour l'onset est ici **0,188 V**. Il est possible de convertir cette valeur pour arriver à une approximation de la position en énergie de la HOMO. Pour cela, il faut des potentiels fixes de référence. Des auteurs ont montré que le potentiel standard de l'électrode à hydrogène (ESH) pouvait être calculé théoriquement et expérimentalement sous certaines hypothèses thermodynamiques^{3,4}. Ils donnent le résultat comme le potentiel en volts de l'ESH :

$$E_{ESH} \approx E_{vide} + 4.6 \quad (\text{III. 3})$$

Si l'on prend en compte la correction apportée par l'électrode de référence utilisée ici (électrode Ag/AgCl), le potentiel s'écrit :

$$E_{(Ag/AgCl)} = E_{ESH} - 0.2 \approx E_{vide} + 4.4 \quad (\text{III. 4})$$

On peut alors calculer la valeur du potentiel d'oxydation par rapport au niveau du vide :

$$E_{Ox} = E'_{Ox} + E_{(Ag/AgCl)} \approx E'_{Ox} + E_{vide} + 4.4 \quad (\text{III. 5})$$

Avec E'_{Ox} , la valeur qui correspond à l'onset. Si on suppose que $E_{vide} \equiv 0$, on peut calculer le potentiel d'ionisation directement en multipliant par la charge élémentaire pour pouvoir avoir une valeur en électron volt et comparer avec les résultats des calculs :

$$IP = e \cdot E_{Ox} \quad (\text{III. 6})$$

Ce potentiel d'ionisation correspond, sous toutes ces approximations, à la position de la HOMO : on éjecte un électron de la première couche remplie vers le continuum du vide (Figure III.40). On se place en effet ici dans les hypothèses du théorème de Koopmans (on néglige le réarrangement structural, la forme neutre et la forme chargée ont la même structure).

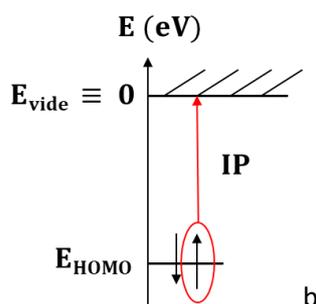


Figure III.40 : Schématisation du potentiel d'ionisation, qui correspond au potentiel de la HOMO par rapport à celui du vide fixé à zéro.

Dans le cas de la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine, on trouve donc une valeur de :

$$IP = e \cdot (E'_{Ox} + 4.4) = e \cdot (0.188 + 4.4) \approx 4.60 \text{ eV} \quad (\text{III. 7})$$

On peut comparer cette valeur à celle obtenue par le calcul plus haut, qui annonce la position de la HOMO à **4.61 eV** en valeur absolue. Ces deux valeurs sont très proches. On notera que ce calcul est soumis à des approximations et qu'il aura une valeur de comparaison au sein d'une série plus qu'une valeur absolue pour les dérivés de tétrazine. Il fournit cependant une valeur en accord avec le calcul, on gardera donc ces conditions expérimentales pour les autres mesures.

Qu'en est-il des tétrazines di-halogénées ?

La même méthode est appliquée ici pour les tétrazines di-halogénées. Pour les composés halogénés en position pseudo para de l'azote, les signaux et les potentiels sont relativement similaires (Figure III.41). On ne distingue toutefois pas de deuxième vague d'oxydation dans la zone des hauts potentiels. On peut toutefois noter que dans le cas du composé Tz-pCl₂, la petite vague de réduction présente autour de **+1.0V** est absente (Tableau III.10). Pour les composés Tz-pBr₂ et Tz-pCl₂, la valeur de ΔE_p , est relativement proche d'un système réversible. Cependant pour le dérivé Tz-pI₂, l'écart est plus grand. Le système semble moins réversible que les autres. On garde toutefois l'approximation des systèmes rapides pour comparer les potentiels des demi vague à la fin.

Potentiels (en V)	E_{p_a}	E_{p_c}	ΔE_p	$\frac{E_{p_a} + E_{p_c}}{2}$	Onset
Tz-pI ₂	0,522	0,443	0,109	0,478	0,408
Tz-pBr ₂	0,539	0,468	0,071	0,504	0,430
Tz-pCl ₂	0,537	0,458	0,079	0,498	0,423

Tableau III.10 : Différentes valeurs de potentiels pour les tétrazines Tz-pX₂ vs Ag/AgCl.

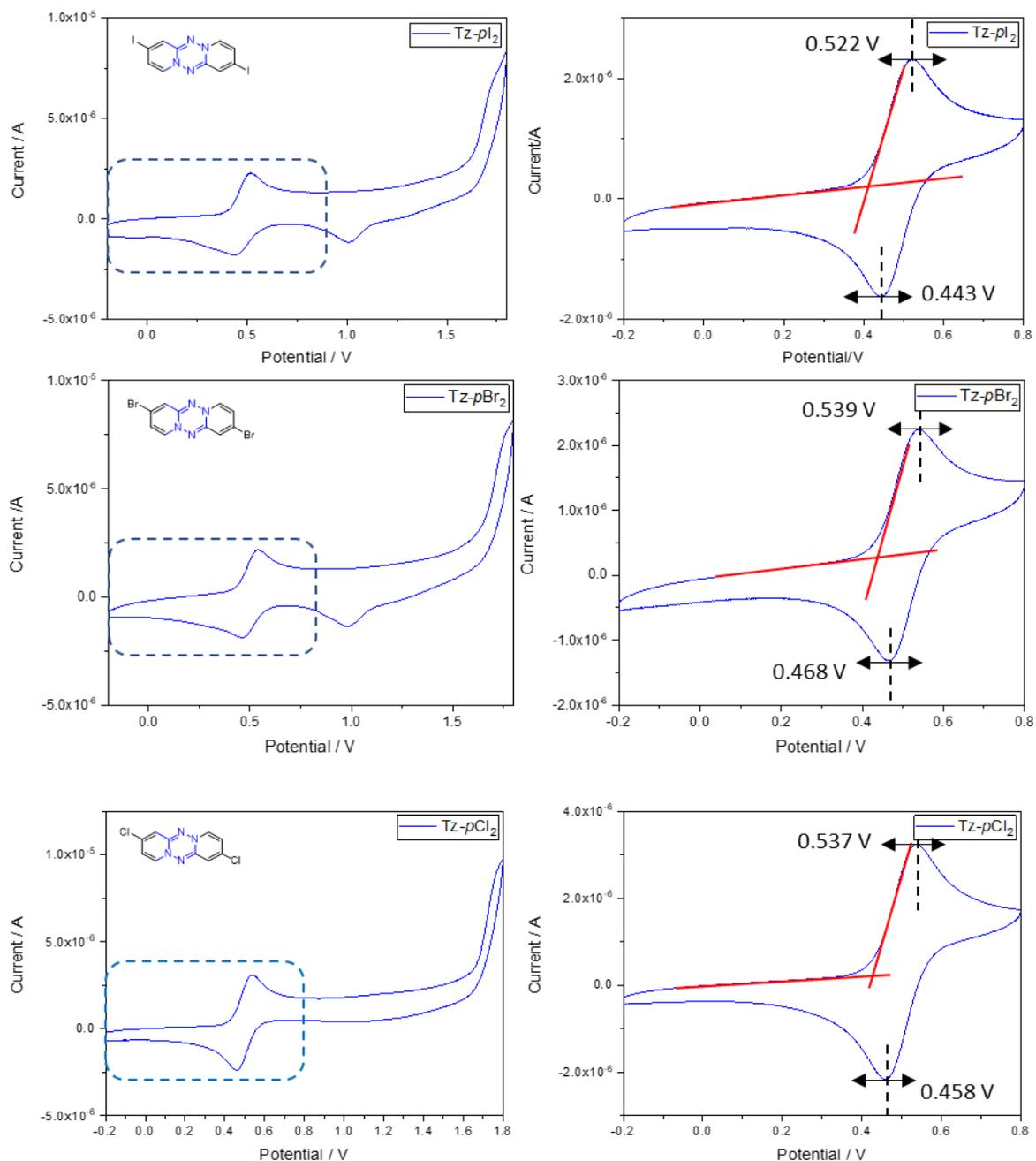


Figure III.41 : Voltammogrammes complet (à gauche) et centrés sur la première réaction (à droite) pour les composés Tz-*pI*₂, Tz-*pBr*₂ et Tz-*pCl*₂ (de haut en bas). Solvant : CH₂Cl₂ anhydre, $dE/dt = 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$.

La position des orbitales HOMO est aussi évaluée avec la même méthode que précédemment. On trouve en valeur absolue, **4,81 eV** ; **4,83 eV** et **4,82 eV** pour les composés Tz-*pI*₂, Tz-*pBr*₂ et Tz-*pCl*₂ respectivement. Pour ces composés, les calculs donnent la position en énergie de la HOMO, en valeur absolu et dans le même ordre : **4,96 eV** ; **5,00 eV** et **5,01 eV**. La méthode expérimentale est en accord avec le fait que les positions des orbitales HOMO pour ces dérivés sont quasiment identiques. On

peut déjà noter qu'avec la méthode électrochimique, il semblerait y avoir une sous-estimation par rapport aux calculs.

Pour le dérivé di-bromé dans l'autre position ($Tz-mBr_2$), le cyclovoltamogramme montre une première réaction similaire aux autres dérivés di-halogénés mais surtout une deuxième réaction pour des plus hauts potentiels, absente pour les autres dérivés (Figure III.42).

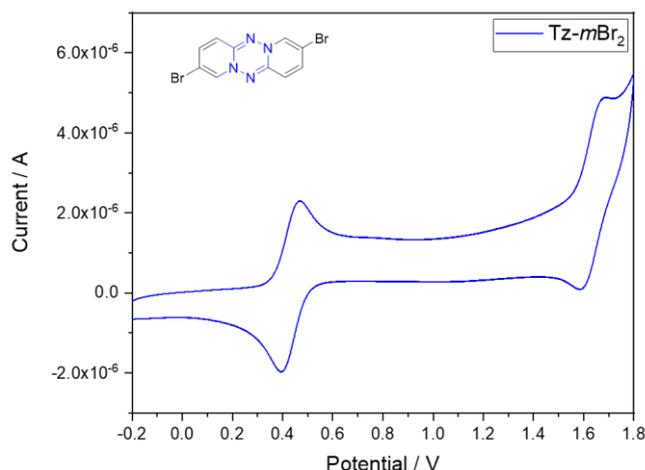


Figure III.42 : Voltammogrammes complet pour le composé $Tz-mBr_2$. Solvant : CH_2Cl_2 anhydre, $dE/dt = 0,1 V \cdot s^{-1}$, $T = 298 K$.

Il semblerait donc que dans ce cas, pour cette fenêtre de potentiel, on puisse avoir une première oxydation qui forme le radical cation puis une deuxième qui forme la cation associé (Figure III.43).

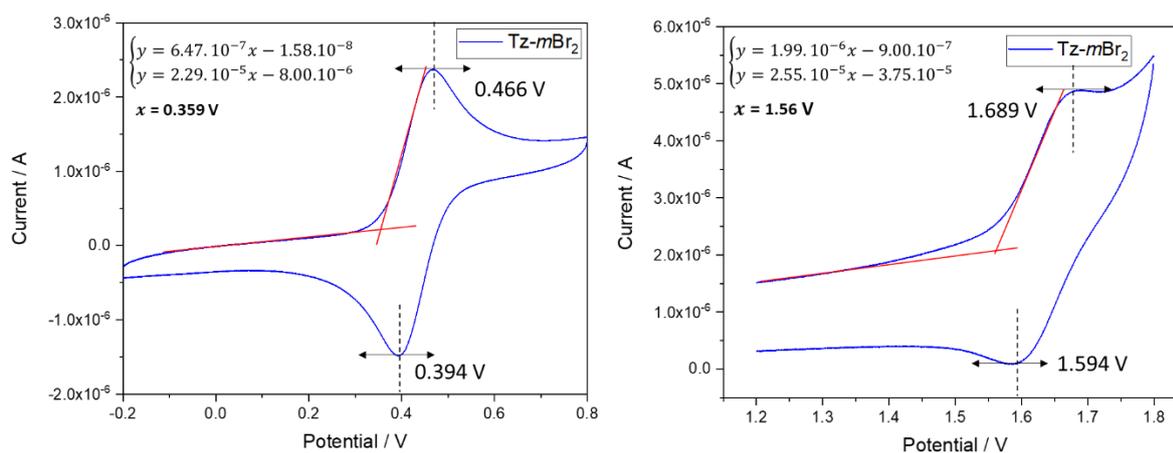


Figure III.43 : Voltammogrammes centré sur la première réaction redox (à gauche) et sur la seconde (à droite) pour le dérivé $Tz-mBr_2$. Solvant : CH_2Cl_2 anhydre, $dE/dt = 0,1 V \cdot s^{-1}$, $T = 298 K$.

Potentiels (en V)	E_{p_a}	E_{p_c}	ΔE_p	$\frac{E_{p_a} + E_{p_c}}{2}$	Onset
1 ^{ère} réaction	0,466	0,394	0,072	0,430	0,359
2 ^{ème} réaction	1,689	1,594	0,095	1,642	1,560

Tableau III.11 : Différentes valeurs de potentiels pour le dérivé Tz-*m*Br₂ vs Ag/AgCl.

On voit que par rapport au dérivé Tz-*p*Br₂, le potentiel de la première oxydation est décalé vers la gauche, il passe de **0.504 V** à **0.430 V**. La fonctionnalisation en cette position semble donc permettre une oxydation plus facile. La position de la HOMO est estimée à **-4.76 eV** par cette mesure. Le calcul donne la position de la HOMO pour ce composé à **-4.91 eV**. Ici encore, on a une sous-estimation par rapport à la méthode quantique. En revanche, on retrouve bien dans les deux cas que le composé substitué en position *méta* possède une HOMO plus haute en énergie que celui substitué en position *para*. Même après plusieurs cycles, les vagues d'oxydation et de réduction gardent la même intensité et la même position, donc pas de dégradation ou de réaction de polymérisation apparente a priori.

Le fait que le composé Tz-*m*Br₂ soit oxydé à un potentiel plus bas que pour Tz-*p*Br₂ est aussi cohérent avec les calculs de densité de spin montré plus haut. En effet, pour Tz-*m*Br₂, on voit que le radical cation est stabilisé aussi sur les atomes d'halogènes, ce qui n'était pas le cas pour les atomes d'halogènes en position *para*.

Qu'en est-il alors des tétrazines substituées avec des groupements aromatiques pour lesquelles la délocalisation électronique peut être encore plus importante ? Observe-t-on des oxydations à des potentiels encore plus bas ?

4. Propriétés redox des dérivés de la dipyrido[1,2-b:1',2'e][1,2,4,5]tétrazine substitués par des groupement aromatiques en solution.

Les mêmes conditions sont utilisées dans le cas des composés Tz-*p*Ph^tBu₂, Tz-thio et Tz-*m*Ph^tBu₂. Pour le premier, on observe une première réaction autour de **+0,3V** et on devine presque une seconde réaction pour des potentiels plus grands, autour de **+1,5V** (Figure III.44). On estime les maximas pour la seconde réaction, mais il aurait sans doute fallu changer les conditions, comme par exemple changer le solvant pour éviter d'être limité par l'effet nivelant et mesurer un signal plus précis. Cependant ici on garde les mêmes conditions pour pouvoir comparer tous les dérivés. Les potentiels pour les deux réactions sont donc rassemblés dans le **Tableau III.12**.

Potentiels (en V)	E_{p_a}	E_{p_c}	ΔE_p	$\frac{E_{p_a} + E_{p_c}}{2}$	Onset
1 ^{ère} réaction	0,310	0,226	0,084	0,268	0,195
2 ^{ème} réaction	1,570	1,481	0,089	1,526	1,457

Tableau III.12 : Différentes valeurs de potentiels pour le dérivé Tz-*p*Ph^tBu₂ vs Ag/AgCl.

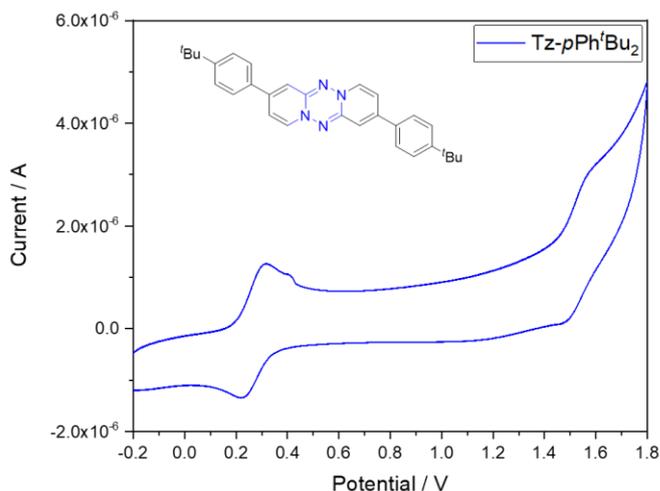


Figure III.44 : Voltamogramme complet pour le composé Tz-*p*Ph^tBu₂. Solvant : CH₂Cl₂ anhydre, $dE/dt = 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$.

Les deux parties du cyclovoltamogramme sont présentées sur la Figure III.45.

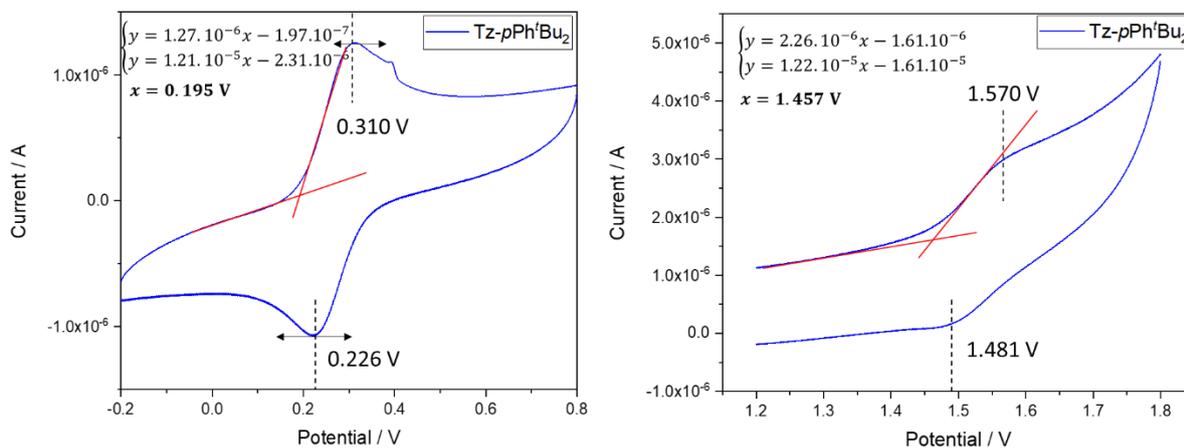


Figure III.45 : Voltamogrammes centré sur la première réaction rédox (à gauche) et sur la seconde (à droite) pour le dérivé Tz-*p*Ph^tBu₂. Solvant : CH₂Cl₂ anhydre, $dE/dt = 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$.

L'onset pour la première réaction donne une position de la HOMO en valeur absolue à **4,60 eV**, qu'on peut comparer à la position obtenue par le calcul qui est de **4,43 eV**. Cette fois, le calcul donne une plus grande valeur que la mesure expérimentale.

Pour le second dérivé substitué par des thiophènes, le comportement est similaire. On observe une première réaction autour de **+0,3V** et potentiellement une seconde pour des potentiels plus grands. Cependant, ici le signal n'est pas suffisamment clair pour affirmer sa présence et calculer les quantités caractéristiques associées. On se concentre donc sur la première réaction seulement (**Figure III.46**). Les potentiels mesurés sont rassemblés dans le **Tableau III.13**.

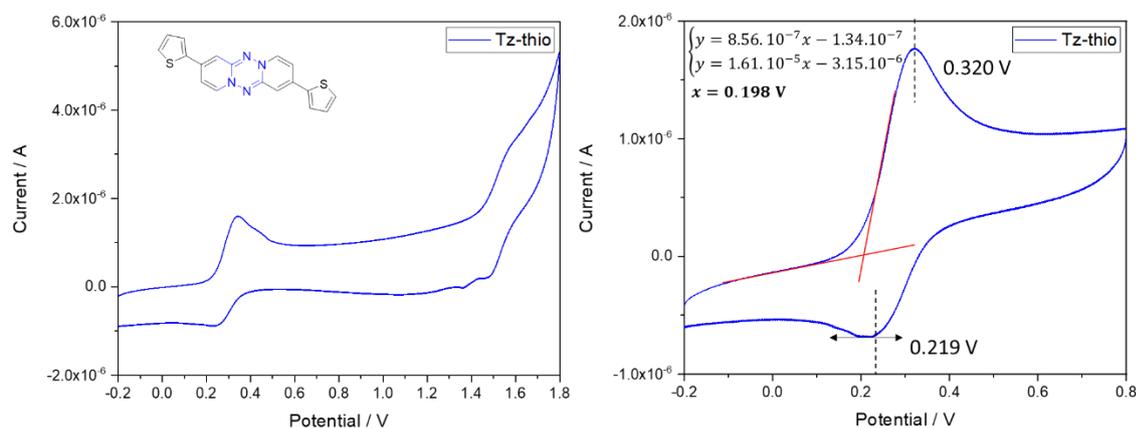


Figure III.46 : Voltammogrammes complet (à gauche) et centré sur la première réaction (à droite) pour le dérivé Tz-thio. Solvant : CH_2Cl_2 anhydre, $dE/dt = 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$.

Potentiels (en V)	E_{p_a}	E_{p_c}	ΔE_p	$\frac{E_{p_a} + E_{p_c}}{2}$	Onset
Tz-thio	0,320	0,219	0,101	0,270	0,198

Tableau III.13 : Différentes valeurs de potentiels pour le dérivé Tz-thio vs Ag/AgCl.

L'onset mesuré expérimentalement donne la position de la HOMO en valeur absolue à 4,60 eV qu'on compare à celle annoncée par le calcul à **4,55 eV** aussi en valeur absolue.

Pour ce composé, avec une réaction d'oxydation mono-électronique on aurait pu s'attendre à former un radical cation en alpha du soufre, comme c'est le cas pour la synthèse des polythiophènes^{5,6} (**Figure III.47**).

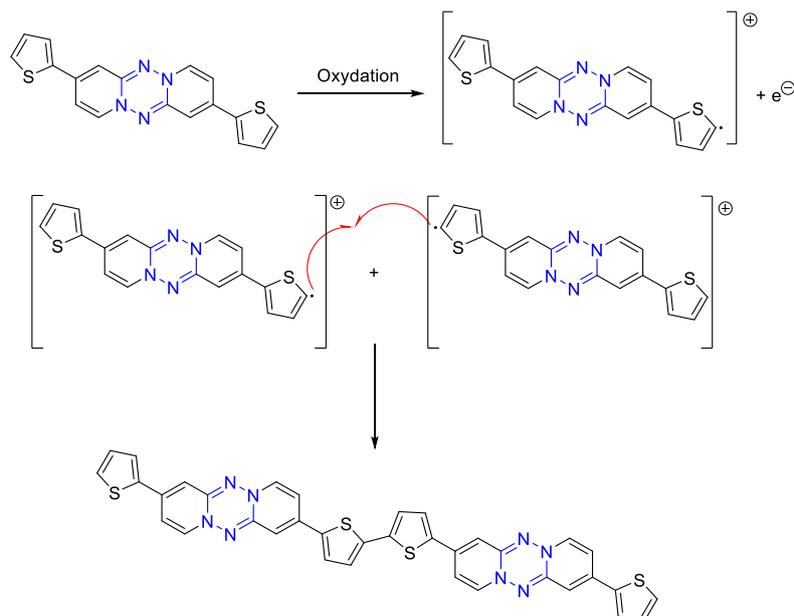


Figure III.47 : Mécanisme d'homo-couplage radicalaire avec le dérivé Tz-thio.

On effectue donc plusieurs cycles consécutifs centrés sur la première réaction redox (Figure III.48).

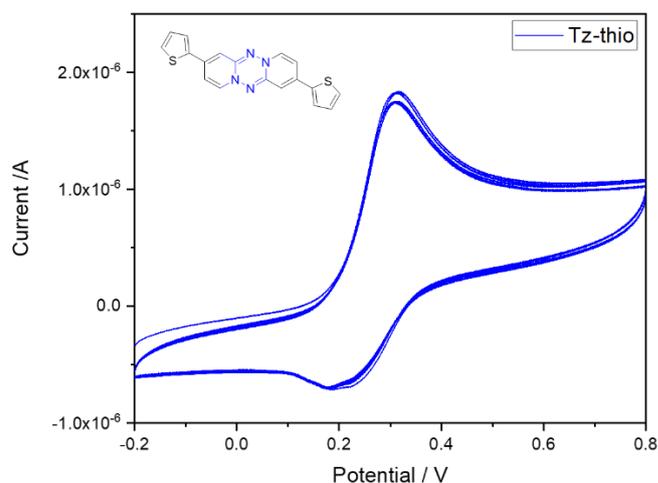


Figure III.48 : Cinq cycles consécutifs centrés sur la première réaction pour le dérivé Tz-thio. Solvant : CH₂Cl₂ anhydre, $dE/dt = 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$.

Aucun décalage ou diminution notable du signal n'est observé. Le radical cation est stable et ne semble pas conduire à des réactions de polymérisation, même après plusieurs cycles consécutifs. Cela est cohérent avec les calculs qui ne montrent pas de densité de spin particulièrement développée sur la position en alpha des atomes de soufre (Figure III.35).

Enfin, pour le troisième dérivé, on remarque un comportement analogue à celui du composé Tz-*m*Br₂. Deux réactions sont clairement visibles (Figure III.49).

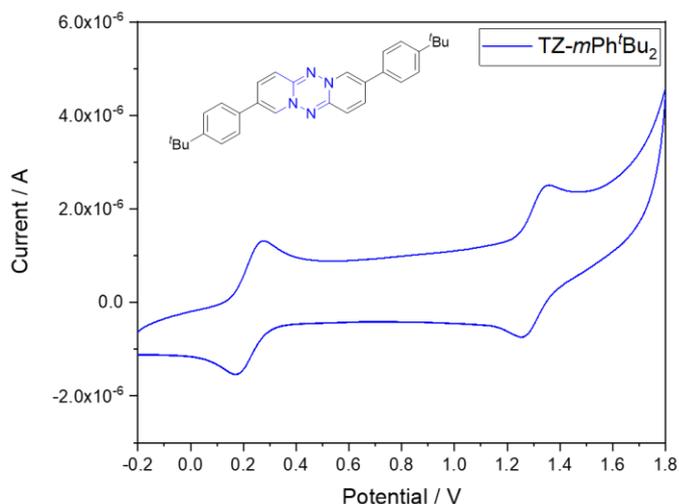


Figure III.49 : Voltamogramme complet pour le composé Tz-*mPh*^tBu₂. Solvant : CH₂Cl₂ anhydre, $dE/dt = 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$.

Une première réaction autour de **+0,3V** et une seconde autour de **+1,3V** (Figure III.50).

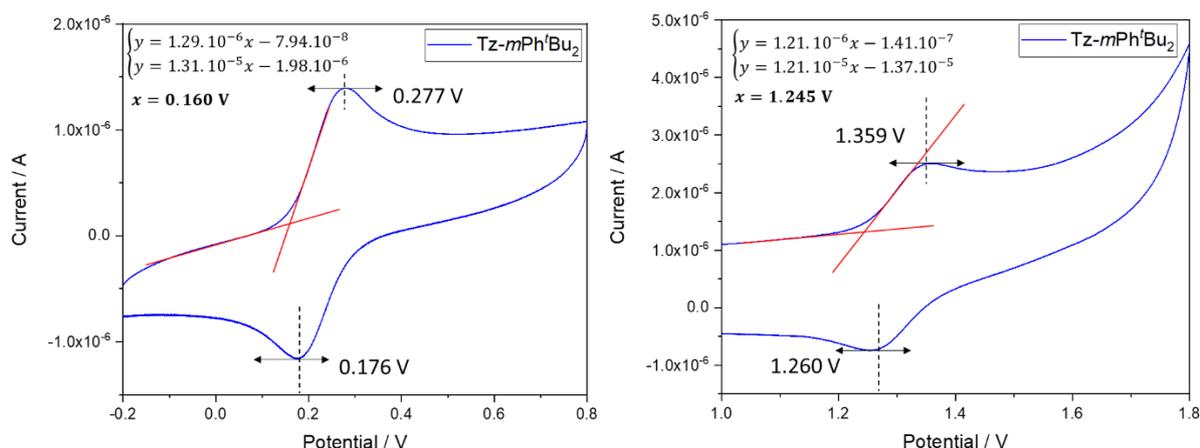


Figure III.50 : Voltamogrammes centré sur la première réaction redox (à gauche) et sur la seconde (à droite) pour le dérivé Tz-*mPh*^tBu₂. Solvant : CH₂Cl₂ anhydre, $dE/dt = 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$.

La valeur de l'onset donne une position pour la HOMO en valeur absolue à **4,56 eV** qu'on compare à celle obtenue par la calcul qui est de **4,50 eV** en valeur absolue. Les valeurs des potentiels caractéristiques associés sont rassemblés dans le **Tableau III.14**.

Potentiels (en V)	E_{p_a}	E_{p_c}	ΔE_p	$\frac{E_{p_a} + E_{p_c}}{2}$	Onset
1 ^{ère} réaction	0,277	0,176	0,101	0,227	0,160
2 ^{ème} réaction	1,359	1,260	0,099	1,310	1,245

Tableau III.14 : Différentes valeurs de potentiels pour le dérivé Tz-*mPh*^tBu₂ vs Ag/AgCl.

On obtient ici la plus faible valeur de potentiel d'oxydation, dans ces conditions, parmi tous les dérivés substitués. Ce qui est cohérent encore une fois avec les calculs. Ce dernier composé sera donc le plus sensible aux réactions d'oxydation.

En fonction de la substitution et de la position de cette substitution, on voit qu'on est capable de moduler les potentiels d'oxydation des dérivés de tétrazines. C'est un point important puisque comme il a été mentionné dans le chapitre bibliographique, le potentiel d'ionisation est une quantité directement reliée au transport de charge. De plus les mesures électrochimiques ici nous ont permis de montrer que ces dérivés, sous leur forme radical cation sont stables et ne se détériorent pas ce qui permet de garder leur structure aromatique nécessaire pour les applications de transport de charge dans les dispositifs en électronique organique.

Qu'en est-il des dérivés contenant des hétérocycles différents ? A-t-on une modification plus importante qu'avec la substitution du noyau dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine ?

5. Propriétés redox des autres tétrazines polycycliques aromatiques en solution.

La première à être analysée est celle avec le motif penta-cyclique. Elle présente une vague d'oxydation autour de **+0,9 V** et deux vagues de réduction, une autour de **+0,9 V** et une autre à **+0,5 V** (Figure III.51).

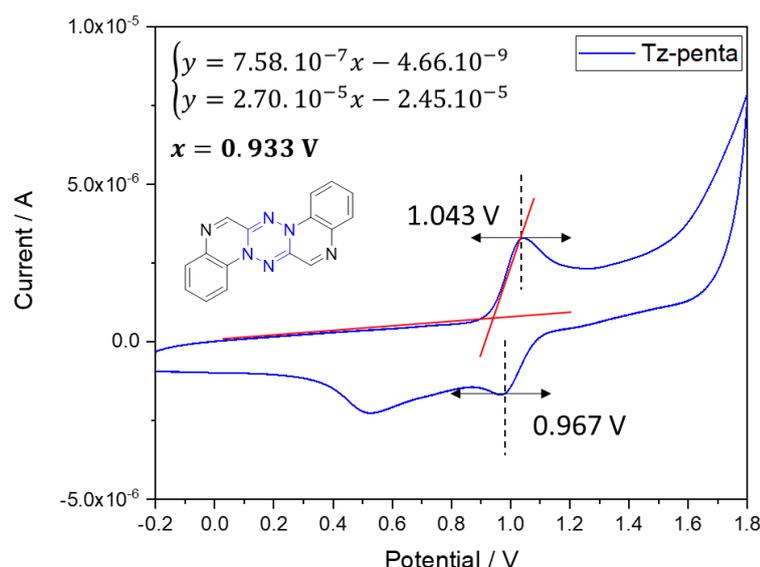


Figure III.51 : Voltamogramme complet pour le composé [1,2,4,5]tétrazino[1,6-a:4,3-a']diquinoxaline. Solvant : CH₂Cl₂ anhydre, $dE/dt = 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$.

Les potentiels caractéristiques pour ce composé sont réunis dans le Tableau III.15

Potentiels (en V)	E_{p_a}	E_{p_c}	ΔE_p	$\frac{E_{p_a} + E_{p_c}}{2}$	Onset
Tz-penta	1,043	0,967	0,076	1,010	0,933

Tableau III.15 : Différentes valeurs de potentiels pour le dérivé [1,2,4,5]tétrazino[1,6-a:4,3-a']diquinoxaline vs Ag/AgCl.

La première réaction mono-électronique semble réversible (ou quasi réversible) et correspond à la formation du radical cation. La position de l'onset donne la HOMO à **5,33 eV** en valeur absolue, qu'on peut comparer à la valeur de la HOMO donnée par le calcul qui est **5,16 eV**. L'oxydation de ce dérivé se fait à un potentiel bien plus élevé que celui pour les dérivés de la dipyrido[1,2-b:1',2'e][1,2,4,5]tétrazine. Ce composé semble bien plus stable face à des réactions d'oxydation, ce qui pourrait expliquer en partie les difficultés rencontrés lors des essais de fonctionnalisation.

Le deuxième composé est celui comportant des motifs thiazoles. On observe deux vagues d'oxydation, une autour de **+0,4V** et l'autre autour de **+1,4V**. Jusqu'ici le comportement est relativement similaire aux autres dérivés de la dipyrido[1,2-b:1',2'e][1,2,4,5]tétrazine. Cependant, lors du balayage retour vers les potentiels décroissants, plusieurs petites vagues apparaissent (Figure III.52). Les deux réactions d'oxydation ne sont pas réversibles ici. Le composé semble se dégrader sous l'effet d'un échange d'électrons.

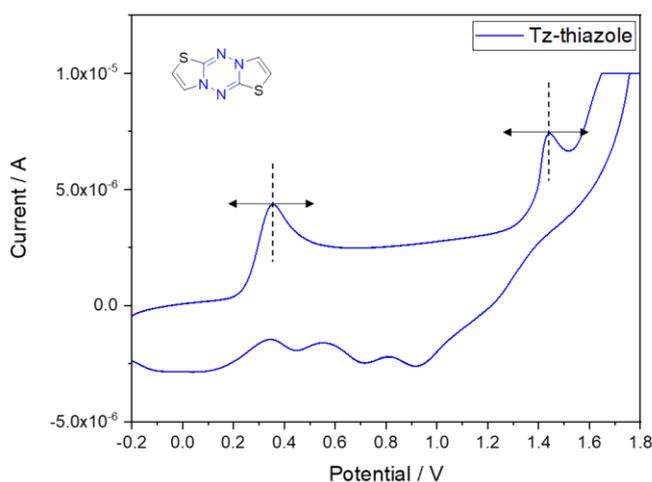


Figure III.52 : Voltammogramme complet pour le composé dithiazolo[3,2-b:3',2'-e][1,2,4,5]tétrazine. Solvant : CH_2Cl_2 anhydre, $dE/dt = 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$.

L'oxydation à bas potentiel et la dégradation observée ici sont cohérentes avec le rendement très faible et les étapes de purification très délicates identifiées lors de sa synthèse. Pour vérifier si on ne forme pas de macromolécule linéaire par polymérisation radicalaire en alpha de l'atome de soufre comme dans le cas de la Figure III.47, on effectue 5 cycles dans les mêmes conditions. Le signal est modifié, la

position des maxima et leur intensité varient. Aucune tendance n'est observée, la variation n'est pas constante au fur et à mesure des cycles successifs. Il doit certainement s'agir ici de plusieurs réactions de dégradation (Figure III.53).

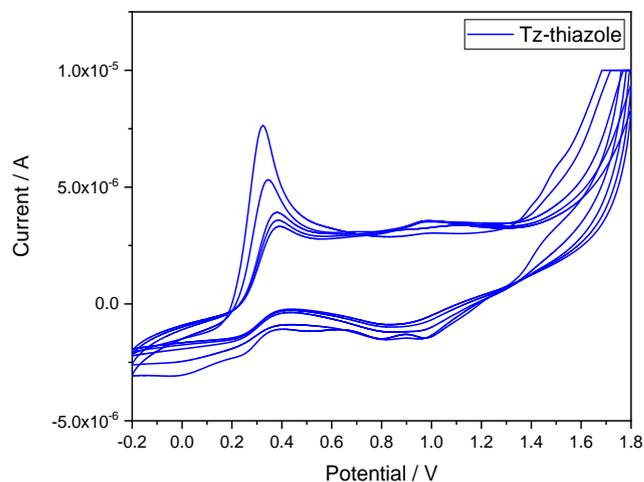


Figure III.53 : Voltammogrammes complets de 5 cycles successifs pour le composé dithiazolo[3,2-b:3',2'-e][1,2,4,5]tétrazine. Solvant : CH_2Cl_2 anhydre, $dE/dt = 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$.

Ce comportement est en accord avec les calculs de densité de spin évoqués plus haut. En effet contrairement au composé Tz-thio qui ne montrait pas de densité de spin sur les positions en alpha des atomes de soufre, ici il semblerait qu'on observe des réactions électrochimiques de dégradation ou de polymérisation radicalaires.

Conclusion.

Dans ce chapitre, les propriétés moléculaires des différents composés synthétisés et non-synthétisés ont été examinées. D'abord par des calculs quantiques de TD-DFT, puis expérimentalement par des mesures spectrophotométriques et électrochimiques. La confrontation entre le modèle et l'expérience a été menée le plus souvent possible afin d'insister sur la convergence des analyses.

Par rapport à la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine, l'ajout d'atomes d'halogène (chlore, brome et iode) en position pseudo *para* de l'azote ne modifie pas drastiquement les propriétés photo-physiques des molécules. La différence notable survient lors de la fonctionnalisation avec des atomes de brome mais dans une autre position (pseudo *mé*ta par rapport à l'azote). En effet, l'atome de carbone qui porte ces atomes de brome possède une densité électronique non nulle qui va pouvoir être transmise partiellement sur les atomes de brome, donc en dehors du noyau de dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine. Cet effet est encore plus visible avec la fonctionnalisation par des groupements plus complexes conjugués (Tz-*m*Ph^tBu₂) pour lesquels les électrons peuvent se délocaliser le long du squelette carboné.

Pour tous les composés, le calcul annonce une première transition de nature HOMO vers LUMO de force d'oscillateur nulle. Cette transition est cependant visible mais de très faible valeur de coefficient d'absorption molaire. L'explication apportée ici est la présence de modes normaux de vibration non symétriques qui lèvent l'interdiction des règles de sélection relatives à la symétrie des orbitales moléculaires.

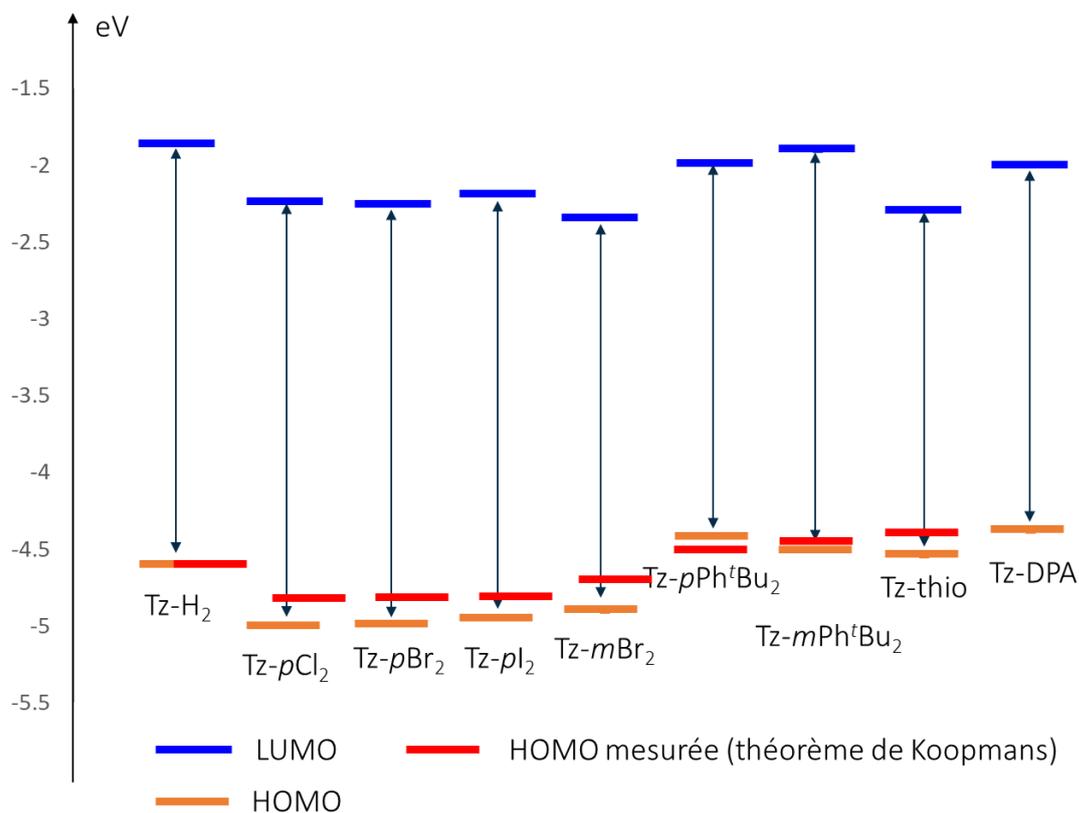
La fonctionnalisation par des groupements électrodonneurs dans la position pseudo *para* montre un décalage des transitions électroniques vers les grandes longueurs d'onde. Cet effet est encore plus marqué avec les groupements électroattracteurs avec un décalage maximum pour le dérivé contenant les motifs 2,1,3-BenzoThiaDiazole (BTD).

La modulation des propriétés photo-physiques de ces composés semblent donc possible à l'aide de fonctionnalisation en diverses positions.

Les autres dérivés de tétrazines polycycliques (Tz-thiazole et Tz-penta), montrent un comportement similaire. La première transition HOMO vers LUMO est toujours interdite mais les longueurs d'onde associés aux transitions sont basses pour le composé Tz-thiazole et haute pour le composé Tz-penta. En solution ils possèdent des couleurs différentes de la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine qui est verte kiwi dans le dichlorométhane. La Tz-thiazole est jaune pâle et la Tz-penta est rouge brique.

En ce qui concerne l'étude électrochimique en solution pour les dérivés de la dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine, les mesures de voltampérométrie cycliques montrent une première oxydation conduisant à la forme radical cation pour une gamme de potentiels allant de **0,227 V** à **0,504 V**. Le radical cation formé est stable puisque les mesures ne montrent pas de décalage de pic lors du traçage des courbes $I = f(E)$. Le potentiel de la première oxydation varie très peu dans la série des tétrazines di-halogénées Tz- pX_2 ($X = Cl, Br, I$) mais est abaissé lorsque l'on substitue en position pseudo méta (composé de Tz- mBr_2) en encore montre un minimum pour le composé Tz- mPh^tBu_2 . On montre donc bien ici qu'avec l'ingénierie moléculaire on peut moduler de telles valeurs, ce qui peut être intéressant pour les applications en électronique organique par la suite (par exemple un potentiel d'oxydation trop bas peut conduire à une dégradation plus rapide qui abaisserait les performances recherchées).

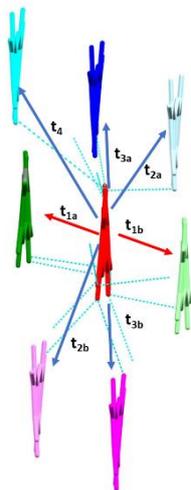
Ces mesures constituent donc les premières données pour ces nouvelles molécules et peuvent servir de base pour orienter les futures synthèses.



Bibliographie.

- (1) Qian, Y.; Li, X.; Harutyunyan, A. R.; Chen, G.; Rao, Y.; Chen, H. Herzberg–Teller Effect on the Vibrationally Resolved Absorption Spectra of Single-Crystalline Pentacene at Finite Temperatures. *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124* (44), 9156–9165. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c07896>.
- (2) Small, G. J. Herzberg–Teller Vibronic Coupling and the Duschinsky Effect. *The Journal of Chemical Physics* **1971**, *54* (8), 3300–3306. <https://doi.org/10.1063/1.1675343>.
- (3) Micaroni, L.; Nart, F. C. Considerations about the Electrochemical Estimation of the Ionization Potential of Conducting Polymers. 5. *Journal of Solid-State Electrochemistry*, **2002** (7), 55–59.
- (4) Holze, R. Optical and Electrochemical Band Gaps in Mono-, Oligo-, and Polymeric Systems: A Critical Reassessment1. *Organometallics* **2014**, *33* (18), 5033–5042. <https://doi.org/10.1021/om500604z>.
- (5) Aeiyaich, S.; Kone, A.; Dieng, M.; Aaron, J.-J.; Lacaze, P.-C. Electrosynthesis of Polythiophene and Poly(3-Methylthiophene) Films by Oxidation of Thiophene and 3-Methylthiophene on an Iron Surface. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, No. 12, 822. <https://doi.org/10.1039/c39910000822>.
- (6) Lin, K.; Li, C.; Tao, W.; Huang, J.; Wu, Q.; Liu, Z.; Zhang, Y.; Wang, D.; Liu, X. Electrochemical Synthesis and Electro-Optical Properties of Dibenzothiophene/Thiophene Conjugated Polymers With Stepwise Enhanced Conjugation Lengths. *Front. Chem.* **2020**, *8*, 819. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00819>.

IV. Propriétés intermoléculaires des dérivés des tétrazines. Vers l'électronique organique.



Dans ce chapitre il sera question d'étendre l'étude à plusieurs molécules de tétrazines. De comprendre par quels types d'interactions elles s'agencent à l'état solide cristallin (ou amorphe). Il s'agira de conclure sur les effets à l'état solide de toute l'ingénierie chimique de fonctionnalisation qui a été mise en place dans le chapitre de synthèse afin d'en rationaliser les conséquences. Le phénomène de transport de charges sera étudié en détail pour la première fois pour de tels composés. Des premiers essais de mise en dispositifs seront aussi présentés afin d'aller jusqu'à l'échelle macroscopique.

A. Interactions intermoléculaires et arrangements cristallins.

1. Analyse des surfaces de potentiel électrostatiques.

Comme il a été montré dans le chapitre d'étude bibliographique, la description purement quantique du phénomène de π -stacking reste insatisfaisante et est souvent complétée par une contribution électrostatique pour comprendre l'agencement des molécules à l'état solide par exemple. La répartition du potentiel électrostatique aidera aussi à mieux comprendre la réactivité des molécules puisqu'elle va donner la répartition des zones chargées localement positivement ou négativement et aidera donc à savoir les sites d'attaque préférentiels des nucléophiles ou des électrophiles ^{1,2}. C'est pourquoi, avant de considérer plusieurs molécules, on s'attache à une dernière étude moléculaire pour modéliser les surfaces de potentiel électrostatique de chaque composé. Ces calculs ont été menés avec le logiciel Gaussian et nécessitent la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. En effet le potentiel électrostatique moléculaire (MESP) produit en un point \mathbf{r} au voisinage d'un système moléculaire causé par la distribution de sa densité électronique $\rho(\mathbf{r}')$ de N noyaux est définie en unités atomiques par :

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{Z_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} - \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad (\text{IV. 1})$$

Avec Z_i la charge du noyau i situé en \mathbf{R}_i . Les deux termes correspondent en fait à la loi de Coulomb, le premier relatif aux noyaux (somme discrète, on peut les compter) et le second relatif aux électrons décrits par une fonction continue ρ (donc une intégrale). Par exemple le MESP d'un atome particulier B situé à $\mathbf{r} = \mathbf{R}_B$ est :

$$V(\mathbf{r} = \mathbf{R}_B) = \sum_{i \neq B}^N \frac{Z_i}{|\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_i|} - \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{R}_B - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad (\text{IV.2})$$

Cette fonction donne donc la répartition du potentiel électrostatique en un point \mathbf{r} dans l'espace. L'analyse topologique des MESP peut aussi amener au calcul d'un gradient. En effet c'est la quantité qui va correspondre physiquement au champ électrique généré par la densité électronique et les noyaux :

$$\nabla V(\mathbf{r}) = \left(\sum_{i=1}^N \frac{Z_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} \right) - \nabla \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad (\text{IV.3})$$

Les points pour lesquels $\nabla V(\mathbf{r}) = \mathbf{0}$ sont appelés des points critiques et peuvent être cartographiés et caractérisés en calculant la matrice Hessienne associée pour déterminer s'il s'agit d'une position stable ou non. Autrement dit, savoir si quand un électrophile ou un nucléophile approche il sera capté ou directement rejeté. Dans ce chapitre, on ne calculera que la répartition du potentiel électrostatique qu'on analysera pour comprendre les interactions intermoléculaires.

Dans le cas de la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine, la répartition du MESP est relativement compacte et montre des zones négatives au niveau des atomes d'azotes centraux et des zones positives sur les atomes d'hydrogène (*Figure IV.1*).

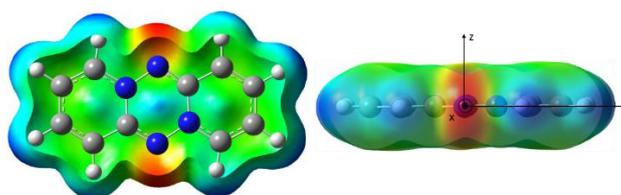


Figure IV.1 : Surfaces de MESP pour la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine. Les zones rouges correspondent aux zones où le potentiel électrostatique est négatif et les zones bleues là où il est positif.

En supposant que c'est le phénomène prédominant, on s'attend donc à avoir, à l'état solide, un empilement plutôt en arêtes de poissons avec des interactions favorables (de charges opposés) entre les atomes d'hydrogène des cycles aromatiques en périphérie et les atomes d'azote centraux. L'empilement face à face aligné semble peu favorable, les charges se repousseraient. S'il y en a, les molécules se feraient face localement en mur de briques décalées plutôt. On notera aussi que c'est cohérent avec le phénomène de protonation étudié en annexe. En effet, les protons, chargés

positivement vont avoir tendance à se fixer là où se trouve la plus grande charge négative (interactions électrostatique favorables) sur les azotes centraux.

Pour les dérivés di-halogénés Tz- pX_2 , on retrouve une forte zone de potentiel électrostatique négatif sur les atomes d'azote centraux, mais aussi sur les atomes d'halogène volumineux et facilement polarisables. Sur ces atomes, la répartition n'est pas homogène et on voit clairement une zone positive appelée « σ -hole »³ à l'extrémité de la liaison carbone-halogène avec un effet plus marqué pour le brome (le plus fort) et l'iode (**Figure IV.2**). L'effet « σ -hole » est souvent observé pour les atomes d'halogène. Cet effet est en fait dû à une anisotropie créée par la formation de liaison covalente. En effet, à l'état fondamental, un atome libre à une distribution de potentiels (positif par le noyau et négatif pour les électrons) de symétrie sphérique, cependant, lorsqu'il s'engage dans la création d'une liaison covalente, la distribution électronique se polarise dans la direction de la liaison en formation. Du côté opposé de la formation de la liaison, il y a donc un léger déficit en électrons, le potentiel positif des noyaux l'emporte. Cet effet est très fort pour les atomes d'halogène car ils possèdent des électrons très étendus dans l'espace, ils sont très polarisables.

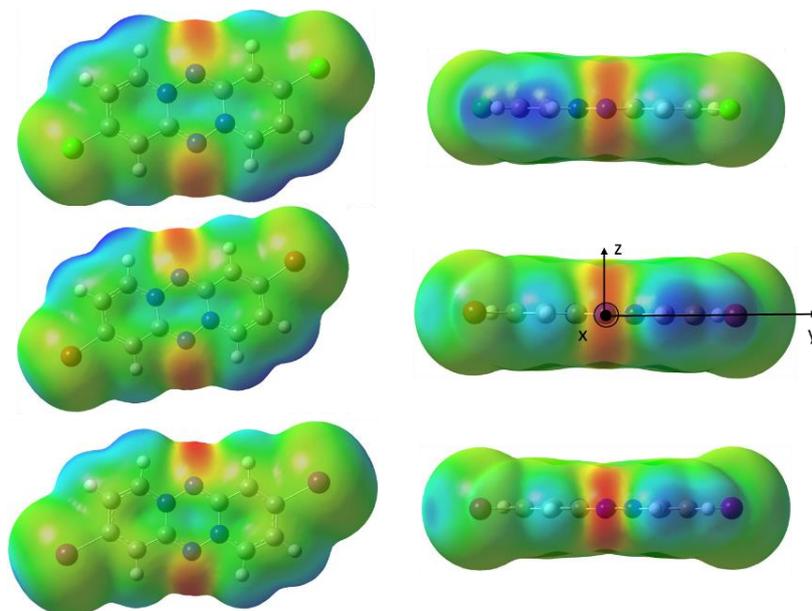


Figure IV.2 : Surfaces de MESP pour les dérivés Tz- pCl_2 (en haut), Tz- pBr_2 (au centre) et Tz- pI_2 (en bas). Les zones rouges correspondent aux zones où le potentiel électrostatique est négatif et les zones bleues là où il est positif.

Les zones négatives sur les atomes centraux sont très intenses pour les trois Tz- pX_2 . Avec ces considérations il reste difficile de prédire les différences d'arrangement à l'état solide pour ces composés. Pour la tétrazine di-bromée en position pseudo *méta* Tz- mBr_2 , on observe qu'elle est globalement polarisée plus positivement avec une forte zone positive centrale et un effet « σ -hole » sur les atomes de brome beaucoup moins intense que son analogue substitué en position pseudo *para*.

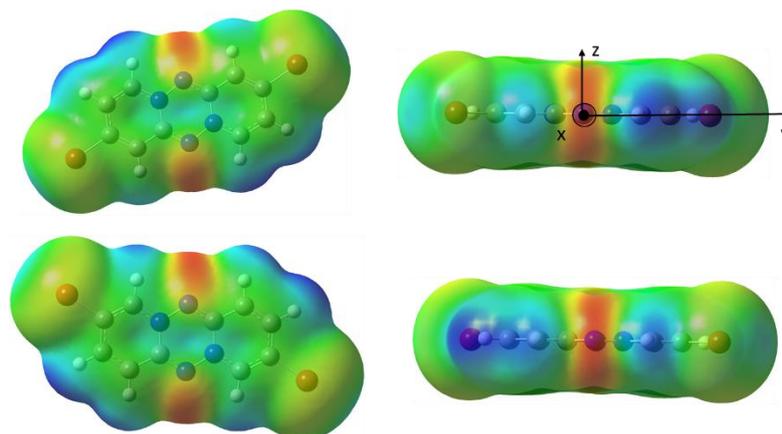


Figure IV.3 : Surfaces de MESP pour les dérivés Tz-*p*Br₂ (en haut) et Tz-*m*Br₂ (en bas). Les zones rouges correspondent aux zones où le potentiel électrostatique est négatif et les zones bleues là où il est positif.

L'introduction d'atomes d'halogènes dans les positions pseudo *para* et pseudo *mé*ta modifie la répartition du potentiel électrostatique. Notamment, l'apparition de ces zones de « σ -hole » qui font apparaître une zone positive dans le plan moyen de la molécule le long de la liaison carbone-halogène et des zones négatives autour des atomes d'halogène.

Qu'en est-il des autres tétrazines fonctionnalisées ? Les groupements latéraux modifient-ils de manière significative la répartition du potentiel électrostatique ?

D'abord pour les dérivés issus du couplage de Suzuki-Miyaura par des groupements ^tBuPh, le potentiel électrostatique se répartit de manière légèrement différente. Le point commun marqué entre les deux est l'existence de deux zones très négatives au centre au niveau des atomes d'azote. En revanche, sur le reste de la molécule, on peut observer dans le cas du composé Tz-*p*Ph^tBu₂ que la molécule semble être globalement plus polarisée positivement que son analogue Tz-*m*Ph^tBu₂, qui montre des zones de potentiel positif en périphérie plus intense (**Figure IV.4**). On notera que ces zones positives ne semblent pas aussi intenses par rapport à celles observées dans la dipyrido[1,2-*b*:1',2' *e*][1,2,4,5]tétrazine ou ses dérivés di-halogénés pour lesquels les atomes d'hydrogène du cycle central se situaient dans les zones très polarisées positivement. L'étalement du squelette carboné aromatique des dérivés de tétrazine semble plus homogénéiser la répartition du potentiel électrostatique. Le contraste entre les zones est moins flagrant.

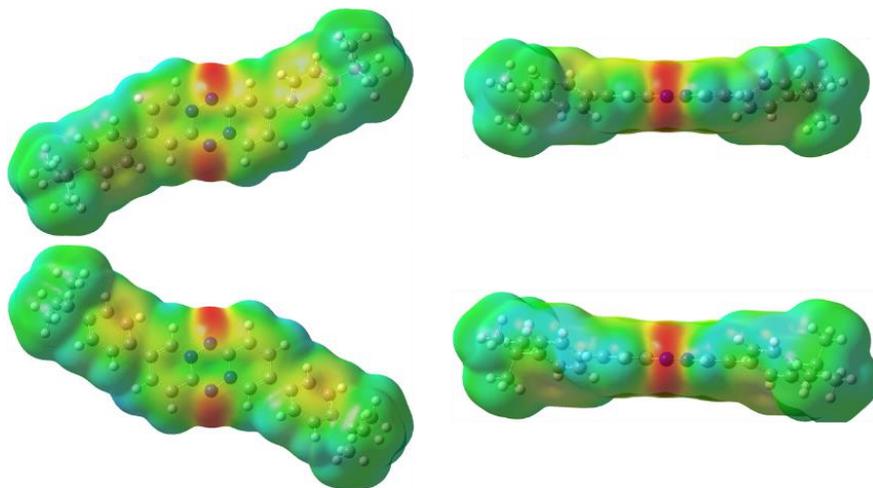


Figure IV.4 : Surfaces de MESP pour les dérivés Tz-*p*Ph^tBu₂ (en haut) et Tz-*m*Ph^tBu₂ (en bas). Les zones rouges correspondent aux zones où le potentiel électrostatique est négatif et les zones bleues là où il est positif.

Si maintenant on considère les deux composés fonctionnalisés avec des hétéro atomes : Tz-thio et Tz-DPA on s'aperçoit que si l'hétéroatome se trouve en périphérie cela impacte plus drastiquement la surface de potentiel. Dans le cas de du dérivé Tz-DPA, les atomes d'azote issus de la diphenyle amine sont écrantés par les cycles aromatiques voisins, ce qui donne une répartition du potentiel globalement identique à celle des dérivés substitués plus haut. On n'a pas de zone négative locale sur ces atomes d'azote comme on a sur les atomes d'azote du noyau central. En revanche, pour le dérivé Tz-thio, les atomes de soufre sont directement à la périphérie. De plus, ce sont des atomes assez électronégatifs, qui vont localement polariser la molécule. En effet, on voit que les cycles en périphérie du noyau tétrazine possèdent des zones très électropositives formées certainement à cause des atomes de soufre qui attirent à eux la densité électronique et laissent ces zones déficitaires en électrons (*Figure IV.5*). Le position de l'hétéroatome induit donc un effet variable en fonction d'où il se trouve sur la molécule.

Pour tous ces dérivés de la dipyrido[1,2-*b*:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine, une grande tendance peut être dégagée ; les fortes zones de potentiels électrostatique négatif se trouvent au centre de la molécule, situées sur les atomes d'azote et aussi réparties sur le squelette carboné légèrement au-dessus et en dessous du plan moyen (le long de l'axe z). En revanche, les zones de potentiel positif se trouvent plutôt en périphérie et dans le plan moyen de la molécule (selon x et y). C'est tout à fait cohérent avec ce qui a été montré dans la Figure 24 du chapitre I. On peut les modéliser par une couche δ^+ prise en sandwich entre deux couches δ^- .

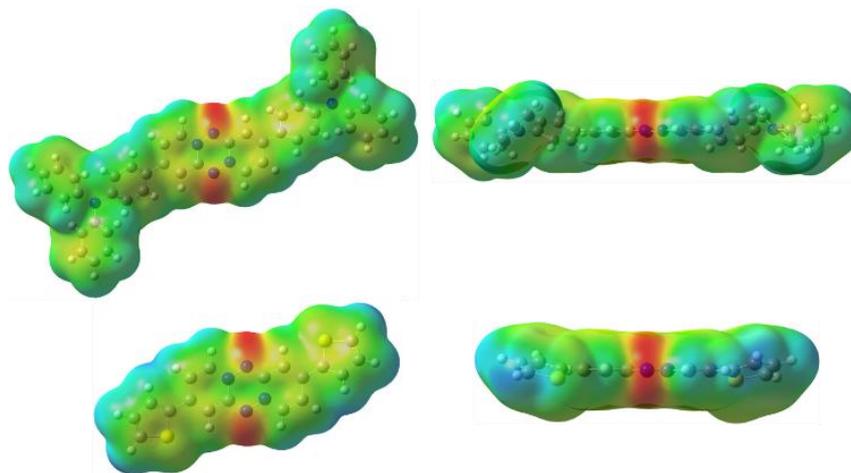


Figure IV.5 : Surfaces de MESP pour les dérivés Tz-DPA (en haut) et Tz-thio (en bas). Les zones rouges correspondent aux zones où le potentiel électrostatique est négatif et les zones bleues là où il est positif.

Que se passe-t-il pour les autres tétrazines polycycliques ? L'incorporation d'hétéroatomes au sein même du squelette rigide central a-t-il un impact ?

Dans le cas des composés dithiazolo[3,2-b:3',2'-e][1,2,4,5]tétrazine et [1,2,4,5]tétrazino[1,6-a:4,3-a']diquinoxaline, la répartition du potentiel électrostatique diffère. Pour le premier, on a toujours les zones négatives sur les atomes d'azote centraux et les zones positives en périphérie sur les atomes d'hydrogène. Mais le contraste de polarité entre ces zones est très important. Le fait que les atomes d'hydrogène subissent l'effet électroattracteur des atomes centraux et des atomes de soufre les fait se trouver dans une zone très déficitaire en électrons et donc chargée localement positivement (*Figure IV.6*).

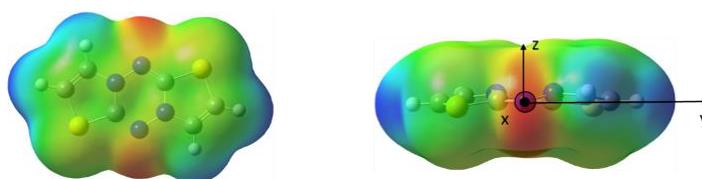


Figure IV.6 : Surfaces de MESP pour la dithiazolo[3,2-b:3',2'-e][1,2,4,5]tétrazine. Les zones rouges correspondent aux zones où le potentiel électrostatique est négatif et les zones bleues là où il est positif.

Pour ce composé on s'attend à ce que l'empilement face à face soit très peu favorable, les zones de même polarité se repousseraient fortement.

Pour le second composé, la grande différence se situe sur les atomes d'azote centraux. En effet, ils ne sont plus le siège principal des zones de potentiel négatif qui se situent sur les azotes en périphérie du noyau tétrazine. Ici on voit bien que l'incorporation d'hétéroatomes peut changer drastiquement la MESP (*Figure IV.7*). Ici aussi on s'attend à avoir un empilement à l'état cristallin décalé.

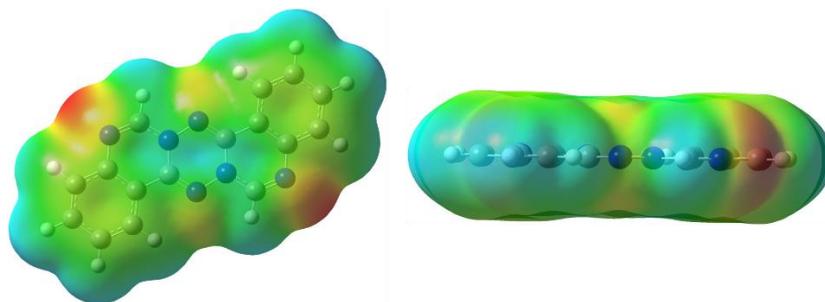


Figure IV.7 : Surfaces de MESP pour la [1,2,4,5]tétrazino[1,6-a:4,3-a']diquinoxaline. Les zones rouges correspondent aux zones où le potentiel électrostatique est négatif et les zones bleues là où il est positif.

Maintenant que la répartition du potentiel électrostatique a été établie pour ces composés, elle permet d'émettre des hypothèses sur l'agencement de plusieurs molécules entre elles via les interactions électrostatiques. Sont-elles vérifiées ? Sont-elles majoritaires ? Pour le vérifier les composés ont été cristallisés et analysés par diffraction des rayons X sur monocristal.

2. Diffraction des rayons X sur monocristaux des dérivés de tétrazine.

A l'issue de la synthèse, après purification sur gel de silice, tous les composés ont subi plusieurs essais de cristallisation afin d'obtenir des cristaux de taille raisonnable pour les analyses par diffraction de rayons X. Plusieurs conditions ont été utilisées (cristallisation par diffusion lente, par évaporation lente, dans plusieurs solvants, etc...) et parmi tous les composés, certains n'ont pas pu être cristallisés. On étudiera donc dans cette partie les cristaux des composés suivants : Tz- pH_2 , Tz- pX_2 (X = Cl, Br et I), Tz- mPh^tBu_2 ; Tz-thiazole et Tz-penta. Les cristaux obtenus avaient tous macroscopiquement la même allure quasiment, à savoir de fines aiguilles vertes très foncées pour tous les dérivés de dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine et rouge brique pour les dérivés [1,2,4,5]tétrazino[1,6-a:4,3-a']diquinoxaline et dithiazolo[3,2-b:3',2'-e][1,2,4,5]tétrazine. Les résultats de diffractions pour ces dérivés sont de bonne qualité puisqu'il s'agit de molécules très rigides et symétriques. Les ellipsoïdes de densité électronique détectés par le diffractomètre sont très localisés ce qui permettra d'avoir une position des atomes d'autant plus précise pour la suite. Dans les figures de ce chapitre avec les arrangements cristallins issus de la diffraction des rayons X, l'axe **rouge** sera toujours l'axe \vec{a} , l'axe **vert** sera toujours l'axe \vec{b} et l'axe **bleu** sera toujours l'axe \vec{c} .

Commençons par analyser le motif de base de la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine. Si on regarde la maille cristalline, on constate qu'elle cristallise dans le un système cristallin de type monoclinique avec un groupe d'espace $P 2_1/n$ dans le formalisme d'Hermann-Mauguin (Figure IV.8). Si on analyse les interactions avec les diverses molécules dans la maille, on s'aperçoit qu'elles vont s'arranger en arêtes de poisson.

Compound	Tz-H ₂
M _r (g.mol ⁻¹)	184.20
Crystal size, (mm ³)	0.28 x 0.22 x 0.16
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> , (Å)	6.6261(2)
<i>b</i> , (Å)	11.1683(3)
<i>c</i> , (Å)	11.5452(3)
α , (°)	90
β , (°)	98.4940(10)
γ , (°)	90
Cell volume, (Å ³)	845.00(4)
Z ; Z'	4 ; 1

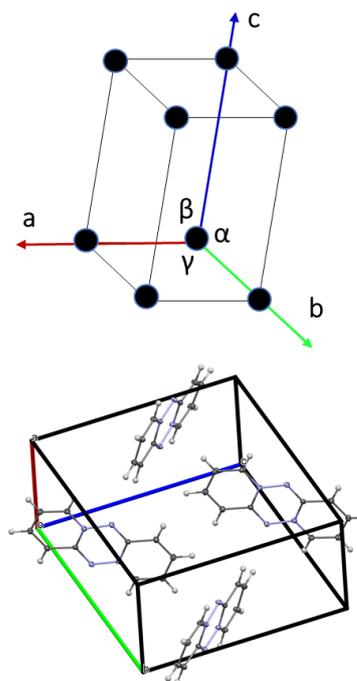


Figure IV.8 : Tableau avec les grandeurs caractéristiques à l'état monocristallin de la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine (à gauche) et vue de la maille avec le système cristallin monoclinique (à droite).

C'est tout à fait cohérent avec les calculs de potentiel électrostatique avec lesquels on avait supposé des interactions importantes entre les atomes d'hydrogène (localement polarisés positivement) et les atomes centraux (localement chargés négativement). Certaines de ces interactions, dites interactions verticales (dans le plan bOc) sont mises en évidence par un cercle en pointillés rouge à gauche sur la Figure IV.9. Les molécules, dans ces directions s'arrangent aussi en dimères, légèrement décalés à cause de la répulsion électrostatique, mais quand même face à face à cause des interactions de type π -stacking entre les orbitales perpendiculaires au plan moyen des molécules. Les interactions entre les plus proches voisins dans la direction qu'on qualifiera de longitudinale (le long de l'axe \vec{a}), sont modélisées par des traits pleins bleus clairs pour la molécule centrale et rouge pour les molécules aux alentours. On voit ici qu'elles se font aussi entre les atomes d'hydrogène et les atomes d'azote du cycle central. On remarque là aussi que de ce fait les molécules sont décalées les unes par rapport aux autres. Comme il a été montré dans le chapitre de bibliographie, des paramètres importants par la suite dans le couplage entre des molécules voisines vont être la distance entre les plans moyens de deux molécules formant un dimère par exemple et l'angle d'inclinaison θ (« twist angle » dans le chapitre I). Dans le cas de la Tz-H₂ les molécules qui s'arrangent face à face en dimère sont parfaitement parallèles (angle de 0° entre les plans moyens des molécules). On mesure plusieurs distances : la première, d_{ortho} est celle orthogonale aux deux plans parallèles d'un dimère face-à-face ; la seconde, d_{centro} est analogue mais est définie entre les centroïdes des deux molécules (on quantifie ainsi le décalage par rapport à la situation dans laquelle les molécules seraient parfaitement superposables) et enfin d_{long} qui relie les

centroïdes de deux molécules dans la direction longitudinale. Par application du théorème de Pythagore on peut conclure que les centroïdes (et donc les molécules) des dimères face à face sont décalés d'environ 1,59 Å.

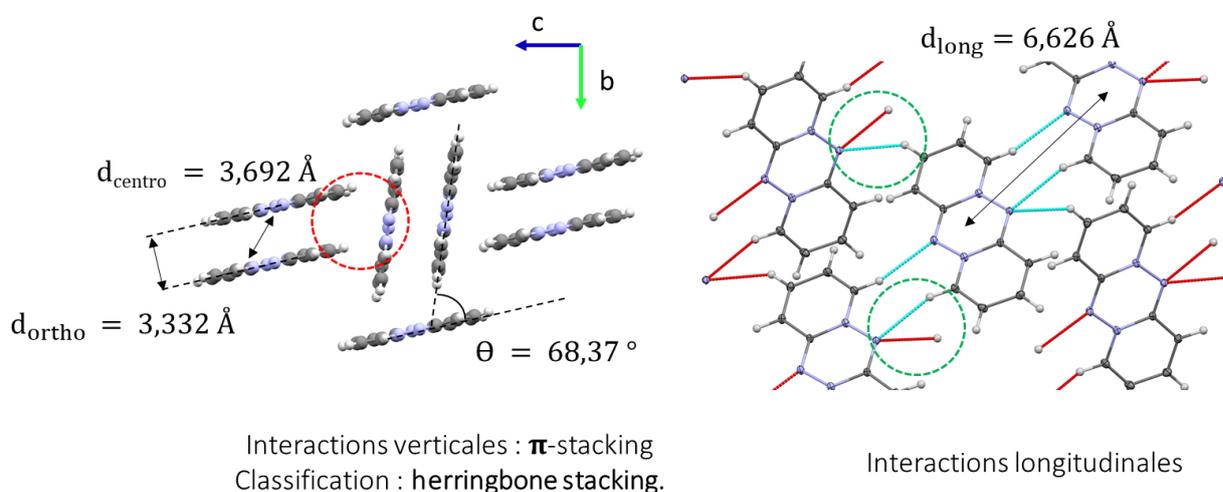
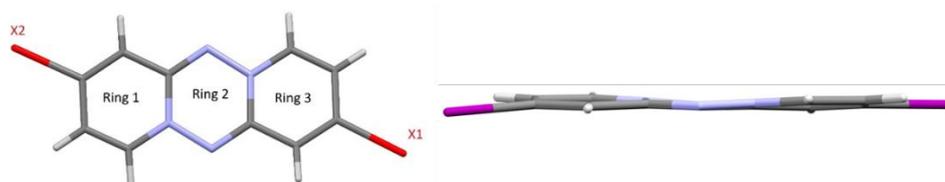


Figure IV.9 : Maille cristalline dans le plan bOc (à gauche) et selon la direction \vec{a} (à droite) pour la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine.

En ce qui concerne les autres dérivés, d'abord les dérivés di-halogénés, les cristaux sont beaucoup plus fins macroscopiquement que pour la tétrazine non substituée. Cependant, ils montrent un empilement assez différent entre eux.

Si on compare les dérivés di-halogénés de type $Tz-pX_2$, on remarque que la distance carbone-halogène augmente du chlore, au brome puis à l'iode (le rayon atomique augmente dans cet ordre dans la classification périodique) et est symétrique pour les composés $Tz-pCl_2$ et $Tz-pBr_2$ mais que pour $Tz-pI_2$ ces distances ne sont pas équivalentes. De plus les angles d'inclinaison entre les cycles à six atomes (on attribue un plan moyen local pour chaque cycle et on mesure leur inclinaison relative) sont aussi symétriques pour les composés $Tz-pCl_2$ et $Tz-pBr_2$ mais dissymétriques pour $Tz-pI_2$ (Figure IV.10). Cette dissymétrie peut s'expliquer par le fait que l'iode est très polarisable et donc induit des interactions différentes avec les molécules voisines suffisamment fortes pour déformer la structure. On s'attend donc à avoir une maille moins symétrique pour ce dernier composé à priori.



Tétrazine	Tz-pl ₂	Tz-pBr ₂	Tz-pCl ₂
d _{C1-X1} (Å)	2.095(2)	1.889(9)	1.743(5)
d _{C2-X2} (Å)	2.088(3)		
Angle (Ring 1-Ring 2) (°)	3.1	1.3	0.8
Angle (Ring 2-Ring 3) (°)	3.7		
Angle (Ring 1-Ring 3) (°)	6.0	0	0

Figure IV.10 : Structure d'une tétrazine Tz-pX₂ (en haut à gauche) et de la Tz-pl₂ (en haut à droite) et distances carbone-halogène pour les trois composés Tz-pX₂ (tableau en bas).

Les autres grandeurs cristallographiques associées à ces trois composés sont aussi différentes. Les composés Tz-pBr₂ et Tz-pl₂ cristallisent selon un système monoclinique alors que la Tz-pCl₂ cristallise selon un système triclinique. Les volumes des mailles augmentent significativement dans le même ordre que la distance carbone-halogène, ils passent d'environ 240 Å³ pour le composé di-chloré à quasiment 1160 Å³ pour le di-iodé (Figure IV.11).

Compound	Tz-H ₂	Tz-pCl ₂	Tz-pBr ₂	Tz-pl ₂
M _r (g.mol ⁻¹)	184.20	253.09	342.01	435.99
Crystal size, (mm ³)	0.28 x 0.22 x 0.16	0.30 x 0.18 x 0.01	0.24 x 0.11 x 0.05	0.34 x 0.05 x 0.03
Crystal system	monoclinic	triclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
a, (Å)	6.6261(2)	3.7975(14)	3.8430(2)	4.1897(3)
b, (Å)	11.1683(3)	6.746(3)	5.7734(2)	19.3938(14)
c, (Å)	11.5452(3)	10.062(4)	22.8783(9)	14.2660(10)
α, (°)	90	74.233(14)	90	90
β, (°)	98.4940(10)	79.592(15)	90.970(2)	91.757(3)
γ, (°)	90	77.765(15)	90	90
Cell volume, (Å ³)	845.00(4)	240.34(16)	507.53(4)	1158.63(14)
Z ; Z'	4 ; 1	1 ; 1/2	2 ; 1/2	4 ; 1

Figure IV.11 : Tableau avec les grandeurs caractéristiques à l'état monocristallin des composés Tz-pX₂.

Si on regarde l'agencement des molécules au sein de la maille cristalline, on va avoir des arrangements très différents en fonction de la nature de l'atome d'halogène. On peut comparer déjà les Tz-pCl₂ et Tz-pBr₂ sur lesquelles on peut voir de la régularité. D'abord, pour la molécule de Tz-pCl₂, on observe un

agencement régulier (plus que sur Tz-*p*H₂) en mur de briques décalées. Les molécules se font face dans le plan **aO_c** et s'organisent selon les interactions hydrogènes et halogènes dans la direction longitudinale (Figure IV.12). De la même manière que précédemment on peut calculer les distances **d_{ortho}** et **d_{centro}** entre les plans moyens d'un dimère face à face. On trouve ici un décalage des centroïdes qui vaut environ 1,48 Å.

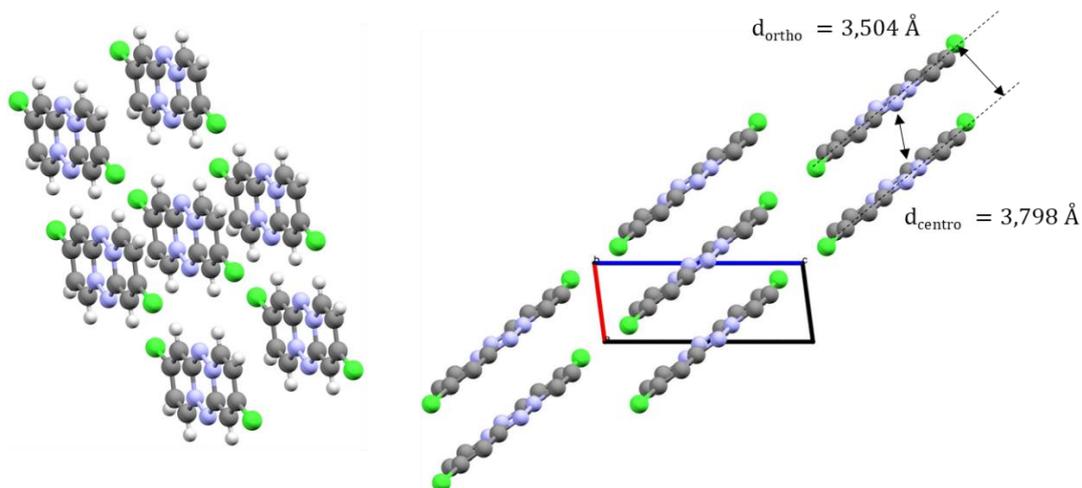


Figure IV.12 : Maille cristalline dans le plan **aO_c** (à droite) et selon une direction (à gauche) pour la Tz-*p*Cl₂.

Dans le cas de la molécule de Tz-*p*Br₂ l'agencement se fait de manière plus désordonnée. Les molécules s'organisent en arêtes de poisson. Si l'on regarde dans la direction de l'axe **c**, on a un réseau croisé. Des molécules se font face selon des interactions de type π -stacking mais deux directions différentes. Si l'on projette selon la direction **a**, on voit que les colonnes de molécules ont une orientation alternée (Figure IV.13). Dans ce cristal, les molécules qui forment des dimères face à face sont aussi dans des plans parallèles et ont une distance **d_{ortho} = 3,38 Å** et une distance **d_{centro} = 3,84 Å**, ce qui conduit à un décalage des molécules face à face d'environ 1,82 Å. C'est une valeur supérieure à celles obtenue pour Tz-*p*Cl₂ et Tz-H₂.

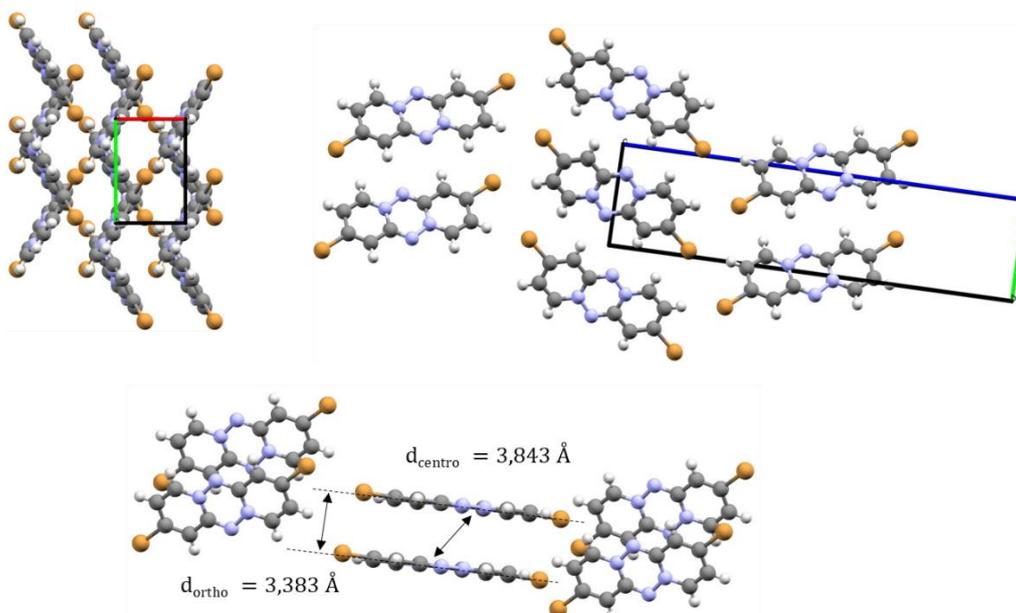


Figure IV.13 : Maille cristalline projetée \vec{c} (en haut à gauche), dans la direction \vec{a} (en haut à droite) et mesure des distances d_{ortho} et d_{centro} (en bas au centre) pour la Tz-*p*Br₂.

En ce qui concerne le dernier composé di-halogéné dont on possède la structure ici (Tz-*p*I₂) l'agencement cristallin montre une maille avec beaucoup plus d'interactions différentes. Si on isole une molécule au sein de la maille cristalline, on ne distingue pas de structure régulière comme on pouvait le voir pour les autres tétrazines (*Figure IV.14*).

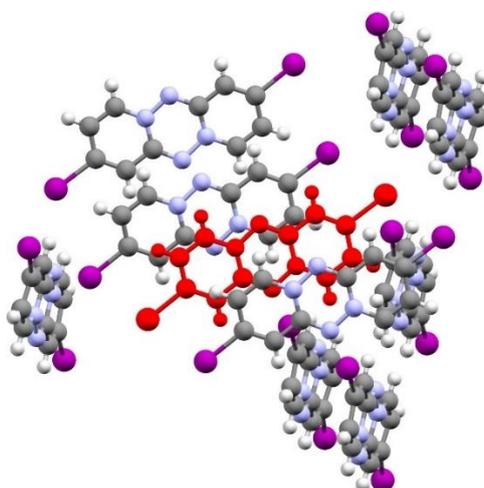


Figure IV.14 : Maille cristalline du composé Tz-*p*I₂ avec une molécule centrale mise en évidence en rouge.

On peut dénombrer les interactions de type liaisons hydrogènes (entourées en **pointillés rouges** sur la *Figure IV.15*) entre les atomes d'azote et les atomes d'hydrogène en périphérie, des interactions halogène-halogène entre deux atomes d'iode (entourées en **pointillés verts** sur la *Figure IV.15*), des interactions halogène-azote gouvernées par l'interaction électrostatique et la zone polarisée négativement au niveau des atomes d'azote et la zone « σ -hole » des atomes d'iode polarisée

positivement (entourées en pointillés violets sur la *Figure IV.15*) et des interactions hydrogène-halogène (entourées aussi en pointillés violets sur la *Figure IV.15*). On peut noter aussi des interactions de type π -stacking localement sur des dimères qui se font face (entourées en pointillés noirs sur la *Figure IV.15*).

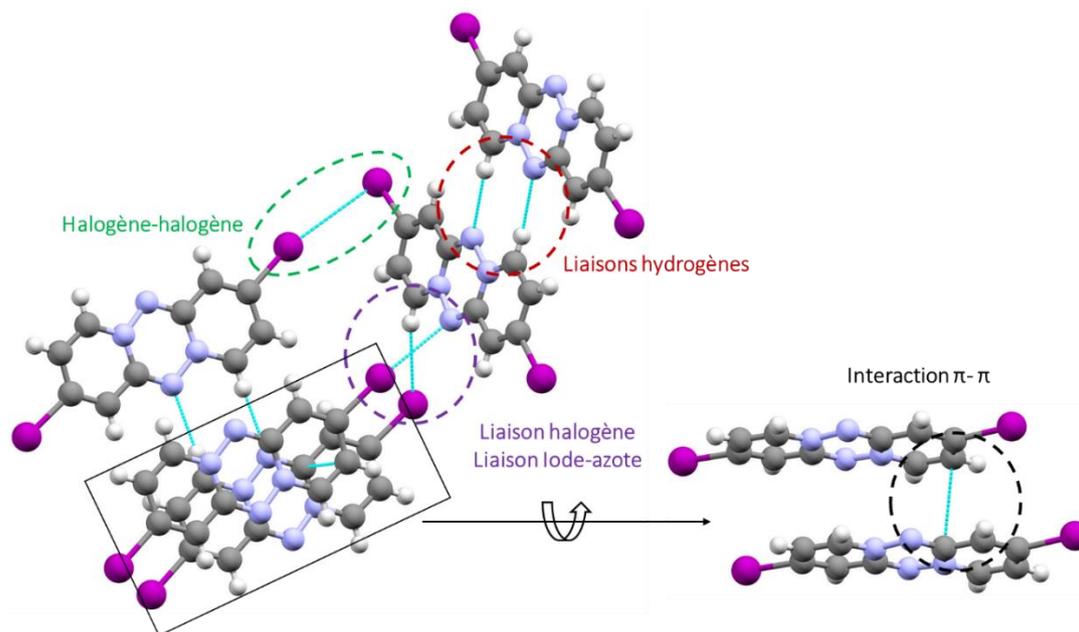


Figure IV.15 : Arrangement cristallin au sein d'un monocristal de Tz-*p*I₂. Les traits bleu clair représentent les interactions entre plus proches voisins.

Ici on ne peut pas vraiment mesurer des distances ou des angles pertinents car il y en aurait trop. On peut seulement déjà dire que par rapport aux deux autres tétrazines di-halogénées, la présence de l'iode induit beaucoup plus d'interactions non équivalentes ce qui change drastiquement la disposition des molécules les unes avec les autres.

Si on récapitule les résultats de mesure pour les trois derniers composés pour les paires de molécules qui se font face, on a :

Tétrazine	d_{ortho} (Å)	d_{centro} (Å)	Décalage (Å)
Tz-H ₂	3,33	3,69	1,59
Tz- <i>p</i> Cl ₂	3,50	3,80	1,48
Tz- <i>p</i> Br ₂	3,38	3,84	1,82
Tz- <i>p</i> I ₂	3,32	4,19	2,56

Tableau IV.1 : Valeurs des distances caractéristiques pour les molécules face à face dans les Tz-*p*X₂.

Naïvement on aurait pu penser qu'en remplaçant les atomes d'hydrogène par des atomes d'halogènes beaucoup plus gros on aurait eu une augmentation de la distance d_{ortho} . Or ici on voit que pour la Tz-*p*I₂ bien que les atomes d'iode soient drastiquement plus gros que celui l'hydrogène, la valeur de d_{ortho} est plus faible. Et si on compare la valeur du décalage, elle est la plus faible pour la Tz-*p*Cl₂. En fait ici les molécules qui se font face, en fonction de la nature des atomes en position pseudo *para*, vont soit

s'agencer de façon à s'éloigner dans la direction orthogonale à leurs plans moyens, soit se décaler selon la direction de leur grand axe (en formant un angle α avec la normale à un des plans d'une molécule) mais aussi celle de leur petit axe (en formant un angle β avec la normale à un des plans d'une molécule) (Figure IV.16).

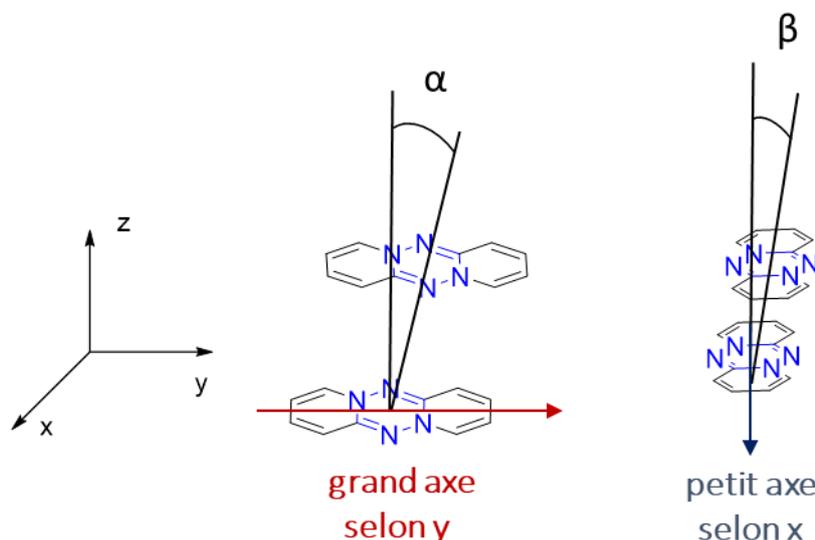


Figure IV.16 : Angles formés par le décalage des dimères face à face selon deux directions.

Les molécules de Tz-*p*Cl₂ ne sont donc jamais en face et se décalent ce qui conduit à un arrangement plutôt compact (c'est cohérent avec le faible volume de la maille).

On notera que la tendance importante ici est que la distance d_{centro} augmente lorsque l'on passe de l'hydrogène, au chlore puis au brome et enfin à l'iode.

Contrairement au chapitre précédent dans lesquels les propriétés moléculaires photo-physiques ou redox ne changent quasiment pas pour les dérivés Tz-*p*X₂, ici on voit qu'à l'état solide il existe de grandes différences entre ces composés.

On peut se demander si l'introduction de groupements encombrants dans le cas des tétrazines va modifier l'empilement cristallin comme c'est le cas pour les composés présentés dans le chapitre d'étude bibliographique. Le seul composé dérivé de la dipyrido[1,2-*b*:1',2' *e*][1,2,4,5]tétrazine cristallisé est le Tz-*m*Ph^tBu₂. On rassemble les données cristallographiques pour les trois structures résolues restantes pour lesquelles le squelette carboné change beaucoup (par rapport aux Tz-*p*X₂ qui possèdent juste une différence de nature d'atome) (Tableau IV.2).

Compound	Tz- <i>m</i> Ph ^t Bu ₂	Tz-thiazole	Tz-penta
M_r (g.mol ⁻¹)	448.59	196.25	286.30
Crystal size (mm ³)	0.28 x 0.26 x 0.03	0.33 x 0.18 x 0.11	0.22 x 0.05 x 0.03
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic

Space group	$P 2_1/c$	$P 2_1/n$	$C 2/c$
a, (Å)	20.0368(9)	3.9335(2)	26.2216(7)
b, (Å)	12.6206(5)	8.0763(4)	9.3965(3)
c, (Å)	9.8516(4)	11.7607(5)	19.9481(5)
α , (°)	90	90	90
β , (°)	103.666(2)	97.450(2)	92.1640(10)
γ , (°)	90	90	90
Cell volume, (Å ³)	2420.71(18)	370.46(3)	4911.5(2)
Z ; Z'	4 ; 1	2 ; 1/2	16 ; 2

Tableau IV.2 : Tableau avec les grandeurs caractéristiques à l'état monocristallin des composés Tz-*mPh^tBu₂*, Tz-thiazole et Tz-penta.

Ces trois composés cristallisent dans le même système cristallin (monoclinique) mais avec des groupes d'espace différents. On peut déjà comparer le composé Tz-*mPh^tBu₂* (première colonne) avec les tétrazine précédentes pour conclure sur l'influence de l'encombrement stérique induit par les groupements Ph^tBu. Ils n'induisent pas de changement de système cristallin par rapport au Tz-*pX₂* (sauf par rapport à Tz-*pCl₂*). En revanche, le volume de la maille cristalline augmente drastiquement. On passe d'un maximum à environ 1159 Å³ pour Tz-*pI₂* à ici environ 2421 Å³ pour Tz-*mPh^tBu₂* pour le même nombre d'unités par maille (Z = 4).

Concernant les deux autres, pour Tz-thiazole le volume de la maille est sensiblement plus petit que pour les Tz-*X₂*, on pouvait s'y attendre, les cycles en périphérie du cycle central tétrazine sont des cycles à cinq atomes et pas à six atomes. On note que pour Tz-*pCl₂* la valeur du volume de la maille est inférieure mais compte une unité de moins par maille. Pour le dernier composé Tz-penta, la valeur du volume de la maille est très grande et s'élève à plus de 4911 Å³. Le nombre d'unité par maille est aussi remarquablement élevé a priori (Z = 16).

Si on regarde l'arrangement cristallin de ces trois composés on peut voir qu'ils reflètent bien les données décrites ci-dessus. Pour Tz-*mPh^tBu₂* la présence des groupements encombrants en périphérie espace les molécules entre elles. La distance entre les centroïdes de deux molécules formant un dimère de type face à face est égale à 6,00 Å. C'est beaucoup plus grand qu'avec les tétrazines di-halogénées.

Si on projette selon l'axe \vec{a} (Figure IV.17), on voit que les noyaux aromatiques de la tétrazine s'agencent en arêtes de poisson alternées. Enfin, toujours selon l'axe \vec{a} , entre deux rangées de molécules, les deux noyaux aromatiques dans cette direction sont séparés par deux groupements Ph^tBu, on s'attend à avoir un faible coupage électronique dans cette direction. Pour le composé Tz-thiazole, la maille cristalline montre un arrangement en arêtes de poissons au sein duquel des molécules se font face localement. Ces paires en « sandwich » s'arrangent de manière à ce que les atomes de soufre soient face à face.

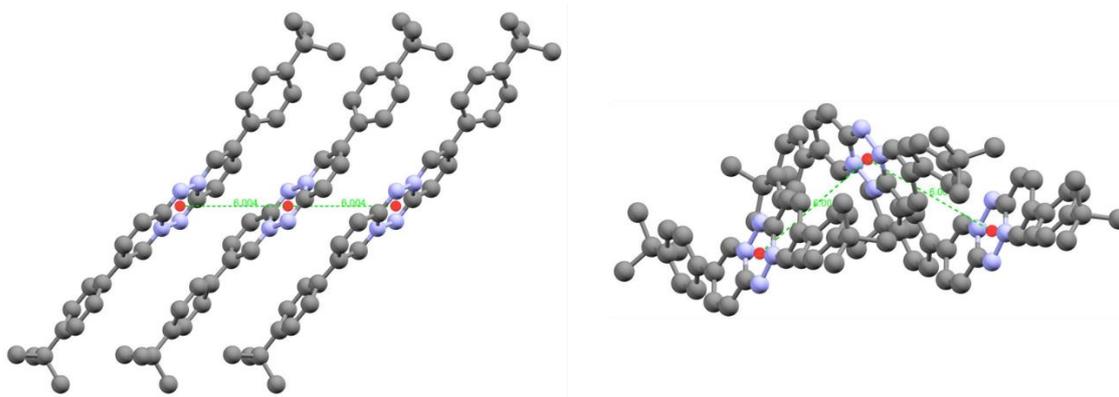


Figure IV.17 : Maille cristalline pour la Tz-*mPh^fBu₂*. Projection selon l'axe \vec{b} (à gauche) et selon l'axe \vec{a} (droite). Les atomes d'hydrogène ont été retirés pour plus de clarté.

Comme évoqué dans le chapitre d'étude bibliographique, les atomes de soufre peuvent former des interrelations particulières entre eux (*Figure IV.18*).

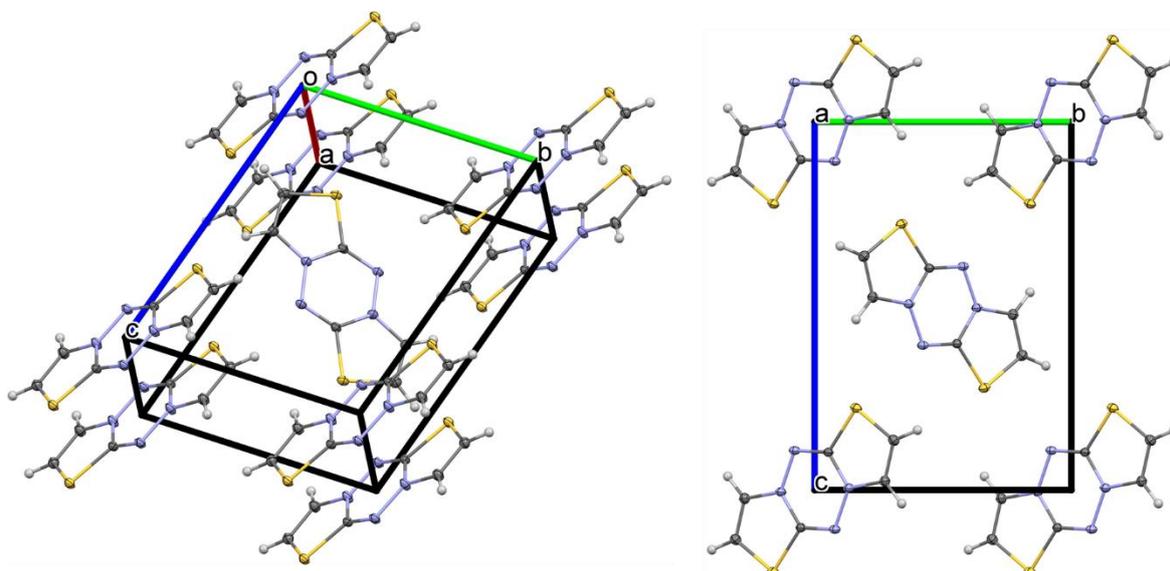


Figure IV.18 : Maille cristalline pour la Tz-thiazole. Vue générale (à gauche) et selon l'axe \vec{a} (à droite).

Enfin pour la dernière tétrazine, on observe une particularité. La plus faible unité asymétrique dans la maille n'est pas une seule molécule mais un dimère. En effet se sont deux molécules qui s'arrangent de façon tête-bêche qui constituent le motif qui se répète dans la maille. C'est cohérent avec la grande valeur du volume de la maille qu'on mesure en diffraction des rayons X. C'est aussi cohérent avec la répartition du potentiel électrostatique déterminé plus haut. En effet, pour le dimère en sandwich, comme la molécule n'est pas symétrique par rapport à son grand axe, lorsqu'elles vont interagir, elles vont préférer se pas s'arranger parfaitement face à face mais bien en tête-bêche de façon à minimiser l'interaction électrostatique négative répulsive entre les atomes d'azote en périphérie du cycle central (*Figure IV.19*). Si on projette selon l'axe \vec{a} , on voit clairement un agencement en arêtes de poissons.

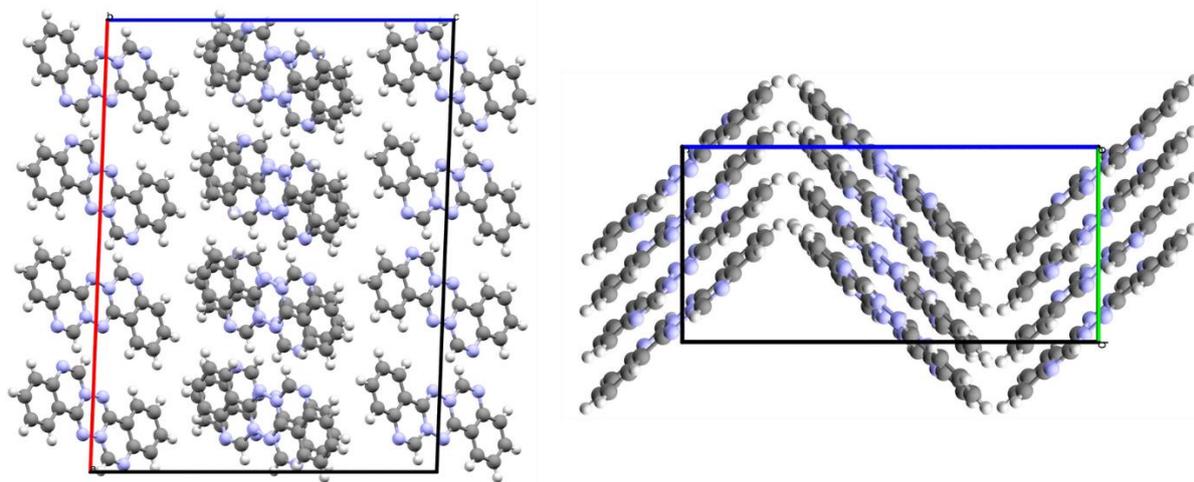


Figure IV.19 : Maille cristalline pour la Tz-penta. Projection selon l'axe \vec{b} (à gauche) et selon l'axe \vec{a} (droite).

On constate avec les deux derniers composés qu'il est difficile de comparer les mêmes grandeurs qu'avec les tétrazines substituées. Le noyau aromatique change beaucoup, le série n'est plus vraiment homogène.

B. Phénomène de transport de charge.

1. Energie de réorganisation.

Comme il a été montré dans le premier chapitre, l'énergie de réorganisation est l'un des deux paramètres qui va permettre de rendre compte de l'efficacité du transport de charge dans un matériau. Elle va quantifier la quantité d'énergie nécessaire à la réorganisation structurale d'une molécule qui subit une réaction d'ionisation et/ou de retour vers une forme neutre. Cette énergie est composée de deux termes et dans cette partie on ne calculera que la contribution interne λ_i , on ne calculera pas la contribution externe λ_o avec les molécules voisines par exemple. On ne considère donc que l'équation d'une molécule \mathbf{M} qui passe dans état fondamental \mathbf{M}° et dans son état excité \mathbf{M}^* :



Pour calculer cette énergie, il faut donc parvenir aux énergies des différentes formes de cette équation. Pour l'état fondamental neutre, on effectue simplement une optimisation de géométrie. C'est normalement la valeur d'énergie la plus basse qu'on obtient. Pour la réaction dans la sens de l'oxydation, c'est-à-dire pour laquelle la molécule va s'ioniser et perdre un électron, on doit calculer les potentiels d'ionisation vertical et adiabatique. Le premier est celui qui correspond à une transition de type Franck-Condon. On impose une charge positive à la géométrie neutre et on fait un calcul d'énergie sans optimiser la géométrie de façon à ne pas tomber dans le fond de la surface de potentiel de l'état

excité (flèche rouge à gauche sur la *Figure IV.20*). Le potentiel d'ionisation adiabatique nécessite cette fois l'optimisation de la géométrie afin de se situer sur le minimum de la surface de l'état excité (flèche bleu clair à gauche de *Figure IV.20*). Pour l'affinité électronique qui correspond cette fois à une réaction de réduction, le même raisonnement peut être adapté. On obtient alors l'affinité électronique verticale (en rouge à droite sur *Figure IV.20*) et l'affinité électronique adiabatique (en bleu clair à droite sur *Figure IV.20*). La figure suivante montre les valeurs obtenues pour la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine. Les grandeurs en ordonnée sont homogènes à des Hartree et sont directement converties en eV. La grandeur λ_2 correspond à l'énergie nécessaire pour passer de la forme neutre à la forme cationique et la grandeur λ_1 pour passer de la forme cationique à la forme neutre. La somme des deux donne donc l'énergie de réorganisation interne totale, qui dans le cas de la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine vaut :

$$\lambda_i = \lambda_1 + \lambda_2 = 110 + 116 = 226 \text{ meV} \quad (\text{IV.5})$$

On peut noter que les valeurs de λ_1 et de λ_2 sont très proches. Il ne va pas y avoir d'asymétrie qui pourrait induire le fait qu'une des deux réaction (oxydation ou réduction) soit plus favorable que l'autre. Cela est dû à la rigidité de la molécule qui, sous sa forme radical cation ne subit pas de grands changements structuraux par rapport à sa forme neutre. C'est cohérent avec l'aspect quasi-réversible montré dans le chapitre III pour ce composé.

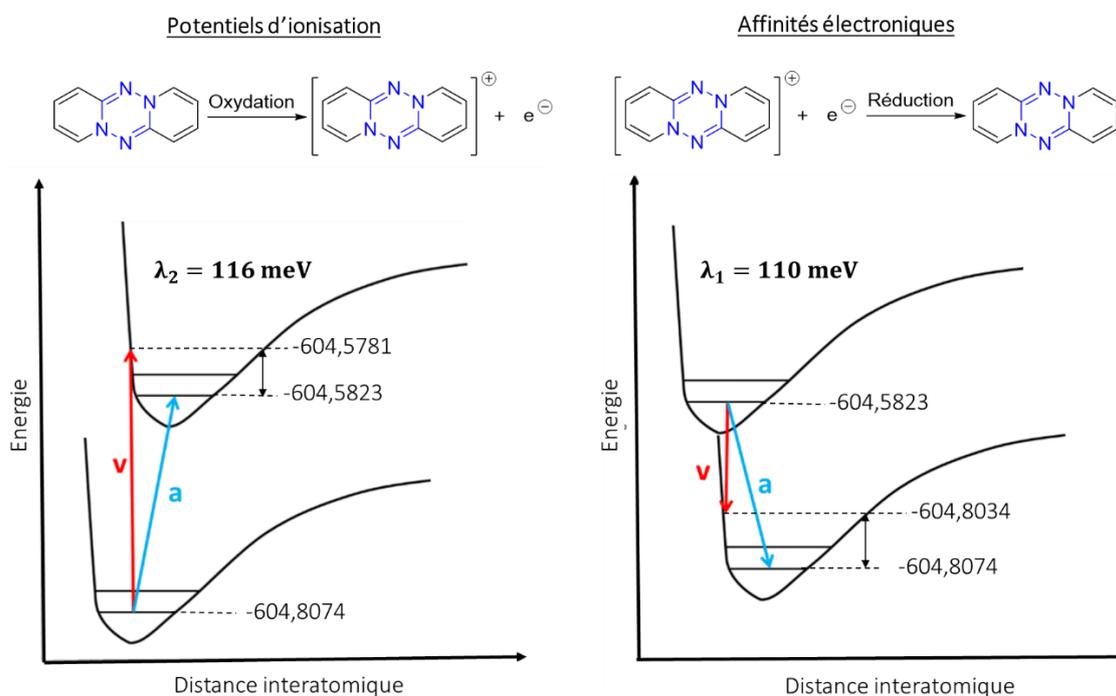


Figure IV.20 : Représentation des niveaux en énergie des gradeurs potentiels d'ionisation (à gauche) et affinités électroniques (à droite) pour la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine.

On peut comparer cette valeur à celle de l'anthracène qui possède une structure très similaire. On remarque qu'il possède des valeurs plus basses que pour la tétrazine. Ce n'est pas surprenant puisque son squelette rigide n'est composé que d'atomes de carbone. Dans le cas de la tétrazine, les atomes d'azote vont jouer un rôle de perturbation de la structure (on ajoute un type d'atome différent) (*Tableau IV.3*).

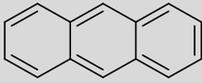
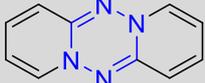
		
Potentiel d'ionisation (eV)	7.15	6.24
Energie de réorganisation neutre → chargée (λ_2) (eV)	0.060	0.116
Energie de réorganisation chargée → neutre (λ_1) (eV)	0.073	0.110
Energie de réorganisation totale ($\lambda_i = \lambda_1 + \lambda_2$) (eV)	0.131	0.226

Tableau IV.3 : Comparaison pour les différentes valeurs d'énergie de réorganisation et du potentiel d'ionisation pour l'anthracène et la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine.

Cette démarche a été effectuée de la même façon pour tous les composés de cette thèse. D'abord les tétrazines di-halogénées Tz-*p*X₂ et Tz-*m*Br₂. Elles possèdent des énergies de réorganisation similaires (*Tableau IV.4*).

Tétrazine	λ_1 (eV)	λ_2 (eV)	$\lambda = \lambda_1 + \lambda_1$ (eV)
Tz- <i>p</i> Cl ₂	0.09	0.15	0.24
Tz- <i>p</i> Br ₂	0.11	0.12	0.23
Tz- <i>p</i> I ₂	0.12	0.13	0.24
Tz- <i>m</i> Br ₂	0.17	0.09	0.26

Tableau IV.4 : Énergies de réorganisation pour les tétrazines di-halogénées Tz-*p*X₂ et Tz-*m*Br₂.

Pour chaque composé, les valeurs de λ_1 et λ_2 sont très proches. La somme des deux ne montre pas de différence drastique. On pouvait s'y attendre puisque le squelette des molécules ne subit pas de grands changements structurels. Le radical se délocalise comme il a été montré dans le chapitre précédent. Cependant, on peut noter qu'à chaque fois c'est le passage de la forme neutre vers la forme chargée (λ_2) qui demande très légèrement plus d'énergie pour les Tz-*p*X₂.

Pour les composés fonctionnalisés par des groupements électrodonneurs, les valeurs changent plus (*Tableau IV.5*).

Tétrazine	λ_1 (eV)	λ_2 (eV)	$\lambda = \lambda_1 + \lambda_1$ (eV)
Tz- <i>p</i> Ph ^t Bu ₂	0.11	0.14	0.25
Tz- <i>m</i> Ph ^t Bu ₂	0.08	0.08	0.16
Tz-thio	0.10	0.17	0.26
Tz-DPA	0.19	0.25	0.43

Tableau IV.5 : Énergies de réorganisation pour les tétrazines fonctionnalisées par des groupements électroattracteurs.

Les valeurs sont très similaires à celle obtenues précédemment pour Tz-*p*Ph^tBu₂ et Tz-thio. Ces deux composés ne montrent pas de délocalisation électronique dans leurs SOMO d'après les calculs du chapitre précédent. En revanche on remarque que pour le composé Tz-*m*Ph^tBu₂, l'énergie de réorganisation totale montre une valeur minimale et pour Tz-DPA elle montre une valeur maximale. On peut expliquer cela à cause du fait que d'une part, les groupements phényles de Tz-DPA, sous l'effet de l'ionisation vont subir des réarrangements en rotation libre par exemple et vice versa pour la réaction de réduction. Comme ils sont au nombre de quatre dans la molécule cela augmente significativement la valeur de λ . Pour Tz-*m*Ph^tBu₂, la SOMO montre que la densité électronique se délocalise en périphérie du noyau central, donc les réactions de réduction ou d'oxydation auront plus tendance à modifier la répartition de la densité électronique plutôt que de distordre la structure moléculaire.

Enfin pour les autres composés polycycliques, on observe une valeur maximale à tous les composés pour le dérivé Tz-thiazole (*Tableau IV.6*).

Tétrazine	λ_1 (eV)	λ_2 (eV)	$\lambda = \lambda_1 + \lambda_1$ (eV)
Tz-thiazole	0.17	0.39	0.55
Tz-penta	0.17	0.12	0.29

Tableau IV.6 : Énergies de réorganisation pour les tétrazines Tz-thiazole et Tz-penta.

Pour ce composé, la valeur de λ_2 est plus du double de celle de λ_1 . C'est bien cohérent avec les mesures électrochimiques qui montrent que la première réaction d'oxydation n'est pas réversible. Il existe donc bien une asymétrie entre la réaction du passage à la forme qui est chargée et celle du passage à la forme neutre.

Ces calculs montrent bien que la fonctionnalisation fait varier les valeurs des énergies de réorganisation des tétrazines. Parmi les dérivés de la dipyrido[1,2-b:1',2' e][1,2,4,5]tétrazine, c'est le Tz-*m*Ph^tBu₂ qui possède la valeur la plus faible.

L'autre grandeur caractéristique de la quantification du transport de charge va-t-elle dans le même sens que l'énergie de réorganisation ?

2. Intégrales de transfert électronique.

Dans cette partie, on ne se placera pas dans l'approximation ESD présentée dans le premier chapitre (on montrera plus loin par le calcul qu'on ferait une grosse erreur sinon). Le calcul des intégrales de transfert a été effectué à partir de la structure cristalline obtenue par diffraction des rayons X (c'est pourquoi ici on ne peut effectuer les calculs que pour les structures cristallisées). Les positions des atomes issus de la mesure par diffraction sont extraites sous forme de coordonnées cartésiennes ($\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$) et importées dans le logiciel ADF. Une molécule au centre de la matrice cristalline est isolée avec chacune des molécules de ses plus proches voisine pour former des dimères qu'on sépare en deux régions distinctes pour le calcul (*Figure IV.21*). Les calculs sont donc menés sur tous les dimères non équivalents par opération de symétrie pour chaque molécule.

Comme montré dans le chapitre d'étude bibliographique, pour parvenir à une valeur d'intégrale de transfert effective $\mathbf{t}_{\text{effective}}$, il faut quatre grandeurs : l'intégrale de recouvrement \mathbf{S}_{ij} , l'intégrale de transfert associée à un dimère HOMO/HOMO ou LUMO/LUMO \mathbf{t}_{ij} , et les énergies de sites ϵ_i et ϵ_j :

$$\mathbf{t}_{\text{effective}} = \frac{\mathbf{t}_{12} - \frac{1}{2}(\epsilon_1 + \epsilon_2)\mathbf{S}_{12}}{1 - \mathbf{S}_{12}^2} \quad (\text{IV.6})$$

La valeur qu'on obtient pourra être relative au transfert des électrons si on considère un couplage entre les orbitales LUMO des dimères et au transfert des trous si on considère le couplage entre les orbitales HOMO des dimères.

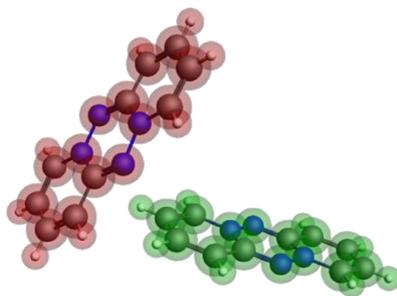


Figure IV.21 : Exemple d'un dimère dans lequel on a défini un fragment 1 en rouge et un fragment 2 en vert sur le logiciel AMS pour Tz-H₂.

Pour le premier composé étudié, la Tz-H₂, on détaillera toutes les grandeurs qui viennent d'être présentées une première fois pour pouvoir discuter de leur valeur et de leur sens. La première étape est donc de définir toutes les paires de dimères non équivalentes et de leur attribuer à chacune une représentation vectorielle (*Figure IV.22*).

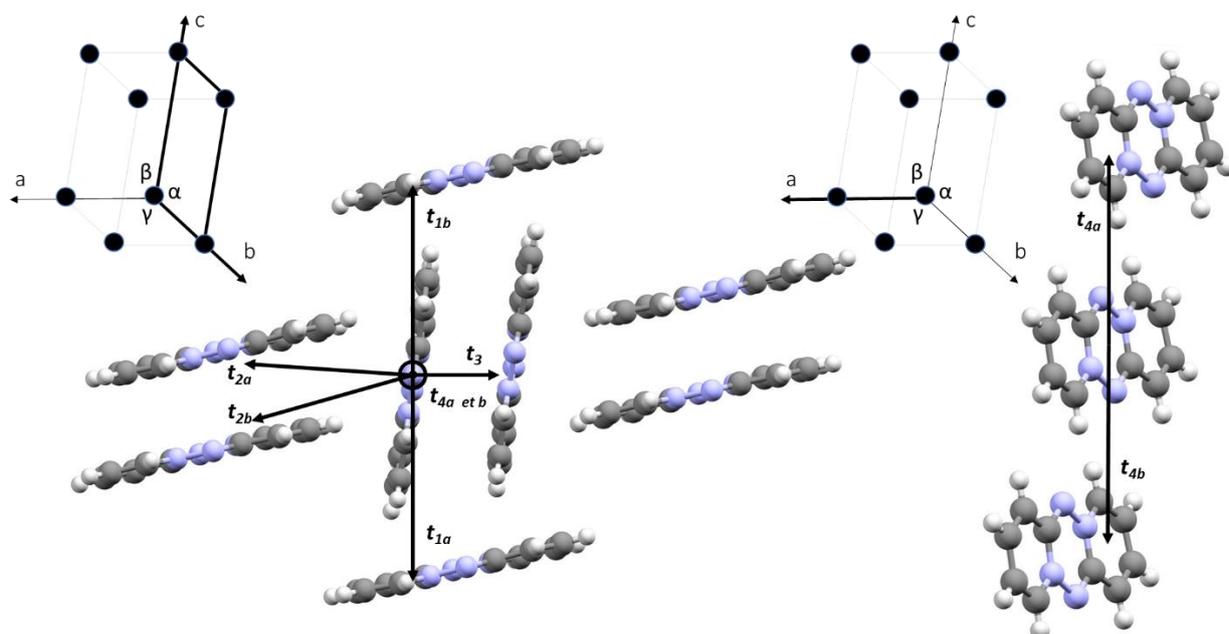


Figure IV.22 : Représentation sous forme de vecteurs des intégrales de transfert t_i au sein de la maille de Tz-H₂. Dans le plan (**bOc**) à gauche et dans la direction (**Oa**) à droite.

Pour la Tz-H₂, on compte donc a priori 4 groupes d'intégrales distinctes (de t_1 à t_4). On commence par calculer les grandeurs associées au couplage entre les deux orbitales HOMO des fragments (*Tableau IV.7*) :

HOMO fragment 1 / HOMO fragment 2					
Canal	t (eV)	ϵ_1 (eV)	ϵ_2 (eV)	S (eV)	$t_{\text{effective}}$ (eV)
t_{1a}	0.0140	-3.9861	-4.1937	-0.0016	0.0076
t_{1b}	-0.0140	-4.2013	-3.9911	0.0016	0.0076
t_{2a}	-0.0260	-4.1989	-3.9453	0.0028	0.0146
t_{2b}	-0.0260	-3.9453	-4.1989	0.0028	0.0146
t_3	0.0739	-4.0173	-4.0173	-0.0048	0.0550
t_{4a}	-0.0041	-4.0670	-4.0535	0.0004	0.0024
t_{4b}	-0.0091	-4.0535	-4.0535	0.0012	0.0041

Tableau IV.7 : Valeurs de S_{ij} , t_{ij} , ϵ_i , ϵ_j et $t_{\text{effective}}$ pour le couplage entre les orbitales HOMO des deux fragments de la Tz-H₂.

On peut remarquer plusieurs choses. D'abord, on peut comparer les énergies de site ϵ_1 et ϵ_2 . On remarque qu'il existe des canaux pour lesquels leur valeur est très différente ou à l'inverse identique. C'est bien en accord avec ce qui a été discuté plus haut dans la partie d'étude bibliographique. Lorsque, au sein d'un dimère, on peut passer d'une molécule à une autre par simple translation alors les énergies de site sont identiques et on peut appliquer l'approximation ESD. Pour le canal t_3 par exemple, si on translate une molécule on obtient directement la deuxième ($\epsilon_1 = \epsilon_2 = -4.0173$ eV). En revanche, pour

les canaux t_{1a} et t_{1b} les valeurs sont très différentes. Il faut faire des opérations de rotation pour passer d'une molécule à l'autre. L'approximation ESD n'aurait pas été satisfaisante ici. Ensuite, on peut s'intéresser à la valeur finale de $t_{\text{effective}}$, qui maximale pour le canal t_3 et minimale pour le canal t_{4a} . On pouvait s'y attendre puisque dans le premier cas les molécules se font quasiment face (les zones de recouvrement entre les électrons est très grande) alors que dans le deuxième cas, les molécules n'interagissent pas de manière longitudinale (donc pas dans la direction des orbitales du squelette aromatique). Ici aussi on confirme ce qui avait été discuté dans le premier chapitre, les molécules qui s'agencent dans des plans les unes au-dessus des autres peuvent favoriser le transfert de charges. On peut effectuer le même tableau avec cette fois l'interaction entre les orbitales LUMO des deux fragments pour quantifier le transport d'électrons (*Tableau IV.8*).

LUMO fragment 1 / LUMO fragment 2					
Canal	t (eV)	ϵ_1 (eV)	ϵ_2 (eV)	S (eV)	$t_{\text{effective}}$ (eV)
t_{1a}	0.0252	-2.8785	-2.6065	-0.0030	0.0170
t_{1b}	0.0252	-2.6965	-2.8785	-0.0030	0.0170
t_{2a}	-0.0641	-2.6537	-2.8731	0.0084	0.0408
t_{2b}	-0.0641	-2.8796	-2.6575	0.0084	0.0408
t_3	-0.0066	-2.7212	-2.7212	0.0050	0.0069
t_{4a}	-0.0208	-2.7096	-2.7286	0.0039	0.0101
t_{4b}	-0.0451	-2.7389	-2.7389	0.0053	0.0305

Tableau IV.8 : Valeurs de S_{ij} , t_{ij} , ϵ_i , ϵ_j et $t_{\text{effective}}$ pour le couplage entre les orbitales LUMO des deux fragments de la Tz-H₂.

Dans ce cas, les mêmes tendances sont observées mis à part pour le cas de t_3 qui cette fois se retrouve être la valeur de $t_{\text{effective}}$ la plus faible. L'interaction en sandwich entre les deux orbitales LUMO des deux fragments semble donc largement défavorisée. Une explication possible à cela est que si on regarde l'allure de la répartition de la densité électronique des orbitales HOMO et LUMO pour Tz-H₂, elles sont différentes. En configuration sandwich décalée, lors de l'interaction HOMO-HOMO par exemple, il va y avoir beaucoup moins de zones avec des recouvrements négatifs par rapport au cas de l'interaction LUMO-LUMO. Dans ce dernier cas, il y a beaucoup plus de nœuds et cela peut conduire à des zones de recouvrement négatif (opposition de phase) (*Figure IV.23*).

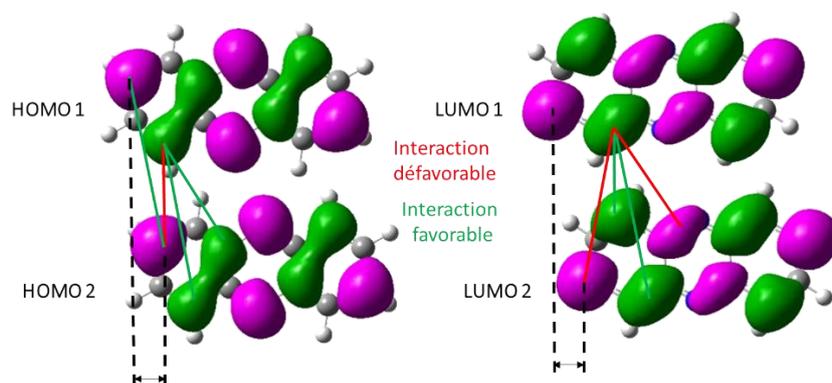


Figure IV.23 : Dimères correspondant à l'interaction de t_3 . Les molécules sont décalées de l'ordre d'une liaison covalente comme le montre la DRX (les atomes d'azote ne sont pas en face). A gauche l'interaction HOMO-HOMO, à droite l'interaction LUMO-LUMO.

On voit, qu'en fonction de la direction est de l'interaction qu'on considère, on ne va pas avoir le même phénomène de transfert favorisé a priori.

Pour la suite, on montrera seulement les valeurs finales de $t_{\text{effective}}$ en fonction des différents canaux.

Pour les tétrazines di-halogénées $Tz-pX_2$, comme il a été montré précédemment l'arrangement cristallin est très différent. On s'attend donc à avoir un nombre d'intégrales de transfert très différent aussi. Dans le cas de $Tz-pCl_2$, l'environnement proche d'une molécule de la maille cristalline est très symétrique, il existe donc des paires de paires de dimères équivalentes (Figure IV.24).

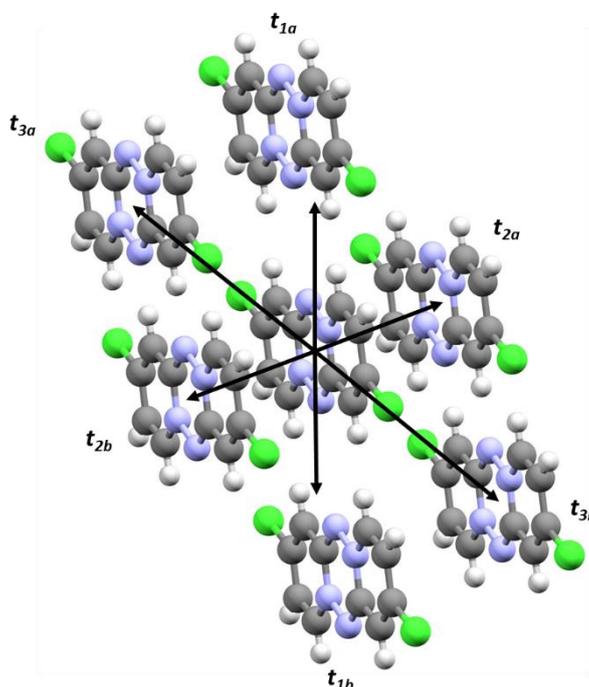


Figure IV.24 : Représentation sous forme de vecteurs des intégrales de transfert t_i au sein de la maille de $Tz-pCl_2$.

Il semblerait qu'il y ait seulement trois paires d'intégrales distinctes. Les calculs montrent qu'il y a effectivement des paires équivalentes qui possèdent la même valeur d'intégrale de transfert généralisée (*Tableau IV.9*).

Canal	HOMO 1 / HOMO 2	LUMO 1 / LUMO 2
	$t_{\text{effective}}^{\text{trous}}$ (eV)	$t_{\text{effective}}^{\text{électrons}}$ (eV)
t_{1a}	0.0071	0.0190
t_{1b}	0.0071	0.0190
t_{2a}	0.0056	0.0057
t_{2b}	0.0056	0.0057
t_{3a}	0.0150	0.0350
t_{3b}	0.0150	0.0350

Tableau IV.9 : Valeurs des $t_{\text{effective}}$ en fonction des différents canaux pour les fragments HOMO et LUMO de la molécule de Tz-*p*Cl₂.

Le transport de charge se fait selon moins de directions dans le cas de ce composé que dans celui de la Tz-H₂. C'est déjà un résultat important puisqu'ici on montre qu'en ajoutant que deux atomes on change totalement une grandeur qui intervient directement dans le phénomène de transport de charge.

Pour la deuxième tétrazine Tz-*p*Br₂, le motif est moins symétrique et semble montrer cette fois quatre groupes de dimères différents (Figure IV.25).

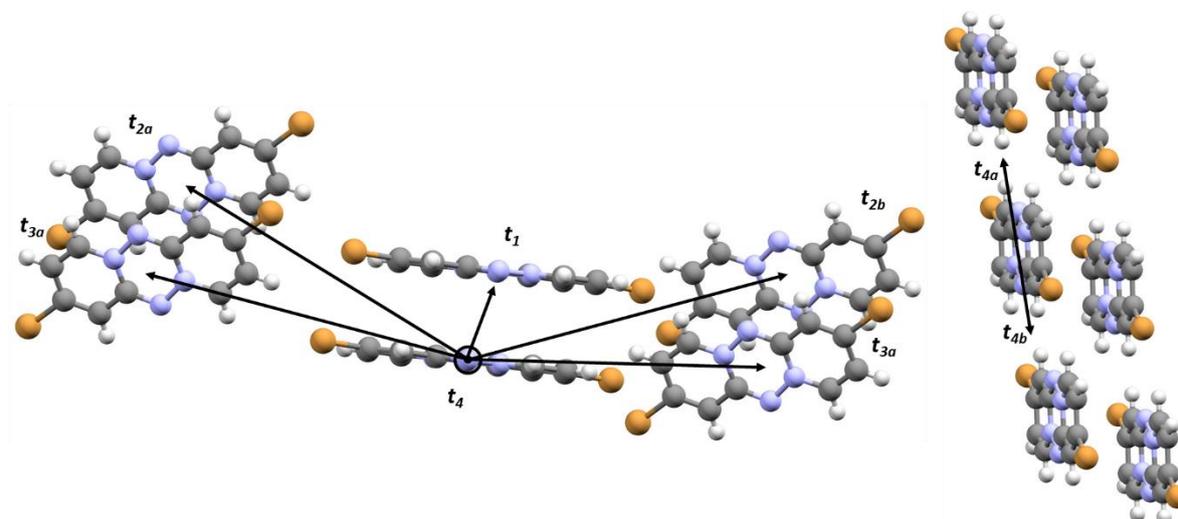


Figure IV.25 : Représentation sous forme de vecteurs des intégrales de transfert t_i au sein de la maille de Tz-*p*Br₂.

Les valeurs sont présentées dans le *Tableau IV.10*.

Canal	HOMO 1 / HOMO 2	LUMO 1 / LUMO 2
	$t_{\text{effective}}^{\text{trous}}$ (eV)	$t_{\text{effective}}^{\text{électrons}}$ (eV)
t_1	0.0832	0.0485
t_{2a}	0.0002	0.0050
t_{2b}	0.0002	0.0050
t_{3a}	0.0020	0.0006
t_{3b}	0.0020	0.0006
t_{4a}	0.0090	0.0210
t_{4b}	0.0090	0.0160

Tableau IV.10 : Valeurs des $t_{\text{effective}}$ en fonction des différents canaux pour les fragments HOMO et LUMO de la molécule de Tz-*p*Br₂.

On voit ici que la valeur maximale de l'intégrale de transfert généralisée est celle correspondant à t_{1a} qui est celle selon la direction du π -stacking. Les valeurs pour les t_2 et les t_3 sont très faibles. A cause de l'orientation des molécules entre elles, les zones de recouvrement entre les orbitales LUMO ou HOMO sont très faibles. Par rapport à Tz-*p*Cl₂, on a une direction en plus.

Pour la dernière tétrazine di-halogénée Tz-*p*I₂, les interactions sont très nombreuses et très différentes. Le nombre d'intégrales de transfert à considérer est radicalement plus important que dans le cas de Tz-*p*Cl₂ et Tz-*p*Br₂. C'est cohérent avec les mesures d'angles et de distances cristallographiques qui montraient pour ce composé des valeurs dissymétriques (l'environnement de chaque atome de part et d'autre de la molécule n'est pas équivalent). Afin de rendre plus visible les paires de dimères différents, on change le mode d'affichage des molécules et on leur attribue des couleurs (*Figure IV.26*). Il est difficile de voir quels dimères sont équivalents ici.

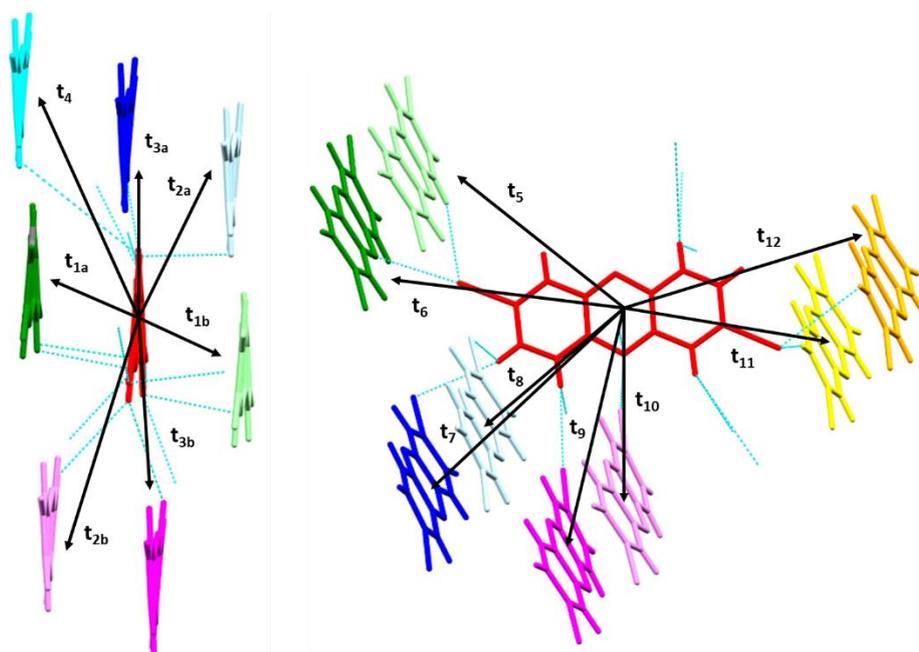


Figure IV.26 : Représentation sous forme de vecteurs des intégrales de transfert t_i au sein de la maille de Tz- pl_2 . La molécule en rouge est prise comme celle commune à tous les dimères. Les trains bleu clair représentent les liens avec les plus proches voisins.

Les résultats sont présentés dans le *Tableau IV.11*.

Canal	HOMO 1 / HOMO 2	LUMO 1 / LUMO 2
	$t_{\text{effective}}^{\text{trous}}$ (eV)	$t_{\text{effective}}^{\text{électrons}}$ (eV)
t_{1a}	0.0976	0.0676
t_{1b}	0.0976	0.0676
t_{2a}	0.0034	0.0537
t_{2b}	0.0003	0.0027
t_{3a}	0.0041	0.0127
t_{3b}	0.0002	0.0035
t_4	0.0005	0.0021
t_5	0.0002	0.0033
t_6	0.0010	0.0035
t_7	0.0001	0.0017
t_8	0.0011	0.0080
t_9	0.0002	0.0033
t_{10}	0.0010	0.0034
t_{11}	0.0001	0.0017
t_{12}	0.0010	0.0080

Tableau IV.11 : Valeurs des $t_{\text{effective}}$ en fonction des différents canaux pour les fragments HOMO et LUMO de la molécule de Tz- pl_2 .

La première chose à remarquer est qu'il y a bien beaucoup plus d'intégrales différentes que dans les autres tétrazines. La seconde chose est que la valeur la plus grande est selon le canal t_1 qui correspond bien au dimère en sandwich pour lequel l'interaction est logiquement maximale. Les autres valeurs sont très faibles. La présence des atomes d'iode contrebalance totalement les interactions avec des forts recouvrements favorable au transport de charges.

La première conclusion est qu'en fonction de la nature des atomes d'halogène on peut changer drastiquement le nombre de canaux vecteurs pour le transfert de charge et la valeur de l'intégrale de transfert associée.

Qu'en est-il avec la tétrazine fonctionnalisée et celles polycycliques différentes ?

Pour ces trois derniers cas, structurellement on observe des grandes différences (dimension, degrés de liberté, polarisation).

Dans le cas de la $Tz-mPh^tBu_2$ l'introduction des groupements Ph^tBu conduit à une régularité semblable à celle obtenue pour le composé $Tz-pCl_2$ (Figure IV.27).

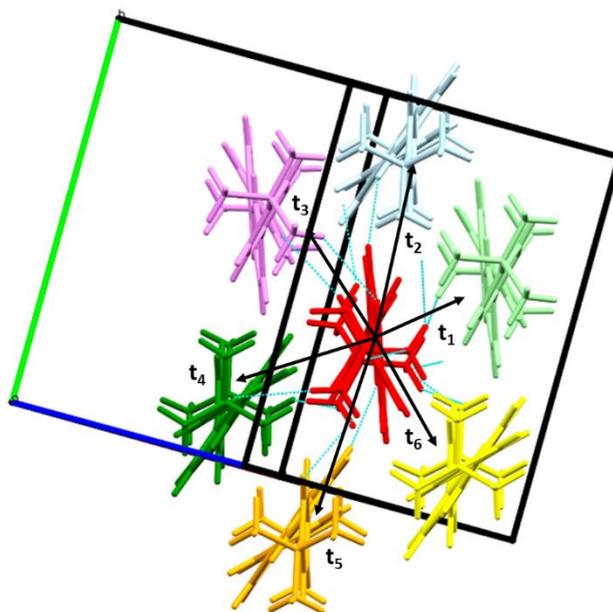


Figure IV.27 : Représentation sous forme de vecteurs des intégrales de transfert t_i au sein de la maille de $Tz-mPh^tBu_2$. La molécule en rouge est prise comme celle commune à tous les dimères. Les traits bleu clair représentent les liens avec les plus proches voisins.

Les résultats sont présentés dans le *Tableau IV.12*.

Canal	HOMO 1 / HOMO 2	LUMO 1 / LUMO 2
	$t_{\text{effective}}^{\text{trous}}$ (eV)	$t_{\text{effective}}^{\text{électrons}}$ (eV)
t_1	0.0531	0.0052
t_2	0.0060	0.0010
t_3	0.0124	0.0035
t_4	0.0009	0.0130
t_5	0.0060	0.0010
t_6	0.0009	0.0130

Tableau IV.12 : Valeurs des $t_{\text{effective}}$ en fonction des différents canaux pour les fragments HOMO et LUMO de la molécule de Tz-*m*Ph^tBu₂.

Les paires d'intégrales (t_4 ; t_6) et (t_2 ; t_5) sont équivalentes. L'introduction de groupements encombrants de ce type ne déstructure pas totalement la maille cristalline.

Enfin les deux dernières tétrazines dithiazolo[3,2-b:3',2'-e][1,2,4,5]tétrazine et [1,2,4,5]tétrazino[1,6-a:4,3-a']diquinoxaline il est plus difficile de voir les dimères équivalents. On commence par la tétrazine Tz-thiazole (Figure IV.28).

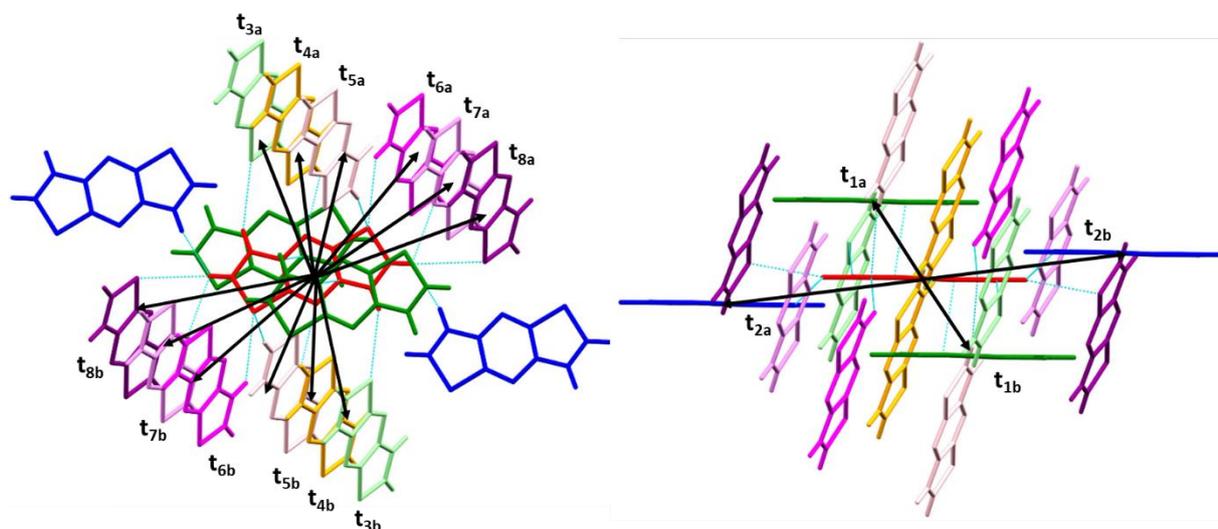


Figure IV.28 : Représentation sous forme de vecteurs des intégrales de transfert t_i au sein de la maille de la dithiazolo[3,2-b:3',2'-e][1,2,4,5]tétrazine. La molécule en rouge est prise comme celle commune à tous les dimères. Les trains bleu clair représentent les liens avec les plus proches voisins.

Les valeurs obtenues pour les intégrales de transfert sont présentées dans le *Tableau IV.13*.

Canal	HOMO 1 / HOMO 2	LUMO 1 / LUMO 2
	$t_{\text{effective}}^{\text{trous}}$ (eV)	$t_{\text{effective}}^{\text{électrons}}$ (eV)
t_1	0.0825	0.0280
t_2	0.0046	0.0011

t_3	0.0030	0.0142
t_4	0.0114	0.0210
t_5	0.0012	0.0004
t_6	0.0030	0.0140
t_7	0.0114	0.0210
t_8	0.0012	0.0004

Tableau IV.13 : Valeurs des $t_{\text{effective}}$ en fonction des différents canaux pour les fragments HOMO et LUMO de la molécule de dithiazolo[3,2-b:3',2'-e][1,2,4,5]tétrazine.

Pour la dernière tétrazine les intégrales de transfert sont encore plus complexes à déterminer puisqu'il existe une intégrale de transfert au sein même de l'unité asymétrique et des intégrales de transfert pour la molécule en rouge et pour la verte (*Figure IV.29*).

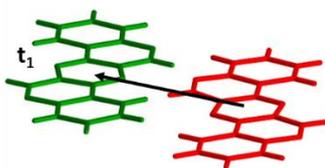


Figure IV.29 : Unité asymétrique dans la maille du composé Tz-penta. Avec son intégrale de transfert associée.

La visualisation des dimères voisins présente donc un grand nombre de molécules (*Figure IV.30*).

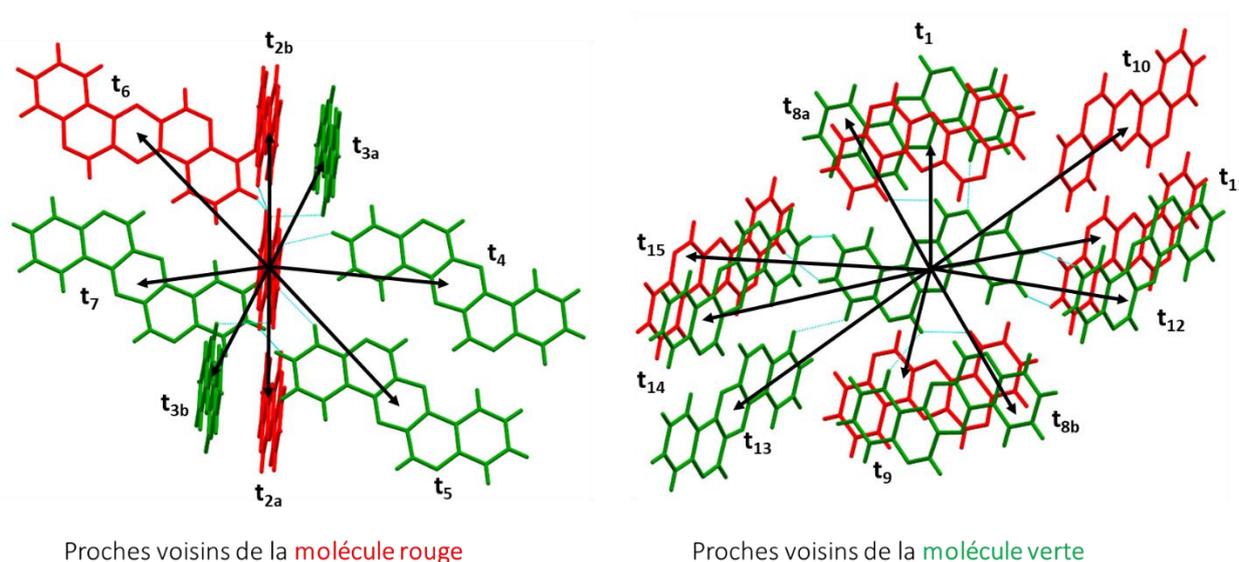


Figure IV.30 : Représentation sous forme de vecteurs des intégrales de transfert t_i au sein de la maille de la Tz-penta. A gauche la molécule rouge est prise comme origine pour les t_i et à droite c'est la molécule verte. Les traits bleu clair représentent les liens avec les plus proches voisins.

Les résultats pour les intégrales de transfert sont présentés dans le *Tableau IV.14*.

Canal	HOMO 1 / HOMO 2	LUMO 1 / LUMO 2
	$t_{\text{effective}}^{\text{trous}}$ (eV)	$t_{\text{effective}}^{\text{électrons}}$ (eV)
t_1	0.0140	0.0075
t_{2a}	0.0067	0.0060
t_{2b}	0.0067	0.0060
t_{3a}	0.0140	0.0070
t_{3b}	0.0140	0.0070
t_4	0.0010	0.0090
t_5	0.0062	0.0033
t_6	0.0026	0.0030
t_7	0.0014	0.0070
t_{8a}	0.0070	0.0070
t_{8b}	0.0070	0.0070
t_9	0.0140	0.0070
t_{10}	0.0026	0.0014
t_{11}	0.0010	0.0090
t_{12}	0.0030	0.0170
t_{13}	0.0006	0.0020
t_{14}	0.0030	0.00020
t_{15}	0.0014	0.0070

Tableau IV.14 : Valeurs des $t_{\text{effective}}$ en fonction des différents canaux pour les fragments HOMO et LUMO de la molécule de Tz-penta.

On voit ici que le transfert de charge peut se faire dans beaucoup de directions.

Que donnent alors ces tétrazines lorsque qu'on les incorpore dans un dispositif ?

C. Dispositif et mesure de la mobilité de charge pour quelques tétrazines.

1. Incorporation des tétrazine sur des supports, propriétés morphologiques et topographiques.

Cette partie fait appel au tout début de cette thèse, dans le chapitre d'étude bibliographique. Ici on veut voir si on arrive à monter un dispositif en couches superposées comme plus haut et plus particulièrement un dispositif de type transistor pour pouvoir mesurer la mobilité des charges. Il est à noter ici on ne fera de transistor à effet de champ à proprement parlé (cela demanderait plus de temps),

il s'agira juste d'un dispositif préliminaire qui permettra de remonter à une valeur de mobilité μ . C'est les molécules de tétrazine qui feront office de couche organique centrale et dont on veut étudier les propriétés. Dans cette partie deux molécules ont pu être mises en dispositifs pour mesurer la mobilité de charges associée. Ces deux molécules sont la Tz-thio et la Tz-penta. Elles ont été choisies car elles sont toutes les deux solubles dans les solvants organiques aromatiques (comme le chlorobenzène ou le toluène) largement utilisés dans ce domaine. Les résultats présentés ici seront préliminaires.

Comme il a été discuté dans le premier chapitre, les propriétés moléculaires sont très importantes pour les performances d'un dispositif mais la morphologie macroscopique et la construction même des différentes couches sont des paramètres tout aussi importants. On se propose donc d'abord d'étudier la formation de la couche organique.

Pour cela, on commence par dissoudre le composés Tz-thio dans du toluène et du chlorobenzène pour ensuite déposer les solutions sur des supports en verre ou en silicone. Les solutions sont déposée à l'aide de la méthode spin-coating. Afin d'observer l'allure du film formé, on procède à la réalisation d'images par microscopie confocale (qui va permettre d'avoir une très bonne résolution sur des faibles profondeurs de champs). Les premiers résultats montrent un film homogène de manière globale mais faisant apparaître une structure granuleuse qui correspond à des agrégats cristallins du composé (*Figure IV.31*). La même expérience a été réalisée cette fois sur un substrat en silicone. Ici aussi on remarque un film globalement homogène mais on distingue très bien les cristaux en fines aiguilles de la tétrazine (*Figure IV.32*). La nature du support ici n'a pas d'influence notable sur l'aspect et la morphologie du film déposé. On peut donc tenter de changer les conditions de déposition afin de voir si cela a une influence. La même solution est donc déposée sur un substrat en silicone mais cette fois avec une vitesse de rotation deux fois moins grande (1000 rpm). Le résultat est très similaire au premier, le film est globalement homogène et la taille des cristaux (de l'ordre d'une dizaine de micromètres) est très légèrement plus grande avec la plus faible vitesse de rotation (les cristaux ont plus de temps de croissance qu'avec une vitesse élevée) (*Figure IV.33*).

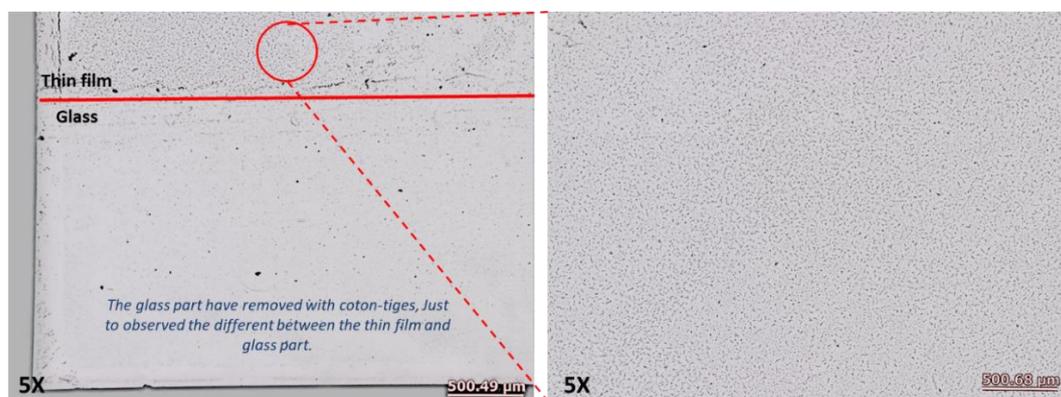


Figure IV.31 : Images de microscopie confocale. Solution de Tz-thio ($2.5 \text{ mg} \cdot 0.5 \text{ mL}^{-1}$) dans le chlorobenzène sur lame de verre. Conditions de déposition : spin-coating, 2000 rpm, 45s, 20°C .

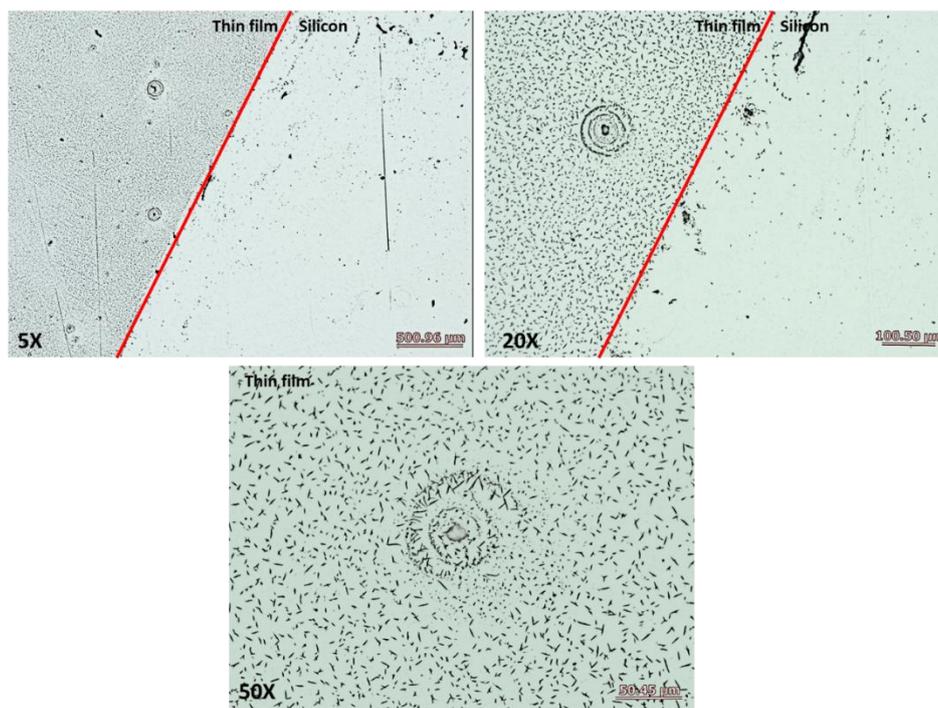


Figure IV.32 : Images de microscopie confocale. Solution de Tz-thio ($2.5 \text{ mg} \cdot 0.5 \text{ mL}^{-1}$) dans le chlorobenzène sur silicone. Conditions de déposition : spin-coating, 2000 rpm, 45s, 20°C .

Pour l'autre composé Tz-penta, les résultats sont très similaires concernant l'aspect globale du film, il est homogène. Cependant il présente une meilleure solubilité dans le toluène (par rapport au chlorobenzène) et des cristallites beaucoup plus petites dans le cas de la Tz-thio (Figure IV.34).



Figure IV.33 : Images de microscopie confocale. Solution de Tz-thio ($2.5 \text{ mg} \cdot 0.5 \text{ mL}^{-1}$) dans le chlorobenzène sur silicone. Conditions de déposition : spin-coating, 2000 rpm, 45s, 20°C (à gauche) et 1000 rpm, 45s, 20°C (à droite).

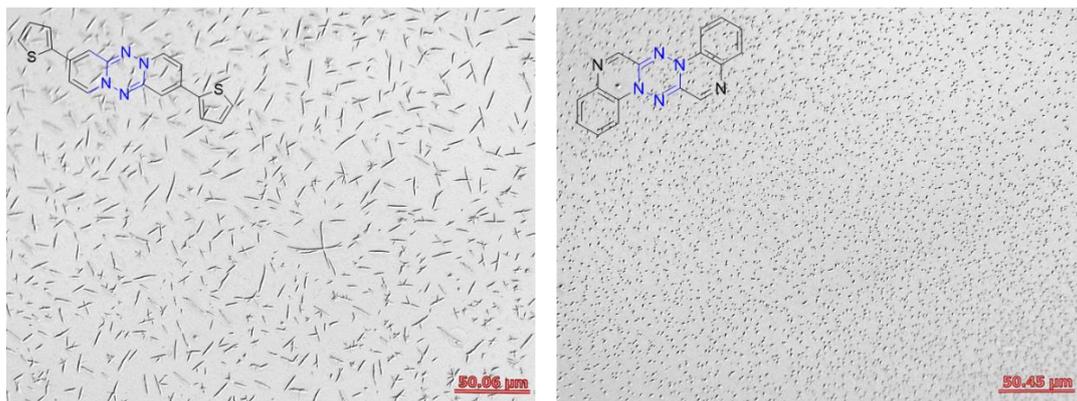


Figure IV.34 : Images de microscopie confocale. Solution de Tz-thio ($2.5 \text{ mg} \cdot 0.5 \text{ mL}^{-1}$) (à gauche) et de Tz-penta (à droite) dans le chlorobenzène sur silicone. Conditions de déposition : spin-coating, 1000 rpm, 45s, 20°C .

Grâce à cette méthode de microscopie on peut donc voir que les films formés sont globalement homogènes mais qu'à petite échelle on se rend compte que les agrégats vont avoir des tailles variables. On peut émettre l'hypothèse que cela va avoir un impact direct sur le transfert de charge puisqu'il a été étudié uniquement dans le cas d'une maille cristalline jusqu'à présent.

Afin de mieux rendre compte de la rugosité du film déposé, et d'avoir une image de la topographie de surface du film, des expériences de microscopie à force atomique (AFM) ont été réalisées sur les échantillons de Tz-thio (Figure IV.35). Ces données permettent de reconstituer la topographie de l'échantillon qui montre cette fois une surface d'épaisseur irrégulière. Les endroits où se trouvent les cristaux correspondent à des maxima selon la direction de l'axe **z** tandis que les zones sans cristaux sont des minima. Par exemple, sur une portion de film, on mesure une amplitude selon l'axe **z** de l'ordre du micromètre (Figure IV.36).

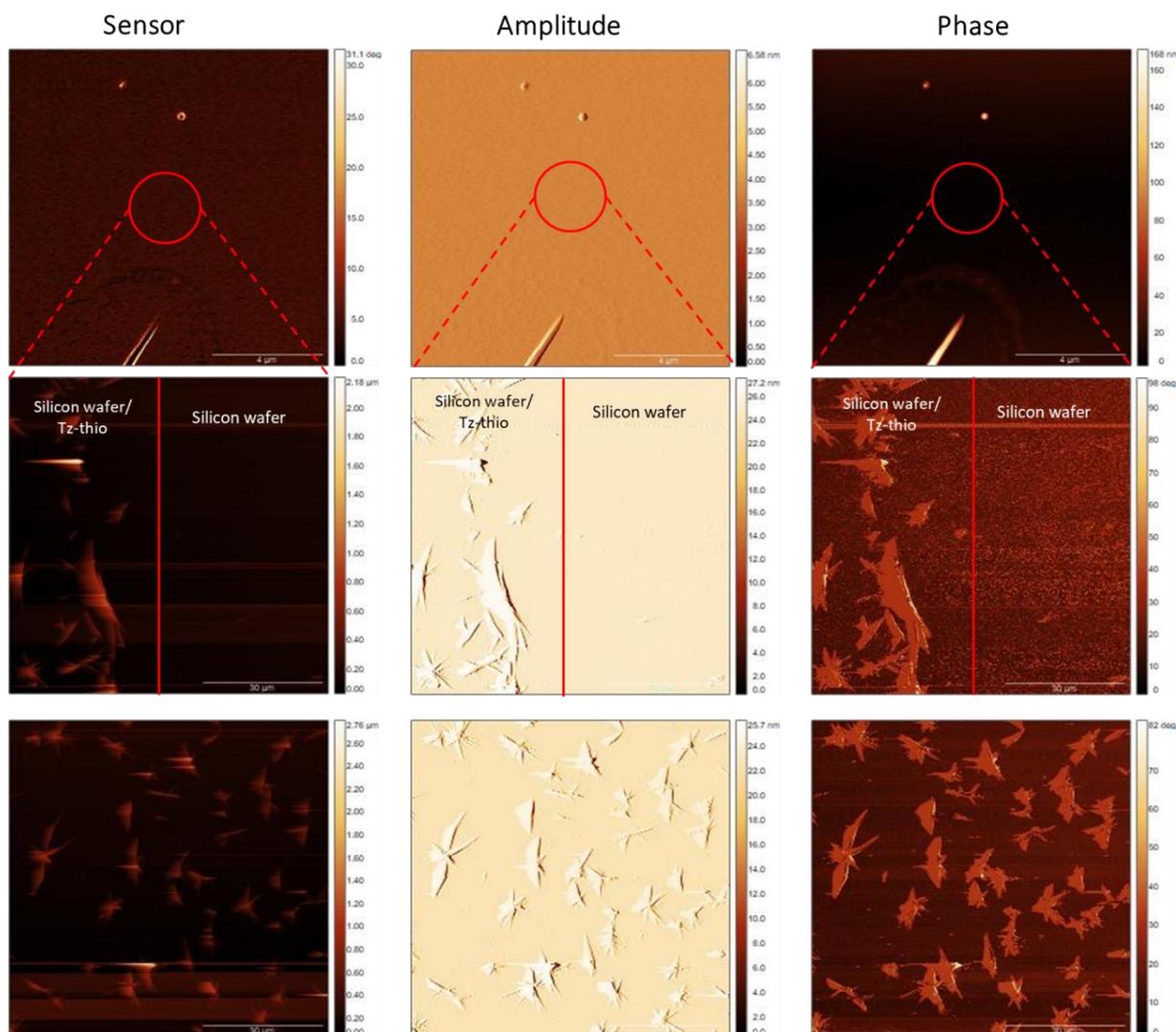


Figure IV.35 : Images d'AFM pour le sensor selon l'axe z (à gauche), pour l'amplitude (au centre) et pour la phase (à droite) du film sur substrat de silicone du composé Tz-thio.

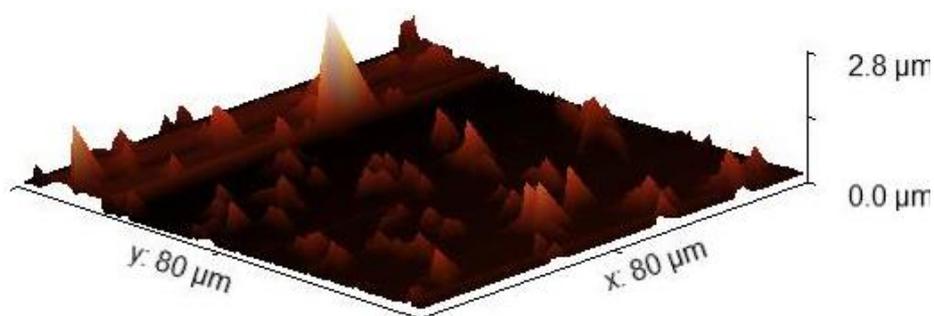


Figure IV.36 : Topographie de surface du film de Tz-thio.

Ces données permettent de tracer un profil d'épaisseur de l'échantillon. Deux profils sont donc tracés en fonction des deux conditions de dépôts : à 2000 rpm et à 1000 rpm (*Figure IV.37*). Les zones rouges

correspondent aux zones sans le film de tétrazine prises comme valeurs de référence et les zones vertes ont été choisies à des endroits pour lesquels l'épaisseur était localement la plus constante possible.

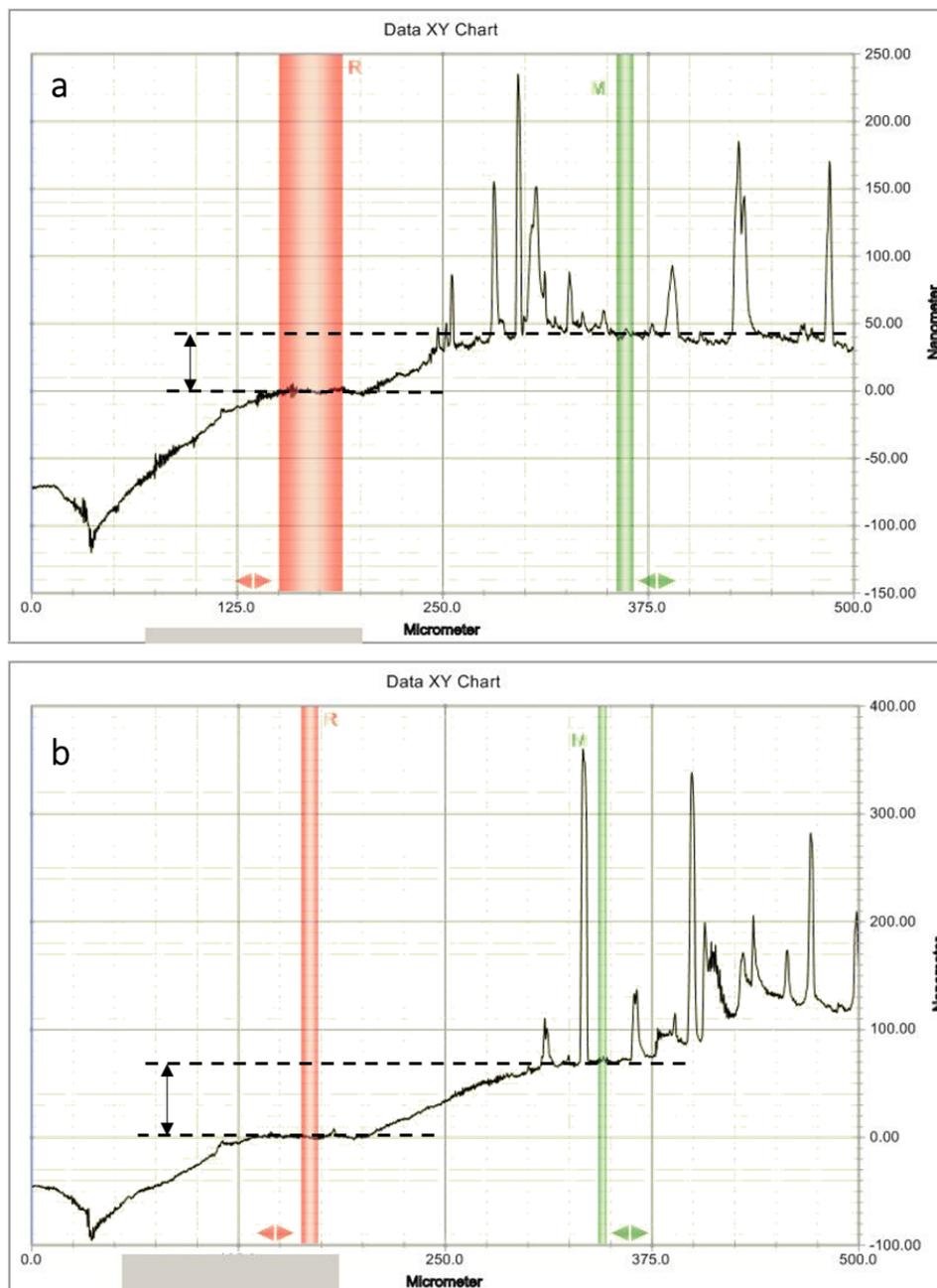


Figure IV.37 : Profils d'épaisseur de l'échantillon de Tz-thio. Conditions de dépôt : spin-coating, 2000 rpm, 45s, 20°C (en haut) et 1000 rpm, 45s, 20°C (en bas).

Sur ces deux graphes on voit bien qu'il existe des pics, qui correspondent aux endroits de forte agrégation comme le montrait la topologie de surface obtenue en AFM. Pour les conditions a (2000 rpm, 45s, 20°C), on mesure une épaisseur moyenne de $e = 45 \pm 3 \text{ nm}$, et pour les conditions b (1000 rpm, 45s, 20°C) on mesure une épaisseur moyenne de $e = 75 \pm 3 \text{ nm}$. C'est cohérent avec le fait que si la vitesse de rotation diminue, le film sera plus épais, il sera beaucoup moins sujet à la force axifuge

qui a tendance à éjecter le film sur les côtés et à l'amincir. Expérimentalement on pourra donc adapter l'épaisseur de la couche active au sein du dispositif au besoin.

Maintenant que l'état de la couche organique est mieux élucidé, que se passe-t-il si on l'incorpore dans un montage à plusieurs couches ?

2. Assemblage des dispositifs pour la mesure de μ_{e^-} et μ_{h^+} .

Pour mesurer une valeur de mobilité de charges au laboratoire, on peut faire assembler un dispositif en couches superposées comme mentionné dans le premier chapitre. Macroscopiquement ces dispositifs vont s'effectuer à l'aide de pochoirs avec plusieurs géométries (*Figure IV.38*).

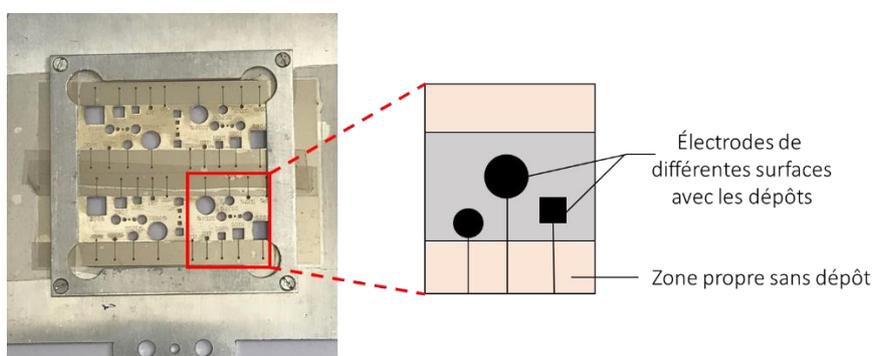


Figure IV.38 : Plaques de pochoirs pour la fabrication d'électrodes circulaires à plusieurs surfaces.

Deux types de dispositifs vont être mis en plus ici. Le premier pour mesurer la mobilité des trous μ_{h^+} et le deuxième pour mesurer la mobilité des électrons μ_{e^-} . Le mode d'assemblage de ces deux dispositifs se fait selon la même méthodologie. En revanche c'est leur composition qui va varier. Le premier dispositif se compose d'un substrat en verre sur lequel on dépose d'abord une couche d'oxyde d'indium-étain (ITO) et une couche d'un mélange de polymère PEDOT:PSS. Cette dernière va servir de couche intermédiaire entre l'anode et la couche active. En effet ce matériau composite est formé d'une partie conductrice dopée positivement (le Poly(3,4-éthylèneDiOxyThiophène)) et d'une autre partie cette fois partiellement chargée négativement (le Poly(Styrène Sulfonate) de sodium) (*Figure IV.39*). Cette couche de matériau transparente et ductile va avoir trois rôles. Le premier est qu'elle va être transporteuse de trous entre la couche active et la couche d'ITO. Elle possède un travail de sortie (c'est-à-dire le travail thermodynamique minimum (donc une énergie) nécessaire pour retirer un électron de la matrice solide et l'envoyer à un point immédiatement à proximité de la surface) plus élevé (-5.0 eV) que celui de la couche d'ITO (-4.7 eV) ce qui va réduire la barrière d'énergie à franchir pour les trous entre ces deux couches. Le second rôle est celui de lisser la couche d'ITO pour améliorer la conductivité et enfin le dernier est d'éviter que la couche d'ITO diffuse dans la couche organique.

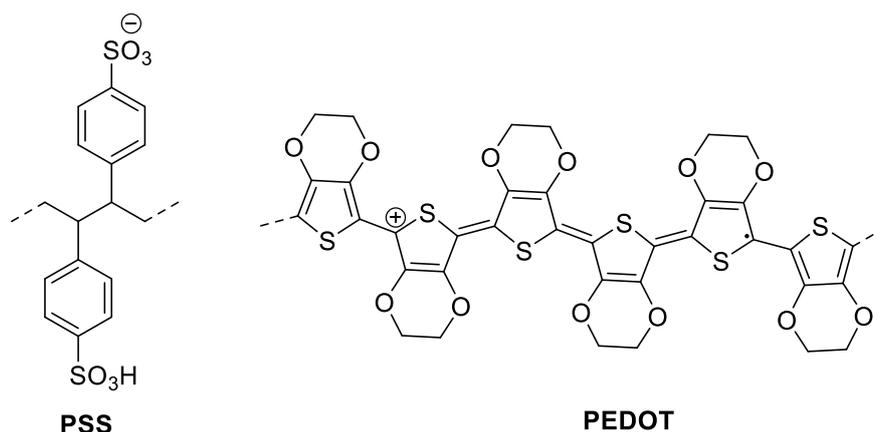


Figure IV.39 : Structures du PSS (à gauche) et du PEDOT (à droite).

Viens ensuite la couche organique active de tétrazine qu'on dépose par spin-coating et enfin on dépose une couche d'or en tant que cathode pour fermer le circuit.

Le second dispositif, qui va servir pour mesurer μ_{e^-} cette fois est composé d'abord d'un substrat en verre, d'une couche d'ITO et d'une couche de dioxyde d'étain SnO_2 . Cette couche est de type n et possède une forte valeur de mobilité électronique ($\mu_{e^-} \approx 250 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) qui va minimiser la perte Ohmique au sein du dispositif. Elle va donc conduire les électrons et bloquer les trous (ce qui prévient des recombinaisons de charges à l'interface avec la couche active). Il vient ensuite la couche active organique puis juste avant la cathode d'aluminium s'insère une couche de fluorure de lithium LiF. Cette couche à juste pour but de faciliter l'extraction d'électrons car elle génère des moments dipolaires permanents à l'interface (liaison Li-F très polarisée). Les deux dispositifs sont présentés sur la (Figure IV.40).

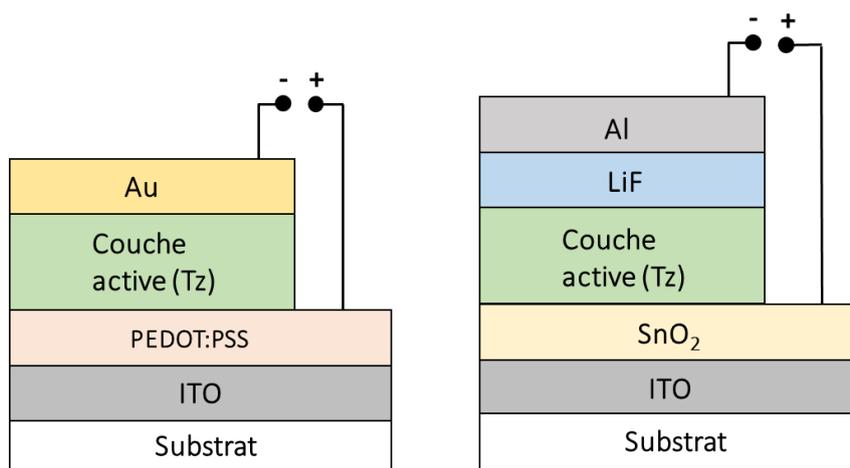


Figure IV.40 : Schémas des dispositifs pour la mesure de la mobilité des trous μ_{h^+} (à gauche) et celle des électrons μ_{e^-} (à droite).

3. Mesure du courant limité par la charge d'espace (Space Charge Limited Current (SCLC)).

La méthode Space Charge Limited Current (SCLC) a été utilisée pour évaluer la mobilité des trous et des électrons dans la couche des semi-conducteurs organiques. Cette méthode est fondée sur la relation entre la densité de courant \mathbf{J} (en $\mathbf{A \cdot cm^{-2}}$) et la tension \mathbf{V} (en \mathbf{V}). La notion de densité de courant intervient dans l'expression de l'intensité du courant \mathbf{I} (en \mathbf{A}) qui traverse une surface \mathbf{S} orientée et est défini par :

$$\mathbf{I} = \iint_{\mathbf{S}} \vec{\mathbf{J}} \cdot \vec{\mathbf{dS}} \quad (\text{IV. 7})$$

Un courant limité par la charge d'espace (c'est-à-dire lorsqu'il y a une accumulation de charges dans une région de l'espace mais qu'on la traite comme un continuum de charge répartie dans la zone de l'espace et non plus comme constituée de charges distinctes ponctuelles) est produit lorsque le contact entre le métal et la couche de semi-conducteur est dit ohmique, c'est-à-dire lorsque la résistance du métal est négligeable par rapport à celle du semi-conducteur. L'électrode se comporte alors comme une réserve de charge infinie et le courant n'est limité que par le volume du semi-conducteur. Une charge d'espace se forme alors au voisinage de l'interface qui tend à s'opposer au passage du courant. Dans ce régime particulier, on peut déterminer la mobilité μ (en $\mathbf{cm^{-2} \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}}$) pour le matériau d'épaisseur \mathbf{L} grâce au lien entre \mathbf{J} et \mathbf{V} donné par la loi de Mott Gurney :

$$J_{\text{SCLC}} = \frac{9}{8} \cdot \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{L^3} \cdot \mu \cdot V^2 \quad (\text{IV. 8})$$

Qui donne :

$$\mu = \frac{8}{9} \cdot \frac{L^3}{\epsilon_0 \epsilon_r} \cdot \frac{J_{\text{SCLC}}}{V^2} \approx 3.35 \cdot 10^{12} \frac{L^3}{V^2} J_{\text{SCLC}} \quad (\text{IV. 9})$$

Avec ϵ_0 , la permittivité du vide ($\epsilon_0 = 854187 \cdot 10^{-14} \mathbf{F \cdot cm^{-1}}$), et ϵ_r la constante diélectrique du milieu ($\epsilon_r \approx 3$ est une valeur communément acceptée) et \mathbf{L} , l'épaisseur de la couche organique active (en \mathbf{cm}). On peut linéariser l'expression précédente en passant au logarithme décimal :

$$\log(\mathbf{J}) = \log\left(\frac{9}{8} \cdot \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{L^3} \cdot \mu\right) + 2 \cdot \log(\mathbf{V}) \quad (\text{IV. 10})$$

Si on trace le graphe montrant une évolution de $\mathbf{J_{SCLC}}$ en fonction de \mathbf{V} tracé en double échelle logarithmique on montre deux zones séparées par la rupture de pente entre deux droites. La première est une zone de régime ohmique (il y a bien une relation de proportionnalité entre le courant qu'on applique et la tension et la seconde une zone limitée par la charge d'espace (qui est dite zone de Mott

Gurney ou régime de charge d'espace (*Figure IV.41*). C'est dans cette dernière zone qu'on pourra déterminer la valeur des mobilités de charges.

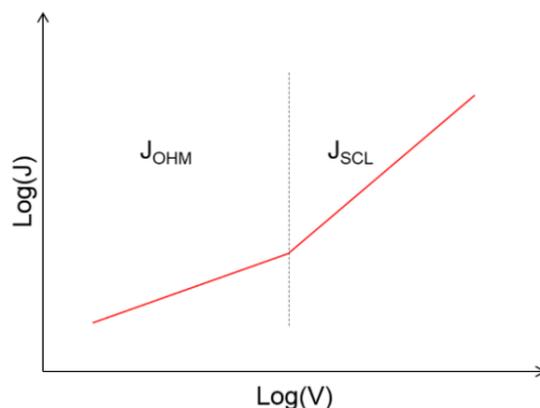


Figure IV.41 : Caractéristique $J-V$ en échelle logarithmique pour un dispositif unipolaire pour l'évaluation de la mobilité de charge par la méthode SCLC.

Le dispositif mis en place est donc simplement deux électrodes qu'on branche au dispositif précédemment fabriqué afin d'imposer une rampe de potentiel allant de -6 V à + 10 V dans le cas des expériences ici (*Figure IV.42*).



Figure IV.42 : Photo du dispositif lors de la mesure de SCLC.

On répète ces mesures sur plusieurs plaques de verres contenant chacune plusieurs électrodes de différentes surfaces. Le but est d'obtenir une moyenne et surtout d'éviter les éventuels problèmes liés par exemple à l'homogénéité du film par exemple.

Afin d'obtenir des résultats préliminaires, on soumet donc cette méthode à deux des tétrazines synthétisées : la Tz-thio et la Tz-penta. La première avec le dispositif pour la mesure de la mobilité de trous μ_{h+} et le seconde pour la mobilité des électrons μ_{e-} . Les résultats montrent une augmentation de la densité de courant J avec une augmentation de la tension appliquée (*Figure IV.43*). En traçant pour chaque expérience cette évolution en double échelle logarithmique on peut distinguer une rupture de pente qui montre le changement de régime : ohmique à régime de courant limité par la charge d'espace. D'abord pour le composé Tz-thio, on détermine une valeur moyenne de mobilité de trous valant $\mu_{h+} = 1,97 \cdot 10^{-4} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

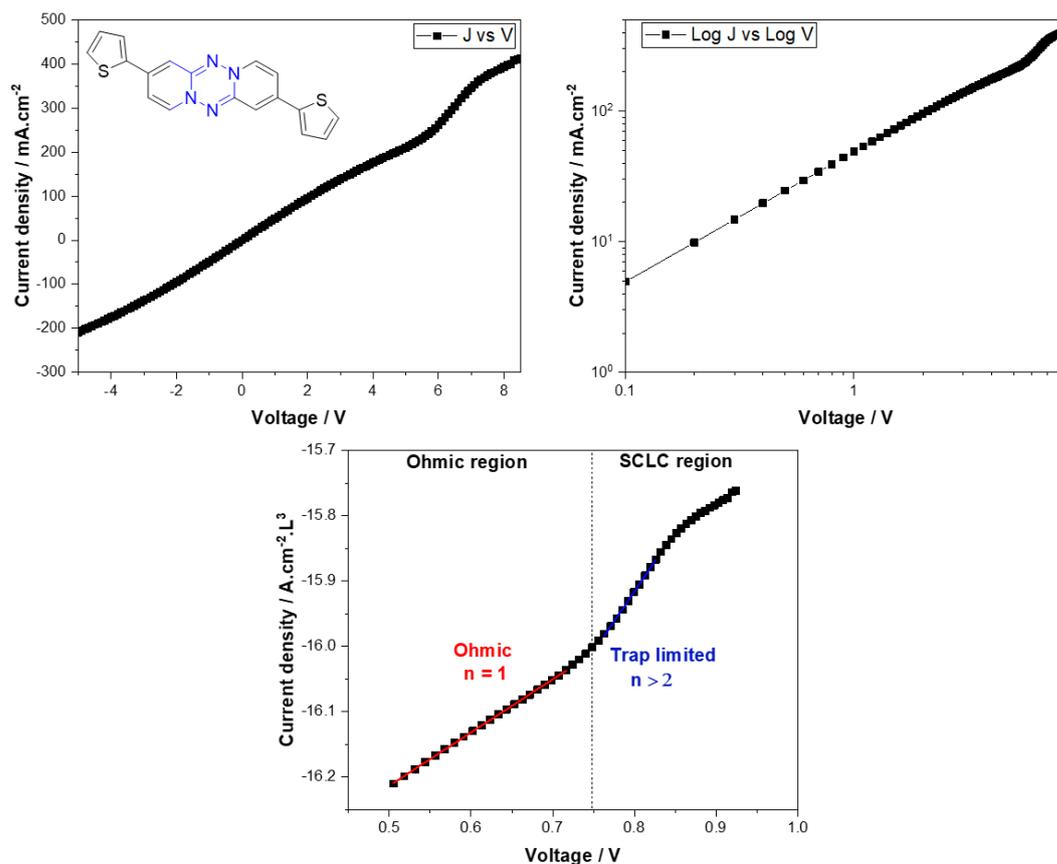


Figure IV.43 : A gauche, évolution J en fonction de la tension appliquée et à droite la même évolution en échelle log-log. $L = 7.5 \times 10^{-6}$ cm, $\epsilon_r = 3$; (commonly accepted value for organic materials), $\epsilon_0 = 8.854187 \times 10^{-14}$, $\text{F}\cdot\text{cm}^{-1}$. Surface area = 0,25 cm^2 . Portion de la courbe sur laquelle a été déterminée la mobilité du composé Tz-thio en bas.

L'expérience similaire a été effectuée avec le composé Tz-penta pour la mesure de la mobilité des électrons (Figure IV.44).

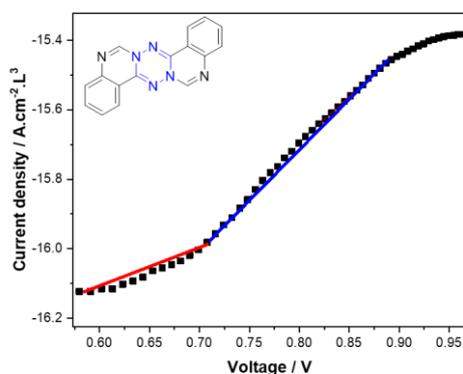


Figure IV.44 : Evolution J en fonction de la tension appliquée en échelle log-log. $L = 7.5 \times 10^{-6}$ cm, $\epsilon_r = 3$; (commonly accepted value for organic materials), $\epsilon_0 = 8.854187 \times 10^{-14}$, $\text{F}\cdot\text{cm}^{-1}$. Surface area = 0,25 cm^2 . Composé Tz-penta.

Pour le deuxième composé on trouve une valeur moyenne sur plusieurs mesures de $\mu_{e^-} = 5,15 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Ces deux valeurs ne peuvent pas être comparées directement puisqu'il ne s'agit pas du même composé ni du même dispositif. Cependant, elles montrent qu'effectivement les tétrazines montrent une valeur non nulle de transport de charges. On peut seulement affirmer a priori que ces tétrazines semblent de bien meilleurs transporteurs de trous que d'électrons. Il faudrait évidemment effectuer les mesures pour toutes les tétrazines dans les mêmes conditions pour pouvoir les comparer entre elles et déduire sur le potentiel meilleur candidat dans le cadre de l'électronique organique pour des applications dans les transistors à effet de champs.

Conclusion.

Dans ce chapitre, les considérations intermoléculaires ont été abordées afin de comprendre comment s'arrangeaient les molécules entre elles et comment allait se faire le transport de charges.

D'abord par le calcul de la répartition du potentiel électrostatique, on a montré que globalement la répartition était la même, à savoir que c'est sur les atomes d'azote centraux du noyau de tétrazine que se trouve la plus grande zone de potentiel négatif (tout à fait cohérent avec le formalisme de Lewis qui fait apparaître un doublet non liant sur ces atomes d'azote). Cela a été confirmé par les expériences de protonation (en annexe) qui montrent que les protons se fixent bien sur les atomes centraux selon deux équilibres acido-basiques. Si on considère les molécules di-halogénées cette fois, globalement elles ont la même répartition de potentiel électrostatique que la Tz-H₂, sauf sur les atomes d'halogène qui montrent une zone électropositive (dite « σ -hole ») dans le prolongement du plan moyen du squelette carboné.

Les deux composés Tz-penta et Tz-thiazole montrent une répartition du potentiel électrostatique légèrement différente (par exemple la localisation des zones électronégatives) dû au fait qu'ici on modifie le squelette aromatique rigide directement. Toutes ces considérations ne permettaient de prévoir que des grandes tendances pour les arrangements en phase solide entre les molécules et surtout ne permettaient pas de considérer d'autres types d'interactions que celles électrostatiques. Pour avoir la position exacte des molécules les une par rapport aux autres, les tétrazines ont été cristallisées et ont fait l'objet d'expériences de diffraction des rayons X sur monocristaux.

Grâce à elles, beaucoup d'interactions sont mises en lumière et viennent compléter la description : π -stacking, liaison hydrogène, liaison halogène et interactions électrostatiques. Ces interactions entraînent des arrangements très différents en fonction de la nature de la substitution. Par exemple, dans le cas des composés di-halogénés Tz-*p*X₂, (pour lesquels on a montré des propriétés électroniques très similaires), l'arrangement à l'état solide est radicalement différent. Dans le cas de la Tz-*p*I₂ par exemple, beaucoup d'interactions sont mises en jeu ce qui induit une asymétrie au sein même de la molécule et de ce fait au sein même de l'environnement proche de chaque molécule. Les arrangements cristallins montrent des motifs en arêtes de poisson ou en mur de brique décalées. Par exemple, au sein de la série Tz-*p*X₂ (ou X = H, Cl, Br ou I), les dimères face à face montrent que les centroïdes des molécules s'éloignent dans l'ordre croissant de l'hydrogène, au chlore, en passant par le brome puis à l'iode. Lorsque l'on introduit un groupement d'atomes encombrant comme dans le cas de la Tz-*m*Ph^tBu₂, la distance des centroïdes augmente encore plus. On montre donc ici que la nature de la substitution est un paramètre important dans le mode de cristallisation et qu'il est donc possible de le moduler.

Les deux paramètres gouvernants le transport de charge selon la théorie de Marcus ont ensuite été quantifiés.

D'abord l'énergie de réorganisation λ , qui montre des valeurs très similaires dans le cas des tétrazines Tz-*p*X₂ (autour de 240 meV) avec une contribution plutôt symétrique pour le passage de la forme neutre vers forme chargée et de la forme chargée vers la forme neutre. La substitution en position pseudo *para*, par des groupements électrodonneurs aromatiques augmente légèrement pour les composés Tz-*p*Ph^tBu₂ et Tz-thio (250 meV et 260 meV respectivement), mais significativement dans le cas du composé Tz-DPA (430 meV). En revanche dans le cas de la substitution en position pseudo *méta*, pour la Tz-*m*Ph^tBu₂ on passe à 160 meV. Ici on voit que le paramètre qui influence le plus l'énergie de réorganisation semble être la position de la substitution plutôt que sa nature (attention, il faudrait plus de mesures et plus de molécules pour vraiment confirmer la tendance).

Pour les composés Tz-penta et Tz-thiazole, les valeurs sont égales à 290 meV et 550 meV respectivement. La taille du squelette rigide aromatique peut donc être aussi une variable importante. En effet en prenant un squelette plus étendu (cas de la Tz-penta) ou plus petit (cas de la Tz-thiazole) on a une valeur plus grande à chaque fois par rapport à Tz-H₂.

Ensuite, les intégrales de transfert ont été calculées à partir des mesures de diffraction des rayons X. Elles montrent que le couplage électronique se fait dans plusieurs directions avec plusieurs intensités. Les valeurs les plus importantes sont généralement dans la direction des dimères face à face (avec un angle de décalage le plus petit possible). Le point important à retenir ici est qu'en fonction de la substitution on peut changer le nombre de dimères équivalents et donc le nombre de directions dans lequel s'effectuent les transferts de charge. Généralement pour des dispositifs, les meilleures performances sont obtenues avec un transport en deux dimensions au moins.

Enfin, des mesures préliminaires de mobilités de charges ont été effectuées en incorporant deux tétrazines (Tz-thio et Tz-penta) dans les dispositifs de mesures de courant limité par la charge d'espace. Ces deux essais montrent qu'a priori ces molécules seraient plutôt des transporteuses de type p que n (deux ordres de grandeurs de différence). Attention, afin d'être certain de cette propriété il faudrait effectuer les mesures de μ_{h^+} et μ_{e^-} sur le même composé. Il ne s'agit ici que de premiers tests comme preuve de concept.

Toutes ces mesures et ces calculs ne sont pas décrits dans la littérature et constituent une toute nouvelle base de données qu'il faut encore compléter afin d'optimiser les performances des dispositifs à l'avenir.

Bibliographie.

- (1) Suresh, C. H.; Remya, G. S.; Anjalikrishna, P. K. Molecular Electrostatic Potential Analysis: A Powerful Tool to Interpret and Predict Chemical Reactivity. *WIREs Comput Mol Sci* **2022**, *12* (5). <https://doi.org/10.1002/wcms.1601>.
- (2) Drissi, M.; Benhalima, N.; Megrouss, Y.; Rachida, R.; Chouaih, A.; Hamzaoui, F. Theoretical and Experimental Electrostatic Potential around the M-Nitrophenol Molecule. *Molecules* **2015**, *20* (3), 4042–4054. <https://doi.org/10.3390/molecules20034042>.
- (3) Politzer, P.; Murray, J. S.; Clark, T. Halogen Bonding and Other σ -Hole Interactions: A Perspective. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (27), 11178. <https://doi.org/10.1039/c3cp00054k>.

Conclusion générale et perspectives.

Lors de cette thèse, de nouveaux dérivés polycycliques aromatiques contenant le noyau dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine ont pu être synthétisés. Pour les quelques rares exemples décrits dans la littérature, les synthèses ont été améliorées et pour un composé (Tz-penta), la structure a été corrigée. L'incorporation d'atomes d'halogènes en plusieurs positions a permis d'avoir une série homogène au sein de laquelle des mesures physico-chimiques ont pu être comparées et rationalisées. Mieux encore, cette incorporation a permis de mettre en place des réactions de couplage organométalliques à base de catalyseurs supportés permettant ainsi la synthèse de tétrazine beaucoup plus complexes. Les protocoles fiables mis en place vont permettre à l'avenir de greffer toute sorte de substituants en plusieurs positions pour compléter et/ou exalter certaines propriétés physico-chimiques de ces molécules.

De nombreux calculs de modélisation quantique ont été menés et confrontés à l'expérience. Ils montrent qu'en fonction de la substitution, on va pouvoir moduler des paramètres moléculaires importants comme les propriétés photo-physiques. En effet on peut déjà évoquer le fait que l'allure de la répartition de la densité électronique varie significativement en fonction du caractère électrodonneur ou électroaccepteur du substituant et aussi en fonction de la position de la substitution. Pour les composés dérivés de la dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine, cela se traduit par un décalage vers le rouge des premières transitions électroniques. Des calculs prédictifs sur des composés non synthétisés montrent un décalage encore plus marqué (comme dans le cas de la Tz-BTD par exemple). Pour la première transition HOMO vers LUMO des dérivés de la dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine, la longueur d'onde associée s'étend de **636 nm** à **1038 nm**. On descend jusqu'à 410 nm dans le cas du dérivé Tz-thiazole. La gamme de longueurs d'onde atteinte est donc très large et couvre une bonne partie du domaine visible. La position des orbitales frontières est un paramètre clé dans le domaine de l'électronique organique car elle va déterminer si le saut de charges peut se faire avec les molécules de la couche voisine. Dans le cas des tétrazines l'ingénierie moléculaire permet une position pour la HOMO comprise entre **-5,03 eV** et **-4,39 eV** et pour la LUMO de **-2,96 eV** à **-1,87 eV**.

Les tétrazines ont aussi subi des mesures de potentiels par cyclovoltampérométrie. Ces mesures ont permis de mettre en évidence une première réaction d'oxydation quasi-réversible (sauf pour le composé Tz-thiazole), et des potentiels associés allant de **+0,23 V** à **+0,50 V**. On notera que les potentiels les plus faibles sont obtenus avec les tétrazines substituées en position pseudo *mé*ta. Ces mesures sont très importantes puisqu'elles permettent d'estimer la stabilité des molécules une fois sous leur forme radicalaire (qui intervient lors des transferts de charges).

Enfin, afin de quantifier les transferts de charges dont sont capables ces molécules, deux grandeurs ont été calculées. D'abord l'énergie de réorganisation. Les calculs ont été effectués avec la forme neutre et la forme radicalaire cationique mise en évidence précédemment. Le coût énergétique de passage de la forme neutre vers la forme chargée est assez symétrique pour tous les composés, mis à part pour la Tz-thiazole qui montre une dégradation une fois sous sa forme chargée. Ces énergies s'étendent d'environ **230 meV** (Tz-H₂) jusqu'à environ **430 meV** (Tz-DPA) dans la série des dérivés de la dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine. Dans le cas de des deux dérivés Tz-thiazole et Tz-penta les valeurs sont **550 meV** et **290 meV** respectivement. La valeur minimale est obtenue dans le cas du composé Tz-*m*Ph^tBu₂ avec **160 meV**. On montre donc ici qu'à substituants équivalents, la position de greffage influence directement l'énergie de réorganisation.

Les autres paramètres évalués sont les intégrales de transfert obtenues grâce aux mesures de DRX sur monocristaux. Les tétrazines ne montrent pas du tout le même arrangement cristallin et donc des canaux de couplage électronique très différents. Rien que dans la série des Tz-*p*X₂, le nombre et la direction des vecteurs représentant les intégrales de transfert varient drastiquement. La fonctionnalisation par des groupements encombrants (^tBu) modifie aussi des paramètres au sein du cristal comme la distance entre les centroïdes de deux molécules face à face. Ces mesures pourront être analysées de manière plus précise en traçant par exemple sur un graphique en coordonnées polaires la norme des vecteurs et ainsi mieux comprendre dans quelles directions le transfert de charge se fait le mieux, et surtout, s'il se fait dans une ou deux dimensions.

Enfin, les premiers essais en dispositifs ont été menés pour parvenir à une valeur de mobilité de charges sur deux composés choisis arbitrairement. On mesure pour Tz-thio une mobilité de trous de $\mu_{h^+} = 1,97 \cdot 10^{-4} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et pour le composé Tz-penta une mobilité des électrons de $\mu_{e^-} = 5,15 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Ces résultats montrent déjà que le transfert de charge se produit avec ce nouveau type de molécules et qu'a priori il se fait beaucoup mieux pour les trous que pour les électrons. Les tétrazines semblent être de meilleurs transporteurs de type p que de type n.

Afin d'optimiser les performances dans les dispositifs, de nombreuses mesures sont encore nécessaires pour déterminer le meilleur candidat. Notamment la mesure de la mobilité des électrons et des trous pour tous les tétrazines. Ces mesures permettront de mieux rationaliser les tendances d'évolution de certains paramètres et ainsi d'adapter directement les synthèses mises en place vers des molécules plus complexes à haute valeur ajoutée. Grâce aux protocoles de synthèse solides mis en place, une grande variété de nouvelles molécules peut être obtenue. Notamment comme déjà mentionné plus haut, des molécules contenant des groupements électroattracteurs ou électrodonneurs complexes.

Il serait aussi intéressant de creuser la piste des polymères conducteurs à base du noyau dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine ou d'autres dérivés en essayant de greffer plusieurs unités entre elles.

Experimental section.

General information.

All reagents were purchased from Sigma Aldrich, TCI or Fluorochem and used without further purification unless otherwise stated. Solvents and hydrochloric acid (HCl, 37%) were purchased from Carlo Erba and used without further purification. Anhydrous solvents from Carlo Erba were dried through a solvent purification system (MBRAUN MB SPS-800) equipped with activated aluminum columns. Deuterated solvents were purchased from Eurisotop. Thin layer chromatography was performed on E Merck TCL silica gel 60 F254 and visualized under UV at 254 nm and 365 nm or KMnO₄ revelation. Purifications were conducted by flash chromatography (Büchi Reveleris X2) on RediSep Rf (from Teledyne ISCO) silica cartridges unless otherwise stated.

¹H, ¹³C and ¹⁹F NMR spectra were recorded in deuterated solvents using a JEOL JMS ECS 400 MHz spectrometer (100 MHz for ¹³C and 376.2 MHz for ¹⁹F) unless otherwise stated. For ¹H and ¹³C, chemical shifts are reported in δ unit, parts per million (ppm) relative to the signal of residual solvent as an internal standard. ¹H NMR splitting patterns are designated as singlet (s), doublet (d), triplet (t), quartet (q), multiplet (m) and J refers to the coupling constant. High-resolution mass spectra (HRMS) were obtained with a mass spectrometer instrument using electrospray ionization (ESI). These measures have benefited from the facilities and expertise of the Small Molecule Mass Spectrometry platform of ICSN (Centre de Recherche de Gif - www.icsn.cnrs-gif.fr). Melting points were measured in capillary tubes on a Kruss M5000 apparatus. The single crystal XRD were performed by Régis Guillot in ICMMO laboratory and the data can be found in the Cambridge Crystallographic Data Centre website (CCDC).

The supported catalysts have been ordered from the NOVECAT company.

Syntheses by microwave activation were carried out using an Anton-Paar microwave apparatus.

Steady-state spectroscopy.

All solution spectroscopic measurements were performed in spectroscopic grade solvents (Carlo Erba Reagent, Dasit group) at room temperature in a 1 cm path length quartz cuvette. A double beam UV-Vis CARY 5000 (Agilent Technologies) spectrophotometer was used to collect the absorption spectra, and measurements were compared to a blank solution (solvent only).

Computational method.

Quantum chemical calculations were carried out using Gaussian software for the geometry optimization, the TD-DFT and the reorganization energies. The calculation of the transfer integrals was carried out using the AMS software with the XC functional GGA:PW91 and a TZP basis set.

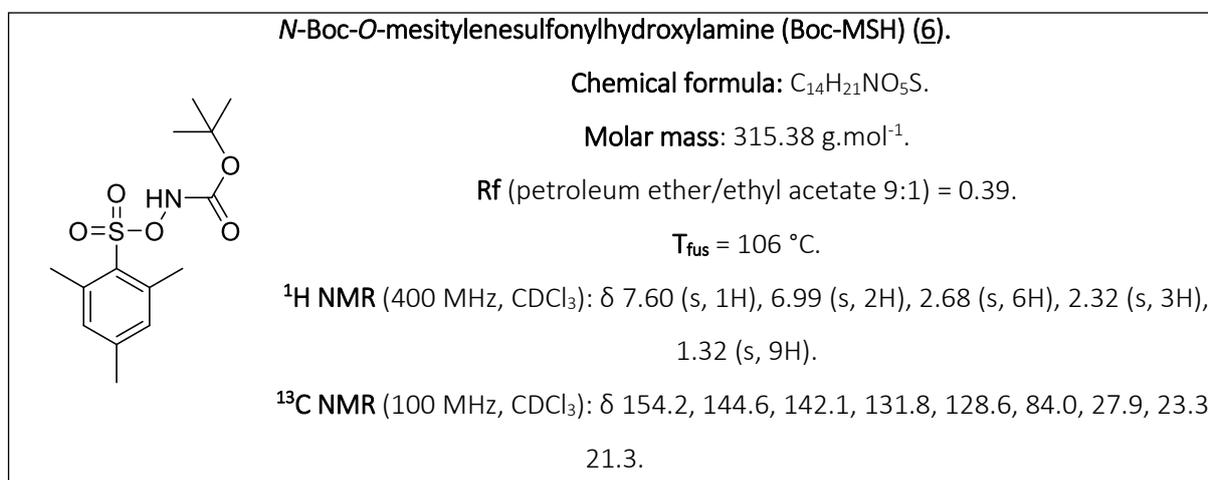
Electrochemistry.

The electrochemical cell comprised of a platinum electrode with a 1 mm diameter of working area as a working electrode, a Ag electrode as a reference electrode, and a platinum coil as an auxiliary electrode. Cyclic voltammetry measurements were conducted at room temperature at a potential rate of 110 mV.s⁻¹ and were calibrated against the ferrocene/ferrocenium redox couple. All voltammograms were recorded on a CH Instruments electrochemical analyzer model 660 potentiostat. Electrochemical measurements were conducted in 1.0 mM concentrations for all cyclic voltammetry measurements. Electrochemical studies were undertaken in 0.1 M solutions of Bu₄NPF₆, 99% in dichloromethane (DCM) at room temperature

Synthesis of tetrazines.

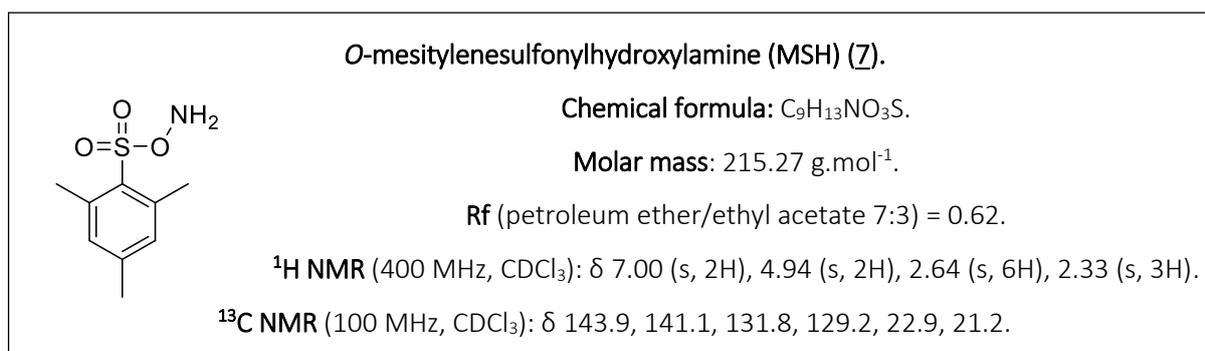
- Synthesis of *N*-Boc-*O*-mesitylenesulfonylhydroxylamine (Boc-MSH).¹

2-Mesitylenesulfonyl chloride (4.10 g; 1.87.10⁻² mol; 1.00 equiv) and *tert*-butyl *N*-hydroxycarbamate (2.50 g; 1.88.10⁻² mol; 1.00 equiv) were dissolved in *m*-methyl *tert*butyl ether (80 mL). The mixture was purged with nitrogen and cooled to 0 °C. Triethylamine (2.00 g; 1.98.10⁻² mol; 1.06 equiv) was added dropwise with stirring at 0°C. The mixture was stirred for 2 h after addition. The reaction was monitored by TLC (petroleum ether/ethyl acetate 9:1). {Et₃NH⁺; Cl⁻} was filtered at the pump and washed widely with ether. The organic phase was washed with a solution of NaHCO₃ 10% (2 x 20 mL), dried with anhydrous MgSO₄ and filtered. The crude product was purified with flash column chromatography (petroleum ether/ethyl acetate 9:1) to obtain the *N*-Boc-*O*-mesitylenesulfonylhydroxylamine (5.28 g; 89% yield) as a white solid.



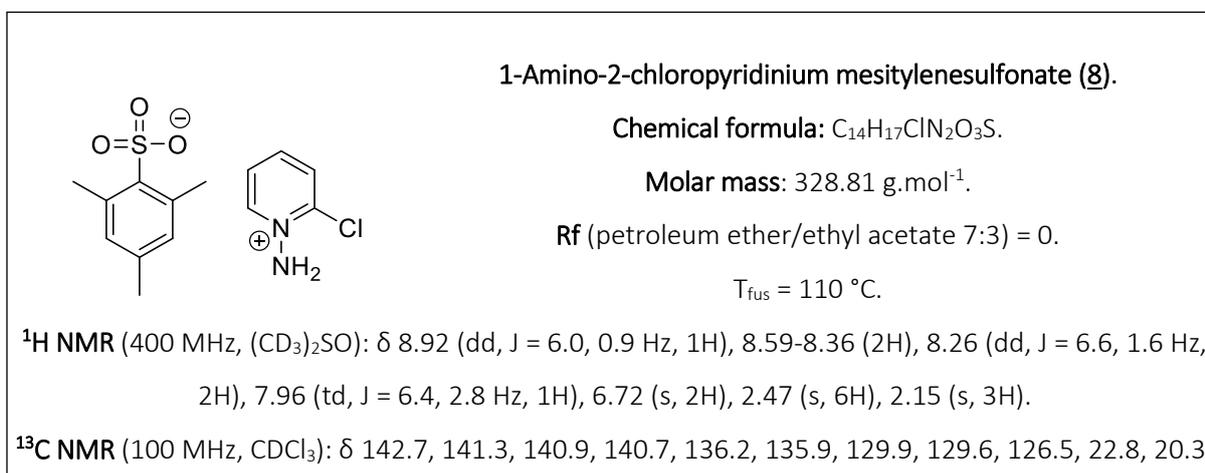
- Synthesis of *O*-mesitylenesulfonylhydroxylamine (MSH).¹

Trifluoroacetic acid (0.3 mL) was cooled to 0 °C. Boc-MSH (100 mg; $3.17 \cdot 10^{-4}$ mol) was added portion wise. The reaction was stirred at 0 °C for 90 min and monitored by TLC (petroleum ether/ethyl acetate 7:3). After 90 min, TLC showed completed conversion. Crushed ice was added (~1 g) followed by water (2 mL). A white solid appeared. Additional ice/cold water was added (2 mL). After 15 min, the solid was filtered, washed with cold water (20 mL) until the pH \approx 7, and dried of excess water for 15 min. *O*-mesitylenesulfonylhydroxylamine (MSH) (66 mg, 97% yield) was isolated as a white solid. This material contained 33% of water¹ and showed a very low stability at 20°C when isolated. The solid is then dissolved in dichloromethane and anhydrous sodium sulfate was added to dry the solution. The solution of MSH was directly used in the next step. The ¹H and ¹³C NMR data were obtained by drying directly the product with anhydrous sodium sulfate in deuterated chloroform.



- Synthesis of 1-Amino-2-chloropyridinium mesitylenesulfonate.

To a stirred mixture of 2-chloropyridine (280 mg; $2.47 \cdot 10^{-3}$ mol; 1.00 equiv) and dichloromethane (5 mL), which was kept at 0 °C, was added dropwise a mixture of MSH (1.00 g; $4.64 \cdot 10^{-3}$ mol; 1.88 equiv) and dichloromethane (5 mL). After 8 h, 50 mL of diethyl ether was added to this reaction mixture, and colorless crystals precipitated. The white solid was isolated by cautious filtration and washed with cold diethyl ether to obtain the product (575 mg; 71% yield) as a white solid.



- Synthesis of **1-Amino-2-chloro-4-iodopyridinium mesitylenesulfonate**.

To a stirred mixture of 2-chloro-4-iodopyridine (800 mg; $3.34 \cdot 10^{-3}$ mol; 1.00 equiv) and dichloromethane (10 mL), which was kept at 0 °C, was added dropwise a mixture of MSH (2.06 g; $9.84 \cdot 10^{-3}$ mol; 2.84 equiv) and dichloromethane (10 mL). After 8 h, 100 mL of diethyl ether was added to this reaction mixture, and colorless crystals precipitated. The white solid was isolated by cautious filtration and washed with cold diethyl ether to obtain the product (1.13 g; 74% yield) as a white solid.

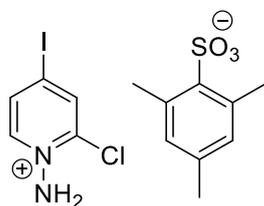
1-Amino-2-chloro-4-iodopyridinium mesitylenesulfonate (11).

Chemical formula: $C_{14}H_{16}ClIN_2O_3S$.

Molar mass: 454.71 g.mol⁻¹.

Rf (petroleum ether/ethyl acetate 7:3) = 0.

T_{décomposition} = 124.6 °C.



¹H NMR (400 MHz, $(CD_3)_2SO$): δ 8.82 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 8.53 (d, J = 6.9 Hz, 1H), 8.37 (s, 2H), 8.34 (dd, J = 2.0, 6.4 Hz, 1H), 6.72 (s, 2H), 2.46 (s, 6H), 2.15 (s, 3H).

¹³C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 142.8, 141.1, 140.5, 138.0, 137.0, 136.4, 135.8, 130.5, 112.5, 23.3, 20.8.

- Synthesis of **1-Amino-4-bromo-2-chloropyridinium mesitylenesulfonate**.

To a stirred mixture of 4-bromo-2-chloropyridine (832 mg; $4.32 \cdot 10^{-3}$ mol; 1.00 equiv) and dichloromethane (10 mL), which was kept at 0 °C, was added dropwise a mixture of MSH (4.19 g; $1.94 \cdot 10^{-2}$ mol; 4.50 equiv) and dichloromethane (20 mL). After 8 h, 100 mL of diethyl ether was added to this reaction mixture, and colorless crystals precipitated. The white solid was isolated by cautious filtration and washed with cold diethyl ether to obtain the product (1.50 g; 85% yield) as a white solid.

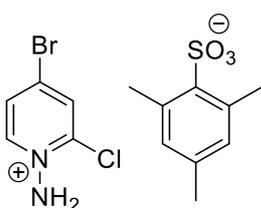
1-Amino-4-bromo-2-chloropyridinium mesitylenesulfonate (10).

Chemical formula: $C_{14}H_{16}BrClN_2O_3S$.

Molar mass: 407.71 g.mol⁻¹.

Rf (petroleum ether/ethyl acetate 7:3) = 0.

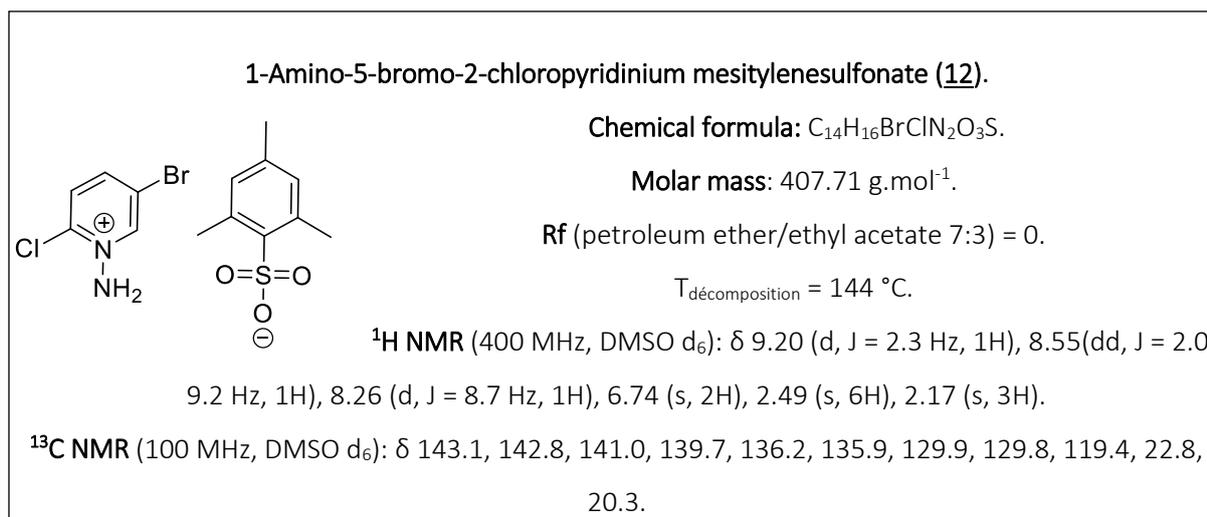
T_{décomposition} = 176.0 °C.



¹H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.77 (d, J = 6.9 Hz, 1H), 8.69 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 8.20 (dd, J = 6.6, 2.1 Hz, 1H), 6.71 (s, 2H), 4.05 (s, 2H), 2.45 (s, 6H), 2.13 (s, 3H).

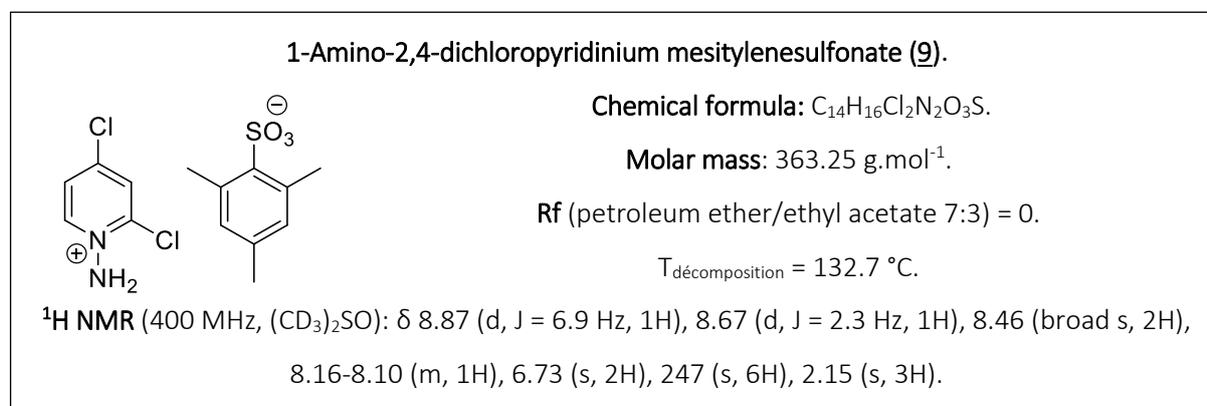
- Synthesis of **1-Amino-5-bromo-2-chloropyridinium mesitylenesulfonate (12)**.

To a stirred mixture of 5-bromo-2-chloropyridine (814 mg; $4.23 \cdot 10^{-3}$ mol; 1.00 equiv) and dichloromethane (10 mL), which was kept at 0 °C, was added dropwise a mixture of MSH (3.50 g; $1.63 \cdot 10^{-2}$ mol; 3.85 equiv) and dichloromethane (20 mL). After 8 h, 100 mL of diethyl ether was added to this reaction mixture, and colorless crystals precipitated. The white solid was isolated by cautious filtration and washed with cold diethyl ether to obtain the product (1.12 g; 17% yield) as a white solid.



- Synthesis of **1-Amino-2,4-dichloropyridinium mesitylenesulfonate (9)**.

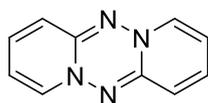
To a stirred mixture of 2,4-dichloropyridine (435 mg; $2.94 \cdot 10^{-3}$ mol; 1.00 equiv) and dichloromethane (10 mL), which was kept at 0 °C, was added dropwise a mixture of MSH (2.97 g; $1.38 \cdot 10^{-2}$ mol; 4.70 equiv) and dichloromethane (10 mL). After 8 h, 100 mL of diethyl ether was added to this reaction mixture, and colorless crystals precipitated. The white solid was isolated by cautious filtration and washed with cold diethyl ether to obtain the product (1.00 g; 94% yield) as a white solid.



- Synthesis of **dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tetrazine**.

To a stirred mixture of 1-Amino-2-chloropyridinium mesitylenesulfonate (400 mg; $1.22 \cdot 10^{-3}$ mol, 1.00 equiv) and dichloromethane (5 mL), was added dropwise DIPEA (1.00 g; $7.74 \cdot 10^{-3}$ mol; 6.34 equiv). The mixture turns green immediately. After 2 h, dichloromethane (5 mL) and water (10 mL) were added. The aqueous phase is extracted with dichloromethane (3 x 20 mL). The green organic phase is washed with water (2 x 20 mL) and brine (1 x 20 mL), dried with anhydrous Na_2SO_4 and filtered. The crude product was purified with flash column chromatography (petroleum ether/ethyl acetate 2:8) to obtain the dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tetrazine (86 mg; 38% yield) as a dark green solid. The analytical sample was prepared by recrystallization in ethyl acetate and the exact structure was confirmed by mono crystal X ray diffraction.

Dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tetrazine (13**).**



Chemical formula: $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4$.

Molar mass: $184.20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

R_f (petroleum ether/ethyl acetate 3:7) = 0.26.

T_{fus} = $205.3 \text{ }^\circ\text{C}$.

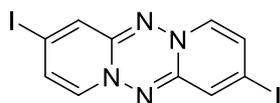
¹H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 6.29-6.14 (m, 2H), 5.69 (dd, $J = 6.9, 1.4 \text{ Hz}$, 2H), 5.08 (td, $J = 6.6, 1.4 \text{ Hz}$, 2H), 4.95 (dd, $J = 8.9, 1.1 \text{ Hz}$, 2H)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 158.1, 139.0, 135.3, 113.2, 105.6.

- Synthesis of **3,9-diiododipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tetrazine**.

To a stirred mixture of 1-Amino-4-bromo-2-chloropyridinium mesitylenesulfonate (1.64 g; $3.61 \cdot 10^{-3}$ mol, 1.00 equiv) and dichloromethane (25 mL), was added dropwise DIPEA (2.50 g; $1.93 \cdot 10^{-2}$ mol; 5.36 equiv). The mixture turns green/brown immediately. The reaction mixture is then eluted on a silica column with dichloromethane to isolate the first green fraction. The product (217 mg; 14% yield) was obtained as a dark green/brown solid. The analytical sample of 3,9-diiododipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tetrazine was prepared by recrystallization in ethyl acetate (90 mg, 6% yield) and the exact structure was confirmed by mono crystal X ray diffraction.

3,9-diiododipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tetrazine (16**).**



Chemical formula: $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{I}_2\text{N}_4$.

Molar mass: $436.00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

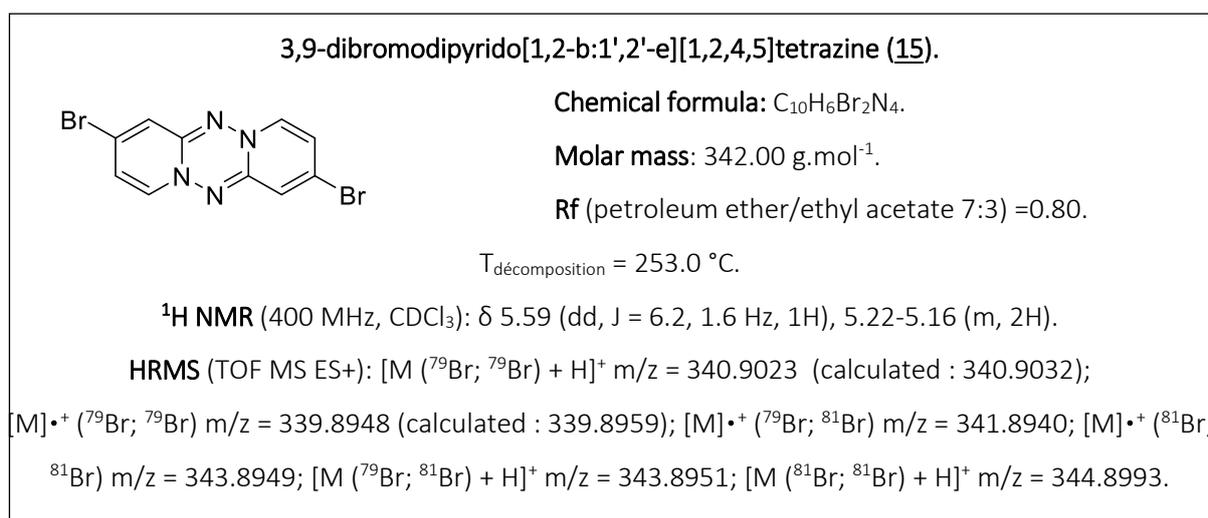
R_f (petroleum ether/ethyl acetate 7:3) = 0.75.

¹H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 5.39 (d, $J = 0.9 \text{ Hz}$, 1H), 5.37-5.34 (m, 2H).

HRMS (TOF MS ES⁺): $[\text{M}+\text{H}]^+ m/z = 436.8762$ (calculated : 436.8755); $[\text{M}]^{+\cdot} m/z = 435.8694$ (calculated : 435.8682).

- Synthesis of **3,9-dibromodipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tetrazine**.

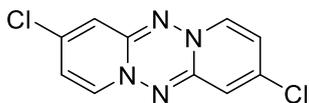
To a stirred mixture of 1-Amino-4-bromo-2-chloropyridinium mesitylenesulfonate (1.49 g; $3.65 \cdot 10^{-3}$ mol, 1.00 equiv) and dichloromethane (25 mL), was added dropwise DIPEA (1.94 g; $1.50 \cdot 10^{-2}$ mol; 4.11 equiv). The mixture turns green/brown immediately. After 2 h, dichloromethane (5 mL) and water (10 mL) were added. The aqueous phase is extracted with dichloromethane (3 x 20 mL). The green organic phase is washed with water (2 x 20 mL) and brine (1 x 20 mL), dried with anhydrous Na_2SO_4 and filtered. The crude product was purified first with flash column chromatography (petroleum ether/ethyl acetate 8:2) to remove some of the impurities and to obtain 3,9-dibromodipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tetrazine (186 mg, 15% yield) as a dark green/brown solid. The analytical sample of 3,9-diiododipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tetrazine was prepared by recrystallization in ethyl acetate (107 mg, 8% yield) and the exact structure was confirmed by mono crystal X ray diffraction.



- Synthesis of **3,9-dichlorodipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tetrazine**.

To a stirred mixture of 1-Amino-2,4-dichloropyridinium mesitylenesulfonate (1.00 g; $2.75 \cdot 10^{-3}$ mol, 1.00 equiv) and dichloromethane (25 mL), was added dropwise DIPEA (1.78 g; $1.38 \cdot 10^{-2}$ mol; 5.02 equiv). The mixture turns green/brown immediately. After 2 h, dichloromethane (5 mL) and water (10 mL) were added. The aqueous phase is extracted with dichloromethane (3 x 20 mL). The green organic phase is washed with water (2 x 20 mL) and brine (1 x 20 mL), dried with anhydrous Na_2SO_4 and filtered. The crude product was purified first with flash column chromatography (petroleum ether/ethyl acetate 8:2) to remove some of the impurities and to obtain 3,9-dibromodipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tetrazine (91 mg, 13% yield) as a dark green/brown solid. The analytical sample of 3,9-diiododipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tetrazine was prepared by recrystallization in ethyl acetate (62 mg, 9% yield) and the exact structure was confirmed by mono crystal X ray diffraction.

3,9-dibromodipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tetrazine (14).



Chemical formula: C₁₀H₆Cl₂N₄.

Molar mass: 253.10 g.mol⁻¹.

R_f (petroleum ether/ethyl acetate 7:3) = 0.69.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 5.71 (broad s, 1H), 5.07 (broad m, 2H).

HRMS (TOF MS ES⁺): [M (³⁵Cl; ³⁵Cl) + H]⁺ m/z = 253.0031 (calculated : 253.0042);

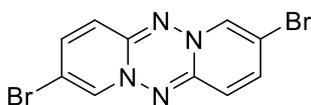
[M]^{•+} (³⁵Cl; ³⁵Cl) m/z = 251.9964 (calculated : 251.9970); [M]^{•+} (³⁵Cl; ³⁷Cl) m/z = 253.9944; [M]^{•+} (³⁷Cl;

³⁷Cl) m/z = 255.9935; [M (³⁵Cl; ³⁷Cl) + H]⁺ m/z = 255.0010; [M (³⁷Cl; ³⁵Cl) + H]⁺ m/z = 256.9974.

- Synthesis of **2,8-dibromodipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tetrazine**.

To a stirred mixture of 1-Amino-5-bromo-2-chloropyridinium mesitylenesulfonate (1.00 g; 2.45.10⁻³ mol, 1.00 equiv) and dichloromethane (25 mL), was added dropwise DIPEA (1.60 g; 1.24.10⁻² mol; 5.05 equiv). The mixture turns green/brown immediately. After 2 h, dichloromethane (5 mL) and water (10 mL) were added. The aqueous phase is extracted with dichloromethane (3 x 20 mL). The green organic phase is washed with water (2 x 20 mL) and brine (1 x 20 mL), dried with anhydrous Na₂SO₄ and filtered. The crude product was purified first with flash column chromatography (petroleum ether/ethyl acetate 8:2) to remove some of the impurities and to obtain 2,8-dibromodipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tetrazine (213 mg) as a dark green/brown solid. The analytical sample of 2,8-dibromodipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tetrazine was prepared by recrystallization in ethyl acetate (135 mg, 16% yield) and the exact structure was confirmed by mono crystal X ray diffraction.

2,8-dibromodipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tetrazine (17).



Chemical formula: C₁₀H₆Br₂N₄.

Molar mass: 342.00 g.mol⁻¹.

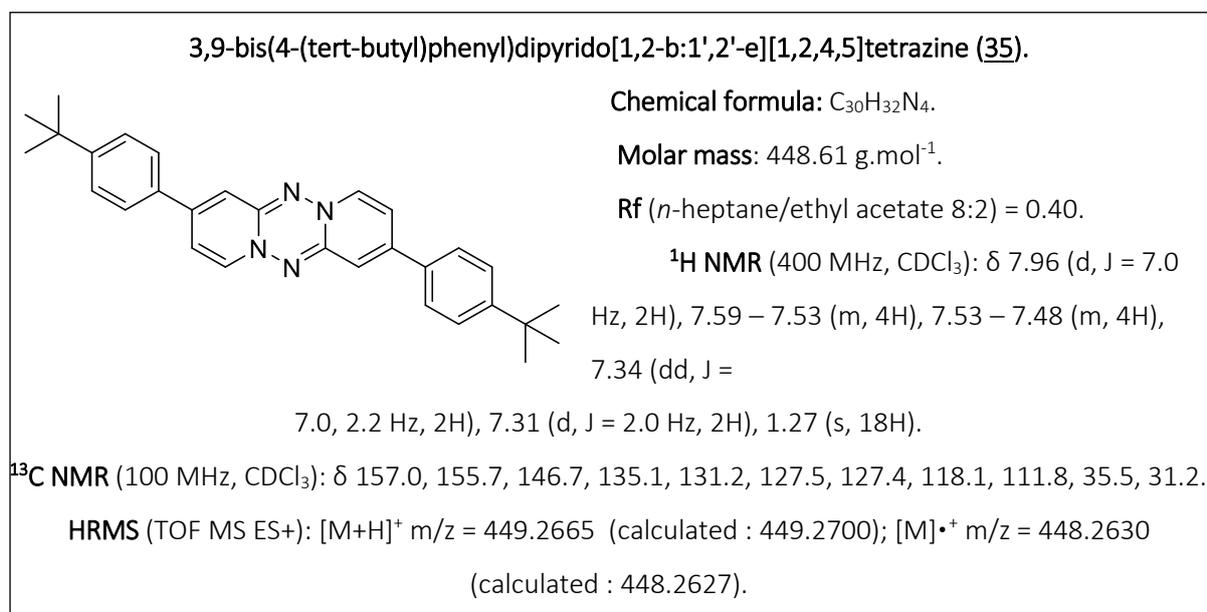
R_f (petroleum ether/ethyl acetate 7:3) = 0.83.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 6.20 (dd, J = 9.6, 1.8 Hz, 1H), 5.75 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 4.80 (d, J = 9.6 Hz, 1H).

- Synthesis of **3,9-bis(4-(tert-butyl)phenyl)dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tetrazine**.

In a glass vial (4 mL) 3,9-dibromodipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tetrazine (10 mg, 2.92.10⁻⁵ mol, 1.00 equiv), tertiarybutyl-phenyl boronic acid (21 mg, 1.18.10⁻⁴ mol, 4.04 equiv), K₃PO₄ (25 mg, 1.18.10⁻⁴ mol, 4.04 equiv) were taken and 1 mL of absolute EtOH was added. The suspension was flushed with argon (balloon) for 5 minutes and NOVECAT G2-03 (4.4 mg, 2 mol%) was added. The reaction mixture

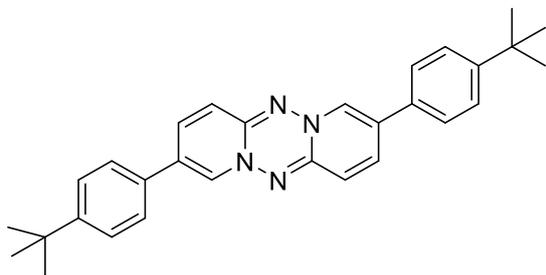
was stirred at 80°C for 5 hours. Then allowed to cool to room temperature, the mixture was diluted with dichloromethane (20 mL). The green organic phase is washed with water (1 x 20 mL), dried with anhydrous Na₂SO₄, filtered and concentrated under vacuum. The crude product was purified by chromatography on silica gel with 8-10% of ethyl acetate/n-heptane to give the desire compound as green solid (10 mg, 74% yield).



- Synthesis of **2,8-bis(4-(tert-butyl)phenyl)dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tetrazine.**

In a glass vial (4 mL) 2,8-dibromodipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tetrazine (80 mg, 2.34.10⁻⁴ mol, 1.00 equiv), tertiarybutyl-phenyl boronic acid (125 mg, 7.02.10⁻⁴ mol, 3.00 equiv), K₃PO₄ (150 mg, 7.07.10⁻⁴ mol, 3.02 equiv) were taken and 2 mL of absolute EtOH was added. The suspension was flushed with argon (balloon) for 5 minutes and NOVECAT G2-03 (35 mg, 2 mol%) was added. The reaction mixture was stirred at 80°C for 12 hours. Then allowed to cool to room temperature, the mixture was diluted with dichloromethane (20 mL). The green organic phase is washed with water (1 x 20 mL), dried with anhydrous Na₂SO₄, filtered and concentrated under vacuum. The crude product was purified by chromatography on silica gel : ethyl acetate/dichloromethane (1/9) to give the desire compound as green solid (29 mg, 27% yield).

2,8-bis(4-(tert-butyl)phenyl)dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tetrazine (36).



Chemical formula: C₃₀H₃₂N₄.

Molar mass: 448.61 g.mol⁻¹.

R_f (petroleum ether/ethyl acetate 8:2) = 0.78.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.96 (d, J = 2.1 Hz, 1H), 7.89 (dd, J = 8.9, 2.1 Hz, 1H), 7.53 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.40 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.01 (d, J = 8.7

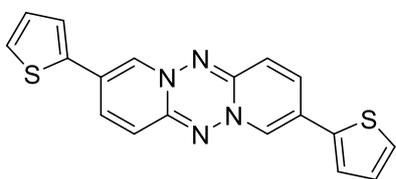
Hz, 1H), 1.36 (s, 9H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 153.6, 146.5, 140.7, 133.4, 131.9, 129.9, 126.9, 126.0, 119.0, 113.3, 110.4, 35.0, 31.3.

- Synthesis of **2,8-di(thiophen-2-yl)dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tetrazine.**

In a glass vial (10 mL) 3,9-dibromodipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tetrazine (50 mg, 1.46.10⁻⁴ mol, 1.00 equiv), thiophen-2-ylboronic acid (76 mg, 5.94.10⁻⁴ mol, 4.07 equiv), K₃PO₄ (127 mg, 5.98.10⁻⁴ mol, 4.10 equiv) were taken and 4 mL of absolute EtOH was added. The suspension was flushed with argon (balloon) for 5 minutes and NOVECOT G2-03 (25 mg, 2 mol%) was added. The reaction mixture was stirred at 80°C for 5 hours. Then allowed to cool to room temperature, the mixture was diluted with dichloromethane (20 mL). The green organic phase is washed with water (2 x 20 mL), dried with anhydrous Na₂SO₄, filtered and concentrated under vacuum to give a purple solid. The crude product (74mg) was purified by recrystallization in a mixture of ethyl acetate and chloroform (9/1) to obtain the 2,8-di(thiophen-2-yl)dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tetrazine (35 mg ; 69% yield) as dark purple crystals. The exact structure was confirmed by mono crystal X ray diffraction.

3,9-bis(4-(tert-butyl)phenyl)dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tetrazine (39).



Chemical formula: C₁₈H₁₂N₄S₂.

Molar mass: 348.44 g.mol⁻¹.

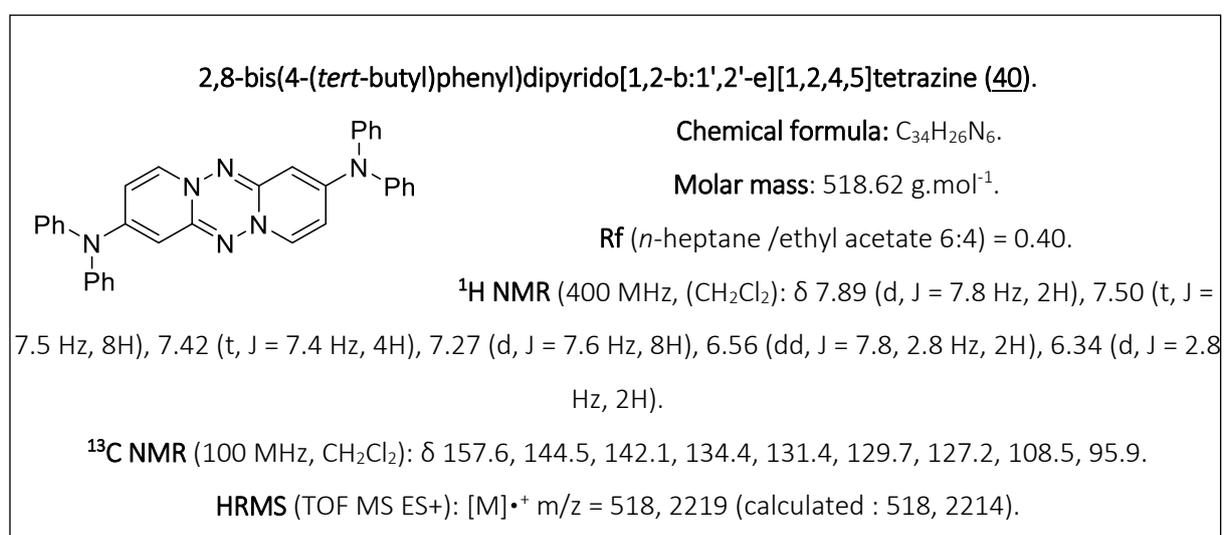
R_f (dichloromethan/ethyl acetate 8:2) = 0.77.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.31 (dd, J = 5.0, 0.9 Hz, 1H), 7.14 (dd, J = 1.7 Hz, 1H), 7.01 (dd, J = 5.0, 4.1 Hz, 1H), 5.81 (d, J = 6.9 Hz, 1H), 5.40 (dd, J = 2.4, 1.6 Hz, 1H), 5.27 (d, J = 2.3 Hz, 1H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 157.2, 143.9, 140.0, 135.2, 128.2, 127.2, 125.5, 107.5, 103.5.

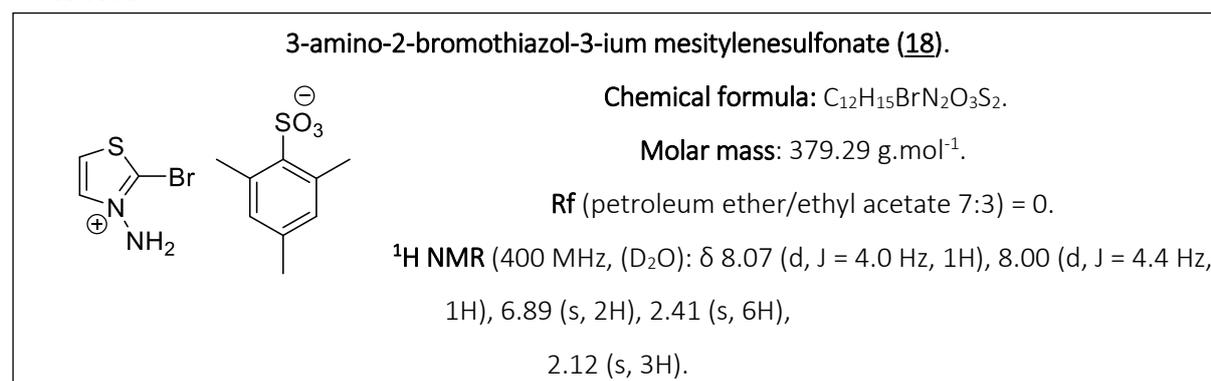
- Synthesis of **2,8-bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tetrazine**.

In a glass vial 3,9-dibromodipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tetrazine (20 mg, $5.85 \cdot 10^{-5}$ mol, 1.00 equiv), diphenylamine (30 mg, $1.77 \cdot 10^{-4}$ mol, 3.03 equiv), NaO^tBu (18 mg, $1.87 \cdot 10^{-4}$ mol, 3.20 equiv) and NOVECAT G3-01 (4.4 mg, 2 mol%) were taken under argon atmosphere and anhydrous dioxane (1 mL). The reaction mixture was stirred at 100°C for 24 hours. Then allowed to cool to room temperature. The reaction mixture was diluted with dichloromethane (20 mL) and washed with water (1 x 20 mL) and brine (1 x 20 mL). The organic layer was dried over anhydrous Na₂SO₄, filtered and concentrated under vacuum. The crude product was purified by chromatography on silica gel with 10-20% of ethyl acetate/*n*-heptane to give the desired product as green solid (12 mg, 39%). The monosubstituted product was also obtained (12 mg; 39%) as a green solid.



- Synthesis of **3-amino-2-bromothiazol-3-ium mesitylenesulfonate**.

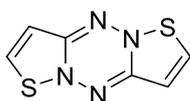
To a stirred mixture of 2-bromothiazole (3.00 g; $1.83 \cdot 10^{-2}$ mol; 1.00 equiv) and dichloromethane (25 mL), which was kept at 0 °C, was added dropwise a mixture of MSH (11.34 g; $5.27 \cdot 10^{-2}$ mol; 2.88 equiv) and dichloromethane (20 mL). After 8 h, 150 mL of diethyl ether was added to this reaction mixture, and colorless crystals precipitated. The mixture was kept at -20°C overnight. The white solid was isolated by cautious filtration and washed with cold diethyl ether to obtain the product (3.40 g; 49% yield) as a white solid.



- Synthesis of **diisothiazolo[2,3-b:2',3'-e][1,2,4,5]tetrazine**.

To a stirred mixture of 3-amino-2-bromothiazol-3-ium mesitylenesulfonate (4.11 g; $1.08 \cdot 10^{-2}$ mol; 1.00 equiv) and freshly distilled THF (80 mL), which was kept at 0 °C under argon, was added by portions sodium hydride (558 mg; $2.33 \cdot 10^{-2}$ mol; 2.15 equiv). The mixture turns brown immediately. After 2 h, the mixture was filtered on a silica column and eluted with anhydrous THF. The orange fractions were evaporated to obtain a crude red solid (484 mg). The product deteriorates and turns black when heated for recrystallization in *n*-hexane. Only a small amount of red needles were obtained (66 mg, 3% yield). The exact structure was confirmed by mono crystal X ray diffraction.

diisothiazolo[2,3-b:2',3'-e][1,2,4,5]tetrazine (19).



Chemical formula: C₆H₄N₄S₂.

Molar mass: 196.25 g.mol⁻¹.

R_f (petroleum ether/ethyl acetate 8:2) = 0.35.

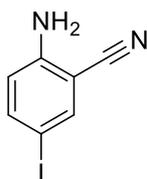
T_{fus} = decomposition by heating.

HRMS (TOF MS ES⁺): [M+H]⁺ m/z = 196.9948 (calculated : 196.9950); [M]⁺ m/z = 195.9877 (calculated : 195.9872).

- Synthesis of **2-amino-5-iodobenzonitrile**.

2-aminobenzonitrile (514 mg, $4.35 \cdot 10^{-3}$ mol, 1.00 equiv), was dissolved in anhydrous DMF (7 mL). The solution was degassed by a flux of argon during 30 min. *N*-Iodosuccinimide (1.00 g, $4.44 \cdot 10^{-3}$ mol, 1.02 equiv) was added by portions. The solution gradually turns brown. After 20 hours, the solvent was removed by evaporation under vacuum, dichloromethane (10 mL) and water (10 mL) were added. The organic phase was separated and washed with distilled water (10 mL), dried with anhydrous Na₂SO₄, and filtered. The crude product was purified with flash column chromatography (petroleum ether/ethyl acetate 8:2) to obtain the 2-amino-5-iodobenzonitrile (892 mg, 84% yield) as a yellowish solid.

2-amino-5-iodobenzonitrile (26).



Chemical formula: C₇H₅N₂I.

Molar mass: 244.04 g.mol⁻¹.

R_f (petroleum ether/ethyl acetate 7:3) = 0.60.

T_{fus} = 86 °C.

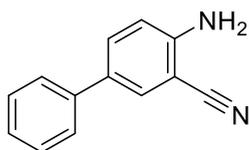
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.65 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 7.56 (dd, J = 8.7, 2.3 Hz, 1H), 6.54 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 4.66-4.24 (broad s, 2H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 149.1, 142.6, 140.1, 132.5, 117.2, 116.1, 98.4.

- Synthesis of **4-amino-[1,1'-biphenyl]-3-carbonitrile**.

In a round-bottom flask (25 mL) 2-amino-5-iodobenzonitrile (413 mg, $1.69 \cdot 10^{-3}$ mol, 1.00 equiv), phenylboronic acid (206 mg, $1.69 \cdot 10^{-3}$ mol, 1.00 equiv), K_2CO_3 (469 mg, $3.39 \cdot 10^{-3}$ mol, 2.00 equiv) were taken and 3 mL of toluene, 3 mL of 1,4-dioxane and 2 mL of distilled water were added. The suspension was flushed with argon (balloon) for 5 minutes and then tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (46 mg, $3.98 \cdot 10^{-5}$ mol, 0.02 equiv) was added. The yellow reaction mixture was stirred at 100°C for 24 hours. Then allowed to cool to room temperature, the mixture was diluted with ethyl acetate (20 mL). The yellow organic phase is washed with water (2 x 20 mL), dried with anhydrous Na_2SO_4 , filtered and concentrated under vacuum to give a yellow solid (397 mg). The crude product was purified with flash column chromatography (petroleum ether/ethyl acetate 8:2) to obtain the 4-amino-[1,1'-biphenyl]-3-carbonitrile (255 mg, 77% yield) as colorless crystals.

4-amino-[1,1'-biphenyl]-3-carbonitrile (29).



Chemical formula: $C_{13}H_{10}N_2$.

Molar mass: 194.24 g.mol⁻¹.

R_f (petroleum ether/ethyl acetate 7:3) = 0.55.

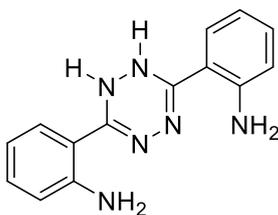
¹H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.65-7.56 (m, 2H), 7.52-7.46 (m, 2H), 7.46-7.39 (m, 2H), 7.37-7.29 (m, 1H), 6.82 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 4.46 (s, 2H).

¹³C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 148.8, 139.2, 133.1, 131.6, 130.6, 129.1, 127.3, 126.4, 117.7, 115.8, 96.6.

- Synthesis of **2,2'-(1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazine-3,6-diyl)dianiline**.²

2-Aminobenzonitrile (1.00 g; $8.46 \cdot 10^{-3}$ mol) was dissolved in ethanol (3 mL) and hydrazine hydrate (2.06 g; 41.2 mmol) was added. The mixture was cooled to 0°C and sulfur (0.17 g; $5.30 \cdot 10^{-3}$ mol) was added. Stirring was continued for 15 min, and subsequently the mixture was heated at 90°C. After 3 h, the yellow precipitate was isolated by filtration, washed with ethanol (10 mL), and subsequently triturated twice with chloroform (2 x 10 mL). The intermediate is a yellow powder (420 mg, 19%).

2,2'-(1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazine-3,6-diyl)dianiline (21).



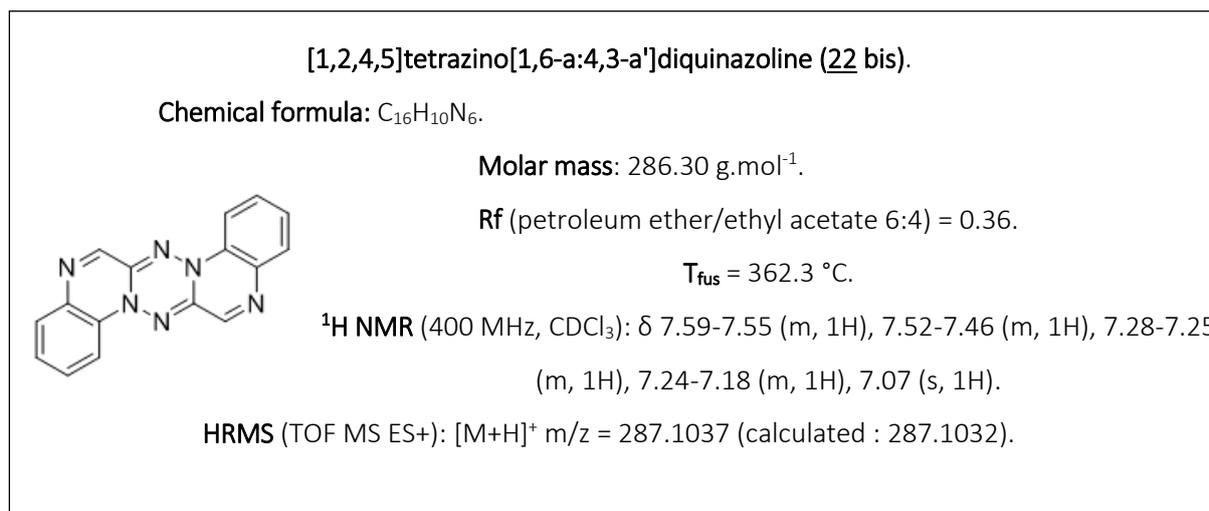
Chemical formula: $C_{14}H_{14}N_6$.

Molar mass: 266.31 g.mol⁻¹.

¹H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.31 (dd, $J = 8.2, 1.4$ Hz, 1H), 7.27 (m, 1H), 7.23-7.17 (m, 1H), 6.78-6.70 (m, 2H), 5.42 (s, 2H).

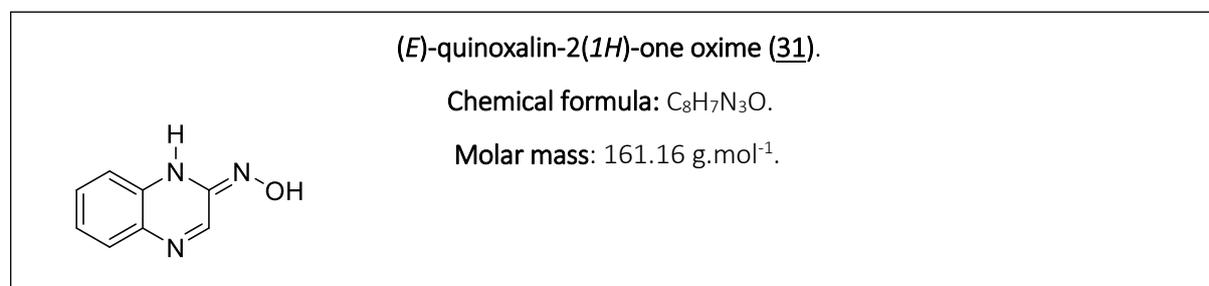
- Synthesis of [1,2,4,5]tetrazino[1,6-a:4,3-a']diquinazoline.

2,2'-(1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazine-3,6-diyl)dianiline (150 mg; $5.63 \cdot 10^{-4}$ mol) is added to trimethyl orthoformate (10 mL). The mixture was heated at 160°C for 12 h. The red precipitate was filtered, washed with ethanol (10 mL) and diethyl ether (10 mL). The crude product was purified by recrystallization in chloroform. The pure product was obtained as dark fine red needles (87 mg; 54% yield). The exact structure was confirmed by mono crystal X ray diffraction.



- Synthesis of (*E*)-quinoxalin-2(1*H*)-one oxime.³

To a solution of 2-chloroquinoxaline (500 mg; $3.04 \cdot 10^{-3}$ mol; 1.00 equiv) in 2 mL dimethyl sulfoxide were added hydroxylamine hydrochloride (420 mg; $6.04 \cdot 10^{-3}$ mol; 2.00 equiv) and anhydrous sodium carbonate (358 mg, $3.38 \cdot 10^{-3}$ mol; 1.11 equiv). The mixture was stirred at room temperature for 24 h. Afterwards the solution was diluted with water and extracted several times with dichloromethane. The combined organic phases were washed with brine, dried over anhydrous MgSO₄ and filtered. The (*E*)-quinoxalin-2(1*H*)-one oxime (88 mg, $5.46 \cdot 10^{-3}$ mol; 18% yield) was obtained by purification with flash column chromatography (petroleum ether/ethyl acetate 6:4) as a yellow solid.



- Synthesis of [1,2,4,5]tetrazino[1,6-a:4,3-a']diquinoxaline.⁴

To a solution of (*E*)-quinoxalin-2(1*H*)-one oxime (40 mg; $2.48 \cdot 10^{-4}$ mol; 1.00 equiv) in 5 mL of EtOH was added $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (30 mg, $1.26 \cdot 10^{-4}$ mol; 0.51 equiv) in 3 mL of EtOH. The solution became green and turned into dark red by heating at 80°C. The heating was continued for 1 h and then the solution was evaporated to half of its volume. The precipitated bright dark-red crystals were filtered, washed with H_2O and extracted with Et_2O (5 x 20 mL). The combined organic phases were washed with brine, dried over anhydrous Na_2SO_4 and filtered. The [1,2,4,5]tetrazino[1,6-a:4,3-a']diquinoxaline (7.0 mg, $2.44 \cdot 10^{-4}$ mol; 98% yield) was obtained by purification with flash column chromatography (petroleum ether/ethyl acetate 6:4) as a dark red solid. The exact structure was confirmed by mono crystal X ray diffraction.

Device fabrication techniques.

Spin-coating method.

The preparation of the thin films for the devices was carried out by the spin-coating method. The spin-coating process is decomposed in three steps: **1)** acceleration to the maximum speed rate, **2)** injection of a precise amount of solution and **3)** drying of the thin-film under spinning.

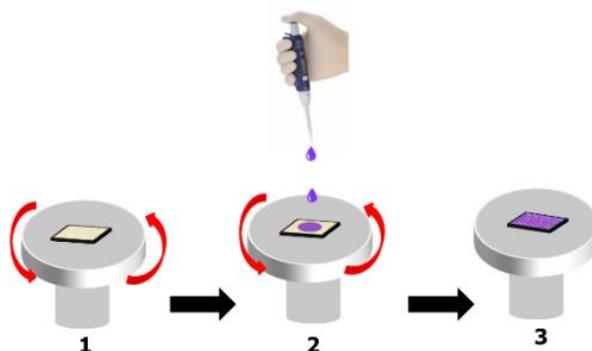


Figure ES.1: The three steps of spin coating method.

The spin-coating process requires three steps. Initially, the ITO substrate is accelerated to the maximum speed rate, with an acceleration ramp. In the second step, a specified amount of solution is dropped at once on the substrate. The centrifugal force leads to the spreading of the solution to form a film on the surface of the substrate. In the third step, the thin film is dried by acceleration. This process was always used for the deposition of donor materials, blends of donor and acceptor or buffer materials dissolved in a specific solvent. Solution-processed thin-films were prepared in atmospheric conditions (using a spincoater from Ossila) or within the glovebox (using a spin-coater provided by MBraun). By contrast, PEDOT:PSS films were prepared in atmospheric conditions (spin coater from Ossila) by depositing four drops of the commercial PEDOT:PSS suspension on the ITO substrate before starting the spinning process.

Preparation of ITO substrates.

Pre-patterned indium-tin oxide (ITO) coated glass slides of 24 x 25 x 1.1 mm with a sheet resistance of $R_s = 7 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ were purchased from Visiointek Systems. To remove the contaminants from their surface the ITO substrate were cleaned in ultrasonic baths for at least 15 minutes for each step in the following order: deionized water with detergent (Deconex® 12 PA-x solution, 2 drops), then acetone and finally ethanol. Once dried under a steam of air, a UV-ozone plasma treatment (Ossila UV/Ozone cleaner E511)

was performed for 15 minutes ensuring elimination of residual organic contaminants of the ITO substrates which were used rapidly for the next step.

Deposition of PEDOT:PSS.

A filtered aqueous solution of Poly(3,4-EthyleneDiOxy-Thiophene):Poly(StyreneSulfonate) (PEDOT:PSS purchased from Ossila, Al 4083) through a 0.45 μm RC membrane (Minisart® RC 15) was deposited (four to five drops) on the cleaned ITO substrates and then spin-cast at 5000 rpm for 40 s. The edge parts of the conductive polymer film are removed by cotton swabs before being heated at 120 °C for 30 min. All these previous steps have been done outside the glovebox, however the baked PEDOT:PSS films must be covered or introduced in the glovebox as soon as possible to avoid any reabsorption of water from the atmosphere. The thickness of PEDOT:PSS thin film was measured by profilometer leading to a value of around 24 nm.

Preparation of SnO₂ solution.

The precursor solution of SnO₂ (0.1 M) was obtained by dissolving 1.128 g precursor of tin(II) chloride dihydrate (SnCl₂.2H₂O) in 50 mL of absolute ethanol using a 100 mL round-bottom flask. The SnO₂ solution was then stirred for approximately 8 h at 80°C in an oil bath. After this step, the solution was removed from the oil bath and kept at room temperature for at least one day, allowing the aging process. Afterward, we used this solution for preparing SnO₂ films by spin-coating without any purification. It is worth mentioning here that the precursor solution of SnO₂ revealed very long-term stability. We can use these solutions to prepare SnO₂ ETLs up to six months later.

Preparation of devices for evaluation of carrier mobility by the SCLC method.

A solution of the material dissolved in chloroform (20 mg/ mL) is deposited by spin-coating on an ITO/PEDOT:PSS or ITO substrate only for the determination of the hole-mobility (μ_{h^+}) or the electron-mobility (μ_{e^-}) value, respectively. Finally, the devices are completed by evaporation of gold (150 nm) using a pressure of 10⁻⁶ mbar for "hole only" devices, or LiF (1 nm) and then aluminum (150 nm) using a pressure of 10⁻⁷ mbar for "electron only" devices, through a mask defining different surface disk areas.

Bibliographie.

- (1) Mendiola, J.; Rincón, J. A.; Mateos, C.; Soriano, J. F.; de Frutos, Ó.; Niemeier, J. K.; Davis, E. M. Preparation, Use, and Safety of *O*-Mesitylenesulfonylhydroxylamine. *Org. Process Res. Dev.* **2009**, *13* (2), 263–267. <https://doi.org/10.1021/op800264p>.
- (2) Oliveira, B. L.; Guo, Z.; Bernardes, G. J. L. Inverse Electron Demand Diels–Alder Reactions in Chemical Biology. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (16), 4895–4950. <https://doi.org/10.1039/C7CS00184C>.
- (3) von Wantoch Rekowski, M.; Pyriochou, A.; Papapetropoulos, N.; Stößel, A.; Papapetropoulos, A.; Giannis, A. Synthesis and Biological Evaluation of Oxadiazole Derivatives as Inhibitors of Soluble Guanylyl Cyclase. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2010**, *18* (3), 1288–1296. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2009.12.027>.
- (4) Koçak, A.; Berkâröğlü, Öz. Synthesis of 1,2,4,5-Tetrazino[1,6-a: 4,3-A']Diquinoxaline. *Helvetica Chimica Acta* **1984**, *67* (6), 1503–1505. <https://doi.org/10.1002/hlca.19840670613>.



Annexe n°1.

Quantification de l'aromaticité du noyau de dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine par la méthode HOMA.

Depuis les critères d'aromaticité de Hückel, il a été montré que le caractère aromatique qu'on attribue à un composé pouvait faire l'objet de plusieurs critères : énergétique, géométrique et/ou magnétique. De nouveaux indices ont été développés dans la littérature pour quantifier ce caractère aromatique. Parmi ces critères, nous en avons choisi un : le HOMA (Harmonic Oscillator Measure of Aromaticity). Ce critère peut estimer le caractère aromatique des composés π -conjugués contenant des hétéroatomes. La force de cet indice est de pouvoir quantifier l'aromaticité de manière locale au sein d'une molécule. Par exemple, il va pouvoir quantifier l'aromaticité locale des différents cycles d'une molécule en contenant plusieurs. Cette méthode repose sur un **critère géométrique** et s'appuie sur la longueur des liaisons. Si on définit deux structures idéales d'un composé π -conjugué carboné : $S(\sigma)$ qui décrit le cas dans lequel le caractère σ des liaisons domine, ce qui entraîne que les liaisons entre les atomes aient toutes (ou quasiment toutes) la même longueur et la structure $S(\pi)$ dans laquelle cette fois c'est le caractère π qui l'emporte et on a une alternance des longueurs de liaisons. La structure réelle se trouve entre ces deux situations. Le problème maintenant est de trouver la position exacte sur ces coordonnées résonnantes entre $S(\sigma)$ et $S(\pi)$. D'après Jug et Koester, on peut définir la coordonnée résonnante r (qui correspond à une norme dans l'espace \mathbb{R}^3) comme

$$r = \sum_i |\Delta r(i)| = \sum_i \sqrt{(\Delta x(i))^2 + (\Delta y(i))^2 + (\Delta z(i))^2} \quad (\text{A. 1. 1})$$

Où $\Delta x(i)$, $\Delta y(i)$ et $\Delta z(i)$ sont les déviations de la position d'équilibre de l'atome i par rapport à la structure d'équilibre $S(\text{éq})$. Si on suppose dans la structure d'équilibre que le caractère aromatique est maximum, les liaisons ont des longueurs définies et optimales. Dans ce cas, la coordonnée résonnante peut être réécrite comme

$$r^2 = \sum_{ij} (R_{\text{opt}} - R_{ij})^2 \quad (\text{A. 1. 2})$$

La somme s'étend sur toutes les liaisons entre les atomes portant des électrons π et R_{opt} correspond à la longueur idéale. L'expression de HOMA est

$$\text{HOMA} = 1 - \frac{\alpha}{n} \sum_{ij} (R_{\text{opt}} - R_{ij})^2 \quad (\text{A. 1. 3})$$

Où n est le nombre de liaisons prises en compte dans la somme et α est une constante empirique tel que $HOMA = 0$ pour la structure de Kékulé et $HOMA = 1$ pour la structure avec toutes les liaisons égales à leur valeur optimale R_{opt} .

Pour pouvoir estimer le HOMA d'une molécule, il faut :

- La géométrie précise de la molécule pour avoir les valeurs de R_{ij}
- Les valeurs de R_{opt} pour tous les types de liaisons présents dans la molécule
- Les valeurs de α associées.

Comment obtenir R_{opt} ? On peut l'estimer par minimisation de l'énergie de déformation due à l'allongement ou à la compression des liaisons de leur longueur observée vers celle optimale. Cette énergie a pour expression

$$E_{déformation} = -\frac{1}{2} \left(k(d) \sum_r (R_r - R(d))^2 + k(s) \sum_r (R_r - R(s))^2 \right) \quad (\text{A. 1. 4})$$

En fait ici on se retrouve avec une énergie analogue à celle d'une énergie potentielle élastique de la forme $E_p = \frac{1}{2} kx^2$ pour un ressort qui se déplace selon x . R_{opt} s'exprime comme

$$R_{opt} = \frac{k(s)R(s)+k(d)R(d)}{k(s)+k(d)} \quad (\text{A. 1. 5})$$

Avec $k(s)$ et $k(d)$ les constantes de force pour les liaisons simples et doubles respectivement. $R(s)$ et $R(d)$ étant les longueurs des liaisons simples et doubles respectivement.

Dans les molécules polyatomiques, les constantes de force des liaisons sont difficilement rigoureusement définies. On fait donc une grosse hypothèse : $k(d) = 2k(s)$. Ce qui donne finalement :

$$R_{opt} = \frac{R(s) + 2R(d)}{3} \quad (\text{A. 1. 6})$$

Le sens physique de cette étape de minimisation est que l'énergie d'allongement d'une liaison double $R(d)$ vers R_{opt} correspond à l'énergie de compression d'une liaison simple $R(s)$ à la longueur R_{opt} .

Il faut maintenant choisir des longueurs idéales R_{opt} . Ces longueurs sont tabulées et proviennent de longueurs mesurées précisément dans différents composés via une mesure de *gas phase electron diffraction* par exemple (Tableau A.1.1)¹.

Type de liaison	R(s)	R(d)	R _{opt}	α
CC	1.467	1.349	1.388	257.7
CC	1.524	1.334	1.397	98.89
CN	1.465	1.269	1.334	93.52
CO	1.367	1.217	1.265	157.38
CP	1.814	1.640	1.1698	118.91
CS	1.807	1.611	1.677	94.09

NN	1.420	1.254	1.309	130.33
NO	1.415	1.164	1.248	57.21

Tableau A.1.1 : Valeurs de $R(s)$, $R(d)$, R_{opt} et α de références pour différents types de liaisons.

L'expression finale de l'indice HOMA est :

$$\text{HOMA} = 1 - \frac{1}{n} \left(\alpha_{CC} \sum_i (R_{(CC)_{opt}} - R_i)^2 + \alpha_{CX} \sum_i (R_{(CX)_{opt}} - R_i)^2 + \alpha_{CY} \sum_i (R_{(CY)_{opt}} - R_i)^2 + \alpha_{XY} \sum_i (R_{(XY)_{opt}} - R_i)^2 \right)$$

α et R sont à chaque fois précisés avec le type de liaisons auquel ils correspondent.

En bref, plus la valeur de HOMA est proche de l'unité, plus le composé est considéré comme aromatique.

Ici cette méthode a été utilisée pour quantifier le caractère aromatique de chaque cycle du noyau dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine à l'aide des mesures des longueurs de liaisons obtenues avec les calculs quantiques d'optimisation de géométrie. Ces paramètres ont été injectés dans le code **Multiwfn (A Multifunctional Wavefunction Analyzer)** en discrétisant les trois cycles de manière à avoir une valeur de l'aromaticité locale. Ces valeurs ont été comparées avec deux autres composés aromatiques connus que sont le benzène et l'anthracène (Figure A.1.1).

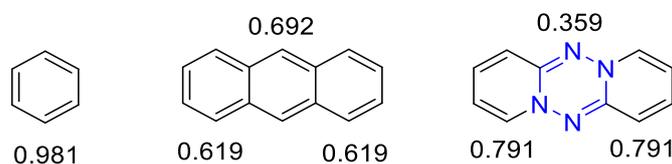


Figure A.1.1 : Structures du benzène, de l'anthracène et de la dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine avec la valeur de HOMA associée pour chaque cycle.

On remarque que les cycles latéraux de la tétrazine ont une valeur plus élevée de HOMA que les cycles latéraux de l'anthracène. D'après ce critère, ils sont donc considérés comme plus aromatiques. En revanche, le cycle central possède une très faible valeur de HOMA ce qui indique un caractère aromatique très faible. La présence de quatre atomes d'azote perturbe beaucoup l'aromaticité du cycle central si on compare à l'anthracène.

On peut aussi calculer le paramètre d'aromaticité HOMA sur tout le cycle, c'est-à-dire sans discrétiser les trois cycles (Figure A.1.2).



Figure A.1.2 : Valeurs de HOMA si on considère juste les cycles extérieurs de l'anthracène et de la dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine.

On s'aperçoit ici qu'avec ce critère l'anthracène semble plus aromatique que la dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine. La délocalisation globale semble mieux se faire sur le cycle totalement carboné plutôt qu'avec le cycle qui contient les atomes d'azote de la tétrazine.

Bibliographie.

- (1) Krygowski, T. M. Crystallographic Studies of Inter- and Intramolecular Interactions Reflected in Aromatic Character of π -Electron Systems. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1993**, 33 (1), 70–78.

Annexe n°2.

Fonctions de Fukui : un outil pour l'étude de la réactivité.

On considère une molécule qui possède N électrons dans son état fondamental. Lorsque l'on ajoute un électron (sans réarrangement nucléaire (on pose $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ le potentiel créé par les noyaux comme fixe) la densité électronique ρ qui peut être définie pour une coordonnée de l'espace \mathbf{r} par :

$$\rho(\mathbf{r}) = \int_{\text{espace}} \dots \int_{\text{espace}} |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (\text{A. 2. 1})$$

va augmenter mais pas uniformément sur toute la structure. Les sites électrophiles (sites qui s'enrichissent facilement en électrons) vont s'enrichir davantage. De même lors du retrait d'un électron, les zones les plus appauvries seront les sites nucléophiles.

D'où la nécessité de s'intéresser à la dérivée de la fonction densité ρ par rapport au nombre d'électron pour voir comment elle va varier.

Cependant ici apparaît un problème mathématique. En effet la fonction ρ n'est définie que pour un nombre entier d'électrons ($N \in \mathbb{N}$). Cependant, il a été montré qu'en tout point de l'espace ρ peut être prolongée pour tout nombre réel positif d'électrons par interpolation linéaire¹.

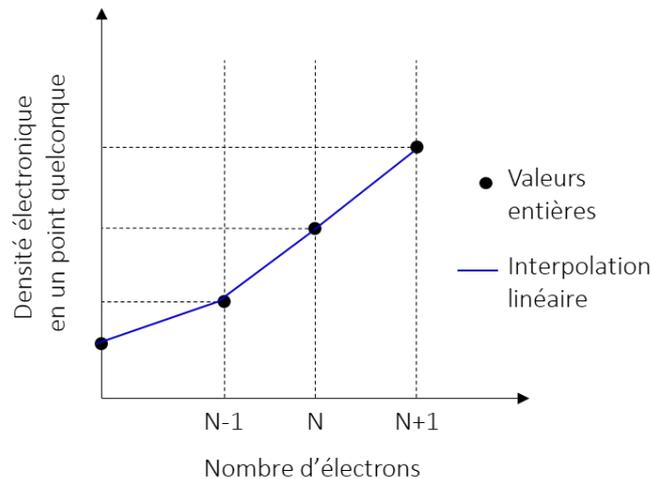


Figure A.2.1 : Extrapolation pour la densité électronique pour des valeurs non entières.

On peut donc définir sur l'ensemble \mathbb{R} , 2 fonctions dites de Fukui qui sont les dérivées à gauche et à droite autour d'une valeur N_0 qui correspond au nombre d'électron initialement présent dans la molécule :

$$\mathbf{f}^+(\mathbf{r}) = \left. \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right|_{\mathbf{v}(\mathbf{r}), N \geq N_0} \quad (\text{A. 2. 2})$$

$$\mathbf{f}^-(\mathbf{r}) = \left. \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right|_{\mathbf{v}(\mathbf{r}), N \leq N_0} \quad (\text{A. 2. 3})$$

La première étant relative au caractère électrophile et la seconde au caractère nucléophile. Elles permettent d'étudier la modification de la densité électronique en tout point de l'espace (d'où l'importance de la continuité) sous l'effet d'une variation du nombre d'électrons. Dans la pratique, on calcule, à géométrie fixée (donc $\mathbf{v}(\mathbf{r}) = \text{cste}$), la densité électronique quand on ajoute un électron et celle lorsqu'on en retire un, ce qui donne de manière exacte :

$$\mathbf{f}^+(\mathbf{r}) = \rho_{N+1}(\mathbf{r}) - \rho_N(\mathbf{r}) \quad (\text{A. 2. 4})$$

$$\mathbf{f}^-(\mathbf{r}) = \rho_N(\mathbf{r}) - \rho_{N-1}(\mathbf{r}) \quad (\text{A. 2. 5})$$

On peut aussi tracer une unique fonction, appelée fonction duale qui est la dérivée seconde de ρ par rapport à N . Elle est représentative de la réactivité de la molécule. Elle est positive dans les zones principalement électrophiles et négative dans les zones principalement nucléophiles :

$$\mathbf{f}^{\text{dual}}(\mathbf{r}) = \left. \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial N^2} \right|_{\mathbf{v}(\mathbf{r})} \approx \mathbf{f}^+(\mathbf{r}) - \mathbf{f}^-(\mathbf{r}) \quad (\text{A. 2. 6})$$

Les expressions précédentes sont des fonctions définies pour tout point de l'espace. Il peut être plus pratique de condenser ces fonctions sur des zones judicieuses, à savoir sur les atomes. Par intégration des expressions précédentes sur chaque atome \mathbf{A}_i (et non à tout l'espace auquel cas le résultat serait égal à 1) :

$$\mathbf{f}_{\mathbf{A}_i}^+ = \mathbf{q}_N(\mathbf{A}_i) - \mathbf{q}_{N+1}(\mathbf{A}_i) \quad (\text{A. 2. 7})$$

$$\mathbf{f}_{\mathbf{A}_i}^- = \mathbf{q}_{N-1}(\mathbf{A}_i) - \mathbf{q}_N(\mathbf{A}_i) \quad (\text{A. 2. 8})$$

Avec \mathbf{q} les charges atomiques. Ces grandeurs sont plus parlantes, elles sont analogues aux coefficients sur chaque atome d'une orbitale.

Exemple d'application sur la molécule de [1,2,4,5]tétrazino[1,6-c:4,3-c']diquinazoline.

On trace déjà les fonctions de Fukui \mathbf{f}^+ et \mathbf{f}^- dans l'espace pour déterminer les caractères nucléophiles ou électrophiles des zones sur la molécule :

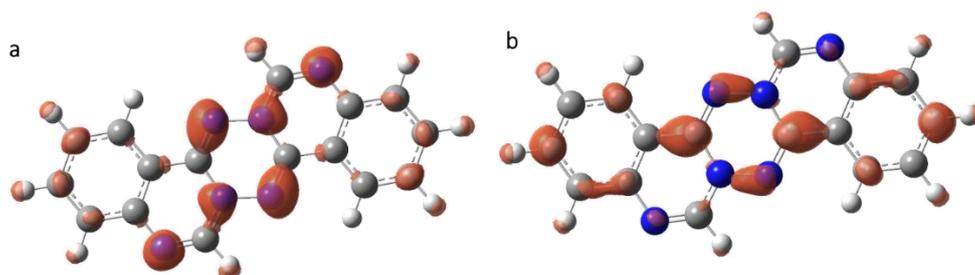
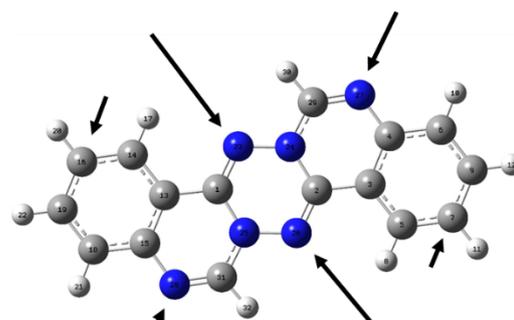


Figure A.2.2 : Surfaces des fonctions de Fukui \mathbf{f}^- (à gauche) et \mathbf{f}^+ (à droite) pour la molécule de [1,2,4,5]tétrazino[1,6-c:4,3-c']diquinazoline.

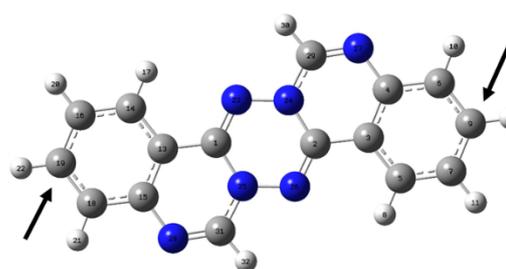
Les zones nucléophiles sont déterminées par l'excès de densité électronique que fait apparaître f^- . Il s'agit ici des atomes d'azote principalement. Les zones électrophiles sont déterminées par l'excès de densité électronique que fait apparaître f^+ . Il s'agit des atomes de carbone du cycle central et des atomes de carbone dans les positions périphériques extrêmes.

On peut maintenant condenser ces fonctions et localiser les charges sur chaque atome de manière à quantifier plus précisément les caractères nucléophile ou électrophiles des atomes entre eux. Les résultats sont évidemment cohérents avec ce qui a été obtenu précédemment.

Atom	q(N)	q(N+1)	q(N-1)	f-	f+
1(C)	0.1018	0.0433	0.123	0.0212	0.0585
2(C)	0.1018	0.0433	0.123	0.0212	0.0585
3(C)	-0.0215	-0.0379	-0.007	0.0145	0.0164
4(C)	0.0426	0.0165	0.0582	0.0156	0.0261
5(C)	-0.0265	-0.0634	-0.0113	0.0153	0.0369
6(C)	-0.0362	-0.0702	-0.0082	0.0281	0.034
7(C)	-0.0357	-0.0672	0.0042	0.0399	0.0315
8(H)	0.0428	0.0215	0.0557	0.0129	0.0213
9(C)	-0.024	-0.0815	0.0105	0.0345	0.0575
10(H)	0.0467	0.0218	0.0676	0.0209	0.0249
11(H)	0.0443	0.0196	0.0686	0.0243	0.0247
12(H)	0.0466	0.013	0.0703	0.0237	0.0336
13(C)	-0.0215	-0.0379	-0.007	0.0145	0.0164
14(C)	-0.0265	-0.0634	-0.0113	0.0153	0.0369
15(C)	0.0426	0.0165	0.0582	0.0156	0.0261
16(C)	-0.0357	-0.0672	0.0042	0.0399	0.0315
17(H)	0.0428	0.0215	0.0557	0.0129	0.0213
18(C)	-0.0362	-0.0702	-0.0082	0.0281	0.034
19(C)	-0.024	-0.0815	0.0105	0.0345	0.0575
20(H)	0.0443	0.0196	0.0686	0.0243	0.0247
21(H)	0.0467	0.0218	0.0676	0.0209	0.0249
22(H)	0.0466	0.013	0.0703	0.0237	0.0336
23(N)	-0.1555	-0.1982	-0.0742	0.0813	0.0427
24(N)	0.0214	0.0079	0.0677	0.0463	0.0134
25(N)	0.0214	0.0079	0.0677	0.0463	0.0134
26(N)	-0.1555	-0.1982	-0.0742	0.0813	0.0427
27(N)	-0.1879	-0.2225	-0.1117	0.0762	0.0346
28(N)	-0.1879	-0.2225	-0.1117	0.0762	0.0346
29(C)	0.0833	0.0596	0.1068	0.0235	0.0238
30(H)	0.0584	0.0387	0.0801	0.0217	0.0197
31(C)	0.0833	0.0596	0.1068	0.0235	0.0238
32(H)	0.0584	0.0387	0.0801	0.0217	0.0197



Sites les plus réactifs pour une
attaque électrophile



Sites les plus réactifs pour une
attaque nucléophile

Tableau A.2.1 : Valeurs des fonctions de Fukui f^- et f^+ condensées sur les atomes pour la molécule de [1,2,4,5]tétrazino[1,6-c:4,3-c']diquinazoline.

Bibliographie.

- (1) Perdew, J. P.; Parr, R. G.; Levy, M.; Balduz, J. L. Density-Functional Theory for Fractional Particle Number: Derivative Discontinuities of the Energy. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49* (23), 1691–1694. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.49.1691>.

Annexe n°3.

Etude du caractère base de BRONSTED du noyau dipyrido[1,2-b:1',2'-e][1,2,4,5]tétrazine.

Lors de la caractérisation par RMN ^1H , l'ajout d'acide trifluoroacétique permettait de retrouver des signaux plus fins. Le noyau tétrazine semble donc réagir en tant que base de Bronsted de par ses doublets libres portés par les atomes d'azote. Afin de mieux comprendre ce phénomène, des calculs ont été effectués dans le vide en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP avec une base de Pople 6-311+g(2d,2p) avec calcul de fréquence pour obtenir l'énergie libre des molécules.

Tout d'abord il s'agissait de voir sur quel azote se fixerait préférentiellement le proton acide. En effet, il y a deux groupes d'atomes d'azote équivalents par symétrie (Schéma A.3.1)

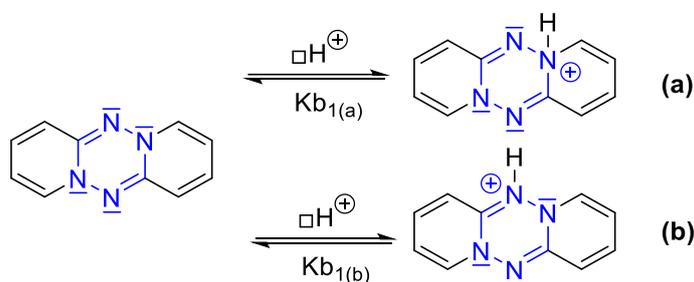


Schéma A.3.1 : Les deux sites de protonation possibles sur le noyau tétrazine.

La protonation induite par la voie (a) sur un azote latéral rompt l'aromaticité du cycle, on s'attend donc à ce que ça soit thermodynamiquement coûteux en énergie. En ajoutant un proton sur cette position et en effectuant un calcul d'optimisation de géométrie on observe que le noyau tétrazine s'ouvre (Figure A.3.1) :



Figure A.3.1 : Ouverture de cycle engendré par la protonation sur un atome d'azote latéral après optimisation de géométrie.

En plus d'être thermodynamiquement défavorable cette protonation détruit le motif de base. En ce qui concerne l'autre site de protonation, sur l'azote central, après optimisation de géométrie, on observe que le motif tétrazine reste entier mais peut conduire à plusieurs conformations. Une conformation pseudo axiale plus basse en énergie et une conformation pseudo équatoriale plus haute en énergie (Figure A.3.2).

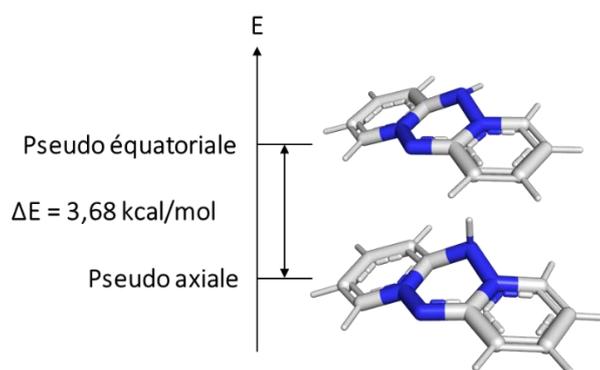


Figure A.3.2 : Les deux conformations trouvées pour la protonation sur un azote central.

On peut donc estimer que lors de l'ajout d'acide, la forme majoritaire sera le conformère avec le proton en position pseudo axiale. D'un point de vue des orbitales frontières, la protonation sur les deux atomes d'azote entraîne une perte de symétrie dans la répartition électronique (Figure A.3.3).

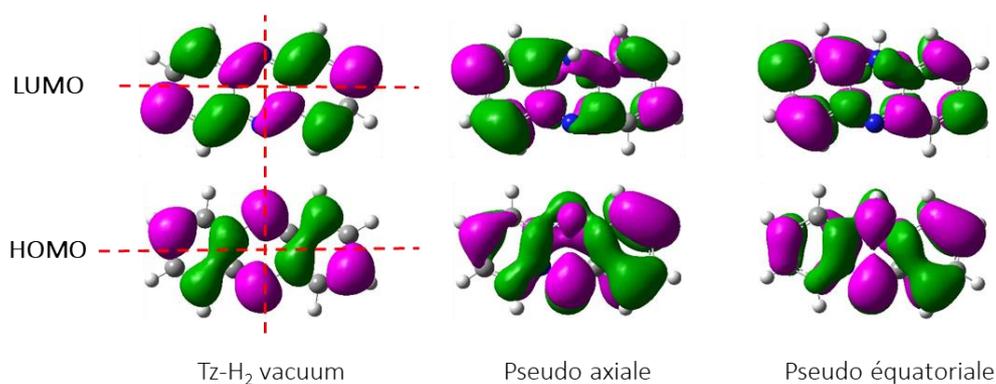


Figure A.3.3 : Allures des orbitales frontières pour les formes neutre, pseudo axiale et pseudo équatoriale.

Etant donné la symétrie de la molécule, on peut se demander si une deuxième réaction de protonation est possible (Schéma A.3.2).

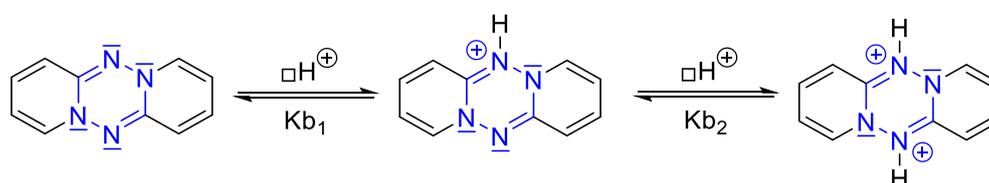


Schéma A.3.2 : Réactions de mono-protonation et de di-protonation sur la tétrazine.

Les calculs montrent que la forme di protonée peut exister sous trois conformères différents cette fois : pseudo équatoriale-équatoriale, pseudo équatorial-axial et pseudo axial-axial. Parmi ces formes c'est celle équatoriale-axiale qui est la plus basse en énergie (Figure A.3.4).

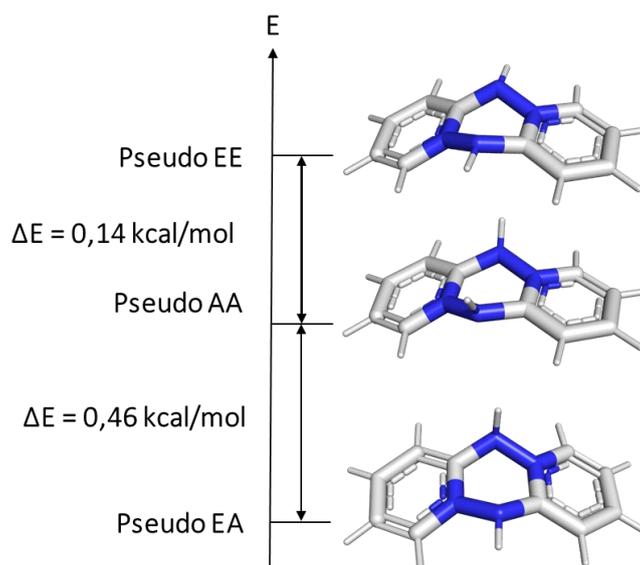


Figure A.3.4 : Les trois conformations trouvées pour la forme di protonée de la tétrazine.

En fait ici, la première protonation engendre un gêne qui doit contraindre la seconde protonation à se faire en position équatoriale. La répartition électronique dans les orbitales frontières des trois formes montrent cette fois une plus grande symétrie dans les niveaux LUMO, mais une dissymétrie assez prononcée dans le niveau HOMO de la forme pseudo équatoriale-axiale (Figure A.3.5) qui semble polarisée le long du grand axe de la tétrazine.

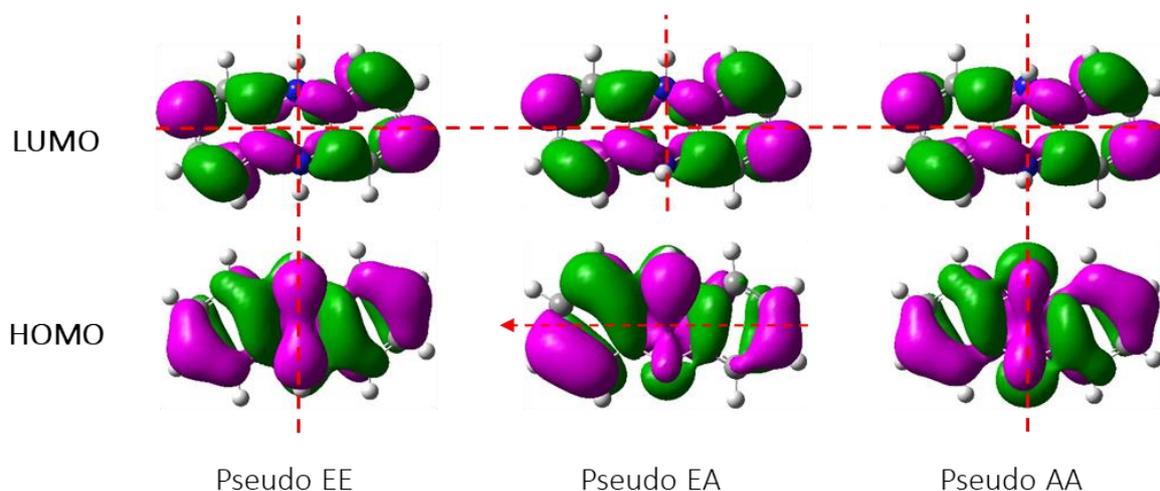


Figure A.3.5 : Répartition électronique dans les niveaux HOMO et LUMO des trois conformères di protonés de la tétrazine.

Dans tous les cas, le phénomène de protonation entraîne un changement de géométrie. Les molécules deviennent moins planes ce qui entraîne certainement une perturbation dans les interactions de type π -stacking. Il faudrait aussi prendre en compte le contre anion (ici l'ion trifluorocarboxylate) qui joue aussi un rôle important dans l'arrangement intermoléculaire.

Ces données sont relatives aux géométries des formes protonées, qu'en est-il maintenant de la réaction de protonation en elle-même ?

Afin d'en rendre compte, des calculs d'affinités électroniques ont été effectués. Il s'agit de d'évaluer le coût énergétique nécessaire pour passer la forme neutre aux autre formes protonés. L'affinité protonique (**AP**) est alors calculée de la manière suivante :

$$\mathbf{AP} = \mathbf{MH}_{\text{gaz}}^{(x+)} - \mathbf{M}_{\text{gaz}}^{(x+)-1} \quad (\text{A. 3. 1})$$

Avec $\mathbf{MH}_{\text{gaz}}^{(x+)}$ l'énergie de la forme acide et $\mathbf{M}_{\text{gaz}}^{(x+)-1}$ l'énergie de la forme basique correspondante.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

	Tz-H ₂ <i>mono</i>	Tz-H ₂ <i>di AA</i>	Tz-H ₂ <i>di AE</i>	Tz-H ₂ <i>di EE</i>
AP (kcal.mol ⁻¹)	233.64	134.12	135.03	135.04

Les calculs montrent que la première réaction de protonation est la plus couteuse en énergie. La seconde réaction nécessite un plus faible coût en énergie depuis la forme déjà mono protonée. Le coût énergétique pour la position axiale ou équatoriale du deuxième proton est relativement similaire. L'affinité protonique pour la forme mono est assez élevée. L'affinité protonique de la pyridine vaut (**AP** (pyridine) = 222.49 kcal.mol⁻¹)¹. La tétrazine est donc une moins bonne base que la pyridine. D'autres calculs d'affinité protonique avec les tétrazines di halogénées ont été effectués. Ils montrent un léger abaissement de la valeur de l'affinité électronique :

	Tz-H ₂	TzCl ₂	TzBr ₂	TzI ₂
AP (kcal.mol ⁻¹)	233.64	227.60	227.79	229.99

Les autres substitutions n'ont pas donné lieu à d'autres calculs ici.

Afin de vérifier la cohérence des calculs, un titrage spectrophotométrique de la tétrazine par l'acide trifluoroacétique a été effectué. Lors de l'ajout d'acide dans la solution verte kiwi de tétrazine, on observe un changement immédiat de couleur passant du vert au rouge orange. On effectue donc un spectre d'absorption après chaque ajout d'acide jusqu'à ne plus observer de variation significative de l'allure du spectre. Sur les spectres, on distingue une diminution des bandes d'absorption centrées sur 410 nm et l'apparition d'une bande d'absorption centrée sur 490 nm. La sous structure vibrationnelle, bien visible sur la forme neutre, disparaît au fur et à mesure de l'ajout d'acide. Cela semble aller dans le sens de la perturbation de l'arrangement intermoléculaire, moins rigide. A l'aide du logiciel SpecFit, on trace l'absorbance à 500 nm en fonction du rapport de la concentration d'acide sur la concentration de la tétrazine pour avoir le nombre d'équivalents d'acide nécessaires pour obtenir un plateau (Figure A.3.6).

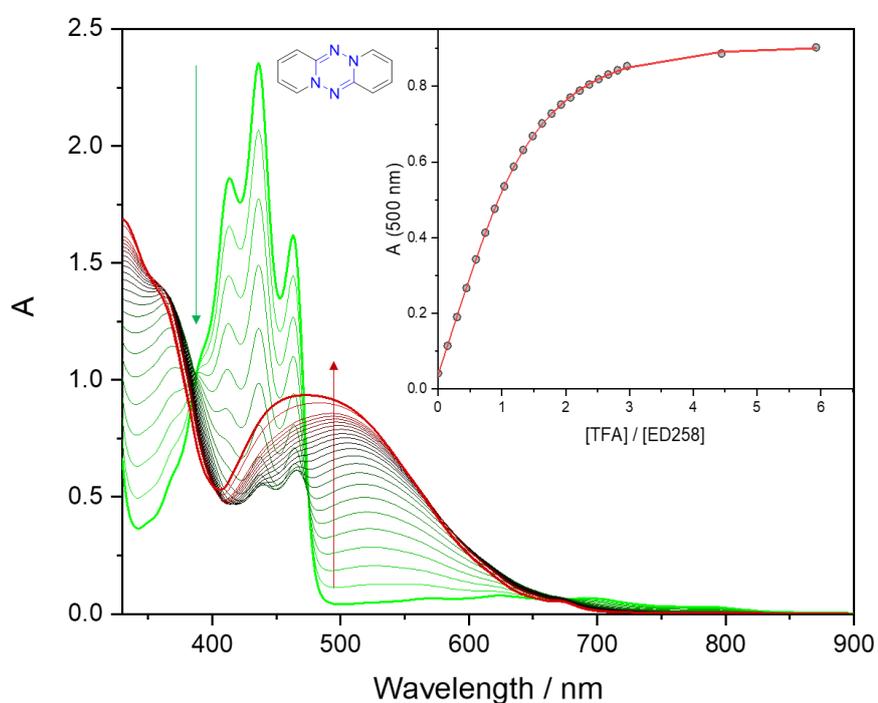


Figure A.3.6 : Titration spectrophotométrique de la tétrazine par l'acide trifluoroacétique dans le dichlorométhane à température ambiante.

Sur le logiciel SpecFit, la modélisation (en rouge à droite sur la Figure A.3.6) correspond à un double équilibre (Schéma A.3.3) :

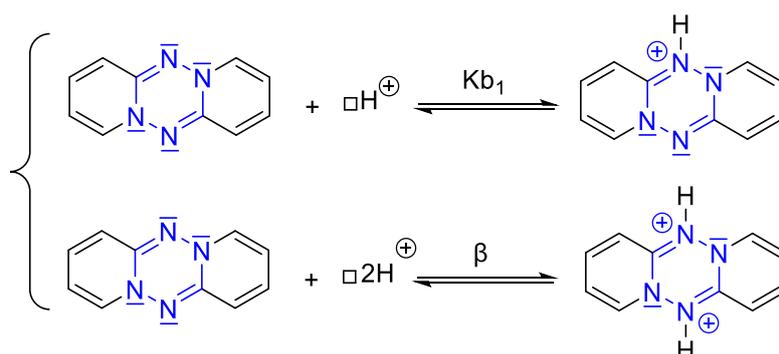


Schéma A.3.3 : Double équilibre correspond à la meilleure modélisation pour le titrage spectrophotométrique de la tétrazine par le TFA.

La première constante obtenue correspond à une constante de basicité (\mathbf{Kb}_1) et la deuxième correspond à une constante d'association ($\mathbf{\beta}$) de la tétrazine avec deux protons. Ces deux constantes valent respectivement $\mathbf{Kb}_1 = 10^{5.06}$ et $\mathbf{\beta} = 10^{8.62}$.

Cette dernière a pour expression :

$$\beta = K_{b_1}K_{b_2} = 10^{8.62} \quad (\text{A. 3.2})$$

D'où :

$$K_{b_2} = \frac{\beta}{K_{b_1}} = \frac{10^{8.62}}{10^{5.06}} = 10^{3.56} \quad (\text{A. 3.3})$$

Ici on retrouve bien que l'expérience donne deux protonations possibles, la deuxième étant moins favorable que la première. Cela correspond bien aux résultats de calcul selon lesquels la deuxième protonation nécessite plus d'énergie.

En bref, le noyau de la tétrazine est capable de se protoner une ou deux fois. La mono protonation ou la di protonation conduisent à une déformation de la géométrie d'équilibre de la forme neutre et expliqueraient le changement d'interactions qui conduit à un affinement des signaux en RMN ^1H .

Bibliographie.

¹ Hunter, E.P.; Lias, S.G., Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules: An Update, J. Phys. Chem. Ref. Data, **1998**, 27, 3, 413-656.



Titre : Synthèse, études et application en électronique organique de nouveaux dérivés polycycliques aromatiques de la 1,4- dihydro-s-tétrazine.

Mots clés : tétrazine, électronique organique, transport de charges.

Résumé : L'objectif de cette thèse est de comprendre comment se passe ce transfert de charge à l'échelle moléculaire en s'intéressant plus particulièrement à une nouvelle famille de composés jamais synthétisés et jamais étudiés dans le domaine de l'électronique organique : les dihydro-s-tétrazines.

Dans un premier temps, les paramètres clés qui gouvernent la cinétique du transfert de charges intermoléculaires à l'échelle d'une puis de plusieurs molécules seront étudiés afin de mieux cadrer l'étude. Ensuite, les différentes façons avec lesquelles le chimiste peut intervenir pour moduler ces grandeurs et dans quel sens il est intéressant de les faire varier sont discutés pour en sortir des grandes tendances et les adapter à la nouvelle famille des tétrazines (chapitre I).

Une fois ce cahier des charges mis en place, une description de la stratégie de synthèse mise en place afin de parvenir à ces nouvelles tétrazines et les méthodes pour les fonctionnaliser notamment à l'aide de réactions de couplage organométalliques (chapitre II). Dans le troisième chapitre, on étudiera les propriétés moléculaires des composés obtenus. D'abord par la modélisation quantique puis par diverses mesures de spectroscopie ou d'électrochimie qui permettront de constituer le premier jeu de grandeurs caractéristiques de telles molécules (chapitre III). Et enfin dans le dernier chapitre, on changera d'échelle d'abord en considérant plusieurs molécules puis en les incorporant dans des dispositifs macroscopiques pour des mesures préliminaires de mobilité de charges (chapitre IV).

Title : Synthesis, studies and application in organic electronics of new polycyclic aromatic derivatives of 1,4-dihydro-s-tetrazine.

Keywords : tetrazine, organic electronics, charge transport.

Abstract : The objective of this thesis is to understand how the charge transfer takes place at the molecular scale by focusing more particularly on a new family of compounds never synthesized and never studied in the field of organic electronics: dihydro-s-tetrazines.

First, the key parameters that govern the kinetics of intermolecular charge transfer at the scale of one and then several molecules will be studied in order to better frame the study. Then, the different ways in which the chemist can intervene to modulate these quantities and in what direction it is interesting to vary them will be discussed in order to get out of the main trends and adapt them to the new family of

tetrazine (chapter I). Once these specifications are in place, we will describe the synthesis strategy implemented in order to arrive at these new tetrazines and the methods to functionalize them, in particular using organometallic coupling reactions (chapter II). In the third chapter, we will study the molecular properties of the compounds obtained. First by computational chemistry and then by various spectroscopic and electrochemical measurements. (chapter III). And finally in the last chapter, we will change scale first by considering several molecules then by incorporating them into macroscopic devices for preliminary measurements of charge mobility (chapter IV).