

**Université de Montréal**

Utilisation des interactions entre les acides  
et les bases de Lewis en chimie supramoléculaire

par

Pascal Deschatelets

**Département de chimie  
Faculté arts et sciences**

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures  
En vue de l'obtention du grade de  
Philosophiae Doctor (Ph.D.)  
En chimie

Janvier 1999

© Pascal Deschatelets 1999



QD  
3  
U54  
1999  
v.013

Université de Montréal

Utilisation des interactions entre les échelles  
et les bases de Lewis en chimie supramoléculaire

par

Pascal Deschêtelais

Département de chimie  
Faculté des arts et sciences

Travaux présentés à la Faculté des études supérieures  
En vue de l'obtention du grade de  
Philosophie (Doctorat Ph.D.)  
En chimie

Janvier 1999

© Pascal Deschêtelais 1999



**Université de Montréal**  
**Faculté des études supérieures**

Cette thèse intitulée:

Utilisation des interactions entre les acides  
et les bases de Lewis en chimie supramoléculaire

Présentée par

Pascal Deschatelets

A été évaluée par un jury composé des personnes suivantes :

Stephen Hanessian	président-rapporteur
James D. Wuest	directeur de recherche
André L. Beauchamp	membre du jury
Suzanne Scott	examinatrice externe
William Lubell	remplaçant examinateur
Stephen Hanessian	représentant du doyen

Thèse acceptée le: 99-08-09

## Sommaire

La chimie supramoléculaire étudie l'association intermoléculaire de la matière. La plupart des efforts dans ce domaine utilise le pont hydrogène pour induire et contrôler l'association supramoléculaire de molécules. L'utilisation de ponts hydrogène comporte deux désavantages majeurs: la solubilité des composantes est habituellement faible dans les solvants peu polaires et les agrégats formés ne sont généralement pas très robustes.

Beaucoup moins d'information existe sur l'utilisation d'autres types d'interactions dans ce but. Pourtant, plusieurs précédents de la littérature démontrent le potentiel de plusieurs autres types d'interaction faible. Nous nous sommes intéressés à l'utilisation des interactions entre l'aluminium et les bases de Lewis en chimie supramoléculaire. Nous avons appliqué ce concept à trois unités de reconnaissance fréquemment utilisées pour contrôler l'agrégation de molécules: les pyridin-2-ones, les acides carboxyliques et les phénols.

La première partie de cette thèse traite de la conversion de pyridin-2-ones en leurs analogues alanes et étudie l'association des composés alanes formés. Nous avons premièrement démontré que la conversion d'une unité pyridin-2-one en son analogue alane se fait en une seule étape quantitative et que les analogues alanes s'associent intermoléculairement.

Nous avons par la suite confirmé que les analogues alanes des pyridin-2-ones sont des composés beaucoup plus solubles dans les solvants peu polaires que leurs précurseurs. La cristallisation de plusieurs analogues alanes des pyridin-2-ones nous a permis de confirmer leur association dimérique qui est comparable à leurs précurseurs non alanes. Nous avons également démontré que ces composés alanes s'associent très fortement même en solution à l'aide d'interaction entre atomes d'aluminium et atomes d'azote.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié la réactivité des acides carboxyliques envers les trialkylalanes et l'association des composés alanes formés. Les acides carboxyliques réagissent également avec les trialkylalanes pour former des composés

nettement plus solubles que leurs précurseurs, mais contrairement à nos études des pyridin-2-ones, nous n'avons pas réussi à obtenir d'échantillon cristallin. Nous n'avons donc pas réussi à obtenir de l'information intéressante sur les modes de reconnaissance des analogues alumines des acides carboxyliques. Nous avons quand même synthétisé et cristallisé un nouveau diacide et un nouveau triacide. Leur structure cristalline est intéressante mais prévisible.

La troisième partie s'intéresse aux composés diphénols. Nous avons synthétisé et cristallisé un nouveau diphénol. Il forme des agrégats supramoléculaires infinis qui ne forment aucune cavité. Nous avons également converti deux diphénols en analogues alanes et avons réussi à en cristalliser un. La structure obtenue ne comporte malheureusement aucune interaction intermoléculaire.

Cette étude a donc permis de développer l'utilisation d'interactions entre acide et base de Lewis dans le contexte de la chimie supramoléculaire. Même si nous n'avons pas obtenu tous les résultats espérés, nous avons quand même rassemblé plusieurs informations très importantes et avons caractérisé plusieurs agrégats supramoléculaires.

## Tables des matières

<b>Sommaire.</b>	<b>i</b>
<b>Table des matières.</b>	<b>iii</b>
<b>Liste des figures.</b>	<b>viii</b>
<b>Listes des sigles et abréviations.</b>	<b>xiii</b>
<b>Remerciements</b>	<b>xv</b>
<b><u>1 CHAPITRE 1: INTRODUCTION.</u></b>	<b><u>1</u></b>
<b>1.1 LES PONTS HYDROGÈNE.</b>	<b>1</b>
1.1.1 L'UTILISATION DES PONTS HYDROGÈNE PAR LA NATURE.	1
1.1.2 LA CHIMIE SUPRAMOLÉCULAIRE.	2
1.1.2.1 D'autres recherches en chimie supramoléculaire.	3
<b>1.2 AUTRES TYPES D'INTERACTION UTILISABLES EN CHIMIE SUPRAMOLÉCULAIRE.</b>	<b>8</b>
1.2.1 LES COMPLEXES MÉTALLIQUES.	8
1.2.2 LES INTERACTIONS ÉLECTROSTATIQUES FAIBLES.	10
1.2.3 LES COMPLEXES DE TRANSFERT DE CHARGE ET LE $\pi$ STACKING.	10
1.2.4 LES INTERACTIONS ENTRE BASES ET ACIDES DE LEWIS.	11
1.2.4.1 Définition d'acide et de base de Lewis.	11
1.2.4.2 Application à la chimie supramoléculaire.	12
1.2.4.3 Description et avantage de cette approche.	13
1.2.4.4 Revue des précédents dans la littérature.	15
1.2.4.5 Application aux pyridin-2-ones.	17
1.2.4.5.1 Choix du trialkylalane.	19
1.2.4.6 Applications à d'autres unités de reconnaissance.	20
<b><u>2 CHAPITRE 2: LES PYRIDIN-2-ONES.</u></b>	<b><u>22</u></b>
<b>2.1 LES MONOPYRIDIN-2-ONES.</b>	<b>23</b>
2.1.1 APPLICATION AUX MONOPYRIDIN-2-ONES.	23
2.1.2 RÉACTION DE LA PYRIDIN-2-ONE AVEC LE TRIISOBUTYLALANE.	25
2.1.3 LA 4-MÉTHYLPYRIDIN-2-ONE ET LA 6-MÉTHYLPYRIDIN-2-ONE.	28

2.1.4	TECHNIQUE DE CRISTALLISATION.	29
2.1.5	ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DES COMPOSÉS ALANES.	30
2.1.5.1	Mesure de la solubilité.	30
2.1.5.2	Étude de l'association.	31
2.1.5.2.1	Expérience de RMN à température variable.	33
<b>2.2</b>	<b>LES DIPYRIDIN-2-ONES.</b>	<b>37</b>
2.2.1	DIPYRIDIN-2-ONE SYNTHÉTISÉE PAR DUCHARME <i>ET AL.</i>	37
2.2.1.1	Réaction avec le triisobutylalane.	37
2.2.1.2	Types d'associations possibles.	38
2.2.2	DIPYRIDIN-2-ONE ALTERNATIVE <b>2-6</b> .	42
2.2.2.1	Synthèse de la dipyridin-2-one <b>2-6</b> .	43
2.2.2.2	Réaction avec le triisobutylalane.	44
2.2.2.2.1	Structure cristalline obtenue avec un excès de triisobutylalane.	45
2.2.2.2.2	Structure obtenue avec deux équivalents de triisobutylalane.	51
2.2.3	DIPYRIDIN-2-ONE SUSCEPTIBLE DE S'ASSOCIER DE FAÇON TRIMÉRIQUE.	54
2.2.3.1	Agrégat cyclique vs ruban oligomérique.	57
2.2.3.2	Synthèse de la dipyridin-2-one <b>2-12</b> .	58
2.2.3.3	Réaction avec les trialkylalanes.	60
2.2.4	LES TÉTRAPYRIDIN-2-ONES.	61
2.2.4.1	Réaction avec le triisobutylalane.	62
2.2.4.1.1	Tentative de réaction à haute température.	63
2.2.4.2	Discussion sur la solubilité des composés étudiés.	64
<b>3</b>	<b>CHAPITRE 3: LES ACIDES CARBOXYLIQUES.</b>	<b>66</b>
<b>3.1</b>	<b>LES DIACIDES.</b>	<b>66</b>
3.1.1	LES ACIDES PHTALIQUES ET ISOPHTALIQUES	66
3.1.1.1	Agrégat cyclique et ruban oligomérique.	66
3.1.1.2	Réaction avec les trialkylalanes.	69
3.1.2	DIACIDES CONTENANT DES ESPACEURS.	71
3.1.2.1	Synthèse de l'acide <i>o</i> -terphényl-4,4''-dicarboxylique ( <b>3-3</b> ).	72
3.1.2.1.1	Structure cristalline du diacide <b>3-3</b> .	73
3.1.2.2	Synthèse de l'acide <i>m</i> -terphényl-4,4''-dicarboxylique ( <b>3-4</b> ).	74
3.1.2.3	Synthèse de l'acide phénanthryl-3,6-dicarboxylique ( <b>3-5</b> ).	76
3.1.2.4	Réaction avec les trialkylalanes.	78

<b>3.2</b>	<b>LES TRIACIDES.</b>	<b>81</b>
3.2.1	SYNTHÈSE DU TRIACIDE <b>3-12</b> .	82
3.2.1.1	Structure cristalline du triacide <b>3-12</b> .	83
3.2.2	SYNTHÈSE DU TRIS(3-CARBOXYPHÉNYL)PHÉNYLSILANE ( <b>3-13</b> ).	84
3.2.3	RÉACTION AVEC LES TRIALKYLALANES.	85
<b>4 CHAPITRE 4: LES PHÉNOLS.</b>		<b>86</b>
<b>4.1</b>	<b>DIPHÉNOL INSPIRÉ DU RÉSORCINOL.</b>	<b>87</b>
4.1.1	SYNTHÈSE DU DIPHÉNOL <b>4-1</b> .	89
4.1.2	STRUCTURE CRISTALLINE DU <i>M</i> -TERPHÉNYL-4,4''-DIOL <b>4-1</b> .	91
<b>4.2</b>	<b>LE 25,27-DIHYDROXY-26,28-DIMÉTHOXYCALIX[4]ARÈNE (4-5).</b>	<b>91</b>
4.2.1	RÉACTIVITÉ ENVERS LES TRIALKYLALANES.	93
<b>4.3</b>	<b>RÉACTION AVEC LES TRIALKYLALANES.</b>	<b>95</b>
4.3.1	STRUCTURE DE L'ANALOGUE ALANE <b>4-7</b> DU DIHYDROXYCALIX[4]ARÈNE.	96
<b>5 CHAPITRE 5: CONCLUSION.</b>		<b>101</b>
<b>5.1</b>	<b>CONCLUSION DES ÉTUDES SUR LES PYRIDIN-2-ONES.</b>	<b>101</b>
<b>5.2</b>	<b>CONCLUSION DE L'ÉTUDE DES ACIDES CARBOXYLIQUES.</b>	<b>102</b>
<b>5.3</b>	<b>CONCLUSION DE L'ÉTUDE DES DIPHÉNOLS.</b>	<b>103</b>
<b>5.4</b>	<b>CONCLUSION GLOBALE ET PERSPECTIVES FUTURES.</b>	<b>103</b>
<b>6 CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LA PARTIE EXPÉRIMENTALE.</b>		<b>106</b>
<b>6.1</b>	<b>RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE.</b>	<b>106</b>
<b>6.2</b>	<b>SPECTROSCOPIE INFRAROUGE ET SPECTROMÉTRIE DE MASSE.</b>	<b>106</b>
<b>6.3</b>	<b>RÉACTIONS NÉCESSITANT DES CONDITIONS ANHYDRES.</b>	<b>107</b>
<b>6.4</b>	<b>PURIFICATION ET SÉCHAGE DES SOLVANTS.</b>	<b>107</b>
<b>6.5</b>	<b>CHROMATOGRAPHIE.</b>	<b>108</b>
<b>6.6</b>	<b>DIVERS.</b>	<b>108</b>
<b>7 PARTIE EXPÉRIMENTALE</b>		<b>109</b>
<b>7.1</b>	<b>SYNTHÈSE DE LA 2-CHLORO-3-IODOPYRIDINE (2-7).</b>	<b>109</b>
<b>7.2</b>	<b>SYNTHÈSE DE LA 2-BENZYLOXY-3-IODOPYRIDINE (2-8).</b>	<b>110</b>

7.3	SYNTHÈSE DE L'ACIDE 2-BENZYLOXYPYRIDIN-3-BORONIQUE (2-9).	111
7.4	SYNTHÈSE DU 4-iodo-1-(2-benzyloxy-6-éthynyl)pyridin-2-yl)benzène (2-11).	112
7.5	SYNTHÈSE DU 1-[(2-benzyloxy-6-éthynyl)pyridin-2-yl]-4-(2-benzyloxy-3-éthynyl)pyridin-3-yl)benzène (2-22).	114
7.6	SYNTHÈSE DU 1-[(pyridin-2-one-6-éthynyl)pyridin-2-yl]-4-(pyridin-2-one-3-éthynyl)pyridin-3-yl)benzène (2-6).	115
7.7	SYNTHÈSE DE LA 2-benzyloxy-5-(triméthylsilyl)éthynylpyridine (2-13).	116
7.8	SYNTHÈSE DE LA 2-benzyloxy-5-éthynylpyridine (2-14).	117
7.9	SYNTHÈSE DU 4-bromo-1-(2-benzyloxy-5-éthynyl)pyridin-2-yl)benzène (2-15).	118
7.10	SYNTHÈSE DU 1-(2-benzyloxy-5-éthynyl)pyridin-2-yl)-4-(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzène (2-16).	120
7.11	SYNTHÈSE DU 1-[(2-benzyloxy-5-éthynyl)pyridin-2-yl]-4-(2-benzyloxy-3-éthynyl)pyridin-3-yl)benzène (2-17).	120
7.12	SYNTHÈSE DU 1-[(pyridin-2-one-5-éthynyl)pyridin-2-yl]-4-(pyridin-2-one-3-éthynyl)pyridin-3-yl)benzène (2-12).	122
7.13	SYNTHÈSE DE L'ACIDE O-TERPHÉNYL-4,4''-DICARBOXYLIQUE (3-3).	123
7.14	SYNTHÈSE DU 4,4''-DIMÉTHYL-M-TERPHÉNYLE (3-7).	124
7.15	SYNTHÈSE DE L'ACIDE M-TERPHÉNYL-4,4''-DICARBOXYLIQUE (3-4).	125
7.16	SYNTHÈSE DU CHLORURE DE (4-BROMOBENZYL)TRIPHÉNYLPHOSPHONIUM (3-8).	127
7.17	SYNTHÈSE DU TRANS-4,4'-DIBROMOSTILBÈNE (3-9).	127
7.18	SYNTHÈSE DU TRIS(4-BROMOPHÉNYL)PHÉNYLSILANE (3-14).	128
7.19	SYNTHÈSE DU TRIS(4-CARBOXYPHÉNYL)PHÉNYLSILANE (3-12).	130
7.20	SYNTHÈSE DU TRIS(3-BROMOPHÉNYL)PHÉNYLSILANE (3-21).	131
7.21	SYNTHÈSE DU TRIS(3-CARBOXYPHÉNYL)PHÉNYLSILANE (3-13).	132
7.22	SYNTHÈSE DU 4,4''-DIMÉTHOXY-M-TERPHÉNYLE (4-3).	133
7.23	SYNTHÈSE DU M-TERPHÉNYL-4,4''-DIOL (4-1).	135
7.24	SYNTHÈSE DU DIISOBUTYL( $\mu$ -PYRIDYL-2-HYDROXYLATO)ALUMINIUM(III) (2-1).	136
7.25	SYNTHÈSE DU DIISOBUTYL( $\mu$ -6-MÉTHYLPYRIDYL-2-HYDROXYLATO)ALUMINIUM(III) (2-4).	137
7.26	SYNTHÈSE DU DIISOBUTYL( $\mu$ -4-MÉTHYLPYRIDYL-2-HYDROXYLATO)ALUMINIUM(III) (2-3).	137
7.27	RÉACTION DU 1-[(PYRIDIN-2-ONE-6-YL)ÉTHYNYL]-4-(PYRIDIN-2-ONE-3-YL)BENZÈNE AVEC UN EXCÈS DE TRIISOBUTYLALANE (2-11A).	138
7.28	RÉACTION DU 1-[(PYRIDIN-2-ONE-6-YL)ÉTHYNYL]-4-(PYRIDIN-2-ONE-3-YL)BENZÈNE AVEC DEUX ÉQUIVALENTS DE TRIISOBUTYLALANE (2-11B).	139

<b>7.29 RÉACTION DU 25,27-DIHYDROXY-26,28-DIMÉTHOXYCALIX[4]ARÈNE AVEC DEUX ÉQUIVALENTS DE TRIMÉTHYLALANE (4-7).</b>	<b>141</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>143</b>
<b>Annexe A Étude cristallographique du composé 2-1</b>	<b>A-1</b>
<b>Annexe B Étude cristallographique du composé 2-11a</b>	<b>B-1</b>
<b>Annexe C Étude cristallographique du composé 2-11b</b>	<b>C-1</b>
<b>Annexe D Étude cristallographique du composé 3-12</b>	<b>D-1</b>
<b>Annexe E Étude cristallographique du composé 4-1</b>	<b>E-1</b>
<b>Annexe F Étude cristallographique du composé 3-3</b>	<b>F-1</b>
<b>Annexe G Étude cristallographique du composé 4-7</b>	<b>G-1</b>
<b>Annexe H Histogrammes des longueurs de liaison</b>	<b>H-1</b>

## Liste des figures

Figure 1-1.Reconnaissance entre les bases nucléiques. ....	1
Figure 1-2.Reconnaissance spécifique d'un récepteur et de son substrat. ....	2
Figure 1-3.Association dimérique d'une molécule synthétisée par Rebek <i>et al.</i> ....	4
Figure 1-4.Reconnaissance moléculaire et catalyse par effet de proximité. ....	5
Figure 1-5.Rosette assemblée par Whitesides <i>et al.</i> ....	6
Figure 1-6.Les deux molécules cocrystallisées par le groupe de Lehn et leur représentation schématisée. ....	7
Figure 1-7.Organisation supramoléculaire générée par la cocrystallisation des deux espèces moléculaires de la Figure 1-6.....	7
Figure 1-8.Monomère s'associant pour former des réseaux pseudo-diamantoides cristallins.....	8
Figure 1-9.Un exemple de carré moléculaire.....	9
Figure 1-10.Structure supramoléculaire formée par l'ajout de $TiCl_4$ à une solution d'un composé tétracyano.....	9
Figure 1-11.Quelques interactions intermoléculaires faibles proposées par Desiraju.....	10
Figure 1-12.Agrégation supramoléculaire contrôlée par la formation de complexes de transfert de charge.....	10
Figure 1-13.Interaction entre un acide de Lewis (AL) et une base de Lewis (BL).....	11
Figure 1-14.Comparaison structurale entre un pont hydrogène et une interaction acide - base de Lewis (M = métal; L = ligand). ....	12
Figure 1-15.Structure supramoléculaire avec laquelle Wuest <i>et al.</i> ont réussi à retirer plus de 60% des molécules invités sans compromettre l'intégrité du réseau. ....	13
Figure 1-16.Métallation d'un système de reconnaissance à base de ponts hydrogène. ...	14
Figure 1-17.Association dimérique d'un composé de bore formé à partir de la 2-hydroxypyridine.....	15
Figure 1-18.Dimère formé par l'analogue alane du 2-pyridylméthanol.....	15
Figure 1-19.La réaction entre la 2,6-diisopropylaniline et le trinéopentylalane forme un composé alane qui s'associe pour former un dimère. ....	16
Figure 1-20.Produits de dégradation des dialkylalanes.....	17
Figure 1-21.Formation de l'analogue alane de la pyridin-2-thione. ....	17
Figure 1-22.Transformation d'une 2-hydroxypyridine en son analogue alane.....	18

Figure 1-23.Représentation tridimensionnelle du dimère formé par deux analogues alanes d'une 2-hydroxypyridine. ....	19
Figure 1-24.Équilibre dynamique du triméthylalane et du triéthylalane traités avec le 2,6-di- <i>tert</i> -butyl-4-méthylphénol. ....	19
Figure 1-25.Réaction du triisobutylalane avec le di-2,6- <i>tert</i> -butyl-4-méthylphénol. ....	20
Figure 1-26.Transformation d'un acide carboxylique en son analogue alane. ....	21
Figure 1-27.Transformation d'un phénol en son analogue alane. ....	21
Figure 2-1.L'équilibre tautomérique entre la pyridin-2-one et la 2-hydroxypyridine. ....	22
Figure 2-2.Le composé formé en traitant la pyridin-2-one avec un trialkylalane sera sujet à un équilibre tautomérique. ....	22
Figure 2-3.Schéma de l'approche proposée pour les monopyridin-2-ones. ....	23
Figure 2-4.Molécule contenant huit unités de reconnaissance pyridin-2-one. ....	23
Figure 2-5.Représentation ORTEP de l'agrégation supramoléculaire de l'analogue alane <b>2-1</b> de la pyridin-2-one dans le cristal. ....	26
Figure 2-6.Association dimérique de l'analogue alane <b>2-1</b> de la 2-hydroxypyridine. ....	27
Figure 2-7.Schéma du montage utilisé pour évaporer lentement des solvants volatils dans la boîte à gants. ....	29
Figure 2-8.Processus d'équilibre dynamique potentiellement présent en solution. ....	32
Figure 2-9.Spectres RMN <sup>13</sup> C enregistrés à différentes températures d'un mélange 1:1 des analogues alanes <b>2-3</b> et <b>2-4</b> des méthylpyridon-2-ones dans le bromobenzène. ....	35
Figure 2-10.La dipyridin-2-one synthétisée par Ducharme <i>et al.</i> ....	37
Figure 2-11.Réaction de la dipyridin-2-one <b>2-5</b> avec un trialkylalane. ....	38
Figure 2-12.Exemple de structure possible formée par l'association de la dipyridin-2-one <b>2-5</b> en ruban. Nous avons représenté un tétramère comme exemple. ....	39
Figure 2-13.Exemple d'une autre structure possible formée par l'association de la dipyridin-2-one <b>2-5</b> en ruban. ....	39
Figure 2-14.Deux types d'agrégats que le composé alane <b>2-21</b> peut former. ....	40
Figure 2-15.Structure illustrant la congestion stérique présente au centre du dimère proposé. ....	41
Figure 2-16.Conformation linéaire qui minimise les répulsions stériques. ....	41
Figure 2-17.Réaction de cyclisation des pyridin-2-ones portant un groupement éthynyle en position 3. ....	42
Figure 2-18.La dipyridin-2-one proposée avec un espaceur phényléthynyle: le 1-[(pyridin-2-one-6-yl)éthynyl]-4-(pyridin-2-one-3-yl)benzène ( <b>2-6</b> ). ....	42

Figure 2-19.Représentation ORTEP de l'agrégation supramoléculaire du composé <b>2-11a</b> .....	45
Figure 2-20.Schéma de l'espèce supramoléculaire présente dans la structure cristalline obtenue.....	46
Figure 2-21.Structure schématisée de la structure cristalline du composé <b>2-11a</b> et des types de liaisons qu'on y retrouve. ....	48
Figure 2-22.Encombrement stérique présent avec l'autre mode de reconnaissance possible pour la formation d'un dimère contenant six atomes d'aluminium.....	51
Figure 2-23.Représentation ORTEP de l'agrégation supramoléculaire de l'analogue alane <b>2—11b</b> d'une dipyridin-2-one dans le cristal. ....	52
Figure 2-24.Schéma de l'espèce supramoléculaire présente dans la structure cristalline.	52
Figure 2-25.Deux molécules synthétisées par Boucher <i>et al.</i> incorporant un angle de 60° entre leurs unités de reconnaissance.....	55
Figure 2-26.La structure de la dipyridin-2-one proposée possédant un angle de 60° entre ses unités de reconnaissance: le 1-[(pyridin-2-one-5-yl)éthynyl]-4-(pyridin-2-one-3-yl)benzène ( <b>2-12</b> ).....	55
Figure 2-27.La dipyridin-2-one <b>2—12</b> proposée peut se reconnaître pour former ce trimère.. ....	56
Figure 2-28.Association trimérique possible pour l'analogue alane de la dipyridin-2-one <b>2-12</b> .....	57
Figure 2-29.Tétrapyridin-2-one synthétisée par Su <i>et al.</i> s'assemblant pour former une structure cristalline diamantoïde.....	61
Figure 2-30.La tétrapyridin-2-one synthétisée par Wang <i>et al.</i> s'associe pour former un réseau diamantoïde. ....	62
Figure 2-31.Alumination de la tétrapyridin-2-one <b>2-20</b> .....	62
Figure 2-32.Schéma du montage utilisé pour tenter de cristalliser l'analogue alane <b>2-21</b> .	63
Figure 3-1.La conversion d'un acide carboxylique en son analogue alane.....	66
Figure 3-2.Un composé comportant deux groupements carboxyles placés dans un angle de 60° a la possibilité de se reconnaître pour former un trimère.....	67
Figure 3-3.Un composé comportant deux groupements carboxyles placés dans un angle de 120° a la possibilité de se reconnaître pour former un hexamère. ....	67
Figure 3-4.Un composé comportant deux groupements carboxyles placés dans un angle de 60° a également la possibilité de se reconnaître pour former un ruban oligomérique. ....	68

Figure 3-5. Un composé comportant deux groupements carboxyles placés dans un angle de $120^\circ$ a également la possibilité de se reconnaître pour former un ruban oligomérique. ....	68
Figure 3-6. Structure de l'acide phtalique et de l'acide isophtalique. ....	68
Figure 3-7. Congestion stérique présente au centre du trimère assemblé à partir de l'analogue alane de l'acide phtalique. ....	69
Figure 3-8. Une rotation de $90^\circ$ autour du lien C-CO <sub>2</sub> permettrait à l'assemblage de minimiser l'encombrement stérique au centre du macrocycle. ....	70
Figure 3-9. Assemblage linéaire oligomérique possible qui minimise les répulsions stériques. ....	70
Figure 3-10. Trois composés diacides s'inspirant de la géométrie de l'acide phtalique ( <b>3-3</b> et <b>3-5</b> ) ou isophtalique ( <b>3-4</b> ). ....	71
Figure 3-11. Schéma comparant l'espace disponible au centre d'assemblages trimériques. ....	72
Figure 3-12. Représentation ORTEP de l'agrégation supramoléculaire de l'acide <i>o</i> -terphényl-4,4''-dicarboxylique ( <b>3-3</b> ) dans le cristal. ....	73
Figure 3-13. Schéma représentant l'espèce supramoléculaire présente dans la structure cristalline obtenue. ....	73
Figure 3-14. Équation illustrant la formation des produits de di- et de trisubstitution. ....	80
Figure 3-15. Tétraacide synthétisé par Lambert <i>et al.</i> et l'analogue triacide que nous proposons. ....	81
Figure 3-16. Triacide proposé avec le groupement acide en position <i>mé</i> ta sur les substituants phényles. ....	81
Figure 3-17. Structure du triacide <b>3-12</b> . ....	82
Figure 3-18. Représentation ORTEP de l'agrégation supramoléculaire des molécules du triacide <b>3-12</b> dans le cristal. ....	83
Figure 3-19. Structure du triacide <b>3-13</b> . ....	84
Figure 4-1. Comparaison de la géométrie d'assemblage d'un phénol et de son analogue alane, selon les précédents de la littérature. ....	86
Figure 4-2. Structure du résorcinol (3-hydroxyphénol). ....	87
Figure 4-3. Structure de l'oligomère linéaire accessible à l'analogue alane du résorcinol. ....	88
Figure 4-4. Structure de l'hexamère cyclique accessible à l'analogue alane du résorcinol. Il est à noter la présence de douze groupements alkyles potentiellement orientés vers le centre du macrocycle. ....	88

Figure 4-5. Le cycle à quatre membres formé pourrait effectuer une rotation de 90° autour des liaisons C-O pour tenter de minimiser les interactions stériques au centre d'un macrocycle. ....	88
Figure 4-6. Le diphénol proposé comporte des espaceurs phényles entre le cycle benzénique central et les groupes hydroxyles.....	89
Figure 4-7. Représentation ORTEP de l'agrégation du diphénol <b>4-1</b> dans le cristal. ....	91
Figure 4-8. Structure obtenue par Bott <i>et al.</i> ....	92
Figure 4-9. 25,27-Dihydroxy-26,28-diméthoxycalix[4]arène ( <b>4-5</b> ) et schématisation de sa structure.....	92
Figure 4-10. Alumination du dihydroxycalix[4]arène <b>4-5</b> .....	93
Figure 4-11. Réaction de formation du bis(phénolate de dialkylalane) désiré <b>4-6</b> .....	93
Figure 4-12. Les deux voies réactionnelles possibles lorsque le dihydroxycalix[4]arène <b>4-5</b> réagit avec des trialkylalanes. ....	95
Figure 4-13. Représentation ORTEP de l'agrégation de l'analogue alane ( <b>4-7</b> ) du dihydroxycalix[4]arène dans le cristal.....	96
Figure 4-14. Espèce moléculaire présente dans le cristal. ....	97
Figure 4-15. Schéma illustrant la structure générique d'un composé d'aluminium tricoordonné et tétracoordonné. ....	98
Figure 5-1. Alumination d'une diaminotriazine et reconnaissance possible de son analogue alane.....	104
Figure 5-2. Le remplacement de deux groupes alkyles par des alkoxydes.....	104

## Liste des sigles et abréviations

Å	Ångström
$\delta$	déplacement chimique en ppm relatif au tétraméthylsilane
Ac	acétyle
AcOEt	acétate d'éthyle
AL	acide de Lewis
aq	aqueux
AE	analyse élémentaire
BL	base de Lewis
Bn	benzyle
Bu	butyle
°C	degré Celsius
cat.	catalytique
ccm	chromatographie sur couche mince
cm	centimètre
DB18-C6	dibenzo-18-crown-6
déc.	décompose
DME	1,2-diméthoxyéthane
DMF	N,N-diméthylformamide
DMSO	diméthylsulfoxyde
Dppf	(diphénylphosphino)ferrocène
$\Delta$	delta (chauffage)
$\Delta G$	énergie libre
éq.	équivalent
Éq.	équation
Et	éthyle
g	gramme
Hz	hertz
<i>i</i> -Bu	isobutyle
IR	infrarouge
J	constante de couplage
kcal	kilocalorie
kJ	kilojoule
L	litre
M	molaire
Me	méthyle
mg	milligramme
MHz	mégahertz
mL	millilitre
mm	millimètre
Mm	masse molaire
mmol	millimole
mol	mole
N	normal
p.f.	point de fusion
Ph	phényle

ppm	partie par million
RMN	résonance magnétique nucléaire
sat.	solution aqueuse saturée
SM	spectre de masse
TFA	acide trifluoroacétique
THF	tétrahydrofuranne
T.P.	température de la pièce

## REMERCIEMENTS

Je tiens d'abord à remercier James D. Wuest. Plus qu'un directeur de recherche, il a été tour à tour un guide, un critique et une source d'inspiration pendant ces nombreuses années passées sous sa direction. Il a fait preuve de patience et de compréhension légendaire.

Je tiens également à remercier Michel Simard du Laboratoire de Diffractions des Rayons-X de l'Université de Montréal. Il a fait un travail remarquable tout au long de ces années et je tiens à souligner son enthousiasme et son professionnalisme.

Je remercie les membres du groupe Wuest pour leur camaraderie et leur compagnie stimulante.

Plusieurs personnes se sont distinguées au cours de ces années. Certaines n'ont pas eu d'influence directe sur ces travaux, mais leur présence dans ma vie à eu un impact encore plus profond. En particulier, j'aimerais dire merci: (en ordre alphabétique par nom de famille ☺)

À Bohemia et Carole Giard, pour avoir su transformer les électrons en amitié sincère.

À Philippe Brunet, pour son esprit critique toujours en éveil, son humour cinglant, son enthousiasme pour les potins de toutes sortes et son amitié.

À mes parents, Carmelle et Yvon, pour tout.

À Joël Desharnais, pour des heures interminables passées devant l'écran à tuer des extra-terrestres ou à conquérir des empires.

À Fatima Helzy, pour sa présence inoubliable dans ma vie.

À François Persico, pour son humour et son amitié qui m'ont vivre des fous rires inégalés.

À Louise-Isabelle Rivard, pour une profonde amitié et les heures passées à jacasser de la vie, de nos anecdotes...finalement tout sauf de chimie.

À Okba Saïed, pour ces longues discussions où se mêlaient chimie et politique et pour m'avoir fait découvrir un petit bout de la culture tunisienne.

À JPette, Pat, Ben, Pete, mes amis, les vrais, ceux qui était là quand il fallait.

# 1 Chapitre 1: Introduction.

## 1.1 Les ponts hydrogène.

### 1.1.1 L'utilisation des ponts hydrogène par la nature.

Depuis le début des temps, la nature a toujours cherché à complexifier l'organisation de la matière qui la compose. Depuis les particules élémentaires des premiers moments du Big Bang, l'univers a vu l'apparition de structures atomiques et moléculaires de plus en plus complexes. Le sommet de cette complexité se retrouve aujourd'hui dans la matière biologique. Les macromolécules qu'on y retrouve ont la capacité de s'organiser en agrégats supramoléculaires très complexes. L'interaction fortement utilisée pour contrôler cette agrégation est le pont hydrogène, une interaction faible dont la formation est réversible. En guise d'exemple, la Figure 1-1 illustre les ponts hydrogène présents lors de l'interaction entre les paires de bases nucléiques qu'on retrouve dans l'ADN de tout être vivant.

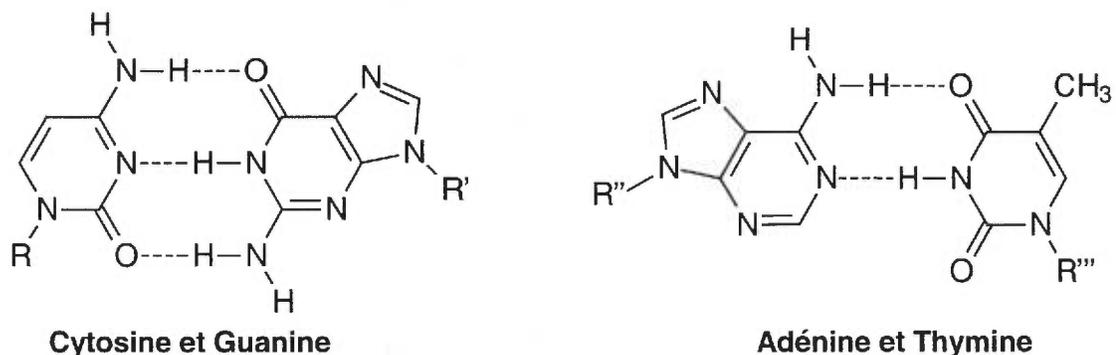


Figure 1-1 Reconnaissance entre les bases nucléiques.

La nature a appris à utiliser les ponts hydrogène pour permettre la reconnaissance spécifique entre molécules et pour contrôler leur association réversible. Un seul pont hydrogène n'aurait ni la force, ni la spécificité nécessaire pour accomplir cette tâche, mais la nature est ingénieuse et utilise plusieurs de ces interactions faibles de concert. Chaque pont hydrogène n'ajoute qu'une faible stabilisation énergétique mais leur quantité assure une force d'association totale assez grande pour les besoins biologiques. De plus, chaque

fonction chimique capable de former un pont hydrogène est placée dans une orientation et une position précises. L'ensemble de ces fonctions permet une reconnaissance très spécifique de molécules qui contiennent les fonctions chimiques complémentaires placées selon un arrangement propice. L'interaction entre un récepteur biologique et son substrat en est un bon exemple (Figure 1-2). On compare souvent cette reconnaissance moléculaire spécifique à un système de clé et de serrure <sup>note 1</sup>.

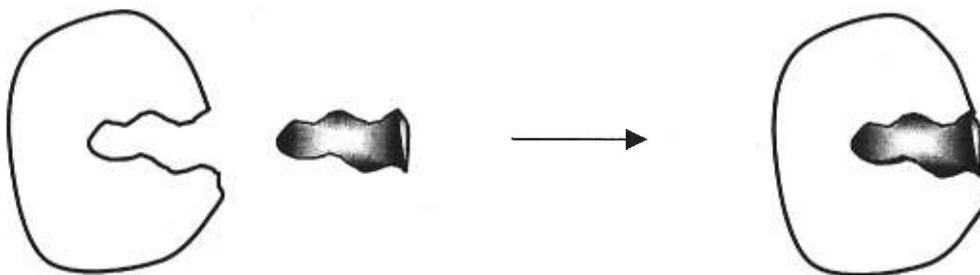


Figure 1-2. Reconnaissance spécifique d'un récepteur et de son substrat.

### 1.1.2 La chimie supramoléculaire.

Les chimistes, qui sont avant tout de grands étudiants de la nature, se penchèrent initialement sur l'étude de l'interaction des atomes entre eux utilisant des liens covalents pour former des molécules stables. Ayant acquis une solide compréhension des liens covalents, plusieurs chimistes se penchent maintenant sur l'étude des interactions intermoléculaires, s'inspirant des structures qu'on retrouve dans la matière biologique. Une meilleure compréhension de ces interactions intermoléculaires leur permet de former des agrégats supramoléculaires artificiels de plus en plus complexes.

L'utilisation de liens non covalents pour l'édification de structures supramoléculaires intéresse les chimistes pour plusieurs raisons. Elle leur permet d'assembler des structures complexes en évitant une partie de la synthèse ardue nécessaire lors de la construction d'une structure analogue en utilisant exclusivement des liens covalents. De plus, ces agrégats supramoléculaires ne sont pas simplement une collection de molécules; leur structure et leurs propriétés sont distinctes des propriétés des espèces moléculaires qui les composent. On peut espérer développer des structures

<sup>note 1</sup> : Emil Fischer, qui reçut le prix Nobel en 1902, fut le premier à utiliser cette analogie.

supramoléculaires possédant de nouvelles propriétés chimiques et physiques. Ces supermolécules pourraient également offrir des environnements uniques pour la catalyse chimique (comme des enzymes artificiels ou des analogues organiques aux zéolites) et permettre une reconnaissance moléculaire spécifique.

Avec le temps, l'utilisation d'interactions faibles dont la formation est réversible pour l'édification de structures supramoléculaires est devenue un domaine de pointe en chimie. Ce domaine porte simplement le nom de chimie supramoléculaire. Donald Cram, Jean-Marie Lehn et Charles Pedersen, qui ont partagé le prix Nobel en 1987 pour leurs travaux en chimie supramoléculaire, sont considérés comme les fondateurs de ce domaine spécialisé de la chimie. Lehn décrit souvent la chimie supramoléculaire à l'aide d'analogies. Son analogie la plus célèbre est sans aucun doute celle où il affirme que les supermolécules sont aux molécules et aux liens intermoléculaires ce que les molécules sont aux atomes et aux liens covalents.<sup>1</sup> Il compare également la chimie supramoléculaire à une sociologie de la chimie, c'est-à-dire l'étude du comportement d'une société composée de molécules. Elle étudie comment les molécules s'aiment ou se détestent.

#### **1.1.2.1 D'autres recherches en chimie supramoléculaire.**

Le projet décrit dans cette thèse s'inscrit dans ce vaste domaine de la chimie supramoléculaire. Nous décrivons quelques travaux clés des pionniers contemporains de ce domaine de la chimie organique. Nous sommes à une étape particulièrement stimulante de la chimie supramoléculaire. En effet, les chimistes se penchent depuis plus de 20 ans sur des études fondamentales pour contrôler l'organisation de la matière à l'aide d'interactions non covalentes. Notre expertise a atteint aujourd'hui le niveau nécessaire pour nous permettre de développer des applications concrètes. Nous donnerons un bref aperçu du niveau d'habileté atteint par les chimistes d'aujourd'hui pour bien positionner l'intérêt du sujet de cette thèse dans le contexte de la chimie supramoléculaire moderne.

Plusieurs structures supramoléculaires sont étudiées pour leur comportement en solution. Elles intéressent en outre les chimistes pour leur capacité d'encapsulation et de reconnaissance moléculaire spécifique en solution. Elles doivent donc être assez solubles pour permettre des études en solution et interagir assez fortement pour que leur comportement associatif soit important en solution.

D'autres structures supramoléculaires sont étudiées en phase solide. En utilisant des composés capables de s'associer en agrégats supramoléculaires, les chimistes ont en outre la possibilité de changer la viscosité de certains matériaux et de créer de nouvelles familles de matériaux avec des propriétés uniques comme les cristaux liquides.

Un autre champ d'intérêt en chimie supramoléculaire est l'assemblage de réseaux infinis réguliers en phase solide. Les chimistes s'intéressent à ces réseaux pour plusieurs raisons comme leur capacité à former des canaux et des pores ainsi que leurs propriétés physiques et chimiques (reconnaissance moléculaire, propriétés d'optique non linéaire, conduction électrique ou thermique et faible densité). Comme plusieurs des méthodes les plus utiles pour caractériser ces réseaux nécessitent des échantillons cristallins, il est préférable que les composantes s'associent facilement pour former un réseau régulier cristallin.

Rebek est un chimiste reconnu pour ses études de structures supramoléculaires oligomériques finies. Certains de ses travaux étudient une famille de molécules concaves qui s'associent réversiblement en solution pour former des dimères contenant une cavité aux dimensions précises (Figure 1-3).<sup>2,3</sup>

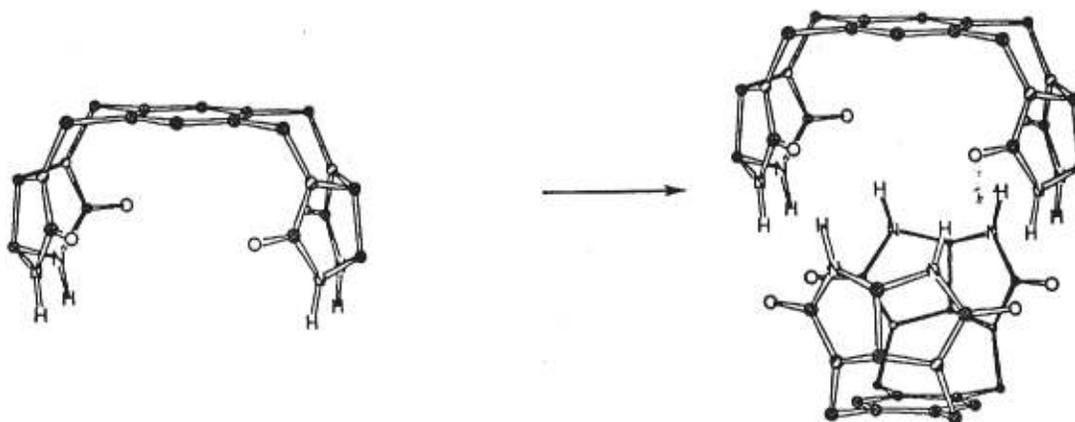


Figure 1-3. Association dimérique d'une molécule synthétisée par Rebek et al.

Ces molécules permettent une encapsulation spécifique et réversible d'invités cibles en solution. La nature réversible de ces encapsulations est d'une importance

fondamentale dans ces études. On peut facilement imaginer une grande variété d'applications pour ce comportement moléculaire comme de nouvelles techniques de purification. Pour décrire un exemple d'application, Rebek *et al.* ont récemment démontré les propriétés catalytiques de ce type d'encapsulation (Figure 1-4).<sup>3</sup> En effet, chaque monomère comporte une cavité qui peut reconnaître un des réactifs. L'association de deux monomères pour former un dimère sphérique amène à proximité les deux réactifs et favorise une réaction de Diels-Alder entre eux.

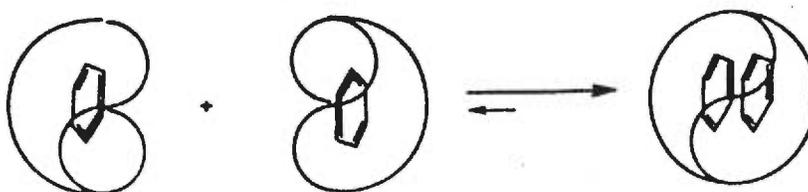


Figure 1-4. Reconnaissance moléculaire et catalyse par effet de proximité.

Whitesides est un autre chimiste reconnu pour ses recherches en reconnaissance moléculaire et ingénierie cristalline.<sup>4</sup> Il s'intéresse également à la formation de structures supramoléculaires oligomériques finies. Une de ses réussites les mieux connues dans ce domaine fut la formation de rosettes supramoléculaires (Figure 1-5).<sup>4a</sup> Cette rosette est assemblée lors de la cocrystallisation de deux composés différents formant un macrocycle comprenant trois molécules de chacune de ses deux composantes.

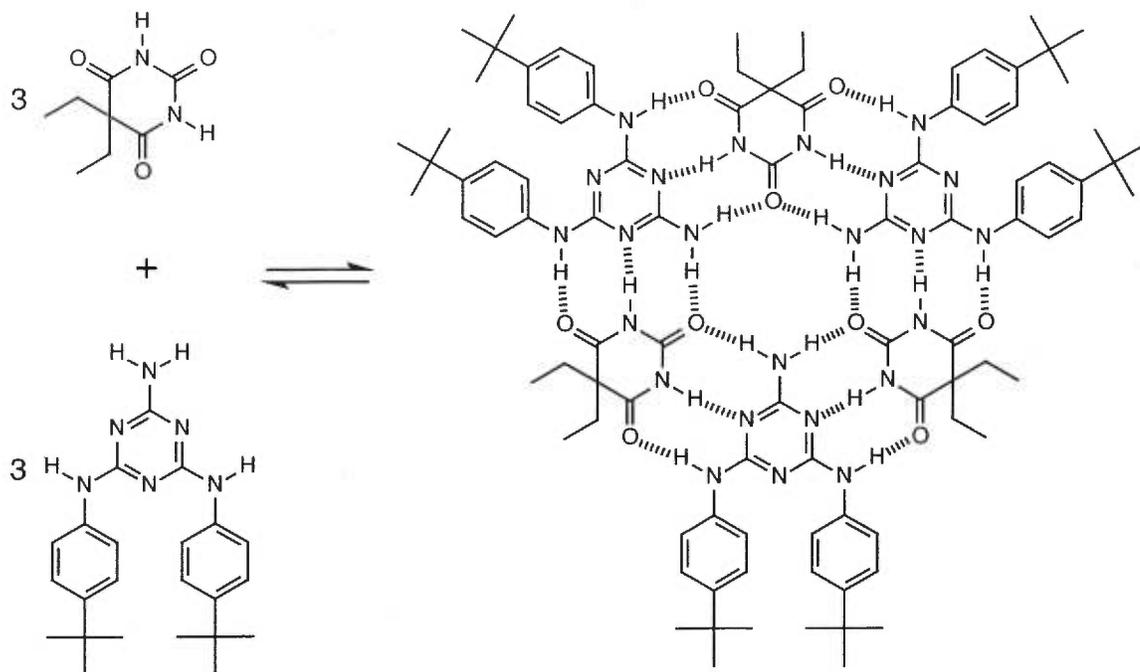
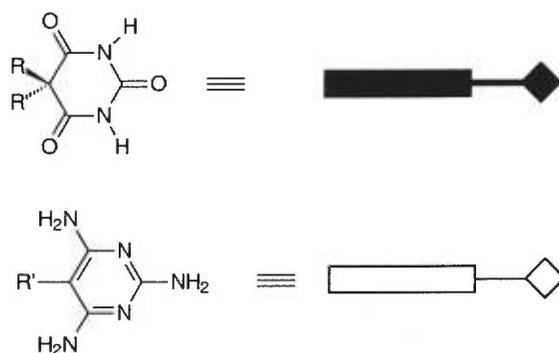


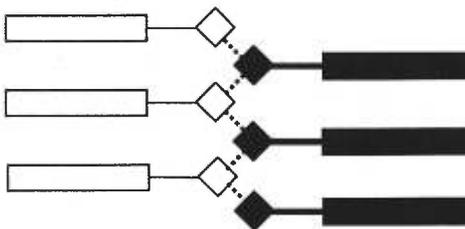
Figure 1-5. Rosette assemblée par Whitesides et al.

D'autres chimistes s'intéressent plutôt aux structures supramoléculaires infinies et leur recherche s'inscrit dans un contexte d'ingénierie cristalline.<sup>5,6</sup> Les chimistes de ce domaine travaillent pour développer un meilleur contrôle sur l'organisation de la matière dans l'état solide et ainsi accéder à de nouveaux matériaux dont les caractéristiques répondent à des besoins précis. En utilisant la chimie supramoléculaire pour assembler des supramolécules cristallines, on peut espérer former des matériaux organiques avec des porosités contrôlées (taille des pores, présence de canaux dans un ou plusieurs axes) et des propriétés physiques particulières (conductivité thermique ou électrique). En contrôlant la taille des pores et les fonctions chimiques qu'on retrouve à l'intérieur, on peut penser également à l'élaboration de nouveaux catalyseurs hétérogènes très efficaces et spécifiques ou encore à une reconnaissance spécifique de composés cibles. Les réussites récentes démontrent la possibilité de former des réseaux organiques hautement poreux et possédant une grande cohésion structurale.

Plusieurs chercheurs sont reconnus pour leurs études de structures supramoléculaires infinies. Nous avons déjà mentionné Lehn. Son groupe travaille en outre sur l'élaboration de squelettes supramoléculaires pour organiser la matière dans l'état solide.<sup>6</sup> Dans cette publication, la cocrystallisation de deux espèces moléculaires complémentaires génère un squelette supramoléculaire linéaire bien organisé (Figure 1-6 et Figure 1-7).



**Figure 1-6. Les deux molécules cocrystallisées par le groupe de Lehn et leur représentation schématisée.**



**Figure 1-7. Organisation supramoléculaire générée par la cocrystallisation des deux espèces moléculaires de la Figure 1-6.**

Wuest est un autre pionnier connu pour ses recherches en chimie supramoléculaire.<sup>7</sup> Il se penche sur l'étude de monomères qui s'associent en solution pour cristalliser en réseaux poreux tridimensionnels. Un exemple typique est illustré à la Figure 1-8.<sup>8</sup>

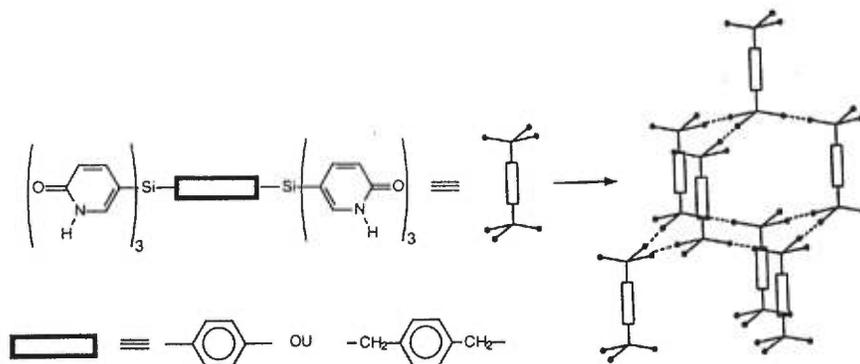


Figure 1-8. Monomère s'associant pour former des réseaux pseudo-diamantoides cristallins.

## 1.2 Autres types d'interaction utilisables en chimie supramoléculaire.

La première partie de cette introduction se portait exclusivement sur l'utilisation des ponts hydrogène comme interaction adhésive intermoléculaire. C'est de loin le type d'interaction le mieux connu et le plus étudié en chimie supramoléculaire. Mais la nature nous offre plus d'une possibilité. Depuis quelques années, certains chimistes se lancent bravement à la conquête de nouvelles stratégies pour l'élaboration de structures supramoléculaires assemblées à l'aide d'interactions non covalentes.

### 1.2.1 Les complexes métalliques.

Parmi les alternatives aux ponts hydrogène, la coordination métallique est une interaction très étudiée dans le contexte de la chimie supramoléculaire. Elle est définie par l'interaction forte d'un métal de transition avec un ligand approprié. C'est une interaction bien connue et étudiée depuis plus de 100 ans, mais ses applications en chimie supramoléculaire sont plus récentes. En général, elle forme des interactions très stables et leur formation est souvent difficilement réversible. Pour illustrer concrètement cette stratégie, nous présentons un exemple des travaux de Fujita, Ogura *et al.* portant sur l'assemblage de carrés moléculaires (Figure 1-9).<sup>9</sup> C'est un exemple de structure finie tétramérique. En utilisant la complexation du palladium à des dipyridyles, ils obtiennent un tétramère plat parfaitement carré.

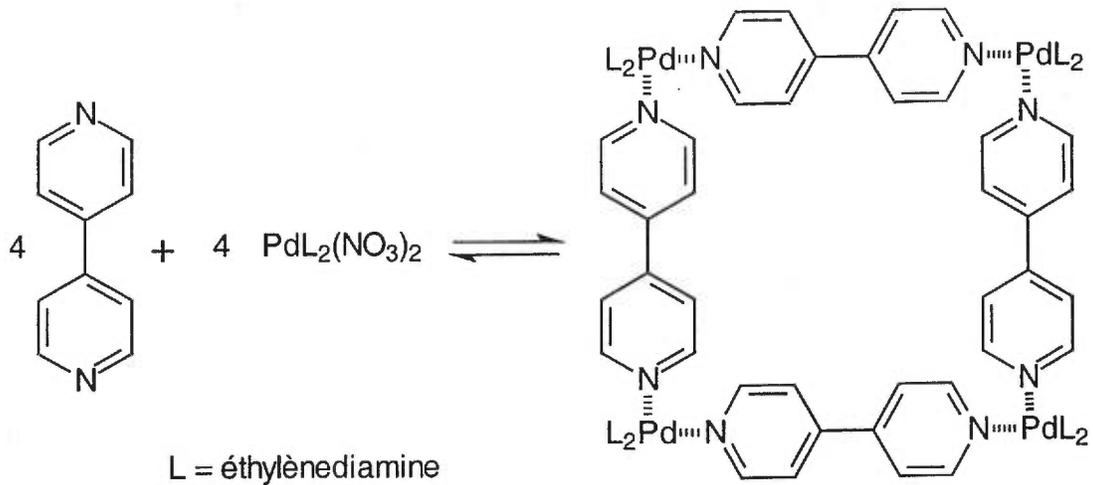


Figure 1-9. Un exemple de carré moléculaire.

Tilley *et al.* nous fournissent un autre exemple intéressant.<sup>10</sup> Ils utilisent la coordination du titane à une molécule contenant quatre groupes cyano pour édifier une structure tridimensionnelle complexe comparable aux réseaux générés par le groupe de Wuest (Figure 1-10).

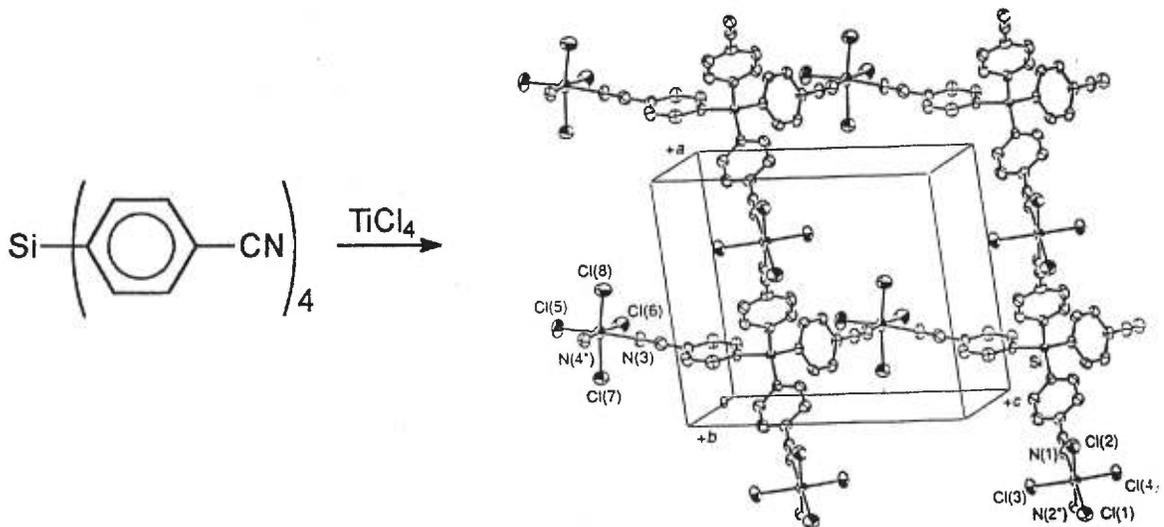


Figure 1-10. Structure supramoléculaire formée par l'ajout de  $\text{TiCl}_4$  à une solution d'un composé tétracyano.

### 1.2.2 Les interactions électrostatiques faibles.

Mis à part ces quelques exemples utilisant les complexes métalliques, il existe peu d'études en chimie supramoléculaire qui explorent les possibilités offertes par les autres alternatives aux ponts hydrogène. Desiraju publia en 1995 une revue sur différents types d'interactions électrostatiques faibles qui pourraient être utilisés pour remplacer les ponts hydrogène conventionnels en chimie supramoléculaire (Figure 1-11).<sup>11</sup>

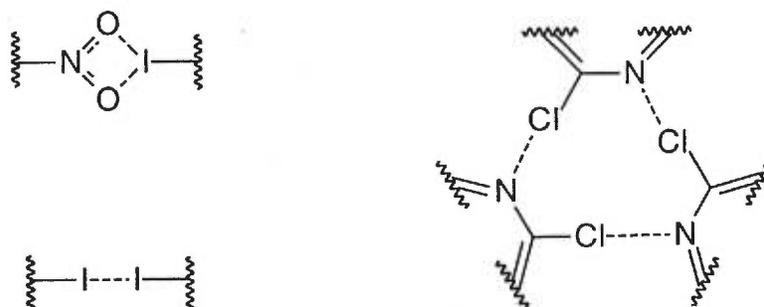


Figure 1-11. Quelques interactions intermoléculaires faibles proposées par Desiraju.

### 1.2.3 Les complexes de transfert de charge et le $\pi$ stacking.

En plus de celles décrites par Desiraju, il existe quelques types d'interactions intermoléculaires possibles mais qui sont encore peu utilisées dans le contexte de la chimie supramoléculaire. Stoddart est un chercheur qui explore l'utilisation de quelques-unes de ces interactions intermoléculaires en chimie supramoléculaire. Par exemple, il exploite le fait que certaines molécules s'associent fortement pour former des complexes de transfert de charge où un système de liaisons  $\pi$  pauvre en électrons interagit avec un système de liaisons  $\pi$  riche en électrons (Figure 1-12).<sup>12</sup>

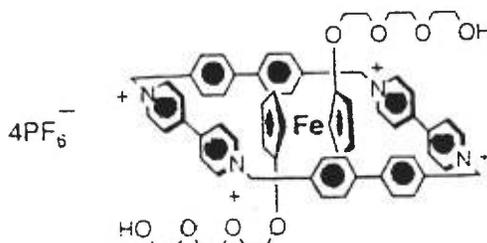


Figure 1-12. Agrégation supramoléculaire contrôlée par la formation de complexes de transfert de charge.

Stoddart s'intéresse également au  $\pi$  stacking, une interaction intermoléculaire bien connue entre cycles aromatiques mais qui est peu utilisée pour contrôler l'association supramoléculaire.

#### **1.2.4 Les interactions entre bases et acides de Lewis.**

Ce travail va explorer une autre possibilité: l'interaction d'un acide et d'une base de Lewis pour former un complexe stable. Ce type d'interaction intermoléculaire est également bien connu de la chimie moderne et pourrait être utilisé comme alternative aux ponts hydrogène couramment utilisés en chimie supramoléculaire.

##### **1.2.4.1 Définition d'acide et de base de Lewis.**

Nous proposons donc d'étudier l'utilisation de l'interaction entre les acides et les bases de Lewis comme force d'adhésion en chimie supramoléculaire. Nos travaux sont ambitieux car, jusqu'à ce jour, aucune étude d'importance ne s'est penchée sur ce sujet. Cependant, le projet ne se lance pas totalement dans l'inconnu car les annales de la chimie moderne contiennent un nombre d'informations disséminées qui nous serviront de précédents pour justifier et orienter notre étude.

La définition d'une base ou d'un acide de Lewis remonte au début du siècle. Historiquement, les définitions d'acide et de base ont été sujettes à plusieurs modifications et raffinements au courant des années. Lewis publia en 1923 la définition qui reste, jusqu'à aujourd'hui, la plus moderne: un acide est une espèce chimique munie d'une orbitale moléculaire ou atomique vide capable d'accepter un doublet électronique et une base est une espèce possédant un doublet électronique libre et disponible (Figure 1-13).<sup>13</sup>



**Figure 1-13. Interaction entre un acide de Lewis (AL) et une base de Lewis (BL).**

Cette définition englobe les acides et bases conventionnels comme  $H^+$  et  $OH^-$ , mais convient aussi à des espèces chimiques comme le chlorure de bore(III) (acide) et les

éthers R-O-R (base). Le partage d'un doublet électronique amène une interaction forte entre les acides et les bases de Lewis et forme des complexes relativement stables.

#### 1.2.4.2 Application à la chimie supramoléculaire.

L'interaction entre un acide et une base de Lewis est analogue au complexe que certains métaux forment avec des ligands appropriés. Mais l'interaction que nous proposons d'étudier est sensiblement plus faible qu'une complexation métallique typique et permettrait une association réversible, d'une façon similaire au pont hydrogène. Nous tenterons de développer un type d'association analogue au pont hydrogène. Cette similarité nous permettra de puiser sur l'ensemble des connaissances acquises avec les études sur les ponts hydrogène. En outre, nous pourrions nous inspirer de structures développées utilisant une reconnaissance à base de ponts hydrogène et espérer adapter ces structures à notre étude.

Nous avons raisonné qu'une portion de la force d'association d'un pont hydrogène provient de l'interaction entre un hydrogène ayant une orbitale unique rendue déficiente électroniquement par la présence d'un voisin hautement électroattracteur et un atome d'azote ou d'oxygène possédant au moins un doublet électronique libre et disponible. Même si on ne peut réduire le pont hydrogène à une simple interaction entre un acide et une base de Lewis, une certaine analogie est toutefois valide. Notre projet s'inspire de cette analogie pour proposer une nouvelle stratégie de reconnaissance moléculaire. En effet, on peut imaginer remplacer cet hydrogène par un acide de Lewis et en quelque sorte décrire un analogue au pont hydrogène qui, tout en étant différent, partagerait plusieurs caractéristiques chimiques et structurales avec lui. La Figure 1-14 illustre bien la grande similarité structurale d'une reconnaissance basée sur l'interaction d'un acide et d'une base de Lewis lorsque nous la comparons à un pont hydrogène.

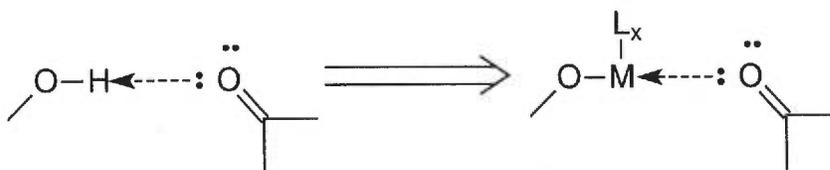


Figure 1-14. Comparaison structurale entre un pont hydrogène et une interaction acide - base de Lewis (M = métal; L = ligand).

### 1.2.4.3 Description et avantage de cette approche.

L'approche conventionnelle en chimie supramoléculaire qui utilise les ponts hydrogène fait face à des limitations inhérentes aux ponts hydrogène eux-mêmes et aux fonctions chimiques nécessaires pour leur formation. En outre, la faible solubilité des composés polaires utilisés est notoire et la robustesse structurale des assemblages formés est faible. En remplaçant l'hydrogène par un autre acide de Lewis, nous espérons contourner ces deux limitations et potentiellement développer de nouveaux types d'assemblage ayant des caractéristiques intéressantes.

Il y a plusieurs problèmes associés avec des composés peu solubles: ils peuvent être difficiles à cristalliser et à étudier en solution. Le manque de robustesse structurale limite l'utilité des agrégats formés. Par exemple, si on tente de modifier ou de retirer les molécules invitées présentes à l'intérieur d'un solide poreux retenu par des ponts hydrogène, on remarque souvent une modification de la structure et la perte de la cristallinité. L'utilité de la porosité inhérente à ces structures est donc partiellement limitée. Jusqu'à ce jour, seuls quelques succès isolés existent pour supporter l'espoir de construire des réseaux utilisant des ponts hydrogène, qui ont la robustesse structurale nécessaire pour permettre aux chimistes d'exploiter l'environnement unique offert par ces réseaux supramoléculaires. Les travaux du groupe Wuest en sont un exemple (Figure 1-15).<sup>14</sup> Dans cette étude, Wuest *et al.* ont réussi à retirer plus de 60% des molécules de solvant présentes dans les pores de l'assemblage tout en conservant l'intégrité cristalline du réseau.

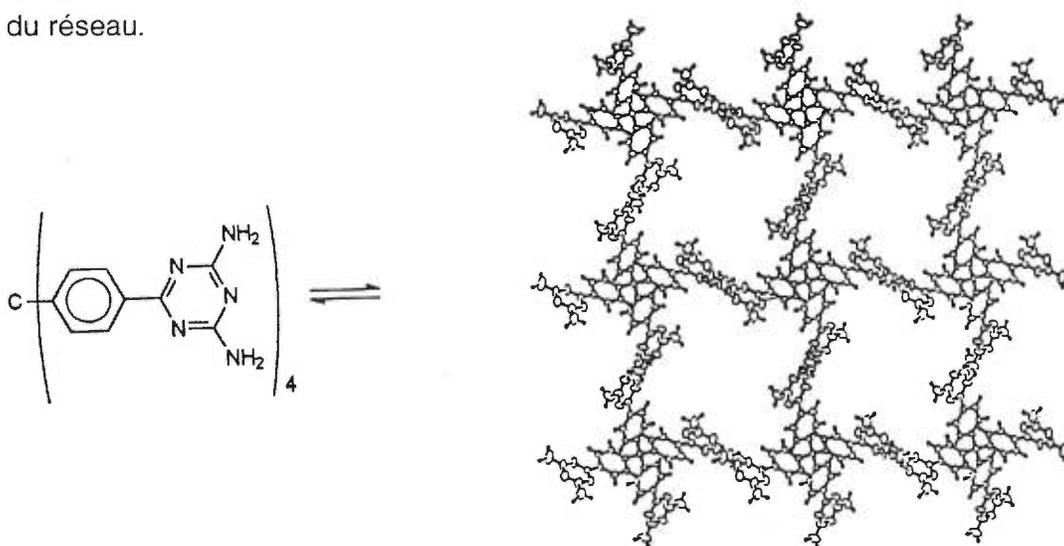


Figure 1-15. Structure supramoléculaire avec laquelle Wuest *et al.* ont réussi à retirer plus de 60% des molécules invitées sans compromettre l'intégrité du réseau.

Idéalement, notre étude bénéficierait à la chimie supramoléculaire en proposant une alternative aux ponts hydrogène qui augmenterait la solubilité des composés utilisés. Également, l'interaction non covalente que nous proposons est plus forte qu'un pont hydrogène. Cette caractéristique assurera une plus grande cohésion structurale pour un même nombre d'interactions intermoléculaires. Mais contrairement à certaines interactions comme les complexations métalliques, cette interaction intermoléculaire reste assez faible pour permettre une association réversible.

La littérature nous propose un grand nombre d'acides de Lewis différents. Notre choix s'est arrêté sur deux candidats prometteurs: les composés de bore et d'aluminium. Ces éléments sont capables de porter plusieurs groupements différents, ce qui nous permettra éventuellement de contrôler les propriétés des composés que nous formerons. Ils interagissent fortement avec des bases de Lewis couramment utilisées dans la chimie supramoléculaire comme des molécules incorporant l'oxygène et l'azote. Leur interaction avec ces bases est environ trois à six fois plus forte qu'un simple pont hydrogène: entre 8 et 20 kJ/mol pour les ponts hydrogène comparativement à entre 30 et 80 kJ/mol pour les interactions acide - base de Lewis.<sup>15</sup> Nous espérons que cette interaction est assez forte pour apporter une cohésion structurale clairement supérieure, mais qu'elle soit assez faible pour permettre une association réversible.

La conversion entre un système à base de ponts hydrogène et son analogue aluminium ou bore promet d'être assez simple: nous pouvons traiter un alcool ou une amine avec un trialkylborane ou un trialkylalane dans des conditions très douces (Figure 1-16).

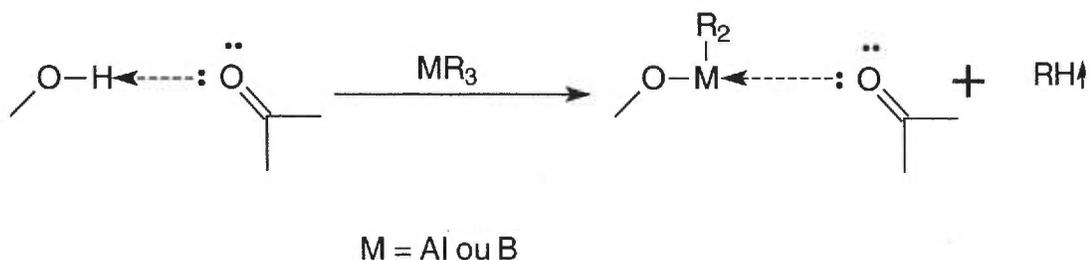


Figure 1-16. Métallation d'un système de reconnaissance à base de ponts hydrogène.

#### 1.2.4.4 Revue des précédents dans la littérature.

La littérature nous offre plusieurs précédents pour confirmer la solidité de notre approche. La majorité de ces précédents étudient l'association dimérique simple d'un composé de bore ou d'aluminium. Haubold et Stanzl ont étudié le dimère formé par le composé résultant de la réaction entre la 2-hydroxypyridine et le  $\text{BCl}_3$  (Figure 1-17).<sup>16</sup>

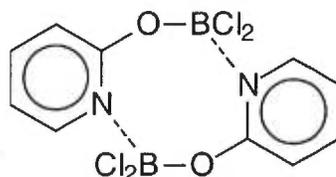


Figure 1-17. Association dimérique d'un composé de bore formé à partir de la 2-hydroxypyridine.

Van Koten *et al.* ont fait réagir le 2-pyridylméthanol avec le triisobutylalane pour obtenir un composé alane qui s'associe et qui cristallise sous forme dimérique (Figure 1-18).<sup>17</sup>

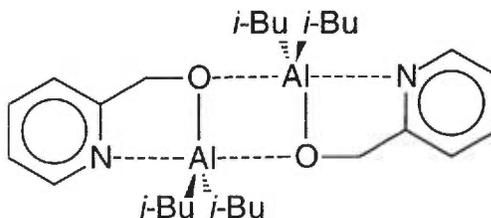
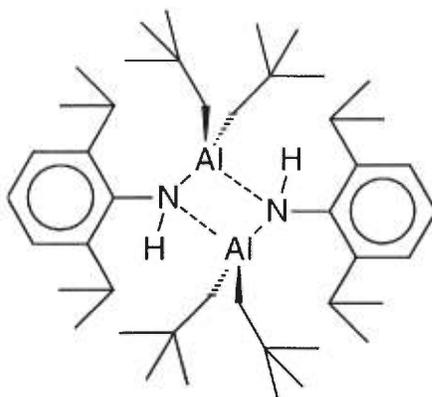


Figure 1-18. Dimère formé par l'analogie alane du 2-pyridylméthanol

Robinson *et al.* ont traité une aniline avec un trialkylalane pour former un composé alane qui s'associe en dimère (Figure 1-19).<sup>18</sup>



**Figure 1-19.** La réaction entre la 2,6-diisopropylaniline et le trinéopentylalane forme un composé alane qui s'associe pour former un dimère.

Nous venons de présenter quelques exemples intéressants de molécules qui s'associent par l'interaction entre des acides et des bases de Lewis. On peut voir la diversité des structures qui existent mais il faut aussi constater la simplicité des agrégats supramoléculaires assemblés.

Il nous fallait maintenant faire un choix entre le bore et l'aluminium. Nous avons choisi de nous intéresser aux composés d'aluminium pour certaines raisons. La littérature comporte plus de précédents faisant usage de l'aluminium. De plus, les trialkylboranes sont dispendieux. Le triméthylborane se vend à plus de 100\$ le gramme comparativement à un peu plus de 1\$ le gramme pour le triméthylaluminium. Ce choix reste quand même arbitraire et nous sommes confiants qu'une approche parallèle utilisant les composés de bore pourrait facilement être développée.

L'élégance d'utiliser les trialkylalanes est indéniable mais cette approche n'est pas sans inconvénients. Les alkylalanes sont très sensibles à l'hydrolyse et à l'oxydation (Figure 1-20).

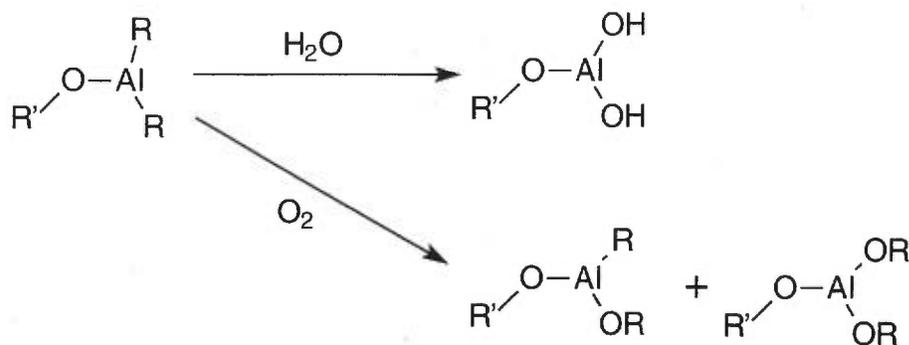


Figure 1-20. Produits de dégradation des dialkylalanes.

#### 1.2.4.5 Application aux pyridin-2-ones.

En plus des exemples présentés à la section 1.2.4.4, la littérature contient un précédent qui a servi de point de départ concret pour notre projet. En effet, une publication d'Oliver *et al.* en 1989 décrit la conversion d'une pyridin-2-thione en son analogue alane et rapporte une étude de l'association dimérique du nouveau composé alane.<sup>19</sup> Dans cette publication, Oliver *et al.* ont décrit une interaction tête-à-tête entre les analogues alanes de deux pyridin-2-thiones (Figure 1-21).

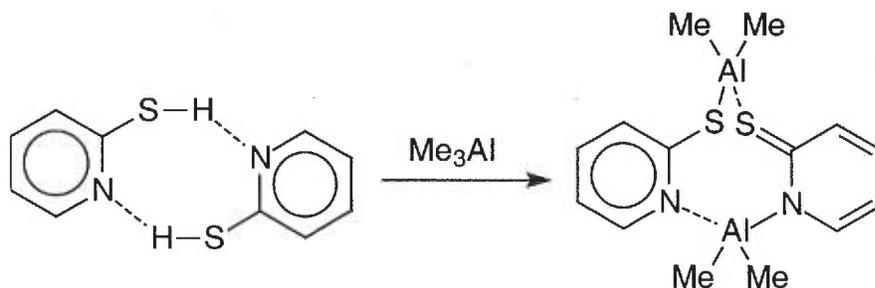


Figure 1-21. Formation de l'analogue alane de la pyridin-2-thione.

L'intérêt de ce précédent provient de la similarité entre l'unité de reconnaissance pyridin-2-thione utilisée par Oliver *et al.* et l'unité de reconnaissance 2-hydroxypyridine avec laquelle le groupe Wuest travaille depuis des années. Nous traiterons du tautomérisme entre la 2-hydroxypyridine et la pyridin-2-one au début du chapitre 2.

On peut espérer développer une stratégie élégante qui permettrait de prendre certaines structures à base de ponts hydrogène comme les 2-hydroxypyridines, les traiter avec un trialkylalane et obtenir des structures très analogues mais ayant une cohésion

structurale supérieure (Figure 1-22). Cette possibilité est très intéressante car les travaux précédents du groupe Wuest pourraient être utilisés comme point de départ pour notre étude.

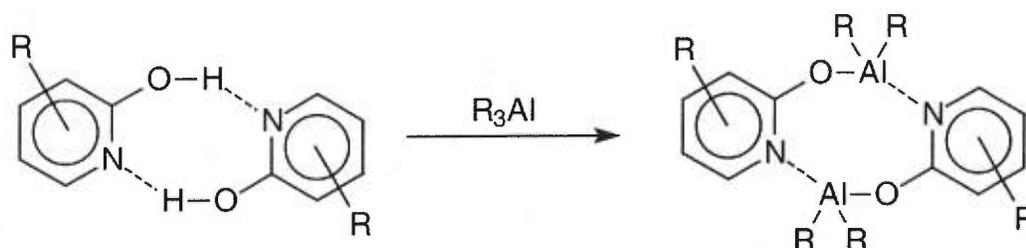


Figure 1-22. Transformation d'une 2-hydroxypyridine en son analogue alane.

À la Figure 1-22, nous assumons que la reconnaissance s'effectuera d'une orientation tête-à-queue pour fin de cohérence avec nos résultats antérieurs. Mais il aurait été raisonnable de proposer une reconnaissance tête-à-tête inspirée des résultats d'Oliver *et al.* pour l'analogie alane de la pyridin-2-thione. De plus, nous n'explorons pas l'effet du tautomérisme présent avec les 2-hydroxypyridines. Nous discuterons de ces aspects de la reconnaissance au chapitre 2.

On remarque la grande similarité structurale entre les deux dimères de la Figure 1-22 et la simplicité de la conversion d'un système à base de ponts hydrogène vers un système à base d'interactions acide et base de Lewis. L'analogie pourrait nous amener à parler d'un "pont aluminium".

Il faut noter qu'une illustration en deux dimensions de la structure dimérique des composés alanes peut nous induire en erreur sur leur géométrie tridimensionnelle réelle. Le dimère assemblé à l'aide de ponts hydrogène est généralement planaire mais un dimère analogue associé par des interactions entre l'aluminium et une base de Lewis ne l'est pas. En effet, le pont hydrogène est une interaction intermoléculaire qui tend vers la linéarité. Les atomes d'aluminium dans ce type de structure adoptent plutôt une géométrie approximativement tétraédrique. Le cycle à huit membres formé par l'association de deux unités de reconnaissance alanes prend plutôt une conformation pseudo chaise avec ses substituants alkyles en position pseudo axiale et équatoriale (Figure 1-23).

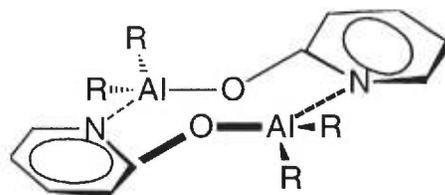
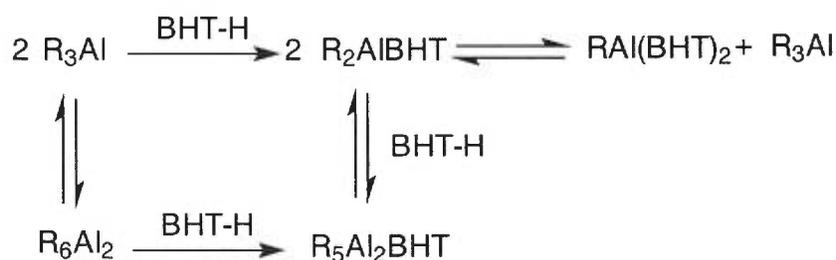


Figure 1-23. Représentation tridimensionnelle du dimère formé par deux analogues alanes d'une 2-hydroxypyridine.

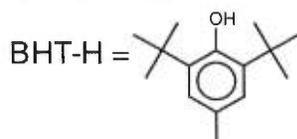
#### 1.2.4.5.1 Choix du trialkylalane.

Le choix de trialkylalanes nous permettra de choisir la flexibilité et la taille des groupes alkyles présents sur l'aluminium et ainsi contrôler la solubilité des composés formés. Cet aspect est un autre avantage d'utiliser de ce type d'acides de Lewis.

Toutefois, certaines études nous recommandent la prudence dans l'utilisation de différents trialkylalanes. Par exemple, Ittel *et al.* ont étudié la réaction entre le 2,6-di-*tert*-butyl-4-méthylphénol (BHT-H) et trois trialkylalanes ( $\text{Me}_3\text{Al}$ ,  $\text{Et}_3\text{Al}$  et *i*- $\text{Bu}_3\text{Al}$ ).<sup>20</sup> Leurs résultats démontrent qu'il existe une possibilité de réorganisation impliquant les substituants alkyles de l'aluminium quand ces substituants ne sont pas très volumineux. Ils observent un équilibre dynamique amené par la réorganisation des substituants sur l'aluminium quand ils utilisent le triméthylalane ou le triéthylalane (Figure 1-24). Ittel *et al.* notent également que ces deux trialkylalanes existent partiellement sous leur forme dimérique.



R = Me ou Et



Note: quand R = Et, l'espèce  $\text{R}_5\text{Al}_2\text{BHT}$  n'est pas observée.

Figure 1-24. Équilibre dynamique du triméthylalane et du triéthylalane traités avec le 2,6-di-*tert*-butyl-4-méthylphénol.

Par contre, Ittel *et al.* n'observent aucun équilibre dynamique quand ils traitent le triisobutylalane avec le 2,6-di-*tert*-butyl-4-méthylphénol. Ils observent plutôt la formation séquentielle de deux monomères bien définis (Figure 1-25). Il est à noter que le triisobutylalane existe presque exclusivement sous sa forme monomérique.

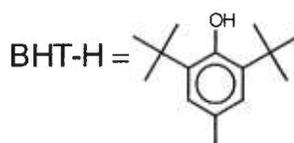


Figure 1-25. Réaction du triisobutylalane avec le di-2,6-*tert*-butyl-4-méthylphénol.

#### 1.2.4.6 Applications à d'autres unités de reconnaissance.

L'utilisation de l'interaction de l'aluminium avec un azote ou un oxygène est une approche qui peut également être appliquée à d'autres fonctions chimiques couramment utilisées en chimie supramoléculaire pour régir des interactions intermoléculaires. Devant le grand nombre de fonctions potentiellement compatibles avec l'utilisation de nos "ponts aluminium", nous devons choisir quelques fonctionnalités spécifiques et concentrer notre étude sur elles. Notre critère principal fut leur accessibilité synthétique et la solidité des précédents que la littérature nous offre. Notre choix se limitera aux fonctionnalités capables de s'autoassocier dans le but de simplifier notre étude. En effet, l'utilisation d'une fonction capable de s'autoassocier nous permet de concentrer nos efforts de synthèse et d'étude sur des composés simples ne comprenant qu'un seul type d'unité de reconnaissance.

Nous avons choisi de nous intéresser à la fonction carboxyle. La littérature contient quelques informations sur la réactivité des acides carboxyliques avec les trialkylalanes.<sup>21</sup> En outre, Pasykiewicz *et al.* publièrent en 1995 une étude en solution qui supporte l'idée que les analogues alanes des acides carboxyliques s'associent pour former des dimères (Figure 1-26).<sup>22</sup> De plus, les groupes carboxyles sont des fonctions très accessibles synthétiquement.

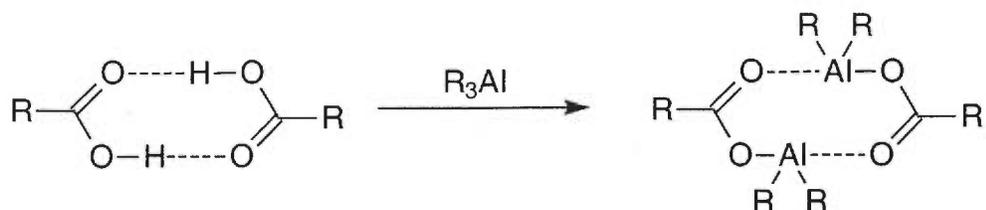


Figure 1-26. Transformation d'un acide carboxylique en son analogue alane.

Nous nous sommes également intéressés au groupe hydroxyle qui se retrouve sur les phénols. En effet, les phénols sont une famille de composés dont les analogues alanes sont très étudiés dans la littérature. En outre, les groupes de Barron, Ittel et Oliver publièrent plusieurs études sur des analogues alanes de phénols et leurs modes d'association.<sup>20,23</sup> Si les phénols sont connus pour s'associer pour former une variété d'oligomères en phase solide, leurs analogues alanes semblent préférer une association dimérique selon ces études (Figure 1-27). C'est un cas connu où la géométrie d'association diffère sensiblement entre la structure assemblée à l'aide de ponts hydrogène et son analogue qui utilise des interactions entre l'aluminium et l'oxygène.

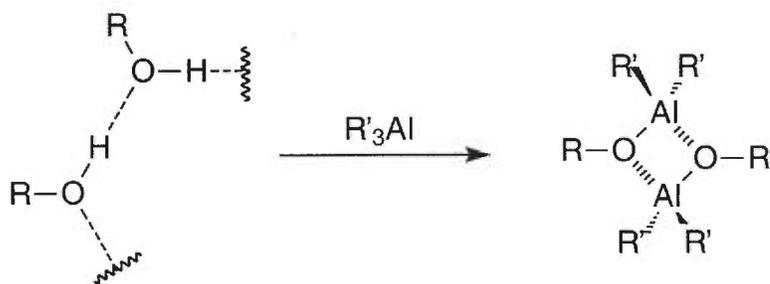


Figure 1-27. Transformation d'un phénol en son analogue alane.

Comme ces schémas le montrent, cette stratégie offre dans plusieurs cas des alternatives structurellement très similaires aux ponts hydrogène. Nous sommes en mesure d'espérer que des composés alanes s'associeront pour former des structures comparables aux assemblages organisés à l'aide de ponts hydrogène.

## 2 Chapitre 2: Les pyridin-2-ones.

Les 2-hydroxypyridines existent sous deux formes tautomériques: 2-hydroxypyridine et pyridin-2-one (Figure 2-1).<sup>24,25</sup> Dans les solvants polaires, la forme pyridin-2-one est favorisée mais la forme 2-hydroxypyridine est toujours présente. Si on traite la pyridin-2-one avec un trialkylalane, on peut former un composé alane sujet à un tautomérisme analogue (Figure 2-2). Dans le cas de l'analogie alane de la pyridin-2-one, nous avons pensé que l'aluminium, étant un élément oxygénophile, favoriserait presque exclusivement la forme 2-hydroxypyridine du composé alane.



Figure 2-1. L'équilibre tautomérique entre la pyridin-2-one et la 2-hydroxypyridine.

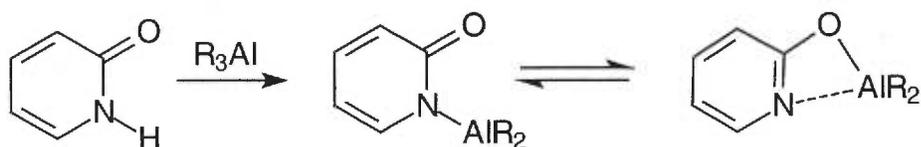


Figure 2-2. Le composé formé en traitant la pyridin-2-one avec un trialkylalane sera sujet à un équilibre tautomérique.

## 2.1 Les Monopyridin-2-ones.

### 2.1.1 Application aux monopyridin-2-ones.

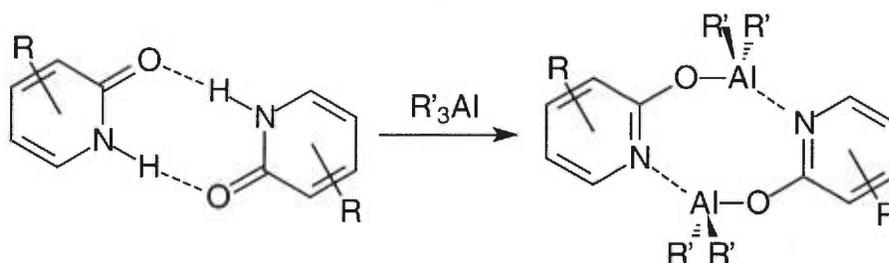


Figure 2-3. Schéma de l'approche proposée pour les monopyridin-2-ones.

Le groupe Wuest a beaucoup travaillé sur la chimie des pyridin-2-ones dans le contexte de la chimie supramoléculaire. En effet, au milieu des années 80, le groupe Wuest s'est intéressé aux pyridin-2-ones et à leur capacité de s'associer de façon autocomplémentaire.<sup>7,26</sup> Les synthèses de pyridin-2-ones que le groupe Wuest a développées sont modulaires; il suffit de maîtriser un nombre limité de réactions pour pouvoir synthétiser une variété illimitée de pyridin-2-ones différentes.

Les premières études du groupe Wuest sur l'utilisation des pyridin-2-ones comme unité de reconnaissance visaient à maîtriser la synthèse et l'aspect de reconnaissance moléculaire de systèmes simples comme les dipyridin-2-ones. Ensuite Wuest s'attaqua à des systèmes de plus en plus complexes pour finalement en arriver à des systèmes contenant huit pyridin-2-ones ou plus sur la même molécule (Figure 2-4).<sup>27</sup>

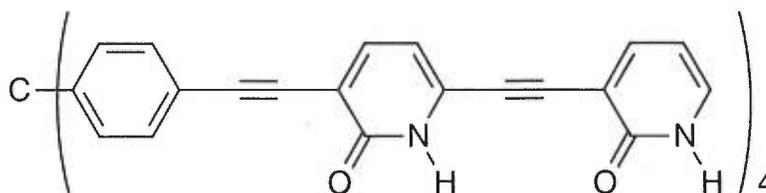


Figure 2-4. Molécule contenant huit unités de reconnaissance pyridin-2-one.

Nous avons décidé de suivre sensiblement les mêmes étapes pour notre étude que celle prise par notre groupe pour l'étude des pyridin-2-ones; c'est à dire débiter en

étudiant des systèmes dimériques simples puis passer à des systèmes de plus en plus complexes.

Il est à noter que tout au long de notre étude, une importance majeure est placée sur l'obtention de cristaux susceptibles d'être étudiés par diffraction de rayons-X. La réaction des composés étudiés avec les trialkylalanes est presque toujours rapide, quantitative et sans produits secondaires gênants (les alcanes dégagés sont gazeux et inertes). Les produits formés sont rarement mis en doute et des analyses de résonance magnétique nucléaire seront effectuées pour confirmer que la réaction procède comme prévu. Mais l'intérêt central de l'étude est la confirmation que ces composés alanes se reconnaissent d'une façon conforme à nos attentes. Cette information ne sera disponible qu'avec une étude de l'organisation structurale de nos composés en phase cristalline. À ce jour, une étude de la diffraction des rayons-X sur un échantillon cristallin reste le meilleur moyen d'obtenir cette information.

Cette dépendance face aux études par diffraction des rayons-X est une des limitations qu'on retrouve couramment en chimie supramoléculaire. Lorsqu'on s'intéresse à l'interaction intermoléculaire de composés connus et bien caractérisés, l'information sur leur organisation supramoléculaire est souvent la seule chose qui nous permet de faire avancer nos études et parfaire notre compréhension de ces systèmes. Un nombre surprenant de composés potentiellement intéressants ont été jetés aux oubliettes faute de pouvoir en tirer des cristaux dignes d'une étude cristallographique. C'est la triste réalité que les chimistes supramoléculaires doivent accommoder.

Dans le cas de notre projet, il est également important de noter qu'une partie des difficultés associées à la chimie utilisée sera liée aux conditions rigoureuses nécessaires à la manipulation des trialkylalanes. Nous allons porter une attention particulière à la description des manipulations et des conditions utilisées.

Le point de départ de notre projet sera l'étude de l'association de l'analogue alane de la pyridin-2-one. Pour la pyridin-2-one, des études complètes étaient déjà disponibles et ont permis de s'attaquer directement aux systèmes plus complexes. Dans notre cas, l'absence de publications sur l'étude de l'analogue alane de la pyridin-2-one nous obligea à nous pencher vers cette étude fondamentale avant de procéder plus loin. Ce fut

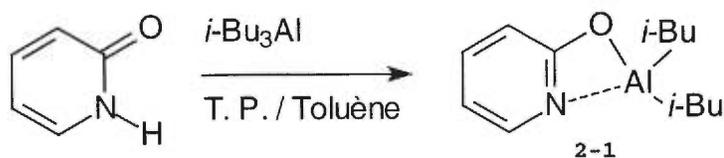
l'occasion également de se familiariser avec la sensibilité des composés formés et des manipulations nécessaires pour leur cristallisation et leur étude.

### 2.1.2 Réaction de la pyridin-2-one avec le triisobutylalane.

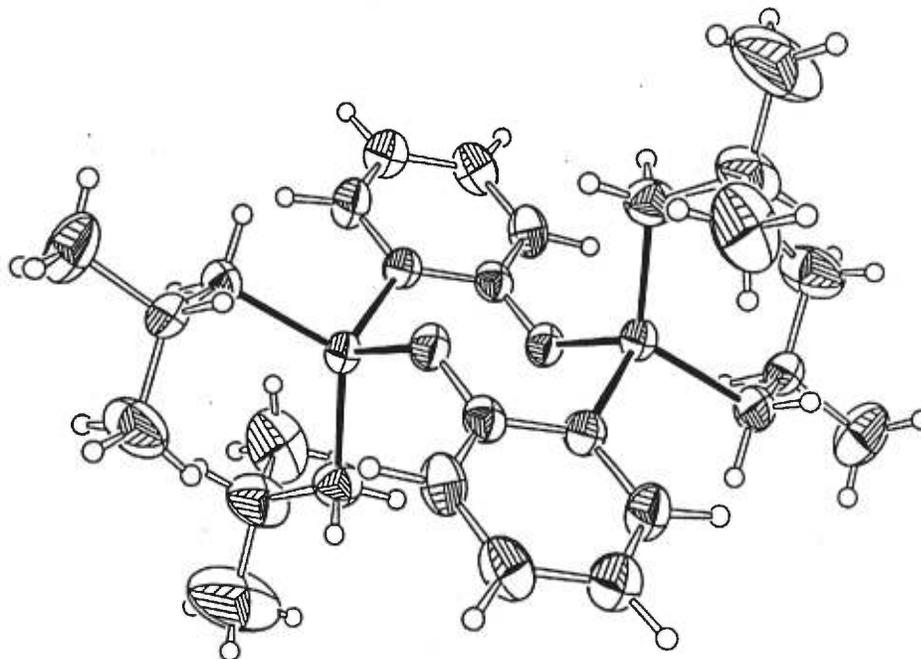
Les manipulations d'alkylalanes se firent dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon. Grand soin fut pris pour bien sécher les solvants utilisés et de les débarrasser de toutes traces d'oxygène.

Après nous être assurés d'avoir un échantillon pur et sec de la pyridin-2-one en le purifiant par sublimation, nous en avons traité une suspension dans le toluène avec un équivalent de triisobutylalane pur. Initialement, les additions se faisaient à  $-78^{\circ}\text{C}$ . Par la suite, nous avons fait une étude comparative par RMN  $^1\text{H}$  des produits formés en solution après l'addition de trialkylalanes à différentes températures. Nous n'avons pas observé de différence significative entre une addition à  $-78^{\circ}\text{C}$  et une addition à température ambiante. L'addition à température ambiante devint le protocole standard. Nous avons remarqué un dégagement gazeux et la dissolution du solide en suspension (Équation 2-1). Dès les premières expériences, nos observations confirmèrent donc la grande solubilité des composés formés. Par comparaison, la pyridin-2-one est très peu soluble dans le toluène.

Équation 2-1



Nous avons tenté d'induire la cristallisation du produit en déposant une couche de pentane, un solvant non polaire, aprotique et inerte, sur la solution de toluène et en plaçant ensuite le tout à  $-78^{\circ}\text{C}$ . Avec l'ensemble de ces manipulations, nous avons obtenu après 48 heures à  $-78^{\circ}\text{C}$ , un échantillon cristallin propice à une étude par diffraction de rayons-X.



**Figure 2-5.** Représentation ORTEP de l'agrégation supramoléculaire de l'analogue alane 2-1 de la pyridin-2-one dans le cristal.

La structure cristalline montre bien l'association dimérique tête-à-queue de l'analogue alane de la 2-hydroxypyridine (Figure 2-5). Le dimère s'associe à l'aide de deux interactions acide - base de Lewis entre l'aluminium et l'azote tel que prévu et forme un cycle à huit chaînons adoptant une conformation pseudo-chaise.

Pour étudier cette structure cristalline, nous nous sommes informés des longueurs typiques des liaisons O-Al et N-Al en effectuant une recherche de données cristallographiques sur CSD (Cambridge Structural Database). Nous avons tracé un histogramme des longueurs de liaisons O-Al et N-Al trouvées (annexe H).

Nous avons calculé la longueur moyenne des liens O-Al contenus dans 1903 structures différentes. La longueur moyenne des liens O-Al est de 1,844 Å avec un écart type de  $\pm 0,094$  Å. Nous avons calculé la longueur moyenne des liens N-Al contenus dans 1622 structures différentes. La longueur moyenne des liens N-Al est de 1,958 Å avec un écart type de  $\pm 0,081$  Å. Nous allons utiliser ces longueurs de liens comme longueurs de référence pour des liens O-Al et N-Al typiques. Il est à noter que plusieurs de ces structures contiennent des atomes d'aluminium qui sont penta- ou hexacoordonnés. La longueur des liaisons O-Al et N-Al dans ces structures n'est pas précisément représentative des liaisons O-Al et N-Al qu'on retrouve dans des structures où l'atome

d'aluminium est tétracoordonné. Ces structures ne représentent qu'une petite fraction (moins de 20%) des structures utilisées pour établir nos histogrammes. Nous considérons que les longueurs de liaisons moyennes issues de ces structures sont quand même assez représentatives pour les structures où l'atome d'aluminium est tétracoordonné, mais nous sommes conscients que ces valeurs ne peuvent être considérées comme exactes et seront utiles seulement pour des fins de comparaisons qualitatives.

Dans la structure cristalline obtenue du composé alane **2-1**, la distance O-Al est de 1,795(3) Å et la distance N-Al est de 1,978(4) Å. Le lien O-Al est légèrement plus court que la norme (1,795(3) Å vs 1,844 Å) et le lien N-Al est légèrement plus long (1,978(4) Å vs 1,958 Å). On peut en conclure que l'aluminium est lié à l'oxygène et à l'azote mais qu'il forme une liaison plus forte avec l'oxygène. Si on regarde les longueurs de liaisons C-C dans les cycles pyridyles, on remarque qu'elles ne sont pas toutes équivalentes. Il y a une légère alternance entre des liens C-C un peu plus courts (1,399(7) Å et 1,384(7) Å pour les liens en position 2 et 4) et des liens un peu plus longs (1,363(7) Å et 1,365(7) Å pour les liens en position 3 et 5). Malgré cette faible alternance, la longueur de ces liens C-C est caractéristique d'un cycle aromatique plutôt qu'à une alternance de liens simples et de liens doubles.

Suite à ces deux observations, nous pouvons en conclure que notre structure à une forme tautomérique plus près d'une hydroxypyridine que d'une pyridone mais qu'il serait faux de la considérer comme une hydroxypyridine pure (où on ne remarquerait pas une telle alternance de liens). Nous allons décrire approximativement cette structure comme étant un analogue alane du tautomère 2-hydroxypyridine qui interagit avec une autre molécule identique à travers deux interactions acide - base de Lewis entre l'aluminium et l'azote (Figure 2-6). Dans cette structure, l'aluminium est tétracoordonné.

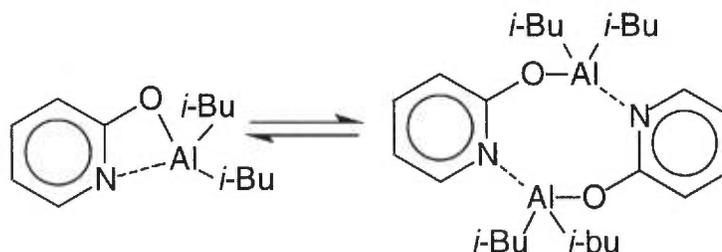


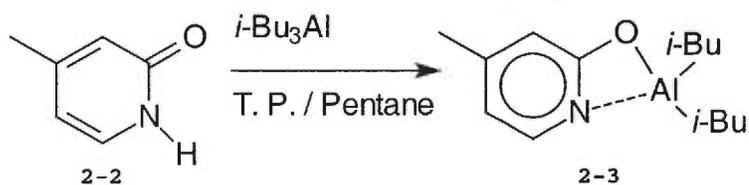
Figure 2-6. Association dimérique de l'analogue alane 2-1 de la 2-hydroxypyridine.

Si on regarde la géométrie autour de l'aluminium, on note qu'elle est approximativement tétraédrique: les atomes autour de l'aluminium forment des angles de  $103,3(2)^\circ$ ,  $108,6(2)^\circ$ ,  $104,4(2)^\circ$ ,  $110,9(2)^\circ$ ,  $106,7(2)^\circ$  et  $121,3(2)^\circ$ . L'angle de  $121,3(2)^\circ$  est présent entre les deux atomes de carbone. C'est une déviation sérieuse de l'idéal de  $109^\circ28'$  qu'on rencontre dans le cas d'un tétraèdre parfait. Le cycle à huit membres qui est formé par les deux interactions N-Al adopte une configuration pseudo chaise où les deux cycles aromatiques sont parallèles mais sur deux plans différents. Les groupements alkyles sur l'aluminium se placent dans une orientation pseudo axiale et pseudo équatoriale. L'interconversion entre ces deux orientations se fait très rapidement car en RMN, tous les groupements alkyles sont identiques à  $25^\circ\text{C}$ .

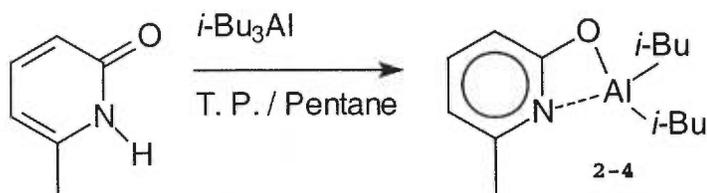
### 2.1.3 La 4-méthylpyridin-2-one et la 6-méthylpyridin-2-one.

Ensuite, nous avons traité d'autres pyridin-2-ones simples avec le triisobutylalane dans le but de confirmer la généralité de nos observations. Les deux candidats choisis sont la 4-méthylpyridin-2-one (Équation 2-2) et la 6-méthylpyridin-2-one (Équation 2-3).

Équation 2-2



Équation 2-3



Nous avons ajouté un équivalent de triisobutylalane pur à une suspension de chacune des deux méthylpyridin-2-ones dans le pentane à température ambiante. On observe alors un dégagement gazeux et la dissolution du composé alane formé. Une

évaporation lente du pentane utilisant la technique décrite à la Figure 2-7 nous permet d'obtenir de très beaux cristaux dans les deux cas, parfois même sous la forme d'un immense cristal unique de plus d'un centimètre dans une dimension.

Il est à noter que le composé alane formé à partir de la 4-méthylpyridin-2-one forme de plus gros cristaux et semble moins réactif à l'oxydation et l'hydrolyse. Cette stabilité est souvent le facteur qui nous fera choisir ce composé pour les études subséquentes.

#### **2.1.4 Technique de cristallisation.**

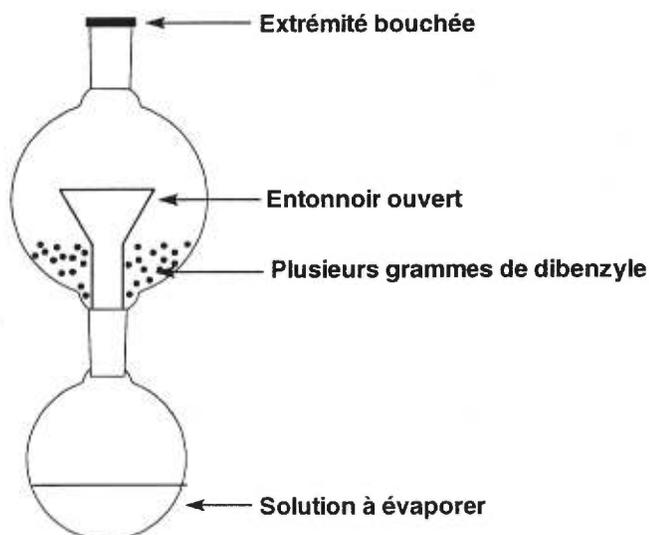


Figure 2-7. Schéma du montage utilisé pour évaporer lentement des solvants volatils dans la boîte à gants.

Le montage que nous utilisons couramment pour une grande quantité de cristallisations est décrit à la Figure 2-7. Notre montage utilise un phénomène physique simple: un liquide pur a une pression de vapeur plus élevée que le même liquide contenant une quantité de soluté. Plus la quantité de soluté dissoute est importante, plus le liquide aura une pression de vapeur faible. Les vapeurs de solvant dans le montage vont se condenser préférentiellement dans la bulle contenant le dibenzyle (solution ultra concentrée). Le système va tenter d'atteindre son équilibre en diluant la solution de dibenzyle jusqu'à ce que la concentration des deux solutions soit égale. Avec une grande quantité de dibenzyle, on s'assure que le système n'atteindra son équilibre qu'après le transfert de la grande majorité du solvant.

Le soluté que nous utilisons est le dibenzyle car c'est un solide peu volatil mais très soluble dans tous les solvants que nous avons utilisés pour nos expériences avec les composés alanes (pentane, toluène et dichlorométhane). Ce montage a l'avantage d'être fermé et prévient ainsi l'évaporation d'une grande quantité de solvant dans la boîte à gants elle-même. Ceci est particulièrement important lorsque nous travaillons avec des solvants non inertes comme le dichlorométhane qui peut empoisonner les filtres catalytiques servant à enlever l'oxygène et les vapeurs d'eau de l'atmosphère de la boîte à gants. Ce montage permet également une évaporation lente pour de meilleures cristallisations.

Avec trois composés alanes cristallisés, nous avons pu étudier les propriétés de ces espèces alanes formées.

### **2.1.5 Étude des propriétés des composés alanes.**

#### **2.1.5.1 Mesure de la solubilité.**

Nous nous sommes d'abord intéressé à la solubilité de nos composés alanes. Dès les premières expériences, nous avons remarqué la grande solubilité des composés alanes comparés à leurs précurseurs pyridin-2-one. Nous avons choisi la 4-méthylpyridin-2-one (**2-2**) et son analogue alane **2-3** formé à partir du triisobutylalane pour faire une étude comparative de solubilité. Le dérivé alane est facile à préparer, à cristalliser et à entreposer. Il est clair que la solubilité de cet analogue d'une méthylpyridin-2-one ne sera pas représentative de la solubilité de cette famille de composés au grand complet, mais nous voulions quantifier grossièrement la solubilité de nos composés alanes et la comparer à la solubilité de leurs analogues non alanes.

Nous avons mesuré quantitativement la solubilité de la 4-méthylpyridin-2-one (**2-2**) et de son analogue métallé **2-3**. Pour ce faire, nous avons préparé une solution de pentane saturée de chacun de ces deux produits en prenant soin d'agiter nos solutions pendant plus d'une heure en présence d'un excès de solide pour s'assurer d'atteindre la saturation. Nous avons transféré un volume précis de cette solution saturée dans un bêcher puis nous avons laissé le pentane s'évaporer complètement. Nous avons ensuite mesuré la masse du solide récupéré après l'évaporation du pentane.

Produits:	Solubilité dans le pentane à 25°C:
4-méthylpyridin-2-one ( <b>2-2</b> )	$3,2 \times 10^{-3}$ M (0,35 g/L)
Diisobutyl( $\mu$ -4-méthylpyridyl-2-hydroxylato)aluminium(III) ( <b>2-3</b> )	$6,64 \times 10^{-1}$ M (165 g/L)

Tableau 2-1. Comparaison de la solubilité de la 4-méthylpyridin-2-one **2-2** et de son analogue alane **2-3**.

Dans le tableau 2-1, on note que la solubilité molaire du composé alane est plus de 200 fois supérieure à son analogue non alane. Nous avons calculé la molarité à partir de la masse du monomère. Si nous sommes en présence d'un dimère, la solubilité molaire de l'analogue alane **2-3** serait deux fois plus faible que la valeur du tableau et seulement 100 fois supérieure à la solubilité molaire du composé **2-2**. Si on compare ces valeurs en grammes par litre, le composé alane est au-delà de 400 fois plus soluble que son analogue non alane. Cette différence de solubilité est très significative et dépasse même nos espérances. Les composés alanes que nous formons possèdent une plus grande solubilité dans les solvants peu polaires.

#### 2.1.5.2 Étude de l'association.

La structure supramoléculaire cristalline de l'analogue alane **2-1** de la pyridin-2-one que nous avons obtenue montre une association dimérique tête-à-queue du composé. Notre prochaine étude porta sur l'étude de la dimérisation des analogues alanes des pyridin-2-ones. Mais en phase solide, il n'est pas possible d'observer le processus dynamique de formation (possiblement réversible) du dimère. Une étude de la dimérisation devra plutôt se faire en solution.

Comme nous l'avons déjà mentionné, les acides et bases de Lewis interagissent fortement ensemble.<sup>15</sup> Cette interaction devrait favoriser la dimérisation même en solution. Mais jusqu'à ce moment, nous ne pouvons pas confirmer la présence de ce processus de dimérisation en solution. Nous avons donc proposé une expérience simple qui vérifierait la présence de l'association dimérique en solution et confirmerait ainsi sa réversibilité. La sensibilité de nos composés limitant le type d'expérience que nous pouvons envisager, nous avons pensé à une expérience de résonance magnétique nucléaire.

L'expérience proposée est celle-ci: nous avons dissous dans le même tube RMN une quantité égale d'échantillons cristallins de l'analogue alane **2-3** de la 4-méthylpyridin-2-one et de l'analogue alane **2-4** de la 6-méthylpyridin-2-one. Les composés alanes utilisés furent ceux formés à partir du triisobutylalane. Si nous étions en présence d'une dimérisation réversible en solution, les composés alanes allaient s'associer et se dissocier librement. Éventuellement, nous aurions en solution un équilibre de trois dimères différents: deux dimères homogènes différents seront formés de deux partenaires identiques et un dimère hétérogène sera formé de deux partenaires différents (Figure 2-8).

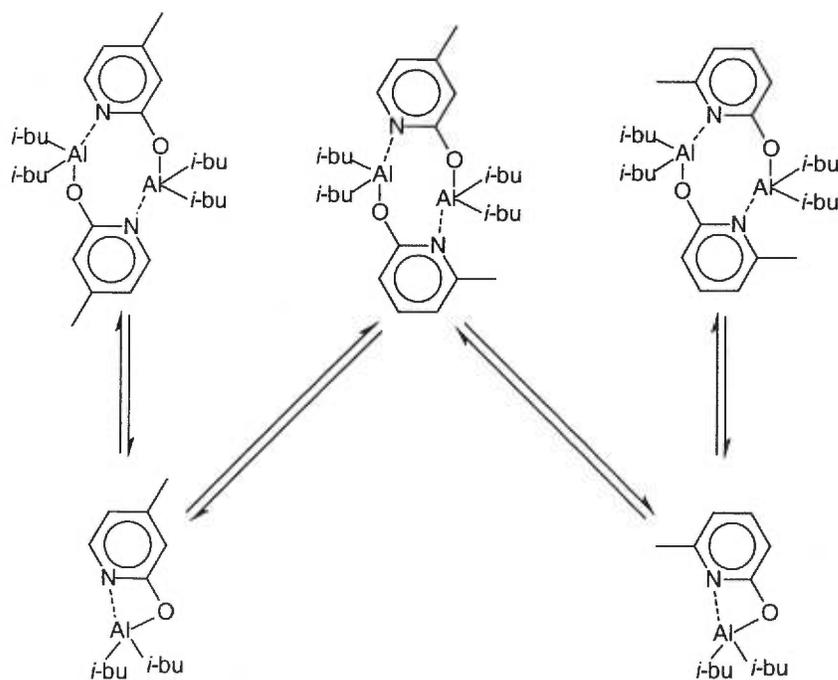


Figure 2-8. Processus d'équilibre dynamique potentiellement présent en solution.

En effet, la RMN nous confirma la réversibilité de la dimérisation car nous avons observé trois séries de signaux en RMN  $^{13}\text{C}$  dans le spectre d'un échantillon contenant une quantité égale des deux analogues alanes des méthylpyridin-2-ones. Ces trois séries de signaux ne s'expliquent que par la formation d'espèces supramoléculaires formées de différents monomères. Chacun des deux analogues alanes des méthylpyridin-2-ones n'a généré qu'une seule série de signaux lorsque nous en avons pris le spectre RMN  $^{13}\text{C}$ . Cette expérience ne confirme pas la présence de dimères qui s'associent d'une façon tête-à-queue, mais à la lumière de cette expérience et de la structure cristalline obtenue, nous jugeons raisonnable de supposer que nous sommes en présence de dimères et qu'ils sont associés d'une façon tête-à-queue.

à-queue, mais à la lumière de cette expérience et de la structure cristalline obtenue, nous jugeons raisonnable de supposer que nous sommes en présence de dimères et qu'ils sont associés d'une façon tête-à-queue.

#### 2.1.5.2.1 Expérience de RMN à température variable.

Les techniques de spectroscopie RMN dynamique permettent de mesurer de nombreuses caractéristiques énergétiques et conformationnelles d'une molécule, d'une réaction ou d'un processus d'équilibre à partir d'une série de spectres RMN pris à différentes températures.<sup>28</sup> En utilisant ces techniques, nous pouvons approximer l'énergie libre d'activation ( $\Delta G^\ddagger$ ) d'un processus d'équilibre. Cette énergie libre d'activation est définie comme l'énergie nécessaire au système pour effectuer la conversion d'une espèce en une autre. En d'autres mots, c'est l'énergie associée à la plus haute barrière énergétique d'une réaction ou d'un processus d'équilibre. Elle diffère du bilan thermodynamique du processus ( $\Delta H$ ) qui mesure plutôt la stabilité relative des espèces impliquées. Un processus avec un grand  $\Delta G^\ddagger$  sera lent. En RMN à température variable, nous pouvons approximer la valeur du  $\Delta G^\ddagger$  en utilisant l'Équation 2-4.<sup>29</sup>

**Équation 2-4**

$$\Delta G_c^\ddagger = aT [9,972 + \log (T/\delta\nu)]$$

où:  $\Delta G_c^\ddagger$  = énergie libre du processus à la température de coalescence.

$a = 1,914 \times 10^{-2}$  pour une énergie en kJ/mol.

$T$  = température de coalescence.

$\delta\nu$  = différence des déplacements chimiques des signaux coalesçants.

Cette équation requiert qu'on fasse deux approximations: 1) le coefficient de transmission du processus est égal à 1 et 2) la population des deux espèces impliquées dans le processus est égale.

Pour la vaste majorité des processus polyatomiques, le coefficient de transmission est presque toujours approximable à 1. Pour que la population des deux espèces soit égale, il faut que les espèces impliquées dans le processus aient la même enthalpie de

formation. Car si au contraire une espèce est favorisée thermodynamiquement, sa population relative sera plus grande. Dans notre cas, nous assumons que les enthalpies de formation des différents dimères sont comparables.

Pour utiliser cette équation, il faut observer la coalescence de deux signaux RMN associés à chacune des espèces impliquées dans le processus étudié. À température ambiante, l'interconversion des dimères est assez lente pour qu'on puisse observer quatre séries de signaux. Les deux espèces en solution peuvent s'associer pour former un homodimère ou un hétérodimère (Figure 2-8). Le déplacement chimique des atomes de carbones sera légèrement différent pour chacun de ces dimères, d'où la présence de deux séries de signaux pour chaque espèce. Il est à noter que pour certains atomes, la différence de déplacement chimique est très faible et il est impossible de distinguer deux signaux distincts. Ces signaux coalesceront deux à deux à des températures légèrement différentes, nous laissant avec une série de signaux par espèce. La température de coalescence varie car elle est reliée à la différence de déplacement chimique entre les deux signaux impliqués. Nous avons élevé la température de la solution pour accélérer l'interconversion jusqu'à l'observation de la coalescence de deux signaux distincts. Le  $\Delta G^\ddagger$  mesuré sera le  $\Delta G^\ddagger$  à la température de coalescence des signaux.

À partir d'échantillons cristallins, nous avons dissous 0,010 g de chacune des deux analogues alanes **2-3** et **2-4** des méthylpyridin-2-ones dans 1,0 mL de bromobenzène- $d_5$  (pour une concentration de 0,043 M pour chacun des deux composés alanes selon la masse des monomères). Nous avons fait varier la température de cette solution entre 50°C et 152°C et avons enregistré les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  à environ tous les 20°C (Figure 2-9).

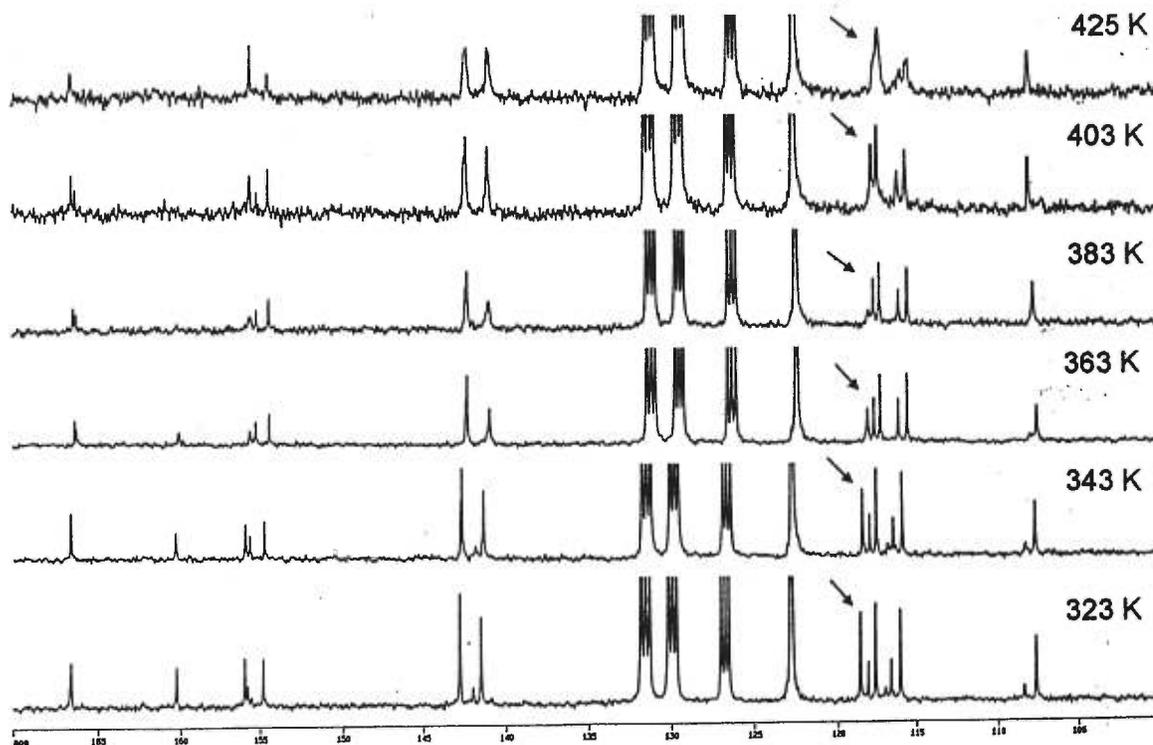


Figure 2-9. Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  enregistrés à différentes températures d'un mélange 1:1 des analogues alanes 2-3 et 2-4 des méthylpyridon-2-ones dans le bromobenzène.

Le bromobenzène est un solvant compatible avec nos composés ayant un point d'ébullition élevé ( $156^\circ\text{C}$ ). La RMN  $^{13}\text{C}$  fut utilisée car les spectres  $^1\text{H}$  d'un tel mélange donnent des signaux trop complexes pour permettre ce type d'analyse.

On observe la coalescence des deux signaux indiqués à la Figure 2-9 à une température d'environ 390 K. La différence de fréquence des deux signaux est de 49,83 Hz si on utilise le spectre enregistré à 323 K comme référence. En utilisant l'Équation 2-4, nous avons calculé une énergie libre d'activation pour l'interconversion de deux dimères en solution de  $81 \pm 5$  kJ/mol. Cette énergie libre d'activation peut se décomposer comme étant la somme de deux composantes: une composante enthalpique qui représente la variation de la stabilité thermodynamique ( $\Delta\text{H}$ ) et une composante entropique qui est inversement proportionnelle à la variation du désordre ( $-\text{T}\Delta\text{S}$ ) lors du processus étudié.

Nous supposons que dans notre système, l'énergie libre d'activation représente l'énergie nécessaire pour passer d'un dimère (l'état le plus stable globalement) à deux monomères où l'aluminium ne serait pas complexé intramoléculairement par un azote (l'état le moins stable globalement). Nous avançons également que lors de ce processus,

la variation d'enthalpie ( $\Delta H$ ) proviendra principalement de la brisure de deux liaisons aluminium-azote et la variation d'entropie ( $\Delta S$ ) proviendra principalement du fait qu'une molécule se scinde en deux molécules libres. Le passage d'un état monomoléculaire vers un état bimoléculaire augmente l'entropie globale du système et correspond à un  $\Delta S$  positif. La variation d'enthalpie sera donc supérieure à l'énergie libre d'activation dans notre cas. La valeur de 81 kJ/mol serait la limite minimale de la variation de la stabilité thermodynamique de notre système lors de la dissociation d'un dimère en ses composantes monomériques. Cette valeur représenterait approximativement la valeur énergétique minimale de deux interactions aluminium-azote. Une énergie de 40,5 kJ/mol pour une interaction entre un acide et une base de Lewis est très raisonnable. Les valeurs théoriques et expérimentales pour ce genre de complexe varient entre 30 et 80 kJ/mol.<sup>15</sup>

Notre observation de quatre séries de signaux à la température ambiante est une confirmation qualitative de l'interconversion lente des dimères et d'une grande énergie libre d'activation (81 kJ/mol). De plus, c'est aussi la valeur minimale que nous proposons pour l'énergie de complexation des deux atomes d'aluminium avec des atomes d'azote dans un dimère. Cette énergie d'interaction élevée confirme nos prévisions pour un agrégat supramoléculaire assemblé à l'aide d'interaction entre acides et bases de Lewis. Les composés alanes que nous avons synthétisés interagissent fortement et réversiblement pour former les structures dimériques attendues.

## 2.2 Les dipyridin-2-ones.

### 2.2.1 Dipyridin-2-one synthétisée par Ducharme *et al.*

Ensuite, nous nous sommes penchés sur des molécules dont l'association est légèrement plus complexe: les dipyridin-2-ones. Il existe une infinité de structures possibles pour les dipyridin-2-ones mais celle que nous avons choisie d'étudier est une structure linéaire qui s'autoreconnaît à l'aide de deux unités de reconnaissance par molécule pour former un dimère (Figure 2-10).

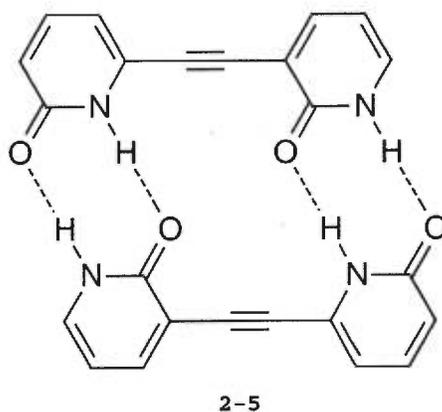


Figure 2-10. La dipyridin-2-one synthétisée par Ducharme *et al.*

Ducharme *et al.* furent les premiers à étudier cette molécule.<sup>26</sup> La synthèse de la pyridin-2-one **2-5** fut effectuée comme décrite dans la publication de Ducharme *et al.* sauf que nous avons utilisé le  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  au lieu du  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  comme catalyseur lors des deux couplages. Les rendements furent comparables.

#### 2.2.1.1 Réaction avec le triisobutylalane.

Nous avons traité cette dipyridin-2-one avec deux équivalents de triisobutylalane dans l'espoir que le composé alane formé s'associerait pour donner un dimère analogue à celui décrit à la Figure 2-10 (Figure 2-11).

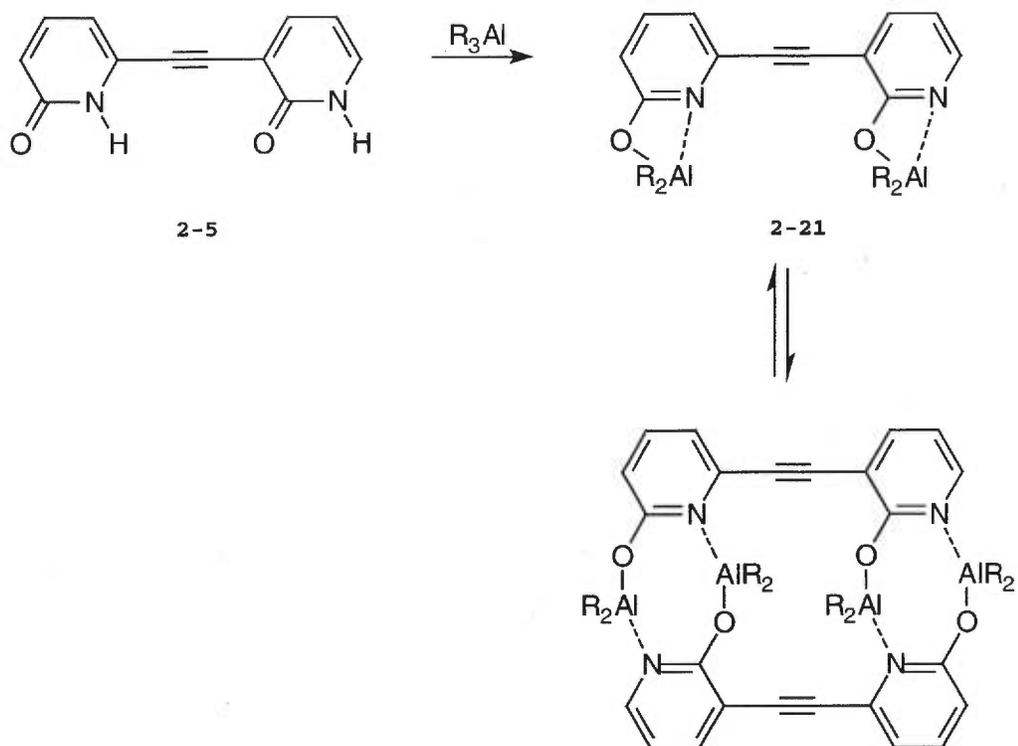


Figure 2-11. Réaction de la dipyridin-2-one 2-5 avec un trialkylalane.

Nous avons remarqué le dégagement gazeux attendu mais pas la solubilisation du solide en suspension même en solution dans le toluène. Il a fallu ajouter deux autres équivalents de triisobutylalane pour former un produit complètement solubilisé dans le toluène. Une étude RMN  $^1H$  nous montra que nous étions en présence d'un mélange complexe de composés alanes. Le produit formé étant complexe et peu soluble contrairement à nos attentes, il nous fallut expliquer ce résultat.

### 2.2.1.2 Types d'associations possibles.

Pour proposer une explication, il nous faut considérer les types d'agrégats que cette dipyridin-2-one peut former. En plus du dimère illustré à la Figure 2-10, elle a la possibilité de former des chaînes oligomériques liées à l'aide de ponts hydrogène formant des rubans linéaires (Figure 2-12). Si une des unités pyridin-2-one effectue une rotation

de  $180^\circ$  autour de la liaison triple, cette molécule peut alors s'associer pour former un autre type de ruban linéaire (Figure 2-13).

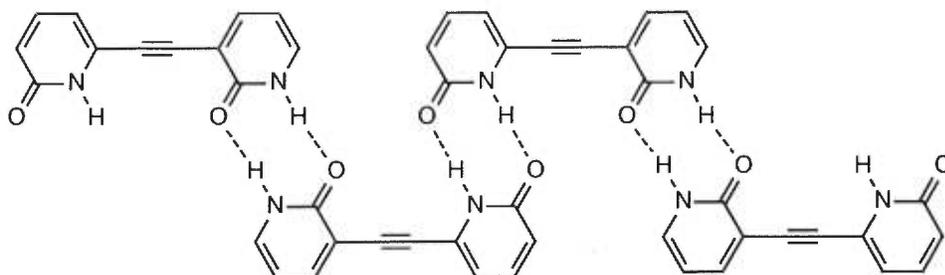


Figure 2-12. Exemple de structure possible formée par l'association de la dipyridin-2-one 2-5 en ruban. Nous avons représenté un tétramère comme exemple.

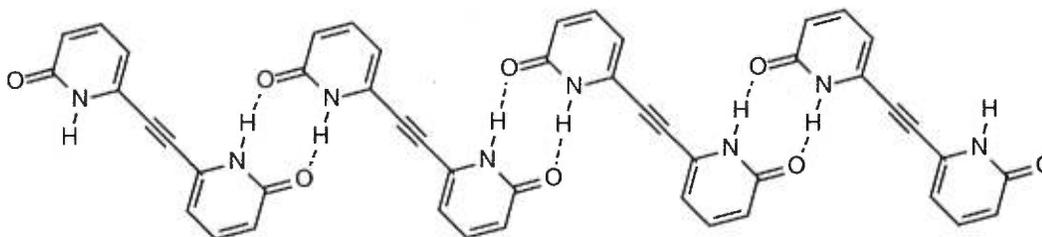


Figure 2-13. Exemple d'une autre structure possible formée par l'association de la dipyridin-2-one 2-5 en ruban.

La forme dimérique est généralement favorisée dans le cas de cette dipyridin-2-one pour des raisons énergétiques. En effet, la formation d'un dimère ne provoque pas une baisse de l'entropie du système aussi importante que la formation de supramolécules comportant trois molécules dipyridin-2-ones et plus. De plus, lors de la formation du dimère présenté à la Figure 2-10, on remarque la présence de quatre ponts hydrogène, donc deux ponts hydrogènes par molécule. Ce type de reconnaissance nous permet d'avoir  $2N$  ponts hydrogène, où  $N$  est le nombre de molécules présentes.

Lors de l'association en ruban oligomérique où les deux unités dipyridin-2-one d'une même molécule ne reconnaissent pas les deux unités dipyridin-2-one d'une même molécule, comme illustré à la Figure 2-12 et à la Figure 2-13, il y a la formation de  $2(N-1)$  ponts hydrogène par molécules impliquées. Le dimère illustré à la Figure 2-10, formant  $2N$  ponts hydrogène par molécule, est donc favorisé enthalpiquement. Il est important de noter également qu'un assemblage oligomérique en ruban va former des agrégats de

grande masse molaire qui seront normalement moins solubles qu'une association dimérique.

L'analogue alane **2-21** de la dipyridin-2-one **2-5** a la possibilité de former le même type d'agrégats (Figure 2-14). Nous pouvons donc appliquer les conclusions de cette discussion aux agrégats formés par les composés alanes. Tout au long de cet ouvrage, nous allons souvent appliquer les conclusions obtenues à partir de discussions portant sur les agrégats assemblés par ponts hydrogène aux agrégats assemblés par interaction acide - base de Lewis.

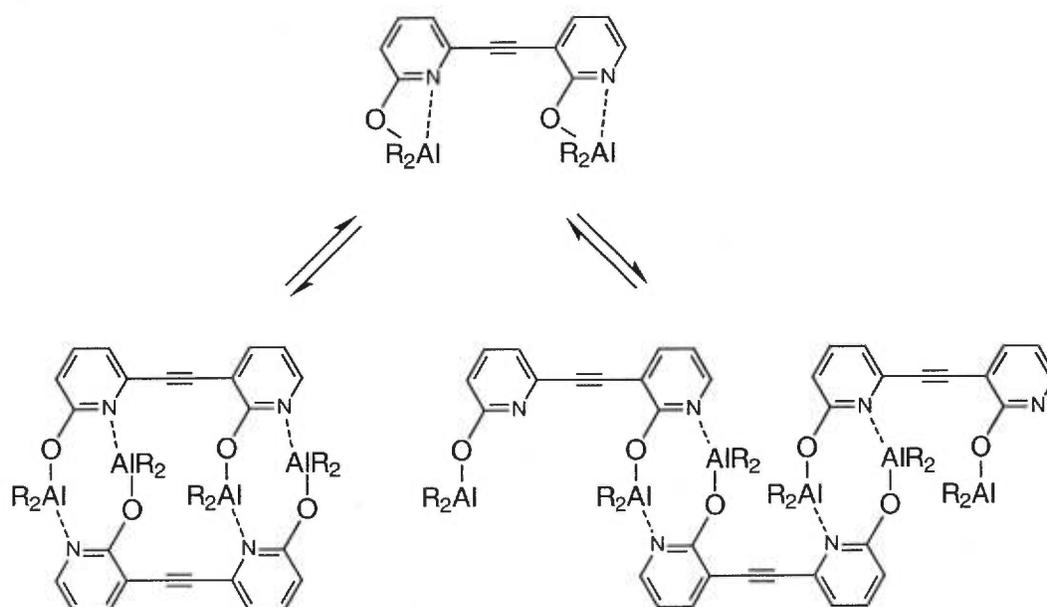


Figure 2-14. Deux types d'agrégats que le composé alane 2-21 peut former.

Jusqu'à présent, nous n'avons pas considéré l'effet des groupements alkyles sur l'aluminium autrement que la solubilité accrue qu'ils confèrent à l'espèce formée. Avec un modèle moléculaire, il devint clair qu'ils sont responsables d'un encombrement stérique important. Dans notre cas en particulier, nous tentions de forcer la molécule à accommoder quatre groupements isobutyloxy dans un espace extrêmement restreint (Figure 2-15).

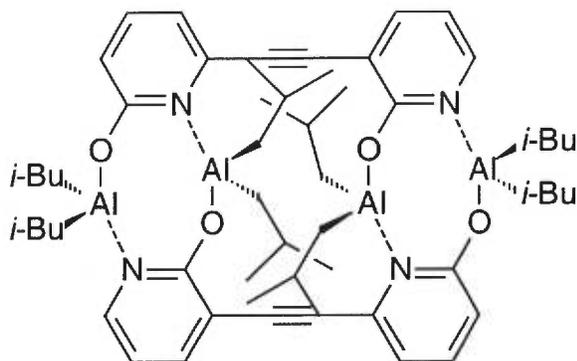


Figure 2-15. Structure illustrant la congestion stérique présente au centre du dimère proposé.

Il est plutôt préférable pour notre composé d'adopter une forme oligomérique linéaire qui lui permet de minimiser les interactions stériques entre les groupements isobutyles (Figure 2-16).

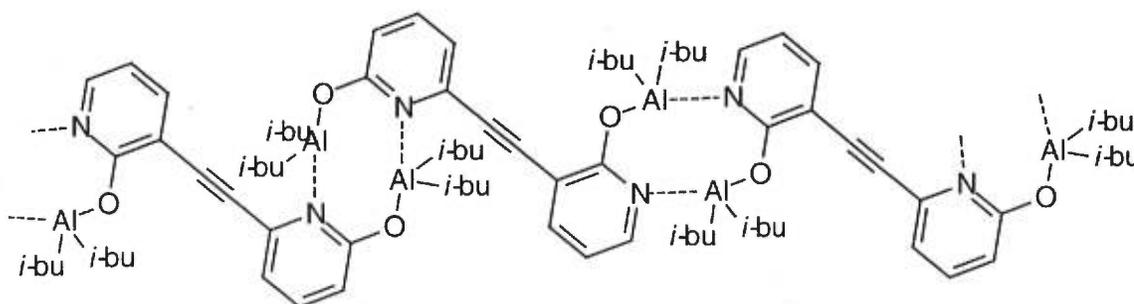


Figure 2-16. Conformation linéaire qui minimise les répulsions stériques.

La formation de ce ruban oligomérique, qui est normalement défavorisée, devient probablement majoritaire sous l'effet de cette contrainte stérique et conduit à la formation d'une série d'oligomères peu solubles de haute masse molaire. De plus, la présence d'un nombre d'oligomères différents en solution expliquerait la complexité du spectre RMN  $^1\text{H}$ .

Notre problème semblait donc relié au manque d'espace entre les deux unités dipyridin-2-ones d'une même molécule. L'utilisation de groupements alkyles plus petits sur l'aluminium nous aurait peut-être permis de contourner ce problème mais il nous parut préférable de proposer une structure analogue mais offrant plus d'espace entre les unités pyridin-2-one.

### 2.2.2 Dipyridin-2-one alternative 2-6.

Pour remédier à ce problème, nous avons proposé une structure qui tire avantage de la modularité de la synthèse des pyridin-2-ones. Il suffit simplement d'ajouter des "blocs" d'espacement lors de la synthèse de notre dipyridin-2-one, sans changer autrement sa structure. Nous avons décidé de remplacer l'espaceur éthynyle par un groupement phényléthynyle. Cet espaceur peut être intégré pour former deux dipyridin-2-ones distinctes. Cependant, une seule de ces deux structures est utilisable car les structures avec un groupement éthynyle en position 3 sur une pyridin-2-one sont très susceptibles à une cyclisation sous des conditions acides ou à des températures élevées (Figure 2-17)<sup>30</sup>. La structure proposée évite ce problème potentiel (Figure 2-18).

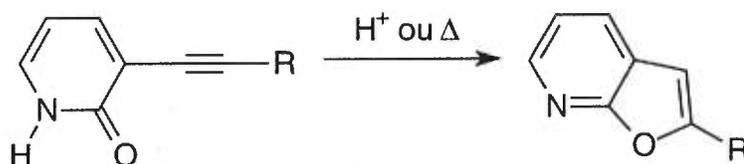


Figure 2-17. Réaction de cyclisation des pyridin-2-ones portant un groupement éthynyle en position 3.

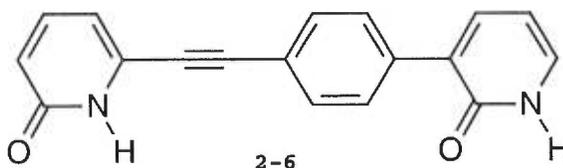


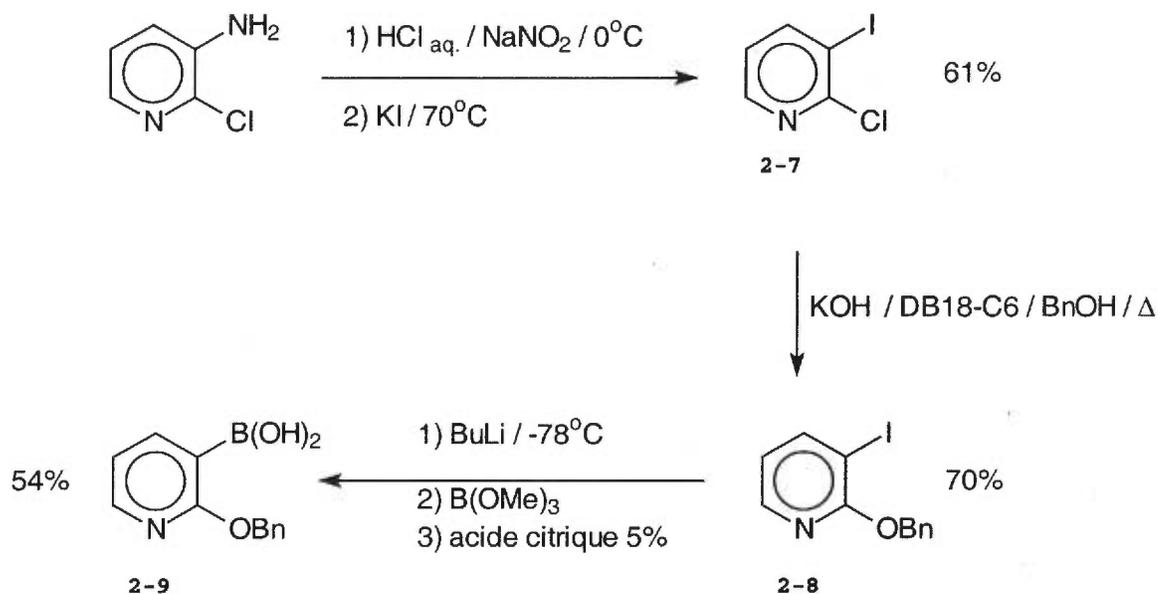
Figure 2-18. La dipyridin-2-one proposée avec un espaceur phényléthynyle: le 1-[(pyridin-2-one-6-yl)éthynyl]-4-(pyridin-2-one-3-yl)benzène (2-6).

En s'appuyant sur l'expérience de notre groupe dans la synthèse des pyridin-2-ones, nous avons synthétisé notre molécule cible d'une façon modulaire, en couplant un morceau après l'autre. Nous avons utilisé le groupement protecteur benzyloxy pour protéger la fonction hydroxyle pendant la synthèse et aussi pour assurer la solubilité des intermédiaires dans les solvants organiques usuels.

### 2.2.2.1 Synthèse de la dipyridin-2-one 2-6.

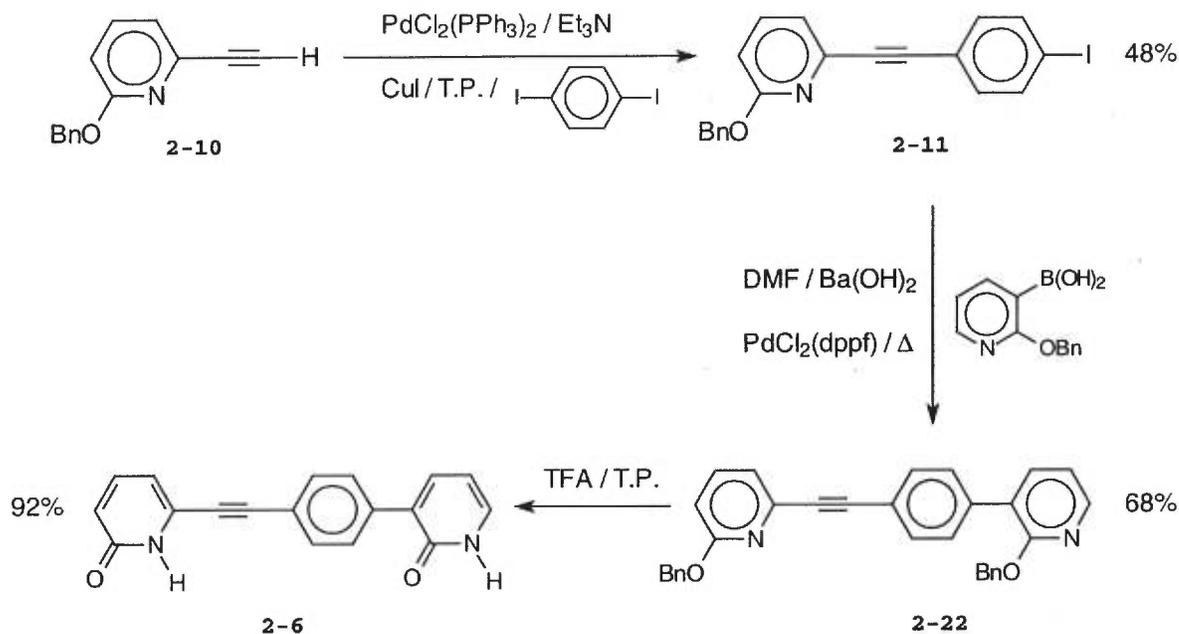
La synthèse de la dipyridin-2-one **2-6** a été effectuée tel qu'illustré dans les schémas 2-1 et 2-2.

Schéma 2-1



La 2-benzyloxy-6-éthynylpyridine (**2-10**) fut synthétisée tel que décrit dans la publication de Ducharme *et al.* sauf qu'elle fut purifiée par distillation au lieu de la technique de chromatographie sur gel de silice utilisée par Ducharme.<sup>26</sup>

Schéma 2-2

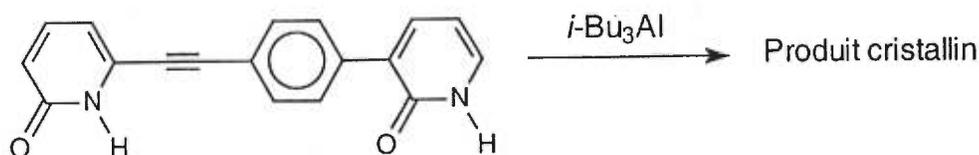


Il est à noter que le work-up utilisé pour la réaction de déprotection qui donne le 1-[(pyridin-2-one-6-yl)éthynyl]-4-(pyridin-2-one-3-yl)benzène (**2-6**) (Schéma 2-2) diffère sensiblement du work-up usuel publié par le groupe Wuest pour ce type de réaction. En effet, le work-up des réactions de déprotection des pyridin-2-ones consiste habituellement à évaporer l'acide trifluoroacétique et laver à répétition le solide obtenu avec un mélange d'acétone et de triéthylamine. Après cette procédure, il reste souvent des traces d'un sel d'acide trifluoroacétique et de triéthylamine. La nouvelle façon d'effectuer le work-up est de précipiter la dipyridin-2-one hors de sa solution dans l'acide trifluoroacétique en ajoutant une grande quantité d'éther diéthylique, de filtrer le solide obtenu et d'effectuer un lavage à l'éther diéthylique contenant ca. 10% de triéthylamine et ensuite un autre lavage à l'acétone. Ce work-up donne de meilleurs rendements et est plus rapide; de plus, les produits obtenus sont généralement plus purs.

### 2.2.2.2 Réaction avec le triisobutylalane.

Après avoir synthétisé la dipyridin-2-one **2-6** avec un espaceur phényléthylnyle, nous l'avons traitée en suspension dans le pentane avec un léger excès de triisobutylalane (Équation 2-5).

Équation 2-5



Nous avons remarqué le dégagement gazeux usuel et une solubilisation presque complète du solide en suspension. Après avoir laissé agiter la solution pour la nuit, nous avons ajouté un minimum de toluène pour dissoudre complètement le solide blanc présent. Cette grande solubilité différait de nos résultats précédents avec la dipyridin-2-one ne contenant qu'un espaceur éthynyle. Un peu de solide brunâtre resta toutefois insoluble. Nous avons donc décanté la majorité de la solution claire dans un autre tube et nous l'avons placée à  $-78^\circ\text{C}$ . Nous avons obtenu des cristaux incolores après quelques heures. Une étude par diffraction de rayons-X nous a permis d'obtenir une structure tridimensionnelle de l'organisation du composé alane dans le cristal.

#### 2.2.2.2.1 Structure cristalline obtenue avec un excès de triisobutylalane.

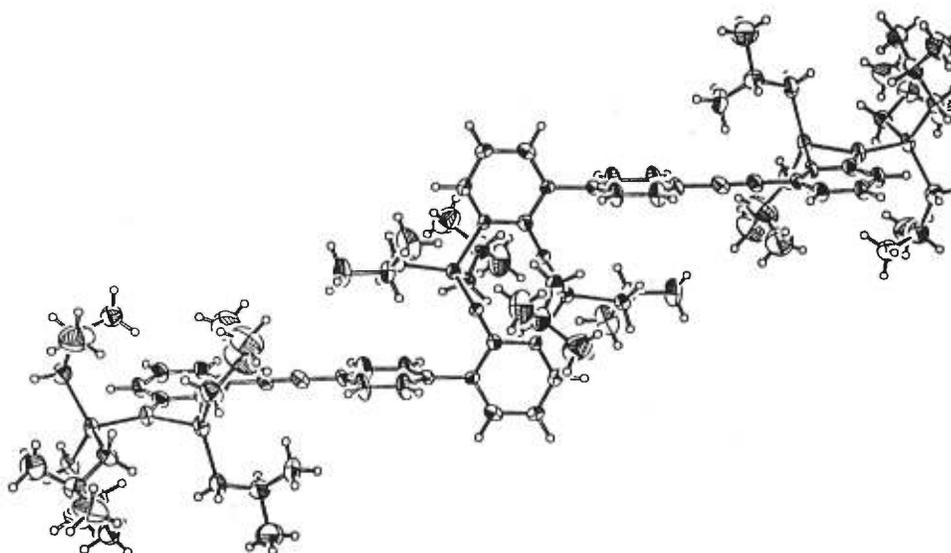
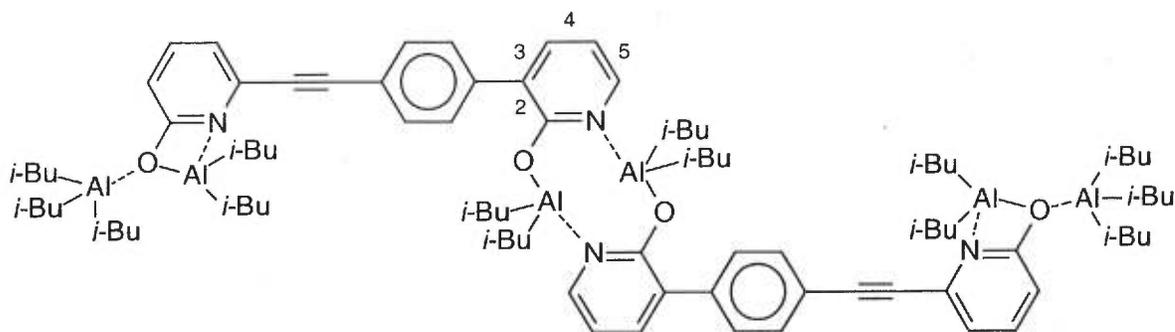


Figure 2-19. Représentation ORTEP de l'agrégation supramoléculaire du composé 2-11a



2-11a

Figure 2-20. Schéma de l'espèce supramoléculaire présente dans la structure cristalline obtenue.

En regardant la structure moléculaire obtenue par étude de la diffraction de rayons-X (Figure 2-19 et Figure 2-20), nous avons rapidement remarqué la présence de trois atomes d'aluminium sur chaque molécule et non pas deux comme prévu. De plus, un des trialkylalanes est simplement complexé sur une unité pyridin-2-one. Ce résultat suggère que le dimère prévu est capable de former un complexe avec un troisième ou même possiblement un quatrième équivalent de triisobutylalane. Nous en avons tiré la conclusion que l'excès de triisobutylalane employé avait des conséquences indésirables. Même si cette structure a été obtenue par accident, elle nous informe beaucoup. Tout au long de nos études, nous avons parfois obtenu des composés peu solubles après l'addition de trialkylalane. L'ajout d'un excès de trialkylalane provoque très souvent la dissolution du composé. Ce comportement peut paraître surprenant à première vue, mais la nouvelle structure propose une explication: la complexation d'un groupement trialkylalane supplémentaire semble envelopper l'extrémité de la molécule de groupements alkyles flexibles et peu polaires augmentant la solubilité dans des solvants aussi peu polaires que le pentane.

Cette structure contient plusieurs éléments importants et mérite d'être bien analysée. Elle s'inscrit bien dans l'esprit de notre étude exploratoire des composés alanes analogues aux pyridin-2-ones.

Les fonctions pyridin-2-one réagissent avec les trialkylalanes comme nous l'avons déjà vu. Nous aurions été tentés de croire que l'ajout d'un excès de trialkylalane n'a aucun effet supplémentaire sur nos composés et que l'excès reste dissous en solution. Cette structure nous démontre le contraire. Un oxygène qui porte déjà un aluminium reste assez basique pour interagir fortement avec un deuxième aluminium.

Comme pour la structure du composé alane **2-1**, cette structure est centrosymétrique et les caractéristiques structurales d'un monomère se retrouvent dans l'autre. Dans la structure obtenue, les distances O-Al sont 1,924(4); 1,938(4) et 1,790(4) Å. La liaison O-Al la plus courte (1,790(4) Å) lie l'atome d'aluminium central et l'atome d'oxygène adjacent. Cette distance est sensiblement plus courte que la distance O-Al typique (1,844 Å), suggérant une liaison forte entre l'aluminium et l'oxygène. Les deux autres liaisons plus longues (1,924(4) et 1,938(4) Å) lient les deux autres atomes d'aluminium au deuxième atome d'oxygène. Ces distances sont sensiblement plus longues que la distance O-Al typique (1,844 Å), suggérant des liaisons O-Al faibles. Cet affaiblissement est prévisible parce que les deux atomes d'aluminium partagent un même oxygène.

Les distances N-Al sont 2,001(6) et 1,992(5) Å. La liaison N-Al légèrement plus courte (1,992(5) Å) est celle qui lie l'atome d'aluminium central et l'atome d'azote adjacent. Ces deux distances N-Al sont sensiblement plus longues que la normale (1,958 Å), suggérant que deux des atomes d'aluminium sont faiblement liés à l'atome d'azote qui leur est adjacent.

Le cycle à huit membres formé au centre du dimère contient des angles et des distances comparables à ceux obtenus pour le dimère de l'analogue alane **2-1** de la pyridin-2-one. Dans ce cycle, les atomes d'aluminium forment des interactions fortes avec les atomes d'oxygène et d'azote mais se lient plus fortement avec les atomes d'oxygène, suggérant un tautomère 2-hydroxypyridine. Si on regarde les longueurs des liaisons C-C du cycle pyridyle central, on remarque que les liaisons 2 et 4 (1,418(9) et 1,389(9) Å) sont plus longues que les liaisons 3 et 5 (1,365(9) et 1,359(9) Å). Cette alternance de longueur de liaison pourrait suggérer un léger caractère pyridone mais les longueurs diffèrent peu et confirment malgré tout un fort caractère hydroxypyridine. On peut considérer que les cycles impliqués dans la reconnaissance intermoléculaire sont approximativement des

tautomères de forme 2-hydroxypyridine et que les deux molécules sont liées par des interactions acide-base de Lewis entre les atomes d'aluminium et d'azote.

Les atomes d'aluminium ont une géométrie approximativement tétraédrique; nous notons des angles de  $103,8(2)^\circ$ ,  $108,1(2)^\circ$ ,  $107,2(2)^\circ$ ,  $106,6(3)^\circ$ ,  $106,5(2)^\circ$  et  $123,1(3)^\circ$ . Comme pour la structure cristalline du composé **2-1**, nous remarquons un angle de plus de  $120^\circ$  entre les carbones liés à l'aluminium impliqué dans la formation du cycle central à huit chaînons.

Les cycles à quatre membres formés aux extrémités du dimère ont des géométries atypiques. Les distances O-Al y sont anormalement longues ( $1,924(4)$  et  $1,938(4)$  Å) ce qui indique que les atomes d'aluminium ne sont pas fortement liés aux atomes d'oxygène. On peut plutôt y voir une complexation de type acide - base de Lewis. La distance N-Al ( $2,001(6)$  Å) est aussi sensiblement plus longue que la distance N-Al typique ( $1,958$  Å). Donc l'aluminium ne se lie pas fortement non plus avec l'atome d'azote. On peut interpréter la formation du cycle comme un atome d'aluminium portant deux groupements isobutyles partagé par l'oxygène et l'azote du cycle 2-hydroxypyridine (Figure 2-21). Il formerait une liaison faible avec les deux bases de Lewis. Le triisobutylalane est simplement complexé sur l'oxygène.

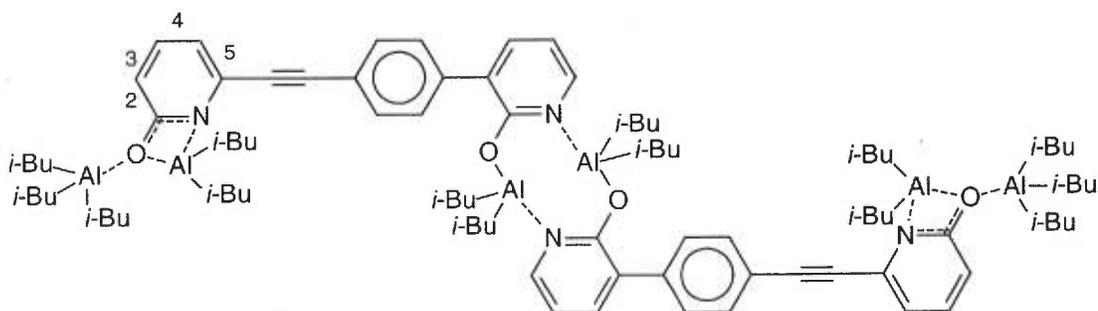


Figure 2-21. Structure schématisée de la structure cristalline du composé **2-11a** et des types de liaisons qu'on y retrouve.

Si on regarde les longueurs des liens C-C du cycle pyridyle non-central, on note que les liens en position 2 et 4 ( $1,385(9)$  et  $1,393(9)$  Å) sont légèrement plus longs que les liens en position 3 et 5 ( $1,371(9)$  et  $1,376(9)$  Å). Cette très légère alternance pourrait nous suggérer un léger caractère pyridone, mais la longueur de ces liens est en concordance avec un tautomère hydroxypyridine.

Si on analyse la géométrie autour de l'atome d'aluminium du groupement triisobutylalane qui est complexé à un oxygène, on remarque des angles de  $103,6(2)^\circ$ ,  $95,9(2)^\circ$ ,  $105,2(2)^\circ$ ,  $116,8(3)^\circ$ ,  $109,8(3)^\circ$  et  $121,9(3)^\circ$ . Les deux plus grands angles ( $121,9(3)^\circ$  et  $116,8(3)^\circ$ ) sont présents entre un atome de carbone lié à l'atome d'aluminium et les deux autres atomes de carbone liés à l'atome d'aluminium. Ces deux angles sont analogues aux angles que nous retrouvons entre les atomes de carbones liés à un atome d'aluminium à l'intérieur des structures que nous avons déjà étudiées. Le plus petit angle ( $95,9(2)^\circ$ ) est présent entre l'atome d'oxygène et le même atome de carbone. On pourrait rationaliser que l'orientation d'un des groupements isobutyles autour de l'aluminium est modifiée par rapport à une orientation tétraédrique idéale dans le but de l'éloigner le plus possible des deux autres et ainsi minimiser les interactions stériques entre ces alkyles volumineux. La géométrie autour de l'aluminium est grossièrement tétraédrique mais avec un groupement isobutyle déplacé plus d'une dizaine de degrés pour tenter de minimiser les interactions stériques autour de l'aluminium.

Pour ce qui est de la géométrie autour de l'atome d'aluminium complexé entre l'atome d'oxygène et l'atome d'azote, nous observons des angles de  $67,1(2)^\circ$ ,  $111,1(2)^\circ$ ,  $111,2(3)^\circ$ ,  $107,2(3)^\circ$ ,  $118,4(3)^\circ$  et  $126,6(3)^\circ$ . Encore une fois, l'angle le plus grand ( $126,6(3)^\circ$ ) est celui entre les deux atomes de carbone liés à l'aluminium et nous pouvons le rationaliser par la diminution des répulsions stériques entre les deux groupements alkyles volumineux. L'angle N-Al-O est de  $67,1(2)^\circ$ . Cet angle est une indication de la grande flexibilité des angles de liaisons autour de l'aluminium. Les longueurs de la liaison O-Al ( $1,924(4) \text{ \AA}$ ) et de la liaison N-Al ( $2,001(6) \text{ \AA}$ ) sont relativement longues mais confirment une liaison réelle entre l'atome d'aluminium et les atomes d'oxygène et d'azote. L'aluminium permet une déformation majeure à sa géométrie idéalement tétraédrique pour favoriser une double complexation. Pour former un cycle à quatre chaînons, les angles de la structure doivent tendre vers  $90^\circ$ . La géométrie autour de l'aluminium semble se déformer plus facilement et il absorbe plus que sa part de la déformation angulaire nécessaire pour la formation d'un tel cycle. Nous pouvons en conclure que 1) les interactions entre l'aluminium et les bases de Lewis sont fortement favorisées et 2) l'aluminium permet de grandes déformations de sa géométrie à des coûts énergétiques moindres. Par exemple, une telle déformation pour un atome de carbone serait pratiquement impossible.

En analysant le cycle à quatre chaînons formé, on remarque des angles internes de  $67,1(2)^\circ$ ,  $90,0(4)^\circ$ ,  $109,0(6)^\circ$  et  $93,7(4)^\circ$ . On voit que les angles Al-N-C ( $90,0(4)^\circ$ ) et Al-O-C ( $93,7(4)^\circ$ ) sont près de la moyenne de  $90^\circ$  nécessaire pour la formation d'un cycle à quatre. L'angle N-Al-O semble accepter facilement une plus grande déformation ( $67,1(2)^\circ$ ) et l'angle O-C-N ( $109,0(6)^\circ$ ) semble peu déformable, possiblement parce que le carbone est hybridé  $sp^2$  dans tous les tautomères possibles et tend vers un angle optimal de  $120^\circ$ . De plus, ce cycle est pratiquement parfaitement planaire (déviations maximales de  $2,7^\circ$ ).

La longueur du lien C-O est de  $1,329(8) \text{ \AA}$ , ce qui correspond bien à une longueur d'une liaison simple entre un atome d'oxygène et un atome de carbone hybridé  $sp^2$ , confirmant d'autant plus le caractère 2-hydroxypyridine du cycle pyridyle. Les angles autour de l'oxygène sont de  $134,6(2)^\circ$ ,  $93,7(4)^\circ$  et  $131,7(4)^\circ$ . Nous avons déjà discuté l'angle de  $93,7(4)^\circ$  qui est interne au cycle à quatre chaînons formé. Les deux autres angles sont très grands ( $134,6(2)^\circ$  et  $131,7(4)^\circ$ ) et on pourrait les rationaliser en supposant qu'avec la présence d'un petit angle autour de l'oxygène, les autres angles doivent obligatoirement s'élargir. On pourrait aussi soulever la possibilité que le groupement triisobutylalane volumineux tente de s'éloigner le plus possible du cycle aromatique présent tout près et déforme la géométrie autour de l'oxygène pour maximiser son angle avec le cycle aromatique.

Le cycle pyridyle et le cycle phényle qui se retrouvent de chaque côté de la liaison triple sont dans le même plan. Le cycle pyridyle qui est le voisin immédiat du cycle phényle est perpendiculaire ( $88^\circ$ ) au cycle phényle. Cet angle est probablement dû aux répulsions stériques causées par la présence des hydrogènes sur chacun des cycles. Les cycles impliqués dans la reconnaissance moléculaire sont dans des plans différents mais approximativement parallèles.

Il est à noter qu'il existe deux façons pour l'analogue alane de la dipyridin-2-one de former un dimère contenant trois groupements alkylalane par unité pyridin-2-one. Dans la structure obtenue, ce sont les deux unités pyridin-2-one du côté des groupements phényles qui se reconnaissent (voir Figure 2-20). On pourrait également proposer une structure où les pyridin-2-ones aluminées du côté des groupements éthylynes s'associeraient (Figure 2-22).

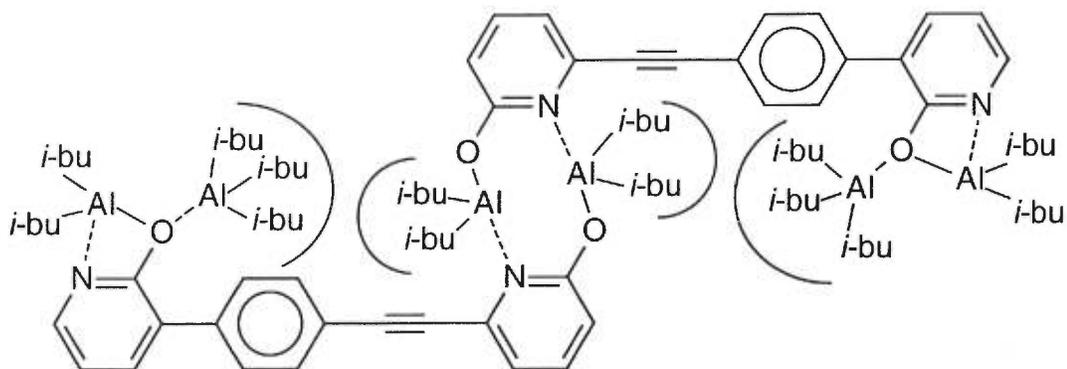


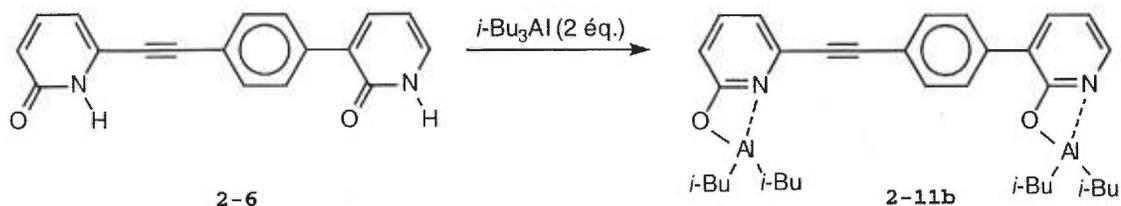
Figure 2-22. Encombrement stérique présent avec l'autre mode de reconnaissance possible pour la formation d'un dimère contenant six atomes d'aluminium.

La structure obtenue est celle qui oriente le triisobutylalane complexé vers l'extérieur de la structure, donc dans une orientation qui minimise toute interaction stérique. L'autre possibilité place les oxygènes des unités pyridin-2-one aluminées "terminales" vers le centre de la structure et forcerait donc le triisobutylalane à s'orienter vers l'intérieur de la structure. Pour minimiser l'encombrement stérique, le complexe devrait effectuer une rotation de cycles plus importante. Les cycles pyridyles terminaux pourrait être orientés antiparallèlement par rapport aux cycles pyridyles centraux, plaçant le triisobutylalane le plus loin possible du centre encombré de la structure. Cette structure alternative ne semble pas défavorisée énergétiquement, mais le complexe choisit d'ignorer cette option et de favoriser la reconnaissance décrite à la Figure 2-21.

#### 2.2.2.2.2 Structure obtenue avec deux équivalents de triisobutylalane.

Nous avons ensuite repris exactement les mêmes manipulations que lors de notre premier essai, mais en nous assurant cette fois-ci d'utiliser précisément deux équivalents de triisobutylalane (Équation 2-6).

Équation 2-6



Encore une fois, une petite quantité de solide resta insoluble après l'addition d'un peu de toluène. On transféra la majorité de la solution claire dans un ballon propre et on le plaça à  $-20^{\circ}\text{C}$ . On obtint des cristaux incolores après 48 heures. Une étude par diffraction de rayons-X nous informa sur l'organisation de ce composé dans le cristal. Cette fois-ci, la structure obtenue est exactement celle attendue (Figure 2-23 et Figure 2-24).

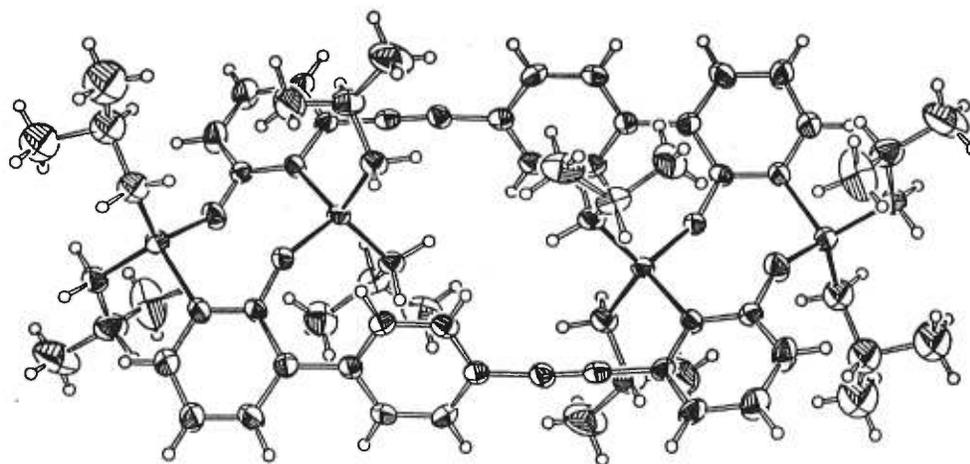


Figure 2-23. Représentation ORTEP de l'agrégation supramoléculaire de l'analogie alane 2-11b d'une dipyridin-2-one dans le cristal.

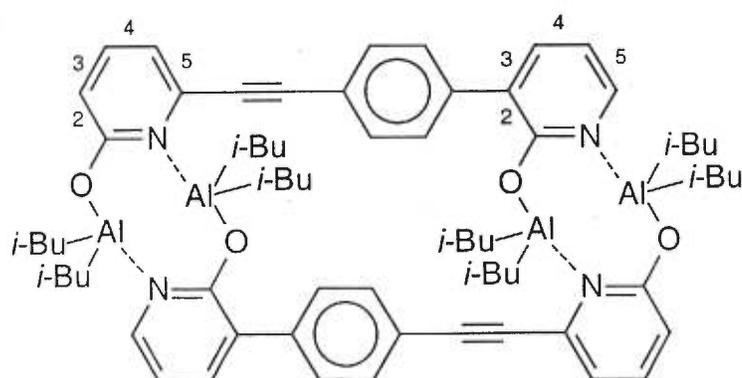


Figure 2-24. Schéma de l'espèce supramoléculaire présente dans la structure cristalline.

Nous obtenons un dimère avec quatre unités pyridin-2-one aluminées qui se reconnaissent entre elles pour former deux cycles à huit chaînons (Figure 2-23 et Figure 2-24). On peut voir que l'espace disponible au centre des quatre unités pyridin-2-one

aluminées accommode bien les quatre groupements isobutyles orientés vers le centre de la structure.

De plus, le spectre RMN  $^1\text{H}$  à  $25^\circ\text{C}$  révèle un dédoublement des pics associés aux groupements isobutyles "internes". Dans tous les autres cas jusqu'à présent, les groupes isobutyles sur un même atome d'aluminium étaient équivalents. Comme nous l'avons mentionné pour la structure cristalline de l'analogue alane **2-1** de la pyridin-2-one, les groupements alkyles autour de l'aluminium sont en position pseudo axiale et pseudo équatoriale. Normalement, l'interconversion de ces deux positions est trop rapide pour être perçue en RMN à  $25^\circ\text{C}$ . Ici, l'encombrement stérique ralentit probablement cet équilibre conformationnel pour les groupements qui pointent vers le centre de la structure. Nous pouvons donc différencier les groupements alkyles pseudo axiaux des groupements pseudo équatoriaux.

Encore une fois, nous avons affaire avec une structure centrosymétrique, donc nous n'avons qu'à étudier la géométrie de la moitié de cette structure dimérique. Ces caractéristiques structurales se retrouvent dans la seconde moitié de la structure. Dans la structure cristallographique obtenue, les distances O-Al sont de 1,796(5) et de 1,762(6) Å. Les distances N-Al sont de 2,040(6) et de 1,983(7) Å. Nous notons que ces distances entre l'aluminium et les atomes d'oxygène et d'azote indiquent une liaison forte avec ces deux espèces atomiques. Les distances interatomiques plus longues (1,796(5) et 2,040(6) Å) sont associées avec les liaisons "internes" de la structure et les distances plus courtes (1,762(6) et 1,983(7) Å) sont associées aux liaisons "externes".

La distance entre les atomes d'aluminium et les atomes d'oxygène (1,796(5) et 1,762(6) Å) est sensiblement plus courte que les liaisons O-Al typiques (1,844 Å) et les liaisons entre les atomes d'aluminium et les atomes d'azote (1,983(7) et 2,040(6) Å) sont sensiblement plus longues que la norme (1,958 Å). Si on regarde les longueurs des liaisons de chacun des deux cycles pyridyles, on note des longueurs de liaisons aromatiques. Le cycle adjacent au cycle phényle a des liens C-C de 1,440(9), 1,382(9), 1,367(11) et 1,382(10) Å respectivement en position 2,3,4 et 5. L'autre cycle pyridyle a des liens C-C de 1,399(10), 1,385(11), 1,382(11) et 1,379(9) Å respectivement en position 2,3,4 et 5. Cette fois-ci, nous ne remarquons pas de faible alternance dans la longueur des liens C-C des cycles pyridyles. Nous concluons que la forme tautomérique 2-

chaque molécule et que le dimère est lié par des associations entre les atomes d'aluminium et d'azote.

Si nous regardons au niveau de la géométrie autour des atomes d'aluminium, nous avons des angles de  $106,1(2)^\circ$ ,  $106,0(3)^\circ$ ,  $113,0(3)^\circ$ ,  $107,6(3)^\circ$ ,  $104,6(3)^\circ$  et de  $118,8(3)^\circ$  autour de l'aluminium "interne" de la structure. Le plus grand angle ( $118,8(3)^\circ$ ) est l'angle entre les deux atomes de carbones liés à l'aluminium. La géométrie de cet aluminium est très similaire à ce que nous avons observé précédemment et nous le qualifierons d'approximativement tétraédrique avec une légère déformation visant à éloigner les deux groupements isobutyles un de l'autre.

L'atome d'aluminium externe présente une géométrie avec des angles de  $110,1(3)^\circ$ ,  $113,5(4)^\circ$ ,  $119,0(4)^\circ$ ,  $99,4(3)^\circ$ ,  $104,7(3)^\circ$ ,  $108,0(4)^\circ$ . Encore une fois, le plus grand angle ( $119,0(4)^\circ$ ) sépare les deux atomes de carbone qui sont liés à cet aluminium. Cet aluminium sera aussi décrit comme approximativement tétraédrique avec une déformation visant à éloigner les deux groupements isobutyles un de l'autre.

Les cycles aromatiques d'une même molécule ne sont pas dans le même plan. Par rapport au plan moyen du cycle phényle central à la molécule, un cycle est hors du plan dans un angle de  $70^\circ$  et l'autre est hors du plan dans un angle de  $50^\circ$ . L'angle de  $50^\circ$  entre le cycle phényle et son voisin immédiat est probablement dû aux répulsions stériques entre les atomes d'hydrogène présents sur les deux cycles.

### **2.2.3 Dipyridin-2-one susceptible de s'associer de façon trimérique.**

Dans la prochaine étape dans notre étude, nous tenterons de former des agrégats plus complexes que de simples dimères. Nous nous sommes intéressés à des structures susceptibles de s'associer pour former des trimères. Quelques efforts ont été effectués par Boucher *et al.* pour générer un assemblage trimérique, mais sans succès (Figure 2-25).<sup>30,31</sup>

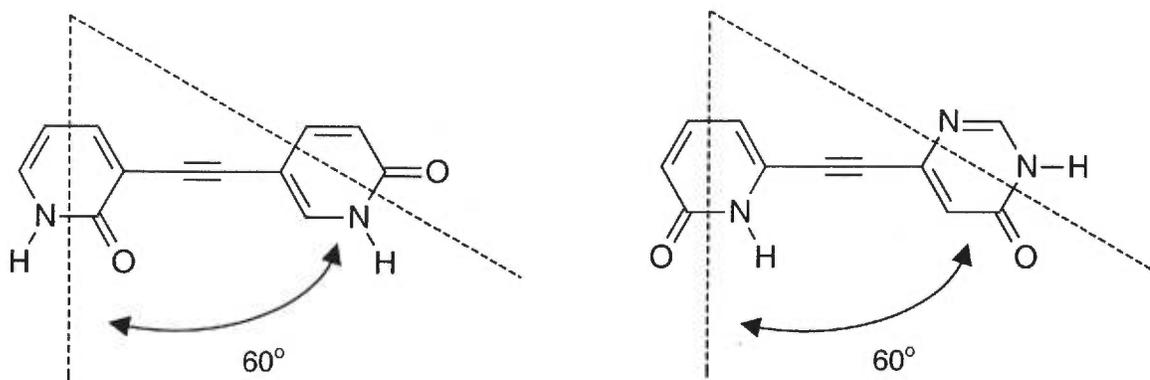


Figure 2-25. Deux molécules synthétisées par Boucher *et al.* incorporant un angle de  $60^\circ$  entre leurs unités de reconnaissance.

Nous proposons une dipyridin-2-one qui s'inspire des composés de Boucher *et al.* Elle incorpore un angle de  $60^\circ$  entre ses unités de reconnaissance pour lui permettre une association trimérique cyclique (Figure 2-26).

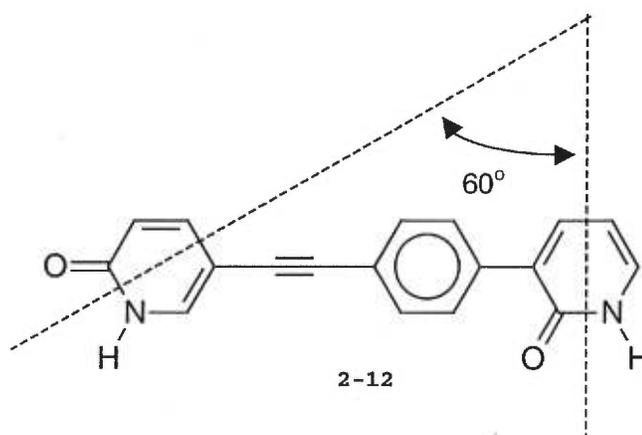


Figure 2-26. La structure de la dipyridin-2-one proposée possédant un angle de  $60^\circ$  entre ses unités de reconnaissance: le 1-[(pyridin-2-one-5-yl)éthynyl]-4-(pyridin-2-one-3-yl)benzène (2-12).

Cet angle de  $60^\circ$  est vital pour que la molécule ait la capacité de s'associer de façon trimérique. Cet angle est calculé comme étant l'angle qu'on retrouve à l'intérieur d'un polyèdre régulier à trois cotés: un triangle équilatéral. Ses trois angles internes sont  $60^\circ$  (Figure 2-27).

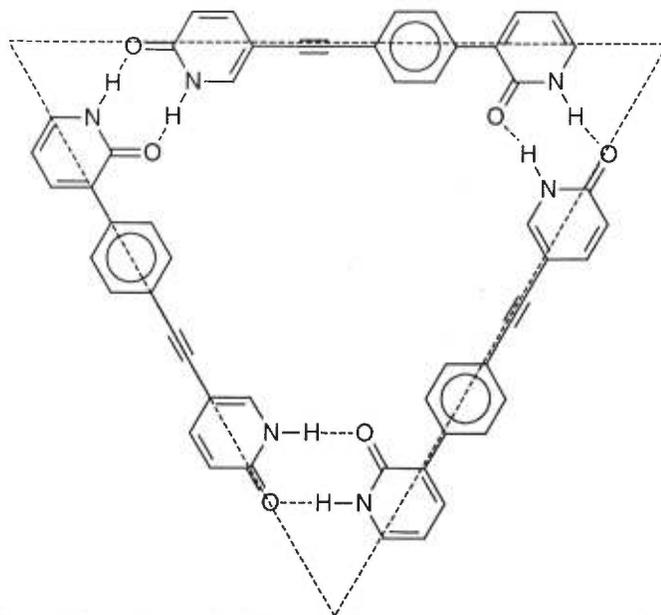


Figure 2-27. La dipyridin-2-one 2-12 proposée peut se reconnaître pour former ce trimère.

La dipyridin-2-one 2-12 incorpore deux caractéristiques principales en plus de l'angle de  $60^\circ$  entre ses unités de reconnaissance: l'absence d'un groupement éthylnyle en position 3 d'un cycle pyridin-2-one qui permettrait une réaction secondaire de cyclisation (voir section 2.2.2) et la présence d'un espaceur phényléthylnyle. Si nous synthétisons le dérivé alane et formons le trimère cyclique prévu, nous aurons potentiellement six groupements alkyles orientés vers le centre de la structure. Selon des modèles moléculaires, un espaceur phényléthylnyle devrait nous fournir assez d'espace pour accommoder ces groupes alkyles. Après avoir réagi avec un réactif alane, la dipyridin-2-one 2-12 produira un dérivé avec la même capacité de s'autoreconnaître pour former un trimère cyclique (Figure 2-28).

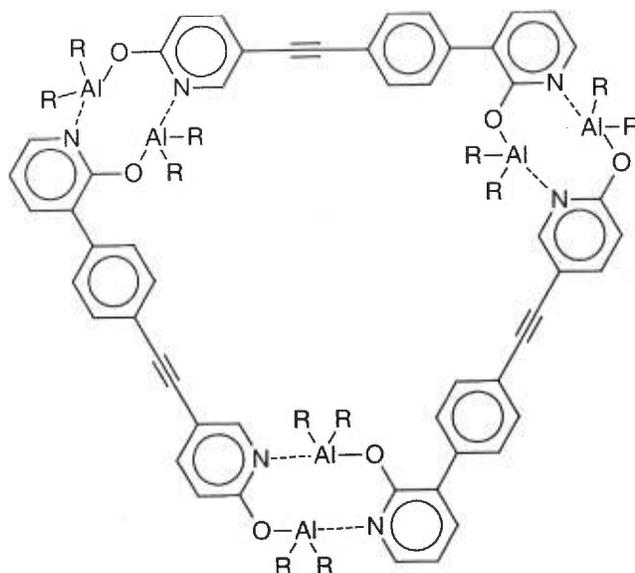


Figure 2-28. Association trimérique possible pour l'analogue alane de la dipyridin-2-one 2-12.

Il y a une grande similarité entre la structure trimérique alane attendue et la structure trimérique possible de la dipyridin-2-one non alane. La géométrie générale reste la même et son potentiel d'autoreconnaissance est confirmé par nos études sur les pyridin-2-ones.

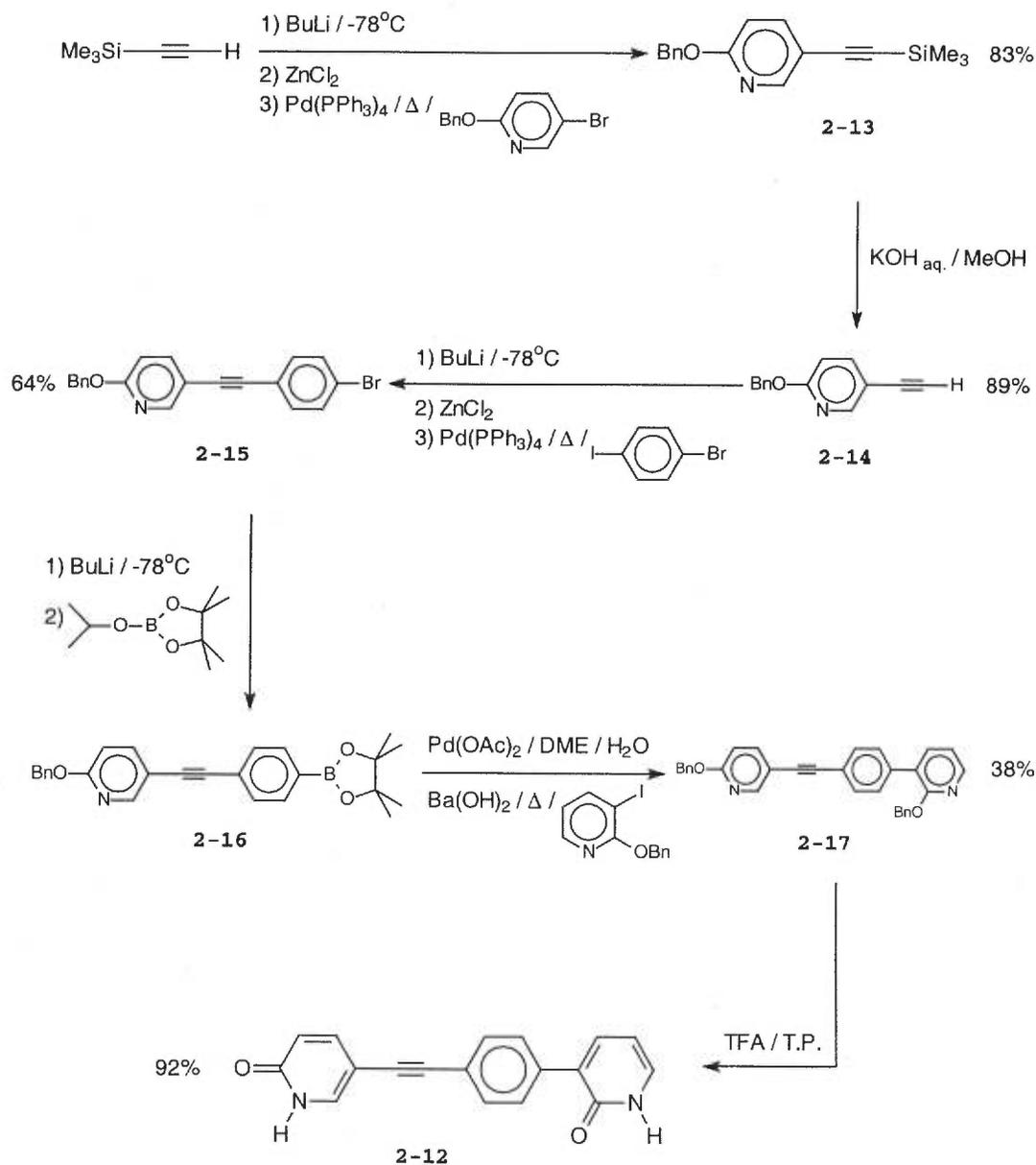
### 2.2.3.1 Agrégat cyclique vs ruban oligomérique.

Ici, comme pour les structures dimériques, nous faisons face à plusieurs possibilités pour l'agrégation de notre composé lors de sa cristallisation. Il a la capacité de former une structure trimérique cyclique mais il a aussi la capacité de former des rubans oligomériques. Les structures dimériques sont très connues et étudiées dans la littérature. Par contre, il existe beaucoup moins d'exemples de structures trimériques.<sup>31,32</sup> Plusieurs structures ont le potentiel de s'associer en trimère mais se retrouvent souvent sous forme de ruban oligomérique. Les facteurs énergétiques favorisent la formation d'une structure trimérique. En effet, une structure cyclique formera  $2N$  interactions intermoléculaires par molécule, où  $N$  est égal au nombre de molécules impliquées, et un ruban oligomérique n'en formera que  $2(N-1)$ . De plus, une structure cyclique finie assemble généralement moins de molécules dans chaque agrégat qu'un ruban oligomérique. L'entropie favorise donc également la formation d'une structure cyclique. D'un autre côté, lors de la cristallisation, les structures cycliques ne s'emboîtent habituellement pas aussi

efficacement que les rubans oligomériques à cause de leur forme et de leur centre vide. Les groupes de Zimmerman et de Hamilton mentionnent des facteurs qui distinguent ces deux types d'agrégation dans leurs publications.<sup>31b,32</sup>

### 2.2.3.2 Synthèse de la dipyridin-2-one 2-12.

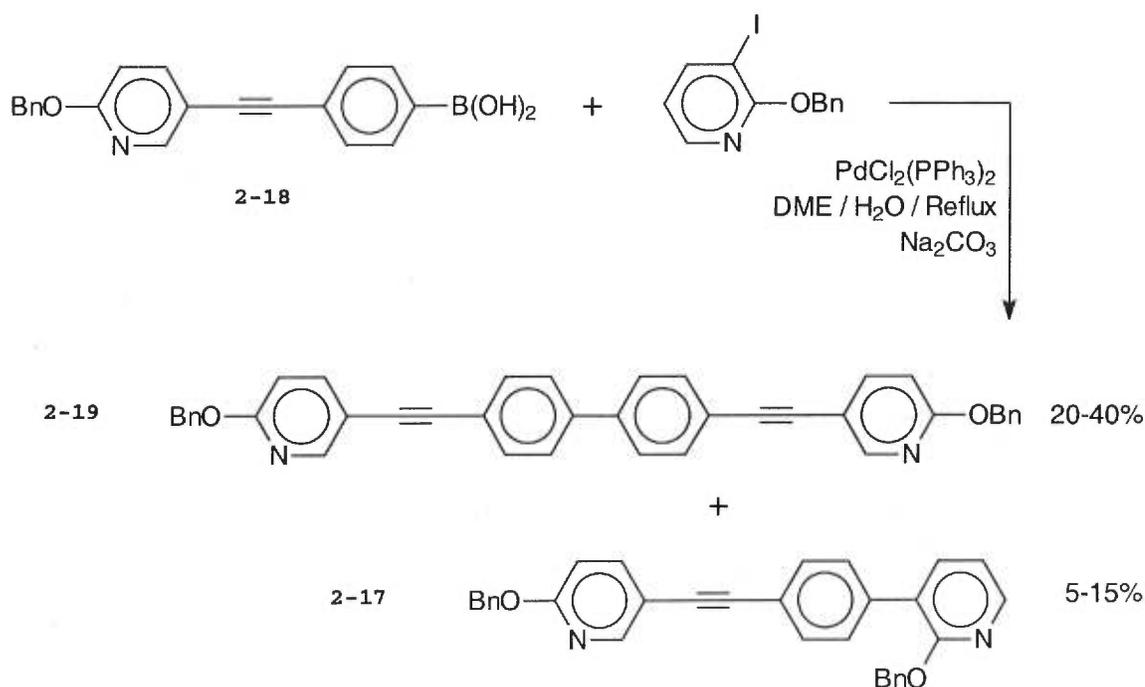
Schéma 2-3



La synthèse de la dipyridin-2-one **2-12** est très modulaire et est décrite dans le schéma 2-3. La 2-benzyloxy-5-bromopyridine est synthétisée comme décrit par Wang et

*al.*<sup>33</sup> Le couplage final pour former le 1-[(2-benzyloxy-pyridin-5-yl)éthynyl]-4-(2-benzyloxy-pyridin-3-yl)benzène **2-17** a nécessité une optimisation (schéma 2-3). En effet, seulement de petites quantités de produit désiré furent obtenues avec la plupart des conditions utilisées. Le couplage de type Suzuki semblait le plus prometteur, mais en utilisant les conditions standards pour cette réaction,<sup>34</sup> nous avons retrouvé une quantité importante du composé **2-19** formé par l'homocouplage de l'acide boronique **2-18** et peu de produit hétérocouplé attendu **2-17** (Équation 2-7).

Équation 2-7



Nous avons remarqué qu'une partie du problème était la qualité du triméthylborate utilisé pour former l'acide boronique. En effet, le triméthylborate est particulièrement sensible à l'hydrolyse et se dégrade facilement lors de la manipulation et de l'entreposage. La présence de méthanol dans le triméthylborate conduit à une protonation du lithien normalement utilisé pour former le dérivé acide boronique. Nous avons trouvé une alternative avec le 2-isopropoxy-4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolane. Cava *et al.* le substituent au triméthylborate et utilisent le composé formé directement dans une étape de couplage sans l'hydrolyser préalablement en acide boronique.<sup>35</sup> Les rendements sont comparables à ceux obtenus en utilisant un acide boronique et le 2-isopropoxy-4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolane est moins sensible à l'hydrolyse et donne des résultats plus reproductibles.

Ensuite, nous avons tenté d'optimiser le couplage de Suzuki. La littérature nous offre une variété de conditions possibles mais aucune condition clairement optimale n'existe. Les conditions optimales varient de composé en composé. Certaines conditions sont cependant décrites comme favorables et nous nous sommes penchées sur elles pour trouver solution à notre problème.<sup>36</sup> Nous avons essayé plusieurs systèmes de solvants (tétrahydrofurane, acétone, toluène et 1,2-diméthoxyéthane), diverses bases (certaines aqueuses et d'autres anhydres:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  aq.,  $\text{KOH}$  aq.,  $\text{CsF}$ ,  $t\text{-BuO}^-\text{K}^+$  et  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ) et trois catalyseurs différents (un à base de palladium(0), l'autre à base de palladium(II) et un dernier à base de palladium(II) mais sans ligand triphénylphosphine:  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ,  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  et  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ). Aucune de ces conditions n'offre un rendement très satisfaisant, mais les meilleures conditions nous permirent de synthétiser une quantité acceptable de la dipyridin-2-one protégée **2-17**. Les conditions les plus favorables que nous avons essayées sont: le  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ <sup>note 2</sup> comme catalyseur, le  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  aq. comme base et un mélange 1:1 de 1,2-diméthoxyéthane et d'eau comme système de solvant. Nous avons également dégazé notre mélange en faisant buller de l'argon avant de le porter à reflux pour éliminer le plus d'oxygène possible qui est connu pour désactiver les catalyseurs à base de palladium.

### 2.2.3.3 Réaction avec les trialkylalanes.

Nous avons traité une suspension de la dipyridin-2-one **2-12** dans le toluène avec le triméthyl-, triéthyl- et le triisobutylalane. Nous avons observé un dégagement gazeux. La réaction avec le triméthyl- et le triéthylalane forme un composé insoluble dans le toluène. La réaction avec le triisobutylalane forme un composé initialement insoluble mais qui se solubilise complètement après quelques heures d'agitation à température ambiante.

Nous avons tenté de recristalliser le composé alane formé à partir du triisobutylalane et de la dipyridin-2-one **2-12** selon deux techniques: évaporation lente du toluène et diffusion d'une couche de pentane ou d'hexane. Malheureusement, ces techniques ne nous ont pas permis de cristalliser le composé alane. Seule une poudre blanche amorphe fut obtenue.

---

note 2 : Il est à noter que nous avons utilisé par la suite le  $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$  pour une réaction similaire et avons obtenu de très bons rendements. Ce catalyseur serait donc une alternative très prometteuse pour cette réaction.

### 2.2.4 Les tétrapyridin-2-ones.

Nous avons décidé de poursuivre notre route vers des structures de plus en plus complexes malgré notre incapacité d'obtenir d'informations structurales sur l'analogue alane de la dernière dipyridin-2-one synthétisée. La prochaine marche gravie par le groupe Wuest lors de ses études sur les pyridin-2-ones fut d'assembler des réseaux tridimensionnels en utilisant les tétrapyridin-2-ones. Une partie de ces travaux a été effectuée par Su *et al.* et publiée en 1991 (Figure 2-29).<sup>37</sup>

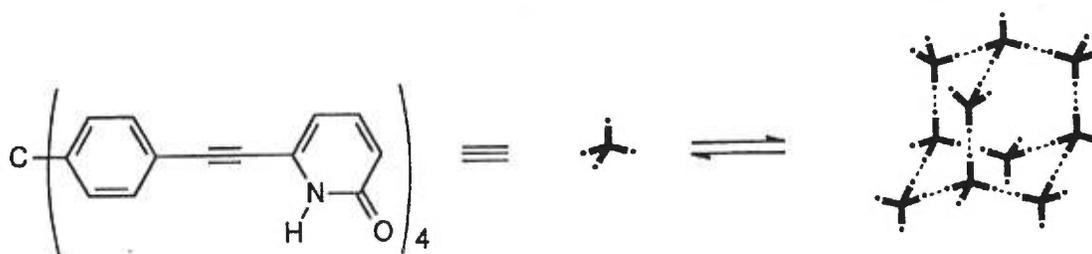


Figure 2-29. Tétrapyridin-2-one synthétisée par Su *et al.* s'assemblant pour former une structure cristalline diamantoïde.

D'autres travaux furent exécutés par Wang *et al.* au milieu des années 1990 et nous servirent d'inspiration pour cette étape de notre étude.<sup>33</sup> Ils greffèrent quatre unités pyridin-2-one sur un atome central tétraédrique et obtinrent une famille de tétrapyridin-2-ones qui s'associent réversiblement à l'aide de ponts hydrogène et qui cristallisent pour former des réseaux interpénétrés. Ces tétrapyridin-2-ones sont faciles à synthétiser et leur recristallisation est reproductible. La tétrapyridin-2-one avec un atome de silicium en son coeur s'assemble en réseau diamantoïde (Figure 2-30).



Figure 2-30. La tétrapyrroline-2-one synthétisée par Wang et al. s'associe pour former un réseau diamantoïde.

La structure portant un atome de silicium en son centre nous sert de point de départ pour cette étape de notre projet à cause de sa synthèse accessible. Une alumination de la tétrapyrroline-2-one **2-20** formerait le composé **2-21** ayant le potentiel de s'associer pour former des réseaux tridimensionnels (Figure 2-31). La synthèse de cette tétrapyrroline-2-one fut effectuée telle que décrite par Wang *et al.*<sup>33</sup>

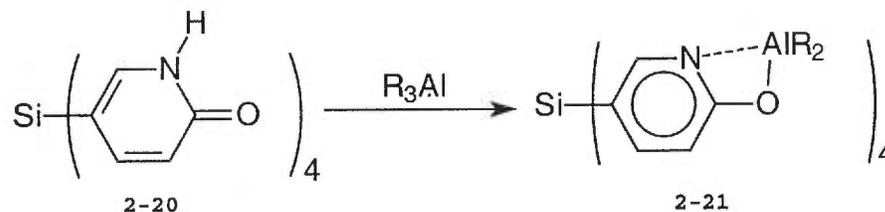


Figure 2-31. Alumination de la tétrapyrroline-2-one **2-20**.

#### 2.2.4.1 Réaction avec le triisobutylalane.

À une suspension de la tétrapyrroline-2-one **2-20** dans le toluène, nous avons ajouté quatre équivalents de triisobutylalane à température ambiante. Nous n'avons pas observé de dégagement gazeux ou de dissolution comme pour les autres cas, même après plusieurs jours d'agitation. Il devint évident que nous étions confrontés à un problème sérieux de solubilité de la tétrapyrroline-2-one **2-20**. La tétrapyrroline-2-one est probablement trop insoluble pour permettre une réaction efficace avec le triisobutylalane.

### 2.2.4.1.1 Tentative de réaction à haute température.

Devant ce problème de solubilité, nous avons alors mis sur pied une expérience qui s'inspire d'un montage utilisé dans la recristallisation d'échantillons très peu solubles en chimie inorganique. Nous avons adapté un montage pour sublimation à cette fin (Figure 2-32).

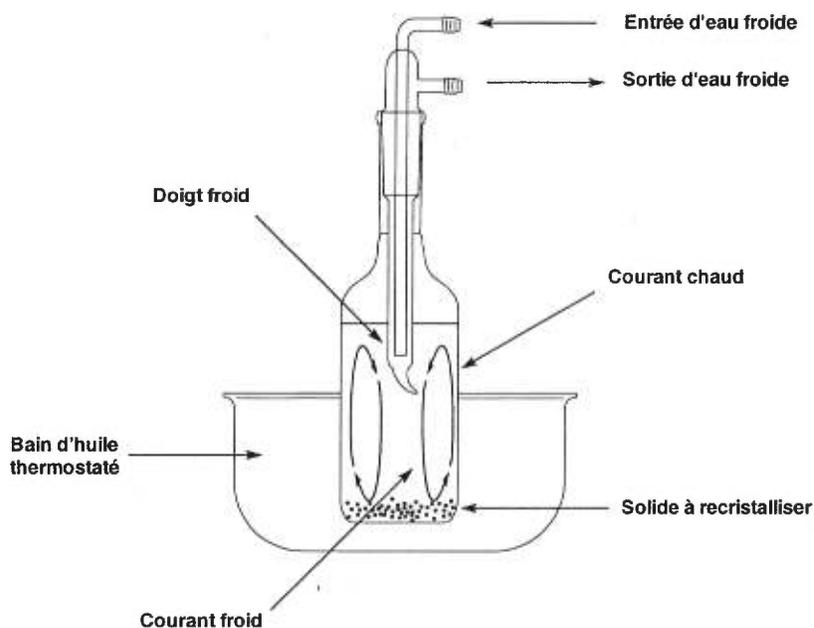


Figure 2-32. Schéma du montage utilisé pour tenter de cristalliser l'analogue alane 2-21.

Ce montage utilise le phénomène de convection. Un courant de solvant chaud dissout une petite fraction de solide et l'entraîne vers la surface où il rencontre un courant de solvant froid qui le force à se redéposer sur une paroi froide (nous utilisons ici un doigt froid). Ce mouvement se poursuit pendant plusieurs jours et permet une recristallisation lente d'un solide à des concentrations très faibles.

Utilisant ce montage, nous avons placé un peu de la tétrapyridin-2-one **2-20**. La synthèse de cette tétrapyridin-2-one fut effectuée telle que décrite par Wang *et al.*<sup>33</sup> dans du toluène sec et dégazé. Nous avons ajouté quatre équivalents de triisobutylalane par seringue et nous avons placé le système sous pression d'argon. Le bain d'huile fut thermostaté à 80°C et un courant constant d'eau froide alimenta le doigt froid. Le phénomène de convection était très visible. Nous espérons que le courant de toluène chaud dissoudrait constamment un peu de la tétrapyridin-2-one **2-20** qui serait alors libre

de réagir avec le triisobutylalane présent en solution. Le produit de cette réaction serait probablement assez soluble dans le toluène, mais il existait la possibilité qu'il se déposera sur le doigt froid. Cette expérience explorait la possibilité de faire réagir efficacement une polypyridin-2-one très peu soluble dans une solution à température élevée. Il serait intéressant d'observer une dissolution notable de notre tétrapyridin-2-one dans ces conditions.

Après cinq jours, nous avons observé une fine couche d'un solide qui semblait cristallin à la surface du toluène. Ce fut le seul changement visible dans le système. Aucune disparition notable de la tétrapyridin-2-one n'a été observée. Nous avons récupéré un peu de ce solide et son analyse par RMN  $^1\text{H}$  nous confirma que le solide en question n'était qu'un mélange complexe de produits d'oxydation et d'hydrolyse du triisobutylalane. Aucun pic attribuable à l'analogue alane de la tétrapyridin-2-one n'a été observé. La dissolution de la tétrapyridin-2-one **2-20** aurait dû être un phénomène lent mais irréversible compte tenu de la solubilité accrue du composé immédiatement formé à son contact avec le triisobutylalane en solution. Nous espérions une disparition lente mais continue de la tétrapyridin-2-one lors de son exposition à ces conditions pendant plusieurs jours. La seule explication semble être que la tétrapyridin-2-one **2-20** est trop peu soluble dans le toluène, même à haute température, pour réagir efficacement avec le triisobutylalane.

#### **2.2.4.2 Discussion sur la solubilité des composés étudiés.**

Nous n'avions pas prévu avoir des problèmes de faible solubilité car nous travaillions avec des composés alanes qui possèdent une bonne solubilité. L'incompatibilité chimique de plusieurs solvants polaires envers les alkylalanes semble nous rendre particulièrement vulnérable à la faible solubilité des composés non alanes que nous utilisons. En effet, une molécule comportant plusieurs groupements polaires aura une solubilité faible dans les solvants peu polaires. Notre stratégie promet une solubilité accrue, mais encore faut-il que le composé de départ soit assez soluble pour réagir efficacement avec les trialkylalanes et former des composés alanes solubles.

Les espèces avec les plus faibles solubilités en chimie supramoléculaire sont celles qui forment un grand nombre de liaisons intermoléculaires. Ce sont des composés avec plusieurs fonctions polaires qui interagissent avec plusieurs voisins et forment des

agrégats oligomériques de haute masse molaire. Suivant ce raisonnement, nous craignons retrouver ce problème de réactivité et de faible solubilité avec les composés qui comportent de nombreuses fonctions polaires. Nos résultats jusqu'à ce point nous confirment par contre que l'utilisation d'interactions entre l'aluminium et une base de Lewis fonctionne bien avec des composés qui comportent peu de sites de reconnaissance et qui s'associent en structures finies. Nous avons donc concentré nos efforts par la suite vers la formation de structures supramoléculaires ayant un faible niveau d'agrégation.

## 3 Chapitre 3: Les acides carboxyliques.

### 3.1 Les diacides.

#### 3.1.1 Les acides phtaliques et isophtaliques

Le cycle pyridin-2-one a été la première unité de reconnaissance que nous avons étudiée, mais comme nous l'avons mentionné dans notre introduction, nous nous sommes intéressés également aux acides carboxyliques et aux phénols. Ces deux unités de reconnaissance ont la capacité de se reconnaître et de s'associer. Elles sont particulièrement intéressantes car leur utilisation en chimie supramoléculaire est beaucoup plus répandue que celle des pyridin-2-ones.

La fonction carboxyle est très accessible en synthèse organique. Tout comme les pyridin-2-ones, les acides carboxyliques s'associent entre eux à l'aide de deux ponts hydrogène pour former un dimère par l'entremise d'un cycle à huit chaînons. Il est également possible de convertir les acides carboxyliques en analogues alanes si on les traite avec un trialkylalane (Figure 3-1).

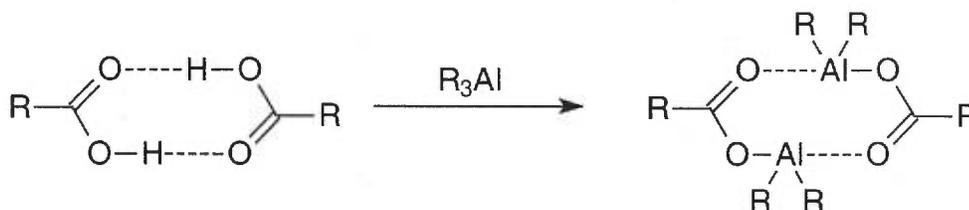


Figure 3-1. La conversion d'un acide carboxylique en son analogue alane.

#### 3.1.1.1 Agrégat cyclique et ruban oligomérique.

Nous avons décidé de nous concentrer principalement sur des composés comportant peu de fonctions polaires et qui ont la possibilité de s'associer pour former des structures oligomériques finies. Nous allons donc proposer l'étude de composés qui comportent deux fonctions carboxyles et qui ont une géométrie compatible avec la

formation de structures supramoléculaires trimériques (Figure 3-2) ou hexamériques (Figure 3-3), c'est à dire un angle de  $60^\circ$  ou  $120^\circ$  entre les fonctionnalités acides.

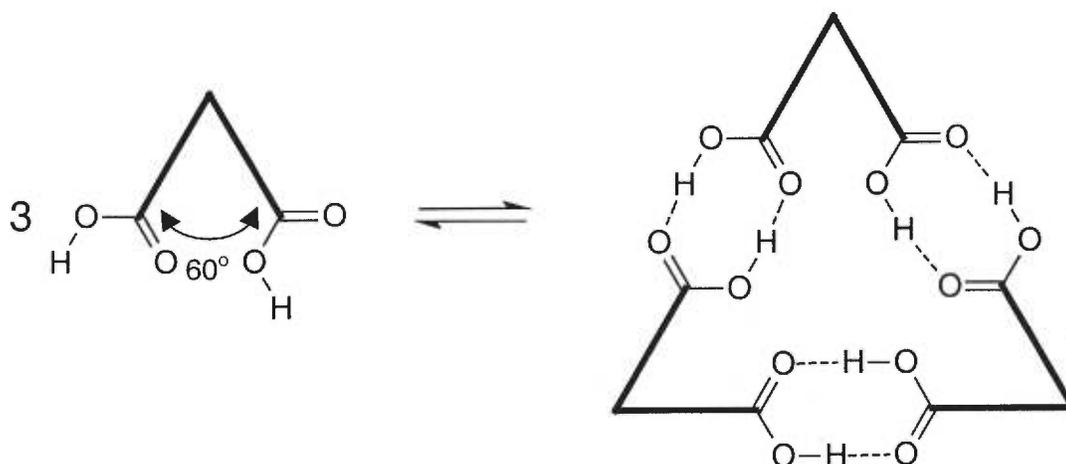


Figure 3-2. Un composé comportant deux groupements carboxyles placés dans un angle de  $60^\circ$  a la possibilité de se reconnaître pour former un trimère.

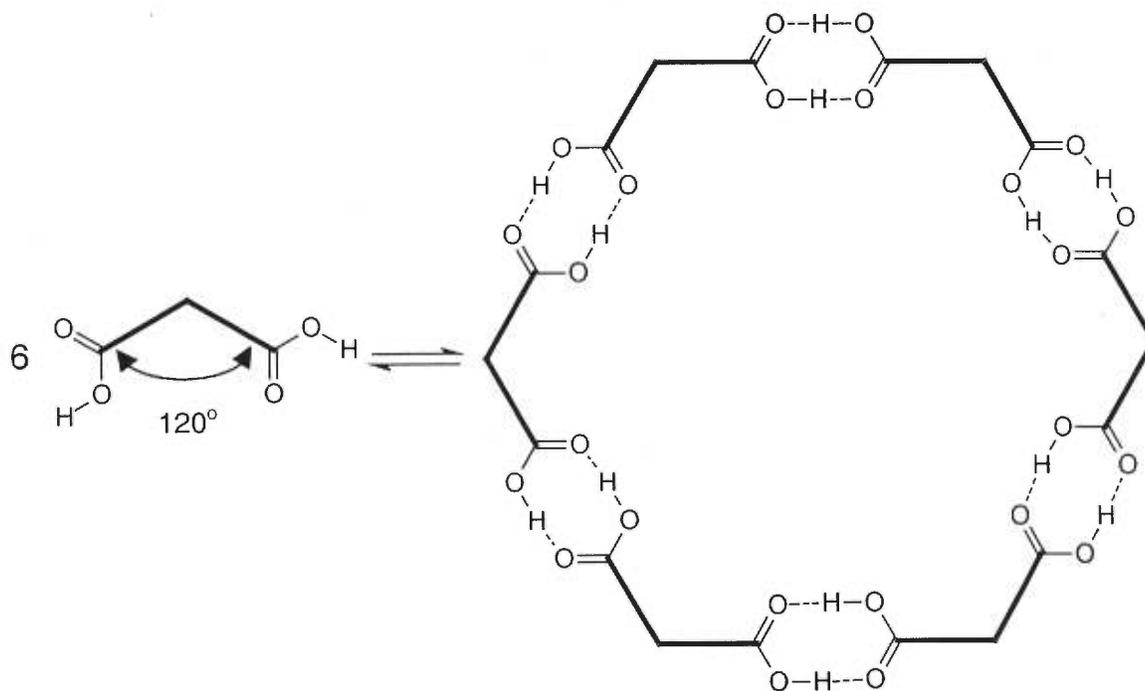


Figure 3-3. Un composé comportant deux groupements carboxyles placés dans un angle de  $120^\circ$  a la possibilité de se reconnaître pour former un hexamère.

Mais ici encore, comme pour d'autres composés dont nous avons discuté auparavant, il y a la possibilité de former des rubans oligomériques plutôt que des structures cycliques finies (Figure 3-5 et Figure 3-6).

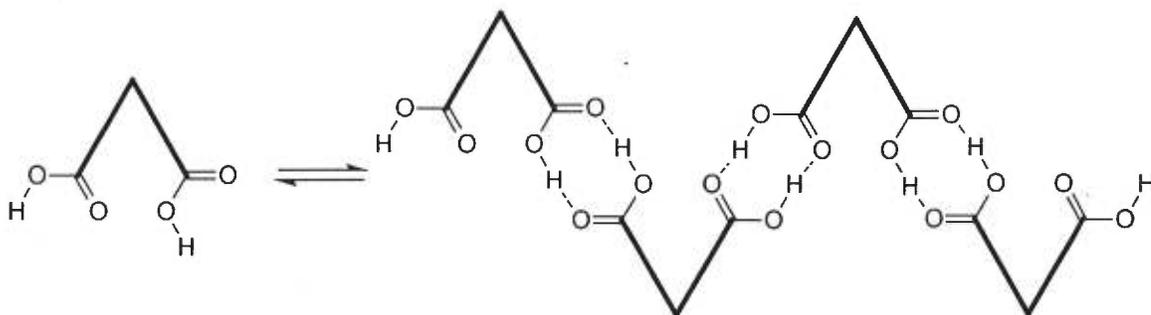


Figure 3-4. Un composé comportant deux groupements carboxyles placés dans un angle de  $60^\circ$  a également la possibilité de se reconnaître pour former un ruban oligomérique.

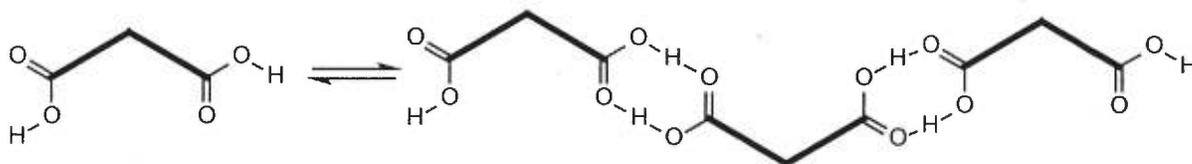


Figure 3-5. Un composé comportant deux groupements carboxyles placés dans un angle de  $120^\circ$  a également la possibilité de se reconnaître pour former un ruban oligomérique.

Parmi les molécules les plus simples qui se conforment à ces critères sont l'acide phtalique (angle de  $60^\circ$ ) et l'acide isophtalique (angle de  $120^\circ$ ) (Figure 3-6).

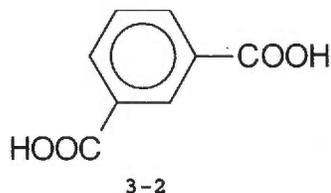
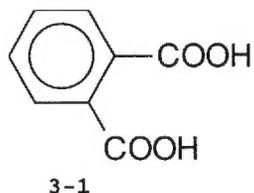


Figure 3-6. Structure de l'acide phtalique et de l'acide isophtalique.

### 3.1.1.2 Réaction avec les trialkylalanes.

Nous avons traité une suspension de chacun des diacides **3-1** et **3-2** dans le toluène avec deux équivalents de trialkylalane. Nous avons remarqué un dégagement gazeux et une solubilisation partielle du solide en suspension. La solubilité du composé obtenu varie en fonction du trialkylalane utilisé comme nous l'avons prédit. La présence des différents groupements alkyles sur l'aluminium influence la solubilité des composés formés. Mais contrairement à nos attentes, la solubilité du composé formé est la plus élevée lorsque nous utilisons le triméthylalane et la plus faible avec le triisobutylalane.

Il est facile d'expliquer ce résultat. Comme nous l'avons raisonné auparavant, il doit exister deux types d'assemblage possible pour nos composés. Ces deux possibilités sont un assemblage cyclique trimérique ou hexamérique relativement soluble et un assemblage linéaire oligomérique de haute masse molaire peu soluble. L'assemblage cyclique est favorisé pour les raisons énergétiques soulignées à la section 2.2.3.1. L'assemblage oligomérique linéaire évite l'encombrement stérique possible au centre d'une structure cyclique car pour former un assemblage cyclique, nos structures doivent accommoder six ou douze groupements alkyles au centre du macrocycle formé. Cet espace est clairement restreint comme le montre la Figure 3-7 pour le composé alane formé à partir de l'acide phtalique.

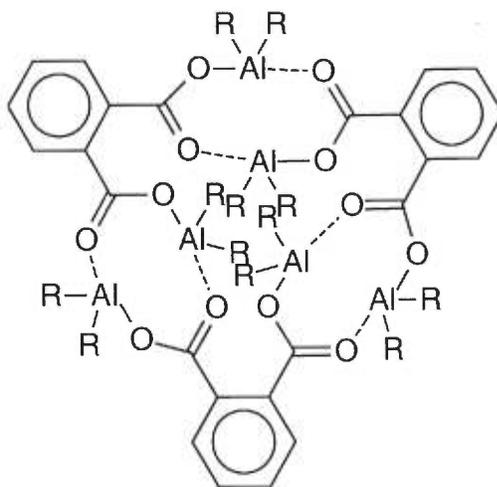


Figure 3-7. Congestion stérique présente au centre du trimère assemblé à partir de l'analogue alane de l'acide phtalique.

Il serait possible pour la molécule d'orienter ses groupements carboxylates hors du plan de son cycle phényle en effectuant une rotation de  $90^\circ$  autour du lien C-CO<sub>2</sub> (Figure

3-8). Cette conformation limiterait les répulsions stériques entre les groupements alkyles mais éliminerait la résonance électronique entre les carboxylates et le cycle phényle, limitant ainsi le gain énergétique net.

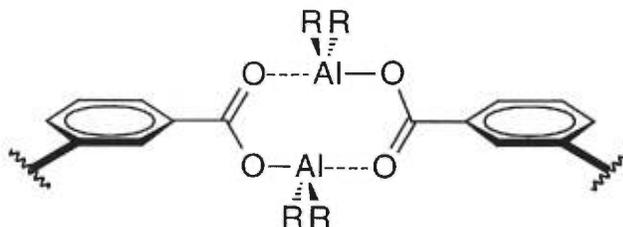


Figure 3-8. Une rotation de  $90^\circ$  autour du lien C-CO<sub>2</sub> permettrait à l'assemblage de minimiser l'encombrement stérique au centre du macrocycle.

À la lumière de la structure de la Figure 3-7, on peut comprendre que le composé alane formé en utilisant le triméthylalane peut espérer adopter partiellement une structure cyclique relativement soluble. Par contre, le composé alane formé en utilisant le triisobutylalane sera forcé, pour des raisons stériques, d'adopter surtout une structure linéaire oligomérique et sera par conséquent moins soluble (Figure 3-9). Nous avons tout de même tenté de cristalliser les composés alanes formés en traitant l'acide phtalique et isophtalique avec des trialkylalanes mais sans succès.

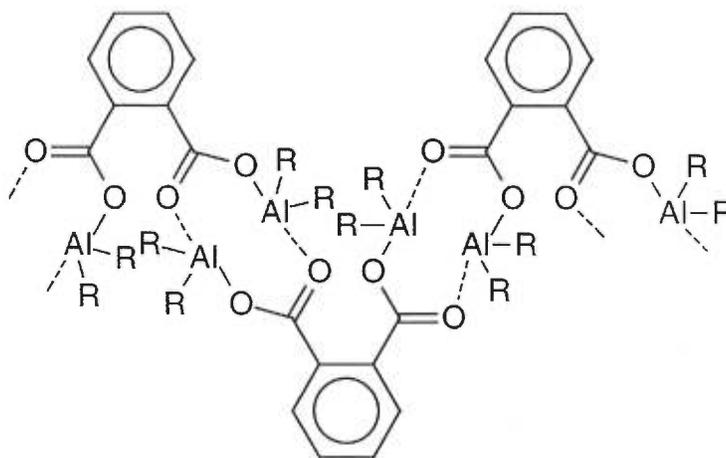


Figure 3-9. Assemblage linéaire oligomérique possible qui minimise les répulsions stériques.

### 3.1.2 Diacides contenant des espaceurs.

À la suite de ces observations, nous nous sommes intéressés à des structures offrant plus d'espace pour accommoder les groupements alkyles portés par les atomes d'aluminium. Nous avons proposé deux nouvelles structures incorporant des espaceurs phényles. Nous avons proposé également un diacide utilisant un squelette phénanthrène qui incorpore deux fonctions acides dans des orientations différenciant de  $60^\circ$  (Figure 3-10).

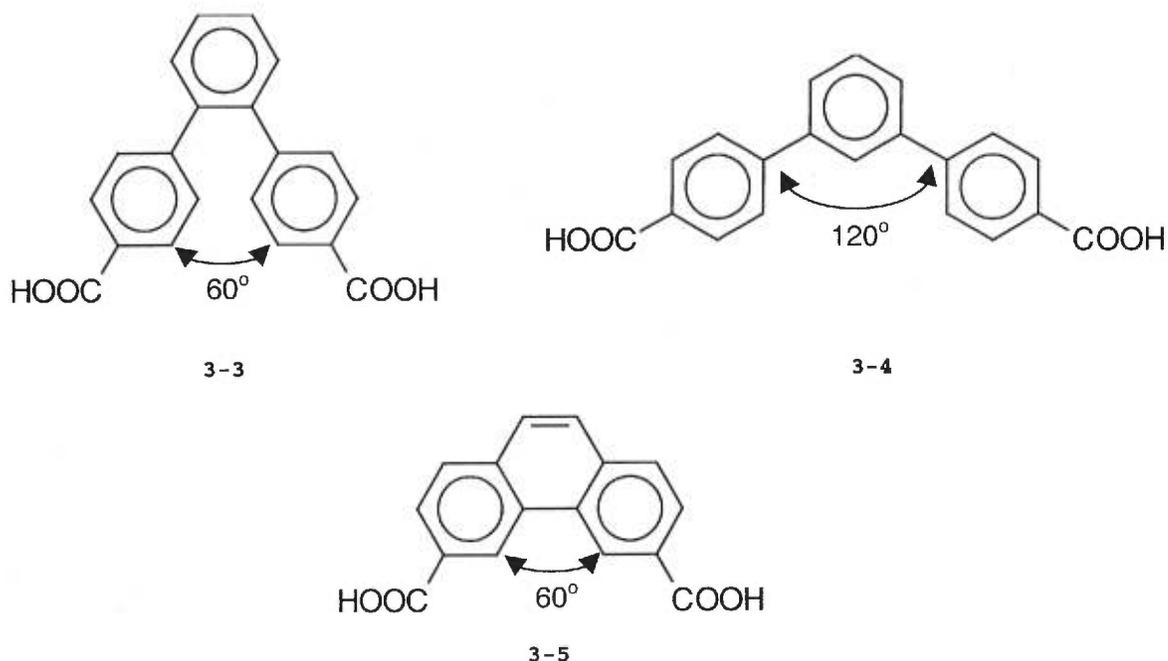


Figure 3-10. Trois composés diacides s'inspirant de la géométrie de l'acide phtalique (3-3 et 3-5) ou isophtalique (3-4).

La géométrie globale de ces composés reste identique à celle de l'acide phtalique et isophtalique et ils conservent la capacité de générer des structures cycliques trimériques ou hexamériques. Leur analogue alane devrait par contre disposer de plus d'espace pour accommoder les groupements alkyles internes lors de leur association cyclique comme le montre la Figure 3-11.

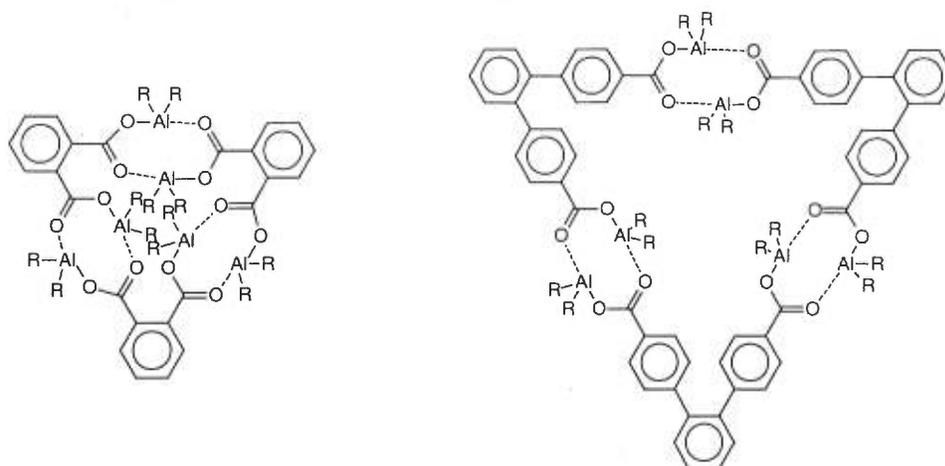
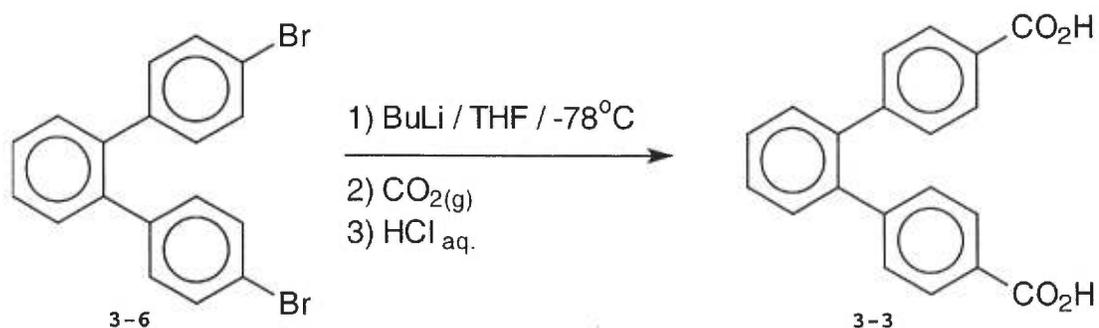


Figure 3-11. Schéma comparant l'espace disponible au centre d'assemblages trimériques

### 3.1.2.1 Synthèse de l'acide *o*-terphényl-4,4''-dicarboxylique (**3-3**).

La synthèse du diacide basé sur le squelette orthoterphényle se synthétise en une seule étape à partir du 4,4''-dibromoorthoterphényle (**3-6**).<sup>38</sup> Nous avons formé le dilithien à l'aide d'un échange métallique avec le butyllithium. Nous avons fait buller un grand excès de CO<sub>2</sub> dans la solution pour former rapidement et quantitativement le dicarboxylate. Finalement, l'ajout d'acide chlorhydrique dilué a protoné le dicarboxylate et a formé le produit désiré dans un rendement de 95% (Équation 3-1).

#### Équation 3-1



L'acide *o*-terphényl-4,4''-dicarboxylique (**3-3**) peut être recristallisé dans un mélange d'acétone et de pentane pour fournir des cristaux d'une qualité adéquate pour une étude par diffraction de rayons-X. Cette étude nous a fourni la géométrie d'agrégation du diacide **3-3** dans le cristal.

### 3.1.2.1.1 Structure cristalline du diacide **3-3**.

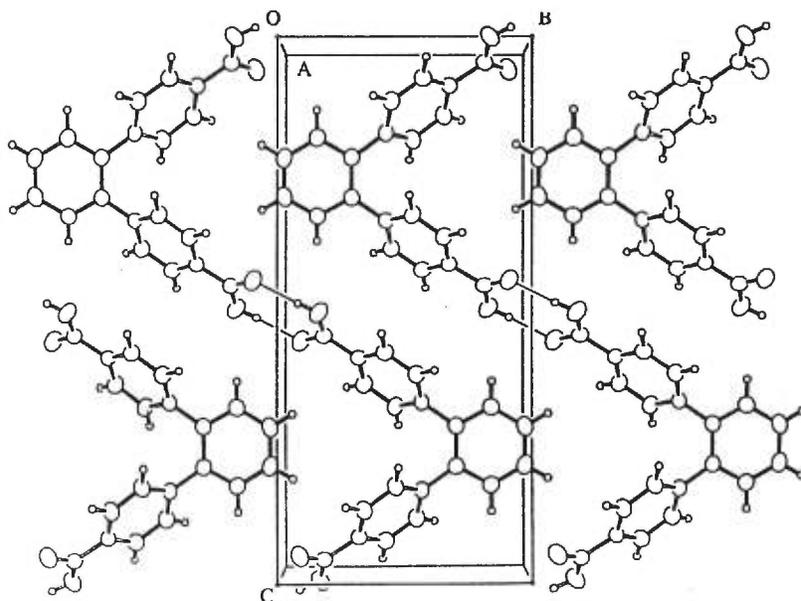


Figure 3-12. Représentation ORTEP de l'agrégation supramoléculaire de l'acide o-terphényl-4,4''-dicarboxylique (**3-3**) dans le cristal.

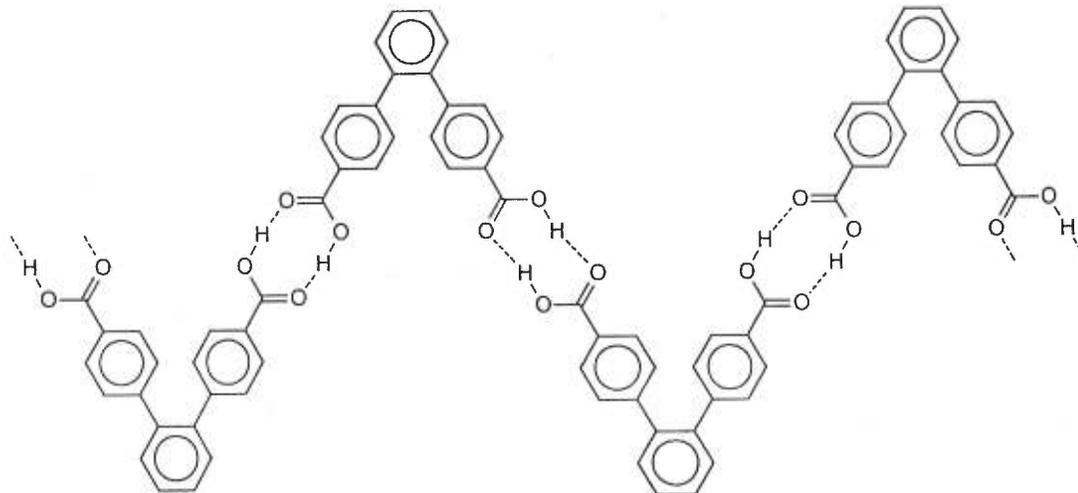


Figure 3-13. Schéma représentant l'espèce supramoléculaire présente dans la structure cristalline obtenue.

La structure tridimensionnelle obtenue n'a rien d'inattendu (Figure 3-12 et Figure 3-13). Nous voyons que le diacide **3-3** préfère s'associer d'une façon linéaire polymérique plutôt que de former un trimère cyclique. Il forme des rubans linéaires en zigzags infinis. L'empilement global des rubans est compact et efficace.

Chacun des deux groupements carboxyles d'une molécule s'associe avec un groupement carboxyle d'un voisin à l'aide de deux ponts hydrogène pour former des cycles à huit membres approximativement planaires. Les groupements carboxyles sont approximativement dans le même plan que les cycles phényles qui les portent, probablement à cause de la présence d'une certaine résonance électronique.

Les plans des cycles phényles terminaux ont une orientation qui diffère du cycle central par  $37,7(4)^\circ$  et  $34,6(8)^\circ$ , probablement pour minimiser les répulsions stériques entre les hydrogènes de ces cycles.

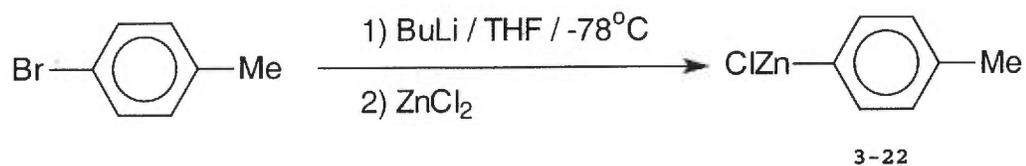
Nous aurions préféré une structure cyclique mais ces résultats ne nous étonnent pas: ces arrangements linéaires infinis sont souvent préférés aux assemblages finis comme nous l'avons déjà mentionné. Mais malgré cet arrangement infini, nous constatons que le composé **3-3** est relativement soluble dans des solvants comme l'acétone et les éthers.

### 3.1.2.2 Synthèse de l'acide *m*-terphényl-4,4''-dicarboxylique (**3-4**).

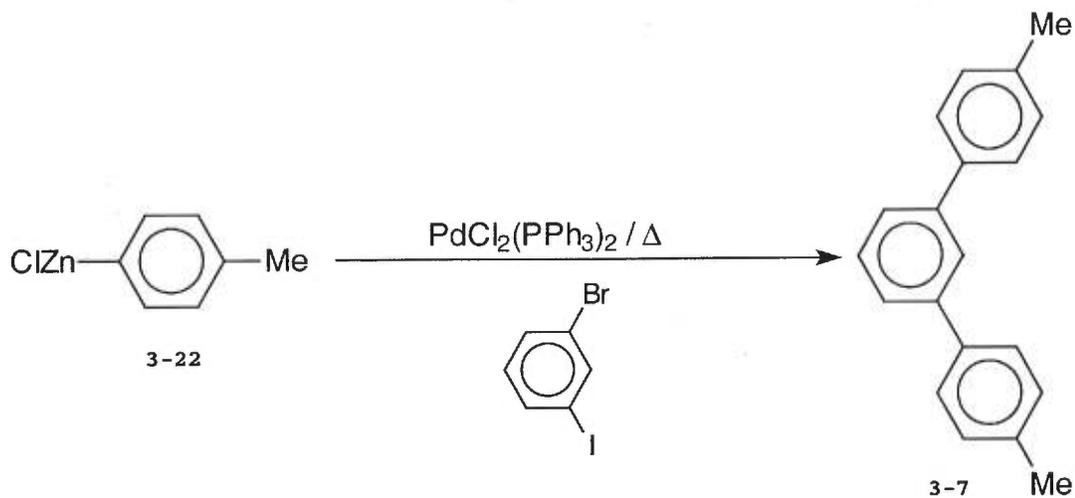
La littérature nous propose une approche pour la synthèse des systèmes *m*-terphényle qui nous sembla inefficace.<sup>39</sup> Nous avons alors proposé une nouvelle voie de synthèse en une étape à partir d'un 1,3-dihalogénobenzène. Ici, nous avons utilisé le 1-bromo-3-iodobenzène plutôt que le 1,3-dibromobenzène pour une raison pratique: le dibromo était absent de notre inventaire à ce moment.

Nous avons transformé le 4-bromotoluène en composé de zinc(II) **3-22** utilisant un protocole standard (Équation 3-2). Nous avons ensuite couplé le composé zincique **3-22** avec le 1-bromo-3-iodobenzène en utilisant un catalyseur à base de palladium(II) pour obtenir le 4,4''-diméthyl-*m*-terphényle (**3-7**) dans un rendement de 62% (Équation 3-3). Nous avons finalement obtenu l'acide *m*-terphényl-4,4'-dicarboxylique (**3-4**) en oxydant le produit diméthyle **3-7** à l'aide du permanganate de potassium dans la pyridine avec un rendement de 39% (Équation 3-4).

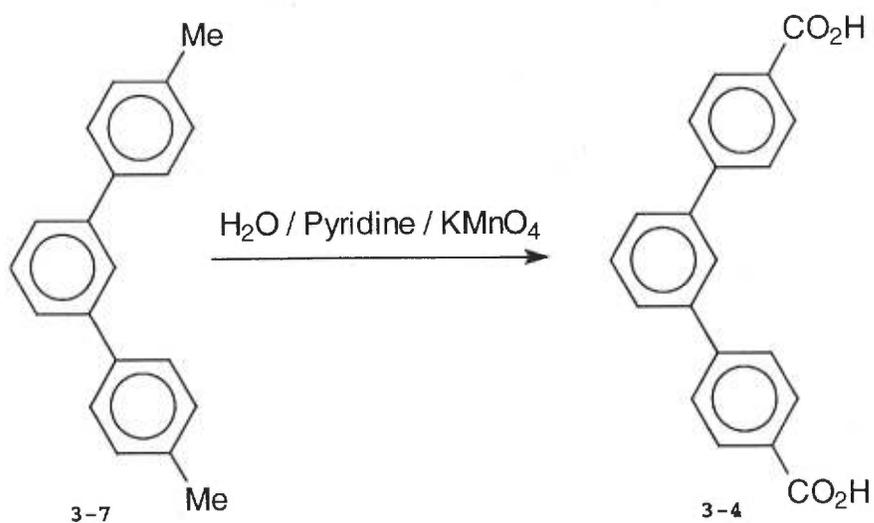
Équation 3-2



Équation 3-3



Équation 3-4



Il est à noter qu'il existe d'autres approches synthétiques similaires pour synthétiser ce produit. En outre, il serait possible de synthétiser le 4,4''-dibromo-*m*-terphényle et de le

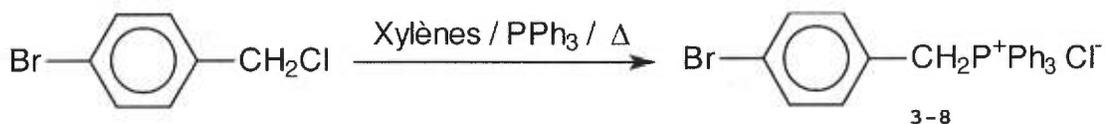
transformer en carboxyle avec la même réaction qui nous a servi à synthétiser l'acide *o*-terphényl-4,4''-dicarboxylique à partir de son précurseur dibromo (Équation 3-1). Cette approche différente éviterait l'étape d'oxydation qui ne donne pas un rendement très satisfaisant. Malgré cela, la route synthétique utilisée fut la première explorée et elle nous a fournis dès les premiers essais, assez de produit pour les besoins de notre étude.

Nous avons fait plusieurs tentatives de recristallisation de l'acide *m*-terphényl-4,4''-dicarboxylique (**3-4**) dans une variété de solvants usuels: méthanol, éthanol, chloroforme, dichlorométhane, éther diéthylique, toluène et acétone. Nous n'avons malheureusement pas réussi à obtenir un échantillon cristallin du diacide **3-4**.

### 3.1.2.3 Synthèse de l'acide phénanthryl-3,6-dicarboxylique (**3-5**).

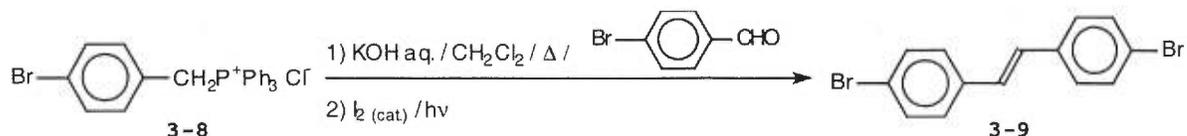
En nous basant sur les travaux de Mallory, nous avons proposé une synthèse utilisant la réaction de Wittig.<sup>40</sup> À partir du 4-bromo-1-(chlorométhyl)benzène, nous avons formé le sel de phosphonium **3-8** en le faisant réagir avec la triphénylphosphine avec un rendement de 78% (Équation 3-5).

Équation 3-5



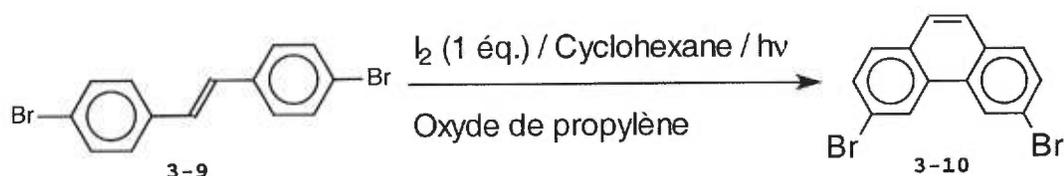
Ensuite, nous avons appliqué la réaction de Wittig à ce sel de phosphonium et le 4-bromobenzaldéhyde pour former le 4,4'-dibromostyrène (**3-9**). Le styrène obtenu est un mélange de ses isomères *cis* et *trans*. Une irradiation à l'aide de lumière visible en présence d'une quantité catalytique d'iode nous a permis d'isomériser le mélange en son isomère *trans* thermodynamiquement plus stable (Équation 3-6). Cette technique facilite la purification et la caractérisation du dibromostyrène **3-9** que nous avons obtenu après ces étapes dans un rendement de 45%.

Équation 3-6



La prochaine étape fut une cyclisation photochimique selon les procédures décrites par Katz *et al.* en présence d'un équivalent d'iode et un large excès d'oxyde de propylène pour détruire l'acide iodhydrique produit (Équation 3-7).<sup>41</sup>

Équation 3-7



Nous avons effectué cette réaction photochimique et nous avons réussi à produire de superbes cristaux après recristallisation du solide obtenu. Par chromatographie sur couche mince, nos cristaux ne montrent qu'une seule tache. Mais en RMN <sup>1</sup>H, nous avons remarqué la présence de deux produits distincts dans un rapport d'environ 85:15. Nous avons tenté de purifier notre mélange en utilisant la chromatographie liquide sur gel de silice avec plusieurs systèmes d'éluant, la recristallisation dans plusieurs solvants et finalement la sublimation. Dans tous les cas, nous obtenons un produit cristallin contenant le même ratio de ses deux composantes qu'auparavant. Le spectre de masse de ce mélange montre des pics qui correspondent au produit désiré ainsi qu'un produit obtenu par le remplacement d'un hydrogène par un iode.

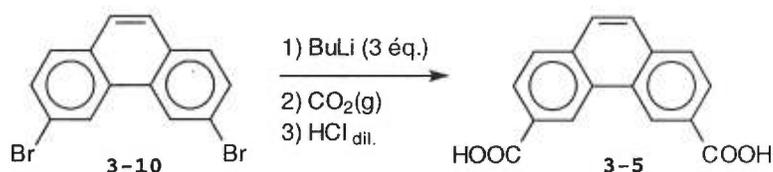
Ce type de photocyclisation est connu pour former occasionnellement un grand nombre de produits secondaires de réduction et d'oxydation. La technique utilisant une quantité stœchiométrique d'iode et un excès d'oxyde de propylène minimise la formation de ces produits secondaires mais dans notre cas, il y a une quantité appréciable d'un produit secondaire. La publication de Mallory mentionne que des conditions de grande dilution diminuent davantage la formation de produits secondaires. En effet, dans notre cas, une cyclisation dans des conditions plus diluées nous a permis de diminuer la fraction de produit secondaire de 15% à 8%. Mais après un certain seuil, une dilution supplémentaire ne diminue plus cette fraction.

Nous avons également tenté d'effectuer la cyclisation en utilisant l'oxygène moléculaire comme oxydant et l'iode comme catalyseur. Ces conditions ont produit un

mélange de produits très complexe et il nous fut impossible de le purifier par chromatographie ou recristallisation.

Devant l'impossibilité de séparer les deux produits obtenus, nous avons décidé de procéder avec la conversion en acide carboxylique dans l'espoir que les acides carboxyliques seraient plus faciles à séparer que les produits bromés. Si le produit secondaire était bien le produit iodé, il devrait former un triacide. Nous espérons qu'un triacide serait séparable d'un diacide. Nous avons donc traité le solide obtenu avec trois équivalents de butyllithium pour s'assurer d'avoir un échange métallique complet. Ensuite, nous avons fait buller du dioxyde de carbone et avons ajouté de l'acide chlorhydrique dilué (Équation 3-8). Nous avons obtenu un solide blanc.

Équation 3-8



Par RMN  $^1\text{H}$ , nous avons obtenu un mélange de deux produits dans un ratio similaire au mélange de départ dont le diacide attendu. Nous avons tenté de laver avec plusieurs solvants dans l'espoir que le diacide serait plus soluble que le triacide, mais les eaux de lavage contiennent un ratio pratiquement identique des deux composantes de notre mélange initial. Nous avons également tenté de recristalliser le mélange obtenu mais sans succès.

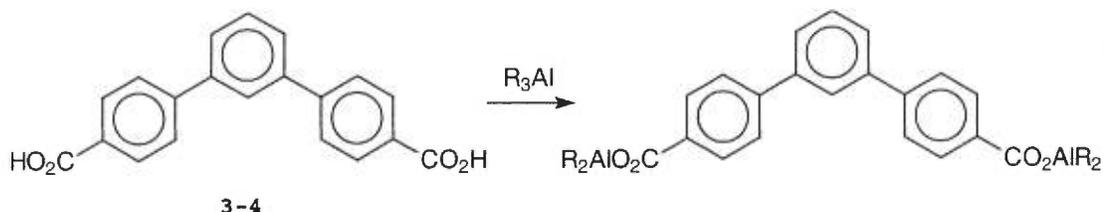
Devant notre incapacité de bien purifier notre produit, nous avons décidé de concentrer nos efforts sur la synthèse d'autres molécules intéressantes. De plus, le diacide basé sur le squelette orthoterphényle que nous avons déjà synthétisé explore bien cette géométrie.

#### 3.1.2.4 Réaction avec les trialkylalanes.

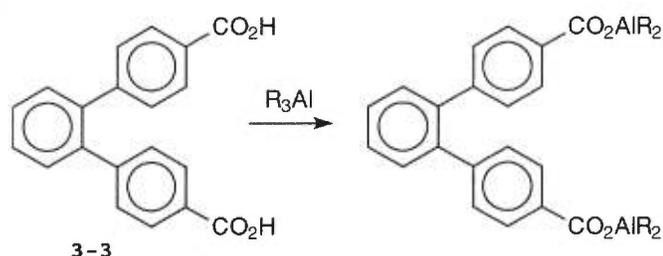
Selon le protocole habituel décrit auparavant, nous avons traité une suspension de l'acide *m*-terphényl-4,4''-dicarboxylique (3-4) et une suspension de l'acide *o*-terphényl-4,4''-

dicarboxylique (**3-3**) dans le toluène avec trois trialkylalanes différents: le triméthylalane, le triéthylalane et le triisobutylalane (Équation 3-9 et Équation 3-10).

Équation 3-9



Équation 3-10



Nous avons remarqué le dégagement gazeux habituel et la formation d'un analogue alane plus soluble. Avec ces composés alanes, nous avons noté que la solubilité des produits formés suit la progression attendue:  $\text{Me}_3\text{Al} < \text{Et}_3\text{Al} < i\text{-Bu}_3\text{Al}$ . Cette tendance est l'inverse de celle remarquée avec l'acide phtalique et l'acide isophtalique et correspond bien à nos attentes initiales sur l'effet des groupements alkyles de l'aluminium sur la solubilité des composés alanes formés à savoir que les groupes alkyles plus volumineux et flexibles devraient induire une meilleure solubilité dans les solvants peu polaires.

Nous avons fait plusieurs tentatives de cristallisation utilisant le toluène, le pentane et le dichlorométhane. Les composés alanes formés ont une solubilité comparable dans le toluène et le dichlorométhane. Compte tenu de sa grande volatilité et du danger qu'il pose pour l'atmosphère inerte de la boîte à gants, le dichlorométhane fut peu utilisé. Le toluène devint notre solvant de choix pour dissoudre nos composés alanes. Dans un seul cas nous avons obtenu une cristallisation: quand nous avons traité l'acide *o*-terphényl-4,4''-dicarboxylique (**3-3**) avec le triéthylalane dans le toluène et que nous avons fait diffuser une couche d'hexane. Il nous fut impossible d'effectuer rapidement une étude par

diffraction de rayons-X et le produit s'est dégradé. Nous n'avons malheureusement pas réussi à reproduire cette cristallisation depuis.

Nous avons tenté de rationaliser ces problèmes de cristallisation. Le groupe de Pasykiewicz a publié des informations sur les réactions des trialkylalanes avec des acides carboxyliques simples et mentionne la formation des composés alanes di- et tricarboxylates en plus du produit monocarboxylate de dialkylalane attendu (Figure 3-14).<sup>22</sup> Un spectre RMN <sup>1</sup>H nous montra en effet la présence d'un peu de produits secondaires, contrairement à l'addition aux pyridin-2-ones où nous observons la formation d'un seul produit pur. La publication de Pasykiewicz *et al.* propose d'effectuer l'addition du trialkylalane à -78°C pour minimiser la formation de ces produits secondaires.

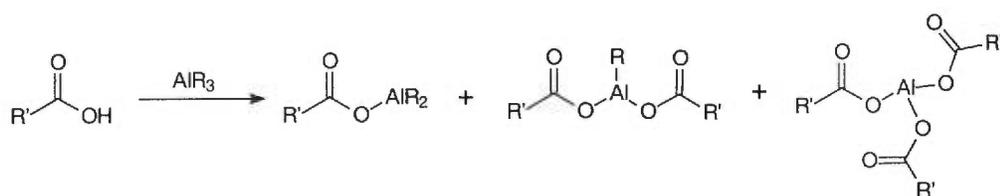


Figure 3-14. Équation illustrant la formation des produits de di- et de trisubstitution.

Avec les pyridin-2-ones, une expérience de contrôle nous confirma qu'une addition à température ambiante conduit à la formation d'un produit aussi pur que le produit résultant d'une addition à -78°C. Nous avons donc effectué à nouveau cette expérience de contrôle mais cette fois-ci avec l'addition de trialkylalanes aux acides carboxyliques. Nous n'avons pas noté de différence significative entre ces deux températures d'addition sauf peut-être l'apparition de traces de produits d'oxydation durant l'addition à basse température due au fait qu'il nous a fallu effectuer une partie de nos manipulations hors de la boîte à gants.

Cette impossibilité d'obtenir un solide cristallin nous empêche d'étudier l'agrégation supramoléculaire des carboxylates de dialkylalane par la diffraction des rayons-X.

### 3.2 Les triacides.

Nous nous sommes ensuite intéressés à quelques triacides. Ces triacides et leurs analogues alanes auraient la capacité de former des agrégats supramoléculaires complexes et réticulés, contrairement aux diacides qui sont limités à des chaînes cycliques ou linéaires. Nous inspirant du tétrakis(4-carboxyphényl)silane (**3-11**) synthétisé et cristallisé par Lambert *et al.*,<sup>42</sup> nous avons choisi de préparer un analogue triacide: le tris(4-carboxyphényl)phénylsilane (**3-12**) (Figure 3-15). Ce triacide peut former six liens avec trois voisins et a la possibilité de s'associer en structure supramoléculaire infinie.

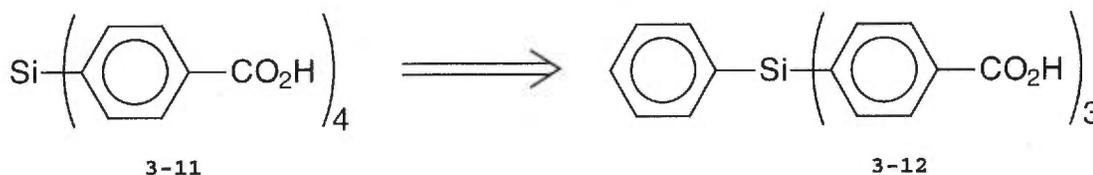


Figure 3-15. Tétracide synthétisé par Lambert *et al.* et l'analogue triacide que nous proposons.

Nous avons proposé également l'étude d'un deuxième triacide, analogue au premier (Figure 3-16). La seule différence réside dans la position du groupement acide: le tris(4-carboxyphényl)phénylsilane (**3-12**) a ses groupements acides en *para* du coeur silicium et celui que nous proposons aura ses groupements acides en position *méta* par rapport au coeur silicium.

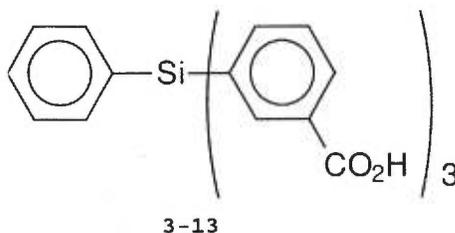


Figure 3-16. Triacide proposé avec le groupement acide en position *méta* sur les substituants phényles.

Nous avons proposé tris(3-carboxyphényl)phénylsilane (**3-13**) car les assemblages supramoléculaires seront généralement sensibles à la géométrie de leurs composantes de

base. En explorant deux géométries légèrement différentes, nous espérons mettre toutes les chances de notre côté.

### 3.2.1 Synthèse du triacide 3-12.

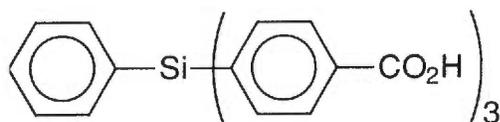
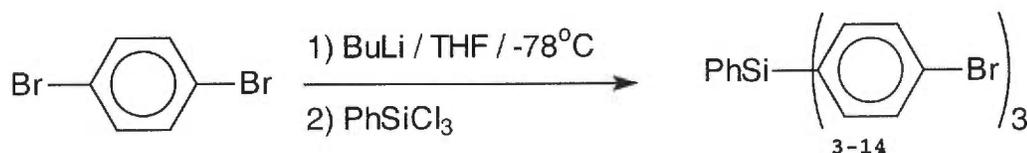


Figure 3-17. Structure du triacide 3-12.

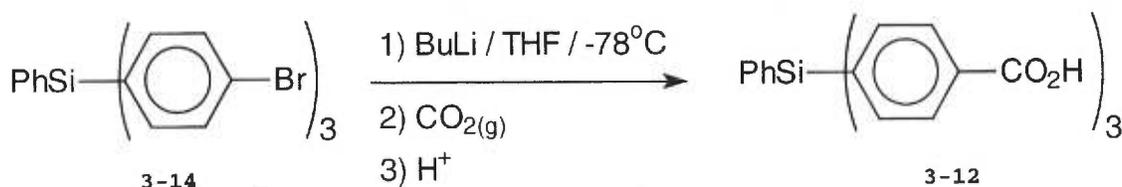
La synthèse du triacide **3-12** (Figure 3-17) s'inspire beaucoup de celle utilisée pour la synthèse du tétraacide analogue **3-11** (Figure 3-15). Nous avons traité le *p*-dibromobenzène avec un équivalent butyllithium pour effectuer l'échange métallique et former le lithien correspondant. L'ajout de 1/3 d'équivalent de trichlorophénylsilane a permis au composé lithien de déplacer les atomes de chlore pour former le composé tris(4-bromophényl)phénylsilane (**3-14**) dans un rendement de 60% (Équation 3-11).

Équation 3-11



Ensuite, nous avons traité le tris(4-bromophényl)phénylsilane (**3-11**) avec trois équivalents de butyllithium pour former le produit trilitié correspondant et nous avons fait buller un large excès de dioxyde de carbone gazeux dans la solution pour former le sel du tris(4-carboxyphényl)phénylsilane. Un work-up acide a protoné le tricarboxylate pour former le tris(4-carboxyphényl)phénylsilane (**3-12**) pour un rendement total de 84% (Équation 3-12).

Équation 3-12



Nous avons cristallisé le triacide **3-12** pour vérifier son agrégation tridimensionnelle en état solide. Nous avons réussi à obtenir des cristaux compatibles avec une analyse par rayons-X en dissolvant notre composé dans l'acétone et en laissant diffuser une couche d'hexane.

### 3.2.1.1 Structure cristalline du triacide 3-12.

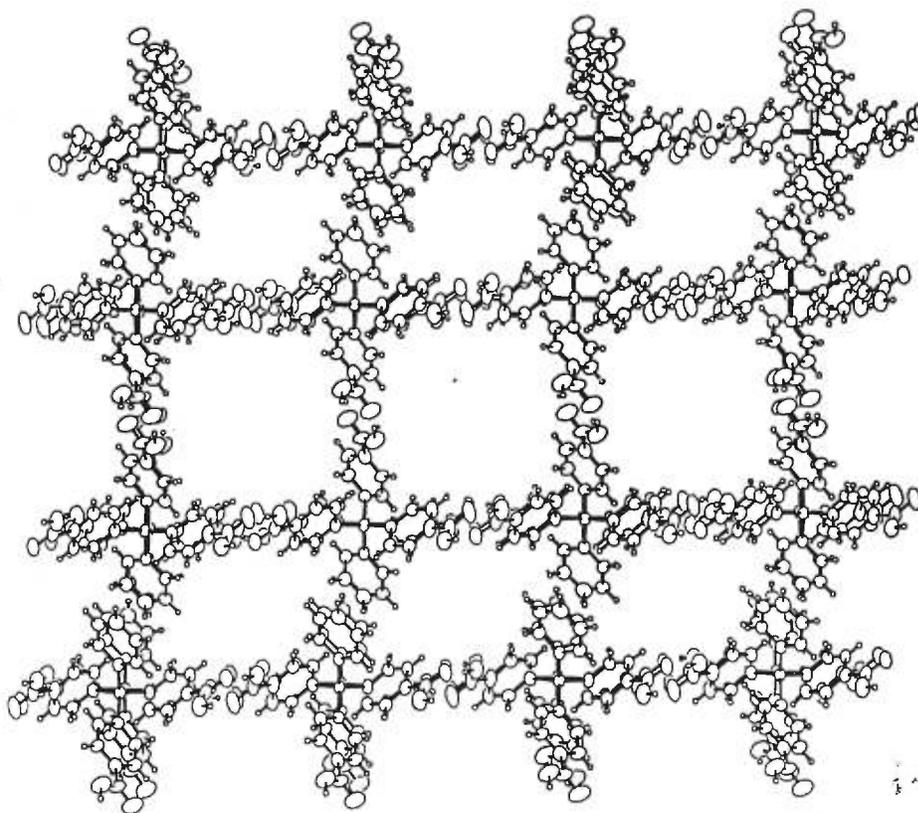


Figure 3-18. Représentation ORTEP de l'agrégation supramoléculaire des molécules du triacide 3-12 dans le cristal.

Dans cette structure, on remarque la présence de deux types de canaux rectangulaires (Figure 3-18). Le plus grand a une surface de  $41 \text{ \AA}^2$ . Le plus petit a une surface de  $15 \text{ \AA}^2$ . Les trois fonctions carboxyles de chaque molécule reconnaissent les fonctions carboxyles de trois voisins différents à l'aide de deux ponts hydrogène pour former des cycles planaires à huit membres. Les phényles sans groupe carboxyle sont orientés vers le centre des petits canaux.

### 3.2.2 Synthèse du tris(3-carboxyphényl)phénylsilane (3-13).

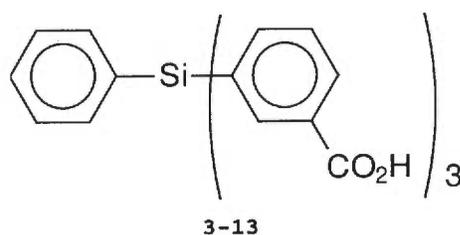
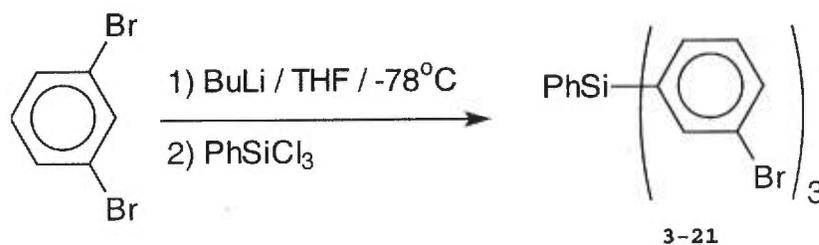


Figure 3-19. Structure du triacide 3-13.

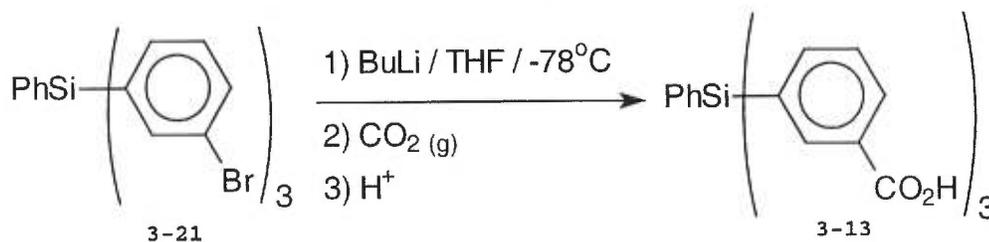
Pour la synthèse du triacide **3-13** (Figure 3-19) nous avons suivi exactement le même chemin synthétique que pour la synthèse du triacide **3-12**. Nous avons effectué un échange métallique en traitant le *m*-dibromobenzène avec un équivalent de butyllithium. L'ajout de trichlorophénylsilane a permis de former le composé tris(3-bromophényl)phénylsilane (**3-21**) dans un rendement de 54% (Équation 3-13).

Équation 3-13



Ensuite, en traitant le tris(3-bromophényl)phénylsilane **3-21** avec trois équivalents de butyllithium nous avons formé le produit trilitié correspondant et l'avons fait attaquer un large excès de dioxyde de carbone gazeux pour former quantitativement le sel d'acide. Un work-up acide a protoné le tricarboxylate pour former le tris(3-carboxyphényl)phénylsilane (**3-13**) dans un rendement quantitatif (Équation 3-14).

Équation 3-14



### **3.2.3 Réaction avec les trialkylalanes.**

Maintenant que nous avons synthétisé le tris(4-carboxyphényl)phénylsilane (**3-12**) et le tris(3-carboxyphényl)phénylsilane (**3-13**), nous en avons traité des suspensions avec trois équivalents de trialkylalanes dans le toluène. Après le dégagement gazeux d'usage, nous notons la formation de composés plus solubles. La solubilité des composés alanes formés a suivi la progression normale:  $\text{Me}_3\text{Al} < \text{Et}_3\text{Al} < i\text{-Bu}_3\text{Al}$ .

Nous avons tenté de cristalliser les composés alanes formés à partir des triacides **3-12** et **3-13** selon diverses techniques comme l'évaporation de solvant ou la diffusion d'une couche de pentane ou d'hexane. Nous n'avons malheureusement pas réussi à obtenir d'échantillon cristallin.

## 4 Chapitre 4: Les phénols.

Nous nous sommes intéressés à une dernière famille de composés: les phénols. C'est la fonctionnalité dont les analogues alanes sont les mieux décrits dans la littérature.<sup>20,23</sup> Pour les phénols, la géométrie de la suprastructure assemblée par ponts hydrogène diffère fortement de la géométrie qu'on retrouve dans les structures connues assemblées à partir des dérivés alanes (Figure 4-1).

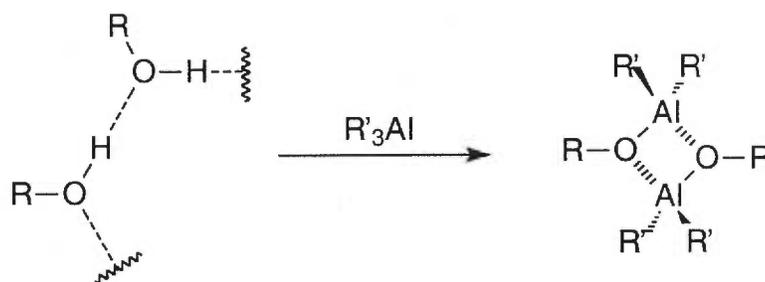


Figure 4-1. Comparaison de la géométrie d'assemblage d'un phénol et de son analogue alane, selon les précédents de la littérature.

Les phénols diffèrent de cette façon des deux autres fonctionnalités étudiées précédemment. Même si les motifs d'association favorisés par les phénols ne correspondent pas toujours aux motifs favorisés par leurs dérivés alanes, les analogues alanes des phénols peuvent quand même être des unités de reconnaissance utiles en chimie supramoléculaire car ils sont autocomplémentaires, accessibles synthétiquement et capables de former deux interactions acide - base de Lewis lorsqu'ils se reconnaissent (Figure 4-1). Cette reconnaissance forme un cycle à quatre membres comprenant deux atomes d'oxygène et deux atomes d'aluminium.

Il est intéressant d'examiner pourquoi les géométries d'association des phénols et des analogues alanes des phénols sont si différentes. Les ponts hydrogène, une interaction qui tend vers la linéarité, n'ont pas la possibilité de former un cycle à quatre à moins d'une déformation géométrique majeure. Mais les interactions entre un aluminium et une base de Lewis, tendant plutôt vers une géométrie tétraédrique autour du métal, peuvent former un cycle à quatre membres sans avoir à subir des déformations

géométriques majeures (voir section 1.2.4.5). La formation d'un dimère plutôt qu'un oligomère est alors favorisée pour des raisons d'entropie.

La majorité des précédents de la littérature étudient la réaction de phénols simples avec des composés d'aluminium et l'association des composés alanes formés. Nous avons proposé d'étudier des composés plus complexes: les diphénols.

#### 4.1 Diphénol inspiré du résorcinol.

Le premier diphénol imaginé s'inspire du résorcinol qui est un composé avec deux groupes hydroxyles présents sur le même cycle phényle (Figure 4-2). Le choix d'un diphénol avec un angle de  $120^\circ$  entre ses deux fonctions hydroxyles est un choix arbitraire; nous aurions pu nous inspirer également du catéchol (2-hydroxyphénol) qui a un angle de  $60^\circ$  entre ses deux fonctions hydroxyles.

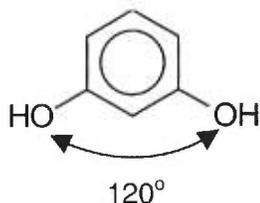


Figure 4-2. Structure du résorcinol (3-hydroxyphénol).

Le résorcinol, après avoir réagi avec un réactif alane aurait la possibilité de s'associer de deux façons; il pourrait former un ruban oligomérique linéaire (Figure 4-3) ou un hexamère cyclique (Figure 4-4). La discussion des facteurs énergétiques qui favorisent l'association cyclique que nous avons présentée dans le chapitre III s'applique ici. Comme nous l'avons discuté auparavant pour des structures comparables à la section 2.2.3.1, l'hexamère cyclique serait avantageusement énergétiquement mais potentiellement défavorisé à cause d'un manque d'espace au centre du macrocycle formé. L'oligomère linéaire souffrirait possiblement d'un problème de faible solubilité car il est susceptible de former des agrégats supramoléculaires de haute masse molaire.

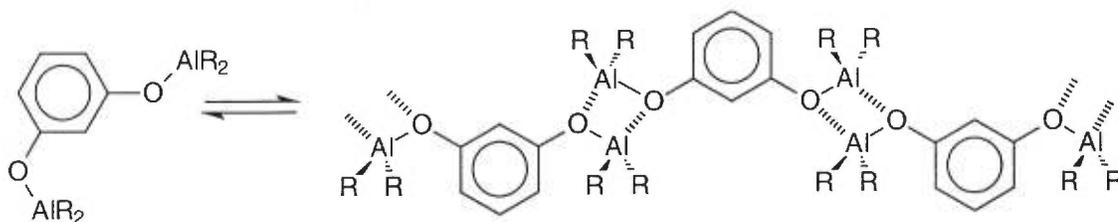


Figure 4-3. Structure de l'oligomère linéaire accessible à l'analogue alane du résorcinol.

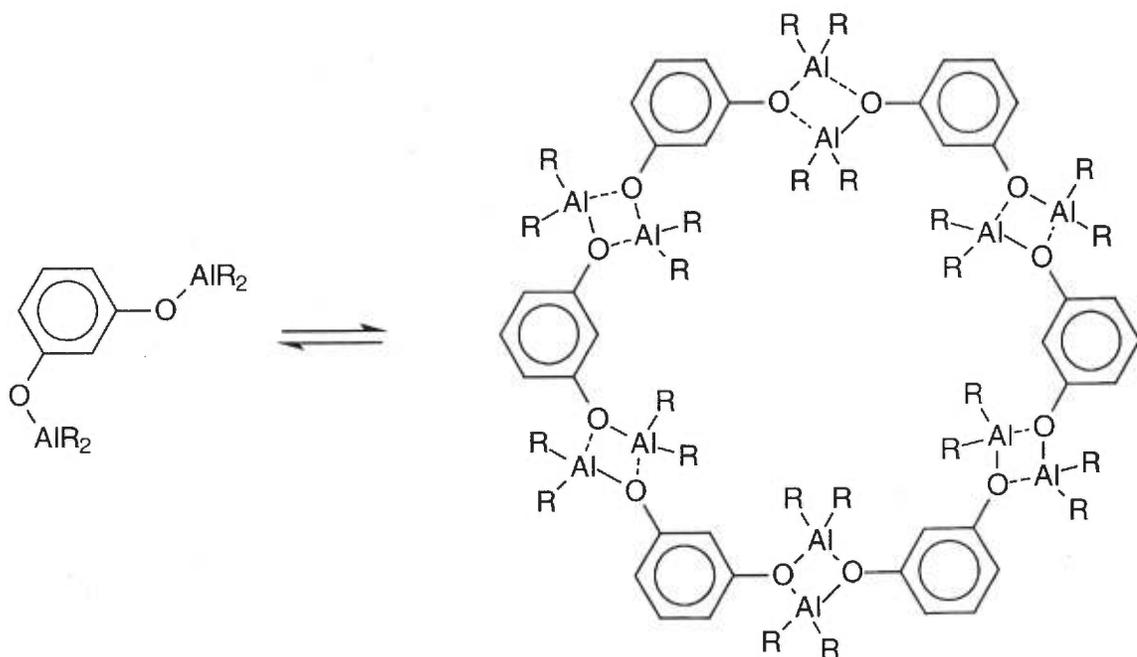


Figure 4-4. Structure de l'hexamère cyclique accessible à l'analogue alane du résorcinol. Il est à noter la présence de douze groupements alkyles potentiellement orientés vers le centre du macrocycle.

Il est à noter que le composé pourrait effectuer une rotation de  $90^\circ$  autour de la liaison C-O pour adopter une conformation où les groupements alkyles se retrouvent vers le haut et le bas, perpendiculaires au cycle (Figure 4-5).

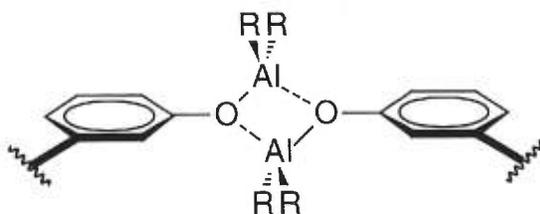


Figure 4-5. Le cycle à quatre membres formé pourrait effectuer une rotation de  $90^\circ$  autour des liaisons C-O pour tenter de minimiser les interactions stériques au centre d'un macrocycle.

Cette conformation minimiserait l'encombrement stérique au centre du cycle. Il n'existe pas d'études qui commentent sur le prix énergétique à payer pour effectuer ce type de rotation. Les phénolates d'aluminium préfèrent légèrement orienter leur liaison O-Al dans le plan du cycle phényle à cause de la participation de l'oxygène à la résonance du système.

Pour contourner le problème potentiel d'encombrement stérique au centre d'un assemblage cyclique, nous avons décidé d'utiliser un analogue du résorcinol qui comporte deux "espaceurs" phényles entre les fonctions hydroxyles et le cycle benzénique central (Figure 4-6).

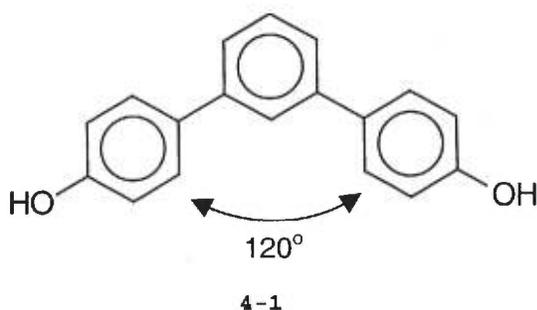
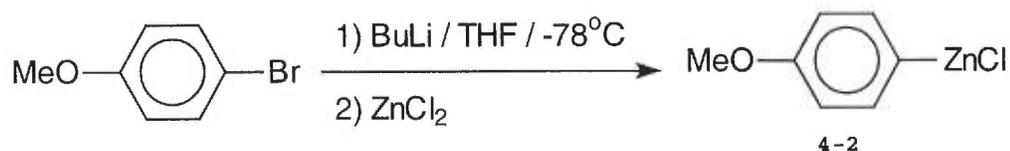


Figure 4-6. Le diphérol proposé comporte des espaceurs phényles entre le cycle benzénique central et les groupes hydroxyles.

#### 4.1.1 Synthèse du diphérol 4-1.

Ce diphérol est obtenu après trois étapes synthétiques. Premièrement, nous avons formé le composé zincique **4-2** à partir du 4-bromoanisole en deux étapes: nous avons traité le 4-bromoanisole avec un équivalent de butyllithium pour effectuer la transmétallation et ensuite nous avons ajouté un équivalent de chlorure de zinc(II) (Équation 4-1).

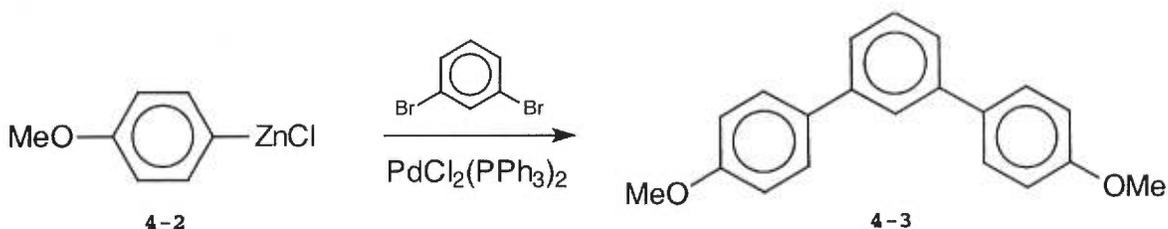
Équation 4-1



Ensuite, nous avons effectué le couplage du composé zincique **4-2** avec le 1,3-dibromobenzène. Nous avons placé deux équivalents du produit **4-2** avec un équivalent

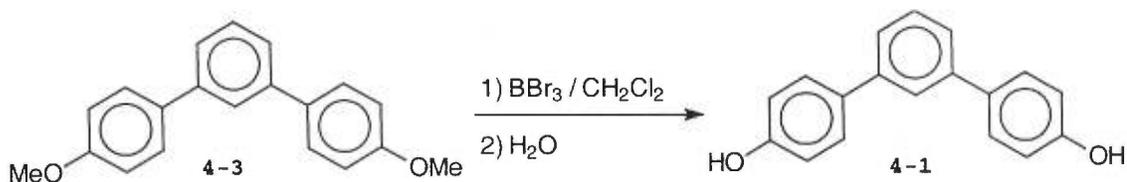
de 1,3-dibromobenzène en présence d'un catalyseur de palladium(II) et nous avons porté à reflux pour la nuit (Équation 4-2). Dans cette réaction, nous avons utilisé le dichlorobis(triphénylphosphine)palladium(II) comme catalyseur et nous avons obtenu le 4,4''-diméthoxy-*m*-terphényle (**4-3**) dans un rendement de 29%.

Équation 4-2



Finalemment, nous avons effectué une étape de déprotection classique. Nous avons placé le 4,4''-diméthoxy-*m*-terphényle (**4-3**) en présence d'un excès de bromure de bore(III). Après avoir agité à température ambiante pendant quelques heures, nous avons précipité le diphéol en ajoutant de l'eau (Équation 4-3). Une filtration suivie de quelques lavages nous a permis d'obtenir le *m*-terphényl-4,4''-diol (**4-1**) pur dans un rendement de 98%.

Équation 4-3



En dissolvant le *m*-terphényl-4,4''-diol (**4-1**) dans l'éthanol et laissant diffuser une couche d'hexane, nous avons réussi à recristalliser un échantillon propice à une étude par diffraction de rayons-X.

#### 4.1.2 Structure cristalline du *m*-terphényl-4,4''-diol 4-1.

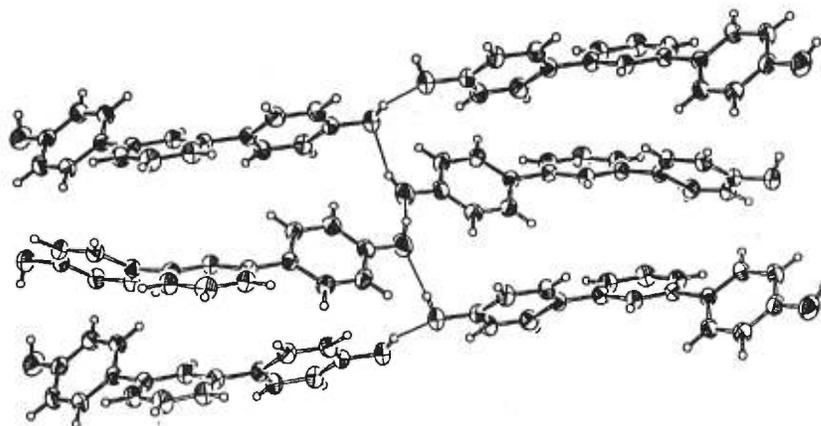


Figure 4-7. Représentation ORTEP de l'agrégation du diphenol 4-1 dans le cristal.

On voit dans cette structure que le diphenol 4-1 s'associe sous une forme polymérique par empilement (Figure 4-7). Les fonctions hydroxyles s'associent hors du plan formé grossièrement par le coeur *m*-terphényle en formant une sorte de ruban. Les coeurs *m*-terphényle se placent approximativement parallèles pour minimiser les interactions stériques et favoriser les interactions de type  $\pi$  stacking. Nous notons également que les cycles phényles d'une même molécule ne sont pas placés dans le même plan, une déformation probablement due aux répulsions stériques entre les hydrogènes des phényles. Les cycles phényles terminaux sont tournés d'un peu plus de  $30^\circ$  par rapport au phényle central.

#### 4.2 Le 25,27-dihydroxy-26,28-diméthoxycalix[4]arène (4-5).

Le deuxième diphenol que nous avons proposé est directement inspiré des travaux de Jones, Bott *et al.*<sup>43</sup> Dans leurs travaux, ils traitent le *t*-butylcalix[4]arène avec  $(\text{H}_3\text{AlNMe}_3)_2$  pour former un calixarène avec un aluminium portant trois substituants phénoxydes:  $\text{Al}(\text{OR})_3$  (Figure 4-8).

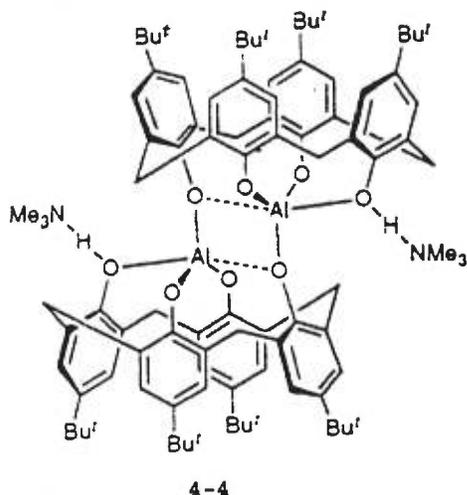


Figure 4-8. Structure obtenue par Bott et al.

Comme le montre bien la structure, cette molécule s'associe avec une autre molécule identique à l'aide d'interactions entre les atomes d'aluminium et les atomes d'oxygène pour former un dimère lié par deux interactions intermoléculaires de type acide - base de Lewis formant un cycle à quatre membres.

Nous avons proposé le calix[4]arène analogue 4-5 mais qui, après avoir réagi avec un réactif alane, posséderait la capacité de se reconnaître face-à-face pour former un dimère lié par quatre interactions entre acide et base de Lewis (Figure 4-9 et Figure 4-10). Pour représenter l'arrangement tridimensionnel de la structure des calix[4]arènes, nous utiliserons une schématisation.

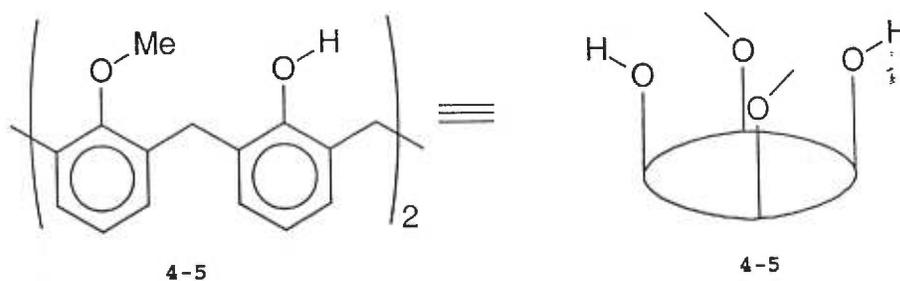


Figure 4-9. 25,27-Dihydroxy-26,28-diméthoxycalix[4]arène (4-5) et schématisation de sa structure.

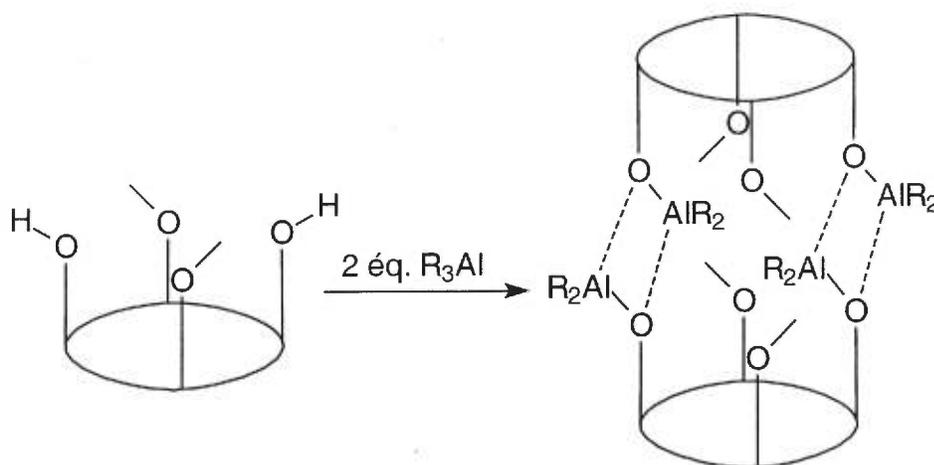


Figure 4-10. Alumination du dihydroxycalix[4]arène 4-5.

En plus de confirmer l'application de ce type d'interaction intermoléculaire en chimie supramoléculaire, un tel dimère formerait un assemblage contenant une cavité bien définie capable d'emprisonner des hôtes, d'une façon analogue aux structures développées par Rebek possédant des propriétés catalytiques ( section 1.1.2.1).

#### 4.2.1 Réactivité envers les trialkylalanes.

Bott *et al.* ont utilisé un composé d'aluminium très réactif, le  $(\text{H}_3\text{AlNMe}_3)_2$ , et ils ont obtenu une molécule qui contient un atome d'aluminium substitué par trois groupes phénolates. La grande réactivité de ce composé peut être expliquée par le très faible encombrement stérique autour de l'atome d'aluminium central et des hydrogènes qui participent à la réaction. Nous espérons que l'utilisation d'un composé aluminium moins réactif, comme les trialkylalanes, nous permettrait d'obtenir sélectivement un produit qui contiendrait deux atomes d'aluminium substitués par un phénolate (Figure 4-11).

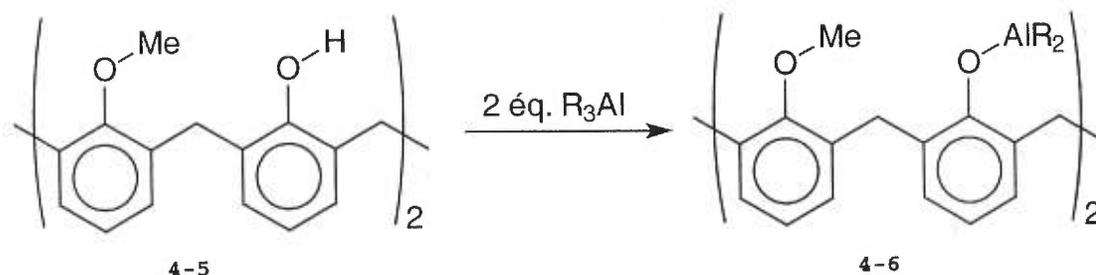
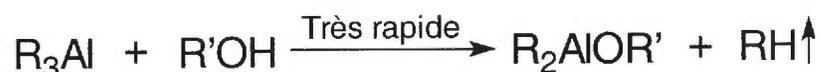


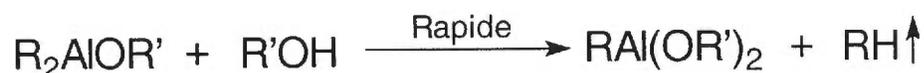
Figure 4-11. Réaction de formation du bis(phénolate de dialkylalane) désiré 4-6.

En effet, nous savons que la première attaque d'un réactif comme un phénol sur un trialkylalane conduit rapidement à la formation d'un phénolate de dialkylalane et dégage un équivalent d'alcane gazeux (Équation 4-4). Une deuxième attaque d'un phénol sur ce phénolate de dialkylalane est normalement plus lente mais possible et irréversible (Équation 4-5). Cette baisse de réactivité peut être expliquée par une combinaison de facteurs potentiels: 1) augmentation de l'encombrement stérique autour de l'aluminium quand on remplace un petit groupement alkyle avec un substituant plus encombrant; 2) réduction de l'acidité de l'atome d'aluminium quand il est substitué par des alcoolates (qui sont des électrodonneurs); 3) le composé généré après la première attaque forme des agrégats moléculaires complexes (dus à la possibilité de former des interactions O-Al intermoléculaires); et 4) possibilité que la force des liens C-Al soit affaiblie par la présence d'un lien O-Al. Les travaux de Barron *et al.* exploitent cette différence de réactivité pour obtenir exclusivement des phénolates de dialkylalane en ajoutant un seul équivalent de trialkylalane.<sup>23d,44</sup>

Équation 4-4



Équation 4-5



Étant donné que le 25,27-dihydroxy-26,28-diméthoxycalix[4]arène (4-5) ne contient que deux fonctions hydroxyles, nous n'avons pas à considérer la possibilité de la formation d'un triphénolate d'aluminium. Une troisième attaque d'un nucléophile est beaucoup plus lente et ne se produit habituellement qu'avec des réactifs petits ou des conditions expérimentales extrêmes.

Mais dans notre cas, un facteur majeur joue contre la formation de ce produit. La deuxième attaque sur l'aluminium est normalement plus lente que la première si elle est *intermoléculaire*, mais le 25,27-dihydroxy-26,28-diméthoxycalix[4]arène (**4-5**) est probablement assez flexible pour permettre au deuxième groupement hydroxyle d'attaquer de façon *intramoléculaire* le phénolate de dialkylalane formé après la première attaque (Figure 4-12).

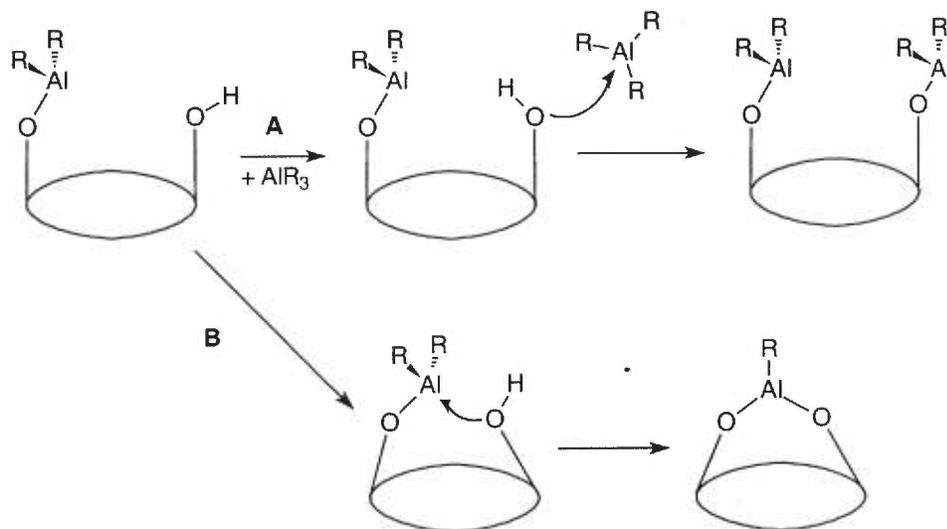


Figure 4-12. Les deux voies réactionnelles possibles lorsque le dihydroxycalix[4]arène **4-5** réagit avec des trialkylalanes.

Cette deuxième substitution *intramoléculaire* (voie **B**) pourrait être plus rapide qu'une deuxième substitution *intermoléculaire* (voie **A**). Donc, nous formerions majoritairement le diphénolate d'alkylalane où les deux groupements hydroxyles ont attaqué le même alkylalane. Conscients des facteurs en présence, nous avons donc tenté l'expérience. La synthèse du dihydroxycalix[4]arène **4-5** fut effectuée telle que décrite dans la littérature.<sup>45</sup>

### 4.3 Réaction avec les trialkylalanes.

Après avoir synthétisé les deux diphénoles **4-1** et **4-5**, nous en avons traité une suspension tour à tour avec deux équivalents de triméthyl-, triéthyl- et triisobutylalane. Dans tous les cas, nous avons observé un dégagement gazeux et une solubilisation partielle ou complète du diphénoles en suspension.

Premièrement, nous avons remarqué que la solubilité des composés alanes formés suit la progression attendue:  $\text{Me}_3\text{Al} < \text{Et}_3\text{Al} < i\text{-Bu}_3\text{Al}$ . De plus, le dihydroxycalix[4]arène **4-5** forme des composés plus solubles que le diphénol **4-1** lorsque nous le traitons avec des trialkylalanes, comme nous pourrions nous attendre d'un analogue alane d'un diphénol susceptible de former des dimères plutôt que des oligomères plus complexes.

Avec les produits solubles dans le pentane, nous avons essayé la technique de cristallisation par évaporation dont le montage est décrit à la section 2.1.4. Si, par contre, le produit était soluble dans le toluène mais non dans le pentane, nous avons déposé une couche de pentane au-dessus d'une solution de notre composé dissous dans le toluène et nous l'avons laissé diffuser. En utilisant cette dernière technique de cristallisation, nous avons obtenu des cristaux du composé alane formé lorsque nous traitons une suspension du dihydroxycalixarène **4-5** avec deux équivalents de triméthylalane. Par contre, avec le *m*-terphényl-4,4'-diol (**4-1**), nos efforts de cristallisation restèrent sans succès.

#### 4.3.1 Structure de l'analogue alane 4-7 du dihydroxycalix[4]arène.

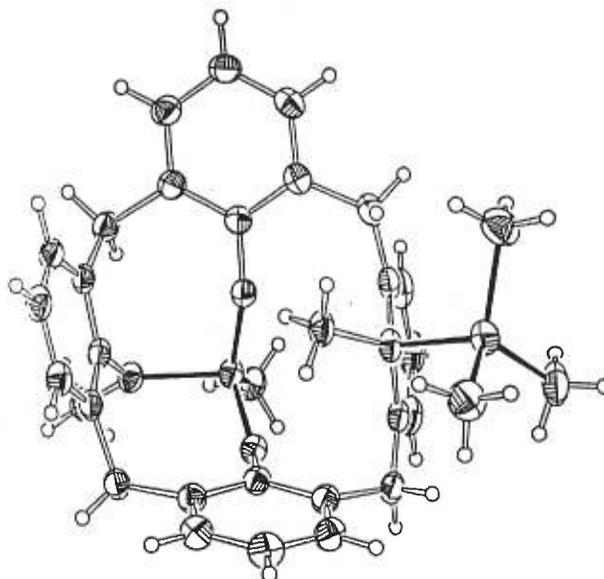


Figure 4-13 Représentation ORTEP de l'agrégation de l'analogue alane (4-7) du dihydroxycalix[4]arène dans le cristal.

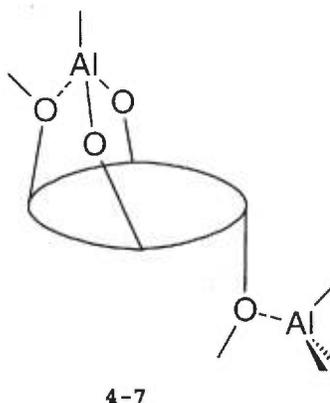


Figure 4-14. Espèce moléculaire présente dans le cristal.

La Figure 4-14 montre la structure cristalline de l'analogue alane **4-7** du 25,27-dihydroxy-26,28-diméthoxycalix[4]arène. On note deux éléments majeurs dans cette structure: un seul triméthylalane a réagi avec les deux fonctions phénols et il n'y a aucune reconnaissance intermoléculaire de deux calixarènes basée sur des interactions entre les atomes d'aluminium et les atomes d'oxygène.

Nous avons prédit la possibilité de former un produit contenant un diphénolate de méthylalane. C'est ce que nous avons formé ici. Une substitution intramoléculaire par le deuxième groupement phénol fut plus rapide que la substitution intermoléculaire espérée. Cet aluminium est d'ailleurs encore assez acide pour favoriser la complexation intramoléculaire de l'oxygène d'un des deux groupes méthoxyles présents sur le calixarène. Comme les deux groupements phénol ont réagi sur le même atome d'aluminium, le deuxième équivalent de trialkylalane a dû complexer l'oxygène le plus basique de la structure, celui qui fait partie du groupement méthoxyle qui n'a pas complexé sur le premier aluminium. Le composé formé est donc raisonnable.

On remarque aussi l'absence de toute interaction intermoléculaire forte entre deux calixarènes. Le composé comporte deux atomes d'aluminium tétracoordonnés qui n'interagissent aucunement avec une deuxième base de Lewis.

La structure monomérique obtenue est normale. On est en présence d'aluminium(III) qui est connu pour favoriser des composés où il est tricoordonné (comme

les trialkylalanes) ou tétracoordonné (comme dans plusieurs des composés formés en présence d'une base de Lewis peu encombrée) (Figure 4-15).

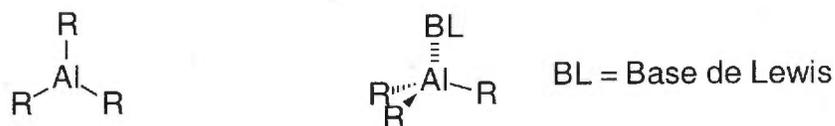


Figure 4-15. Schéma illustrant la structure générique d'un composé d'aluminium tricoordonné et tétracoordonné.

Dans la structure représentée à la Figure 4-13, on note des distances O-Al de 1,7186(16); 1,7211(19); 1,8930(18) et 1,9920(18) Å. Les distances de 1,7186(16) et 1,7211(19) Å correspondent aux liaisons O-Al entre les deux groupements phénolates et l'atome d'aluminium ne portant qu'un seul groupement méthyle. Ces liaisons sont particulièrement courtes comparées à une longueur typique de 1,844 Å et dénotent un lien covalent formel très fort entre l'atome d'aluminium et les atomes d'oxygènes de ses deux substituants phénolates. La distance de 1,8930(18) Å entre l'atome d'aluminium portant un seul groupement méthyle et l'oxygène d'un des deux groupements méthoxyles est un peu plus grande que la longueur typique d'un lien O-Al (1,844 Å) et suggère une complexation forte entre ces deux atomes. La distance de 1,9920(18) Å correspond à la longueur de la liaison O-Al qu'on retrouve entre l'aluminium du groupement triméthylalane et l'oxygène du deuxième groupement méthoxyle. Cette distance est très longue quand nous la comparons à la valeur typique d'un lien O-Al et nous l'associons à une complexation relativement faible entre un triméthylalane et l'oxygène du deuxième groupement méthoxyle du calixarène.

On remarque aussi qu'un des quatre cycles aromatiques du calixarène a effectué une rotation et pointe vers le bas, probablement pour minimiser ses interactions stériques avec les nombreux atomes présents au centre de l'analogue alane du dihydroxycalix[4]arène. Dans la chimie des calixarènes, on réfère à cette conformation comme celle d'un cône partiel<sup>46</sup>. Il est à noter que le substituant méthyle du diphenolate de méthylalane pointe directement vers le haut et cache efficacement l'aluminium auquel il est lié. Cette géométrie décourage probablement toute tentative de complexation intermoléculaire.

Autour de l'aluminium au coeur du diphenolate de méthylalane nous observons des angles de  $112,97(8)^\circ$ ,  $98,79(7)^\circ$ ,  $99,54(6)^\circ$ ,  $122,48(9)^\circ$ ,  $113,29(8)^\circ$  et  $105,29(8)^\circ$ . L'angle de  $112,97(8)^\circ$  décrit la distance angulaire entre les deux atomes d'oxygène des groupements phénolates liés à l'aluminium. Les grands angles de  $113,29(8)^\circ$  et de  $122,48(9)^\circ$  décrivent les angles qui séparent chacun des deux atomes d'oxygène des groupements phénolates et l'atome de carbone lié au même atome d'aluminium. Les petits angles de  $98,79(7)^\circ$  et de  $99,54(6)^\circ$  décrivent les angles entre les deux atomes d'oxygène des groupements phénolates liés à l'atome d'aluminium et l'atome d'oxygène du groupement méthoxyle qui est complexé à cet aluminium. Le dernier angle décrit la distance angulaire entre ce dernier atome d'oxygène et l'atome de carbone lié directement à l'aluminium. Si on regarde les angles présents autour de l'aluminium sans considérer l'atome d'oxygène du méthoxyle ( $112,97(8)^\circ$ ,  $113,29(8)^\circ$  et  $122,48(9)^\circ$ ), on pourrait considérer la géométrie autour de l'aluminium comme approximativement tétraédrique mais aplani au-delà des angles idéaux de  $109^\circ 28'$  qu'on retrouve dans un tétraèdre parfait. Cette déviation pourrait être due à une interaction plus faible avec le quatrième atome (l'oxygène du groupement méthoxyle) et être présentée comme une structure intermédiaire entre un tétraèdre qu'on pourrait retrouver autour d'un aluminium tétracoordonné et une géométrie trigonale plane qu'on pourrait retrouver autour d'un aluminium tricoordonné.

Autour de l'aluminium au centre du groupement triméthylalane, nous observons des angles de  $114,69(13)^\circ$ ,  $116,58(12)^\circ$ ,  $113,02(12)^\circ$ ,  $101,81(9)^\circ$ ,  $102,00(9)^\circ$ , et  $105,13(9)^\circ$ . Les plus grands angles ( $114,69(13)^\circ$ ,  $116,58(12)^\circ$ ,  $113,02(12)^\circ$ ) décrivent la séparation angulaire entre les trois atomes de carbones liés à l'aluminium. Les plus petits angles ( $101,81(9)^\circ$ ,  $102,00(9)^\circ$ , et  $105,13(9)^\circ$ ) décrivent l'angle entre l'atome d'oxygène complexé à l'atome d'aluminium et chacun des trois atomes de carbones liés à cet atome d'aluminium. Les angles entre les atomes de carbones sont à mi-chemin entre l'angle idéal pour une géométrie trigonale planaire ( $120^\circ$ ) et l'angle idéal pour une géométrie tétraédrique ( $109^\circ 28'$ ). Nous interprétons la géométrie autour de cet aluminium comme une géométrie trigonale mais où l'interaction faible d'un oxygène avec l'orbitale vide de l'aluminium induit une pyramidalisation partielle vers une géométrie tétraédrique.

Avec le composé que nous avons obtenu (voir Figure 4-14), l'aluminium devrait adopter une configuration pentacoordonnée s'il complexait avec un oxygène de plus, d'une façon analogue à la structure de Bott *et al.* (voir Figure 4-8). Même si une

pentacoordination est possible, elle est plutôt une exception qu'une règle.<sup>17,23b,23c</sup> Notre composé ne semble pas contenir les éléments stériques, géométriques ou électroniques lui permettant d'établir cette pentacoordination nécessaire pour une interaction aluminium - oxygène supplémentaire intermoléculaire. Dans la structure dimérique **4-4** obtenue par Bott *et al.*, la géométrie autour de l'aluminium est particulière: elle est approximativement pyramidale à base triangulaire.

## 5 Chapitre 5: Conclusion.

### 5.1 Conclusion des études sur les pyridin-2-ones.

Nous avons formé et cristallisé plusieurs analogues alanes de pyridin-2-ones. Nos résultats confirment nos attentes initiales concernant les propriétés chimiques et associatives de ces composés alanes. Les produits sont des centaines de fois plus solubles dans les solvants organiques non polaires que leurs analogues non alanes. Ils interagissent fortement ensemble et s'associent de façon réversible. Ils forment également des structures très similaires à leurs analogues qui utilisent les ponts hydrogène pour contrôler leur agrégation. Notre expérience nous a d'ailleurs démontré que la conversion d'une structure à base de ponts hydrogène en son analogue alane se fait en une seule étape rapide et propre.

Avec les pyridin-2-ones, nous avons également exploré les limitations de notre approche. Les composés alanes que nous synthétisons sont très sensibles aux traces d'oxygène et d'eau. De plus, leur très grande solubilité cause parfois des difficultés lors de la cristallisation. La plus grande limitation réside dans notre dépendance envers les études par diffraction de rayons-X pour obtenir plusieurs informations cruciales sur l'agrégation des composés alanes formés. Par exemple, n'ayant pas obtenu d'échantillon cristallin de l'analogue alane de la dipyridin-2-one **2-12**, nous ne pouvons conclure sur son type d'agrégation: formation d'un trimère cyclique ou d'un ruban oligomérique.

La tétrapyridin-2-one **2-20** nous a confrontés à un obstacle imprévu: certains produits semblent être trop peu solubles pour réagir avec les trialkylalanes. Ce résultat nous a surpris et a dévié notre étude vers la synthèse de précurseurs plus solubles dans les solvants peu polaires.

L'intérêt d'assembler des réseaux supramoléculaires infinis qui seraient retenus fortement par des interactions acide - base de Lewis est toujours énorme. On pourrait espérer former des analogues organométalliques aux zéolites. Ces réseaux seraient possiblement assez robustes pour permettre l'échange d'invités sans que leur structure en

soit affectée. Pour obtenir des réseaux robustes, il faut des interactions fortes, mais aussi des interactions nombreuses.

Même si les pyridin-2-ones sont les composés qui nous ont permis d'obtenir le plus d'information sur leurs analogues alanes, il existe peu de composés contenant quatre unités pyridin-2-ones ou plus ayant la solubilité nécessaire pour réagir efficacement avec les trialkylalanes. Un espoir serait de développer des dérivés alanes moins réactifs mais qui conservent les propriétés associatives des alkylalanes. Nous pourrions alors utiliser des solvants plus polaires et des conditions plus agressives. Quelques efforts timides ont été faits dans cette direction par notre groupe, mais aucun résultat solide n'a encore été obtenu.

## 5.2 Conclusion de l'étude des acides carboxyliques.

Malgré le manque de résultats encourageants avec les acides carboxyliques, ce type de composé reste très prometteur. Leur synthèse est simple et la solubilité des triacides synthétisés est intéressante. Malgré nos efforts et ceux de certains autres groupes auparavant, il n'existe pas de structure cristalline de monocarboxylate de dialkylalane dans les annales de la chimie organométallique.

Pour cette étude, nous avons synthétisé plusieurs nouveaux composés comportant plus d'un groupe carboxyle et nous en avons cristallisé deux. La structure cristalline du diacide **3-3** est typique et n'a rien de remarquable. La structure cristalline du triacide **3-12** comporte des éléments intéressants. En outre, l'analogue tétraacide **3-11** cristallise pour donner des couches bidimensionnelles et notre triacide s'assemble en agrégat tridimensionnel complexe. Les facteurs impliqués pourraient bien intéresser les chimistes qui explorent les facteurs contrôlant la géométrie supramoléculaire de ce type de composé. De plus, la structure cristalline tridimensionnelle du triacide **3-12** comporte deux types de canaux différents de grande dimension.

Il serait intéressant d'explorer plus à fond la réactivité des acides carboxyliques envers les composés d'aluminium et optimiser une approche expérimentale ou chimique qui permettrait de cristalliser des analogues alanes d'acides carboxyliques. Le potentiel des acides carboxyliques dans cette approche est énorme mais inexploité.

### 5.3 Conclusion de l'étude des diphénols.

La littérature contient un grand nombre de structures où des analogues alanes de phénols se reconnaissent pour former des dimères. Nous inspirant de ces précédents, nous avons cherché à former des structures plus complexes. Notre premier essai, avec le diphénol **4-1**, parut prometteur mais nous n'avons pas obtenu de structure cristalline qui nous aurait renseignés précisément sur l'agrégation du composé alane formé. Nous avons tout de même cristallisé le diphénol **4-1** et avons observé la présence d'une agrégation supramoléculaire infinie par couche. Cet agrégat supramoléculaire ne comporte malheureusement pas de grandes cavités ou de structures inusitées qui pourrait en faire un centre d'intérêt.

Notre deuxième essai, avec le 25,27-dihydroxy-26,28-diméthoxycalix[4]arène (**4-5**) était plus téméraire. Un précédent de la littérature documentait la formation d'un triphénolate d'aluminium dans des conditions légèrement différentes que nous utilisons. Même si nous n'obtenions pas le phénolate de dialkylalane **4-6** espéré, nous espérons que le composé obtenu formerait quand même un agrégat supramoléculaire intéressant. Le composé comporte quelques informations intéressantes mais ne s'associe pas d'une façon intermoléculaire.

Ce résultat nous assure qu'il y a plus de subtilité impliquée dans ce type de reconnaissance moléculaire que de simplement substituer un des groupements autour de l'aluminium par un phénolate. En effet, on pourrait espérer que la force de l'interaction entre un atome d'aluminium et un atome d'oxygène favoriserait la formation d'un complexe supramoléculaire dans presque n'importe quel composé de ce type.

### 5.4 Conclusion globale et perspectives futures.

Notre étude nous a fourni des informations intéressantes et prometteuses, mais ce n'est que la pointe de l'iceberg. Il reste beaucoup de travail à accomplir dans l'utilisation d'interactions acide - base de Lewis en chimie supramoléculaire. Nos résultats et les précédents de la littérature démontrent clairement le potentiel de l'approche.

Il serait très intéressant de généraliser cette approche à d'autres fonctionnalités. Nous pouvons penser aux amides, aux urées, aux alcools, aux amines et même aux diaminotriazines, une unité de reconnaissance très étudiée dans notre groupe présentement (Figure 5-1).

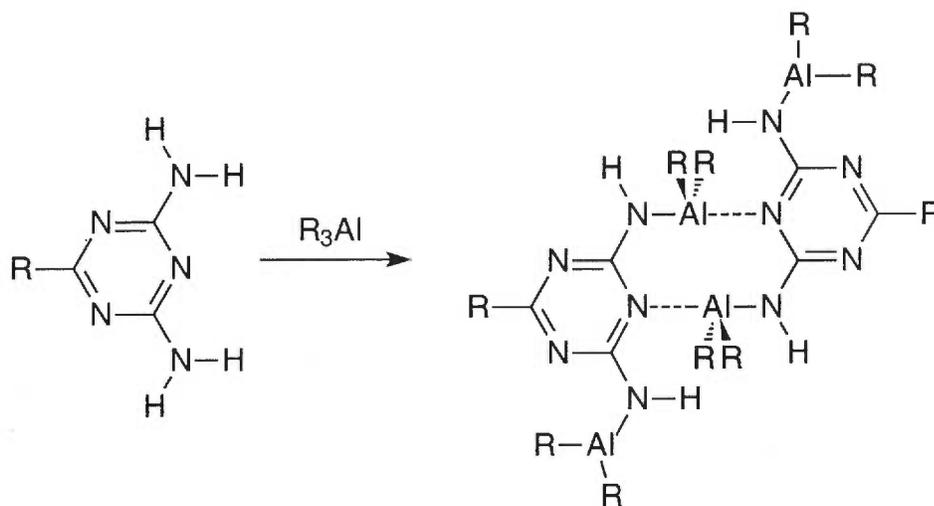


Figure 5-1. Alumination d'une diaminotriazine et reconnaissance possible de son analogue alane.

Il serait également intéressant de développer des dérivés alanes moins réactifs et qui seraient susceptibles d'être manipulés à l'air ou en présence de composés polaires comme les alcools. Une approche possible consisterait à remplacer deux groupements alkyles d'un trialkylalane par des composés alkoxydes volumineux. La présence de deux liens Al-O rendrait l'aluminium moins acide et moins réactif et l'encombrement stérique de ces substituants interférerait avec les attaques nucléophiles indésirables (Figure 5-2). Le composé aluminium formé conserverait un groupement alkyle susceptible de réagir avec un nucléophile choisi.

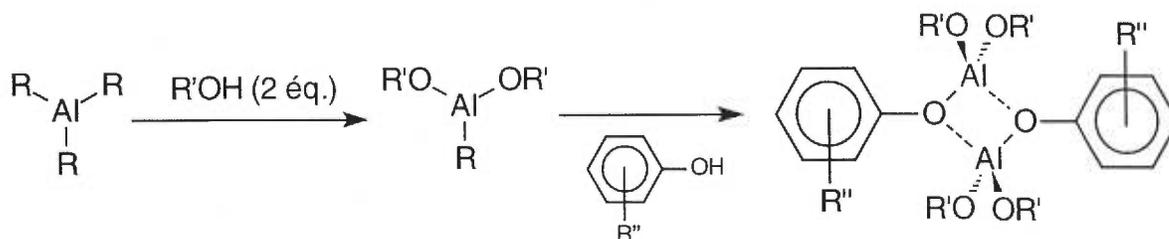


Figure 5-2. Le remplacement de deux groupes alkyles par des alkoxydes.

Le développement de nouveaux types d'interactions intermoléculaires en chimie supramoléculaire est important. Il nous donne accès à une multitude de nouvelles structures comportant des caractéristiques impossibles à dupliquer avec des structures liées à l'aide de ponts hydrogène. On peut espérer assembler des structures plus rigides, comportant des fonctionnalités réactives et plus faciles à assembler. Ce travail est un pas dans cette direction et l'effort est soutenu par plusieurs groupes de chercheurs téméraires. Nous sommes à un moment fascinant dans le développement de la chimie supramoléculaire et l'avenir nous réserve bien des surprises.

## 6 Considérations générales sur la partie expérimentale.

### 6.1 Résonance magnétique nucléaire.

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  ont été enregistrés soit avec un appareil Bruker AMX-300 (à la fréquence de 300 MHz pour  $^1\text{H}$  ou 75,4 MHz pour  $^{13}\text{C}$ ) ou un appareil Bruker AMX-400 (à la fréquence 400 MHz pour  $^1\text{H}$  ou 100,6 MHz pour  $^{13}\text{C}$ ) dans des tubes de 5 mm. Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) ont été mesurés en partie par millions (ppm) par rapport à une référence interne qui était soit le chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\delta \text{ } ^1\text{H} = 7,265$  ppm et  $\delta \text{ } ^{13}\text{C} = 76,9$  ppm) ou le diméthylsulfoxyde (DMSO,  $\delta \text{ } ^1\text{H} = 2,49$  ppm et  $\delta \text{ } ^{13}\text{C} = 39,5$  ppm).

Pour décrire les spectres, nous employons les symboles suivants: s, singulet; d, doublet; t triplet; q, quadruplet; m, multiplet; dd, doublet dédoublé. On exprime les constantes de couplage (J) en Hz.

### 6.2 Spectroscopie infrarouge et spectrométrie de masse.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés avec un appareil FT-IR Perkin-Elmer 1600 à simple faisceau. Les spectres de masse (SM) et la détermination des masses exactes ont été déterminés par le Centre Régional de Spectroscopie de Masse du Département de Chimie de l'Université de Montréal avec un spectromètre de masse Kratos MS-50 TATC de géométrie EBE ou avec un spectromètre de masse VG Autospec Q de géométrie EBEq par impact électronique (IE), par bombardement rapide d'atomes dans une matrice de thioglycérol (THIO) ou dans une matrice d'alcool nitrobenzylique (NBA).

### 6.3 Réactions nécessitant des conditions anhydres.

Les réactions nécessitant des conditions anhydres ont été effectuées sous atmosphère d'azote prépurifié ou d'argon. La verrerie utilisée a été séchée à 140°C pendant une nuit ou séchée avec une flamme et ensuite refroidie sous un courant d'azote. La manipulation des produits sensibles à l'humidité ou à l'oxygène a été effectuée à l'intérieur d'une boîte à gants Vacuum/Atmospheres M040-1 sous atmosphère d'argon.

### 6.4 Purification et séchage des solvants.

Les manipulations nécessitant des conditions anhydres ont été effectuées en utilisant des solvants séchés. Les manipulations impliquant des alkylalanes ont été effectuées en utilisant des solvants séchés, dégazés et entreposés sur tamis moléculaire de 4 Å.

Le tétrahydrofurane (THF) et l'éther ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) ont été séchés sur sodium métallique en utilisant la benzophénone comme indicateur. Le dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) a été séché sur hydrure de calcium ou sur pentaoxyde de phosphore. La triéthylamine a été séchée sur hydroxyde de potassium. La N,N-diméthylformamide a été distillée à une pression de 10 mm de mercure et a été séchée à l'aide de tamis moléculaires de 4 Å. Le toluène a été séché sur du sodium métallique sans indicateur. Le pentane a été séché sur pentaoxyde de phosphore.

Nous avons dégazé les solvants à l'aide de deux techniques différentes. Avec la première technique, nous avons placé un ballon contenant le solvant à dégazer dans un bain d'azote liquide jusqu'au gel complet du solvant. Ensuite, nous faisons le vide dans le ballon avec une pompe mécanique et nous le plaçons dans un bain d'acétone jusqu'au dégel complet du solvant. Nous répétons ces manipulations trois à quatre fois. La deuxième technique de dégazage utilisée consiste à faire buller de l'argon dans le solvant sous agitation pendant au moins 30 minutes.

Tous les solvants utilisés pour la chromatographie et les extractions ont été préalablement distillés.

## 6.5 Chromatographie.

Toutes les purifications chromatographiques ont été réalisées selon la procédure par Kahn, Mitra et Still en utilisant du gel de silice Merck 60 (230-400 mesh) comme phase stationnaire.<sup>47</sup>

Les chromatographies sur couche mince ont été faites sur des plaques d'aluminium DC-Alufolien Kieselgel 60 enduite d'une couche de 0,2 mm de gel de silice F<sub>254</sub> de la compagnie E.Merck. La révélation des chromatographies sur couche a été faite avec la lumière ultraviolette ou des vapeurs d'iode.

## 6.6 Divers.

Les points de fusion ont été mesurés avec un appareil Thomas-Hoover et ne sont pas corrigés. Les points de fusion des produits sensibles à l'air et à l'eau ont été pris à partir d'échantillons déposés dans un capillaire qui a été bouché par la suite avec un peu de graisse de silicone.

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le Laboratoire d'Analyse Élémentaire de l'Université de Montréal.

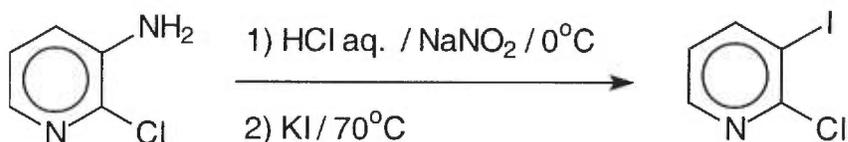
Les évaporations de solvant ont été faites avec un évaporateur rotatif Büchi.

L'évaporation des solvants de solution contenant des produits sensibles a été faite à l'aide d'un montage à distillation sous atmosphère d'azote ou sous un vide obtenu avec une pompe mécanique.

Le butyllithium utilisé fut titré avec du menthol en utilisant le fluorène comme indicateur dans le THF. Le dichlorobis(triphénylphosphine)palladium(II) utilisé comme catalyseur lors de réactions de couplage a été préparé selon la procédure de Hartley.<sup>48</sup> Le tétrakis(triphénylphosphine)palladium (0) utilisé a été préparé selon la procédure décrite par Coulson et entreposé dans le noir à -20°C.<sup>49</sup> Le chlorure de zinc(II) utilisé a été séché sous vide à 100°C pendant 24 heures.

## 7 Partie expérimentale

### 7.1 Synthèse de la 2-chloro-3-iodopyridine (2-7).

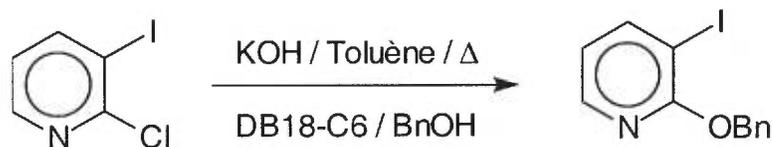


Dans un ballon de 250 mL contenant un barreau magnétique, on place 10 g (78 mmol) de 3-amino-2-chloropyridine, entre 60 et 80 g de glace, 40 mL d'acide chlorhydrique concentré et 40 mL d'eau distillée. On place le ballon sur un bain de glace et on agite vigoureusement. Dans un ballon de 50 ml, on dissout 5,6 g (80 mmol) de nitrite de sodium dans 30 mL d'eau distillée. On place ce ballon dans la glace également. Pendant 5 minutes, on ajoute goutte à goutte la solution de nitrite de sodium à la solution de 3-amino-2-chloropyridine. La solution prend une coloration jaune. On agite pendant 10 minutes. Dans un bêcher de 100 ml, on dissout 13 g (78 mmol) d'iodure de potassium dans 40 mL d'eau distillée. En maintenant toujours les deux solutions près de 0°C, on ajoute lentement la solution d'iodure de potassium à la solution du sel de diazonium formé. On remarque un dégagement gazeux important et la formation d'un précipité brun. On chauffe la solution à 70°C pendant une heure. On laisse refroidir et on extrait la solution avec deux portions de 200 mL de chloroforme. On réunit les portions de chloroforme et on les lave avec 200 mL d'une solution aqueuse saturée de sulfite de sodium puis avec 100 mL d'une solution aqueuse 1 M d'hydroxyde de sodium. On évapore la phase organique à l'aide d'un évaporateur rotatif. Après ce traitement, on obtient un solide brun qu'on sublime à 110°C à une pression de 6 mm de Hg. On recristallise le solide cristallin obtenu dans l'acétate d'éthyle pour finalement obtenir 11 g (47 mmol, 61%) de 2-chloro-3-iodopyridine (2-7) sous forme de plaques cristallines légèrement orangées

Point de fusion	98°C
RMN <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz)	δ 8,36 - 8,34 (m 1H); 8,20 - 8,09 (m 1H); 6,96 - 6,88 (m 1H).
RMN <sup>13</sup> C (CDCl <sub>3</sub> , 75,4 MHz)	δ 154,4; 148,8; 148,7; 123,1; 94,9.

AE	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> ClIN
	calculé: %C=25,09
	%H=1,26
	%N=5,85
	trouvé: %C=25,26
	%H=1,10
	%N=5,70
SM (IE)	238,9; 203,9; 151,0; 114,0; 85,0
Masse exacte (IE)	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> ClIN
	calculée: 238,8998
	trouvée: 238,8992

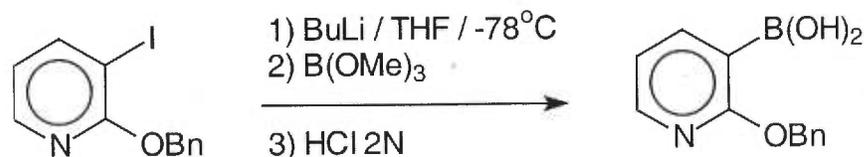
## 7.2 Synthèse de la 2-benzyloxy-3-iodopyridine (2-8).



Dans un ballon de 200 mL contenant un barreau magnétique, 5,6 g (23 mmol) de 2-chloro-3-iodopyridine (**2-7**) furent dissous dans 100 mL de toluène. À cette solution, on ajoute 2,5 mL (24 mmol) d'alcool benzylique, 1,5 g (22 mmol) d'hydroxyde de potassium (80%) finement broyé et 0,50 g (1,4 mmol) de l'éther couronne 2,3,11,12-dibenzo-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadeca-2,11-diène (Dibenzo-18-crown-6). Après avoir monté une trappe de type Dean-Stark, un réfrigérant et un tube de chlorure de calcium à la sortie du montage, on porte à reflux pour la nuit avec agitation vigoureuse. On laisse refroidir à température ambiante avant de décanter le toluène. Le solide noir restant est trituré dans deux portions de 20 mL de dichlorométhane. Les portions organiques sont combinées et évaporées. On obtient un solide huileux brun. Ce solide est distillé sous pression réduite pour produire une huile incolore impure. Une chromatographie sur gel de silice en éluant avec un mélange 4:6 de dichlorométhane et d'hexane permet d'obtenir 4,9 g (16 mmol, 70%) de la 2-benzyloxy-3-iodopyridine (**2-8**) pure sous forme d'une huile incolore.

RMN $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)	$\delta$ 8,15 (dd 1H, $J=4,9$ et $1,7$ Hz); 8,06 (dd 1H, $J=7,5$ et $1,7$ Hz); 7,57 - 7,53 (m 2H); 7,45 - 7,34 (m 3H); 6,67 (dd 1H, $J=7,5$ et $4,9$ Hz); 5,49 (s 2H).
RMN $^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 75,4 MHz)	$\delta$ 161,3; 148,1; 146,5; 137,1; 128,5; 127,7; 127,3; 118,5; 80,5; 68,6.
AE	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{INO}$
	calculé:            %C=46,33
	%H=3,24
	%N=4,50
	trouvé:            %C=46,93
	%H=3,22
	%N=4,45
SM (IE)	311,0; 267,0; 204,9; 184,1; 121,1; 91,0
Masse exacte (IE)	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NOI}$
	calculée:            310,9807
	trouvée:            310,9804

### 7.3 Synthèse de l'acide 2-benzyloxy-pyridin-3-boronique (2-9).

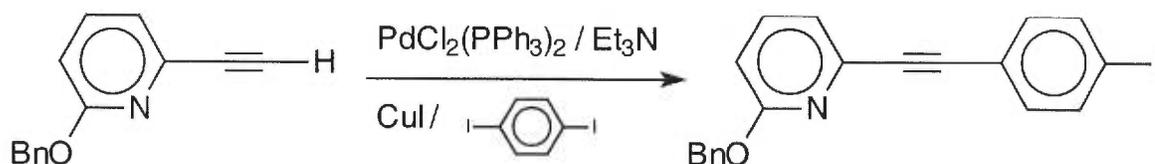


Dans un ballon de 250 mL sec sous atmosphère d'azote contenant un barreau magnétique, 1,0 g (7,9 mmol) de 3-iodo-2-benzyloxy-pyridine (**2-8**) est dissous dans 200 mL de tétrahydrofurane sec. Le ballon est ensuite plongé dans un bain acétone/glace sèche à  $-78^\circ\text{C}$ . Sous agitation vigoureuse, on ajoute à l'aide d'une seringue 1,3 mL (3,3 mmol) d'une solution 2,5M de butyllithium dans l'hexane. La solution est agitée à  $-78^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes. À cette solution, 0,40 mL (4,1 mmol) de triméthylborate est lentement ajouté à l'aide d'une seringue. Le bain est enlevé et la solution est agitée pendant une nuit. Le tétrahydrofurane est évaporé sans chauffer avec un évaporateur rotatif et le solide jaune résultant est dissous dans 50 mL d'acétate d'éthyle. Cette solution

d'acétate d'éthyle est lavée avec trois portions de 50 mL d'une solution aqueuse d'acide citrique 5%. On évapore l'acétate d'éthyle pour obtenir un solide jaune. Une purification chromatographique de ce solide sur gel de silice en éluant avec un mélange 3:7 de d'acétate d'éthyle et d'hexane permet d'obtenir 0,40 g (1,7 mmol, 54%) de l'acide boronique (**2-9**) correspondant sous forme d'un solide blanc.

Point de fusion	déc. 118°C
IR (NaCl)	3531; 3155; 1581; 1441; 1384; 1333; 1242; 1161; 1129; 1089; 1021; 991; 771; 748 cm <sup>-1</sup> .
RMN <sup>1</sup> H (DMSO d <sub>6</sub> , 300 MHz)	δ 8,17 (dd 1H, J=5,0 et 2,1 Hz); 7,9 (s 2H); 7,88 (dd 1H, J=7,0 et 2,1 Hz); 7,48 - 7,45 (m 2H); 7,40 - 7,28 (m 3H); 6,98 (dd 1H, J=7,0 et 5,0 Hz); 5,38 (s 2H).
RMN <sup>13</sup> C (DMSO d <sub>6</sub> , 100,6 MHz)	δ 166,62; 149,15; 145,73; 138,62; 129,36; 128,94; 128,62; 128,25; 118,29; 67,74.
AE	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> BNO <sub>3</sub>
	calculé:            %C=62,93
	%H=5,28
	%N=6,12
	trouvé:            %C=63,19
	%H=4,72
	%N=6,18

#### 7.4 Synthèse du 4-iodo-1-(2-benzyloxy-6-éthynylpyridin-6-yléthynyl)benzène (**2-11**).

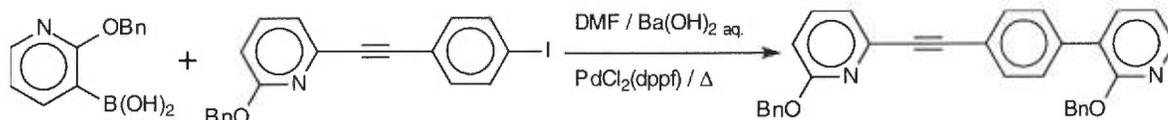


Dans un ballon de 250 mL contenant un barreau magnétique, 5,4 g (26 mmol) de 2-benzyloxy-6-éthynylpyridine<sup>26</sup>, 15 g (44 mmol) de 1,4-diiodobenzène, 0,7 g (1,0 mmol) de dichlorobis(triphénylphosphine)palladium(II), 0,5 g (2,6 mmol) d'iodure de cuivre(I) et 180 mL de triéthylamine sont placés. On laisse agiter vigoureusement à température ambiante pendant quatre jours. Le solvant est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif et

le résidu est dissous dans 150 mL de chloroforme. Cette solution chloroformique est lavée avec deux portions de 150 mL d'eau. On évapore le chloroforme pour obtenir une huile noire très visqueuse. On la purifie par chromatographie sur gel de silice en éluant avec un mélange 1:1 de chloroforme et d'hexane. Une poudre blanche est obtenue et une recristallisation dans l'hexane permet d'obtenir 5,2 g (13 mmol, 48 %) de 4-iodo-1-(2-benzyloxy-pyridin-6-yléthynyl)benzène (**2-11**) pur sous forme de fines aiguilles incolores.

Point de fusion	125°C
RMN <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz)	δ 7,72 (d 2H, J=8,4 Hz); 7,59 (t 1H, J=7,8 Hz); 7,52 - 7,47 (m 2H); 7,44 - 7,32 (m 5H); 7,18 (d 1H, J=7,3 Hz); 6,81 (d 1H, J=8,4 Hz); 5,44 (s 2H).
RMN <sup>13</sup> C (CDCl <sub>3</sub> , 75,6 MHz)	δ 163,4; 139,9; 138,6; 137,5; 137,0; 133,4; 128,4; 128,1; 127,9; 121,9; 121,0; 111,6; 94,98; 90,1; 87,6; 67,9.
AE	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> INO
	calculé:            %C=58,41
	%H=3,43
	%N=3,41
	trouvé:            %C=58,61
	%H=3,41
	%N=3,49
SM (NBA)	412, 307, 154, 77, 51.
Masse exacte (IE)	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> INO
	calculée:            412.01984
	trouvée:            412.01840

### 7.5 Synthèse du 1-[(2-benzyloxypyridin-6-yl)éthynyl]-4-(2-benzyloxypyridin-3-yl)benzène (2-22).



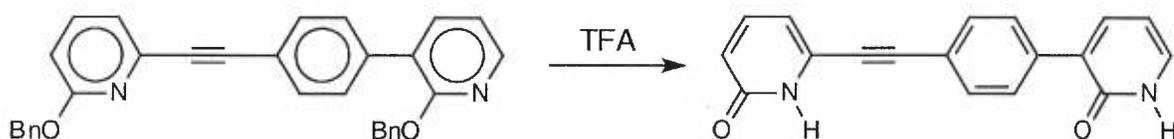
On dépose 0,20 g (0,87 mmol) de l'acide boronique **2-9** dans un ballon de 50 mL contenant un barreau magnétique. 16 mL de N,N-diméthylformamide et 6 mL d'une solution aqueuse contenant 0,63 g (2,0 mmol) d'hydroxyde de barium(II) octahydrate sont ajoutés. On ajoute également 0,35 g (0,85 mmol) de la 2-benzyloxy-6-(4-iodophényléthynyl)pyridine (**2-11**) et 0,25 g (0,037 mmol) de dichloro[bis(diphénylphosphino)ferrocène]palladium(II). Cette solution est portée à reflux pendant la nuit. On laisse la solution refroidir à température ambiante avant de la verser dans 100 mL de dichlorométhane. La solution organique obtenue est lavée avec trois fractions de 150 mL d'eau distillée. La phase organique est évaporée à l'aide d'un évaporateur rotatif et le solide obtenu est chromatographié sur gel de silice en utilisant un éluant composé d'un mélange 4:1 de dichlorométhane et d'hexane. On récupère un solide blanc huileux et on le recristallise dans un mélange d'acétate d'éthyle et d'hexane. Les eaux mères sont évaporées à l'aide d'un évaporateur rotatif et le solide résultant est recristallisé de la même façon. On combine les deux échantillons recristallisés pour obtenir 0,26 g (0,57 mmol, 65%) de 1-[(2-benzyloxypyridin-6-yl)éthynyl]-4-(2-benzyloxypyridin-3-yl)benzène (**2-22**) pur sous forme de fines aiguilles incolores.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ 8,23 (d 1H, J=4,6 Hz); 7,8 (m 5H); 7,66 - 7,53 (m 3H); 7,49 - 7,31 (m 8H); 7,22 (d 1H, J=7,2 Hz); 7,02 (dd 1H, J=7,2 et 5,0 Hz); 6,83 (d 1H, J=8,3 Hz); 5,54 (s 2H); 5,50 (s 2H).

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75,4 MHz) δ 163,4; 160,1; 146,0; 140,2; 138,6; 138,5; 137,3; 137,1; 137,0; 131,8; 128,4; 128,3; 128,1; 127,8; 127,5; 127,4; 127,2; 123,9; 121,4; 121,0; 117,4; 111,3; 89,3; 88,6; 67,9; 67,6.

AE	$C_{32}H_{24}N_2O_2$
	calculé: %C=82,03
	%H=5,16
	%N=5,98
	trouvé: %C=81,88
	%H=5,05
	%N=5,92
SM (NBA)	469, 307, 154, 91, 51.
Masse exacte (IE)	$C_{32}H_{24}N_2O$
	calculée: 469.19159
	trouvée: 469.19260

### 7.6 Synthèse du 1-[(pyridin-2-one-6-yl)éthynyl]-4-(pyridin-2-one-3-yl)benzène (2-6).

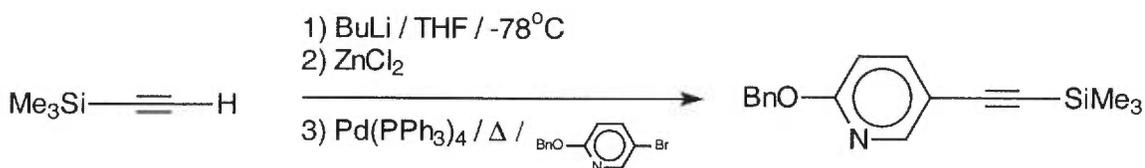


On place 0,095 g (0,20 mmol) de 1-[(2-benzyloxy-6-pyridyl)éthynyl]-4-(2-benzyloxy-3-pyridyl)benzène (**2-22**) dans un ballon de 10 mL contenant un barreau magnétique. Environ 6 mL d'acide trifluoroacétique sont ajoutés et la solution résultante est laissée sous agitation à la température de la pièce pour une nuit. La solution homogène est versée dans une solution composée de 30 mL d'éther diéthylique et de 10 mL de triéthylamine. On filtre le solide jaune obtenu et on le lave avec beaucoup d'éther diéthylique et d'acétone. Le solide est placé sous vide pendant une nuit pour produire 0,054 g (0,19 mmol, 95%) du 1-[(pyridin-2-one-6-yl)éthynyl]-4-(pyridin-2-one-3-yl)benzène (**2-6**) sous forme de poudre jaune.

Point de fusion	déc. 270°C
IR (KBr)	2920; 2857; 2791; 1651; 1605; 1546; 1441; 1245; 1155; 947; 896; 837 $cm^{-1}$ .

RMN $^1\text{H}$ (DMSO $d_6$ , 400 MHz)	$\delta$ 11,93 (s 2H); 7,87 (d 2H, $J=8,4$ Hz); 7,75 (dd 1H, $J=6,9$ et $4,9$ Hz); 7,58 (d 2H, $J=8,4$ Hz); 7,49 - 7,43 (m 2H); 6,58 (d 1H, $J=6,7$ Hz); 6,44 (d 1H, $J=9,1$ Hz); 6,32 (t 1H, $J=6,7$ Hz).
RMN $^{13}\text{C}$ (DMSO $d_6$ , 100,6 MHz)	$\delta$ 163,4; 162,0; 141,4; 140,4; 139,1; 136,4; 132,3; 129,5; 129,3; 120,7; 115,7; 115,0; 106,5; 101,0; 97,7; 86,9.
SM (THIO)	289, 217, 91, 73.

### 7.7 Synthèse de la 2-benzyloxy-5-(triméthylsilyléthynyl)pyridine (2-13).



Dans un ballon de 500 mL sec sous atmosphère d'azote contenant un barreau magnétique, on place 2,8 g (28 mmol) de triméthylsilylacétylène et 200 mL de tétrahydrofurane sec. Ce ballon est placé dans un bain acétone/glacé sèche à  $-78^\circ\text{C}$ . Sous agitation vigoureuse, on ajoute lentement 12 mL (30 mmol) d'une solution 2,5M de butyllithium dans l'hexane à l'aide d'une seringue. La solution est agitée vigoureusement pendant ca. 20 minutes. Dans un ballon de 50 mL, on dissout 6,1 g (45 mmol) de chlorure de zinc(II) anhydre dans un minimum de tétrahydrofurane sec. La solution de chlorure de zinc (II) est transférée goutte à goutte vers la solution de triméthylsilylacétylène déprotonée en utilisant une canule. Le bain est enlevé et le ballon réchauffé à température ambiante durant ca. 2 heures. Dans un autre ballon de 50 mL sec, on dissout 7,4 g (28 mmol) de 2-benzyloxy-5-bromopyridine<sup>33</sup> et 1,4 g (1,2 mmol) de tétrakis(triphénylphosphine)palladium (0) dans 20 mL de tétrahydrofurane sec. Cette solution est transférée vers la solution du composé zincique en utilisant une canule et le tout est porté à reflux pour la nuit. On laisse refroidir à température ambiante et on verse la solution dans 400 mL de dichlorométhane. Cette solution organique est lavée avec deux portions de 600 mL d'eau distillée. Si on remarque une émulsion, les deux phases peuvent être filtrées sur célite. La phase organique est évaporée à l'aide d'un évaporateur

rotatif et l'huile brune obtenue est distillée. On récupère 6,5 g (23 mmol, 83%) de 2-benzyloxy-5-(triméthylsilyléthynyl)pyridine (**2-13**) sous forme d'huile incolore.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  8,30 (dd 1H,  $J=2,3$  et 0,7 Hz); 7,65 (dd 1H,  $J=8,6$  et 2,3 Hz); 7,55 - 7,30 (m 5H); 6,75 (dd 1H,  $J=8,6$  et 0,7 Hz); 5,39 (s 2H); 0,27 (s 9H).

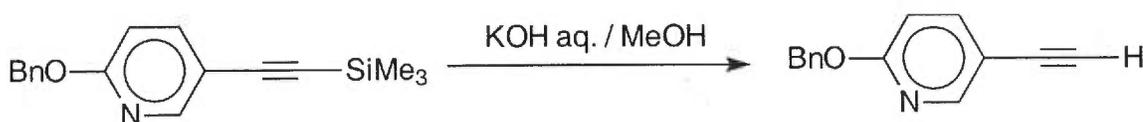
RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75,4 MHz)  $\delta$  162,8; 150,4; 141,6; 136,8; 128,4; 127,9; 127,9; 113,2; 110,8; 101,8; 95,8; 67,8; -0,1.

AE  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NOSi}$   
 calculé: %C=72,55  
 %H=6,80  
 %N=4,98  
 trouvé: %C=72,62  
 %H=6,87  
 %N=4,84

SM (IE) 281,1; 266,1; 204,9; 176,1; 127,9; 91,0; 65,1.

Masse exacte (IE)  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NOSi}$   
 calculée: 281,1236  
 trouvée: 281,1231

### 7.8 Synthèse de la 2-benzyloxy-5-éthynylpyridine (**2-14**).

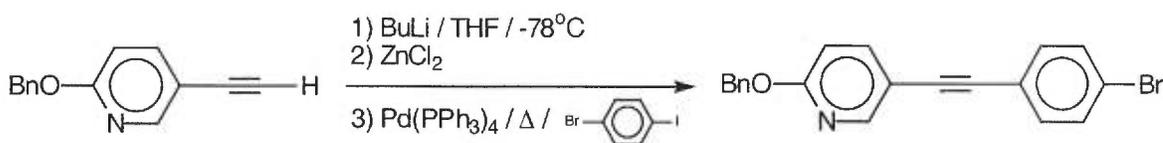


0,52 g (1,8 mmol) de 2-benzyloxy-5-(triméthylsilyléthynyl)pyridine (**2-13**) sont placés dans un ballon de 500 mL contenant un barreau magnétique. 15 mL de méthanol et 10 mL d'une solution aqueuse 2,5M d'hydroxyde de potassium y sont ajoutés. On agite à température ambiante pour la nuit. Le méthanol est évaporé avec un évaporateur rotatif et la phase aqueuse est neutralisée avec une solution d'acide chlorhydrique concentré pour obtenir un pH égal à 7. On ajoute 10 mL d'eau distillée à cette phase aqueuse et on l'extrait avec deux portions de 30 mL de dichlorométhane. Les portions organiques sont réunies et évaporées à l'aide d'un évaporateur rotatif. On chromatographie l'huile obtenue

sur gel de silice en utilisant un éluant composé d'un mélange 2:3 de dichlorométhane et d'hexane. 0,35 g (1,6 mmol, 89%) de 2-benzyloxy-5-éthynylpyridine (**2-14**) est récupéré sous forme d'un solide blanc.

Point de fusion	42-43°C
RMN <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz)	δ 8,35 (dd 1H, J=2,3 et 0,7 Hz); 7,68 (dd 1H, J=8,6 et 2,3 Hz); 7,49 - 7,36 (m 5H); 6,78 (dd 1H, J=8,6 et 0,7 Hz); 5,41 (s 2H); 3,14 (s 1H).
RMN <sup>13</sup> C (CDCl <sub>3</sub> , 75,4 MHz)	δ 163,0; 150,7; 141,7; 136,8; 128,4; 128,0; 127,9; 112,1; 111,0; 80,6; 78,7; 67,9.
AE	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> NO
	calculé:            %C=80,36
	%H=5,30
	%N=6,69
	trouvé:            %C=80,24
	%H=5,43
	%N=6,73
SM (NBA)	210; 180; 154; 102; 91; 65.
Masse exacte (NBA)	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> NO
	calculée:            210,0919
	trouvée:            210,0924

### 7.9 Synthèse du 4-bromo-1-(2-benzyloxy-5-éthynylpyridin-5-yléthynyl)benzène (**2-15**).



Dans un ballon sec de 25 mL sous atmosphère d'azote contenant un barreau magnétique, on dissout 0,25 g (1,2 mmol) de 2-benzyloxy-5-éthynylpyridine (**2-14**) dans 10 mL de tétrahydrofurane sec. Le ballon est plongé dans un bain acétone/glace sèche à -78°C. 0,48 mL (1,20 mmol) d'une solution 2,5M de butyllithium dans l'hexane y est lentement ajouté à l'aide d'une seringue. L'addition du butyllithium se fait en ca. 10 minutes. Cette solution est agitée à -78°C pendant 30 minutes. Dans un ballon de 10 mL

sec, 0,17 g (1,2 mmol) de chlorure de zinc(II) anhydre est dissous dans un minimum de tétrahydrofurane sec (ca. 3 mL). La solution de chlorure de zinc(II) est transférée dans la solution contenant le lithien en utilisant une canule. On laisse agiter pendant 10 minutes avant de retirer le bain et de laisser la température remonter jusqu'à température ambiante. La solution est agitée pendant 2 heures. 0,090 g (0,080 mmol) de tétrakis(triphénylphosphine)palladium (0) et 0,36 g (1,3 mmol) de *p*-bromoiodobenzène sont ajoutés à la solution. Un réfrigérant sec est ajouté au montage et le contenu du ballon est porté à reflux pour la nuit. Après l'avoir laissé refroidir, la solution résultante est versée dans 60 mL de dichlorométhane et lavée avec deux portions de 100 mL d'eau distillée. On évapore la phase organique et on recristallise le solide obtenu dans l'hexane pour obtenir 0,28 g (0,77 mmol, 64%) de 4-bromo-1-(2-benzyloxy-pyridin-5-yléthynyl)benzène (**2-15**) pur sous forme d'aiguilles légèrement jaunâtres.

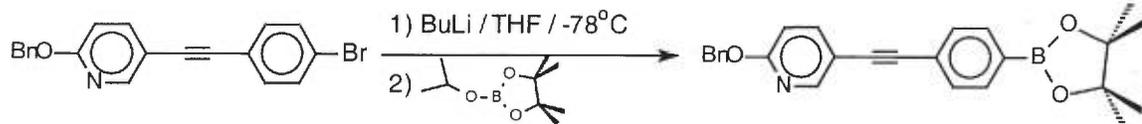
RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)      δ 8,37 (dd 1H, J=2,3 et 0,7 Hz); 7,71 (dd 1H, J=8,6 et 2,3 Hz); 7,53 - 7,46 (m 4H); 7,45 - 7,31 (m 5H); 6,80 (dd 1H, J=8,6 et 0,7 Hz); 5,41 (s 2H).

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75,4 MHz)      δ 162,9; 150,0; 141,1; 136,8; 132,8; 131,6; 128,4; 128,0; 127,9; 122,5; 121,9; 113,0; 111,0; 89,7; 87,3; 67,9.

AE      C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>NOBr  
calculé:      %C=65,95  
                 %H=3,87  
                 %N=3,85  
trouvé:      %C=65,85  
                 %H=3,77  
                 %N=3,79

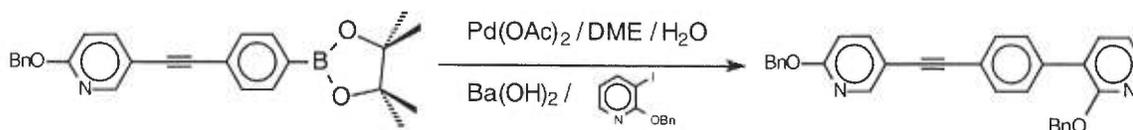
SM (NBA)      365, 307, 289, 154, 136, 91

### 7.10 Synthèse du 1-(2-benzyloxy-pyridin-5-yléthynyl)-4-(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzène (2-16).



Dans un ballon de 100 mL sec sous atmosphère d'azote contenant un barreau magnétique, on dissout 1,85 g (5,62 mmol) de 4-bromo-1-(2-benzyloxy-pyridin-5-yléthynyl)benzène (**2-15**) dans 50 mL de tétrahydrofurane sec. Le ballon est plongé dans un bain acétone/glace sèche à  $-78^{\circ}\text{C}$ . Sous agitation vigoureuse, 2,25 mL (5,62 mmol) d'une solution 2,5M de butyllithium dans l'hexane sont ajoutés à l'aide d'une seringue. La solution est agitée à  $-78^{\circ}\text{C}$  pendant 5 minutes. On ajoute lentement 1,20 mL (5,88 mmol) de 2-isopropoxy-4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxoborolane à l'aide d'une seringue et on laisse la solution revenir à température ambiante en ca. 2 heures en enlevant le bain. Le contenu du ballon est agité pendant une nuit. Le tétrahydrofurane est évaporé sans chauffer avec un évaporateur rotatif et le solide jaune résultant est dissous dans le chloroforme. La solution chloroformique est lavée avec deux portions d'eau distillée et évaporée pour obtenir le 1-(2-benzyloxy-pyridin-5-yléthynyl)-4-(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzène (**2-16**) brut sous forme d'un solide jaune qu'on utilise directement dans la prochaine étape.

### 7.11 Synthèse du 1-[(2-benzyloxy-pyridin-5-yl)éthynyl]-4-(2-benzyloxy-pyridin-3-yl)benzène (2-17).



Dans un ballon de 250 mL contenant un barreau magnétique, on place 1,14 g (2,77 mmol) de 1-(2-benzyloxy-pyridin-5-yléthynyl)-4-(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-

yl)benzène (**2-16**) brut, 1,30 g (4,18 mmol) de 2-benzyloxy-3-iodopyridine (**2-8**), 0,034 g (0,15 mmol) d'acétate de palladium(II) et 1,80 g (5,67 mmol) d'hydroxyde de barium(II) octahydrate. 100 mL de 1,2-diméthoxyéthane et 100 mL d'eau distillée sont ajoutés. La solution est dégazée en y faisant buller de l'argon pendant 30 minutes et placée sous atmosphère d'azote. On porte à reflux pour la nuit sous agitation vigoureuse. La solution est refroidie à température ambiante et versée dans 400 mL de dichlorométhane. La solution organique résultante est lavée avec trois portions de 400 mL d'eau distillée puis évaporée à l'aide d'un évaporateur rotatif. On chromatographie le mélange obtenu sur gel de silice en utilisant un éluant composé d'un mélange 1:4 d'acétate d'éthyle et d'hexane. Le solide blanc obtenu est recristallisé dans un mélange d'acétate d'éthyle et d'hexane pour produire 0,50 g (1,07 mmol, 38%) de 1-[(2-benzyloxy-pyridin-5-yl)éthynyl]-4-(2-benzyloxy-pyridin-3-yl)benzène (**2-17**) pur sous la forme d'un solide blanc.

Point de fusion	117°C
RMN <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz)	δ 8,39 (dd 1H, J=2,3 et 0,7 Hz); 8,20 (dd 1H, J=5,0 et 1,9 Hz); 7,73 (dd 1H, J=8,6 et 2,3 Hz); 7,69 (dd 1H, J=7,3 et 1,9 Hz); 7,63 (d 2H, J= 8,6 Hz); 7,57 (d 2H, J= 8,6 Hz); 7,50 - 7,28 (m 10H); 7,03 (dd 1H, J=7,3 et 5,0 Hz); 6,82 (dd 1H, J=8,6 et 0,7 Hz); 5,49 (s 2H); 5,42 (s 2H).
RMN <sup>13</sup> C (CDCl <sub>3</sub> , 75,4 MHz)	δ 162,8; 160,1; 149,9; 146,0; 141,2; 138,6; 137,4; 136,9; 136,6; 131,2; 129,2; 128,5; 128,3; 128,0; 127,9; 127,5; 127,3; 123,9; 122,0; 117,4; 113,3; 111,0; 90,7; 86,7; 67,9; 67,6.
SM (NBA)	469, 391, 307, 219, 154, 91, 51.
Masse exacte (NBA, M+1)	C <sub>32</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	calculée: 469,1916
	trouvée: 469,1921

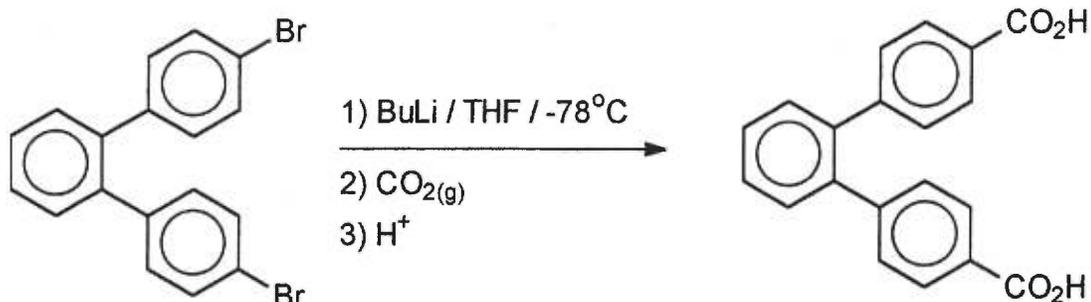
### 7.12 Synthèse du 1-[(pyridin-2-one-5-yl)éthynyl]-4-(pyridin-2-one-3-yl)benzène (2-12).



406 mg (0,866 mmol) de 1-[(2-benzyloxy-5-pyridinyl)éthynyl]-4-(2-benzyloxy-3-pyridinyl)benzène (**2-17**) sont placés dans un ballon de 10 mL contenant un barreau magnétique. On ajoute 7 mL d'acide trifluoroacétique. Cette solution est agitée pour la nuit à température ambiante et ensuite versée dans 15 mL d'eau distillée. On neutralise la solution avec une solution aqueuse saturée de carbonate de sodium jusqu'à atteindre un pH de 7. Le précipité est filtré et lavé avec deux portions de 50 mL d'eau distillée, deux portions de 50 mL d'éthanol et deux portions de 50 mL d'éther diéthylique. On récupère 230 mg (0,798 mmol, 92%) de 1-[(pyridin-2-one-5-yl)éthynyl]-4-(pyridin-2-one-3-yl)benzène (**2-6**) pur sous forme de poudre légèrement jaunâtre.

Point de fusion	déc. 280°C
IR (KBr)	3063; 2974; 2868; 1681; 1649; 1602; 1550; 1464; 1422; 1327; 1286; 1126; 996; 871; 836; 764; 640; 572 cm <sup>-1</sup> .
RMN <sup>1</sup> H (DMSO d <sub>6</sub> , 300 MHz)	δ 11,91 (s 2H); 7,79 (d 2H, J=8,4 Hz); 7,76 (d 1H, J=2,4 Hz); 7,71 (dd 1H, J=7,0 et 1,9 Hz); 7,53 (dd 1H, J=9,5 et 2,4 Hz); 7,47 (d 2H, J=8,4 Hz); 7,41 (dd 1H, J=6,4 et 1,9 Hz); 6,37 (d 1H, J=9,5 Hz); 6,30 (t 1H, J=6,8 Hz).
RMN <sup>13</sup> C (DMSO d <sub>6</sub> , 75,4 MHz)	δ 161,2; 161,1; 143,0; 139,8; 139,1; 136,8; 135,2; 130,7; 128,8; 128,3; 121,2; 120,3; 105,6; 100,4; 89,2; 86,5.
SM (IE)	288,1; 204,1; 142,1.
Masse exacte (IE)	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	calculée: 288,0899
	trouvée: 288,0928

### 7.13 Synthèse de l'acide *o*-terphényl-4,4''-dicarboxylique (3-3).



Dans un ballon sec de 250 mL contenant un barreau magnétique et sous atmosphère d'azote, on dissout 6,25 g (16,1 mmol) de 4,4''-dibromo-*o*-terphényl<sup>38</sup> dans 90 mL de tétrahydrofurane sec. Le ballon est ensuite plongé dans un bain acétone/glace sèche à -78°C et le contenu est agité vigoureusement. 15,0 mL (32,2 mmol) d'une solution 2,15M de butyllithium dans l'hexane sont lentement ajoutés à l'aide d'une seringue. La solution résultante est agitée à -78°C pendant ca. 30 minutes. Dans un ballon de 2 L, on place plusieurs centaines de grammes de glace sèche et on ferme le ballon avec un septum percé d'une longue canule qui est submergée dans la solution de dilithien. Le dioxyde de carbone est bullé dans la solution du dilithien pendant ca. 30 minutes. Il y a l'apparition immédiate d'un solide blanc. Le ballon est retiré du bain et 5 mL d'acide chlorhydrique concentré y sont ajoutés. On filtre le solide blanc obtenu et on le lave avec de l'eau distillée et du dichlorométhane. Ce solide est recristallisé dans un mélange d'acide acétique et de tétrahydrofurane pour obtenir 4,87 g (15,3 mmol, 95%) d'acide *o*-terphényl-4,4''-dicarboxylique (3-3) sous forme d'une poudre blanche pure.

Point de fusion	déc. 365°C
IR (KBr)	2976; 2664; 2544; 1684; 1604; 1418; 1285; 1176; 947 cm <sup>-1</sup> .
RMN <sup>1</sup> H (DMSO d <sub>6</sub> , 300 MHz)	δ 12,97 (s 2H) 7,79 (d 4H, J=8,3 Hz); 7,53 - 7,44 (m 4H); 7,20 (d 4H, J=8,3 Hz).
RMN <sup>13</sup> C (DMSO d <sub>6</sub> , 75,4 MHz)	δ 167,1; 145,3; 139,2; 130,6; 129,9; 129,2; 129,1; 128,5.
SM (EI)	318,1; 229,1; 150,0; 113,0

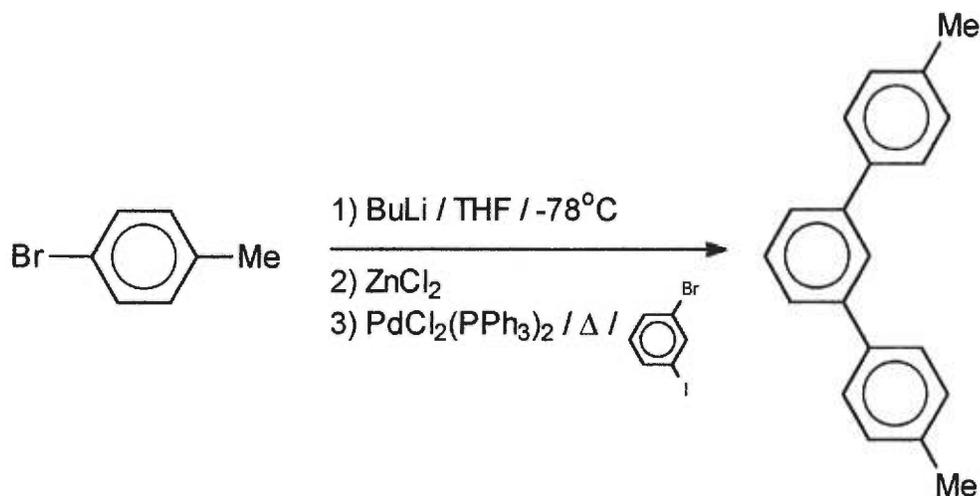
Masse exacte (EI)

 $C_{20}H_{14}O_4$ 

calculée: 318,089209

trouvée: 318,087547

### 7.14 Synthèse du 4,4''-diméthyl-*m*-terphényle (3-7).

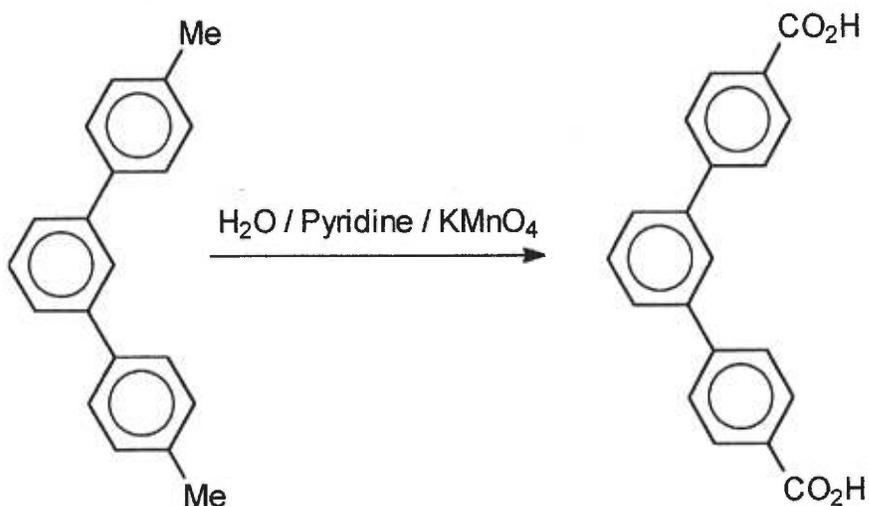


Dans un ballon sec de 500 mL contenant un barreau magnétique et placé sous atmosphère d'azote, on dissout 10,0 g (58,4 mmol) de *p*-bromotoluène dans 200 mL de tétrahydrofurane sec. Cette solution est refroidie à -78°C dans un bain d'acétone/glace sèche et on y ajoute lentement 26,0 mL (58,5 mmol) d'une solution 2,25M de butyllithium dans l'hexane à l'aide d'une seringue. Le mélange résultant est agité à -78°C pendant 30 minutes. Dans un ballon sec de 50 mL, 8,50 g (62,4 mmol) de chlorure de zinc(II) anhydre est dissous dans un minimum de tétrahydrofurane sec (ca. 60 mL). Cette solution de chlorure de zinc(II) est transférée dans la solution de *p*-bromotoluène en utilisant une canule. Le bain de glace est enlevé et on laisse la solution revenir à température ambiante en conservant une agitation vigoureuse pendant 1 heure. 1,0 g (1,4 mmol) de dichlorobis(triphénylphosphine)palladium(II) et 1,90 mL (14,9 mmol) de *m*-bromoiodobenzène sont ajoutés à la solution. Un réfrigérant sec est placé sur le ballon et le contenu du ballon est porté à reflux pendant la nuit. On laisse la solution refroidir à la température ambiante. Les deux tiers du volume de la solution sont évaporés à l'aide d'un évaporateur rotatif et le reste est versé dans 200 mL de dichlorométhane. Cette solution organique est lavée avec deux portions de 300 mL d'eau distillée puis évaporée à l'aide

d'un évaporateur rotatif. Le mélange obtenu est chromatographié sur gel de silice en utilisant l'hexane comme éluant. On récupère 2,4 g (9,3 mmol, 62%) de 4,4''-diméthyl-*m*-terphényle (**3-7**) sous forme de solide blanc.

Point de fusion	124°C
RMN <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz)	δ 7,92 (t 1H, J=1,7 Hz); 7,69 - 7,56 (m 7H ); 7,38 (d 4H, J=7,8 Hz); 2,52 (s 6H).
RMN <sup>13</sup> C (CDCl <sub>3</sub> , 75,4 MHz)	δ 141,70; 138,41; 137,17; 129,57; 129,17; 127,14; 125,81; 125,73; 21,17.
AE	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub>
	calculé:            %C=92,98
	%H=7,02
	trouvé:            %C=93,22
	%H=7,34
SM (IE)	258,1; 199,1; 169,2; 119,1; 69,0.
Masse exacte (IE)	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub>
	calculée:            258,1408
	trouvée:            258,1399

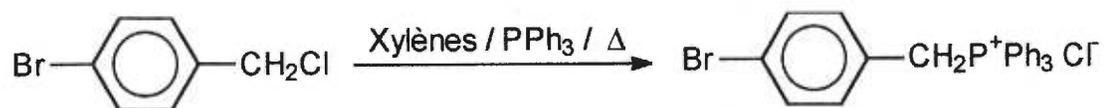
### 7.15 Synthèse de l'acide *m*-terphényl-4,4''-dicarboxylique (**3-4**).



Dans un ballon de 250 mL contenant un barreau magnétique, on place 2,20 g (8,51 mmol) de 4,4''-diméthyl-*m*-terphényle (3-7), 20 mL d'eau distillée, 60 mL de pyridine et 12,0 g (75,9 mmol) de permanganate de potassium. Cette solution est agitée à 90°C pendant une nuit. On laisse le mélange refroidir à température ambiante avant d'ajouter 20 mL de méthanol. La suspension obtenue est filtrée sur célite et le filtrat est acidifié avec une solution d'acide chlorhydrique concentrée jusqu'à un pH de 1. Le précipité blanc obtenu est filtré et ensuite dissous par l'addition d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium concentrée (ca. 20%) jusqu'à un pH clairement basique (plus de 10). On filtre cette solution aqueuse et on acidifie le filtrat jusqu'à un pH de 1 en utilisant une solution d'acide chlorhydrique concentrée. Le précipité blanc obtenu est filtré et recristallisé dans un mélange d'acide acétique et de tétrahydrofurane. On récupère 1,05 g (3,30 mmol, 38,7 %) d'acide *m*-terphényl-4,4''-dicarboxylique (3-4) pur sous forme d'une poudre blanche.

Point de fusion	déc. 360°C
IR (KBr)	3064; 2876; 2670; 2552; 1680; 1602; 1423; 1299; 1185; 1115; 928; 853; 759; 696 cm <sup>-1</sup>
RMN <sup>1</sup> H (DMSO d <sub>6</sub> , 300 MHz)	δ 12,97 (s 2H); 8,04 (d 4H, J=6,4 Hz); 8,03 (s 1H); 7,91 (d 4H, J=8,4 Hz); 7,78 - 7,75 (m 2H); 7,61 (t 1H, J=2,1 Hz).
RMN <sup>13</sup> C (DMSO d <sub>6</sub> , 75,4 MHz)	δ 167,18; 144,18; 139,97; 130,05; 129,98; 129,83; 127,23; 127,02; 125,75.
SM (EI)	318,1; 151,0; 130,9; 118,1; 113,0.
Masse exacte (EI)	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> calculée: 318,089209 trouvée: 318,090141
AE	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> calculé: %C=75,46 %H=4,43 trouvé: %C=74,88 %H=4,60

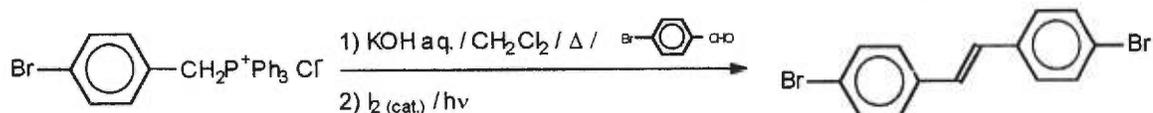
### 7.16 Synthèse du chlorure de (4-bromobenzyl)triphénylphosphonium (3-8).



On place 5,00 g (24,3 mmol) de 1-bromo-4-chlorométhylbenzène, 6,43 g (24,5 mmol) de triphénylphosphine et 150 mL de xylène dans un ballon de 250 mL contenant un barreau magnétique. Le contenu du ballon est porté à reflux pour la nuit. Après que la solution soit revenue à température ambiante, le contenu du ballon est filtré. On récupère 8,87 g (18,9 mmol, 78,0%) de chlorure de (4-bromobenzyl)triphénylphosphonium (3-8) brut sous la forme d'une poudre blanche qu'on utilise directement dans la prochaine étape sans purification supplémentaire.

Point de fusion	273-274°C
SM (NBA)	433, 387, 262, 183, 108, 51
Masse exacte (NBA)	C <sub>25</sub> H <sub>21</sub> BrP
	calculée: 431,0564
	trouvée: 431,0581

### 7.17 Synthèse du *trans*-4,4'-dibromostilbène (3-9).

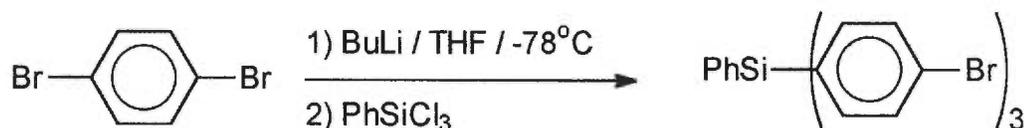


Dans un ballon de 500 mL contenant un barreau magnétique, on place 5,16 (11,0 mmol) g de chlorure de (4-bromobenzyl)triphénylphosphonium (3-8) brut, 2,06 g (11,1 mmol) de p-bromobenzaldéhyde et 140 mL dichlorométhane. 90 mL d'une solution aqueuse contenant 50% d'hydroxyde de sodium sont placés dans une ampoule à addition de 150 mL. La solution d'hydroxyde de sodium est ajoutée goutte à goutte à la solution du sel de phosphonium sous agitation vigoureuse. L'ampoule à addition est enlevée et

remplacée par un réfrigérant. Le mélange est porté à reflux pour une nuit. On laisse refroidir le contenu du ballon à température ambiante avant de le verser dans 300 mL d'eau. La phase organique est récupérée et lavée avec deux portions de 200 mL d'eau. La phase organique est versée dans ca. 500 mL de cyclohexane et le précipité résultant est filtré. Le filtrat est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le produit solide qu'on obtient après évaporation du filtrat est un mélange des isomères *cis* et *trans* du 4,4'-dibromostilbène. Ce solide est dissous dans 500 mL de cyclohexane. Un cristal d'iode est ajouté à cette solution et on irradie le ballon avec une grande intensité de lumière visible (150 W) pendant 48 heures sous agitation. Le cyclohexane est évaporé et on recristallise le solide résultant dans l'éthanol pour récupérer 1,89 g (5,00 mmol, 45,4%) de *trans*-4,4'-dibromostilbène (**3-9**) pur sous forme de grandes aiguilles incolores.

Point de fusion	209-210°C
RMN <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz)	δ 7,49 (d 4H, J=8,6 Hz); 7,38 (d 4H, J=8,6 Hz); 7,03 (s 2H).
RMN <sup>13</sup> C (CDCl <sub>3</sub> , 75,4 MHz)	δ 131,79; 128,85; 128,04; 127,94; 121,57.
SM (NBA)	338, 307, 154, 136, 77.
SM (EI)	337,9; 294,0; 178,1.
Masse exacte (EI)	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>2</sub>
	calculée: 335.914923
	trouvée: 335.916199

### 7.18 Synthèse du tris(4-bromophényl)phénylsilane (**3-14**).

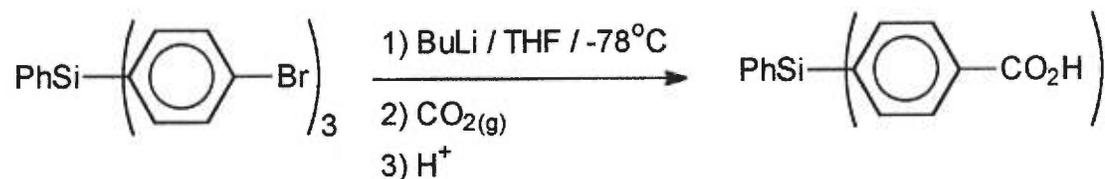


Dans un ballon sec de 50 mL contenant un barreau magnétique et placé sous atmosphère d'azote, on dissout 1,0 g (4,2 mmol) de *p*-dibromobenzène dans 20 mL de tétrahydrofurane sec. Cette solution est refroidie à -78°C avec un bain d'acétone/glacé sèche et on y ajoute lentement 1,7 mL (4,3 mmol) d'une solution 2,5M de butyllithium dans

l'hexane à l'aide d'une seringue. Le contenu du ballon est agité à  $-78^{\circ}\text{C}$  pendant 30 minutes. 0,12 mL (0,75 mmol) de trichlorophénylsilane y est lentement ajouté à l'aide d'une seringue. La solution résultante est agitée à  $-78^{\circ}\text{C}$  pendant 30 minutes. On ajoute lentement 3 mL d'une solution aqueuse 1N d'acide chlorhydrique. Le bain est enlevé pour permettre à la solution de revenir à température ambiante. Le mélange obtenu est versé dans 100 mL de dichlorométhane et lavé avec deux portions de 100 mL d'eau distillée. La phase organique est évaporée à l'aide d'un évaporateur rotatif et on chromatographie le mélange obtenu sur gel de silice en utilisant un mélange 4:1 d'hexane et de dichlorométhane comme éluant. On recristallise le solide obtenu dans l'hexane. 0,26 g (0,45 mmol, 60%) de tris(4-bromophényl)phénylsilane (**3-14**) pur est récupéré sous forme de cristaux rectangulaires incolores.

Point de fusion	170-171°C
RMN $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)	$\delta$ 7,55 (d 6H, $J=8,3$ Hz); 7,56 - 7,36 (m 5H ); 7,38 (d 6H, $J=8,3$ Hz).
RMN $^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 75,4 MHz)	$\delta$ 137,65; 136,07; 132,3; 131,97; 131,29; 130,16; 128,16; 125,15.
AE	$\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{Br}_3\text{Si}$
	calculé:            %C=50,29
	%H=2,99
	trouvé:            %C=50,40
	%H=2,88
SM (NBA)	572; 307; 154; 89; 77.
Masse exacte (NBA, M+1)	$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{Br}_3\text{Si}$
	calculée:            570,8728
	trouvée:            570,8752

### 7.19 Synthèse du tris(4-carboxyphényl)phénylsilane (3-12).

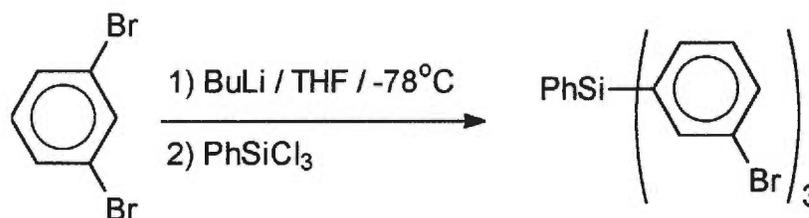


Dans un ballon sec de 100 mL contenant un barreau magnétique et sous atmosphère d'azote, on dissout 0,90 g (1,6 mmol) de tris(4-bromophényl)phénylsilane (3-14) dans 30 mL de tétrahydrofurane sec. Le ballon est placé dans un bain acétone/glace sèche à  $-78^\circ\text{C}$  et son contenu est agité vigoureusement. 3,0 mL (4,7 mmol) d'une solution 1,6M de butyllithium dans l'hexane sont ajoutés lentement à cette solution à l'aide d'une seringue. La solution est agitée à  $-78^\circ\text{C}$  pendant 20 minutes. Dans un ballon de 2 L, on place plusieurs centaines de grammes de glace sèche et on ferme le ballon avec un septum percé d'une longue canule qui plonge dans la solution de lithien. Le dioxyde de carbone est bullé dans cette solution pendant ca. 50 minutes. Il y a apparition immédiate d'un solide blanc. Le ballon est retiré du bain et on y ajoute 5 mL d'acide chlorhydrique concentré. Le mélange obtenu est versé dans 100 mL de dichlorométhane et extrait avec deux portions de 100 mL d'une solution aqueuse 2N d'hydroxyde de sodium. Les deux portions aqueuses sont réunies et acidifiées jusqu'à un pH de 1 en utilisant une solution d'acide chlorhydrique concentrée. Le solide blanc est filtré et lavé avec de l'eau distillée. On récupère 0,62 g (1,3 mmol, 84%) de tris(4-carboxyphényl)phénylsilane (3-12) pur sous forme de poudre blanche. Ce solide peut être recristallisé dans un mélange d'acétone et d'hexane pour obtenir de fines aiguilles incolores.

Point de fusion	déc. $323^\circ\text{C}$
IR (NaCl)	3022; 2662; 2543; 1696; 1598; 1553; 1496; 1392; 1286; 1094; 1094; 1017; 848; 761; 701 $\text{cm}^{-1}$ .
RMN $^1\text{H}$ (DMSO $d_6$ , 300 MHz)	$\delta$ 13,18 (s 3H); 8,00 (d 6H, $J=8,2$ Hz); 7,61(d 6H, $J=8,2$ Hz); 7,54 - 7,43 (m 5H).

RMN <sup>13</sup> C (DMSO d <sub>6</sub> , 75,4 MHz)	δ 167,26; 138,30; 136,16; 135,96; 132,37; 131,77; 130,56; 128,92; 128,61.
SM (NBA)	469, 307, 154, 89

## 7.20 Synthèse du tris(3-bromophényl)phénylsilane (3-21).

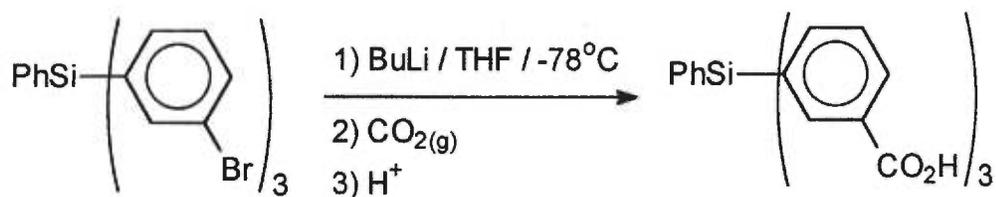


Dans un ballon sec de 100 mL contenant un barreau magnétique et placé sous atmosphère d'azote, on dissout 2,0 g (8,5 mmol) de *m*-dibromobenzène dans 50 mL de tétrahydrofurane sec. Cette solution est refroidie à -78°C avec un bain d'acétone/glace sèche et 3,65 mL (8,47 mmol) d'une solution 2,32 M de butyllithium dans l'hexane y sont lentement ajoutés à l'aide d'une seringue. La solution est agitée à -78°C pendant 30 minutes. Ensuite, 0,34 mL (2,1 mmol) de phényltrichlorosilane est lentement ajouté à l'aide d'une seringue. La solution obtenue est agitée à -78°C pendant 30 minutes. On y ajoute ensuite 4 mL d'eau distillée. Le bain de glace est retiré et on laisse la solution revenir à température ambiante en conservant une agitation vigoureuse. Le mélange résultant est versé dans 200 mL de dichlorométhane et lavé avec deux portions de 200 mL d'eau distillée. La phase organique est évaporée à l'aide d'un évaporateur rotatif et le mélange obtenu est chromatographié sur gel de silice en utilisant un mélange 9:1 d'hexane et de dichlorométhane comme éluant. On recristallise le solide résultat dans l'hexane pour récupérer 0,65 g (1,1 mmol, 54%) de tris(3-bromophényl)phénylsilane (3-21) pur sous forme de petits cristaux blancs.

Point de fusion	109-110°C
RMN <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz)	δ 7,80 (d 3H, J=0,9 Hz); 7,70 - 7,65 (m 5H ); 7,63 - 7,47 (m 6H ); 7,35 (d 3H, J=7,7 Hz).

RMN $^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 75,4 MHz)	$\delta$ 138,64; 136,33; 136,11; 134,77; 133,38; 131,73; 130,56; 130,06; 128,47; 123,47.
SM (NBA)	574, 495, 417, 154, 89, 77.

### 7.21 Synthèse du tris(3-carboxyphényl)phénylsilane (3-13).



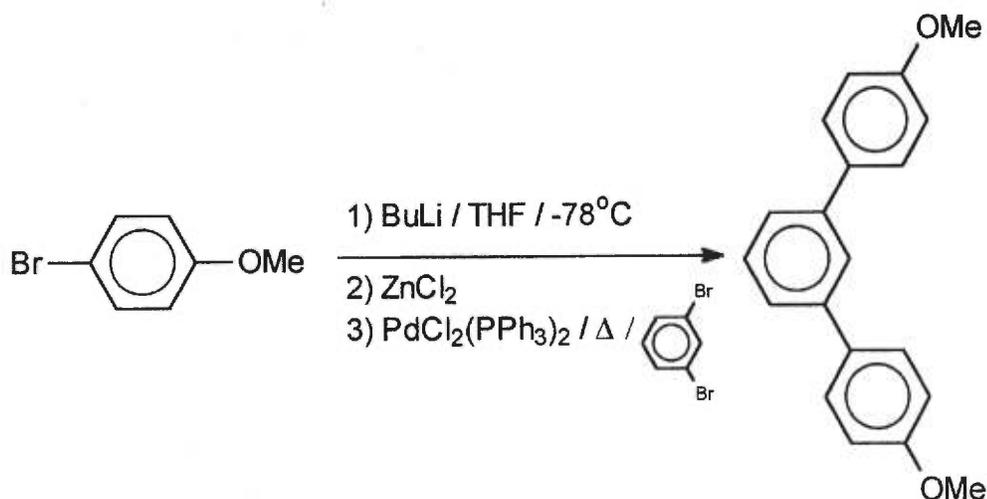
Dans un ballon sec de 250 mL contenant un barreau magnétique et sous atmosphère d'azote, on dissout 1,15 g (2,01 mmol) de tris(3-bromophényl)phénylsilane (3-21) dans 170 mL de tétrahydrofurane sec. Le ballon est plongé dans un bain acétone/glace sèche à  $-78^\circ\text{C}$  et le contenu est agité vigoureusement. 2,60 mL (6,03 mmol) d'une solution 2,32M de butyllithium dans l'hexane y sont ajoutés à l'aide d'une seringue. On laisse agiter le contenu du ballon à  $-78^\circ\text{C}$  pendant 50 minutes. Dans un ballon de 2 L, on place plusieurs centaines de grammes de glace sèche et on ferme le ballon avec un septum percé d'une longue canule qui plonge dans la solution de lithien. Le dioxyde de carbone est bullé dans la solution du trilithien pendant 50 minutes. Il y a une apparition immédiate d'un solide blanc. Le ballon retiré du bain et on y ajoute 5 mL d'eau distillée. Le contenu du ballon est versé dans 100 mL de dichlorométhane et on extrait cette phase organique avec deux portions de 100 mL d'une solution aqueuse 2N d'hydroxyde de sodium. Les deux portions aqueuses sont réunies et filtrées sur célite. On acidifie le filtrat jusqu'à un pH de 1 en utilisant une solution d'acide chlorhydrique concentrée. Le solide blanc résultant est filtré et lavé avec de l'eau distillée. On recristallise le solide obtenu dans un mélange d'acétone et d'hexane pour obtenir 0,941 g (2,01 mmol, 100%) de tris(3-carboxyphényl)phénylsilane (3-13) pur sous forme de poudre blanche.

Point de fusion

déc.  $205^\circ\text{C}$

IR (NaCl)	3402; 3009; 2651; 2541; 1693; 1587; 1424; 1391; 1289; 1019 $\text{cm}^{-1}$ .
RMN $^1\text{H}$ (DMSO $d_6$ , 300 MHz)	$\delta$ 13,18 (s 3H); 8,08 (m 5H); 7,73 (d 3H, $J=7,2$ Hz); 7,61 (t 3H, 7,4 Hz); 7,49 (s 6H).
RMN $^{13}\text{C}$ (DMSO $d_6$ , 75,4 MHz)	$\delta$ 167,20; 140,18; 136,43; 135,90; 133,35; 131,96; 131,24; 130,66; 130,57; 128,90; 128,66.
SM (NBA)	469, 451, 347, 307, 154, 77.
Masse exacte (NBA, M+1)	$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{Si}$
	calculée: 469,1107
	trouvée: 469,1092

### 7.22 Synthèse du 4,4''-diméthoxy-*m*-terphényle (4-3).

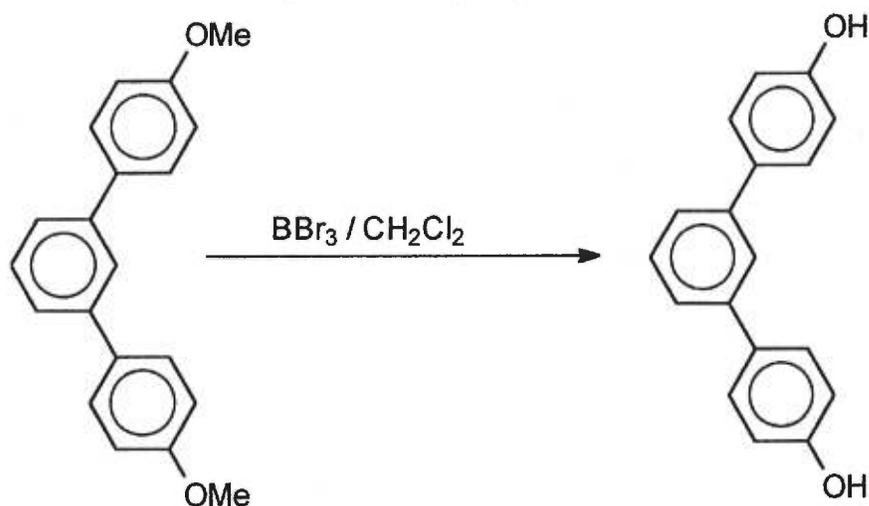


Dans un ballon sec de 250 mL contenant un barreau magnétique et placé sous atmosphère d'azote, on dissout 10,0 g (53,5 mmol) de *p*-bromoanisole dans 120 mL de tétrahydrofurane sec. Cette solution est refroidie à  $-78^\circ\text{C}$  avec un bain d'acétone/glace sèche et on y ajoute lentement 25,0 mL d'une solution 2,5 M (62,5 mmol) de butyllithium dans l'hexane à l'aide d'une seringue. Cette solution est agitée à  $-78^\circ\text{C}$  pendant 25 minutes. Dans un ballon sec de 100 mL, 8,7 g (64 mmol) de chlorure de zinc(II) anhydre est dissous dans un minimum de tétrahydrofurane sec (ca. 60 mL). Cette solution de chlorure de zinc(II) est transférée dans la solution du lithien en utilisant une canule. Le

bain de glace est retiré et on laisse la solution revenir à température ambiante en conservant une agitation vigoureuse. Le contenu du ballon est agité pendant 1 heure. 1,5 g (2,1 mmol) de dichlorobis(triphénylphosphine)palladium(II) et 6,0 g (25 mmol) de *m*-dibromobenzène sont ajoutés au ballon. Un réfrigérant sec est placé sur le ballon et le contenu est porté à reflux pendant une nuit. Après avoir laissé la solution refroidir, les deux tiers du volume de tétrahydrofurane sont évaporés à l'aide d'un évaporateur rotatif et la solution résultante est versée dans 100 mL de dichlorométhane. On lave cette phase organique avec deux portions de 100 mL d'eau distillée avant de l'évaporer à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le mélange obtenu est chromatographié sur gel de silice en utilisant un mélange 1:1 de dichlorométhane et d'hexane comme éluant. On recristallise le produit obtenu dans le chloroforme et on récupère 2,13 g (7,33 mmol, 29%) de 4,4"-diméthoxy-*m*-terphényle (**4-3**) sous forme d'un solide cristallin incolore pur.

Point de fusion	191-194°C
RMN <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz)	δ 7,73 (t 1H, J=2,2 Hz); 7,59 (d 4H, J=8,8 Hz); 7,51 - 7,47 (m 3H); 7,01 (d 4H, J=8,8 Hz); 3,87 (s 6H).
RMN <sup>13</sup> C (CDCl <sub>3</sub> , 75,4 MHz)	δ 159,13; 141,25; 133,72; 129,04; 128,18; 125,25; 125,08; 114,14; 55,29.
AE	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
	calculé: %C=82,73
	%H=6,25
	trouvé: %C=82,84
	%H=6,41
SM (IE)	290,1; 262,1; 183,0; 152,0; 108,0
Masse exacte (IE)	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
	calculée: 290,1307
	trouvée: 290,1308

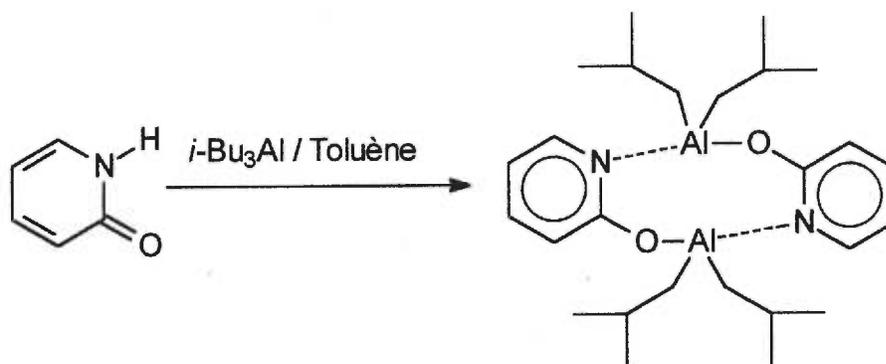
### 7.23 Synthèse du *m*-terphényl-4,4''-diol (4-1).



Dans un ballon sec de 50 mL contenant un barreau magnétique et placé sous atmosphère d'azote, on dissout 0,680 g (2,34 mmol) de 4,4''-diméthoxy-*m*-terphényle (4-3) dans 20 mL de dichlorométhane sec. 2,5 mL d'une solution 1M de BBr<sub>3</sub> dans le dichlorométhane sont ajoutés à l'aide d'une seringue. La solution est agitée pendant une nuit. 10 mL d'eau distillée sont ajoutés et le précipité blanc obtenu est filtré pour obtenir 0,601 g (2,29 mmol, 97,9%) de *m*-terphényle-4,4''-diol (4-1) sous forme de poudre blanche. On peut recristalliser cette poudre blanche en la dissolvant dans l'éthanol et en y laissant diffuser une couche d'hexane. On obtient de fines aiguilles incolores.

Point de fusion	188-189°C
IR (NaCl)	3259; 1602; 1513; 1444; 1380; 1238; 1172; 1099; 1045; 831; 784 cm <sup>-1</sup> .
RMN <sup>1</sup> H (DMSO d <sub>6</sub> , 300 MHz)	δ 9,6 (s 2H); 7,71 (s 1H); 7,55 (d 4H, J=8,6 Hz); 7,48 - 7,38 (m 3H); 6,86 (d 4H, J=8,6 Hz).
RMN <sup>13</sup> C (DMSO d <sub>6</sub> , 75,4 MHz)	δ 157,27; 140,88; 131,17; 129,38; 128,03; 124,24; 123,83; 115,81.
SM (IE)	262,1; 204,9; 121,1; 91,0; 65,1.
Masse exacte (IE)	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>
	calculée: 262,0994
	trouvée: 262,0998

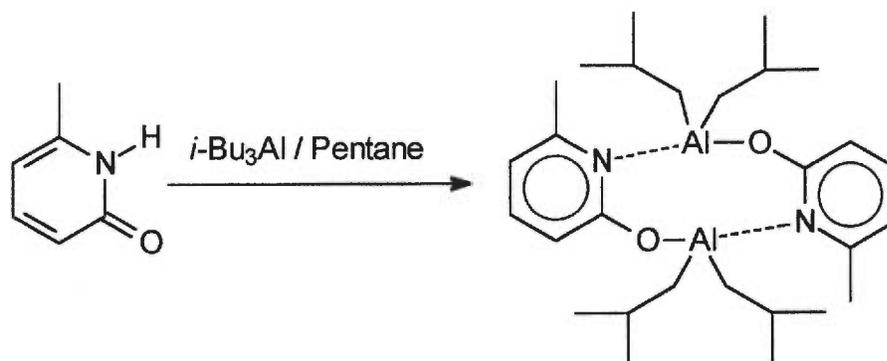
### 7.24 Synthèse du diisobutyl( $\mu$ -pyridyl-2-hydroxylato)aluminium(III) (2-1).



Ces manipulations sont effectuées dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon en utilisant du pentane sec et dégazé. Dans un tube de 15 mL muni d'un joint rodé contenant un petit barreau magnétique, on place 0,802 g (8,43 mmol) de pyridin-2-one (préalablement purifiée par sublimation) dans ca. 4 mL de toluène. Sous agitation vigoureuse, 2,15 mL (8,52 mmol) de triisobutylalane sont ajoutés à cette suspension à l'aide d'une seringue. On remarque un dégagement gazeux vigoureux. Après 5 minutes, le dégagement gazeux cesse et la solution devient homogène. Une couche de pentane est déposée sur la solution et le tube est placé à  $-78^\circ\text{C}$  dans un Dewar rempli de glace sèche et d'acétone. Il y a formation de cristaux incolores après 12 heures. Les eaux mères sont retirées à l'aide d'une seringue et les cristaux sont lavés avec 5 mL de pentane à  $-20^\circ\text{C}$ . On récupère 1,33 g (5,65 mmol, 67%) de diisobutyl( $\mu$ -pyridyl-2-hydroxylato)aluminium(III) (2-1) pur sous forme de longues aiguilles incolores.

Point de fusion	$68^\circ\text{C}$
RMN $^1\text{H}$ (Toluène $d_8$ , 300 MHz)	$\delta$ 7,69 (d 1H, $J=6,0$ Hz); 6,94 (t 1H, $J=8,5$ Hz); 6,57 (d 1H, $J=8,5$ Hz); 6,13 (t 1H, $J=6,0$ Hz); 2,05 (m 2H, $J=6,5$ Hz); 1,11 (d 12H, $J=6,5$ Hz); 0,34 (d 4H $J=7,0$ Hz)
RMN $^{13}\text{C}$ (Toluène $d_8$ , 75,4 MHz)	$\delta$ 166,4; 143,1; 137,2; 118,1; 114,6; 28,7; 26,7; 22,0.

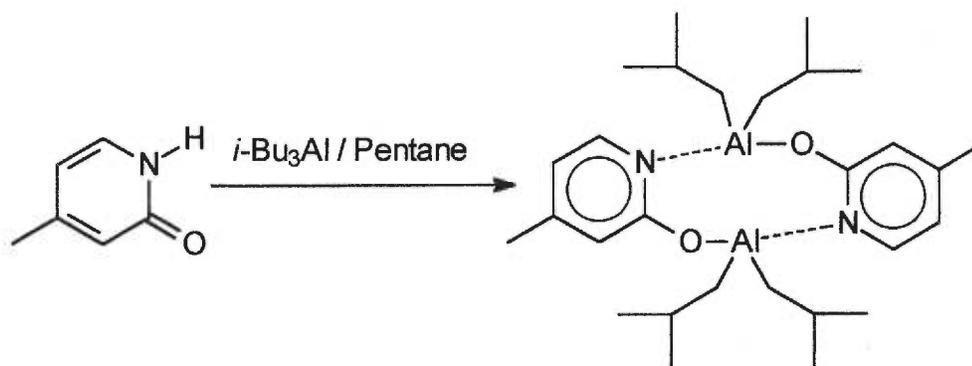
### 7.25 Synthèse du diisobutyl( $\mu$ -6-méthylpyridyl-2-hydroxylato)aluminium(III) (2-4).



Ces manipulations sont effectuées dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon en utilisant du pentane sec et dégazé. Dans un tube de 15 mL muni d'un joint rodé contenant un petit barreau magnétique, on place 0,126 g (1,15 mmol) de 6-méthylpyridin-2-one (préalablement purifiée par sublimation) dans ca. 5 mL de pentane. Sous agitation vigoureuse, 0,293 mL (1,16 mmol) de triisobutylalane est lentement ajouté à cette suspension à l'aide d'une seringue. On remarque un dégagement gazeux vigoureux. Après 5 minutes, le dégagement gazeux cesse et la solution devient homogène. S'il reste un peu de solide en suspension, il est dissous en ajoutant un peu de pentane. On laisse le pentane s'évaporer lentement pour obtenir la formation de cristaux incolores. Ces cristaux sont lavés rapidement avec un peu de pentane. On récupère 0,141 g (0,565 mmol, 49,1%) de diisobutyl( $\mu$ -6-méthylpyridyl-2-hydroxylato)aluminium(III) (2-4) pur sous forme de gros cristaux hexagonaux incolores.

Point de fusion	83-85°C
RMN $^1\text{H}$ (Toluène $d_8$ , 300 MHz)	$\delta$ 6,94 (t 1H; J=8,2 Hz); 6,54 (d 1H; J=8,2 Hz); 6,12 (d 1H; J=8,2 Hz); 2,22 (s 3H); 2,07 (m 2H; J=6,5 Hz); 1,13 (d 12H; J=6,5 Hz); 0,45 (d 4H; J=6,8 Hz).
RMN $^{13}\text{C}$ (Toluène $d_8$ , 75,4 MHz)	$\delta$ 162,4; 155,3; 141,7; 137,4; 116,6; 108,0; 28,6; 26,6; 24,2; 22,2.

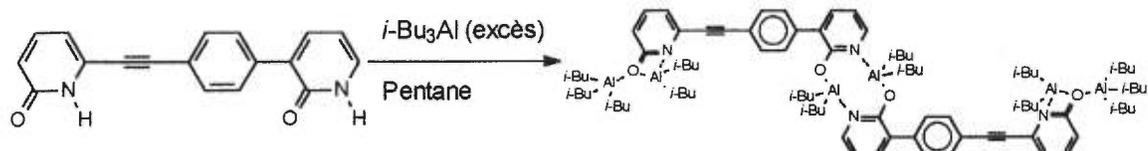
### 7.26 Synthèse du diisobutyl( $\mu$ -4-méthylpyridyl-2-hydroxylato)aluminium(III) (2-3).



Ces manipulations sont effectuées dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon en utilisant du pentane sec et dégazé. Dans un tube de 15 mL muni d'un joint rodé contenant un petit barreau magnétique, on place 0,205 g (1,88 mmol) de 4-méthylpyridin-2-one (préalablement purifiée par sublimation) dans ca. 5 mL de pentane. Sous agitation vigoureuse, 0,475 mL (1,88 mmol) de triisobutylalane est ajouté à cette suspension à l'aide d'une seringue. Il y a un dégagement gazeux vigoureux. Après 5 minutes, le dégagement gazeux cesse et la solution devient homogène. S'il reste un peu de solide en suspension, il est dissous en ajoutant un peu de pentane. On laisse le pentane s'évaporer lentement pour obtenir la formation de cristaux incolores. Les eaux mères sont enlevées et on lave rapidement ces cristaux avec un peu de pentane. On récupère 0,267 g (1,07 mmol, 56,9%) de diisobutyl(*u*-4-méthylpyridin-2-hydroxylato)aluminium(III) (2-3) pur sous forme de gros cristaux hexagonaux incolores.

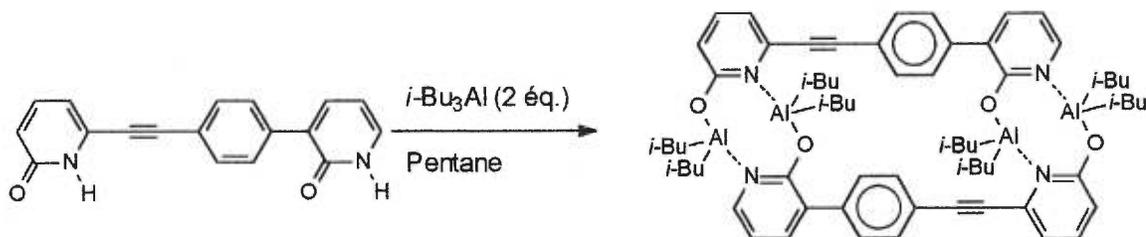
Point de fusion	93-95°C
RMN <sup>1</sup> H (Toluène d <sub>8</sub> , 400 MHz)	δ 7,65 (d 1H; J=8,0 Hz); 6,55 (s 1H); 6,07 (d 1H; J=8,0 Hz); 2,10 (m 2H; J=6,5 Hz); 1,68 (s 3H); 1,15 (d 12H; J=6,5 Hz); 0,40 (d 4H; J=6,8 Hz).
RMN <sup>13</sup> C (Toluène d <sub>8</sub> , 100,6 MHz)	δ 166,7; 156,0; 142,8; 137,4; 117,9; 116,3; 28,7; 26, 8; 24,9; 22,2.

### 7.27 Réaction du 1-[(pyridin-2-one-6-yl)éthynyl]-4-(pyridin-2-one-3-yl)benzène avec un excès de triisobutylalane (2-11a).



Ces manipulations sont effectuées dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon en utilisant du pentane sec et dégazé. Dans un tube de 15 mL muni d'un joint rodé contenant un petit barreau magnétique, 0,40 g (1,4 mmol) de 1-[(pyridin-2-one-6-yl)éthynyl]-4-(pyridin-2-one-3-yl)benzène sont placés dans ca. 5 mL de pentane. Sous agitation vigoureuse, 0,70 mL (2,8 mmol) de triisobutylalane est ajouté à cette suspension à l'aide d'une seringue. Il y a un dégagement gazeux vigoureux. Après 5 minutes, le dégagement gazeux cesse. Il reste du solide en suspension qu'on dissout en ajoutant un peu de triisobutylalane (ca. 0,2 mL). On laisse le pentane s'évaporer de la solution jusqu'à un volume de ca. 1 mL. De petits cristaux sont obtenus. Les eaux mères sont enlevées à l'aide d'une seringue et ces cristaux sont lavés avec un minimum de pentane. On récupère 0,22 g (0,29 mmol, 20%) de l'analogue alane du 1-[(pyridin-2-one-6-yl)éthynyl]-4-(pyridin-2-one-3-yl)benzène **2-11a** pur sous forme de petits cristaux incolores.

### 7.28 Réaction du 1-[(pyridin-2-one-6-yl)éthynyl]-4-(pyridin-2-one-3-yl)benzène avec deux équivalents de triisobutylalane (**2-11b**).



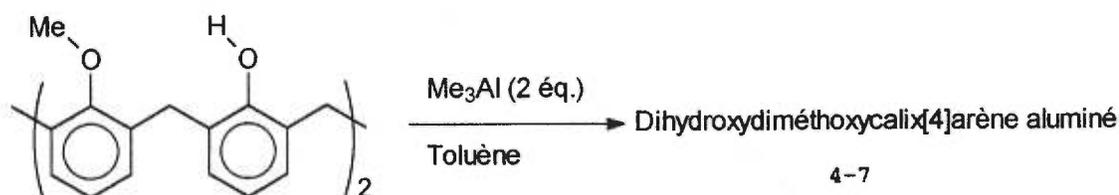
Ces manipulations sont effectuées dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon en utilisant du pentane sec et dégazé. Dans un tube de 15 mL muni d'un joint rodé contenant un petit barreau magnétique, on place 0,31 g (1,1 mmol) de 1-[(pyridin-2-one-6-yl)éthynyl]-4-(pyridin-2-one-3-yl)benzène dans ca. 5 mL de pentane. Sous agitation vigoureuse, 0,55 mL (2,2 mmol) de triisobutylalane est ajouté à cette suspension à l'aide d'une seringue. Il y a un dégagement gazeux vigoureux. Après 5 minutes, le dégagement gazeux cesse et la solution devient homogène. S'il reste du solide en suspension, un peu de toluène est ajouté. Si la solution ne devient pas complètement homogène, on laisse le solide se déposer et on prélève la solution claire à l'aide d'une pipette et on la place dans un nouveau tube propre. Le tube est ensuite placé au congélateur à -20°C. Des aiguilles

crystallines sont obtenues après 24 heures. Les eaux mères sont enlevées à l'aide d'une seringue et les cristaux sont lavés avec un minimum de pentane froid. On récupère 0,21 g (0,37 mmol, 34%) de l'analogue alane du 1-[(pyridin-2-one-6-yl)éthynyl]-4-(pyridin-2-one-3-yl)benzène **2-11b** pur sous forme de fines aiguilles incolores.

RMN  $^1\text{H}$  (Toluène  $d_6$ , 300 MHz)  $\delta$  7,78 (d 1H; J=4,7 Hz); 7,66 (d 2H; J=8,5 Hz); 7,40 (d 2H; 8,5 Hz); 7,15 (d 1H; J=7,2 Hz); 6,81 (dd 1H; J=7,8 et 7,2 Hz); 6,55 (m 2H); 6,21 (dd 1H; J=7,6 et 6,9 Hz); 2,15 (m 2H; J=7,0 Hz); 1,88 (m 2H; J=6,5 Hz); 1,24 (d 6H; J=7,2 Hz); 1,20 (d 6H; 7,1 Hz); 1,04 (d 6H; J=6,5 Hz); 0,99 (d 6H; J=6,5 Hz); 0,51 (d 4H; J=7,0 Hz); 0,33 (dd 2H; J=14,2 et 7,0 Hz); -0,39 (dd 2H; H=14,2 et 7,0 Hz).

RMN  $^{13}\text{C}$  (Bromobenzène  $d_5$ , 75,4 MHz)  $\delta$  165,34; 164,20; 142,62; 142,53; 142,34; 138,02; 137,17; 132,24; 122,94; 122,09; 121,25; 119,47; 117,93; 114,54; 96,78; 86,00; 28,87; 28,76; 28,70; 28,63; 26,70; 26,59; 22,41; 22,30.

**7.29 Réaction du 25,27-dihydroxy-26,28-diméthoxycalix[4]arène avec deux équivalents de triméthylalane (4-7).**



Ces manipulations sont effectuées dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon en utilisant du pentane sec et dégazé. Dans un tube de 15 mm muni d'un joint rodé contenant un petit barreau magnétique, on place 0,105 g (0,232 mmol) de 25,27-dihydroxy-26,28-diméthoxycalix[4]arène<sup>45</sup> dans ca. 5 mL de toluène. Sous agitation vigoureuse, 0,50 mL (0,47 mmol) de triméthylalane est ajouté à cette suspension à l'aide d'une seringue. Il y a un dégagement gazeux vigoureux. Après 5 minutes, le dégagement gazeux cesse et la solution s'éclaircit. Si la solution ne devient pas complètement homogène, on laisse le solide se déposer et on prélève la solution claire à l'aide d'une pipette et on la place dans un nouveau tube propre. Une couche de pentane est déposée sur cette solution. De petits cristaux carrés sont obtenus. On enlève les eaux mères à l'aide d'une seringue et on lave ces cristaux avec un minimum de pentane. On récupère 0,025 g (0,044 mmol, 19%) de 4-7 pur sous forme de cristaux incolores.

RMN  $^1\text{H}$  (Toluène  $d_8$ , 300 MHz)  $\delta$  7,04 (d 2H; J=7,6 Hz); 7,0 - 6,69 (m 5H); 6,58 (m 5H); 4,11 (d 2H; J=16,6 Hz); 3,75 (d 2H; J=16,6 Hz); 3,60 (d 2H; J=13,4 Hz); 3,27 (s 3H); 3,05 (d 2H; J=13,5 Hz); 2,63 (s 3H); -0,40 (s 9H); -0,81 (s 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (Toluène  $d_8$ , 75,4 MHz)  $\delta$  154,90; 151,80; 149,02; 137,46; 135,84; 132,88;  
131,83; 131,38; 129,13; 128,95; 128,87; 128,55;  
128,12; 120,23; 65,47; 62,38; 36,86; 33,11; -6,94;  
-13,38.

---

## Bibliographie

- <sup>1</sup> Lehn, J.M. *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**
- <sup>2</sup> Rebek, J.; Branda, N.; Grotzfeld, R.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 85
- <sup>3</sup> Rebek, J.; Kang, J.; Hilmersson, G.; Santamaria, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3650
- <sup>4</sup> (a) Whitesides, G.M.; Mathias, J.P.; Simanek, E.E.; Zerkowski, J.A.; Seto, C.T. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4316 (b) Whitesides, G.M.; Mathias, J.P.; Simanek, E.E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4327
- <sup>5</sup> (a) Aoyama, Y.; Endo, K.; Kobayashi, K.; Masuda, H. *Supramolecular Chem.* **1995**, *4*, 229 (b) Endisch, C.; Böttcher, C.; Fuhrhop, J.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8273 (c) Saalfrank, R.W.; Burak, R.; Reihs, S.; Löw, N.; Hampel, F.; Stachel, H.-D.; Lentmaier, J.; Peters, K.; von Schnering, H.G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 993
- <sup>6</sup> Lehn, J.M.; Mascal, M.; DeCian, A.; Fischer, M. *J. Chem. Commun.* **1990**, 479
- <sup>7</sup> (a) Gallant, M.; Phan Viet M.T.; Wuest, J.D. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2284 (b) Gallant, M.; Phan Viet M.T.; Wuest, J.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4696 (c) Persico, F.; Wuest, J.D. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 95
- <sup>8</sup> Vaillancourt, L., *Conception de tectons incorporant de multiples pyrimidinones et pyridinones pouvant former de nouvelles structures supramoléculaires*; Thèse de Doctorat; Université de Montréal, 1998
- <sup>9</sup> Fujita, M.; Yazaki, J.; Ogura, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5645
- <sup>10</sup> Tilley, D.; Fenq-Quan, L. *Chem. Commun.* **1998**, 103
- <sup>11</sup> Desiraju, G.R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2311
- <sup>12</sup> Ashton, P.R.; Menzer, S.; Raymo, F.M.; Shimizu, G.K.H.; Stoddart, J.F.; Williams, D.J. *Chem. Commun.* **1996**, 487
- <sup>13</sup> Lewis, G.N., *Valency and the Structure of Atoms and Molecules*, The Chemical Catalog Company, New York, 1923
- <sup>14</sup> Brunet, P.; Simard, M.; Wuest, J.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2737
- <sup>15</sup> (a) Brinck, T.; Murray, J.S.; Politzer, P. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2622 (b) Branchadell, V.; Oliva, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4364 (c) Jasien, P.G. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9273 (d) Branchadell, V.; Sbai, A.; Oliva A. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 6472 (e) Jonas, V.;

- Frenking, G.; Reetz, M.T. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8741 (f) DiMare, M. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8378 (g) LePage, T.J.; Wiberg, K.B. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6642
- <sup>16</sup> Haubold, W.; Stanzl, K. *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1659
- <sup>17</sup> van Koten, G.; van Vliet, M.R.P.; Buysingh, P.; Vrieze, K. *Organometallics* **1985**, *4*, 1701
- <sup>18</sup> Shauer, S.J.; Pennington, W.T.; Robinson, G.H. *Organometallics* **1992**, *11*, 3287
- <sup>19</sup> Oliver, J.P.; Kumar, R.; de Mel, V.S.J. *Organometallics* **1989**, *8*, 2488
- <sup>20</sup> Shreve, A.P.; Mulhaupt, R.; Fultz, W.; Calabrese, J.; Robbins, W.; Ittel, S.D. *Organometallics* **1988**, *7*, 409
- <sup>21</sup> (a) Kolesnikov, G.S.; Davidova, S.L.; Yampolskaya, M.A.; Klimentova, N.V. *Bull. Acad. Sci. USSR Engl. Transl.* **1962**, 783 (b) Zakharkin, L.J.; Kolesnikov, G.S.; Gavrilenko, V.V.; Kamyshova, A.A.; Davidova, S.L. *Bull. Acad. Sci. USSR Engl. Transl.* **1961**, 336 (c) Zenina, G.V.; Sheverdina N.I.; Kocheskov, K.A. *Proc. Acad. Sci. USSR Engl. Transl.* **1970**, *195*, 786 (d) Weidlein, J. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1970**, *378*, 245
- <sup>22</sup> Pietrzykowski, A.; Pasynekiewicz, S.; Poplawska, J. *Main Group Met. Chem.* **1995**, *18*, 651
- <sup>23</sup> (a) Hendershot, D.G.; Kumar, R.; Barber, M.; Oliver, J.P. *Organometallics* **1991**, *10*, 1917 (b) Hendershot, D.G.; Kumar, R.; Barber, M.; Oliver, J.P. *Organometallics* **1991**, *10*, 3302 (c) Healy, M.D.; Mason, M.R.; Gravelle, P.W.; Bott, S.G.; Barron, A.R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 441 (d) Healy, M.D.; Ziller, J.W.; Barron, A.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2949
- <sup>24</sup> (a) Ohms, U.; Hellner, E.; Dannöhl, H.; Schweig, A. *Zeitschrift für Kristallographie* **1984**, *169*, 185 (b) Penfold, B.R. *Acta Cryst.* **1953**, *6*, 591
- <sup>25</sup> (a) Beak, P.; Covington, J.B.; Smith, S.G.; White, J.M.; Ziegler, J.M. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1354 (b) Beak, P.; Covington, J.B.; Smith, S.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 8284 (c) Beak, P.; Fry, F.S.; Lee, J.; Steele, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 171
- <sup>26</sup> Ducharme, Y.; Wuest, J.D. *J. Org. Chem.* **1988**, *24*, 5787
- <sup>27</sup> Su D., *Use of Hydrogen Bonds to Control Molecular Aggregation: Self-Assembly of Three-Dimensional Networks with Large Chambers*; Thèse de Doctorat; Université de Montréal, 1995
- <sup>28</sup> Sandström, J., *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1982
- <sup>29</sup> Sandström, J., *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1982, p. 96
- <sup>30</sup> Boucher, É; Wuest, J.D. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1408

- 
- <sup>31</sup> (a) Trepanier, S.J.; Wang, S. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 2425 (b) Zimmerman, S.C.; Duerr, B.F. *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, 2215 (c) Beagley, B.; Farnworth, K.J.; Moss, E.T.; Pritchard, R.G.; Tajammal, S.; Tipping, A.E. *Acta Cryst.* **1994**, *C50*, 1130
- <sup>32</sup> Hamilton, A.D.; Marendaz, J.-L.; Yang, J.; Geib, S.J. *Tetrahedron. Lett.* **1994**, *35*, 3665
- <sup>33</sup> Wang, X.; Simard, M.; Wuest, J.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12119
- <sup>34</sup> Suzuki, A. *Pure & Appl. Chem.* **1994**, *66*, 213
- <sup>35</sup> Cava, M.P.; Parakka, J.P.; Jeevarajan, A.S.J.; Kispert, L.D. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 54
- <sup>36</sup> (a) Chan, K.S.; Zhang, H. *Tet. Lett.* **1996**, *37*, 1043 (b) Novak, M.; Wallow, T. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5034 (c) Jutand, C.A.; M'Barki, M.A. *Organometallics* **1992**, *11*, 3009 (d) Naeslund, C.G.M.; Marcuccio, S.M.; Jackson, W.R.; Campi, E.M. *Chem. Commun.* **1994**, 2395
- <sup>37</sup> Simard, M.; Su, D.; Wuest, J.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4697
- <sup>38</sup> Wing, C.C.; Wong, H.N.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 462
- <sup>39</sup> (a) Lüning, U.; Wangnick, C.; Peters, K.; von Schnering, H.G. *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 397 (b) Ikoma, Y.; Ando, K.; Naoi, Y.; Akiyama, T.; Sugimori, A. *Synth. Commun.* **1991**, *21*, 481
- <sup>40</sup> Mallory, F.B.; Butler, K.E.; Evans, A.C.; Brondyke, E.J.; Mallory, C.W.; Yang, C.; Ellenstein, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2119
- <sup>41</sup> Lui, L.; Yang, B.; Katz, T.J.; Poindexter, M.K. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3769
- <sup>42</sup> Lambert, J.B.; Zhao, Y.; Stern, C.L. *J. Phys. Org. Chem.* **1997**, *10*, 229
- <sup>43</sup> Atwood, J.L.; Bott, S.G.; Jones, C.; Raston, C.L. *Chem. Commun.* **1992**, *18*, 1349
- <sup>44</sup> Healy, M.D.; Wierda, D.A.; Barron, A.R. *Organometallics* **1988**, *7*, 2543
- <sup>45</sup> (a) Gutsche, C.D.; Iqbal, M.; Steward, D. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 742. (b) Van Loon, J.-D.; Arduini, A.; Coppi, L.; Verboom, W.; Pochini, A.; Ungaro, R.; Harkema, S.; Reinhoudt, D.N. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5639
- <sup>46</sup> Castellano, R.K.; Rudkevich, D.M.; Rebek, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10002
- <sup>47</sup> Still, W.C.; Kahn, M.; Mitra, A. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923
- <sup>48</sup> Hartley, F.R. *Organomet. Chem. Rev.* **1970**, *6a*, 119
- <sup>49</sup> Courson, D.R. *Inorg. Synth.* **1972**, *13*, 121

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF  
 $C_{26}H_{44}Al_2N_2O_2$  COMPOUND (JIWU31)

Equipe WUEST

Département de chimie, Université de Montréal,  
C.P. 6128, Succ. A, Montréal, Québec, H3C 3J7 (Canada)

Structure résolue au laboratoire de diffraction des rayons X de l'Université de Montréal  
par Dr. Michel Simard.

Crystallographic report for the  $C_{26}H_{44}Al_2N_2O_2$  compound.

Space Group and Cell Dimensions

Monoclinic  $P2_1/c$   
 $a = 9.747(6)$   $b = 21.692(11)$   $c = 13.977(7)\text{\AA}$   
 $\beta = 92.59(5)^\circ$   
 Volume =  $2952(3)\text{\AA}^3$

Empirical formula :  $C_{26}H_{44}Al_2N_2O_2$

Cell dimensions were obtained from 25 reflections,  $2\theta$  angle in the range  $30 - 40^\circ$

Crystal dimensions :  $0.12 \times 0.13 \times 0.55$  mm

FW = 470.60  $Z = 4$   $F(000) = 1024$   
 $D_{\text{calc}} = 1.059 \text{ Mg m}^{-3}$   $\mu = 1.04 \text{ mm}^{-1}$   $\lambda = 1.54056\text{\AA}$   
 $2\theta_{\text{max}} = 100.0^\circ$   $T = 205\text{K}$

The intensity data were collected on a Nonius diffractometer using the  $\omega/2\theta$  scan mode  $\{\Delta\omega = (1.00 + 0.14 \tan\theta)^\circ\}$  and graphite monochromatized  $\text{CuK}\alpha$  radiation.

Orientation monitored every 400 measurements, intensity checked every hour using 5 standard reflections, largest intensity fluctuation  $\pm 1.2\%$ .

The h,k,l ranges are : -9 9, 0 21, 0 13

No. of reflections measured (+h+k $\pm$ l) 3260

No. of unique reflections ( $R_{\text{merge}} = 0.019$ ) 3029

No. of reflections with  $I_{\text{net}} > 1.96 \sigma(I_{\text{net}})$  1899

Lp correction done. No absorption correction were made.

The structure was solved by direct methods (SHELXS-86) and difference Fourier synthesis using NRCVAX<sup>1</sup>. Full-matrix least-squares refinement based on F's, all non-hydrogen atoms anisotropic, hydrogen atoms calculated at idealized positions, isotropically refined in the last cycles.

The last least squares cycle was calculated with

76 atoms, 466 parameters and 1899 out of 3029 reflections.

Weights based on counting-statistics were used. Function minimized:  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ .  $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.0002(F_o)^2$ . Anomalous dispersion included for Al.

The residuals are as follows :

For significant reflections, Rf 0.053, Rw 0.043, GoF 1.45

For all reflections, Rf 0.095, Rw 0.049.

where  $R_f = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma(|F_o|)$ ,

$R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma(w|F_o|)^2]^{1/2}$  and

$GoF = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / (\text{No. of reflns} - \text{No. of params.})]^{1/2}$

The maximum shift/ $\sigma$  ratio was 0.18.

In the last  $\Delta F$  map, the deepest hole was  $-0.23 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ,  
and the highest peak  $0.29 \text{ e}/\text{\AA}^3$ .

corresponding to background only.

Secondary extinction coefficient refined: 0.22(3)

The scattering curves for the nonhydrogen atoms were taken from Cromer and Mann (1968) and those for the H-atoms from Stewart, Davidson, and Simpson (1965).

---

<sup>1</sup>The programs used here are SHELXS-86, multiresolution program (Sheldrick, 1986); NRC VAX, program system for structure analysis (Gabe, LePage, Charland and Lee, 1989) and ORTEP, stereodrawings (Johnson, 1965).

Table 1. Atomic coordinates and equivalent isotropic temperature factor for the non-hydrogen atoms of the  $C_{26}H_{44}Al_2N_2O_2$  compound.

ATOM	X	Y	Z	$B_{iso}$
Al(1)	0.47998(15)	0.58904(6)	0.02950(10)	3.74(7)
Al(2)	-0.11936(16)	0.07360(7)	0.00548(10)	3.83(7)
O(12)	0.4774(3)	0.4789(1)	-0.0997(2)	3.4(1)
O(22)	0.1401(3)	0.0021(1)	0.0449(2)	3.9(2)
N(11)	0.5791(4)	0.5740(2)	-0.0892(2)	3.3(2)
N(21)	-0.0136(4)	0.0583(2)	0.1273(2)	3.7(2)
C(12)	0.5605(4)	0.5198(2)	-0.1360(3)	3.3(2)
C(13)	0.6270(5)	0.5086(2)	-0.2216(3)	4.7(3)
C(14)	0.7119(5)	0.5520(2)	-0.2571(3)	5.4(3)
C(15)	0.7308(5)	0.6079(2)	-0.2099(3)	4.9(3)
C(16)	0.6644(5)	0.6173(2)	-0.1276(3)	4.0(3)
C(111)	0.2820(5)	0.5894(2)	-0.0034(3)	4.8(3)
C(112)	0.2277(6)	0.6193(3)	-0.0919(5)	9.2(4)
C(113)	0.0705(6)	0.6145(3)	-0.1075(4)	8.0(4)
C(114)	0.2776(6)	0.6820(3)	-0.1133(4)	7.8(4)
C(115)	0.5786(5)	0.6584(2)	0.0935(3)	4.5(3)
C(116)	0.5469(6)	0.6675(2)	0.1995(3)	5.3(3)
C(117)	0.6389(7)	0.7164(3)	0.2495(4)	7.5(4)

Table 1. (continued)

ATOM	X	Y	Z	B <sub>iso</sub>
C(118)	0.3970(6)	0.6831(2)	0.2123(4)	6.8(3)
C(22)	0.1069(5)	0.0263(2)	0.1272(3)	3.9(3)
C(23)	0.1895(5)	0.0205(2)	0.2112(3)	4.7(3)
C(24)	0.1510(5)	0.0466(2)	0.2945(3)	5.2(3)
C(25)	0.0294(5)	0.0795(2)	0.2951(3)	4.9(3)
C(26)	-0.0488(5)	0.0844(2)	0.2119(3)	4.7(3)
C(211)	-0.0090(5)	0.1260(2)	-0.0760(3)	4.9(3)
C(212)	-0.0086(7)	0.1956(2)	-0.0524(4)	7.4(4)
C(213)	0.0263(11)	0.2349(3)	-0.1276(5)	16.4(8)
C(214)	0.0718(7)	0.2083(3)	0.0397(5)	9.7(4)
C(215)	-0.3030(5)	0.1000(2)	0.0453(3)	4.8(3)
C(216)	-0.4202(5)	0.0960(2)	-0.0312(3)	4.5(3)
C(217)	-0.5607(5)	0.1115(3)	0.0082(4)	7.7(4)
C(218)	-0.3952(6)	0.1350(3)	-0.1175(4)	8.0(4)

B<sub>iso</sub> is the mean of the principal axes of the thermal ellipsoid.

Table 2. Distances and angles for the  $C_{26}H_{44}Al_2N_2O_2$  compound.

Bond	Distances (esd's), Å	Bond	Distances (esd's), Å
Al(1)-N(11)	1.984(4)	Al(2)-N(21)	1.978(4)
Al(1)-O(12) <sup>a</sup>	1.809(3)	Al(2)-O(22) <sup>b</sup>	1.795(3)
Al(1)-C(111)	1.963(5)	Al(2)-C(211)	1.964(5)
Al(1)-C(115)	1.977(5)	Al(2)-C(215)	1.983(5)
N(11)-C(12)	1.354(6)	N(21)-C(22)	1.365(6)
N(11)-C(16)	1.379(5)	N(21)-C(26)	1.368(6)
C(12)-O(12)	1.318(5)	C(22)-O(22)	1.318(5)
C(12)-C(13)	1.407(6)	C(22)-C(23)	1.399(7)
C(13)-C(14)	1.362(7)	C(23)-C(24)	1.363(7)
C(14)-C(15)	1.390(7)	C(24)-C(25)	1.384(7)
C(15)-C(16)	1.361(7)	C(25)-C(26)	1.365(7)
C(111)-C(112)	1.474(8)	C(211)-C(212)	1.545(7)
C(112)-C(113)	1.541(8)	C(212)-C(213)	1.408(8)
C(112)-C(114)	1.479(8)	C(212)-C(214)	1.502(9)
C(115)-C(116)	1.539(7)	C(215)-C(216)	1.532(7)
C(116)-C(117)	1.537(7)	C(216)-C(217)	1.536(7)
C(116)-C(118)	1.519(8)	C(216)-C(218)	1.503(7)
Bonds	Angles (esd's), deg	Bonds	Angles (esd's), deg
N(11)-Al(1)-O(12) <sup>a</sup>	102.2(2)	N(21)-Al(2)-O(22) <sup>b</sup>	103.3(2)
N(11)-Al(1)-C(111)	108.4(2)	N(21)-Al(2)-C(211)	108.6(2)
N(11)-Al(1)-C(115)	105.0(2)	N(21)-Al(2)-C(215)	104.4(2)
O(12) <sup>a</sup> -Al(1)-C(111)	109.2(2)	O(22) <sup>b</sup> -Al(2)-C(211)	110.9(2)
O(12) <sup>a</sup> -Al(1)-C(115)	106.2(2)	O(22) <sup>b</sup> -Al(2)-C(215)	106.7(2)
C(111)-Al(1)-C(115)	123.7(2)	C(211)-Al(2)-C(215)	121.3(2)
Al(1) <sup>a</sup> -O(12)-C(12)	128.9(3)	Al(2) <sup>b</sup> -O(22)-C(22)	132.7(3)
Al(1)-C(111)-C(112)	120.7(4)	Al(2)-C(211)-C(212)	115.9(3)
Al(1)-C(115)-C(116)	114.7(3)	Al(2)-C(215)-C(216)	116.3(3)
Al(1)-N(11)-C(12)	119.2(3)	Al(2)-N(21)-C(22)	119.9(3)
Al(1)-N(11)-C(16)	122.5(3)	Al(2)-N(21)-C(26)	122.3(3)

Table 2. (continued)

Bonds	Angles (esd's), deg	Bonds	Angles (esd's), deg
C(12)-N(11)-C(16)	118.2(3)	C(22)-N(21)-C(26)	117.4(4)
N(11)-C(12)-O(12)	118.0(3)	N(21)-C(22)-O(22)	116.6(4)
N(11)-C(12)-C(13)	120.3(4)	N(21)-C(22)-C(23)	120.5(4)
O(12)-C(12)-C(13)	121.7(4)	O(22)-C(22)-C(23)	122.9(4)
C(12)-C(13)-C(14)	120.1(4)	C(22)-C(23)-C(24)	120.7(4)
C(13)-C(14)-C(15)	120.0(4)	C(23)-C(24)-C(25)	119.2(4)
C(14)-C(15)-C(16)	118.3(4)	C(24)-C(25)-C(26)	118.7(4)
N(11)-C(16)-C(15)	123.0(4)	N(21)-C(26)-C(25)	123.5(4)
C(111)-C(112)-C(113)	113.9(5)	C(211)-C(212)-C(213)	115.5(5)
C(111)-C(112)-C(114)	117.7(5)	C(211)-C(212)-C(214)	111.0(5)
C(113)-C(112)-C(114)	111.6(5)	C(213)-C(212)-C(214)	113.3(6)
C(115)-C(116)-C(117)	112.9(4)	C(215)-C(216)-C(217)	112.7(4)
C(115)-C(116)-C(118)	112.2(4)	C(215)-C(216)-C(218)	112.6(4)
C(117)-C(116)-C(118)	109.7(4)	C(217)-C(216)-C(218)	110.2(4)

a: 1-x, 1-y, -z

b: -x, -y, -z

Table 3. Torsion angles for the  $C_{26}H_{44}Al_2N_2O_2$  compound.

Bonds	Torsion angles (esd's), deg	Bonds	Torsion angles (esd's), deg
Al(1)-N(11)-C(12)-O(12)	-0.6(1)	Al(2)-N(21)-C(22)-O(22)	-6.0(2)
N(11)-C(12)-O(12)-Al(1) <sup>a</sup>	-100.8(3)	N(21)-C(22)-O(22)-Al(2) <sup>b</sup>	-97.1(3)
C(12)-O(12)-Al(1) <sup>a</sup> -N(11) <sup>a</sup>	122.5(2)	C(22)-O(22)-Al(2) <sup>b</sup> -N(21) <sup>b</sup>	123.1(3)
O(12)-Al(1) <sup>a</sup> -N(11) <sup>a</sup> -C(12) <sup>a</sup>	-51.9(2)	O(22)-Al(2) <sup>b</sup> -N(21) <sup>b</sup> -C(22) <sup>b</sup>	-53.7(2)
Al(1) <sup>a</sup> -N(11) <sup>a</sup> -C(12) <sup>a</sup> -O(12) <sup>a</sup>	0.6(1)	Al(2) <sup>b</sup> -N(21) <sup>b</sup> -C(22) <sup>b</sup> -O(22) <sup>b</sup>	6.0(2)
N(11) <sup>a</sup> -C(12) <sup>a</sup> -O(12) <sup>a</sup> -Al(1)	100.8(3)	N(21) <sup>b</sup> -C(22) <sup>b</sup> -O(22) <sup>b</sup> -Al(2)	97.1(3)
C(12) <sup>a</sup> -O(12) <sup>a</sup> -Al(1)-N(11)	-122.5(3)	C(22) <sup>b</sup> -O(22) <sup>b</sup> -Al(2)-N(21)	-123.1(3)
O(12) <sup>a</sup> -Al(1)-N(11)-C(12)	52.0(2)	O(22) <sup>b</sup> -Al(2)-N(21)-C(22)	53.7(2)
C(111)-Al(1)-N(11)-C(12)	-63.3(3)	C(211)-Al(2)-N(21)-C(22)	-64.1(3)
C(111)-Al(1)-N(11)-C(16)	115.1(3)	C(211)-Al(2)-N(21)-C(26)	108.7(3)
C(111)-Al(1)-O(12) <sup>a</sup> -C(12) <sup>a</sup>	-7.9(2)	C(211)-Al(2)-O(22) <sup>b</sup> -C(22) <sup>b</sup>	-7.0(2)
C(115)-Al(1)-N(11)-C(12)	162.7(3)	C(215)-Al(2)-N(21)-C(22)	165.1(3)
C(115)-Al(1)-N(11)-C(16)	-18.9(2)	C(215)-Al(2)-N(21)-C(26)	-22.0(2)
C(115)-Al(1)-O(12) <sup>a</sup> -C(12) <sup>a</sup>	127.7(2)	C(215)-Al(2)-O(22) <sup>b</sup> -C(22) <sup>b</sup>	127.1(3)
N(11)-Al(1)-C(111)-C(112)	-40.5(3)	N(21)-Al(2)-C(211)-C(212)	-79.4(3)
N(11)-Al(1)-C(115)-C(116)	-164.1(4)	N(21)-Al(2)-C(215)-C(216)	-161.6(4)
O(12) <sup>a</sup> -Al(1)-C(111)-C(112)	-151.1(4)	O(22) <sup>b</sup> -Al(2)-C(211)-C(212)	167.7(4)
O(12) <sup>a</sup> -Al(1)-C(111)-C(112)	-56.3(2)	O(22) <sup>b</sup> -Al(2)-C(211)-C(212)	-52.7(2)
Al(1)-C(111)-C(112)-C(113)	179.1(6)	Al(2)-C(211)-C(212)-C(213)	-158.1(6)
Al(1)-C(111)-C(112)-C(114)	-47.4(3)	Al(2)-C(211)-C(212)-C(214)	71.3(4)
Al(1)-C(115)-C(116)-C(117)	172.8(5)	Al(2)-C(215)-C(216)-C(217)	174.6(5)
Al(1)-C(115)-C(116)-C(118)	-62.6(3)	Al(2)-C(215)-C(216)-C(218)	-60.0(3)

a: 1-x, 1-y, -z

b: -x, -y, -z

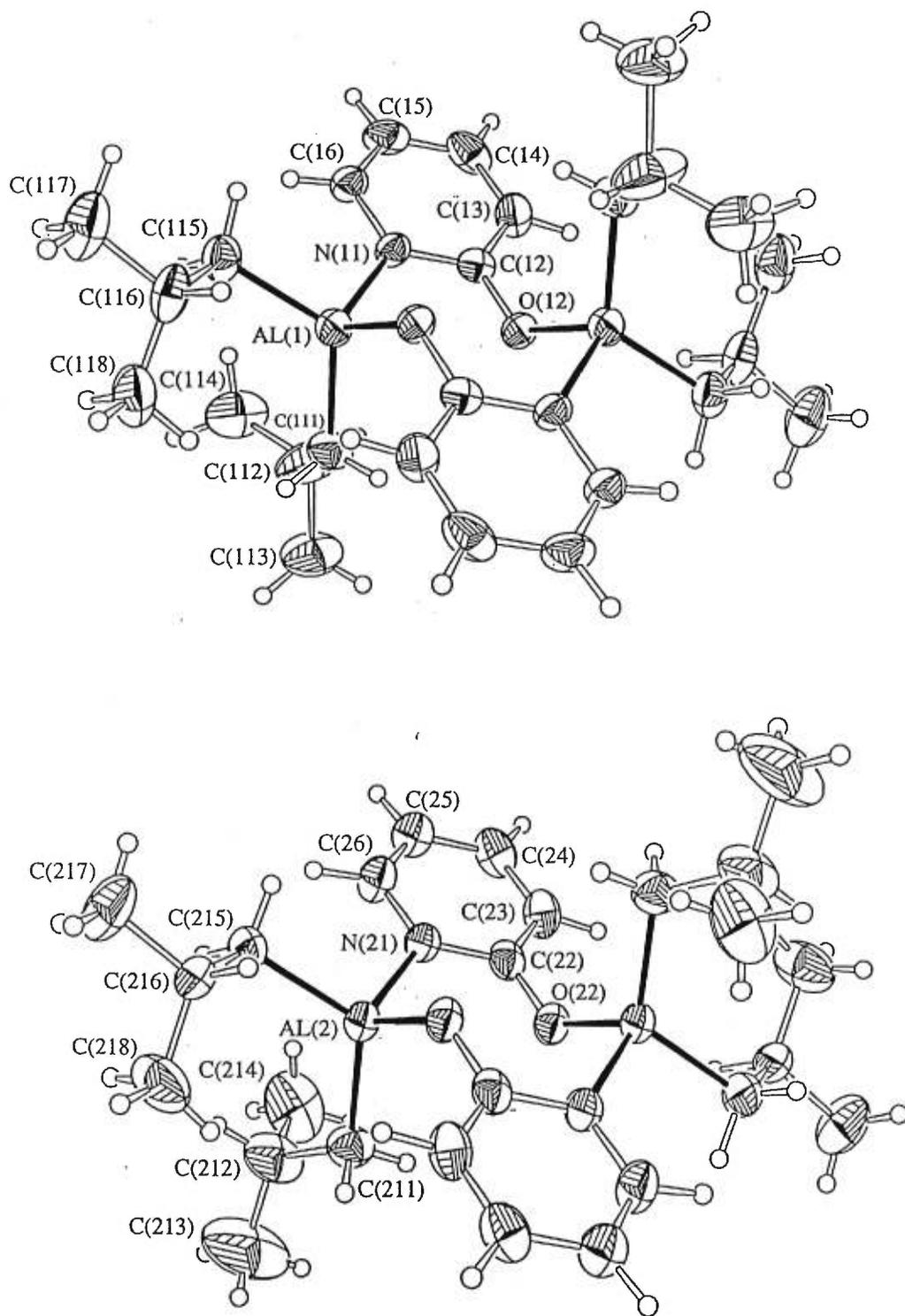


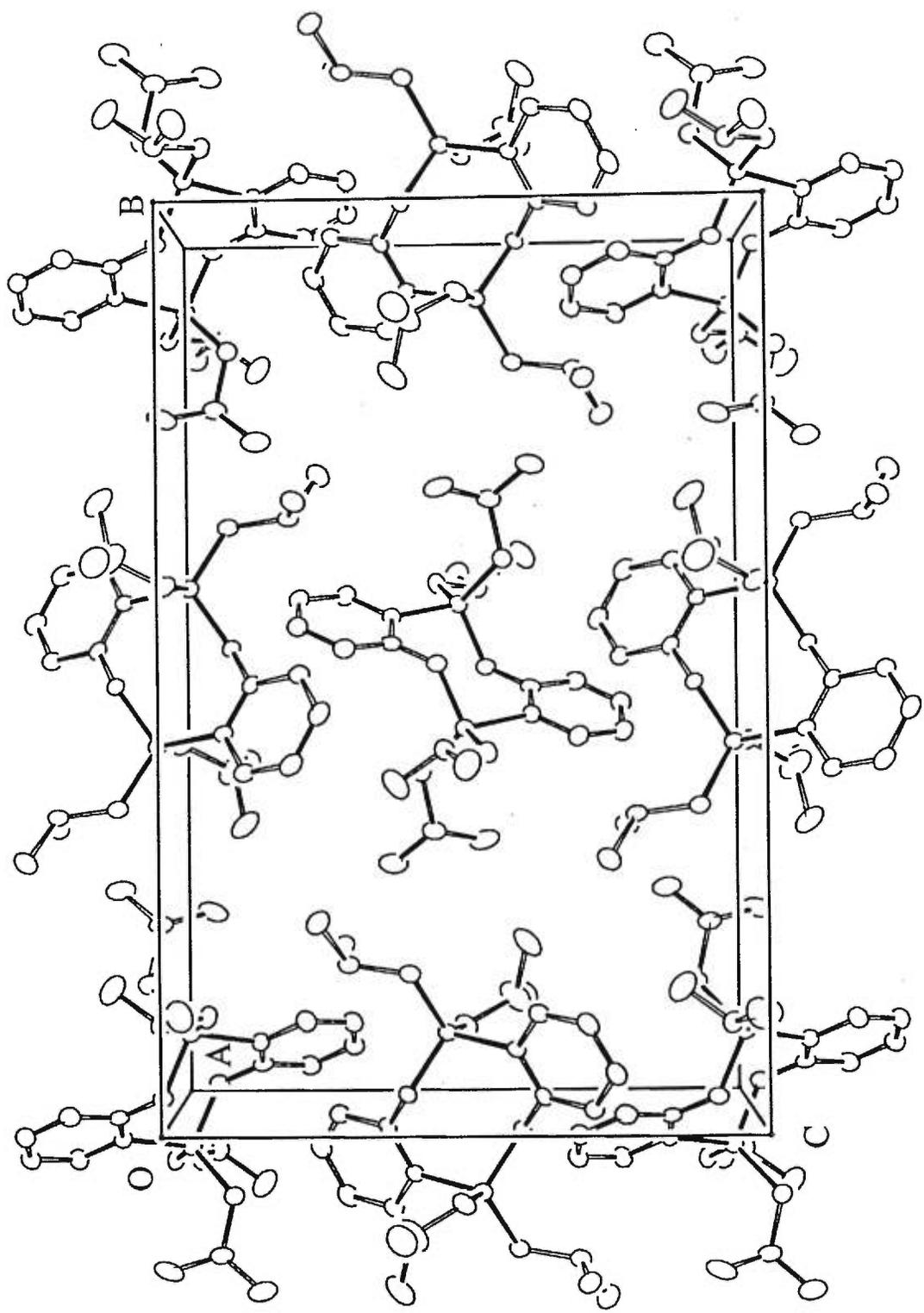
Figure 1

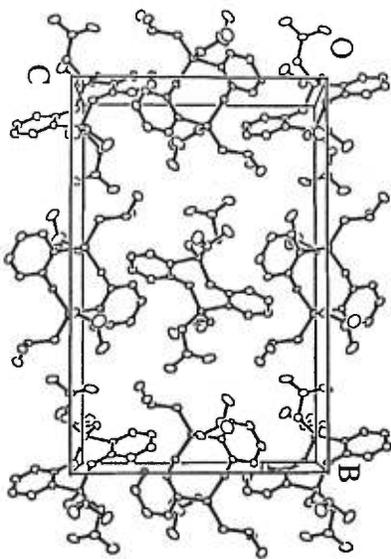
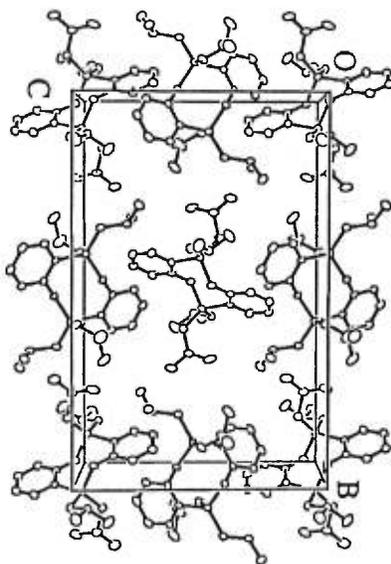
## CAPTION

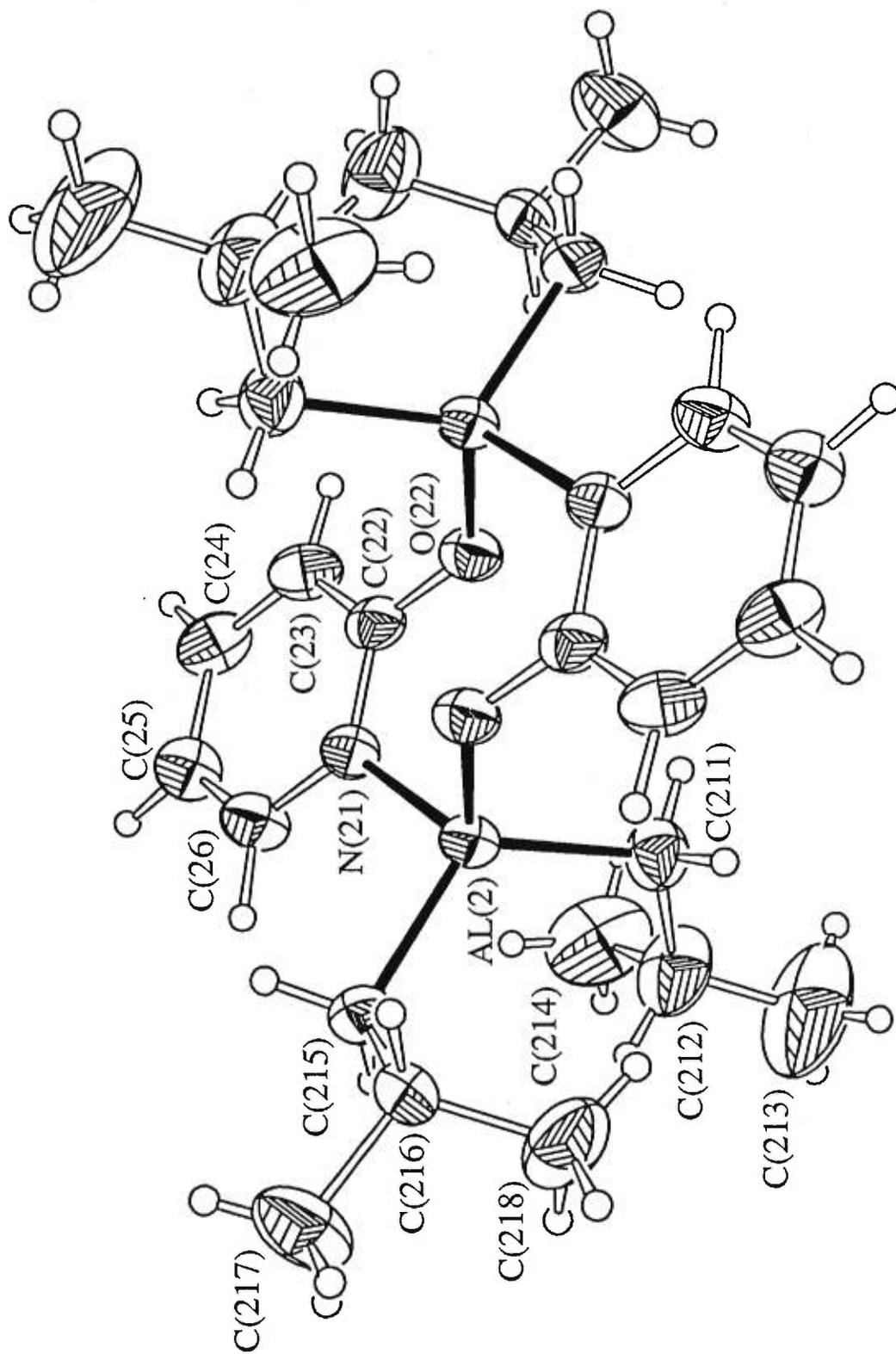
Figure 1 ORTEP view of the  $C_{26}H_{44}Al_2N_2O_2$  molecules with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 50% probability level. Hydrogens represented by spheres of arbitrary size.

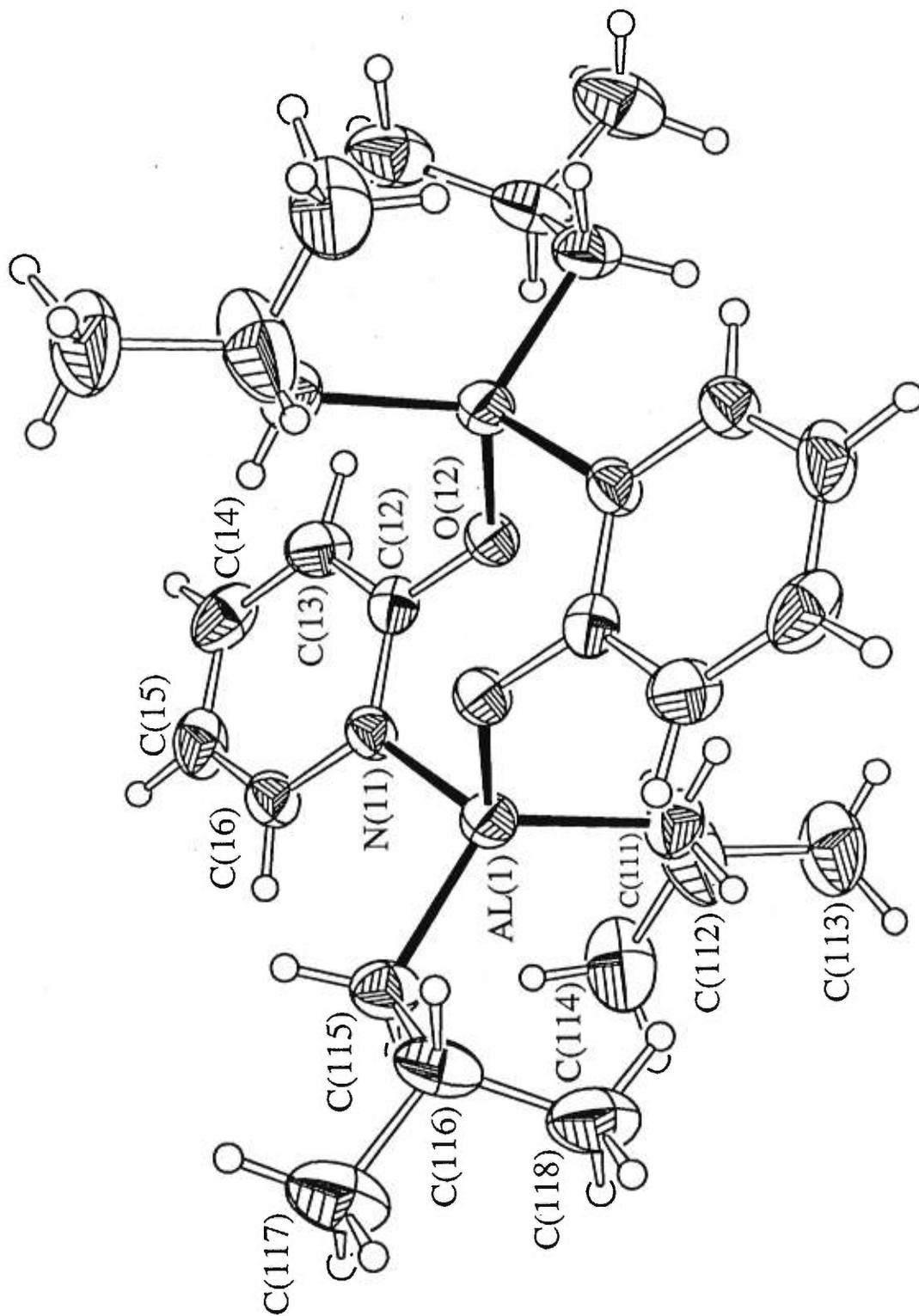
## REFERENCES

1. D.T. CROMER and MANN, *Acta crystallogr.* **A24**, 321 (1968).
2. R.F. STEWART, E.R. DAVIDSON, and W.T. SIMPSON, *J.Chem.Phys.* **42**, 3175 (1965).
3. C.K. JOHNSON, **ORTEP**, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1965).
4. E.J. GABE, Y. LE PAGE, J-P. CHARLAND and F.L. LEE, **NRCVAX**, An Interactive Program System for Structure Analysis, *J.Appl.Crystallogr.* **22**, 384 (1989).
5. G.M. SHELDRICK, **SHELXS-86**, A crystallographic computation system for crystal structure solution, Institut für anorganische chemie der Universität, Göttingen, Germany (1986)









## CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF

 $C_{46}H_{73}Al_3N_2O_2$  COMPOUND (JIWU71)

Equipe WUEST

Département de chimie, Université de Montréal,

C.P. 6128, Succ. A, Montréal, Québec, H3C 3J7 (Canada)

Structure résolue au laboratoire de diffraction des rayons X de l'Université de Montréal  
par Dr. Michel Simard.

Crystallographic report for the  $C_{46}H_{73}Al_3N_2O_2$  compound.

### Space Group and Cell Dimensions

Monoclinic  $P2_1/c$   
 $a = 9.176(3)$        $b = 26.546(7)$        $c = 20.837(4)\text{\AA}$   
 $\beta = 106.23(2)^\circ$       Volume =  $4873.3(23)\text{\AA}^3$

Empirical formula :  $C_{46}H_{73}Al_3N_2O_2$

Cell dimensions were obtained from 25 reflections,  $2\theta$  angle in the range  $40 - 45^\circ$

Crystal dimensions :  $0.21 \{01\bar{1}\} \times 0.24 \{011\} \times 0.60 \{100\}$  mm

FW = 767.04      Z = 4      F(000) = 1672  
 $D_{\text{calc}} = 1.045 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$        $\mu = 0.95 \text{ mm}^{-1}$        $\lambda = 1.54056\text{\AA}$   
 $2\theta_{\text{max}} = 100.0^\circ$       T = 205K

The intensity data were collected on a Nonius diffractometer using the  $\omega/2\theta$  scan mode  $\{\Delta\omega = (0.80 + 0.14 \tan\theta)^\circ\}$ , graphite monochromatized  $\text{CuK}\alpha$  radiation and scan rate of  $16.5^\circ\text{min}^{-1}$ . Orientation monitored every 400 measurements, intensity checked every hour using 5 standard reflections, largest intensity fluctuation:  $\pm 4.2\%$  (slow decomposition)

The h,k,l ranges are : -9 8, 0 26, 0 20

Octants measured: 3/4 Laue sphere,  $\pm h \pm k \pm l$

No. of reflections measured	15210
No. of unique reflections ( $R_{\text{merge}} = 0.106$ )	4999
No. of reflections with $I_{\text{net}} > 1.96 \sigma(I_{\text{net}})$	2794

Lp correction done. No absorption correction was applied.

The structure was solved by direct method using SHELXS-86<sup>1</sup> and difference Fourier synthesis using SHELX-76. Full-matrix least-squares refinement based on F's, all non-hydrogen atoms anisotropic, hydrogen atoms isotropic. Hydrogen atoms calculated at idealized position ( $D_{C-H} = 0.95\text{\AA}$ ) with  $U_{iso} = 0.05\text{\AA}^2$  (pyridone),  $U_{iso} = 0.085\text{\AA}^2$  (methylene),  $U_{iso} = 0.105\text{\AA}^2$  (methine) and  $U_{iso} = 0.14\text{\AA}^2$  (methyl). Disorder added at two *i*-butyl group positions to account for large anisotropic temperature factors. Disordered carbon atoms refined isotropically with occupancy factors initially refined, fixed in the last cycles at  $occ. = 0.60$  (major, unprimed) and  $occ. = 0.40$  (minor, primed).

The last least squares cycle was calculated with

145 atoms, 475 parameters and 2780 out of 4999 reflections.

Weights based on counting-statistics were used. Function minimized:  $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$ .  $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.0001(F_o)^2$ . Anomalous dispersion included for all atoms. 14 reflections suffering extinction discarded.

The residuals are as follows :

For significant reflections,  $R_f$  0.054,  $R_w$  0.052,  $GoF$  1.17.

For all reflections,  $R_f$  0.115,  $R_w$  0.082.

where  $R_f = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma(|F_o|)$ ,  
 $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma(w|F_o|^2)]^{1/2}$  and  
 $GoF = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / (\text{No. of reflns} - \text{No. of params.})]^{1/2}$

The maximum shift/ $\sigma$  ratio was 0.041.

In the last  $\Delta F$  map, the deepest hole was  $-0.22 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ,  
 and the highest peak  $0.34 \text{ e}/\text{\AA}^3$ .

2 peaks of  $0.34-0.25 \text{ e}/\text{\AA}^3$  in the vicinity of C(3x) corresponding to possible higher disorder, not introduced in the final solution. Background of  $\leq 0.22 \text{ e}/\text{\AA}^3$ .

Secondary extinction coefficient not refined.

The scattering curves for the nonhydrogen atoms were taken from Cromer and Mann

---

<sup>1</sup>The programs used here are SHELX-76, program for structure analysis (Sheldrick, 1976), SHELXS-86, multiresolution program (Sheldrick, 1986), and ORTEP, stereodrawings (Johnson, 1965).

Table 1. Atomic coordinates and equivalent isotropic temperature factor for the non-hydrogen atoms of the  $C_{46}H_{73}Al_3N_2O_2$  compound.

ATOM	X	Y	Z	B <sub>iso</sub>
Al(1)	0.06032(24)	0.67224(8)	0.50360(9)	4.17(9)
Al(2)	0.12178(23)	0.66718(7)	0.34229(9)	3.69(8)
Al(3)	0.00025(23)	0.46843(8)	0.91330(9)	3.75(8)
O(1)	0.0562(5)	0.6441(2)	0.4180(2)	3.6(2)
O(14)	-0.0139(5)	0.5317(2)	0.9406(2)	3.6(2)
N(1)	-0.0353(6)	0.6039(2)	0.4888(2)	3.4(2)
N(14)	-0.1454(6)	0.5641(2)	1.0084(2)	3.2(2)
C(1)	-0.0178(8)	0.6029(3)	0.4272(3)	3.6(3)
C(2)	-0.0757(8)	0.5649(2)	0.3817(3)	4.0(3)
C(3)	-0.1535(7)	0.5268(3)	0.4020(3)	4.2(3)
C(4)	-0.1739(7)	0.5274(2)	0.4658(3)	4.1(3)
C(5)	-0.1142(8)	0.5666(3)	0.5082(3)	3.6(3)
C(6)	-0.1296(7)	0.5692(2)	0.5750(3)	4.1(3)
C(7)	-0.1420(8)	0.5709(3)	0.6299(3)	4.4(3)
C(8)	-0.1601(8)	0.5741(3)	0.6968(3)	3.7(3)
C(9)	-0.2515(8)	0.5406(3)	0.7179(3)	5.1(3)
C(10)	-0.2697(8)	0.5443(3)	0.7812(3)	4.9(3)
C(11)	-0.1983(7)	0.5809(3)	0.8241(3)	3.1(3)
C(12)	-0.1069(8)	0.6136(3)	0.8032(3)	5.4(3)

Table 1. (continued)

ATOM	X	Y	Z	B <sub>iso</sub>
C(13)	-0.0875(8)	0.6104(3)	0.7405(3)	5.6(3)
C(14)	-0.1240(8)	0.5593(2)	0.9472(3)	3.2(3)
C(15)	-0.2199(7)	0.5855(2)	0.8921(3)	2.9(3)
C(16)	-0.3291(8)	0.6164(2)	0.9034(3)	4.4(3)
C(17)	-0.3497(8)	0.6211(2)	0.9667(3)	4.5(3)
C(18)	-0.2543(8)	0.5949(2)	1.0173(3)	3.9(3)
C(21)	-0.1018(8)	0.7207(2)	0.4953(3)	4.8(3)
C(22)	-0.1996(9)	0.7132(3)	0.5434(4)	5.6(3)
C(23)	-0.3294(9)	0.7502(3)	0.5326(4)	8.8(4)
C(24)	-0.1002(8)	0.7162(3)	0.6156(3)	6.7(4)
C(31)	0.2671(9)	0.6779(3)	0.5608(3)	6.7(4)
C(32)	0.3329(11)	0.6510(4)	0.6218(5)	11.1(5)
C(33)	0.4920(9)	0.6657(3)	0.6607(4)	10.7(4)
C(34)	0.3416(19)	0.5965(6)	0.6023(8)	10.9(6)
C(34')	0.2848(22)	0.6095(8)	0.6479(9)	7.2(6)
C(41)	-0.0682(7)	0.6693(2)	0.2685(3)	4.5(3)
C(42)	-0.2178(8)	0.6866(3)	0.2806(3)	5.0(3)
C(43)	-0.3547(8)	0.6758(3)	0.2211(3)	8.2(4)
C(44)	-0.2147(7)	0.7424(3)	0.2978(3)	5.8(3)

Table 1. (continued)

ATOM	X	Y	Z	B <sub>iso</sub>
C(51)	0.2033(7)	0.7323(2)	0.3820(3)	4.4(3)
C(52)	0.2118(9)	0.7746(3)	0.3331(4)	5.4(3)
C(53)	0.3072(10)	0.7585(3)	0.2882(4)	9.7(5)
C(54)	0.2726(9)	0.8235(3)	0.3680(4)	8.6(4)
C(61)	0.2548(8)	0.6133(2)	0.3256(3)	4.9(3)
C(62)	0.4053(16)	0.5950(5)	0.3779(7)	6.4(4)
C(62')	0.4165(24)	0.6173(8)	0.3391(10)	6.4(6)
C(63)	0.5162(12)	0.6312(4)	0.4021(5)	12.0(5)
C(64)	0.3814(13)	0.5672(4)	0.4310(5)	5.9(4)
C(64')	0.5019(19)	0.5781(6)	0.3114(8)	6.2(5)
C(71)	-0.1962(8)	0.4355(3)	0.9022(3)	5.2(3)
C(72)	-0.1993(8)	0.3829(3)	0.9305(3)	5.4(3)
C(73)	-0.1435(10)	0.3454(3)	0.8882(4)	9.6(4)
C(74)	-0.3500(9)	0.3670(3)	0.9363(4)	9.4(4)
C(81)	0.1029(7)	0.4713(2)	0.8420(3)	4.3(3)
C(82)	0.2163(9)	0.5139(3)	0.8448(3)	5.7(4)
C(83)	0.2647(9)	0.5180(3)	0.7799(3)	8.5(4)
C(84)	0.3533(9)	0.5109(3)	0.9032(4)	8.3(4)

B<sub>iso</sub> is the mean of the principal axes of the thermal ellipsoid.

Table 2. Distances and angles for the  $C_{46}H_{73}Al_3N_2O_2$  compound.

Bond	Distances (esd's), Å	Bond	Distances (esd's), Å
Al(1)-O(1)	1.924(4)	Al(1)-N(1)	2.001(6)
Al(1)-C(21)	1.938(7)	Al(1)-C(31)	1.944(8)
Al(2)-O(1)	1.938(4)	Al(2)-C(41)	1.977(6)
Al(2)-C(51)	1.971(6)	Al(2)-C(61)	1.973(7)
Al(3)-O(14)	1.790(4)	Al(3)-N(14) <sup>a</sup>	1.992(5)
Al(3)-C(71)	1.958(7)	Al(3)-C(81)	1.970(6)
O(1)-C(1)	1.329(8)	O(14)-C(14)	1.286(8)
N(1)-C(1)	1.338(8)	N(1)-C(5)	1.353(9)
N(14)-C(14)	1.349(8)	N(14)-C(18)	1.344(9)
C(1)-C(2)	1.385(9)	C(9)-C(10)	1.379(9)
C(2)-C(3)	1.371(9)	C(10)-C(11)	1.358(9)
C(3)-C(4)	1.393(9)	C(11)-C(12)	1.360(10)
C(4)-C(5)	1.376(9)	C(11)-C(15)	1.490(8)
C(5)-C(6)	1.439(9)	C(12)-C(13)	1.370(10)
C(6)-C(7)	1.182(10)	C(14)-C(15)	1.418(9)
C(7)-C(8)	1.452(9)	C(15)-C(16)	1.365(9)
C(8)-C(9)	1.376(10)	C(16)-C(17)	1.389(9)
C(8)-C(13)	1.365(10)	C(17)-C(18)	1.359(9)
C(21)-C(22)	1.534(10)	C(31)-C(32)	1.436(13)
C(22)-C(23)	1.511(12)	C(32)-C(33)	1.510(14)
C(22)-C(24)	1.528(10)	C(32)-C(34)	1.511(19)
		C(32)-C(34')	1.356(23)
C(41)-C(42)	1.534(10)	C(51)-C(52)	1.533(9)
C(42)-C(43)	1.525(10)	C(52)-C(53)	1.511(12)
C(42)-C(44)	1.522(10)	C(52)-C(54)	1.516(10)
C(61)-C(62)	1.578(16)	C(62)-C(64)	1.397(18)
C(61)-C(62')	1.435(24)	C(62')-C(63)	1.423(23)
C(62)-C(63)	1.388(18)	C(62')-C(64')	1.511(28)
C(71)-C(72)	1.519(10)	C(81)-C(82)	1.527(10)
C(72)-C(73)	1.511(11)	C(82)-C(83)	1.541(10)
C(72)-C(74)	1.483(12)	C(82)-C(84)	1.487(11)

Table 2. (continued)

Bonds	Angles (esd's), deg	Bonds	Angles (esd's), deg
O(1)-Al(1)-N(1)	67.1(2)	N(1)-Al(1)-C(21)	107.2(3)
O(1)-Al(1)-C(21)	111.1(2)	N(1)-Al(1)-C(31)	118.4(3)
O(1)-Al(1)-C(31)	111.2(3)	C(21)-Al(1)-C(31)	126.6(3)
O(1)-Al(2)-C(41)	103.6(2)	C(41)-Al(2)-C(51)	116.8(3)
O(1)-Al(2)-C(51)	95.9(2)	C(41)-Al(2)-C(61)	109.8(3)
O(1)-Al(2)-C(61)	105.2(2)	C(51)-Al(2)-C(61)	121.9(3)
O(14)-Al(3)-N(14) <sup>a</sup>	103.8(2)	N(14) <sup>a</sup> -Al(3)-C(71)	106.6(3)
O(14)-Al(3)-C(71)	108.1(2)	N(14) <sup>a</sup> -Al(3)-C(81)	106.5(2)
O(14)-Al(3)-C(81)	107.2(2)	C(71)-Al(3)-C(81)	123.1(3)
Al(1)-O(1)-Al(2)	134.6(2)	Al(1)-N(1)-C(5)	149.9(4)
Al(1)-O(1)-C(1)	93.7(4)	Al(1)-C(21)-C(22)	115.5(5)
Al(1)-N(1)-C(1)	90.0(4)	Al(1)-C(31)-C(32)	127.0(6)
Al(2)-O(1)-C(1)	131.7(4)	Al(2)-C(61)-C(62)	124.5(6)
Al(2)-C(41)-C(42)	121.1(4)	Al(2)-C(61)-C(62')	124.6(10)
Al(2)-C(51)-C(52)	116.6(4)		
Al(3)-O(14)-C(14)	134.2(4)	Al(3)-C(71)-C(72)	118.8(5)
Al(3) <sup>a</sup> -N(14)-C(14)	119.5(4)	Al(3)-C(81)-C(82)	117.7(5)
Al(3) <sup>a</sup> -N(14)-C(18)	120.2(4)		
C(1)-N(1)-C(5)	119.3(6)	C(8)-C(9)-C(10)	120.5(6)
C(14)-N(14)-C(18)	119.9(5)	C(9)-C(10)-C(11)	121.0(6)
O(1)-C(1)-N(1)	109.0(6)	C(10)-C(11)-C(12)	118.2(6)
O(1)-C(1)-C(2)	127.9(6)	C(10)-C(11)-C(15)	121.1(6)
N(1)-C(1)-C(2)	123.1(6)	C(12)-C(11)-C(15)	120.7(6)
C(1)-C(2)-C(3)	117.3(6)	C(11)-C(12)-C(13)	121.5(7)
C(2)-C(3)-C(4)	120.4(6)	C(8)-C(13)-C(12)	120.7(7)
C(3)-C(4)-C(5)	119.1(6)	O(14)-C(14)-N(14)	118.7(6)
N(1)-C(5)-C(4)	120.8(6)	O(14)-C(14)-C(15)	121.4(6)
N(1)-C(5)-C(6)	117.3(6)	N(14)-C(14)-C(15)	119.8(6)
C(4)-C(5)-C(6)	121.9(6)	C(11)-C(15)-C(14)	120.8(6)
C(5)-C(6)-C(7)	179.4(7)	C(11)-C(15)-C(16)	120.8(6)
C(6)-C(7)-C(8)	178.5(8)	C(14)-C(15)-C(16)	118.3(6)

Table 2. (continued)

Bonds	Angles (esd's), deg	Bonds	Angles (esd's), deg
C(7)-C(8)-C(9)	120.8(6)	C(15)-C(16)-C(17)	121.3(6)
C(7)-C(8)-C(13)	121.1(6)	C(16)-C(17)-C(18)	117.5(6)
C(9)-C(8)-C(13)	118.1(6)	N(14)-C(18)-C(17)	123.2(6)
C(21)-C(22)-C(23)	113.5(6)	C(31)-C(32)-C(33)	116.8(8)
C(21)-C(22)-C(24)	109.8(6)	C(31)-C(32)-C(34)	106.2(10)
C(23)-C(22)-C(24)	110.0(6)	C(31)-C(32)-C(34')	131.0(12)
		C(33)-C(32)-C(34)	106.0(10)
		C(33)-C(32)-C(34')	111.7(12)
C(41)-C(42)-C(43)	112.4(6)	C(51)-C(52)-C(53)	110.5(6)
C(41)-C(42)-C(44)	111.8(6)	C(51)-C(52)-C(54)	112.9(6)
C(43)-C(42)-C(44)	109.3(6)	C(53)-C(52)-C(54)	109.9(6)
C(61)-C(62)-C(63)	116.7(11)	C(61)-C(62')-C(63)	124.3(16)
C(61)-C(62)-C(64)	114.1(11)	C(61)-C(62')-C(64')	119.5(16)
C(63)-C(62)-C(64)	109.8(12)	C(63)-C(62')-C(64')	105.2(16)
C(71)-C(72)-C(73)	109.5(6)	C(81)-C(82)-C(83)	112.3(6)
C(71)-C(72)-C(74)	114.4(6)	C(81)-C(82)-C(84)	113.8(6)
C(73)-C(72)-C(74)	109.6(6)	C(83)-C(82)-C(84)	109.7(6)

a: -x, 1-y, 2-z

Table 3. Torsion angles for the  $C_{46}H_{73}Al_3N_2O_2$  compound.

Bonds	Torsion angles (esd's), deg	Bonds	Torsion angles (esd's), deg
N(1)-Al(1)-O(1)-Al(2)	179.2(4)	N(1)-Al(1)-O(1)-C(1)	2.7(4)
C(21)-Al(1)-O(1)-Al(2)	78.8(4)	C(21)-Al(1)-O(1)-C(1)	-97.8(4)
C(31)-Al(1)-O(1)-Al(2)	-67.8(4)	C(31)-Al(1)-O(1)-C(1)	115.6(4)
O(1)-Al(1)-N(1)-C(1)	-2.7(4)	O(1)-Al(1)-N(1)-C(5)	-170.8(9)
C(21)-Al(1)-N(1)-C(1)	103.5(4)	C(21)-Al(1)-N(1)-C(5)	-64.7(9)
C(31)-Al(1)-N(1)-C(1)	-105.2(4)	C(31)-Al(1)-N(1)-C(5)	86.6(9)
O(1)-Al(1)-C(21)-C(22)	129.6(5)	N(1)-Al(1)-C(21)-C(22)	58.1(5)
C(31)-Al(1)-C(21)-C(22)	-90.1(6)	O(1)-Al(1)-C(31)-C(32)	-114.1(8)
N(1)-Al(1)-C(31)-C(32)	-39.5(8)	C(21)-Al(1)-C(31)-C(32)	105.6(8)
C(41)-Al(2)-O(1)-Al(1)	-118.4(3)	C(41)-Al(2)-O(1)-C(1)	57.0(6)
C(51)-Al(2)-O(1)-Al(1)	1.0(4)	C(51)-Al(2)-O(1)-C(1)	176.4(5)
C(61)-Al(2)-O(1)-Al(1)	126.4(4)	C(61)-Al(2)-O(1)-C(1)	-58.2(6)
O(1)-Al(2)-C(41)-C(42)	38.0(5)	C(51)-Al(2)-C(41)-C(42)	-66.0(6)
C(61)-Al(2)-C(41)-C(42)	149.9(5)	O(1)-Al(2)-C(51)-C(52)	-155.8(5)
C(41)-Al(2)-C(51)-C(52)	-47.3(6)	C(61)-Al(2)-C(51)-C(52)	92.2(5)
O(1)-Al(2)-C(61)-C(62)	-60.0(8)	O(1)-Al(2)-C(61)-C(62')	-108.7(12)
C(41)-Al(2)-C(61)-C(62)	-170.9(8)	C(41)-Al(2)-C(61)-C(62')	140.5(12)
C(51)-Al(2)-C(61)-C(62)	47.2(8)	C(51)-Al(2)-C(61)-C(62')	-1.5(12)
C(71)-Al(3)-O(14)-C(14)	-8.1(6)	C(81)-Al(3)-O(14)-C(14)	126.5(6)
O(14)-Al(3)-C(71)-C(72)	-134.0(5)	C(81)-Al(3)-C(71)-C(72)	100.2(6)
O(14)-Al(3)-C(81)-C(82)	29.6(6)	C(71)-Al(3)-C(81)-C(82)	155.8(5)
Al(1)-O(1)-C(1)-N(1)	-3.9(5)	Al(1)-O(1)-C(1)-C(2)	173.6(7)
Al(2)-O(1)-C(1)-N(1)	179.4(4)	Al(2)-O(1)-C(1)-C(2)	-3.1(10)
Al(3)-O(14)-C(14)-N(14)	98.8(7)	Al(3)-O(14)-C(14)-C(15)	-82.8(8)
Al(1)-N(1)-C(1)-O(1)	3.8(5)	Al(1)-N(1)-C(1)-C(2)	-173.9(6)
C(5)-N(1)-C(1)-O(1)	177.0(5)	C(5)-N(1)-C(1)-C(2)	-0.7(10)
Al(1)-N(1)-C(5)-C(4)	167.5(6)	Al(1)-N(1)-C(5)-C(6)	-13.8(12)
C(1)-N(1)-C(5)-C(4)	1.2(9)	C(1)-N(1)-C(5)-C(6)	179.8(6)
C(18)-N(14)-C(14)-O(14)	176.3(6)	C(18)-N(14)-C(14)-C(15)	-2.1(9)
C(14)-N(14)-C(18)-C(17)	2.0(10)	O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-177.5(6)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-0.3(10)	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.8(10)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-0.3(10)	C(3)-C(4)-C(5)-N(1)	-0.7(10)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-179.2(6)	N(1)-C(5)-C(6)-C(7)	-137.4(11)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	41.2(11)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-149.9(12)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	101.2(11)	C(6)-C(7)-C(8)-C(13)	-78.6(12)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-179.1(6)	C(13)-C(8)-C(9)-C(10)	0.7(10)
C(7)-C(8)-C(13)-C(12)	179.1(7)	C(9)-C(8)-C(13)-C(12)	-0.8(11)

Table 3. (continued)

Bonds	Torsion angles (esd's), deg	Bonds	Torsion angles (esd's), deg
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	0.0(11)	C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-0.7(10)
C(9)-C(10)-C(11)-C(15)	178.9(6)	C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	0.6(10)
C(15)-C(11)-C(12)-C(13)	-179.0(6)	C(10)-C(11)-C(15)-C(14)	89.5(8)
C(10)-C(11)-C(15)-C(16)	-92.8(8)	C(12)-C(11)-C(15)-C(14)	-90.9(8)
C(12)-C(11)-C(15)-C(16)	86.8(8)	C(11)-C(12)-C(13)-C(8)	0.1(11)
O(14)-C(14)-C(15)-C(11)	1.5(9)	O(14)-C(14)-C(15)-C(16)	-176.3(6)
N(14)-C(14)-C(15)-C(11)	179.9(6)	N(14)-C(14)-C(15)-C(16)	2.1(9)
C(11)-C(15)-C(16)-C(17)	-179.7(6)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-2.0(10)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	1.8(10)	C(16)-C(17)-C(18)-N(14)	-1.8(10)
Al(1)-C(21)-C(22)-C(23)	-177.0(5)	Al(1)-C(21)-C(22)-C(24)	59.5(7)
Al(1)-C(31)-C(32)-C(33)	-174.3(6)	Al(1)-C(31)-C(32)-C(34)	67.7(11)
Al(1)-C(31)-C(32)-C(34')	15.1(18)	Al(2)-C(41)-C(42)-C(43)	-168.8(5)
Al(2)-C(41)-C(42)-C(44)	67.7(7)	Al(2)-C(51)-C(52)-C(53)	-57.7(7)
Al(2)-C(51)-C(52)-C(54)	178.8(5)	Al(2)-C(61)-C(62)-C(63)	-57.7(13)
Al(2)-C(61)-C(62)-C(64)	72.2(12)	Al(2)-C(61)-C(62')-C(63)	53.9(22)
Al(2)-C(61)-C(62')-C(64')	-167.5(12)	Al(3)-C(71)-C(72)-C(73)	-72.5(7)
Al(3)-C(71)-C(72)-C(74)	164.0(5)	Al(3)-C(81)-C(82)-C(83)	-168.9(5)
Al(3)-C(81)-C(82)-C(84)	65.7(7)		

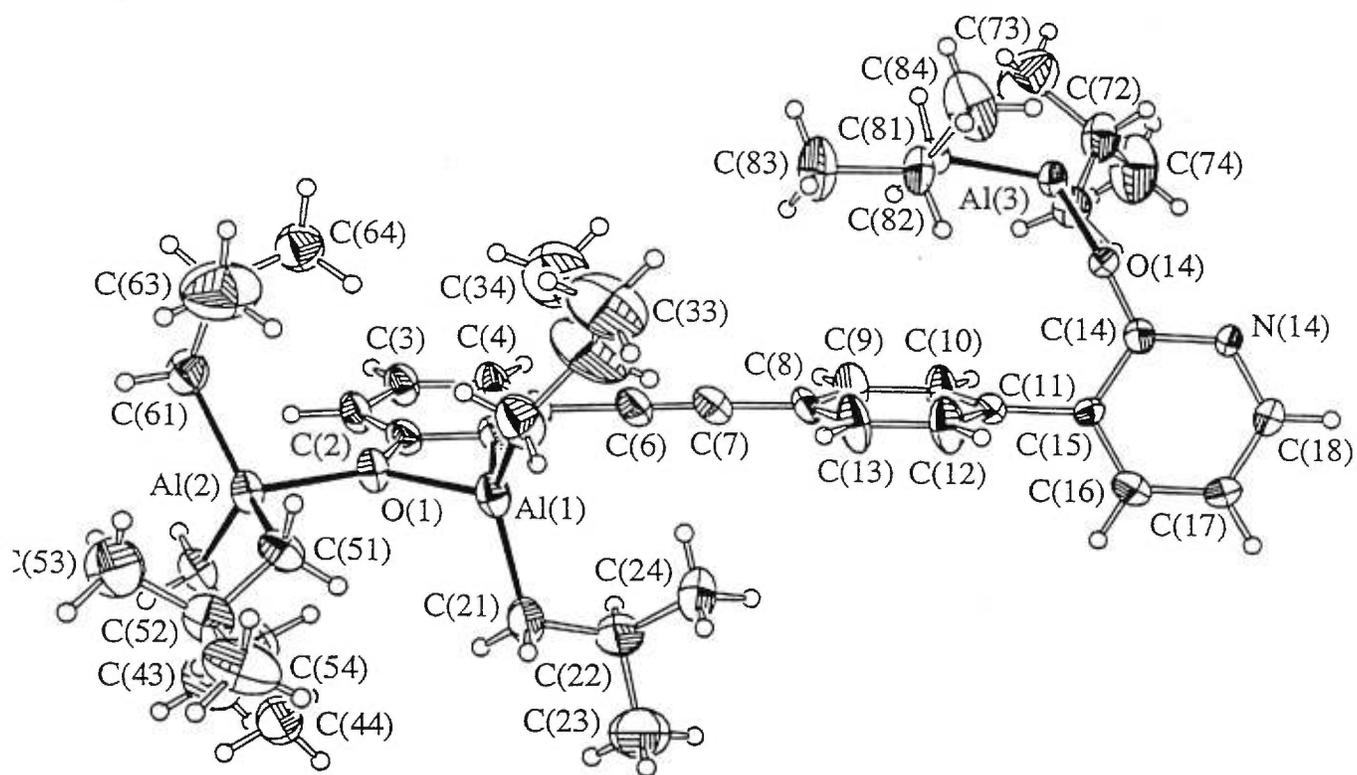


Figure 1

## CAPTION

- Figure 1 ORTEP view of the asymmetric unit for the  $C_{46}H_{73}Al_3N_2O_2$  compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 40% probability level. Hydrogens represented by spheres of arbitrary size.
- Figure 2 View of the dimer association for the  $C_{46}H_{73}Al_3N_2O_2$  compound. Note the tetrahedral environment of Al(3) completed in this view.

## REFERENCES

1. D.T. CROMER and MANN, *Acta crystallogr.* **A24**, 321 (1968).
2. R.F. STEWART, E.R. DAVIDSON, and W.T. SIMPSON, *J.Chem.Phys.* **42**, 3175 (1965).
3. C.K. JOHNSON, **ORTEP**, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1965).
4. G. SHELDRIK, **SHELX-76**, A crystallographic computation system for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England (1976).
5. G.M. SHELDRIK, **SHELXS-86**, A crystallographic computation system for crystal structure solution, Institut für anorganische chemie der Universität, Gottingen, Germany (1986).

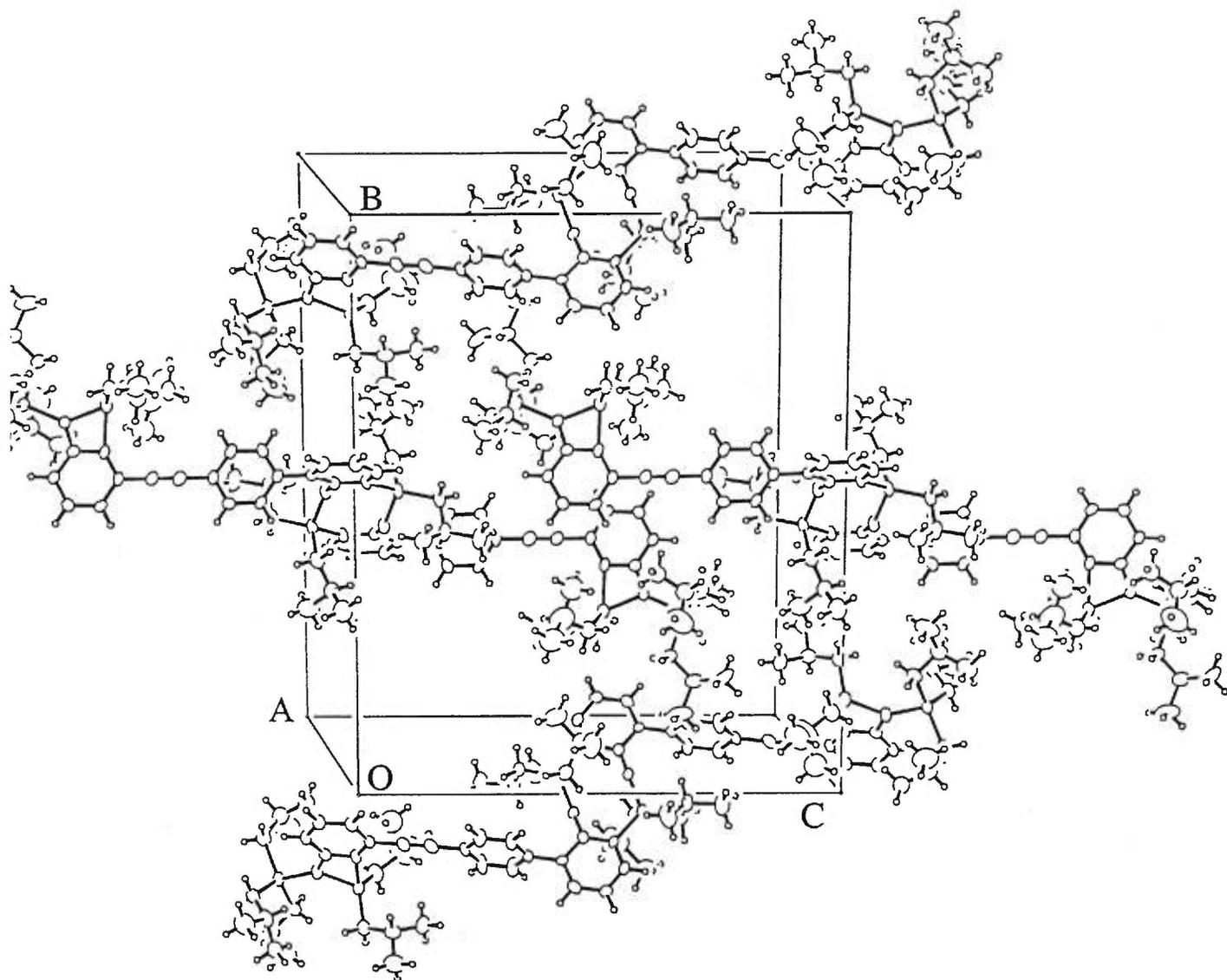


Figure 3

Ortep view of the cell down a axis  
for the  $C_{46}H_{73}Al_3N_2O_2$  compound.

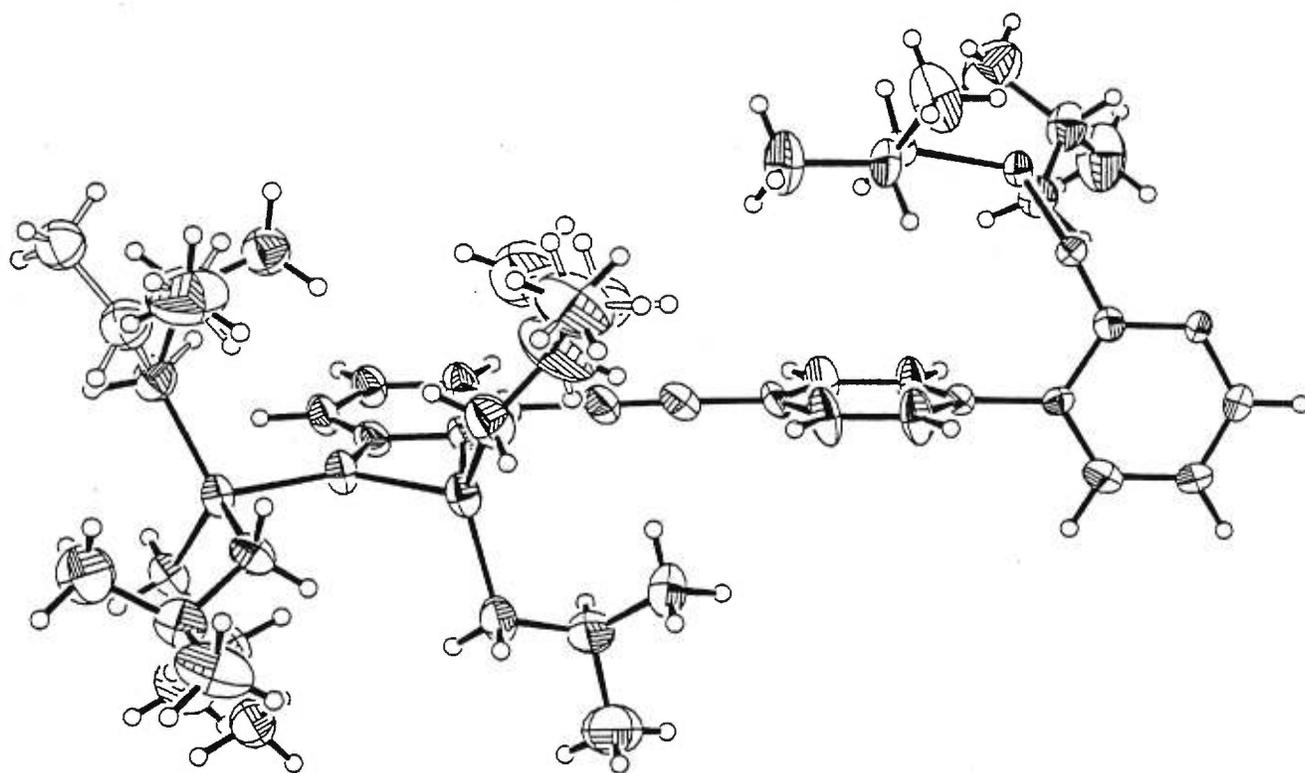


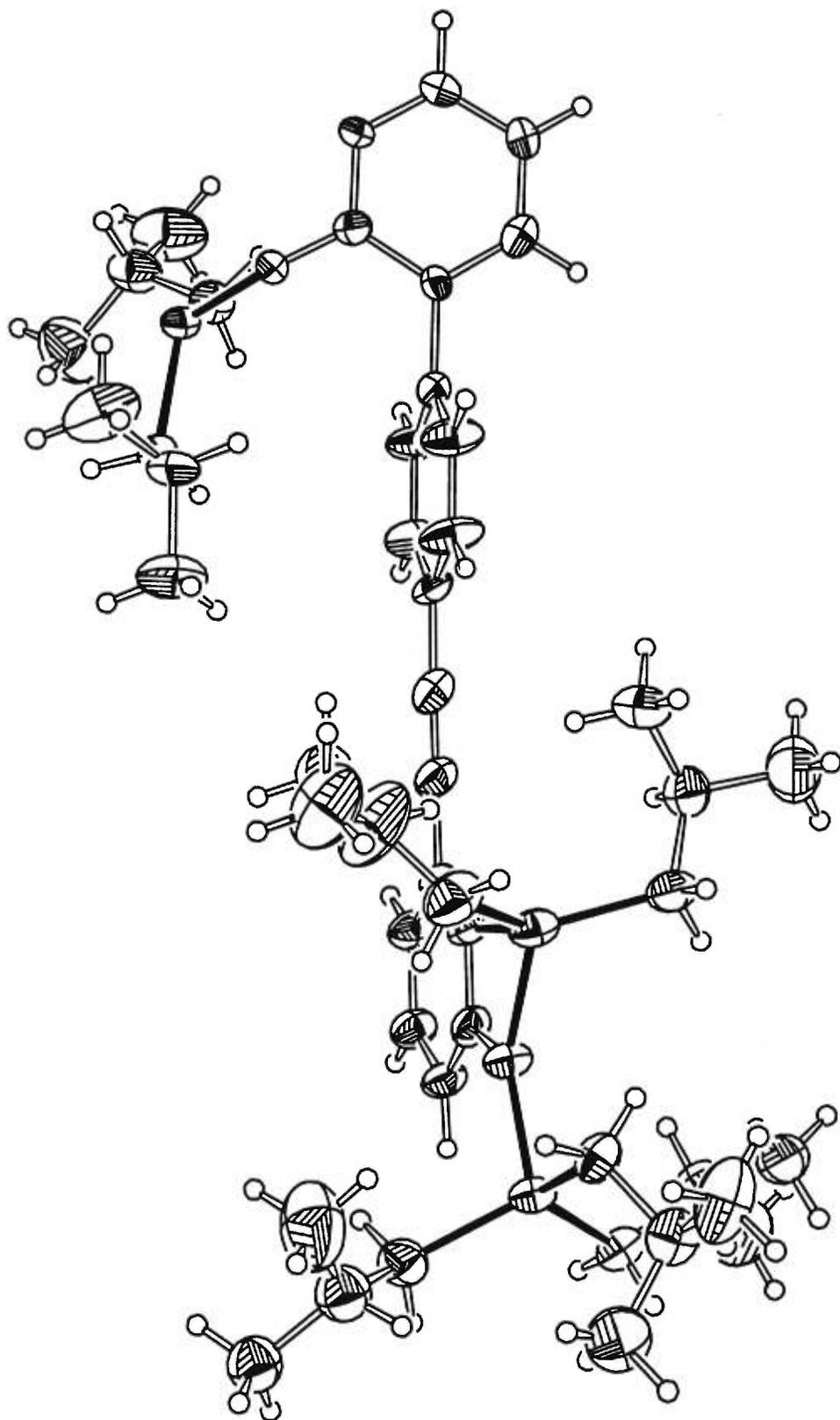
Figure 4

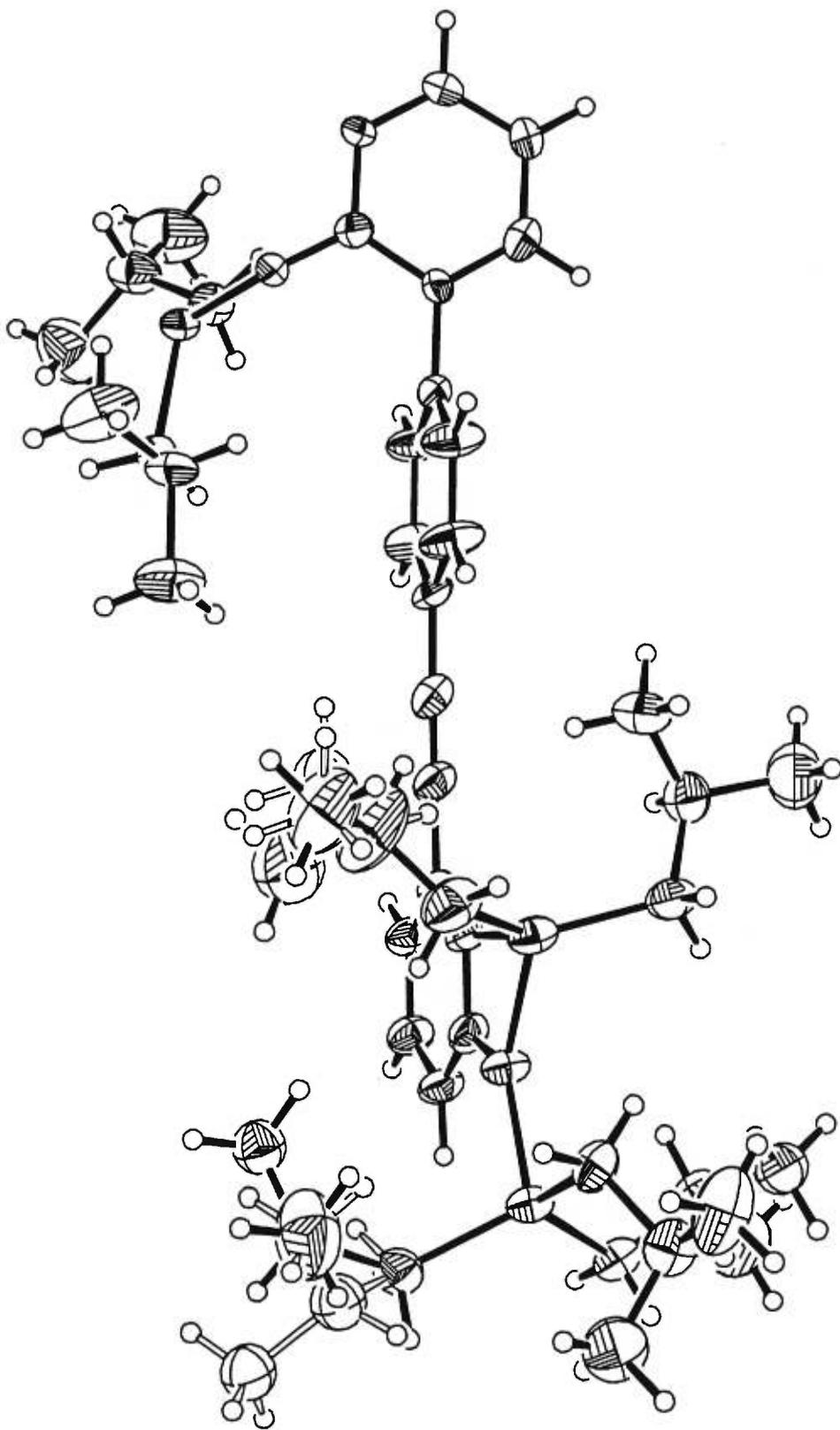
Ortep view of the overimposed disorder

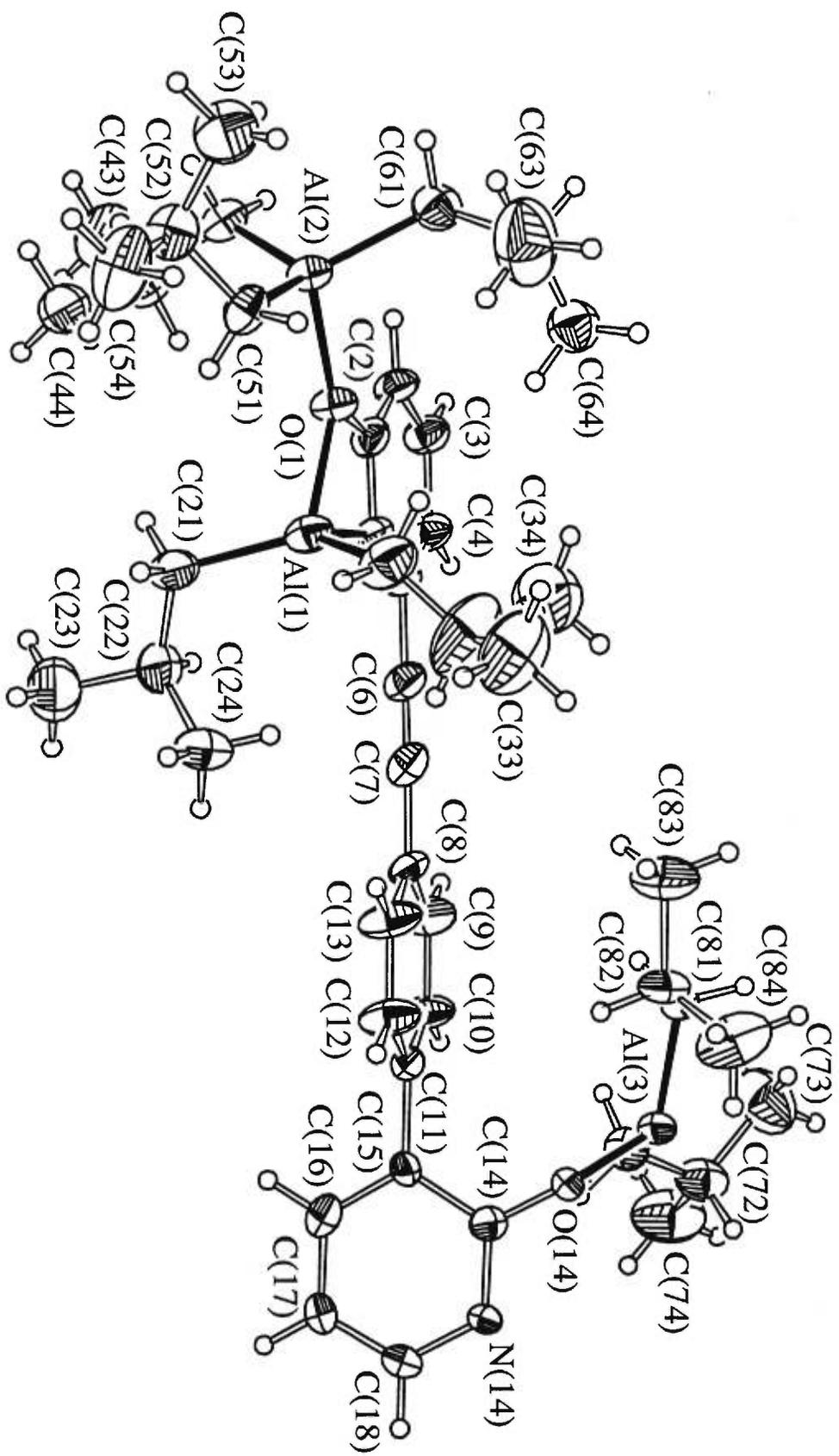
for the  $C_{46}H_{73}Al_3N_2O_2$  compound.

Minor model represented with unshaded spheres.

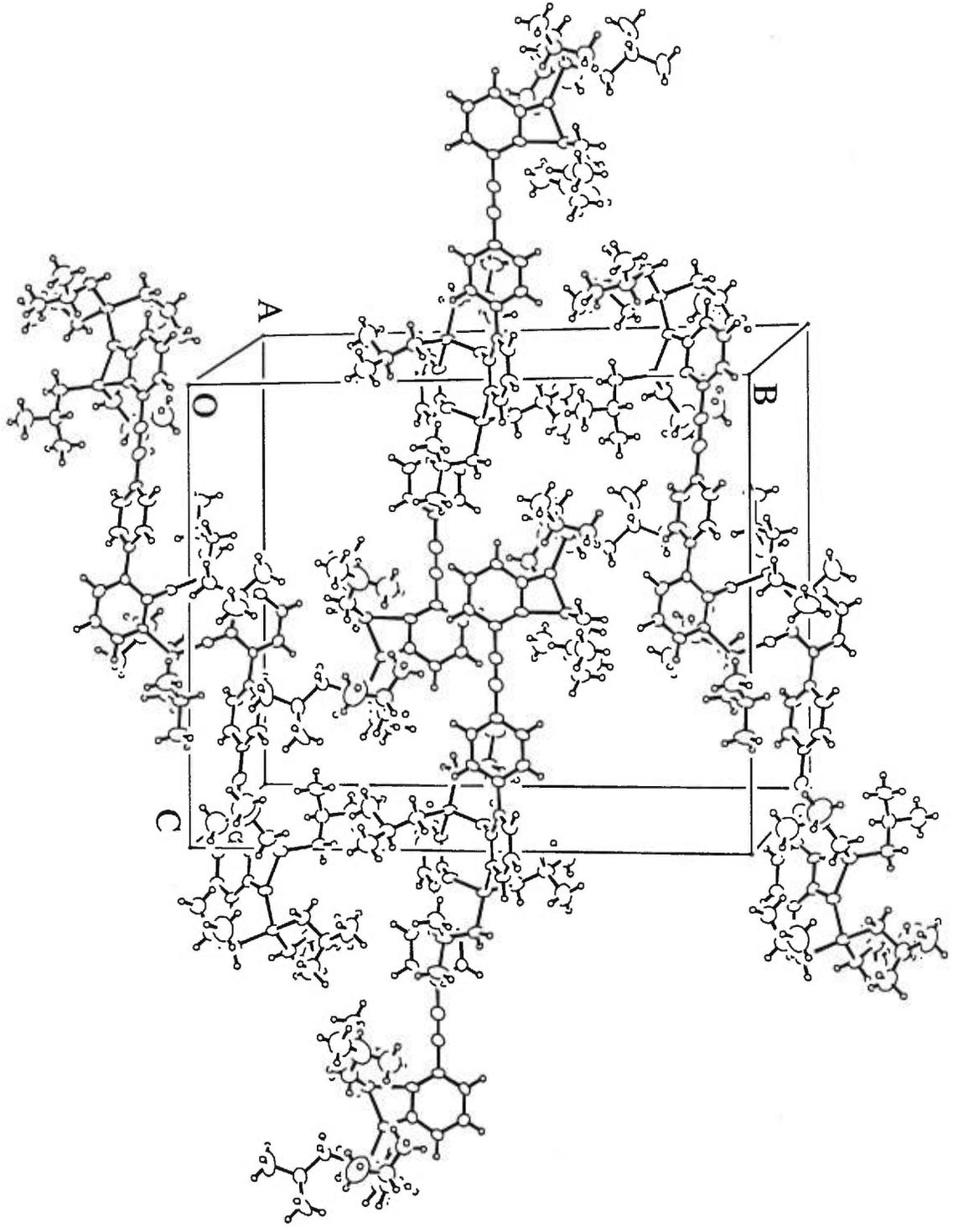
B-17

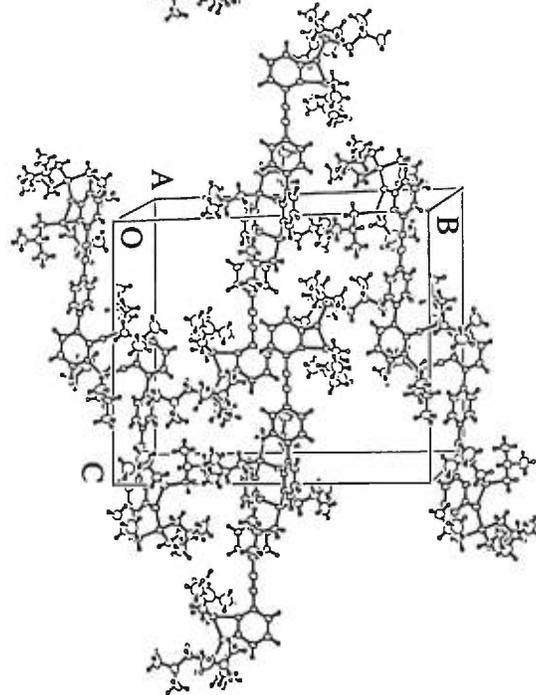
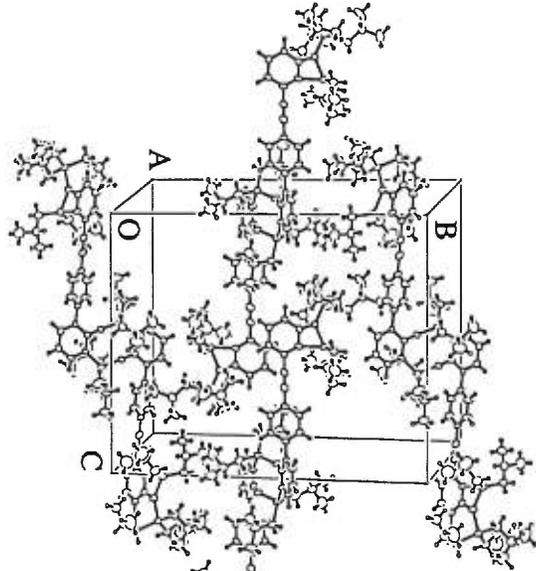






B-21





C-1

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF  
 $C_{34}H_{46}Al_2N_2O_2 \cdot 1/2 C_7H_8$  COMPOUND (JIWU72)

Equipe WUEST

Département de chimie, Université de Montréal,

C.P. 6128, Succ. A, Montréal, Québec, H3C 3J7 (Canada)

Structure résolue au laboratoire de diffraction des rayons X de l'Université de Montréal  
par Dr. Michel Simard.

Crystallographic report for the  $C_{34}H_{46}Al_2N_2O_2 \cdot 1/2 C_7H_8$  compound.

### Space Group and Cell Dimensions

Triclinic  $P\bar{1}$   
 $a = 8.611(4)$   $b = 12.384(4)$   $c = 17.813(9)\text{\AA}$   
 $\alpha = 92.88(3)$   $\beta = 94.10(4)$   $\gamma = 105.13(3)^\circ$   
 Volume =  $1824.3(14)\text{\AA}^3$

Empirical formula :  $C_{34}H_{46}Al_2N_2O_2 \cdot 1/2 C_7H_8$

Cell dimensions were obtained from 25 reflections,  $2\theta$  angle in the range  $40 - 45^\circ$

Crystal dimensions :  $0.10 \{001\} \times 0.18 \{010\} \times 0.58 \{100\}$  mm

FW = 614.76  $Z = 2$   $F(000) = 662$   
 $D_{\text{calc}} = 1.119 \text{ Mg.m}^{-3}$   $\mu = 0.94 \text{ mm}^{-1}$   $\lambda = 1.54056\text{\AA}$   
 $2\theta_{\text{max}} = 140.0^\circ$   $T = 220\text{K}$

The intensity data were collected on a Nonius diffractometer using the  $\omega/2\theta$  scan mode  $\{\Delta\omega = (0.80 + 0.14 \tan\theta)^\circ\}$ , graphite monochromatized  $\text{CuK}\alpha$  radiation and scan rate of  $16.5^\circ\text{min}^{-1}$ . Orientation monitored every 400 measurements, intensity checked every hour using 5 standard reflections, largest intensity fluctuation:  $\pm 4.9\%$  (slow decomposition)

The h,k,l ranges are : -10 10, -15 15, 0 21

Octants measured: All Laue sphere,  $\pm h \pm k \pm l$

No. of reflections measured	13646
No. of unique reflections ( $R_{\text{merge}} = 0.036$ )	6911
No. of reflections with $I_{\text{net}} > 2.00 \sigma(I_{\text{net}})$	2950

Lp correction done. No absorption correction was applied.

The structure was solved by direct method using SHELXS-86<sup>1</sup> and difference Fourier synthesis using SHELXL-93. Full-matrix least-squares refinement based on  $F^2$ 's using all reflections, all non-hydrogen atoms anisotropic (disordered atoms excepted), hydrogen atoms isotropic. Hydrogen atoms calculated at idealized position with  $U_{iso}$  adjusted at 50% higher of the bonded carbon atom (methyl) and 20% higher (others). Disorder added at one *i*-butyl group position (in the vicinity of disordered toluene solvent molecule). Disordered toluene solvent found sitting on an inversion center (identity confirmed by SQUEEZE technique of the PLATON program:  $V_s = 200.3 \text{ \AA}^3$  and 48.4 electrons). Disorder occupancy factors fixed by symmetry at  $\text{occ.} = 0.50$  for the solvent and for the *i*-butyl disordered group. Restraints applied to the solvent molecule, retained in the last cycles.

The last least squares cycle was calculated with

113 atoms, 369 parameters, 3 restraints and 6861 out of 6911 reflections.

Weights based on counting-statistics were used. Function minimized:  $\sum w(F_o^2 - F_c^2)$ .  $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (0.1880P)^2$  where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ . Anomalous dispersion included for all atoms. 50 reflections corresponding to the twining contribution discarded.

The residuals are as follows :

For significant reflections,	R1 0.129, wR2 0.332, GoF 1.009
For all reflections,	R1 0.212, wR2 0.444.

where  $R1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma(|F_o|)$ ,  
 $wR2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$  and  
 $GoF = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (\text{No. of reflns} - \text{No. of params.})]^{1/2}$

The maximum shift/ $\sigma$  ratio was -0.061.

In the last $\Delta F$ map,	the deepest hole was	-0.76 $e/\text{\AA}^3$ ,
	and the highest peak	0.52 $e/\text{\AA}^3$ .

corresponding to background only. Secondary extinction coefficient not refined.

The scattering curves for the nonhydrogen atoms were taken from International Tables for Crystallography, Vol. C. Tables 4.2.6. (1992).

---

<sup>1</sup>The programs used here are SHELXL-93, program for structure analysis (Sheldrick, 1993), SHELXS-86, multiresolution program (Sheldrick, 1986), and ORTEPII, stereodrawings (Johnson, 1976).

Table 1. Atomic coordinates and equivalent isotropic temperature factor for the non-hydrogen atoms of the  $C_{34}H_{46}Al_2N_2O_2 \cdot 1/2 C_7H_8$  compound.

ATOM	X	Y	Z	B <sub>iso</sub>
Al(1)	0.1173(2)	0.6726(2)	0.16384(12)	3.77(6)
Al(2)	0.1855(3)	0.9476(2)	0.32318(13)	4.75(6)
O(1)	0.3058(7)	0.8787(4)	0.2733(3)	6.1(2)
O(14)	-0.0095(6)	0.2315(4)	-0.1980(3)	4.24(12)
N(1)	0.3347(7)	0.7129(4)	0.2267(3)	3.92(13)
N(14)	-0.0129(8)	0.0576(5)	-0.2422(4)	5.0(2)
C(1)	0.3899(9)	0.8047(6)	0.2727(4)	4.3(2)
C(2)	0.5388(9)	0.8283(7)	0.3157(5)	6.4(2)
C(3)	0.6314(10)	0.7525(8)	0.3105(5)	7.2(3)
C(4)	0.5759(9)	0.6564(7)	0.2628(4)	5.6(2)
C(5)	0.4296(9)	0.6397(6)	0.2209(4)	4.4(2)
C(6)	0.3786(9)	0.5466(6)	0.1649(4)	4.4(2)
C(7)	0.3400(9)	0.4706(6)	0.1181(4)	4.6(2)
C(8)	0.2924(8)	0.3859(6)	0.0566(4)	4.5(2)
C(9)	0.2318(10)	0.2715(7)	0.0693(4)	5.4(2)
C(10)	0.1881(10)	0.1912(6)	0.0116(4)	5.4(2)
C(11)	0.1975(8)	0.2210(6)	-0.0640(4)	4.2(2)
C(12)	0.2543(8)	0.3338(6)	-0.0763(4)	4.3(2)
C(13)	0.2997(8)	0.4141(6)	-0.0170(4)	4.6(2)

Table 1. (continued)

ATOM	X	Y	Z	B <sub>iso</sub>
C(14)	0.0410(8)	0.1417(6)	-0.1894(4)	4.2(2)
C(15)	0.1491(9)	0.1346(6)	-0.1254(4)	4.5(2)
C(16)	0.2026(10)	0.0387(6)	-0.1263(5)	6.0(2)
C(17)	0.1558(11)	-0.0456(7)	-0.1824(5)	6.8(3)
C(18)	0.0463(11)	-0.0342(7)	-0.2400(5)	6.1(2)
C(21)	-0.0040(9)	0.5227(6)	0.1894(4)	5.1(2)
C(22)	0.0283(11)	0.4776(7)	0.2640(5)	6.3(2)
C(23)	-0.025(2)	0.5324(9)	0.3277(6)	12.3(5)
C(24)	-0.043(2)	0.3498(8)	0.2649(8)	11.8(5)
C(31)	0.1724(8)	0.6941(6)	0.0591(4)	4.6(2)
C(32)	0.3207(10)	0.7817(7)	0.0422(5)	6.1(2)
C(33)	0.3058(13)	0.8977(7)	0.0669(6)	8.4(3)
C(34)	0.3467(12)	0.7767(8)	-0.0410(6)	8.5(3)
C(41)	0.2972(10)	1.1080(6)	0.3427(5)	5.8(2)
C(42)	0.3614(12)	1.1797(8)	0.2790(6)	7.5(3)
C(43)	0.418(2)	1.3055(9)	0.3028(9)	13.1(5)
C(44)	0.494(2)	1.1436(10)	0.2443(8)	12.5(5)
C(51)	0.0863(12)	0.8646(8)	0.4054(5)	7.3(3)
C(52) <sup>a</sup>	0.185(3)	0.836(2)	0.4721(13)	8.9(7)

Table 1. (continued)

ATOM	X	Y	Z	B <sub>iso</sub>
C(53) <sup>a</sup>	0.256(4)	0.957(2)	0.520(2)	11.3(9)
C(54) <sup>a</sup>	0.089(4)	0.748(3)	0.520(2)	13.7(10)
C(52') <sup>a</sup>	0.181(3)	0.897(2)	0.4841(13)	8.5(7)
C(53') <sup>a</sup>	0.091(4)	0.849(3)	0.548(2)	13.7(10)
C(54') <sup>a</sup>	0.337(5)	0.884(3)	0.491(2)	17.0(14)
C(61) <sup>b</sup>	0.581(3)	0.512(3)	0.496(3)	22.(2)
C(62) <sup>b</sup>	0.509(5)	0.403(2)	0.513(2)	30.(2)
C(63) <sup>b</sup>	0.342(5)	0.365(3)	0.510(2)	24.(2)
C(64) <sup>b</sup>	0.247(3)	0.435(4)	0.490(2)	42.(3)
C(65) <sup>b</sup>	0.318(5)	0.544(4)	0.473(2)	24.(2)
C(66) <sup>b</sup>	0.486(5)	0.583(2)	0.476(2)	30.(2)
C(67) <sup>b</sup>	0.758(4)	0.544(5)	0.480(4)	42.(3)

a: Disordered *i*-Butyl group (occ. = 0.50)

b: Disordered toluene solvent (occ. = 0.50)

B<sub>iso</sub> is the mean of the principal axes of the thermal ellipsoid.

Table 2. Distances and angles for the  $C_{34}H_{46}Al_2N_2O_2 \cdot 1/2 C_7H_8$  compound.

Bond	Distances (esd's), Å	Bond	Distances (esd's), Å
Al(1)-O(14) <sup>a</sup>	1.796(5)	Al(1)-N(1)	2.040(6)
Al(1)-C(21)	1.972(8)	Al(1)-C(31)	1.971(8)
Al(2)-O(1)	1.762(6)	Al(2)-N(14) <sup>a</sup>	1.983(7)
Al(2)-C(41)	1.970(8)	Al(2)-C(51)	1.950(10)
O(1)-C(1)	1.308(8)	O(14)-C(14)	1.308(7)
N(1)-C(1)	1.326(8)	N(1)-C(5)	1.374(8)
N(14)-C(14)	1.332(8)	N(14)-C(18)	1.362(9)
C(1)-C(2)	1.399(10)	C(9)-C(10)	1.355(10)
C(2)-C(3)	1.385(11)	C(10)-C(11)	1.416(10)
C(3)-C(4)	1.382(11)	C(11)-C(12)	1.389(9)
C(4)-C(5)	1.379(9)	C(11)-C(15)	1.448(9)
C(5)-C(6)	1.439(10)	C(12)-C(13)	1.375(10)
C(6)-C(7)	1.188(10)	C(14)-C(15)	1.440(9)
C(7)-C(8)	1.437(10)	C(15)-C(16)	1.382(9)
C(8)-C(9)	1.413(10)	C(16)-C(17)	1.367(11)
C(8)-C(13)	1.376(10)	C(17)-C(18)	1.382(10)
C(21)-C(22)	1.502(10)	C(31)-C(32)	1.505(10)
C(22)-C(23)	1.456(12)	C(32)-C(34)	1.515(12)
C(22)-C(24)	1.542(12)	C(32)-C(33)	1.521(12)
C(41)-C(42)	1.522(12)		
C(42)-C(44)	1.495(14)		
C(42)-C(43)	1.534(14)		
C(51)-C(52)	1.52(2)	C(51)-C(52')	1.55(3)
C(52)-C(54)	1.53(3)	C(52')-C(54')	1.39(4)
C(52)-C(53)	1.64(3)	C(52')-C(53')	1.48(3)
Bonds	Angles (esd's), deg	Bonds	Angles (esd's), deg
O(14) <sup>a</sup> -Al(1)-N(1)	106.1(2)	O(14) <sup>a</sup> -Al(1)-C(21)	106.0(3)
O(14) <sup>a</sup> -Al(1)-C(31)	113.0(3)	C(21)-Al(1)-N(1)	107.6(3)
C(31)-Al(1)-N(1)	104.6(3)	C(31)-Al(1)-C(21)	118.8(3)

Table 2. (continued)

Bonds	Angles (esd's), deg	Bonds	Angles (esd's), deg
O(1)-Al(2)-C(41)	110.1(3)	O(1)-Al(2)-C(51)	113.5(4)
C(51)-Al(2)-C(41)	119.0(4)	O(1)-Al(2)-N(14) <sup>a</sup>	99.4(3)
C(41)-Al(2)-N(14) <sup>a</sup>	104.7(3)	C(51)-Al(2)-N(14) <sup>a</sup>	108.0(4)
Al(1) <sup>a</sup> -O(14)-C(14)	149.3(5)	Al(1)-N(1)-C(1)	124.3(5)
Al(1)-N(1)-C(5)	117.6(4)	Al(1)-C(21)-C(22)	121.8(5)
Al(1)-C(31)-C(32)	120.8(5)		
Al(2)-O(1)-C(1)	148.1(5)	Al(2) <sup>a</sup> -N(14)-C(14)	124.0(5)
Al(2) <sup>a</sup> -N(14)-C(18)	116.3(5)	Al(2)-C(41)-C(42)	121.2(6)
Al(2)-C(51)-C(52)	122.5(11)		
C(1)-N(1)-C(5)	118.1(6)	C(10)-C(9)-C(8)	121.6(7)
C(14)-N(14)-C(18)	119.6(6)	C(9)-C(10)-C(11)	120.2(7)
O(1)-C(1)-N(1)	117.9(6)	C(12)-C(11)-C(10)	117.9(6)
O(1)-C(1)-C(2)	119.5(7)	C(12)-C(11)-C(15)	122.2(7)
N(1)-C(1)-C(2)	122.4(7)	C(10)-C(11)-C(15)	119.9(7)
C(3)-C(2)-C(1)	118.8(7)	C(13)-C(12)-C(11)	121.1(7)
C(4)-C(3)-C(2)	119.6(7)	C(12)-C(13)-C(8)	121.5(7)
C(5)-C(4)-C(3)	118.5(7)	O(14)-C(14)-N(14)	116.9(6)
N(1)-C(5)-C(4)	122.6(7)	O(14)-C(14)-C(15)	121.2(6)
N(1)-C(5)-C(6)	118.2(6)	N(14)-C(14)-C(15)	121.9(6)
C(4)-C(5)-C(6)	119.1(7)	C(16)-C(15)-C(14)	115.2(7)
C(7)-C(6)-C(5)	178.4(8)	C(16)-C(15)-C(11)	122.1(7)
C(6)-C(7)-C(8)	174.9(8)	C(14)-C(15)-C(11)	122.7(6)
C(13)-C(8)-C(9)	117.6(7)	C(17)-C(16)-C(15)	123.5(8)
C(13)-C(8)-C(7)	121.0(7)	C(16)-C(17)-C(18)	117.5(8)
C(9)-C(8)-C(7)	121.4(7)	N(14)-C(18)-C(17)	122.0(8)
C(23)-C(22)-C(21)	114.1(8)	C(31)-C(32)-C(34)	111.7(7)
C(23)-C(22)-C(24)	108.4(9)	C(31)-C(32)-C(33)	109.8(7)
C(21)-C(22)-C(24)	113.4(8)	C(34)-C(32)-C(33)	109.5(7)
C(44)-C(42)-C(41)	112.2(8)		
C(44)-C(42)-C(43)	109.4(10)		
C(41)-C(42)-C(43)	113.4(9)		

Table 2. (continued)

Bonds	Angles (esd's), deg	Bonds	Angles (esd's), deg
C(51)-C(52)-C(54)	114.(2)	C(54')-C(52')-C(53')	110.(2)
C(51)-C(52)-C(53)	103.(2)	C(54')-C(52')-C(51')	117.(2)
C(54)-C(52)-C(53)	111.(2)	C(53')-C(52')-C(51')	115.(2)

a: -x, 1-y, -z

Table 3. Torsion angles for the  $C_{34}H_{46}Al_2N_2O_2 \cdot 1/2 C_7H_8$  compound.

Bonds	Torsion angles (esd's), deg	Bonds	Torsion angles (esd's), deg
O(14) <sup>a</sup> -Al(1)-N(1)-C(1)	-11.0(6)	C(31)-Al(1)-N(1)-C(1)	108.7(6)
C(21)-Al(1)-N(1)-C(1)	-124.1(6)	O(14) <sup>a</sup> -Al(1)-N(1)-C(5)	168.9(5)
C(31)-Al(1)-N(1)-C(5)	-71.4(6)	C(21)-Al(1)-N(1)-C(5)	55.8(6)
Al(2)-O(1)-C(1)-N(1)	112.7(9)	Al(2)-O(1)-C(1)-C(2)	-71.8(12)
C(5)-N(1)-C(1)-O(1)	174.4(6)	Al(1)-N(1)-C(1)-O(1)	-5.7(10)
C(5)-N(1)-C(1)-C(2)	-0.9(11)	Al(1)-N(1)-C(1)-C(2)	179.0(6)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-175.7(8)	N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-0.5(13)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.6(14)	C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0.8(14)
C(1)-N(1)-C(5)-C(4)	2.4(11)	Al(1)-N(1)-C(5)-C(4)	-177.5(6)
C(1)-N(1)-C(5)-C(6)	-173.2(7)	Al(1)-N(1)-C(5)-C(6)	6.9(9)
C(3)-C(4)-C(5)-N(1)	-2.3(13)	C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	173.2(8)
N(1)-C(5)-C(6)-C(7)	125.(27)	C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-51.(28)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-71.(30)	C(6)-C(7)-C(8)-C(13)	16.(9)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-162.(9)	C(13)-C(8)-C(9)-C(10)	2.6(11)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-179.4(7)	C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-2.1(12)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	0.9(11)	C(9)-C(10)-C(11)-C(15)	-179.4(7)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-0.2(10)	C(15)-C(11)-C(12)-C(13)	-179.9(6)
C(11)-C(12)-C(13)-C(8)	0.7(10)	C(9)-C(8)-C(13)-C(12)	-1.9(10)
C(7)-C(8)-C(13)-C(12)	-179.9(7)	Al(1) <sup>a</sup> -O(14)-C(14)-N(14)	118.1(9)
Al(1) <sup>a</sup> -O(14)-C(14)-C(15)	-61.6(12)	C(18)-N(14)-C(14)-O(14)	174.2(7)
Al(2) <sup>a</sup> -N(14)-C(14)-O(14)	-9.0(10)	C(18)-N(14)-C(14)-C(15)	-6.2(12)
Al(2) <sup>a</sup> -N(14)-C(14)-C(15)	170.7(5)	O(14)-C(14)-C(15)-C(16)	-175.2(7)
N(14)-C(14)-C(15)-C(16)	5.2(11)	O(14)-C(14)-C(15)-C(11)	5.3(11)
N(14)-C(14)-C(15)-C(11)	-174.3(7)	C(12)-C(11)-C(15)-C(16)	131.3(8)
C(10)-C(11)-C(15)-C(16)	-48.5(11)	C(12)-C(11)-C(15)-C(14)	-49.3(10)
C(10)-C(11)-C(15)-C(14)	131.0(8)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-1.2(13)
C(11)-C(15)-C(16)-C(17)	178.2(9)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-2.(2)
C(14)-N(14)-C(18)-C(17)	3.2(13)	Al(2) <sup>a</sup> -N(14)-C(18)-C(17)	-173.9(7)
C(16)-C(17)-C(18)-N(14)	0.6(14)	O(14) <sup>a</sup> -Al(1)-C(21)-C(22)	-88.1(7)
C(31)-Al(1)-C(21)-C(22)	143.4(6)	N(1)-Al(1)-C(21)-C(22)	25.0(7)
Al(1)-C(21)-C(22)-C(23)	71.0(11)	Al(1)-C(21)-C(22)-C(24)	-164.2(7)
O(14) <sup>a</sup> -Al(1)-C(31)-C(32)	83.6(6)	C(21)-Al(1)-C(31)-C(32)	-151.2(6)
N(1)-Al(1)-C(31)-C(32)	-31.3(6)	Al(1)-C(31)-C(32)-C(34)	175.2(6)
Al(1)-C(31)-C(32)-C(33)	-63.2(8)	Al(2)-C(41)-C(42)-C(44)	-65.3(10)
Al(2)-C(41)-C(42)-C(43)	170.2(7)	C(1)-O(1)-Al(2)-C(51)	-22.0(11)
C(1)-O(1)-Al(2)-C(41)	114.2(10)	C(1)-O(1)-Al(2)-N(14) <sup>a</sup>	-136.4(9)
C(42)-C(41)-Al(2)-O(1)	53.1(7)	C(42)-C(41)-Al(2)-C(51)	-173.6(6)

Table 3. (continued)

Bonds	Torsion angles (esd's), deg	Bonds	Torsion angles (esd's), deg
C(42)-C(41)-Al(2)-N(14) <sup>a</sup>	-52.9(7)	O(1)-Al(2)-C(51)-C(52)	61.5(14)
C(41)-Al(2)-C(51)-C(52)	-70.4(14)	N(14) <sup>a</sup> -Al(2)-C(51)-C(52)	170.7(13)
Al(2)-C(51)-C(52)-C(54)	-166.(2)	Al(2)-C(51)-C(52)-C(53)	73.(2)

a: -x, 1-y, -z

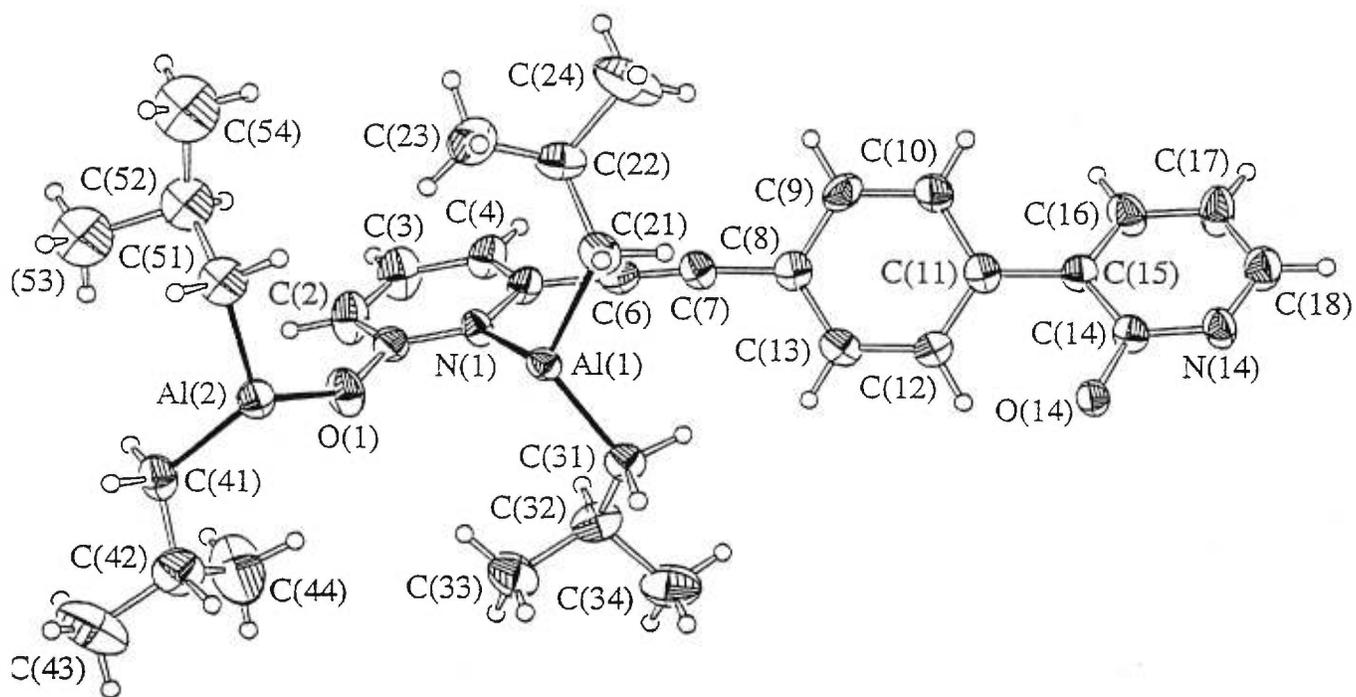


Figure 1

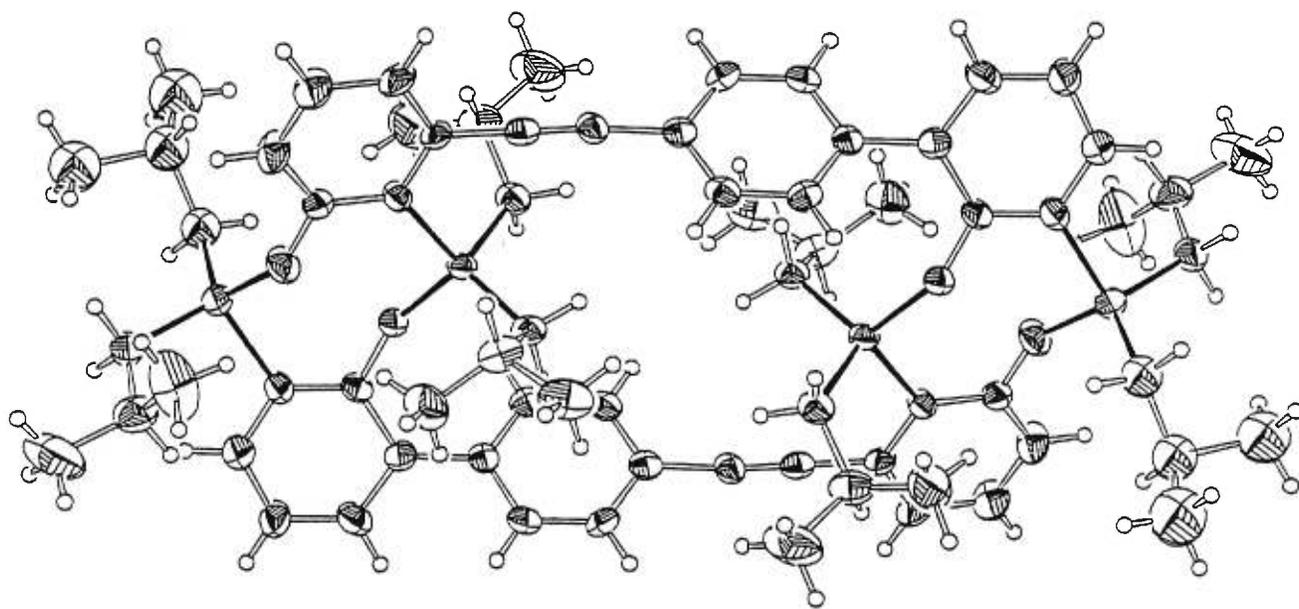


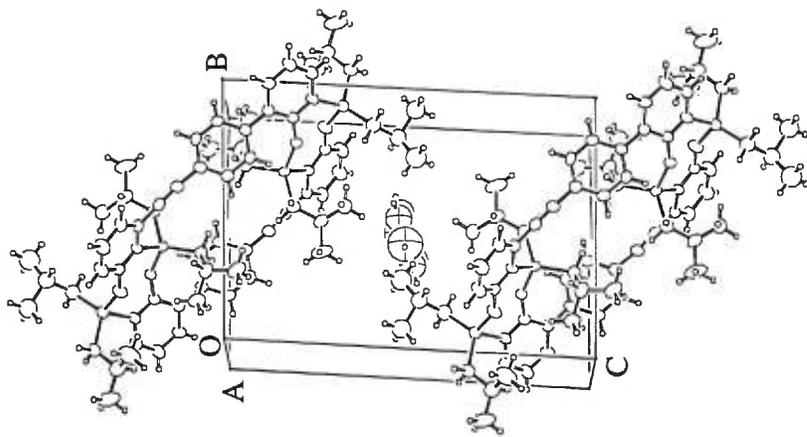
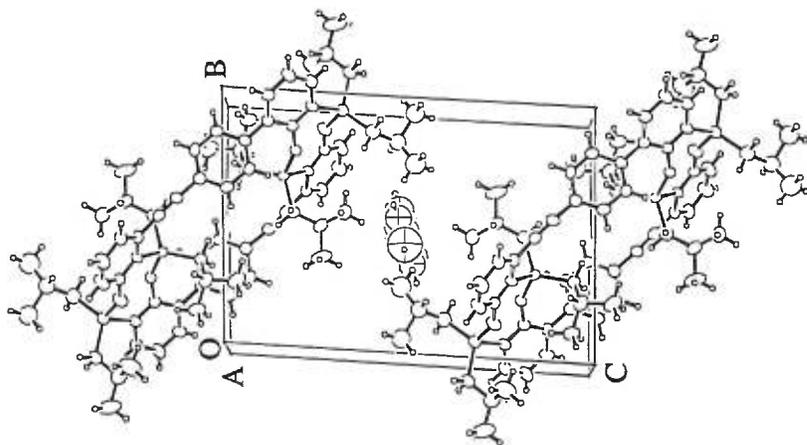
Figure 2

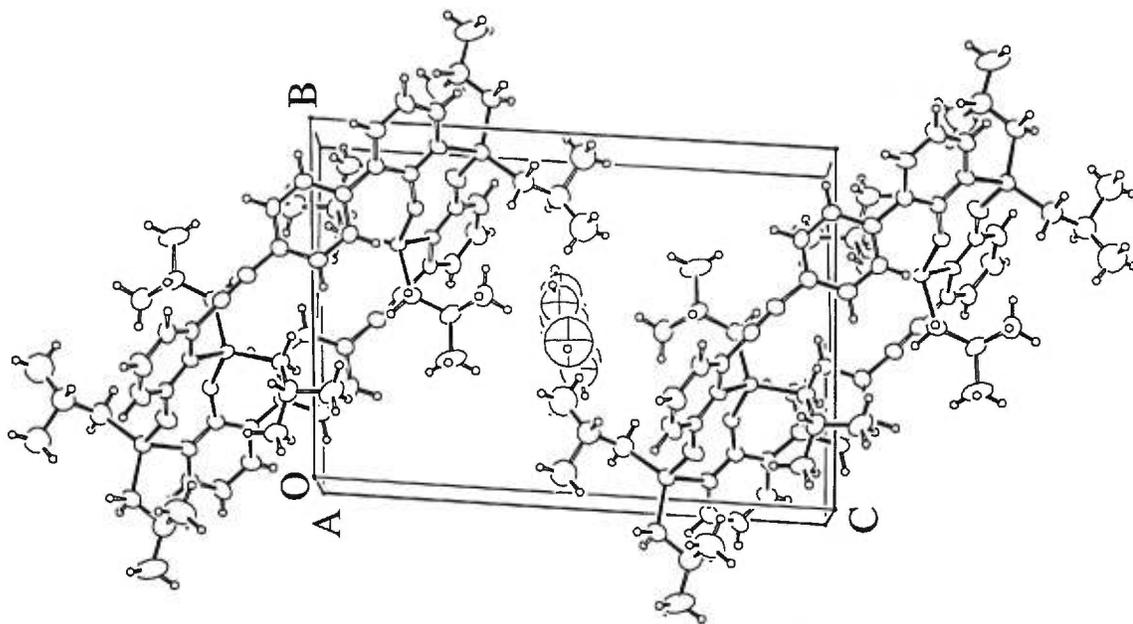
## CAPTION

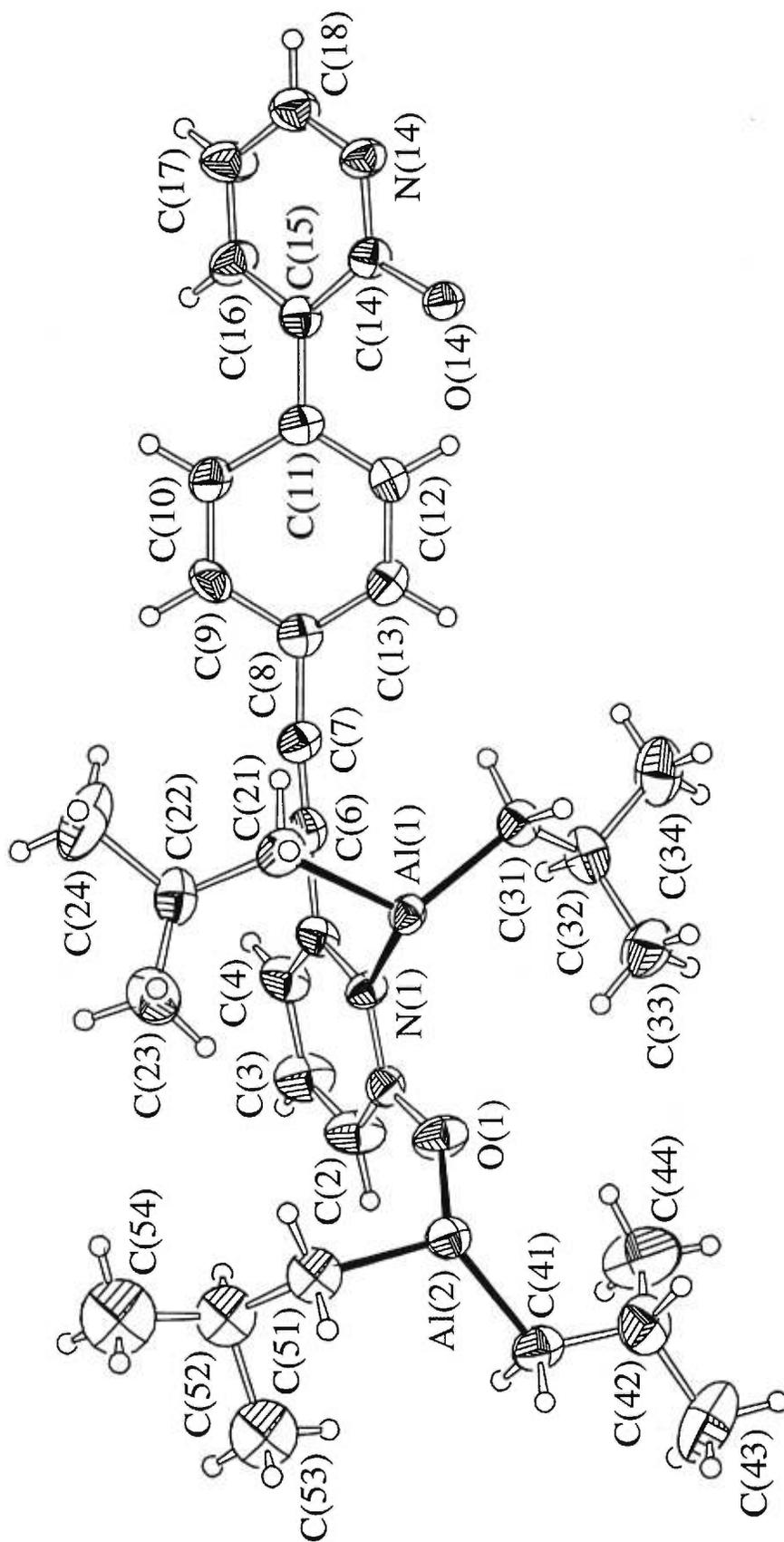
- Figure 1 ORTEP view of the asymmetric unit for the  $C_{34}H_{46}Al_2N_2O_2 \cdot 1/2 C_7H_8$  compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 40% probability level. Hydrogens represented by spheres of arbitrary size.
- Figure 2 View of the dimer association for the  $C_{34}H_{46}Al_2N_2O_2 \cdot 1/2 C_7H_8$  compound. Hydrogen represented by spheres of arbitrary size.

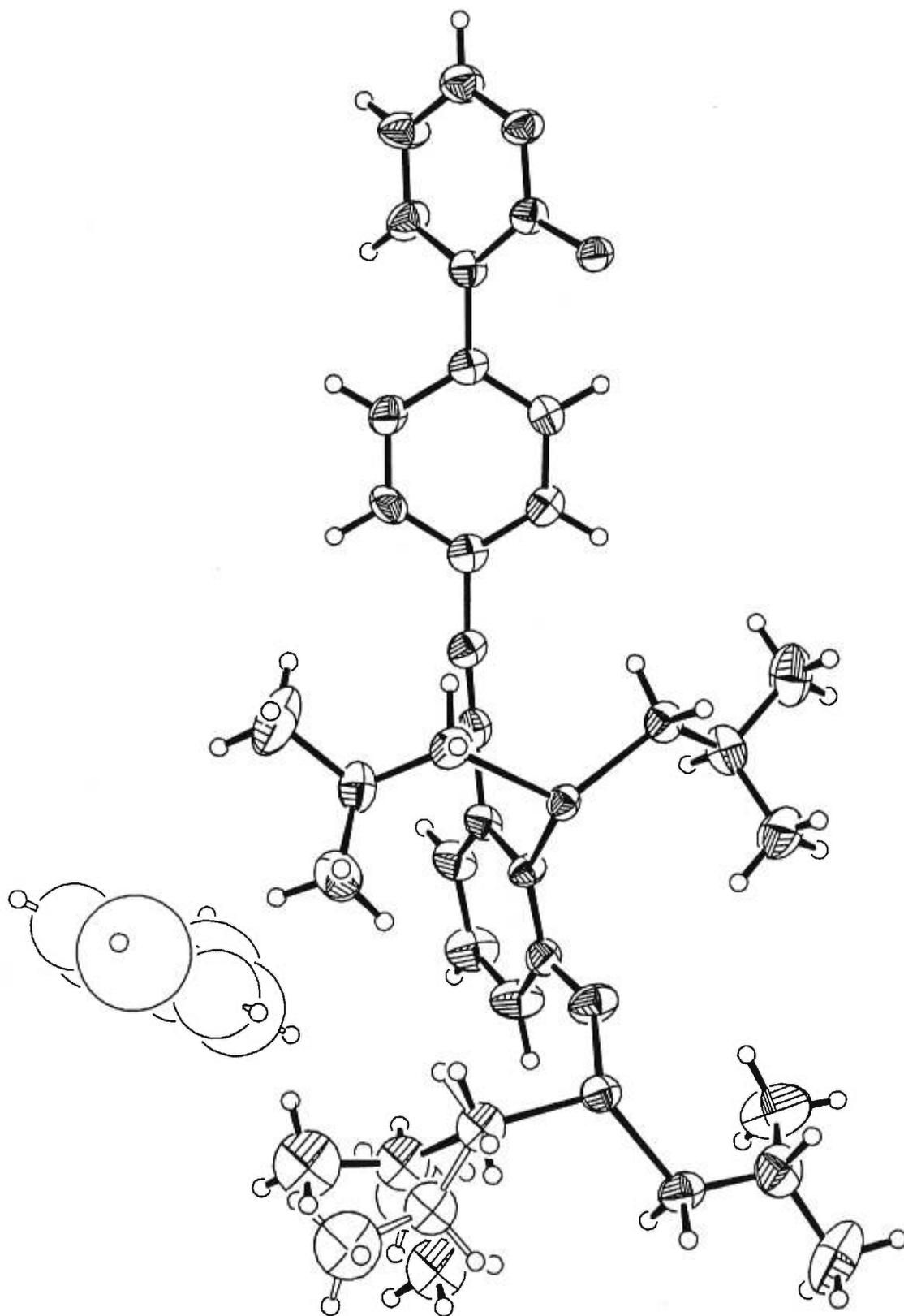
## REFERENCES

1. International Tables for Crystallography (1992). Vol. C. Tables 4.2.6., Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
2. E.J. GABE, Y. LE PAGE, J.-P. CHARLAND, F.L. LEE, and P.S. WHITE, **NRCVAX**, Program for structure analysis. *J. Appl. Cryst.* 22, 384-387 (1989).
3. C.K. JOHNSON, **ORTEPII**, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1976).
4. G.M. SHELDRICK, **SHELXL-93**, Program for structure analysis. *J. Appl. Cryst.* In preparation.
5. G.M. SHELDRICK, **SHELXS-86**, A crystallographic computation system for crystal structure solution, Institut für anorganische chemie der Universität, Gottingen, Germany (1985).
6. Enraf-Nonius (1989). **CAD-4** Software. Version 5.0. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.
7. F.R. AHMED, S.R. HALL, M.E. PUPPY and C.P. HUBER, Modified versions of **NRC-2** and **NRC-2A** from NRC Crystallographic Computer Programs for the IBM/360. Accession Nos. 133-147 in *J. Appl. Cryst.* 6, 309-346 (1973).

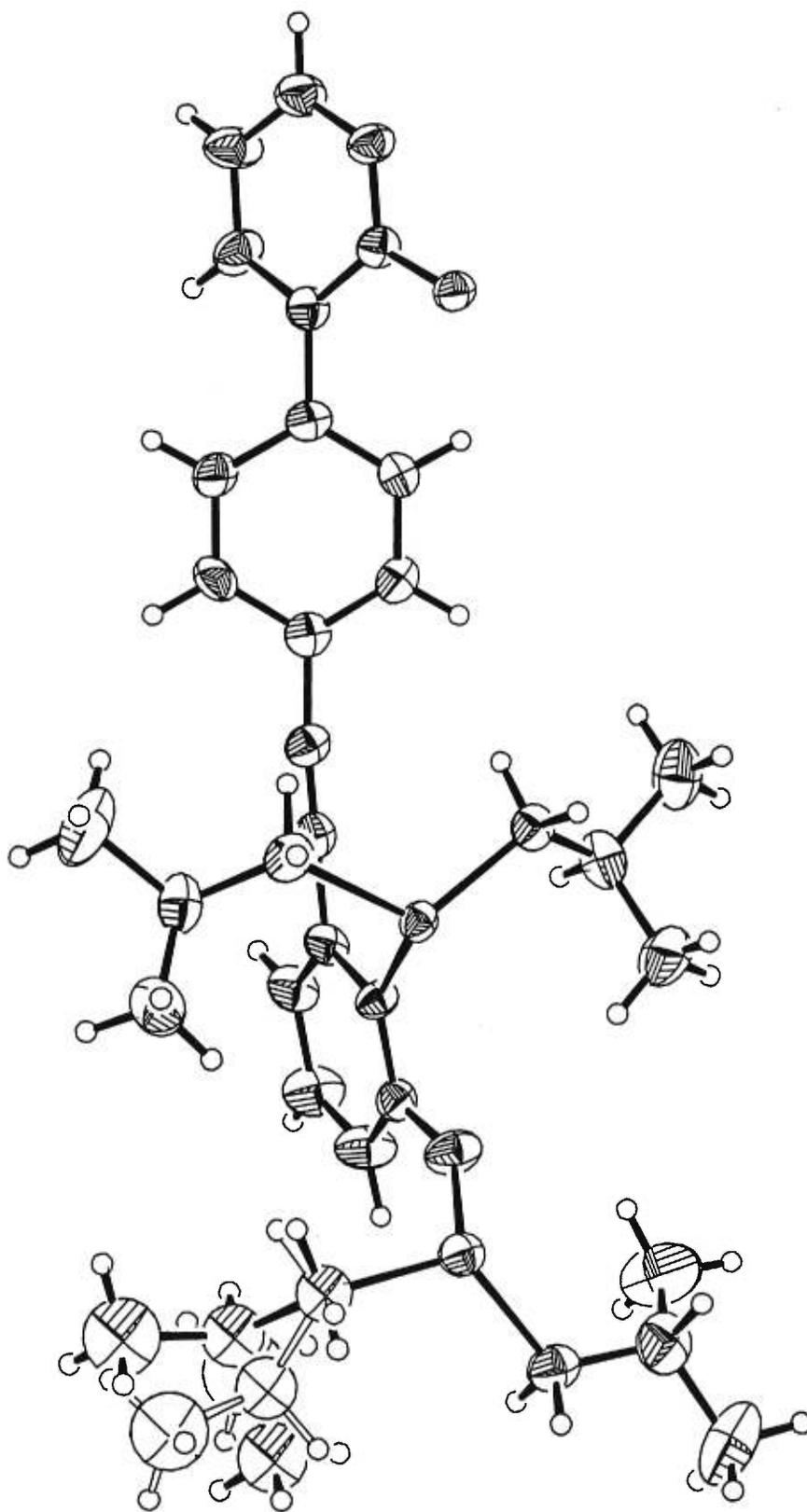




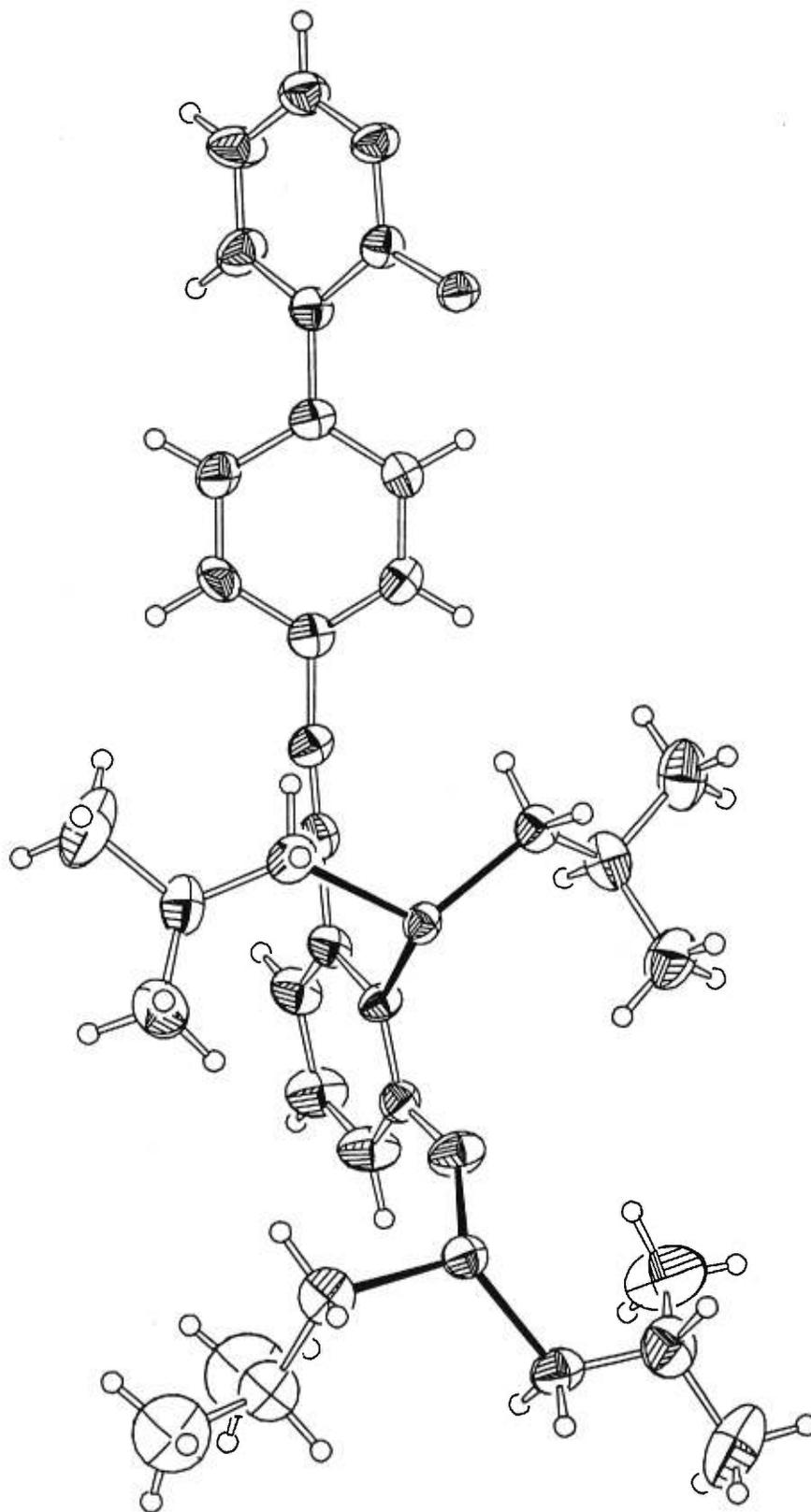




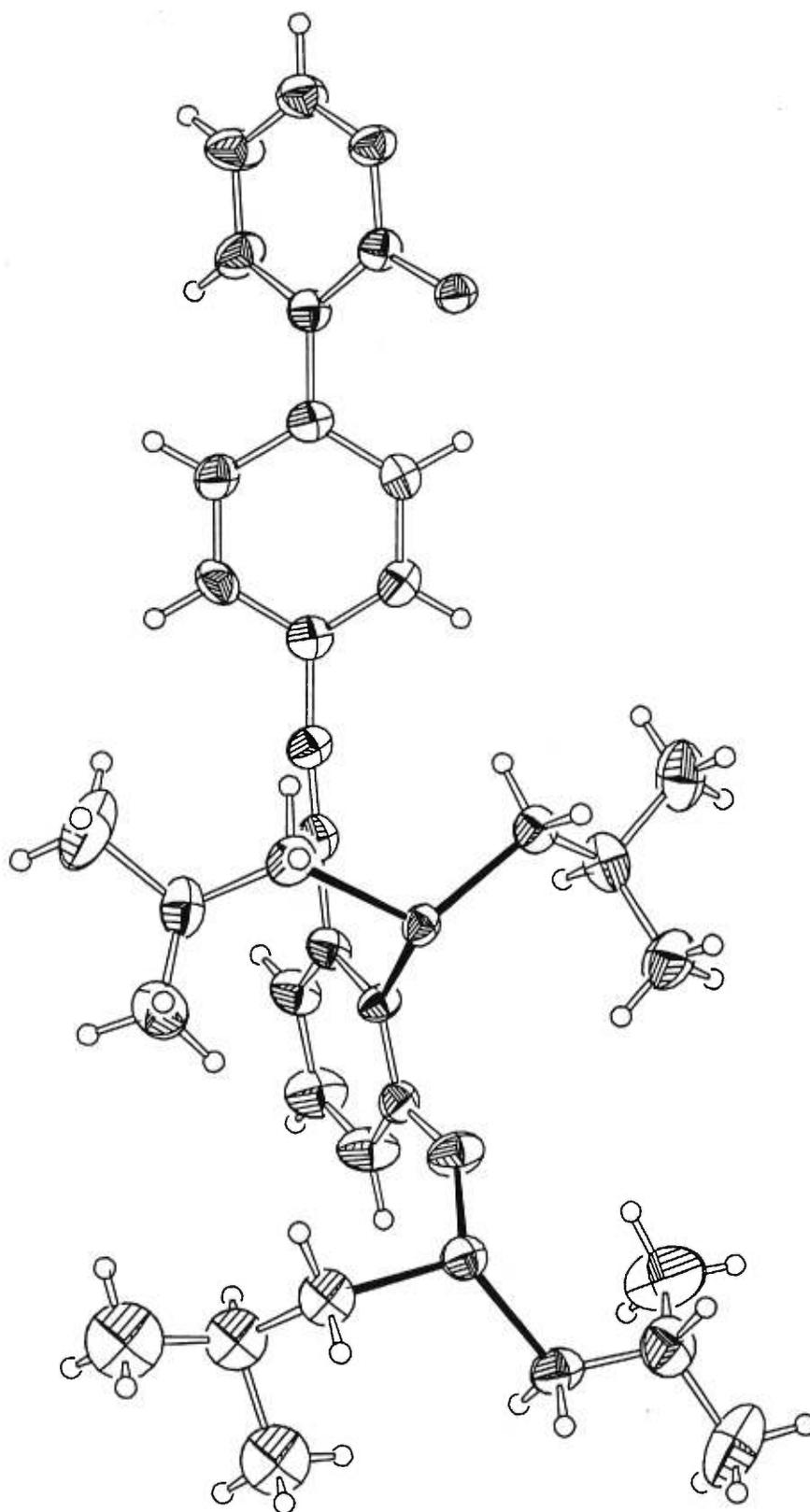
C-20



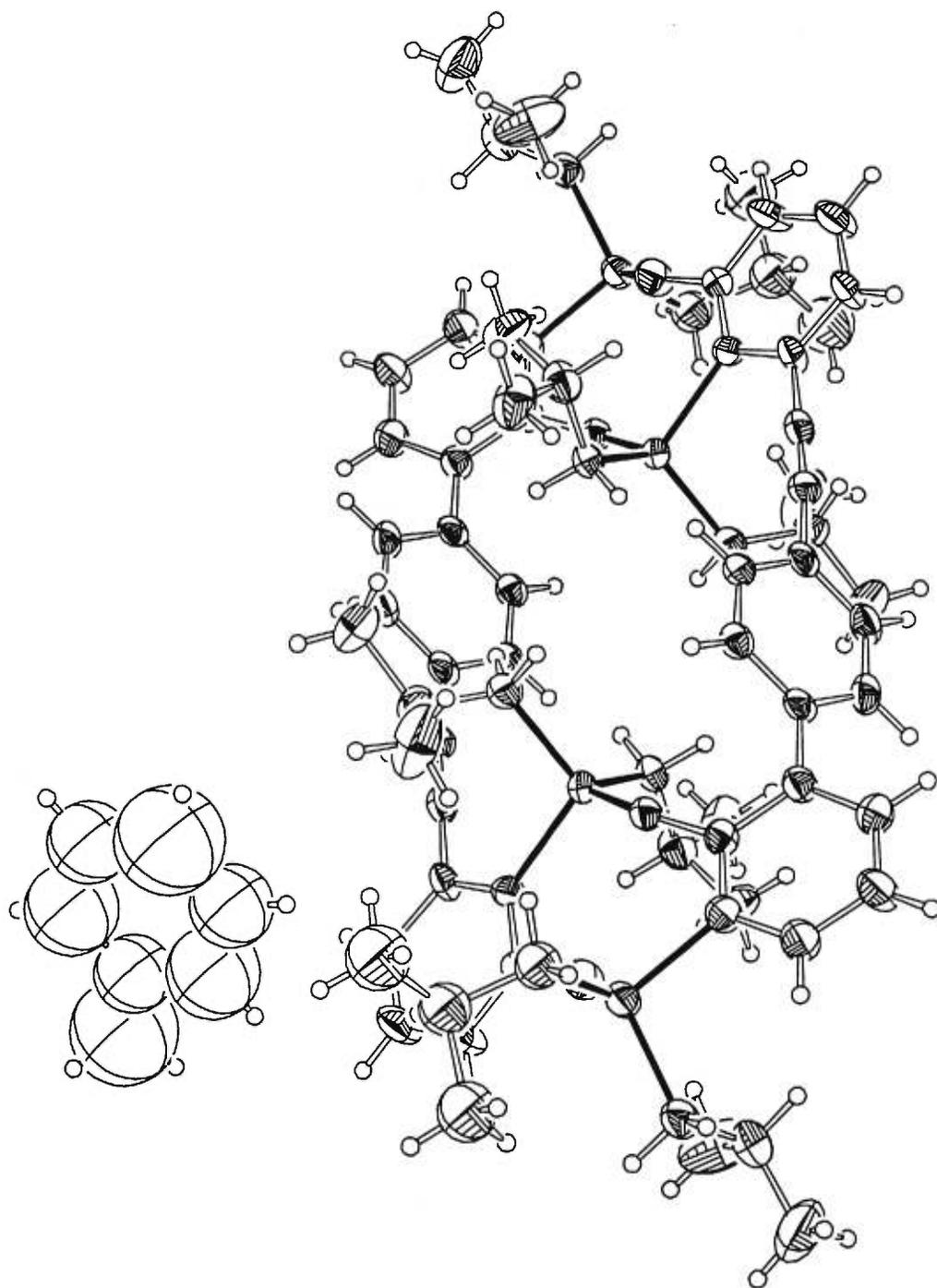
C-21



C-22

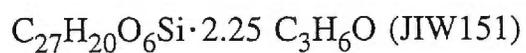


C-23



D-1

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF



Equipe WUEST

Département de chimie, Université de Montréal,

C.P. 6128, Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3J7 (Canada)

Structure résolue au laboratoire de diffraction des rayons X de l'Université de Montréal par Michel Simard.

D-2

Table 1. Crystal data and structure refinement for H33.50 O8.25 Si.

**Crystal data**

Crystal source	.....	
Chemical formula, sum	C33.75 H33.50 O8.25 Si	
Chemical formula, moiety	$C_{27}H_{20}O_6Si \cdot 2.25 C_3H_6O$	
Chemical formula weight, $M_r$	599.195	
Cell setting	Monoclinic	
Space group	C 2/m	
Unit cell dimensions ( $\text{\AA}$ , °)	a = 39.11(3) b = 7.546(6) c = 11.400(5)	alpha = 90 beta = 94.06(4) gamma = 90
Volume of unit cell, V ( $\text{\AA}^3$ )	3356(4)	
Formula units per cell, Z	4	
Density calculated from formula and cell, $D_x$ ( $\text{Mg/m}^3$ )	1.1859	
Density from independent measurements, $D_m$ ( $\text{Mg/m}^3$ )	not measured	
Measurement method, by flotation in	none	
F(000)	1264.0	
Radiation type	CuK $\alpha$	
Wavelength, $\lambda$ ( $\text{\AA}$ )	1.54056	
No. of reflections for cell measurement	25	

D-3

Table 1. (continued)

$\theta$ range ( $^{\circ}$ )	20.00 to 25.00
Linear absorption coefficient, $\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	1.017
Measurement temperature (K)	225(2)
Crystal shape	needle
Colour	colourless
Size (mm)	0.62 x 0.16 x 0.08

**Data collection**

Diffractometer type	Nonius CAD-4
Data-collection method	$\omega/2\theta$ scan
Absorption correction type	Integration
Maximum and minimum transmission values, $T_{\text{max}}$ and $T_{\text{min}}$	0.91 and 0.64
No. of reflections measured	32120
No. of independent reflections	3435
No. of observed reflections	1153
Criterion for observed reflections	$I > 2\sigma(I)$
$R_{\text{int}}$	0.122
Minimum and maximum values of $\theta$ ( $^{\circ}$ )	2.26 to 69.95
Ranges of $h, k, l$	$-47 \leq h \leq 47, -9 \leq k \leq 9, -13 \leq l \leq 13$

D-4

Table 1. (continued)

No. of standard reflections	5
Interval, time (min)	60
Intensity decay (%)	28.6

**Refinement**

Refinement method	Full-matrix on $F^2$
Final R indices, $I > 2\sigma(I)$	R1 = 0.0662, wR2 = 0.1662
R indices, all data	R1 = 0.1448, wR2 = 0.1888
Goodness-of-fit on $F^2$ , S	0.771

$$R1 = \frac{\sum(|F_o| - |F_c|)}{\sum(|F_o|)},$$

$$wR2 = \left[ \frac{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum[w(F_o^2)^2]} \right]^{1/2} \text{ and}$$

$$GoF = \left[ \frac{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(\text{No. of reflns} - \text{No. of params.})} \right]^{1/2}$$

No. of reflections used in refinement	3435
No. of parameters refined	307
No. of restraints	66
Method of refining and locating H atoms	see text
Weighting scheme	based on measured e.s.d's
Function minimized	$\sum w(F_o^2 - F_c^2)$
	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0790P)^2]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Maximum $\Delta/\sigma$	0.036
$\Delta\rho_{\max}$ ( $e/\text{\AA}^3$ )	0.141

D-5

Table 1. (continued)

$\Delta\rho_{\min}$ ( $e/\text{\AA}^3$ )	-0.196
Extinction correction method	none
Source of atomic scattering factors	International Tables for Crystallography (1992)

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ) for  $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{Si} \cdot 2.25 \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ .

$$U_{\text{eq}} = (1/3)\sum_i\sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

ATOM	X	Y	Z	$U_{\text{eq}}$
Si	0.14499(4)	0.2517(2)	0.04306(13)	4.63(4)
C(11)	0.18247(14)	0.1056(7)	0.0482(5)	4.86(15)
C(12)	0.18626(14)	-0.022(4)	-0.0393(5)	5.8(5)
C(13)	0.21497(17)	-0.1377(9)	-0.0379(6)	6.80(19)
C(14)	0.23896(19)	-0.1327(10)	0.0539(7)	8.3(2)
C(15)	0.23641(15)	-0.008(3)	0.1414(5)	6.9(2)
C(16)	0.20884(15)	0.1095(8)	0.1403(5)	5.65(16)
C(21)	0.10738(14)	0.1051(8)	0.0408(5)	4.98(16)
C(22)	0.10745(15)	-0.0373(9)	0.1210(5)	5.8(3)
C(23)	0.08160(14)	-0.1644(8)	0.1179(5)	5.87(17)
C(24)	0.05515(18)	-0.1546(8)	0.0334(6)	6.60(19)
C(25)	0.05362(15)	-0.007(3)	-0.0467(5)	7.4(2)
C(26)	0.07905(16)	0.1131(9)	-0.0415(6)	6.52(19)
C(27)	0.03020(17)	-0.3048(9)	0.0167(7)	7.4(2)
O(21)	0.03447(13)	-0.4400(7)	0.0826(5)	12.4(3)
O(22)	0.00481(18)	-0.2880(6)	-0.0544(5)	11.1(2)
C(31)	0.14306(17)	0.3999(8)	-0.0886(5)	5.13(17)
C(32)	0.12000(16)	0.5428(8)	-0.0895(5)	5.7(3)
C(33)	0.11968(16)	0.6716(8)	-0.1765(5)	6.23(18)
C(34)	0.14125(17)	0.6586(8)	-0.2649(5)	5.81(17)
C(35)	0.16379(13)	0.508(2)	-0.2699(4)	6.2(2)
C(36)	0.16409(14)	0.3871(8)	-0.1824(5)	5.10(15)
C(37)	0.14339(18)	0.8046(8)	-0.3533(5)	6.46(19)
O(31)	0.12730(13)	0.9464(7)	-0.3322(4)	11.0(2)
O(32)	0.16048(13)	0.7821(8)	-0.4423(4)	7.77(16)
C(41)	0.14728(16)	0.4047(8)	0.1719(5)	5.00(16)
C(42)	0.17061(16)	0.5464(8)	0.1724(5)	6.0(3)
C(43)	0.17187(15)	0.6753(8)	0.2609(5)	5.58(16)
C(44)	0.1496(2)	0.6619(8)	0.3484(5)	6.9(2)
C(45)	0.12613(16)	0.514(3)	0.3539(5)	7.4(3)
C(46)	0.12614(15)	0.3924(8)	0.2646(5)	5.70(17)

D-7

Table 2. (continued)

C(47)	0.1487(2)	0.8078(9)	0.4378(6)	7.2(2)
O(41)	0.16478(12)	0.9486(7)	0.4173(4)	9.2(2)
O(42)	0.12935(17)	0.7865(8)	0.5234(4)	10.4(2)

---

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (°) for  $C_{27}H_{20}O_6Si \cdot 2.25 C_3H_6O$ .

Si-C(11)	1.832(6)	Si-C(21)	1.839(6)
Si-C(41)	1.865(5)	Si-C(31)	1.869(6)
C(11)-C(12)	1.40(2)	C(11)-C(16)	1.419(7)
C(12)-C(13)	1.42(2)	C(13)-C(14)	1.356(8)
C(14)-C(15)	1.380(17)	C(15)-C(16)	1.395(14)
C(21)-C(26)	1.402(7)	C(21)-C(22)	1.410(8)
C(22)-C(23)	1.392(8)	C(23)-C(24)	1.364(7)
C(24)-C(25)	1.437(16)	C(24)-C(27)	1.499(8)
C(25)-C(26)	1.345(13)	C(27)-O(22)	1.243(8)
C(27)-O(21)	1.270(7)	C(31)-C(36)	1.398(7)
C(31)-C(32)	1.405(7)	C(32)-C(33)	1.388(7)
C(33)-C(34)	1.363(7)	C(34)-C(35)	1.442(14)
C(34)-C(37)	1.500(7)	C(35)-C(36)	1.351(13)
C(37)-O(32)	1.265(7)	C(37)-O(31)	1.273(7)
C(41)-C(46)	1.390(7)	C(41)-C(42)	1.406(7)
C(42)-C(43)	1.400(7)	C(43)-C(44)	1.374(7)
C(44)-C(45)	1.451(17)	C(44)-C(47)	1.502(7)
C(45)-C(46)	1.369(15)	C(47)-O(41)	1.265(7)
C(47)-O(42)	1.286(7)		
C(11)-Si-C(21)	106.0(3)	C(11)-Si-C(41)	110.7(3)
C(21)-Si-C(41)	112.1(3)	C(11)-Si-C(31)	111.9(3)
C(21)-Si-C(31)	111.2(3)	C(41)-Si-C(31)	105.0(3)
C(12)-C(11)-C(16)	115.6(7)	C(12)-C(11)-Si	121.0(6)
C(16)-C(11)-Si	123.3(5)	C(11)-C(12)-C(13)	122.5(6)
C(14)-C(13)-C(12)	119.6(8)	C(13)-C(14)-C(15)	119.7(7)
C(14)-C(15)-C(16)	121.5(7)	C(15)-C(16)-C(11)	120.9(7)
C(26)-C(21)-C(22)	115.6(6)	C(26)-C(21)-Si	125.2(5)
C(22)-C(21)-Si	119.0(5)	C(23)-C(22)-C(21)	122.7(6)
C(24)-C(23)-C(22)	119.6(6)	C(23)-C(24)-C(25)	119.1(6)
C(23)-C(24)-C(27)	120.2(6)	C(25)-C(24)-C(27)	120.4(6)
C(26)-C(25)-C(24)	119.8(6)	C(25)-C(26)-C(21)	123.2(7)
O(22)-C(27)-O(21)	122.2(6)	O(22)-C(27)-C(24)	119.2(6)
O(21)-C(27)-C(24)	118.4(6)	C(36)-C(31)-C(32)	117.4(6)
C(36)-C(31)-Si	125.5(5)	C(32)-C(31)-Si	117.0(5)
C(33)-C(32)-C(31)	121.1(6)	C(34)-C(33)-C(32)	120.2(6)
C(33)-C(34)-C(35)	119.9(6)	C(33)-C(34)-C(37)	120.7(6)
C(35)-C(34)-C(37)	119.3(6)	C(36)-C(35)-C(34)	118.4(5)

Table 3. (continued)

C(35)-C(36)-C(31)	122.9(6)	O(32)-C(37)-O(31)	124.1(6)
O(32)-C(37)-C(34)	119.9(6)	O(31)-C(37)-C(34)	116.0(6)
C(46)-C(41)-C(42)	117.9(6)	C(46)-C(41)-Si	124.0(5)
C(42)-C(41)-Si	118.0(4)	C(43)-C(42)-C(41)	121.4(6)
C(44)-C(43)-C(42)	118.7(6)	C(43)-C(44)-C(45)	121.6(6)
C(43)-C(44)-C(47)	119.0(6)	C(45)-C(44)-C(47)	119.3(7)
C(46)-C(45)-C(44)	116.7(5)	C(45)-C(46)-C(41)	123.5(7)
O(41)-C(47)-O(42)	124.9(6)	O(41)-C(47)-C(44)	117.0(6)
O(42)-C(47)-C(44)	117.8(6)		

---

Table 4. Torsion angles (°) for  $C_{27}H_{20}O_6Si \cdot 2.25 C_3H_6O$ .

C(21)-Si-C(11)-C(12)	57.6(12)	C(41)-Si-C(11)-C(12)	179.5(12)
C(31)-Si-C(11)-C(12)	-63.8(12)	C(21)-Si-C(11)-C(16)	-120.7(5)
C(41)-Si-C(11)-C(16)	1.2(6)	C(31)-Si-C(11)-C(16)	117.9(5)
C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	-2.(2)	Si-C(11)-C(12)-C(13)	-179.9(11)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	4.(2)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-4.1(16)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	2.7(16)	C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	-0.6(15)
C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	0.0(14)	Si-C(11)-C(16)-C(15)	178.4(7)
C(11)-Si-C(21)-C(26)	-127.8(6)	C(41)-Si-C(21)-C(26)	111.3(6)
C(31)-Si-C(21)-C(26)	-5.9(7)	C(11)-Si-C(21)-C(22)	46.6(6)
C(41)-Si-C(21)-C(22)	-74.3(6)	C(31)-Si-C(21)-C(22)	168.4(5)
C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	1.3(10)	Si-C(21)-C(22)-C(23)	-173.6(5)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	1.0(11)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-3.3(12)
C(22)-C(23)-C(24)-C(27)	170.3(6)	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	3.5(16)
C(27)-C(24)-C(25)-C(26)	-170.1(8)	C(24)-C(25)-C(26)-C(21)	-1.2(17)
C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	-1.1(12)	Si-C(21)-C(26)-C(25)	173.4(8)
C(23)-C(24)-C(27)-O(22)	174.6(7)	C(25)-C(24)-C(27)-O(22)	-11.9(13)
C(23)-C(24)-C(27)-O(21)	-0.2(11)	C(25)-C(24)-C(27)-O(21)	173.4(9)
C(11)-Si-C(31)-C(36)	9.0(6)	C(21)-Si-C(31)-C(36)	-109.3(6)
C(41)-Si-C(31)-C(36)	129.2(5)	C(11)-Si-C(31)-C(32)	-166.7(4)
C(21)-Si-C(31)-C(32)	75.0(5)	C(41)-Si-C(31)-C(32)	-46.5(5)
C(36)-C(31)-C(32)-C(33)	-3.8(9)	Si-C(31)-C(32)-C(33)	172.3(5)
C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	1.9(10)	C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	1.8(10)
C(32)-C(33)-C(34)-C(37)	-174.6(6)	C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	-3.3(13)
C(37)-C(34)-C(35)-C(36)	173.0(7)	C(34)-C(35)-C(36)-C(31)	1.3(14)
C(32)-C(31)-C(36)-C(35)	2.2(11)	Si-C(31)-C(36)-C(35)	-173.5(7)
C(33)-C(34)-C(37)-O(32)	-171.9(6)	C(35)-C(34)-C(37)-O(32)	11.8(10)
C(33)-C(34)-C(37)-O(31)	8.1(10)	C(35)-C(34)-C(37)-O(31)	-168.2(7)
C(11)-Si-C(41)-C(46)	-109.2(6)	C(21)-Si-C(41)-C(46)	9.0(6)
C(31)-Si-C(41)-C(46)	129.9(5)	C(11)-Si-C(41)-C(42)	74.1(5)
C(21)-Si-C(41)-C(42)	-167.7(4)	C(31)-Si-C(41)-C(42)	-46.8(5)
C(46)-C(41)-C(42)-C(43)	-2.2(9)	Si-C(41)-C(42)-C(43)	174.7(5)
C(41)-C(42)-C(43)-C(44)	-0.4(9)	C(42)-C(43)-C(44)-C(45)	3.1(11)
C(42)-C(43)-C(44)-C(47)	-174.8(6)	C(43)-C(44)-C(45)-C(46)	-3.1(15)
C(47)-C(44)-C(45)-C(46)	174.7(8)	C(44)-C(45)-C(46)-C(41)	0.4(15)
C(42)-C(41)-C(46)-C(45)	2.2(11)	Si-C(41)-C(46)-C(45)	-174.5(8)
C(43)-C(44)-C(47)-O(41)	10.6(10)	C(45)-C(44)-C(47)-O(41)	-167.3(8)
C(43)-C(44)-C(47)-O(42)	-175.2(7)	C(45)-C(44)-C(47)-O(42)	6.9(12)

D-11

Table 5. Distances and angles for the hydrogen bonding of  $C_{27}H_{20}O_6Si \cdot 2.25 C_3H_6O$ .

D-H	d(D-H)	d(H $\cdots$ A)	$\angle$ DHB	d(D $\cdots$ A)	$\cdots$ A
O(21)-H(21)	0.94	1.64	168.1	2.571(7)	O(22) <sup>a</sup>
O(21)-H(21)	0.94	2.08	130.7	2.783(8)	O(22) <sup>b</sup>
O(31)-H(31)	0.94	1.67	178.6	2.607(7)	O(42) <sup>c</sup>
O(31)-H(31)	0.94	1.99	139.8	2.773(8)	O(32) <sup>d</sup>
O(41)-H(41)	0.94	1.66	178.0	2.599(7)	O(32) <sup>e</sup>
O(41)-H(41)	0.94	1.96	141.5	2.759(7)	O(42) <sup>d</sup>

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

- a:  $-x, -y-1, -z$
- b:  $x, -y-1, z$
- c:  $x, -y+2, z-1$
- d:  $x, -y+2, z$
- e:  $x, -y+2, z+1$

D-12

Table 6. Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ) for  $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{Si} \cdot 2.25 \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ .

ATOM	X	Y	Z	$U_{\text{iso}}$
H(12)	0.1692	-0.0318	-0.1012	7.0
H(13)	0.2173	-0.2171	-0.1003	8.2
H(14)	0.2572	-0.2138	0.0580	9.9
H(15)	0.2536	-0.0019	0.2030	8.3
H(16)	0.2077	0.1923	0.2015	6.8
H(21)	0.0181	-0.5315	0.0785	18.6
H(22)	0.1257	-0.0467	0.1789	7.0
H(23)	0.0824	-0.2564	0.1736	7.0
H(25)	0.0349	0.0047	-0.1026	8.9
H(26)	0.0778	0.2071	-0.0957	7.8
H(31)	0.1277	1.0426	-0.3845	16.5
H(32)	0.1045	0.5513	-0.0302	6.9
H(33)	0.1045	0.7681	-0.1744	7.5
H(35)	0.1779	0.4941	-0.3326	7.4
H(36)	0.1791	0.2901	-0.1847	6.1
H(41)	0.1631	1.0476	0.4666	13.8
H(42)	0.1857	0.5549	0.1119	7.2
H(43)	0.1877	0.7691	0.2606	6.7
H(45)	0.1116	0.5015	0.4158	8.9
H(46)	0.1111	0.2956	0.2660	6.8

D-13

Table 7. Anisotropic parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ) for  $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{Si} \cdot 2.25 \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ .

The anisotropic thermal parameters are the coefficients of the expression:

$$T = \exp[-2\pi^2(U_{11}a^2h^2 + \dots + 2U_{12}a^*b^*hk + \dots)].$$

ATOM	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Si	6.24(9)	2.93(7)	4.65(7)	0.03(10)	-0.05(6)	-0.29(11)
C(11)	6.8(4)	3.0(3)	4.8(3)	-0.1(3)	0.4(3)	0.0(3)
C(12)	6.7(3)	4.1(16)	6.5(3)	-2.0(8)	0.2(3)	-0.3(5)
C(13)	7.7(4)	5.2(4)	7.4(4)	-1.1(4)	0.4(4)	1.4(4)
C(14)	9.2(6)	5.7(5)	9.9(6)	1.0(5)	1.7(5)	2.7(5)
C(15)	6.2(3)	6.4(5)	8.2(4)	5.0(8)	0.8(3)	1.4(10)
C(16)	6.6(4)	4.6(4)	5.6(3)	-0.3(3)	-0.2(3)	-0.1(4)
C(21)	5.6(4)	3.2(4)	6.2(4)	-0.2(4)	0.4(3)	0.1(3)
C(22)	7.2(4)	3.5(8)	6.8(4)	1.4(4)	0.5(3)	-0.5(4)
C(23)	5.5(4)	4.5(4)	7.4(4)	1.0(4)	-0.9(3)	-0.7(4)
C(24)	9.5(5)	3.2(4)	7.2(4)	-0.3(4)	1.6(4)	-0.4(4)
C(25)	7.0(4)	5.9(5)	9.2(4)	1.5(12)	-1.1(3)	-3.8(10)
C(26)	6.8(4)	5.0(4)	7.6(4)	1.0(4)	-0.6(4)	-0.6(4)
C(27)	5.4(4)	5.1(5)	11.4(6)	1.0(5)	-1.3(4)	-1.1(4)
O(21)	11.4(4)	9.9(7)	15.4(4)	3.4(4)	-3.2(3)	-6.4(4)
O(22)	10.2(4)	5.7(3)	17.0(7)	1.7(3)	-3.0(5)	-3.2(4)
C(31)	8.3(5)	2.4(4)	4.7(3)	-0.3(3)	0.2(4)	-0.5(4)
C(32)	7.8(4)	3.6(8)	5.9(3)	0.3(3)	0.9(3)	0.5(4)
C(33)	7.4(4)	4.4(4)	6.9(4)	0.4(4)	0.4(4)	0.9(4)
C(34)	8.3(5)	3.1(4)	5.9(4)	-0.1(3)	-0.6(4)	0.2(4)
C(35)	8.4(4)	5.7(4)	4.5(3)	-1.2(8)	0.4(3)	4.5(8)
C(36)	6.2(4)	3.9(4)	5.3(3)	0.2(3)	0.9(3)	0.2(3)
C(37)	9.9(5)	3.7(4)	5.5(4)	0.1(4)	-0.7(4)	0.7(4)
O(31)	15.8(4)	8.7(7)	8.4(3)	2.9(4)	1.1(3)	3.3(4)
O(32)	11.7(4)	5.9(4)	5.9(3)	1.3(3)	1.6(3)	1.5(4)
C(41)	7.3(4)	2.4(3)	5.3(4)	-0.4(3)	0.8(3)	-0.1(4)
C(42)	7.1(4)	4.9(8)	6.0(3)	-0.7(4)	0.7(3)	-0.8(4)
C(43)	6.5(4)	3.8(4)	6.3(4)	-0.8(4)	0.0(3)	0.0(4)
C(44)	12.3(6)	2.9(4)	5.5(4)	0.0(3)	0.0(4)	-0.1(4)
C(45)	11.0(5)	5.6(7)	5.6(3)	0.7(9)	1.0(3)	-2.1(11)

Table 7. (continued)

C(46)	6.2(4)	4.6(4)	6.2(4)	-0.5(4)	0.2(3)	-0.8(4)
C(47)	11.8(6)	4.8(4)	5.2(4)	-0.6(4)	0.8(4)	-0.5(5)
O(41)	12.6(4)	6.6(5)	8.4(3)	-2.7(3)	0.1(3)	-1.9(3)
O(42)	18.8(6)	6.0(4)	6.9(3)	-2.0(3)	4.0(4)	-2.2(5)

---

Table 8. Distances to the weighted least-squares planes for  $C_{27}H_{20}O_6Si \cdot 2.25 C_3H_6O$ .

## Plane no. 1

---

*	-0.002 (0.009)	C(11)
*	-0.010 (0.012)	C(12)
*	0.020 (0.009)	C(13)
*	-0.017 (0.006)	C(14)
*	0.004 (0.008)	C(15)
*	0.005 (0.006)	C(16)
	-0.043 (0.014)	Si

Rms deviation of fitted atoms = 0.012

## Plane no. 2

*	0.013 (0.004)	C(21)
*	-0.005 (0.005)	C(22)
*	-0.012 (0.005)	C(23)
*	0.021 (0.006)	C(24)
*	-0.013 (0.008)	C(25)
*	-0.004 (0.007)	C(26)
	0.198 (0.008)	Si
	0.233 (0.012)	C(27)
	0.384 (0.011)	O(21)
	0.157 (0.014)	O(22)

Rms deviation of fitted atoms = 0.012

## Plane no. 3

*	0.021 (0.004)	C(31)
*	-0.020 (0.005)	C(32)
*	-0.001 (0.004)	C(33)
*	0.019 (0.005)	C(34)
*	-0.017 (0.007)	C(35)
*	-0.002 (0.006)	C(36)
	0.214 (0.009)	Si

Table 8. (continued)

## Plane no. 3 (continued)

0.162 (0.011)	C(37)
0.420 (0.010)	O(31)
0.025 (0.013)	O(32)

Rms deviation of fitted atoms = 0.016

## Plane no. 4

*	-0.017 (0.004)	C(41)
*	0.008 (0.005)	C(42)
*	0.011 (0.004)	C(43)
*	-0.021 (0.006)	C(44)
*	0.011 (0.008)	C(45)
*	0.007 (0.006)	C(46)
	-0.171 (0.009)	Si
	-0.138 (0.012)	C(47)
	-0.410 (0.010)	O(41)
	-0.071 (0.015)	O(42)

Rms deviation of fitted atoms = 0.013

---

\* indicates atoms used to define plane

## Discussion of structure determination and refinement procedure

A crystal of the compound was attached to a glass fiber and transferred rapidly under a cold stream of nitrogen to a Nonius CAD-4 system equipped with a low temperature gas-stream cryostat for data collection at 225(2)K.

The structure was solved by direct methods using SHELXS96 (Sheldrick, 1990) and difmap synthesis using NRCVAX (Gabe et al, 1989) and SHELXL96 (Sheldrick, 1996). All non-hydrogen atoms are treated as anisotropic, hydrogen atoms isotropic. Hydrogen atoms were placed in ideal positions and refined as riding atoms with different C-H distances for different types of carbon hydrogen. The isotropic displacement factors,  $U_{iso}$ , were adjusted to 50% (hydroxyl) and 20% (others) higher value of the bonded oxygen or carbon atom.

The final solution was obtained by using the BYPASS method of the PLATON program usually used to calculate the contribution of the disordered solvent (Sluis and Speck, 1990). The following parameters were obtained at the end of the first cycle of convergence: 4 sites by cell, 2 sites of  $183\text{\AA}^3$  and 2 sites of  $379\text{\AA}^3$ , for a total volume of  $1124\text{\AA}^3$  per cell was found, which could be occupied by 296 electrons (2 sites of 50 electrons and 2 sites of 98 electrons). A discrete Fourier transformation (SQUEEZE) was then applied to generate a new  $F_o^2$  hkl list bypassing the solvent contribution. The final model consisting of the ordered part only, without the disordered solvent contribution, was refined against the new hkl data list. A new SQUEEZE iteration gave no more electron contribution indicating that the first iteration was already completed.

## REFERENCES

## Data collection

Enraf-Nonius (1989). CAD4 Software.  
Version 5.0. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.

## Cell refinement

Enraf-Nonius (1989). CAD4 Software.  
Version 5.0. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.

## Data reduction

Modified versions of NRC-2 AND NRC-2A of  
Ahmed, F.R., Hall, S.R., Pippy, M.E. and Huber, C. P. (1973).  
NRC Crystallographic Computer Programs for the IBM/360.  
Accession Nos. 133-147 in J. Appl. Cryst. 6, 309-346.

## Structure solution

Sheldrick, G.M. (1990). SHELXS96.  
Program for the Solution of Crystal Structures, Univ. of Gottingen, Germany.

## Structure refinement

Sheldrick, G.M. (1996). SHELXL96.  
Program for the Refinement of Crystal Structures, Univ. of Gottingen, Germany.

## Molecular graphic

Johnson, C.K. (1976). ORTEPII. Report ORNL-5138.  
Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.

Gabe, E.J., Le Page, Y., Charland, J.-P., Lee, F.L. and White, P.S. (1989).  
J. Appl. Cryst. 22, 384-387.

Material for publication

Sheldrick, G.M. (1996). SHELXL96.  
Program for the Refinement of Crystal Structures, Univ. of Gottingen, Germany.

Source of atomic scattering factors

International Tables for Crystallography (1992).  
Vol. C. Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.

Extinction correction method

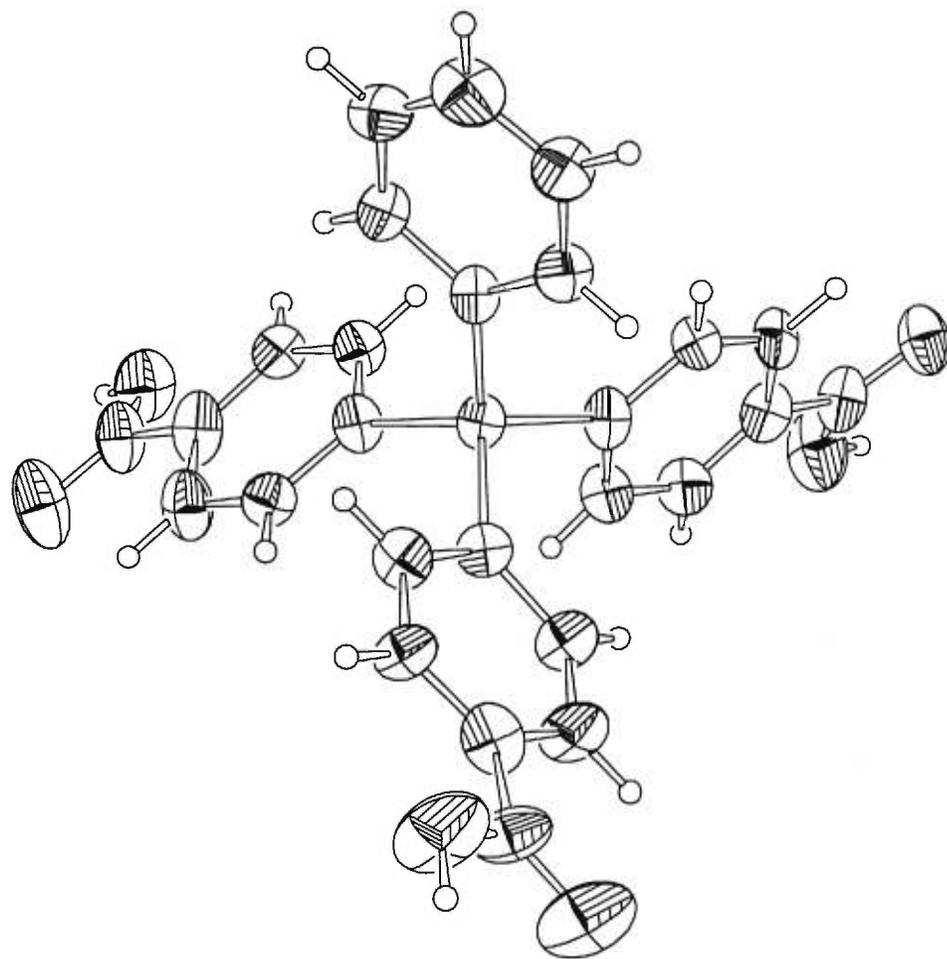
Sheldrick, G.M. (1996). SHELXL96.  
Program for the Refinement of Crystal Structures, Univ. of Gottingen, Germany.

SQUEEZE option and molecular geometry analysis

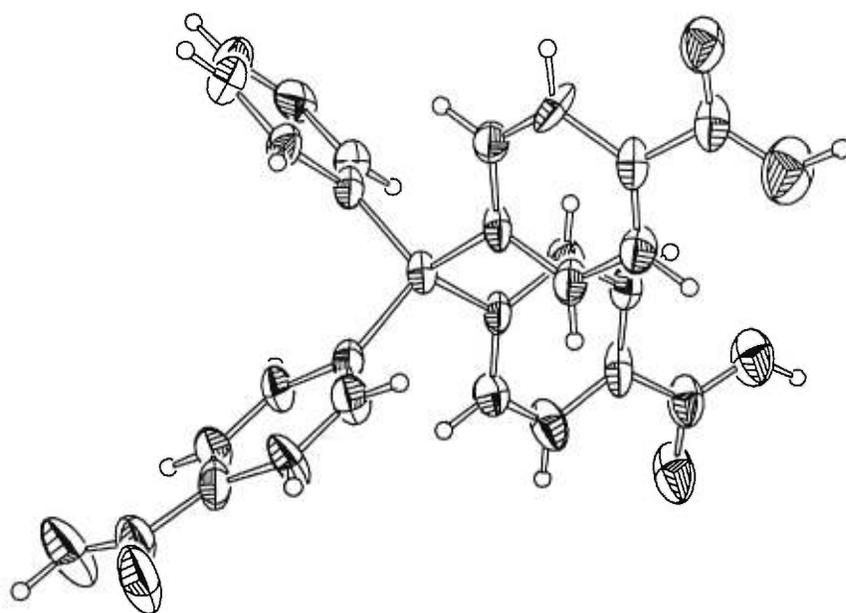
Spek, A.L. (1995). PLATON Molecular Geometry Program, July 1995 version.  
University of Utrecht, Utrecht, Holland.

Sluis, P. van der and Spek, A.L. (1990). Acta Cryst. A46, 194-201.

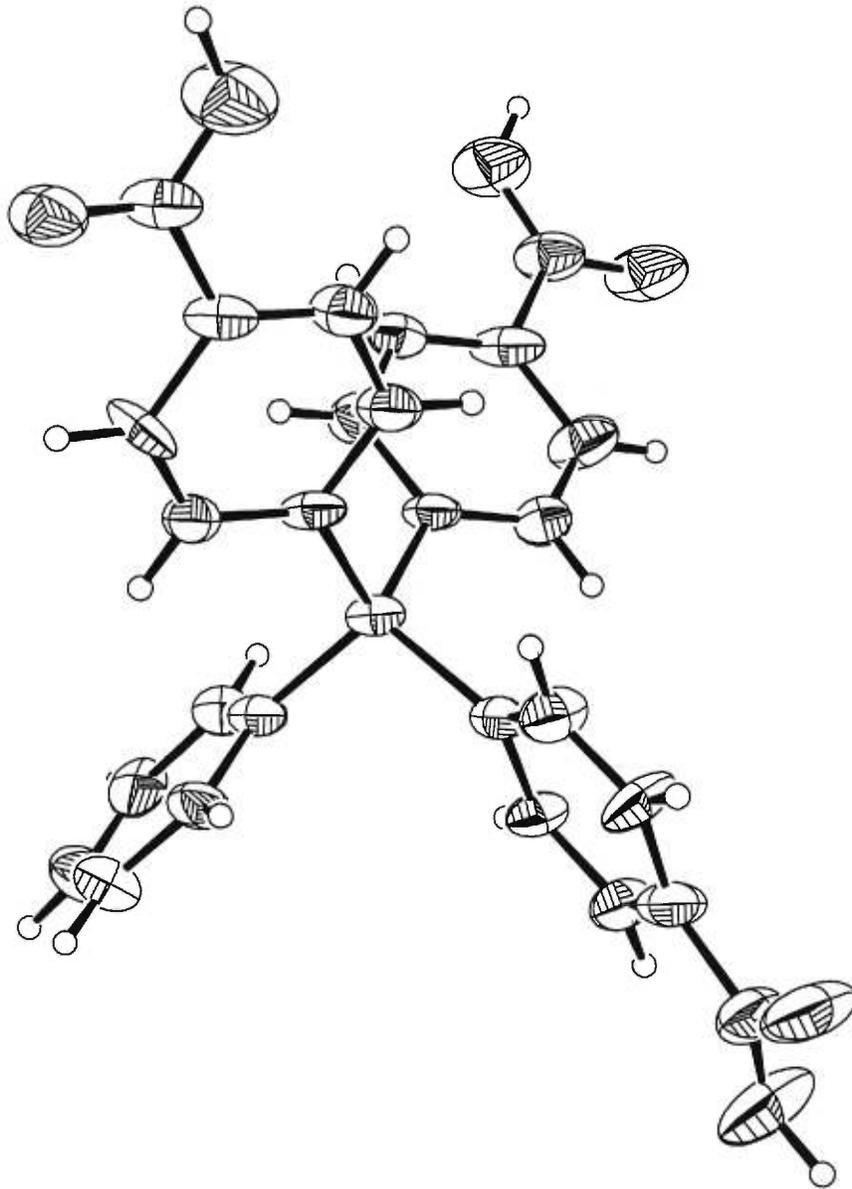
D-20



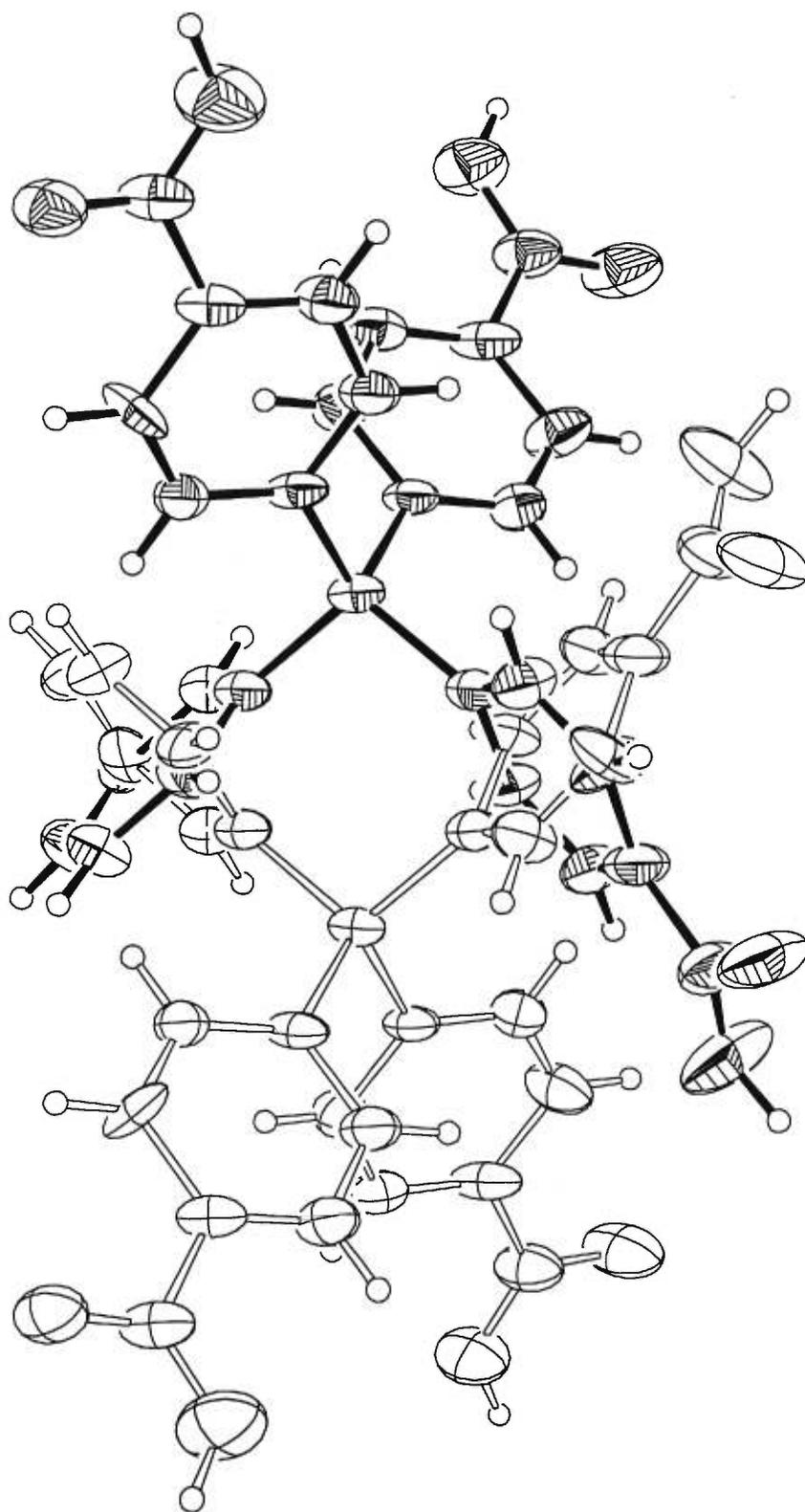
D-21



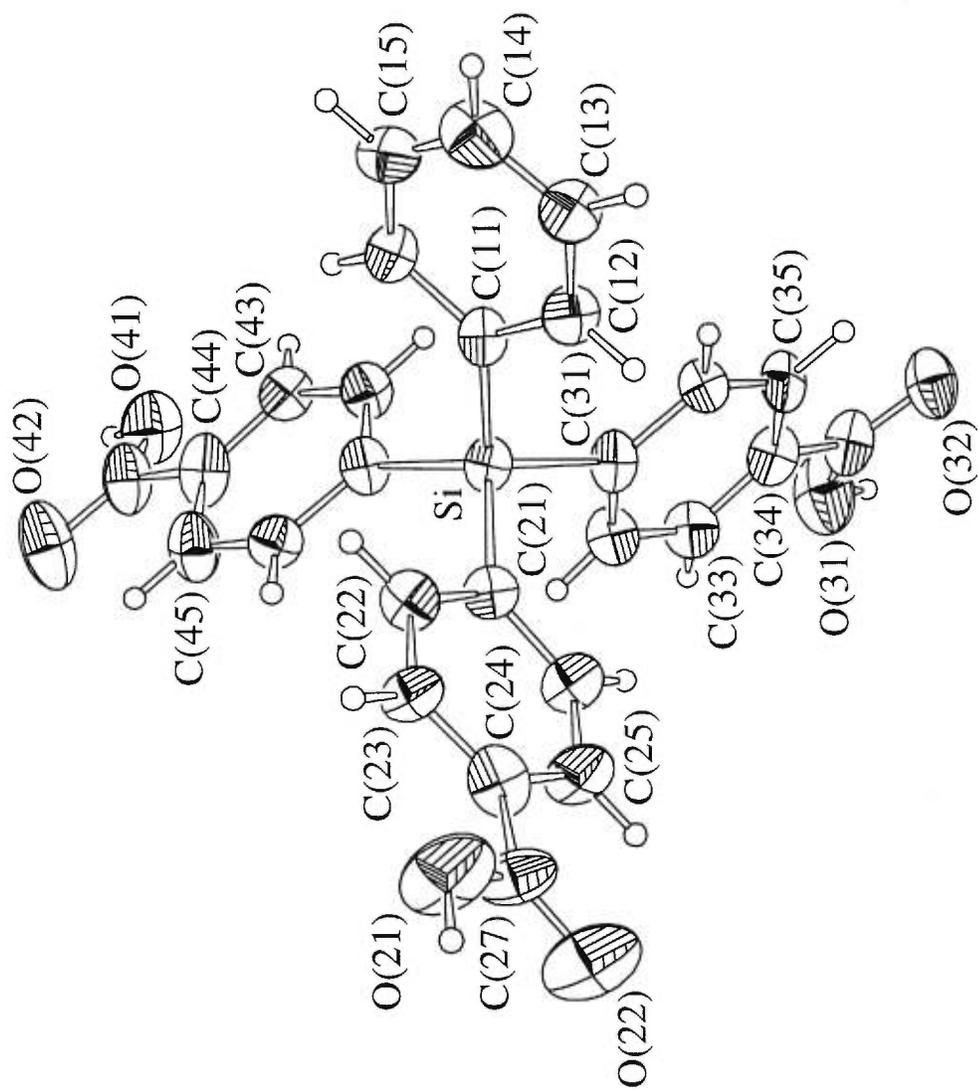
D-22

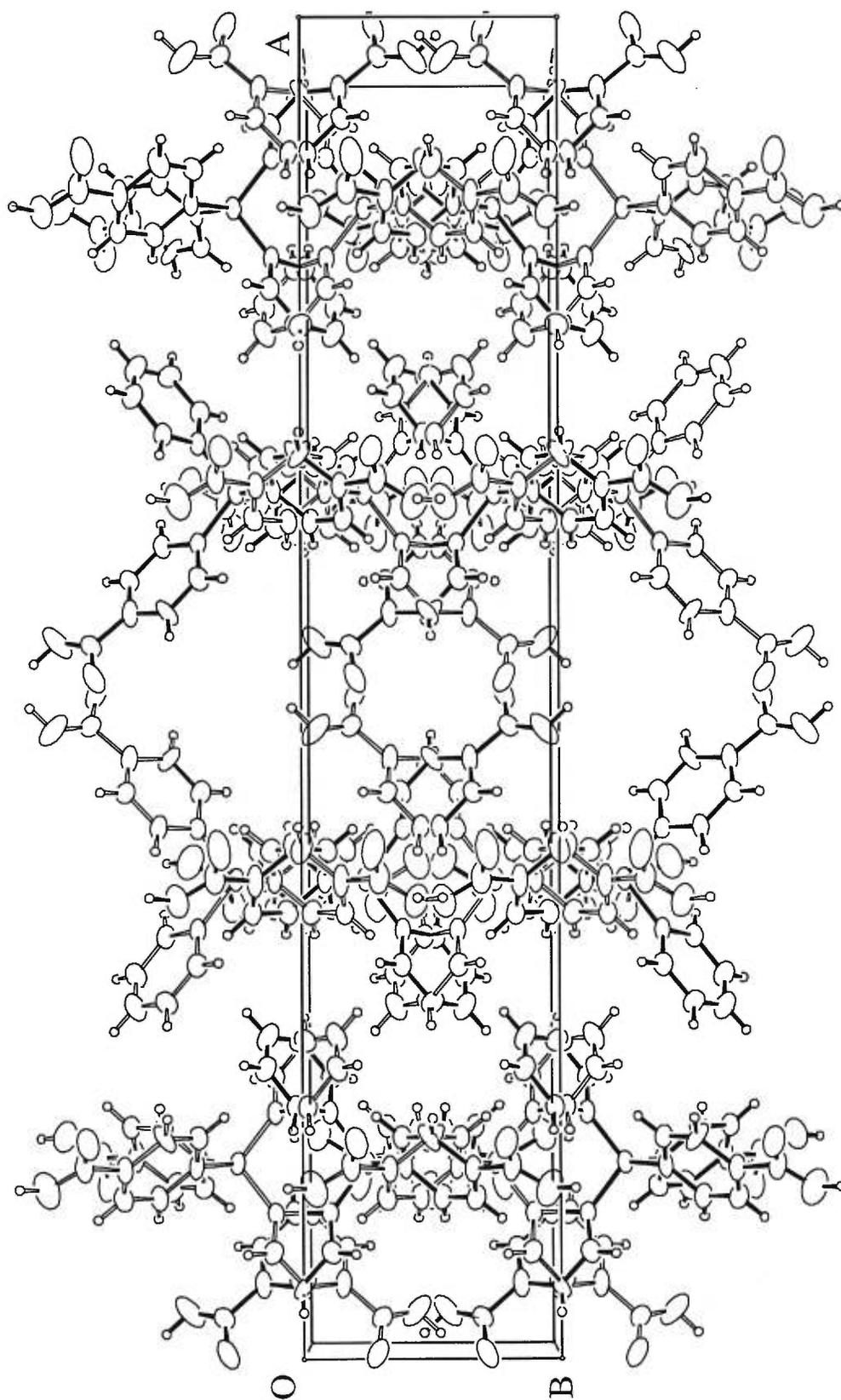


D-23

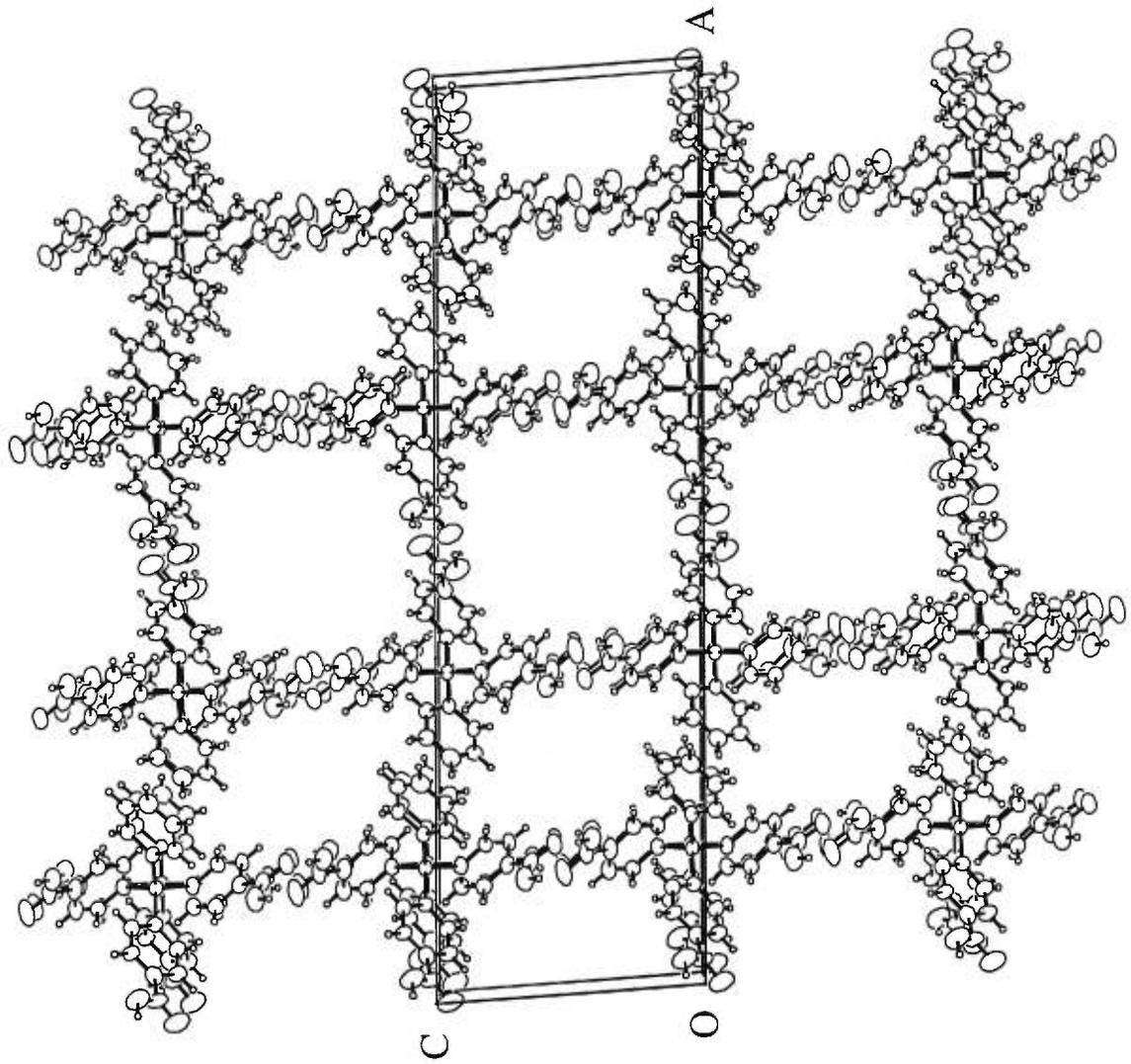


D-24

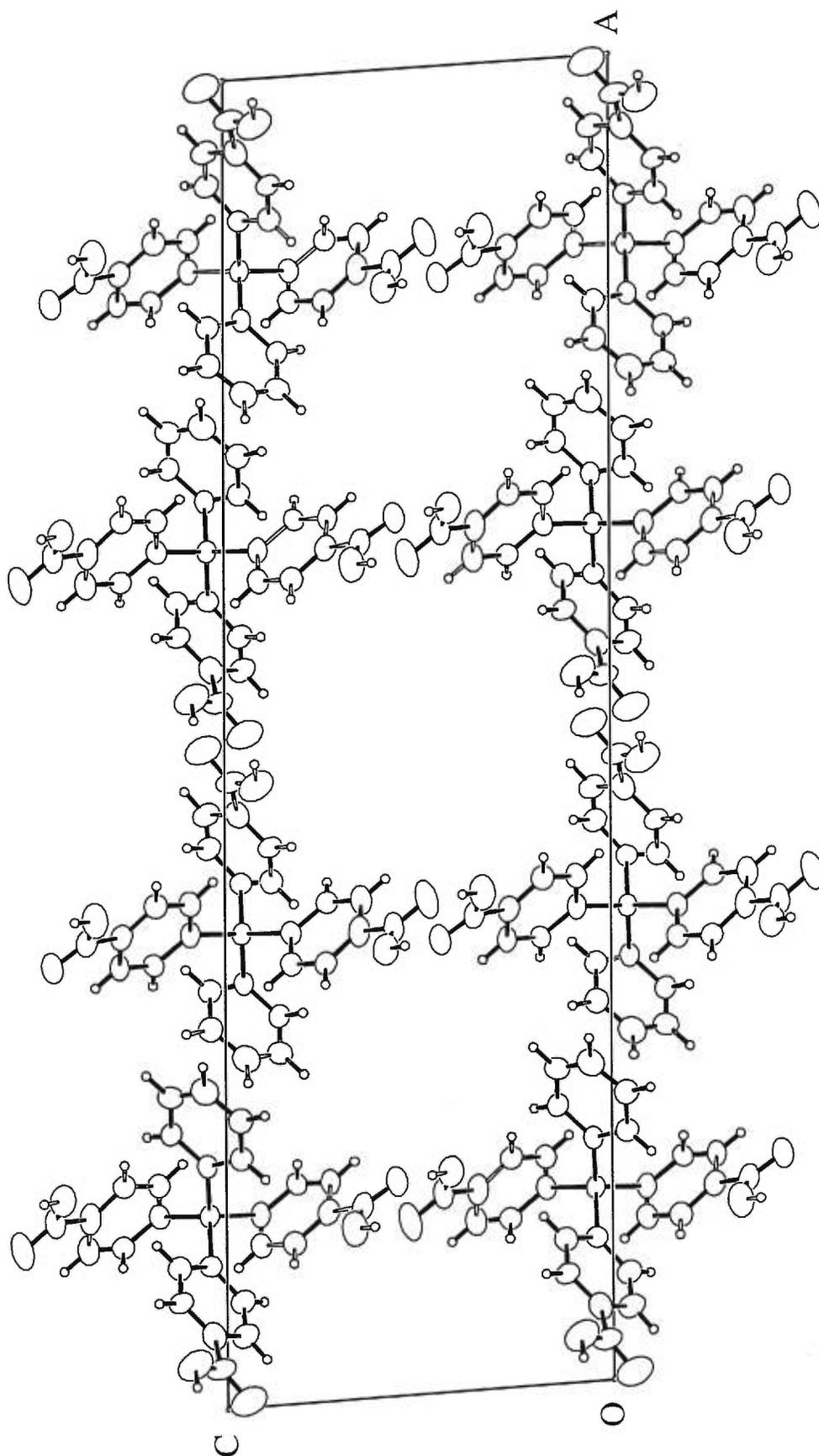




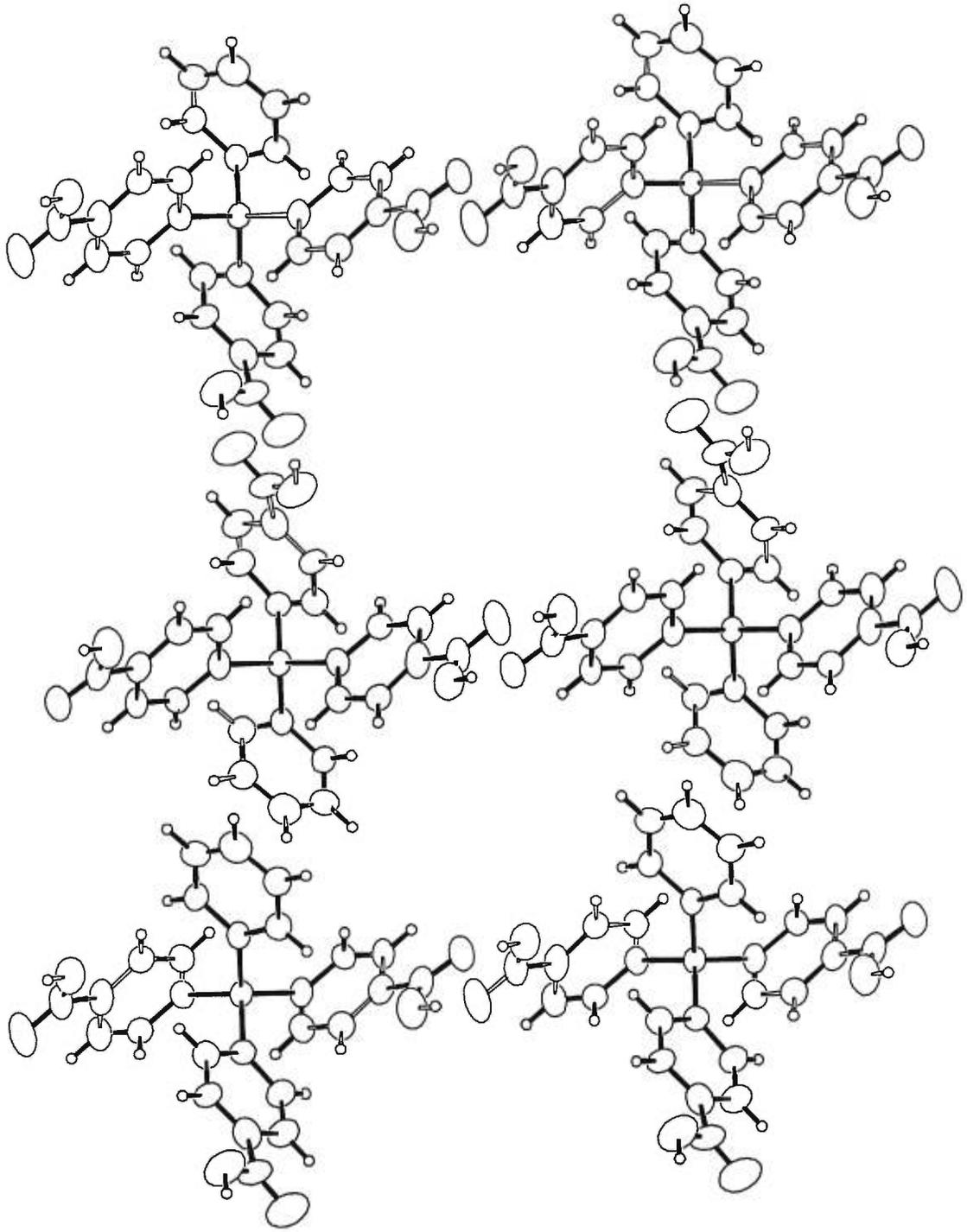
D-26



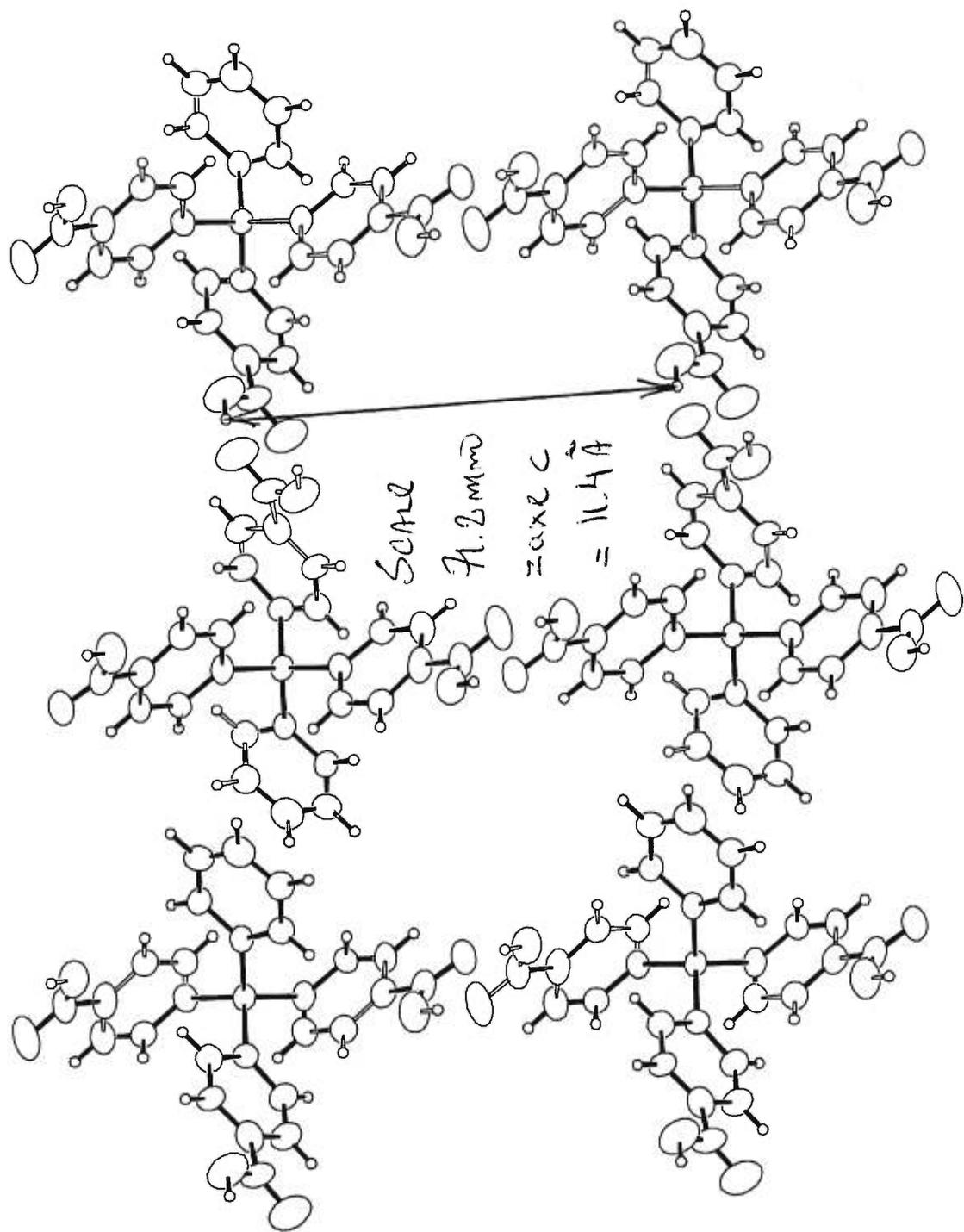
D-27



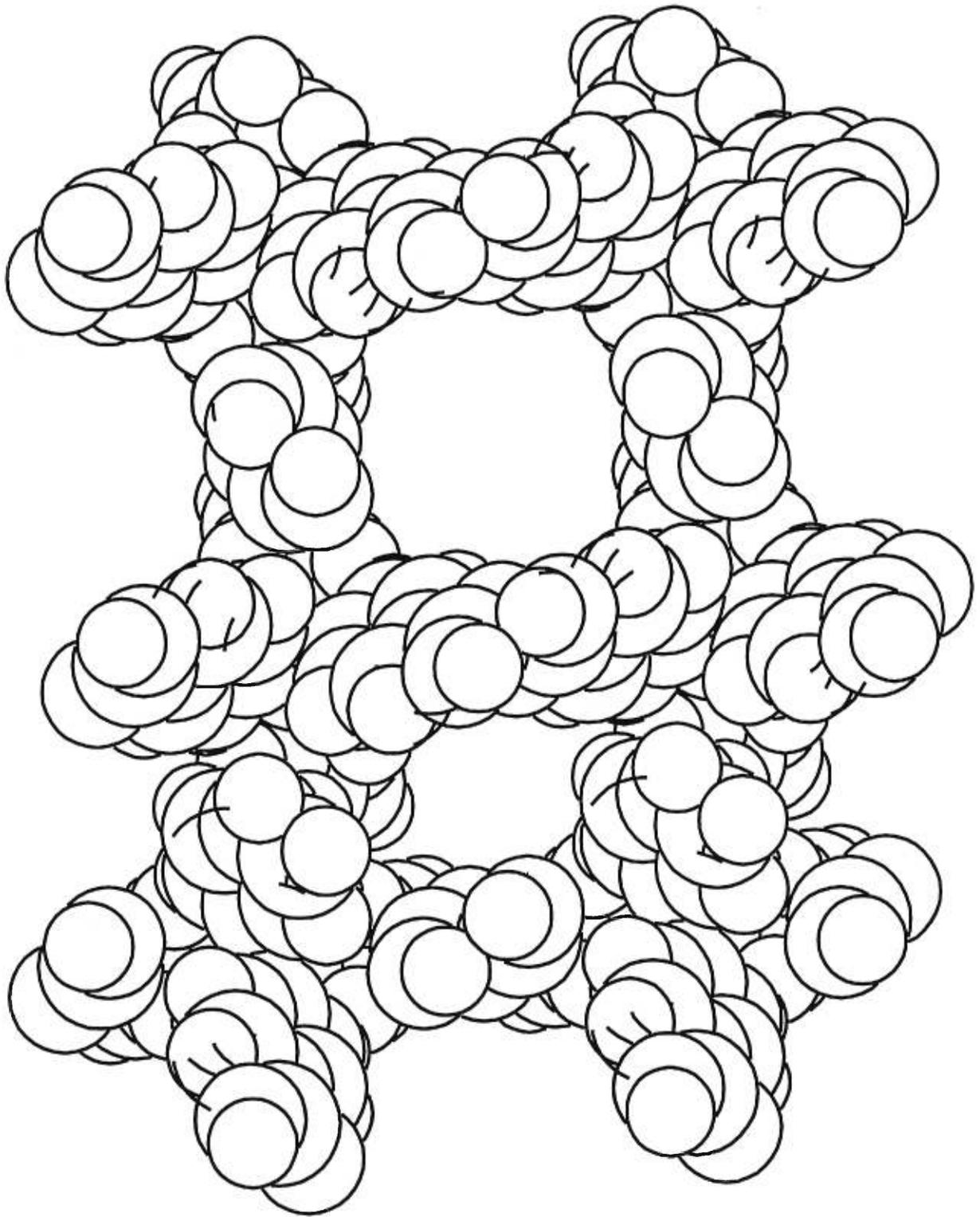
D-28



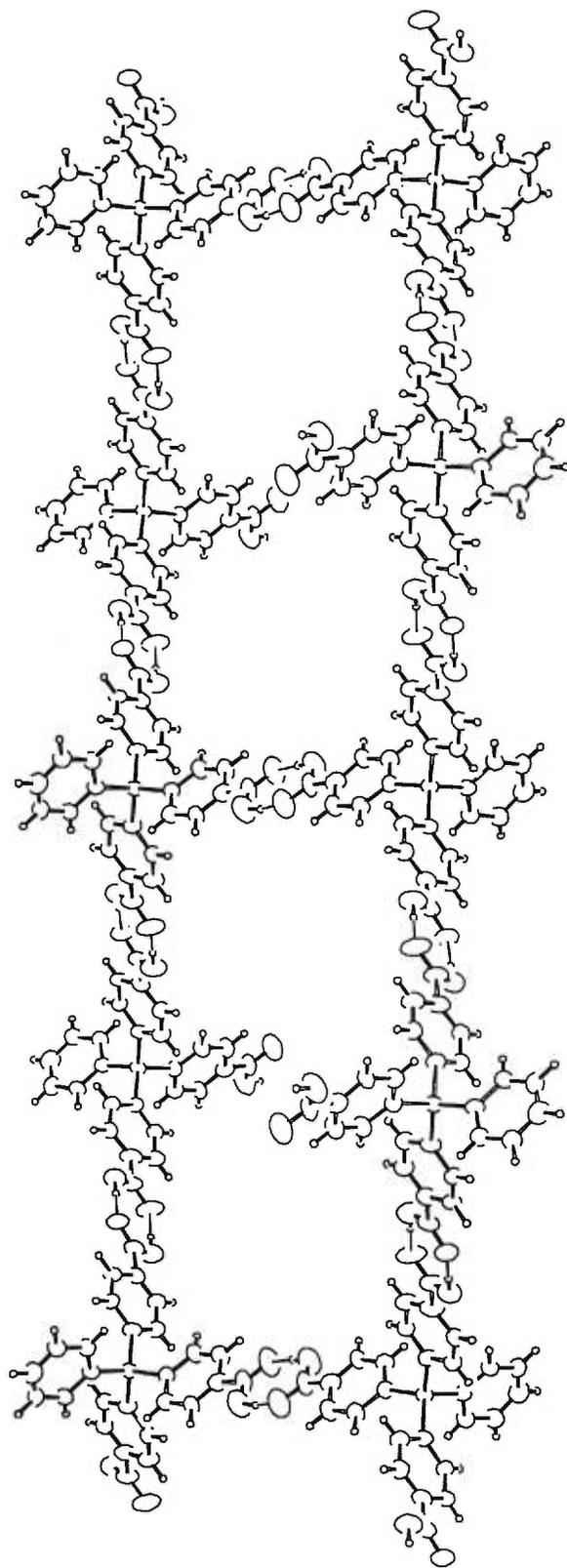
D-29



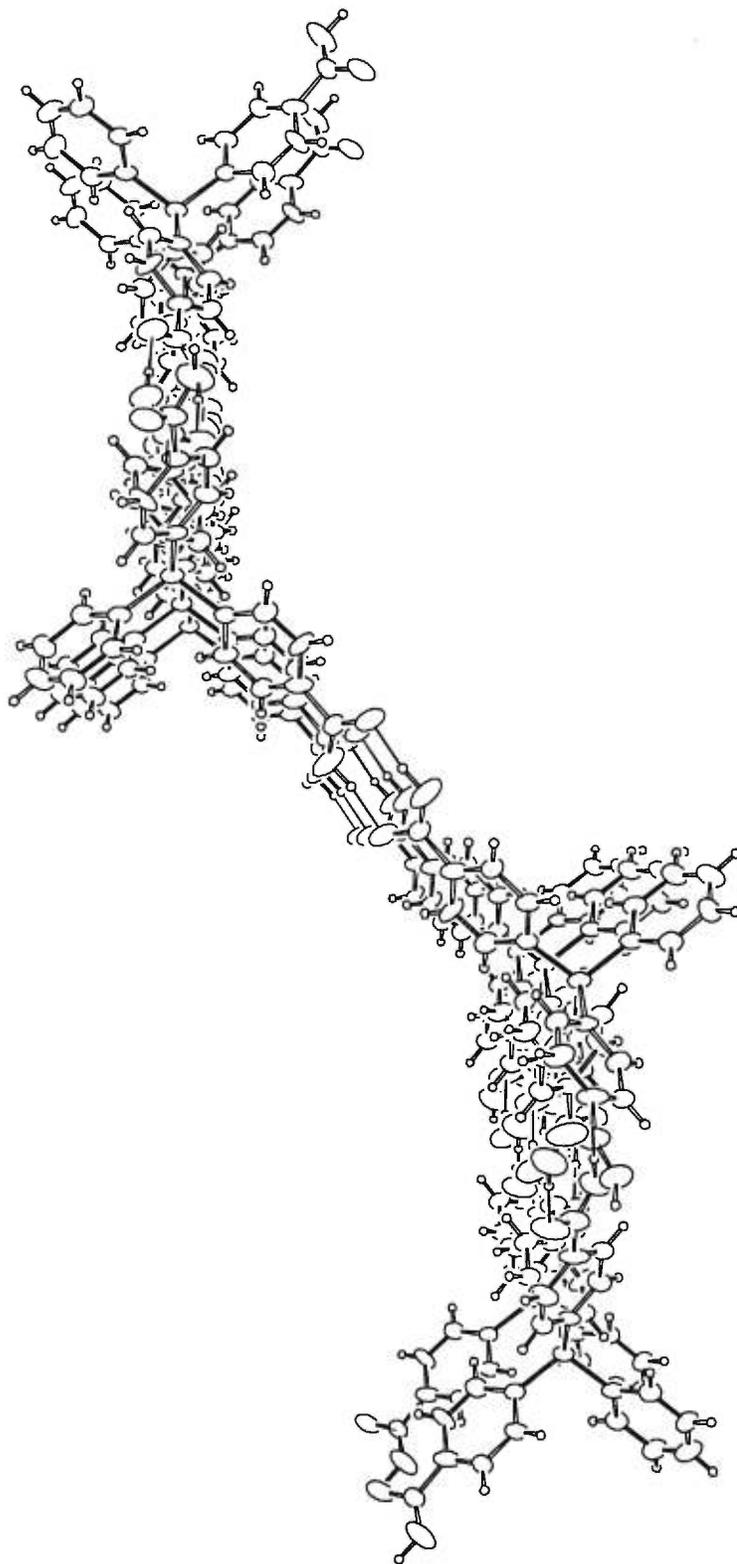
D-30



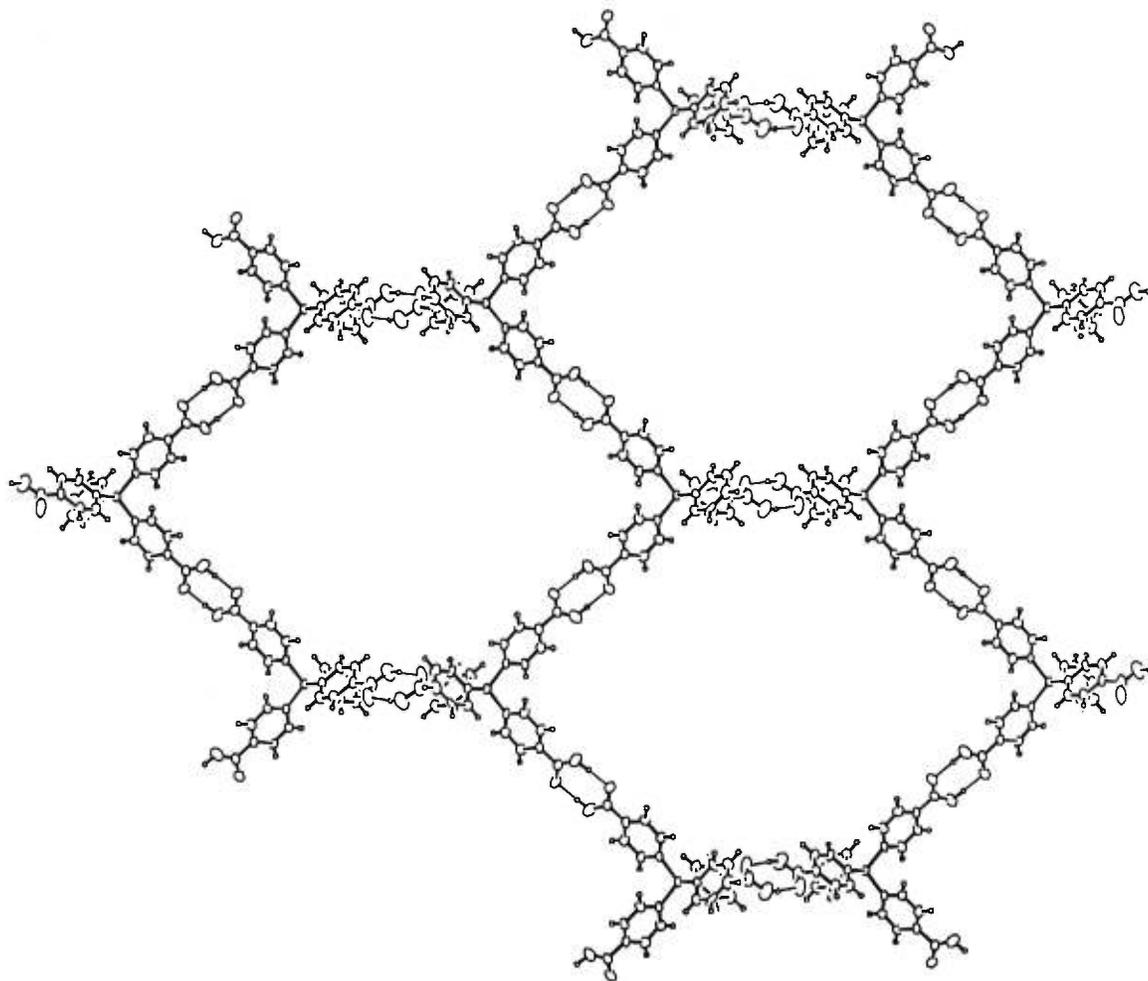
D-31



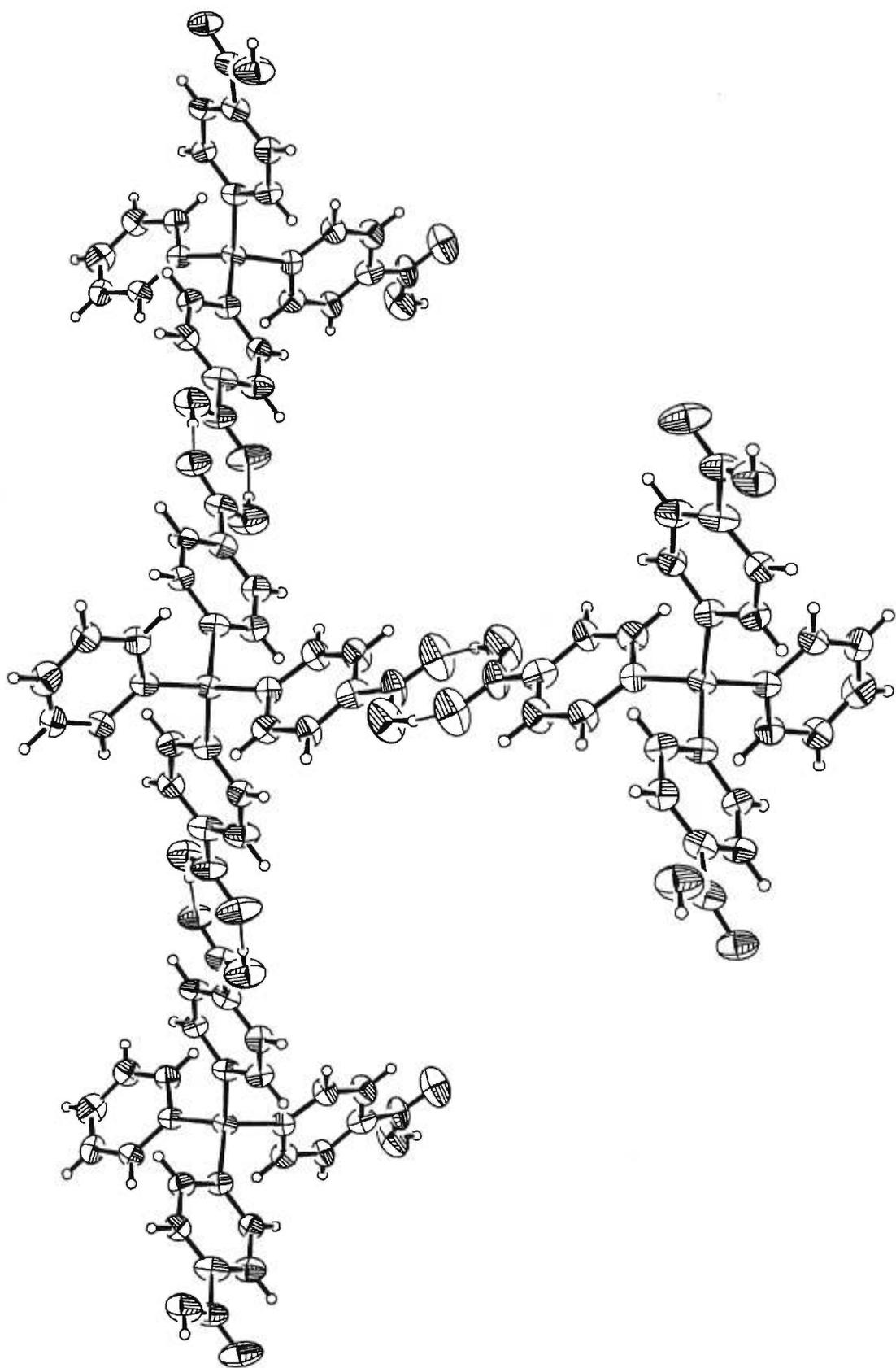
D-32



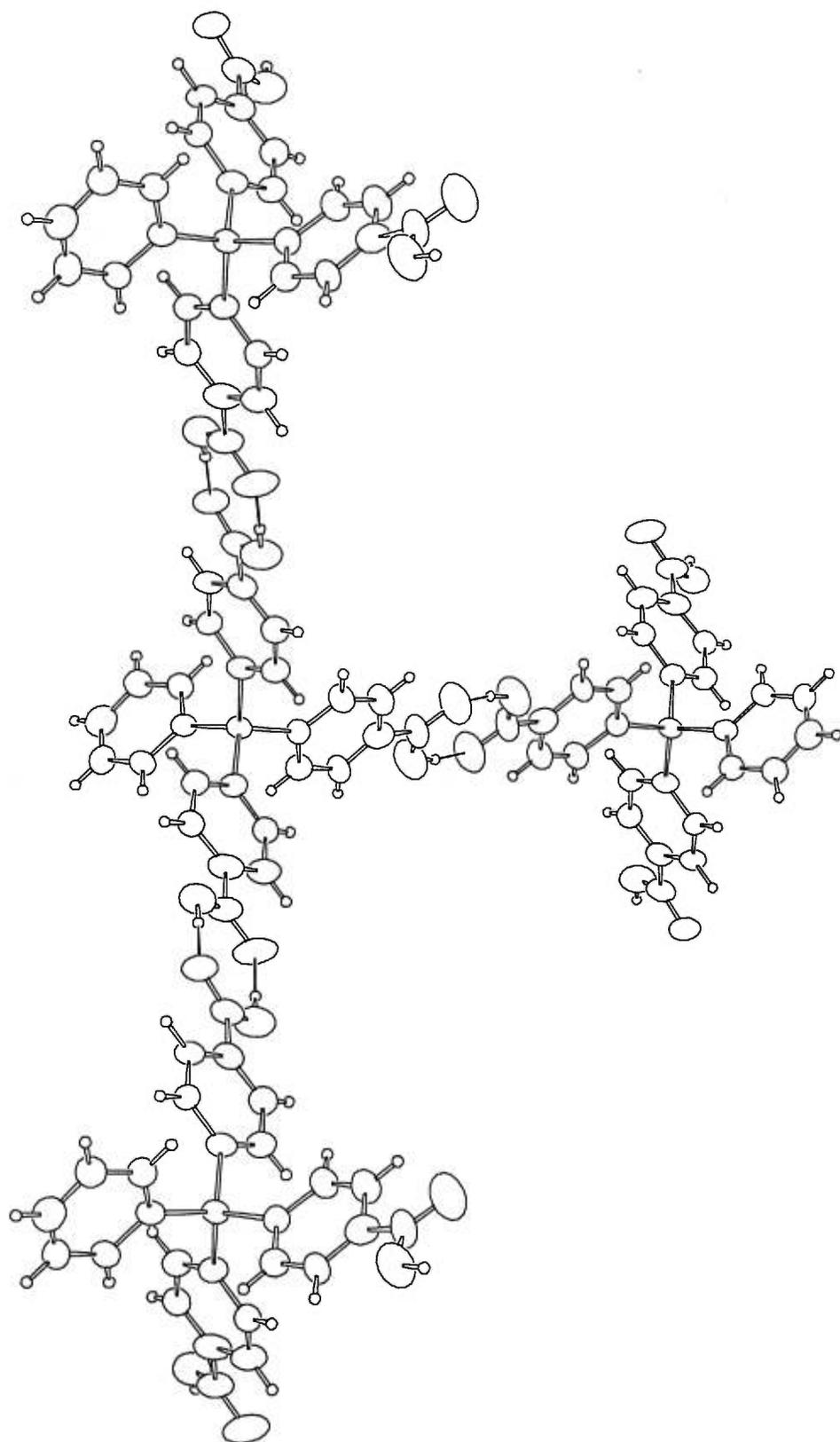
D-33



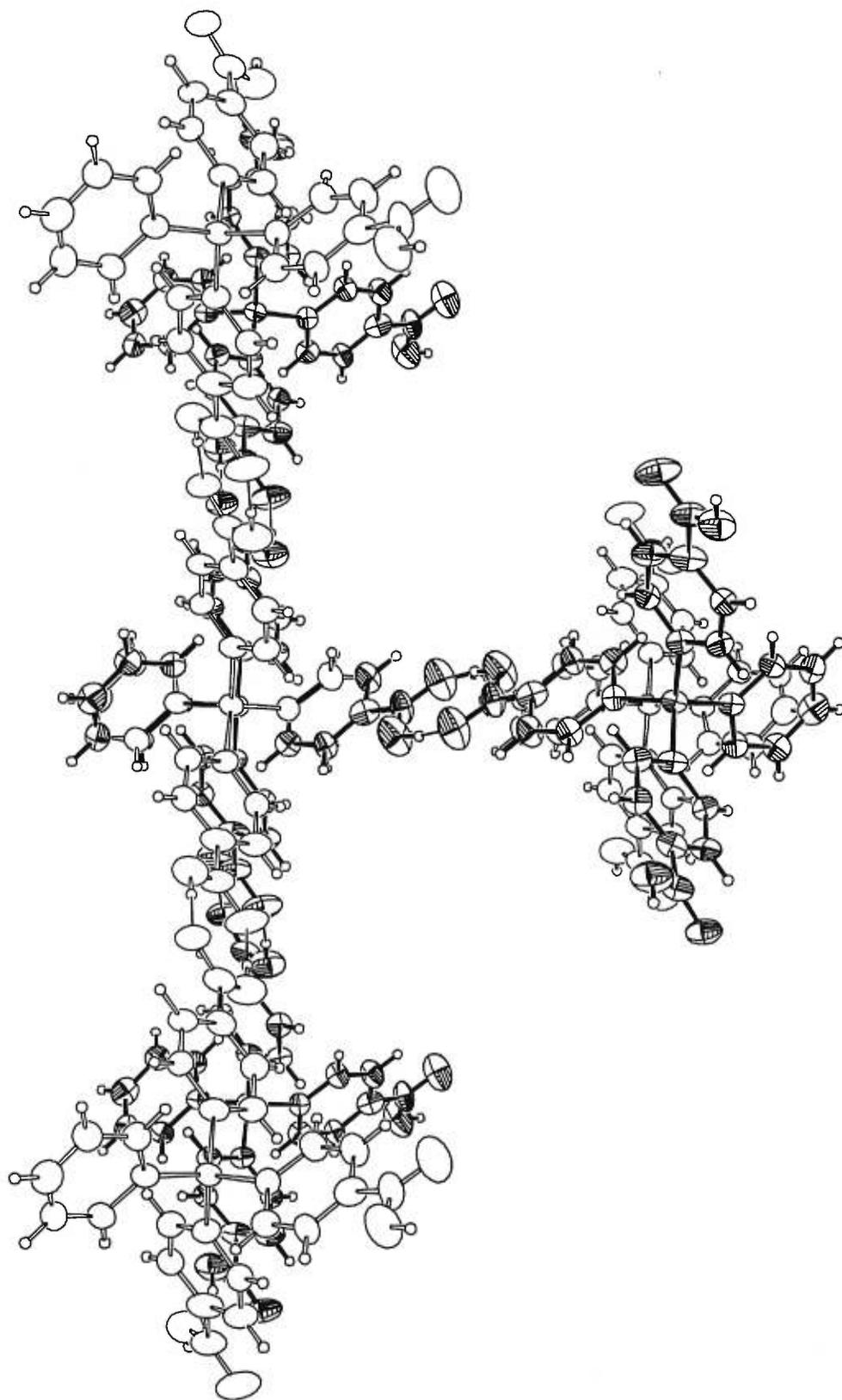
D-34



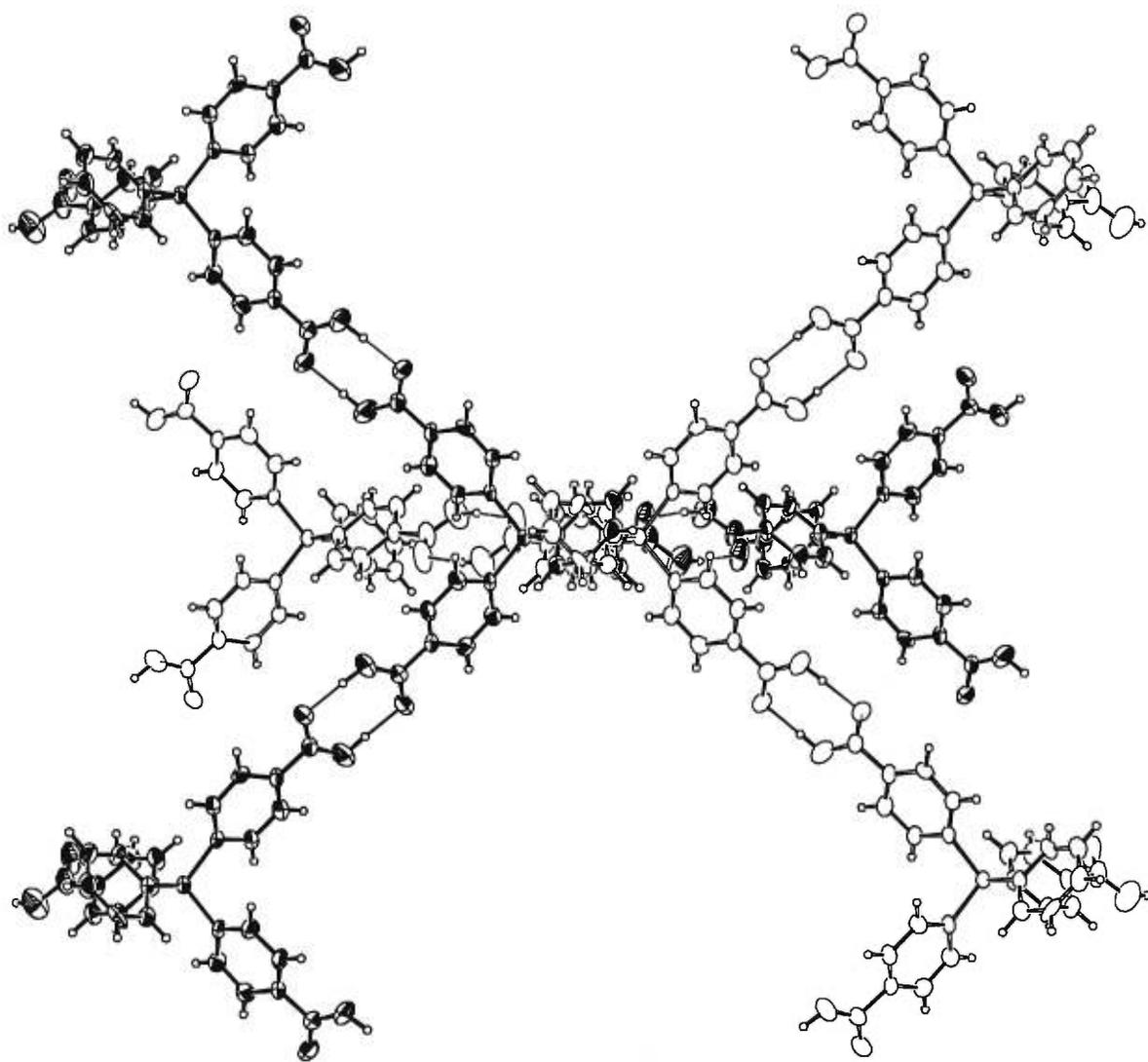
D-35



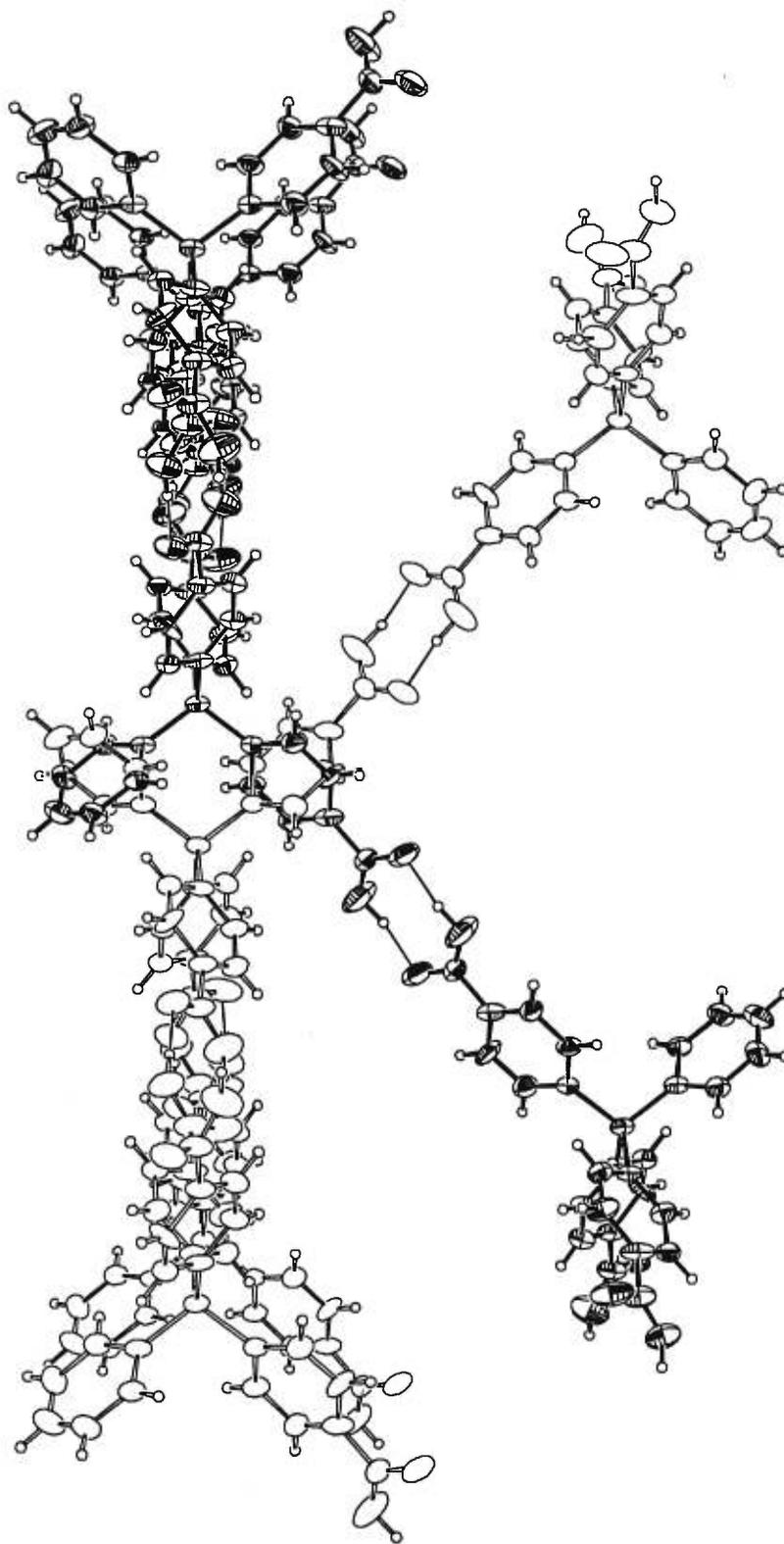
D-36



D-37

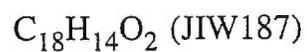


D-38



E-1

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF



Equipe WUEST

Département de chimie, Université de Montréal,

C.P. 6128, Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3J7 (Canada)

Structure résolue au laboratoire de diffraction des rayons X de l'Université de Montréal par Michel Simard.

Table 1. Crystal data and structure refinement for  $C_{18}H_{14}O_2$ .**Crystal data**

Crystal source	.....	
Chemical formula, sum	C18 H14 O2	
Chemical formula, moiety	$C_{18}H_{14}O_2$	
Chemical formula weight, $M_r$	262.292	
Cell setting	Monoclinic	
Space group	P 21/n	
Unit cell dimensions ( $\text{\AA}$ , $^\circ$ )	a = 6.8281(19) b = 26.016(8) c = 7.7143(13)	alpha = 90 beta = 91.048(18) gamma = 90
Volume of unit cell, V ( $\text{\AA}^3$ )	1370.1(6)	
Formula units per cell, Z	4	
Density calculated from formula and cell, $D_x$ ( $\text{Mg/m}^3$ )	1.2715	
Density from independent measurements, $D_m$ ( $\text{Mg/m}^3$ )	not measured	
Measurement method, by flotation in	none	
F(000)	552.0	
Radiation type	CuK $\alpha$	
Wavelength, $\lambda$ ( $\text{\AA}$ )	1.54056	
No. of reflections for cell measurement	25	

Table 1. (continued)

$\theta$ range ( $^{\circ}$ )	20.00 to 25.00
Linear absorption coefficient, $\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	0.653
Measurement temperature (K)	293(2)
Crystal shape	plate
Colour	colourless
Size (mm)	0.41 x 0.19 x 0.08

**Data collection**

Diffractometer type	Nonius CAD-4
Data-collection method	$\omega/2\theta$ scan
Absorption correction type	Integration
Maximum and minimum transmission values, $T_{\text{max}}$ and $T_{\text{min}}$	0.95 and 0.83
No. of reflections measured	12865
No. of independent reflections	2610
No. of observed reflections	1714
Criterion for observed reflections	$I > 2\sigma(I)$
$R_{\text{int}}$	0.025
Minimum and maximum values of $\theta$ ( $^{\circ}$ )	3.39 to 69.83
Ranges of h,k,l	$-8 \leq h \leq 8$ , $-31 \leq k \leq 31$ , $-9 \leq l \leq 9$

Table 1. (continued)

No. of standard reflections	5
Interval, time (min)	60
Intensity decay (%)	4.1

**Refinement**

Refinement method	Full-matrix on $F^2$
Final R indices, $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0.0347$ , $wR2 = 0.0779$
R indices, all data	$R1 = 0.0567$ , $wR2 = 0.0838$
Goodness-of-fit on $F^2$ , S	0.852

$$R1 = \frac{\sum(|F_o| - |F_c|)}{\sum(|F_o|)},$$

$$wR2 = \left[ \frac{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum[w(F_o^2)^2]} \right]^{1/2} \text{ and}$$

$$GoF = \left[ \frac{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(\text{No. of reflns} - \text{No. of params.})} \right]^{1/2}$$

No. of reflections used in refinement	2610
No. of parameters refined	184
No. of restraints	0
Method of refining and locating H atoms	see text
Weighting scheme	based on measured e.s.d's
Function minimized	$\sum w(F_o^2 - F_c^2)$
	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0382P)^2]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Maximum $\Delta/\sigma$	0.003
$\Delta\rho_{\max}$ ( $e/\text{\AA}^3$ )	0.144

Table 1. (continued)

$\Delta\rho_{\min}$ ( $e/\text{\AA}^3$ )	-0.111
Extinction correction method	SHELXL96 (Sheldrick, 1996)
Secondary extinction value	0.0022(2)
Source of atomic scattering factors	International Tables for Crystallography (1992)

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ) for  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$ .

$$U_{\text{eq}} = (1/3)\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

ATOM	X	Y	Z	$U_{\text{eq}}$
O(1)	0.10815(19)	0.03773(4)	0.41954(16)	7.96(4)
O(2)	0.32484(18)	0.50254(4)	0.40369(17)	8.26(4)
C(1)	0.0276(2)	0.08674(5)	0.41238(19)	5.50(4)
C(2)	0.1272(2)	0.12549(5)	0.3308(2)	5.74(4)
C(3)	0.0453(2)	0.17410(5)	0.32056(19)	5.17(4)
C(4)	-0.1356(2)	0.18506(5)	0.39282(19)	4.70(3)
C(5)	-0.2321(2)	0.14504(6)	0.4750(2)	5.80(4)
C(6)	-0.1514(2)	0.09619(6)	0.4841(2)	6.21(4)
C(7)	-0.2232(2)	0.23720(5)	0.37996(18)	4.67(3)
C(8)	-0.10698(19)	0.28107(5)	0.39255(18)	4.62(3)
C(9)	-0.18368(19)	0.33043(5)	0.37469(17)	4.51(3)
C(10)	-0.3842(2)	0.33518(6)	0.34402(19)	5.55(4)
C(11)	-0.5023(2)	0.29222(6)	0.3329(2)	6.32(4)
C(12)	-0.4237(2)	0.24369(6)	0.3515(2)	5.75(4)
C(13)	-0.05535(19)	0.37646(5)	0.38786(18)	4.44(3)
C(14)	0.1068(2)	0.37763(5)	0.49889(19)	5.35(4)
C(15)	0.2316(2)	0.41962(6)	0.5066(2)	5.87(4)
C(16)	0.1956(2)	0.46141(5)	0.4029(2)	5.50(4)
C(17)	0.0328(2)	0.46230(5)	0.2949(2)	5.90(4)
C(18)	-0.0906(2)	0.42019(5)	0.28768(19)	5.32(4)

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (°) for C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>.

O(1)-C(1)	1.3893(16)	O(2)-C(16)	1.3870(16)
C(1)-C(6)	1.373(2)	C(1)-C(2)	1.3749(19)
C(2)-C(3)	1.3844(19)	C(3)-C(4)	1.3935(19)
C(4)-C(5)	1.3910(18)	C(4)-C(7)	1.4850(18)
C(5)-C(6)	1.386(2)	C(7)-C(8)	1.3924(17)
C(7)-C(12)	1.3931(18)	C(8)-C(9)	1.3928(18)
C(9)-C(10)	1.3908(18)	C(9)-C(13)	1.4864(18)
C(10)-C(11)	1.3800(19)	C(11)-C(12)	1.378(2)
C(13)-C(14)	1.3875(18)	C(13)-C(18)	1.3937(18)
C(14)-C(15)	1.3862(19)	C(15)-C(16)	1.369(2)
C(16)-C(17)	1.377(2)	C(17)-C(18)	1.3826(19)
C(6)-C(1)-C(2)	120.29(14)	C(6)-C(1)-O(1)	120.21(14)
C(2)-C(1)-O(1)	119.50(15)	C(1)-C(2)-C(3)	119.57(15)
C(2)-C(3)-C(4)	121.61(14)	C(5)-C(4)-C(3)	117.36(13)
C(5)-C(4)-C(7)	121.36(13)	C(3)-C(4)-C(7)	121.27(12)
C(6)-C(5)-C(4)	121.22(15)	C(1)-C(6)-C(5)	119.96(14)
C(8)-C(7)-C(12)	117.96(13)	C(8)-C(7)-C(4)	121.04(12)
C(12)-C(7)-C(4)	120.99(13)	C(7)-C(8)-C(9)	122.41(13)
C(10)-C(9)-C(8)	117.78(13)	C(10)-C(9)-C(13)	121.15(13)
C(8)-C(9)-C(13)	121.07(12)	C(11)-C(10)-C(9)	120.73(14)
C(12)-C(11)-C(10)	120.62(14)	C(11)-C(12)-C(7)	120.48(14)
C(14)-C(13)-C(18)	116.89(13)	C(14)-C(13)-C(9)	121.50(13)
C(18)-C(13)-C(9)	121.61(13)	C(15)-C(14)-C(13)	121.77(14)
C(16)-C(15)-C(14)	119.82(15)	C(15)-C(16)-C(17)	120.07(14)
C(15)-C(16)-O(2)	120.19(15)	C(17)-C(16)-O(2)	119.73(14)
C(16)-C(17)-C(18)	119.70(14)	C(17)-C(18)-C(13)	121.70(14)

Table 4. Torsion angles ( $^{\circ}$ ) for  $C_{18}H_{14}O_2$ .

---

C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-0.3(2)	O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	178.72(14)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.7(2)	C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-0.5(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(7)	-179.48(14)	C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-0.1(2)
C(7)-C(4)-C(5)-C(6)	178.85(14)	C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-0.3(2)
O(1)-C(1)-C(6)-C(5)	-179.33(14)	C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	0.5(2)
C(5)-C(4)-C(7)-C(8)	143.42(14)	C(3)-C(4)-C(7)-C(8)	-37.6(2)
C(5)-C(4)-C(7)-C(12)	-37.9(2)	C(3)-C(4)-C(7)-C(12)	141.10(15)
C(12)-C(7)-C(8)-C(9)	-1.2(2)	C(4)-C(7)-C(8)-C(9)	177.59(13)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	0.3(2)	C(7)-C(8)-C(9)-C(13)	-179.65(13)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	0.4(2)	C(13)-C(9)-C(10)-C(11)	-179.65(14)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-0.2(2)	C(10)-C(11)-C(12)-C(7)	-0.7(3)
C(8)-C(7)-C(12)-C(11)	1.4(2)	C(4)-C(7)-C(12)-C(11)	-177.39(15)
C(10)-C(9)-C(13)-C(14)	145.96(14)	C(8)-C(9)-C(13)-C(14)	-34.1(2)
C(10)-C(9)-C(13)-C(18)	-34.9(2)	C(8)-C(9)-C(13)-C(18)	145.03(14)
C(18)-C(13)-C(14)-C(15)	-1.9(2)	C(9)-C(13)-C(14)-C(15)	177.31(13)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	0.2(2)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	1.8(2)
C(14)-C(15)-C(16)-O(2)	-176.88(14)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-2.0(2)
O(2)-C(16)-C(17)-C(18)	176.70(14)	C(16)-C(17)-C(18)-C(13)	0.2(2)
C(14)-C(13)-C(18)-C(17)	1.7(2)	C(9)-C(13)-C(18)-C(17)	-177.50(13)

---

Table 5. Distances and angles for the hydrogen bonding of  $C_{18}H_{14}O_2$ .

D-H	d(D-H)	d(H··A)	∠DHB	d(D··A)	··A
O(1)-H(1A)	0.82	1.88	175.6	2.703(2)	O(2) <sup>a</sup>
O(1)-H(1B)	0.82	1.98	159.2	2.765(2)	O(1) <sup>b</sup>
O(2)-H(2A)	0.82	2.04	138.0	2.703(2)	O(1) <sup>c</sup>
O(2)-H(2B)	0.82	2.23	126.9	2.796(3)	O(2) <sup>d</sup>

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

a:  $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$

b:  $-x, -y, -z+1$

c:  $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$

d:  $-x+1, -y+1, -z+1$

Table 6. Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ) for  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$ .

ATOM	X	Y	Z	$U_{\text{iso}}$
H(1A)	0.1334	0.0281	0.3212	11.9
H(1B)	0.0478	0.0202	0.4889	11.9
H(2A)	0.2966	0.5220	0.3236	12.4
H(2B)	0.3672	0.5073	0.5025	12.4
H(2)	0.2487	0.1191	0.2828	6.9
H(3)	0.1126	0.2001	0.2641	6.2
H(5)	-0.3529	0.1512	0.5247	7.0
H(6)	-0.2186	0.0698	0.5387	7.5
H(8)	0.0268	0.2773	0.4136	5.5
H(10)	-0.4393	0.3677	0.3308	6.7
H(11)	-0.6362	0.2961	0.3127	7.6
H(12)	-0.5052	0.2151	0.3451	6.9
H(14)	0.1324	0.3495	0.5701	6.4
H(15)	0.3395	0.4194	0.5819	7.0
H(17)	0.0060	0.4911	0.2271	7.1
H(18)	-0.1999	0.4211	0.2141	6.4

Table 7. Anisotropic parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ) for  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$ .

The anisotropic thermal parameters are the coefficients of the expression:

$$T = \exp[-2\pi^2(U_{11}a^*{}^2h^2 + \dots + 2U_{12}a^*b^*hk + \dots)].$$

ATOM	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	12.21(11)	4.20(6)	7.46(9)	0.19(6)	0.09(8)	1.17(6)
O(2)	10.18(10)	6.33(7)	8.34(9)	-0.90(7)	1.67(8)	-3.44(7)
C(1)	7.43(11)	3.89(8)	5.17(9)	-0.09(7)	-0.40(8)	-0.08(7)
C(2)	5.82(9)	4.85(9)	6.58(10)	-0.15(7)	0.55(8)	0.10(7)
C(3)	4.98(8)	4.29(8)	6.25(10)	0.32(7)	0.37(7)	-0.65(7)
C(4)	4.67(8)	4.25(8)	5.18(9)	0.00(6)	-0.23(6)	-0.72(6)
C(5)	5.95(9)	5.43(9)	6.06(10)	0.20(8)	0.90(8)	-1.07(8)
C(6)	7.98(11)	4.61(9)	6.06(10)	0.82(8)	0.55(9)	-1.37(8)
C(7)	4.18(8)	4.72(8)	5.11(9)	0.15(7)	0.09(6)	-0.42(6)
C(8)	3.74(7)	4.61(8)	5.50(9)	0.11(7)	-0.11(6)	0.11(6)
C(9)	4.13(7)	4.68(8)	4.73(8)	0.12(6)	0.21(6)	0.21(6)
C(10)	4.47(8)	5.48(9)	6.70(10)	0.28(8)	0.07(7)	0.72(7)
C(11)	3.79(8)	7.13(11)	8.02(12)	0.28(9)	-0.11(8)	0.20(8)
C(12)	4.28(8)	5.77(9)	7.18(11)	-0.03(8)	-0.04(7)	-0.82(7)
C(13)	4.32(7)	4.15(8)	4.86(8)	-0.13(6)	0.39(6)	0.53(6)
C(14)	5.80(9)	4.62(8)	5.60(9)	0.42(7)	-0.57(7)	-0.13(7)
C(15)	5.96(10)	5.62(9)	6.01(10)	-0.25(8)	-0.79(8)	-0.76(8)
C(16)	6.21(10)	4.56(8)	5.77(10)	-0.69(7)	1.18(8)	-0.78(7)
C(17)	6.85(11)	4.19(8)	6.67(11)	0.80(7)	0.85(8)	0.54(7)
C(18)	5.14(9)	4.81(8)	6.00(10)	0.51(7)	-0.04(7)	0.64(7)

Table 8. Distances to the weighted least-squares planes for  $C_{18}H_{14}O_2$ .

## Plane no. 1

---

*	0.000 (0.001)	C(1)
*	0.003 (0.001)	C(2)
*	-0.004 (0.001)	C(3)
*	0.001 (0.001)	C(4)
*	0.003 (0.001)	C(5)
*	-0.003 (0.001)	C(6)
	-0.020 (0.002)	O(1)
	-0.018 (0.002)	C(7)

Rms deviation of fitted atoms = 0.003

## Plane no. 2

*	-0.007 (0.001)	C(7)
*	0.003 (0.001)	C(8)
*	0.002 (0.001)	C(9)
*	-0.004 (0.001)	C(10)
*	0.000 (0.001)	C(11)
*	0.006 (0.001)	C(12)
	-0.059 (0.002)	C(4)
	0.006 (0.002)	C(13)

Rms deviation of fitted atoms = 0.004

Angle to previous plane (with approximate esd) = 37.74 ( 0.04 )

## Plane no. 3

*	-0.013 (0.001)	C(13)
*	0.007 (0.001)	C(14)
*	0.006 (0.001)	C(15)
*	-0.013 (0.001)	C(16)
*	0.008 (0.001)	C(17)
*	0.005 (0.001)	C(18)

Table 8. (continued)

Plane no. 3 (continued)

-0.080 (0.002)	O(2)
-0.070 (0.002)	C(9)

Rms deviation of fitted atoms = 0.009

Angle to previous plane (with approximate esd) = 34.68 ( 0.05 )

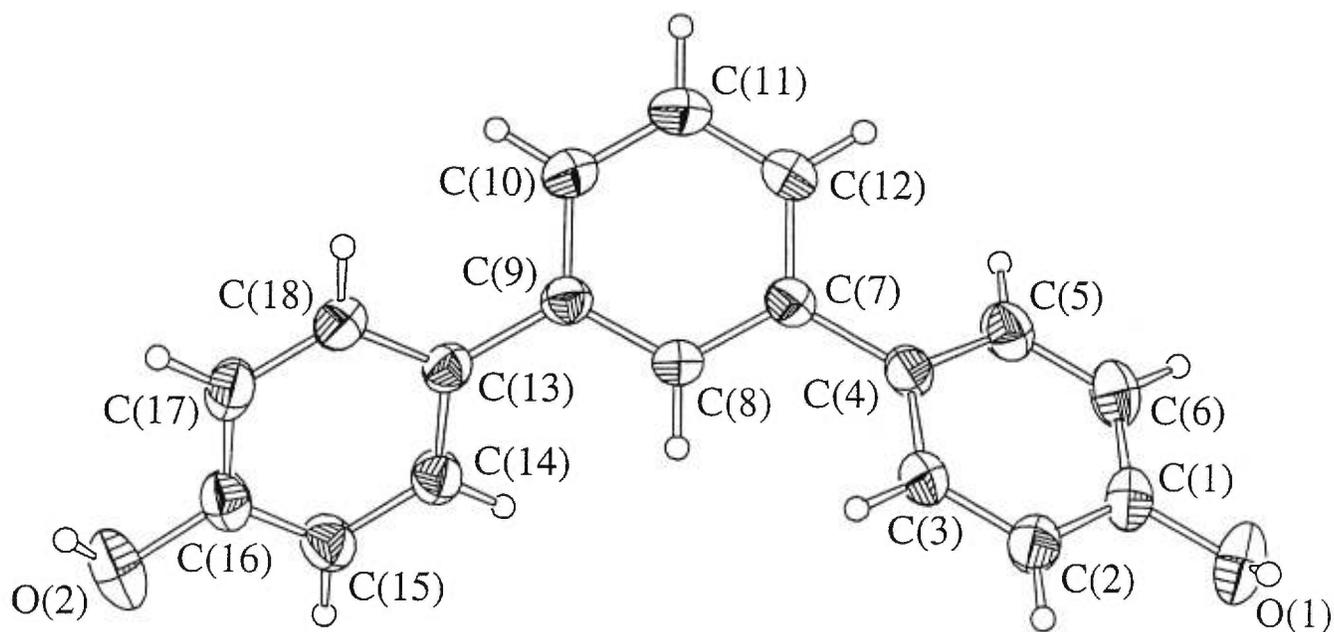
---

\* indicates atoms used to define plane

### Discussion of structure determination and refinement procedure

A crystal of the compound was attached to a glass fiber and mounted on a Nonius CAD-4 system for data collection at 293(2)K.

The structure was solved by direct methods using SHELXS96 (Sheldrick, 1990) and difmap synthesis using NRCVAX (Gabe et al, 1989) and SHELXL96 (Sheldrick, 1996). All non-hydrogen atoms are treated as anisotropic, hydrogen atoms isotropic. Hydrogen atoms were placed in ideal positions and refined as riding atoms with different C-H distances for different types of carbon hydrogen. The isotropic displacement factors,  $U_{iso}$ , were adjusted to 50% (hydroxyl) and 20% (others) higher value of the bonded carbon or oxygen atom.



ORTEP view of  $C_{18}H_{14}O_2$

with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 40% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

## REFERENCES

## Data collection

Enraf-Nonius (1989). CAD4 Software.  
Version 5.0. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.

## Cell refinement

Enraf-Nonius (1989). CAD4 Software.  
Version 5.0. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.

## Data reduction

Modified versions of NRC-2 AND NRC-2A of  
Ahmed, F.R., Hall, S.R., Pippy, M.E. and Huber, C. P. (1973).  
NRC Crystallographic Computer Programs for the IBM/360.  
Accession Nos. 133-147 in J. Appl. Cryst. 6, 309-346.

## Structure solution

Sheldrick, G.M. (1990). SHELXS96.  
Program for the Solution of Crystal Structures, Univ. of Gottingen, Germany.

## Structure refinement

Sheldrick, G.M. (1996). SHELXL96.  
Program for the Refinement of Crystal Structures, Univ. of Gottingen, Germany.

## Molecular graphic

Johnson, C.K. (1976). ORTEPII. Report ORNL-5138.  
Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.

Gabe, E.J., Le Page, Y., Charland, J.-P., Lee, F.L. and White, P.S. (1989).  
J. Appl. Cryst. 22, 384-387.

Material for publication

Sheldrick, G.M. (1996). SHELXL96.  
Program for the Refinement of Crystal Structures, Univ. of Gottingen, Germany.

Source of atomic scattering factors

International Tables for Crystallography (1992).  
Vol. C. Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.

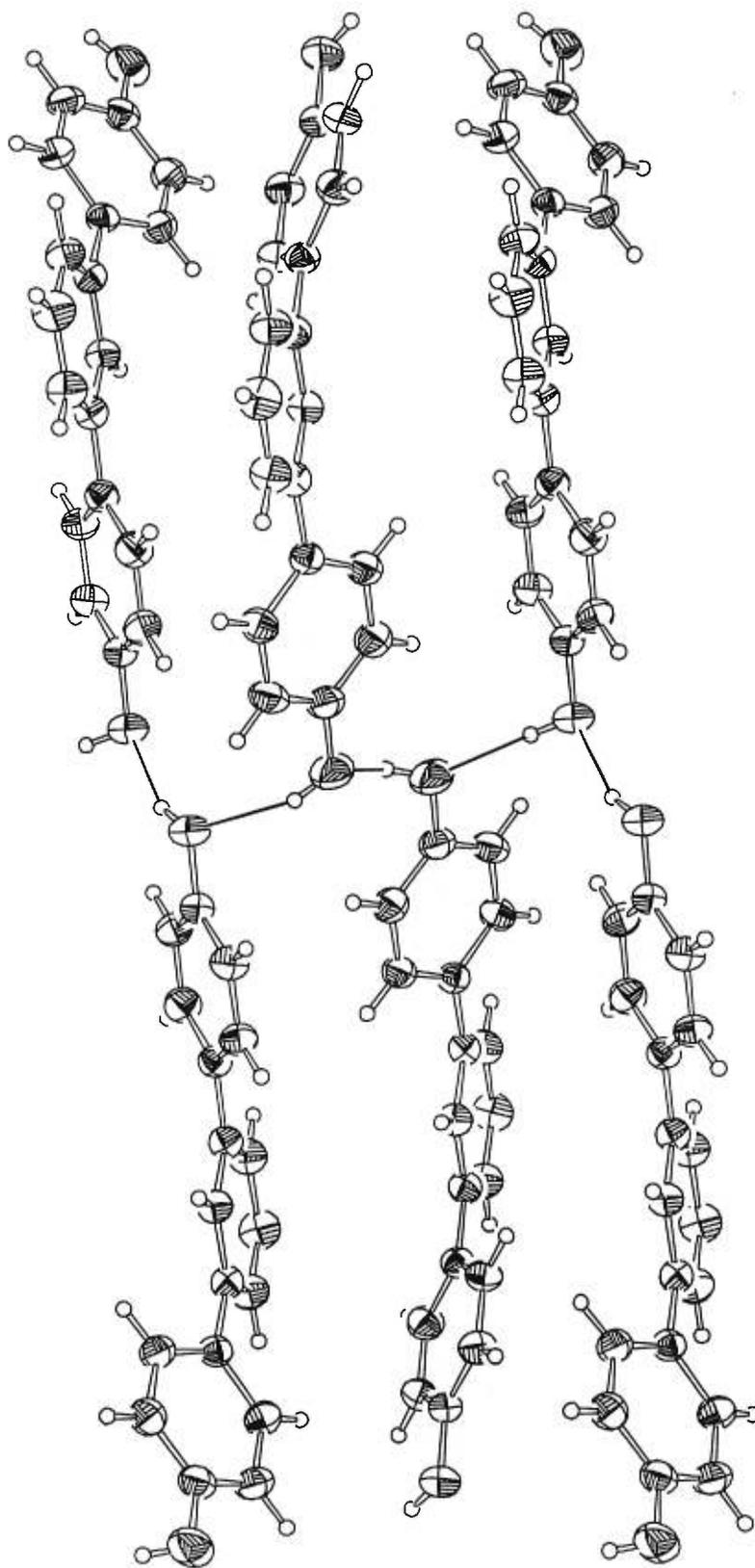
Extinction correction method

Sheldrick, G.M. (1996). SHELXL96.  
Program for the Refinement of Crystal Structures, Univ. of Gottingen, Germany.

SQUEEZE option and molecular geometry analysis

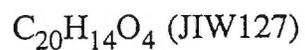
Spek, A.L. (1995). PLATON Molecular Geometry Program, July 1995 version.  
University of Utrecht, Utrecht, Holland.

Sluis, P. van der and Spek, A.L. (1990). Acta Cryst. A46, 194-201.



F-1

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF



Equipe Dr. WUEST

Département de chimie, Université de Montréal,

C.P. 6128, Succ. A, Montréal, Québec, H3C 3J7 (Canada)

Structure résolue au laboratoire de diffraction des rayons X de l'Université de Montréal  
par Dr. Michel Simard, 14 avril 1997.

Table 1. Crystal data and structure refinement for  $C_{20}H_{14}O_4$ .**Crystal data**

Crystal source	.....	
Chemical formula, sum	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	
Chemical formula, moiety	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	
Chemical formula weight, $M_r$	318.31	
Cell setting	Orthorhombic	
Space group	P b c n	
Unit cell dimensions ( $\text{\AA}$ , °)	a = 8.8466(3) b = 9.1163(3) c = 19.3965(5)	alpha = 90 beta = 90 gamma = 90
Volume of unit cell, V ( $\text{\AA}^3$ )	1564.29(8)	
Formula units per cell, Z	4	
Density calculated from formula and cell, $D_x$ ( $\text{Mg/m}^3$ )	1.352	
Density from independent measurements, $D_m$ ( $\text{Mg/m}^3$ )	.....	
Measurement method, by flotation in	.....	
F(000)	664	
Radiation type	MoK $\alpha$	
Wavelength, $\lambda$ ( $\text{\AA}$ )	0.71073	
No. of reflections for cell measurement	2006	

Table 1. (continued)

$\theta$ range ( $^{\circ}$ )	2.10 to 26.40
Linear absorption coefficient, $\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	0.094
Measurement temperature (K)	300(2)
Crystal shape	.....
Colour	.....
Size (mm)	0.45 x 0.35 x 0.03

**Data collection**

Diffractometer type	Siemens SMART/P4
Data-collection method	\w scan
Absorption correction type	Multi-scan
Maximum and minimum transmission values, $T_{\text{max}}$ and $T_{\text{min}}$	0.98 and 0.59
No. of reflections measured	11273
No. of independent reflections	1595
No. of observed reflections	803
Criterion for observed reflections	$I > 2\sigma(I)$
$R_{\text{int}}$	0.1034
Minimum and maximum values of $\theta$ ( $^{\circ}$ )	2.10 to 26.40
Ranges of h,k, $\ell$	$-11 \leq h \leq 8, -11 \leq k \leq 11, -24 \leq \ell \leq 24$

Table 1. (continued)

No. of standard reflections	67
Interval, time (min)	?
Intensity decay (%)	±0.2

**Refinement**

Refinement method	Full-matrix on $F^2$
Final R indices, $I > 2\sigma(I)$	R1 = 0.0759, wR2 = 0.1277
R indices, all data	R1 = 0.1628, wR2 = 0.1584
Goodness-of-fit on $F^2$ , S	1.104

$$R1 = \frac{\sum(|F_o| - |F_c|)}{\sum(|F_o|)}$$

$$wR2 = \left[ \frac{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum[w(F_o^2)^2]} \right]^{1/2}$$

$$S = \left[ \frac{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(\text{No. of reflns} - \text{No. of params.})} \right]^{1/2}$$

No. of reflections used in refinement	1595
No. of parameters refined	111
No. of restraints	0
Method of refining and locating H atoms	see text
Weighting scheme	based on measured e.s.d's
Function minimized	$\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$
	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0518P)^2 + 0.4911P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Maximum $\Delta/\sigma$	0.000
$\Delta\rho_{\max}$ ( $e/\text{\AA}^3$ )	0.213

Table 1. (continued)

$\Delta\rho_{\min}$ ( $e/\text{\AA}^3$ )	-0.151
Extinction correction method	SHELXL-93 (1995)
Secondary extinction value	0.0018(9)
Source of atomic scattering factors	International Tables for Crystallography (1992)

---

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ,  $\times 10^2$ ) for  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$ .

$$U_{\text{eq}} = (1/3)\sum_i \sum_j U_{ij} \mathbf{a}_i^* \cdot \mathbf{a}_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

ATOM	X	Y	Z	$U_{\text{eq}}$
O(1)	0.1011(3)	0.8327(3)	0.49615(13)	8.05(8)
O(2)	-0.1077(3)	0.9089(3)	0.44331(13)	7.49(8)
C(1)	0.0120(4)	0.0271(4)	0.28439(16)	6.08(9)
C(2)	0.0209(4)	0.1586(4)	0.31985(16)	5.78(9)
C(3)	0.0088(3)	0.2933(3)	0.28591(14)	4.60(8)
C(4)	0.0062(4)	0.4284(3)	0.32868(15)	4.72(8)
C(5)	0.1100(4)	0.4497(4)	0.38095(16)	5.90(9)
C(6)	0.1051(4)	0.5742(4)	0.42235(16)	6.15(9)
C(7)	-0.0053(4)	0.6786(3)	0.41173(15)	5.02(8)
C(8)	-0.1109(3)	0.6573(4)	0.36110(16)	5.45(9)
C(9)	-0.1052(4)	0.5337(4)	0.31950(16)	5.42(9)
C(10)	-0.0071(4)	0.8151(4)	0.45306(16)	5.55(9)

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (°) for C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>.

O(1)-C(10)	1.281(4)	O(2)-C(10)	1.249(4)
C(1)-C(1) <sup>a</sup>	1.351(6)	C(1)-C(2)	1.385(4)
C(2)-C(3)	1.397(4)	C(3)-C(3) <sup>a</sup>	1.402(5)
C(3)-C(4)	1.485(4)	C(4)-C(5)	1.382(4)
C(4)-C(9)	1.387(4)	C(5)-C(6)	1.391(4)
C(6)-C(7)	1.379(4)	C(7)-C(8)	1.369(4)
C(7)-C(10)	1.480(4)	C(8)-C(9)	1.387(4)
C(1) <sup>a</sup> -C(1)-C(2)	119.97(19)	C(1)-C(2)-C(3)	121.5(3)
C(2)-C(3)-C(3) <sup>a</sup>	118.48(18)	C(2)-C(3)-C(4)	117.8(3)
C(3) <sup>a</sup> -C(3)-C(4)	123.59(16)	C(5)-C(4)-C(9)	118.0(3)
C(5)-C(4)-C(3)	121.1(3)	C(9)-C(4)-C(3)	120.9(3)
C(4)-C(5)-C(6)	121.1(3)	C(7)-C(6)-C(5)	119.9(3)
C(8)-C(7)-C(6)	119.5(3)	C(8)-C(7)-C(10)	120.0(3)
C(6)-C(7)-C(10)	120.5(3)	C(7)-C(8)-C(9)	120.5(3)
C(8)-C(9)-C(4)	120.9(3)	O(2)-C(10)-O(1)	123.1(3)
O(2)-C(10)-C(7)	120.1(3)	O(1)-C(10)-C(7)	116.8(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

a: -x, y, -z+1/2

Table 4. Torsion angles (°) for C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>.

C(1) <sup>a</sup> -C(1)-C(2)-C(3)	-1.3(7)	C(1)-C(2)-C(3)-C(3) <sup>a</sup>	-1.8(6)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	174.8(3)	C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	47.2(4)
C(3) <sup>a</sup> -C(3)-C(4)-C(5)	-136.5(4)	C(2)-C(3)-C(4)-C(9)	-129.6(3)
C(3) <sup>a</sup> -C(3)-C(4)-C(9)	46.7(5)	C(9)-C(4)-C(5)-C(6)	-1.2(5)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-178.1(3)	C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	0.3(5)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	1.1(5)	C(5)-C(6)-C(7)-C(10)	-176.9(3)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-1.6(5)	C(10)-C(7)-C(8)-C(9)	176.4(3)
C(7)-C(8)-C(9)-C(4)	0.7(5)	C(5)-C(4)-C(9)-C(8)	0.7(5)
C(3)-C(4)-C(9)-C(8)	177.6(3)	C(8)-C(7)-C(10)-O(2)	2.3(5)
C(6)-C(7)-C(10)-O(2)	-179.8(3)	C(8)-C(7)-C(10)-O(1)	-175.2(3)
C(6)-C(7)-C(10)-O(1)	2.8(4)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

a: -x, y, -z+1/2

Table 5. Bond distances (Å) and angles (°) related to the hydrogen bonding for  $C_{20}H_{14}O_4$ .

---

(A-H...B)	A-B	A-H	H-B	A-H-B
O(1)-HO(1)...O(2) <sup>b</sup>	2.633(3)	0.82	1.82	172.2

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

b:  $-x, -y+2, -z+1$

Table 6. Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ,  $\times 10^2$ ) for  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$ .

ATOM	X	Y	Z	$U_{\text{iso}}$
HO(1)	0.0954	0.9146	0.5134	12.1
H(1)	0.0224	-0.0612	0.3079	7.3
H(2)	0.0354	0.1573	0.3673	6.9
H(5)	0.1845	0.3795	0.3886	7.1
H(6)	0.1762	0.5870	0.4572	7.4
H(8)	-0.1870	0.7263	0.3546	6.5
H(9)	-0.1771	0.5213	0.2850	6.5

Table 7. Anisotropic parameters ( $\text{\AA}^2$ ,  $\times 10^2$ ) for  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$ .

The anisotropic thermal parameters are the coefficients of the expression:

$$T = \exp[-2\pi^2(U_{11}a^2h^2 + \dots + 2U_{12}a^*b^*hk + \dots)].$$

ATOM	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	10.8(2)	6.14(19)	7.19(18)	-2.15(14)	-1.31(17)	-0.14(16)
O(2)	8.72(17)	5.78(17)	7.98(17)	-1.45(13)	-0.10(15)	0.67(16)
C(1)	7.0(2)	4.5(2)	6.7(2)	0.78(16)	0.7(2)	0.4(2)
C(2)	7.2(2)	5.1(2)	5.08(18)	0.26(17)	0.26(18)	-0.25(19)
C(3)	4.32(18)	4.60(19)	4.87(16)	0.18(14)	0.45(17)	-0.15(17)
C(4)	5.20(18)	4.06(18)	4.89(17)	0.22(14)	0.25(18)	0.00(18)
C(5)	6.6(2)	5.2(2)	5.9(2)	0.00(18)	-1.21(19)	0.79(18)
C(6)	7.6(2)	5.7(2)	5.12(19)	-0.08(18)	-1.36(19)	-0.5(2)
C(7)	6.2(2)	4.4(2)	4.44(16)	-0.10(15)	0.50(17)	-0.65(19)
C(8)	5.30(19)	5.1(2)	6.0(2)	-0.58(17)	0.45(18)	0.65(18)
C(9)	5.30(19)	5.0(2)	6.0(2)	-0.76(17)	-0.46(18)	-0.27(18)
C(10)	7.1(2)	5.1(2)	4.48(18)	-0.05(15)	0.6(2)	-1.6(2)

Table 8. Distances to the weighted least-squares planes for  $C_{20}H_{14}O_4$ .

---

Plane no. 1

*	0.000 (0.000)	C(1)
*	0.000 (0.000)	C(2)
*	0.000 (0.000)	C(3)
	0.120 (0.007)	C(4)

Rms deviation of fitted atoms = 0.000

Plane no. 2

Angle to previous plane (with approximate esd) = 46.89 ( 0.31 )

*	-0.008 (0.002)	C(4)
*	0.006 (0.002)	C(5)
*	0.002 (0.002)	C(6)
*	-0.009 (0.002)	C(7)
*	0.007 (0.002)	C(8)
*	0.001 (0.002)	C(9)
	0.039 (0.005)	C(3)
	-0.083 (0.005)	C(10)

Rms deviation of fitted atoms = 0.006

Plane no. 3

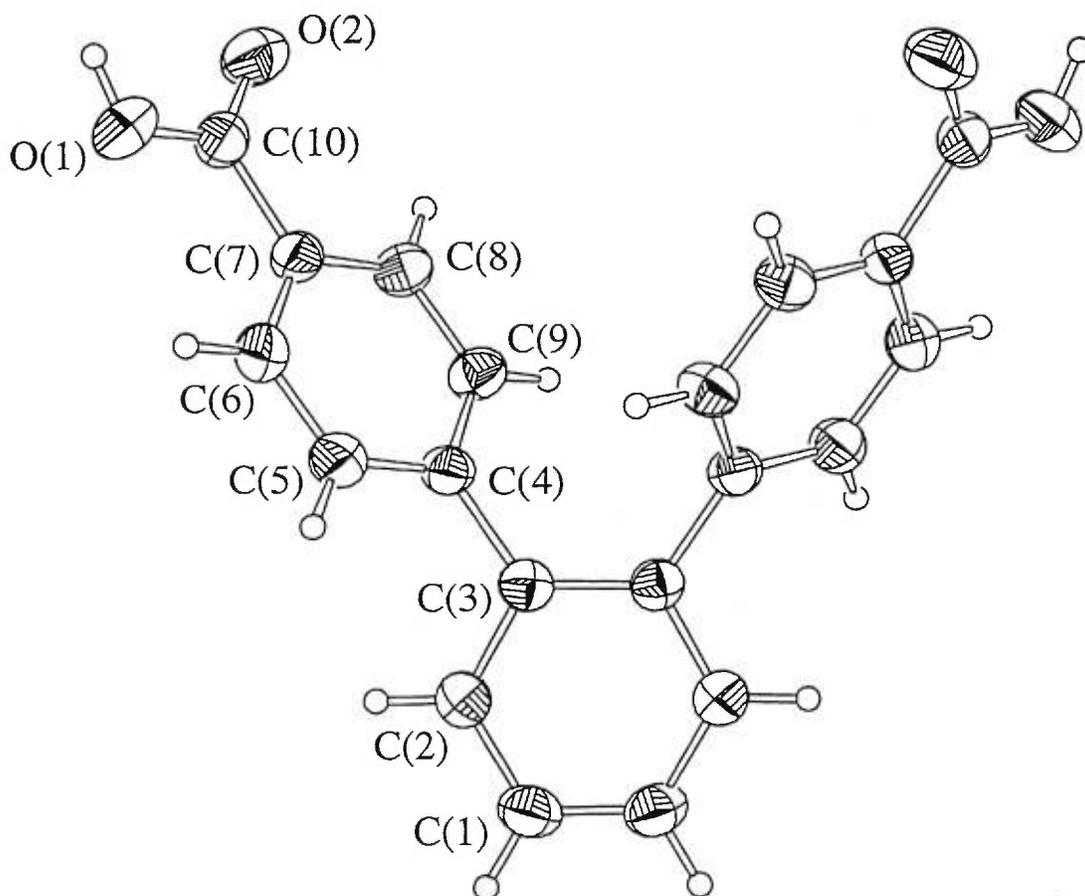
Angle to previous plane (with approximate esd) = 5.93 ( 0.48 )

*	0.000 (0.000)	O(1)
*	0.000 (0.000)	O(2)
*	0.000 (0.000)	C(10)
	-0.061 (0.012)	C(7)

Rms deviation of fitted atoms = 0.000

---

\* indicates atoms used to define plane



ORTEP view of  $C_{20}H_{14}O_4$

with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 40% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

### Discussion of structure determination and refinement procedure

The structure was solved by direct method using SHELXS96 (Sheldrick, 1990) and difmap synthesis using SHELXL96 (Sheldrick, 1996). All non-hydrogen atoms anisotropic, hydrogen atoms isotropic. Hydrogen atoms were calculated at idealized positions using a riding model with different O,C-H distances for type of hydrogen. The isotropic displacement factors,  $U_{\text{iso}}$ , were adjusted to 50% higher value of the bonded oxygen atom and 20% higher value of the bonded carbon atoms.

## References

## Data collection

*SMART* (1996), Release 4.05;  
Siemens Energy And Automation Inc., Madison, WI 53719

## Cell refinement

*SAINT* (1996), Release 4.05;  
Siemens Energy And Automation Inc., Madison, WI 53719

## Data reduction

*SAINT* (1996), Release 4.05;  
Siemens Energy And Automation Inc., Madison, WI 53719

Sheldrick, G.M. (1996). *SADABS*, Siemens Area Detector Absorption Corrections.

## Structure solution

Sheldrick, G.M. (1990). *SHELXS96*.  
*Program for the Solution of Crystal Structures*. Univ. of Gottingen, Germany.

## Structure refinement

Sheldrick, G.M. (1996). *SHELXL96*.  
*Program for the refinement of Crystal Structures*. Univ. of Gottingen, Germany.

## Molecular graphic

Johnson, C.K. (1976). *ORTEPII*. Report ORNL-5138.  
Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.

Gabe, E.J., Le Page, Y., Charland, J.-P., Lee, F.L. and White, P.S. (1989).  
*J.Appl. Cryst.* **22**, 384-387.

Material for publication

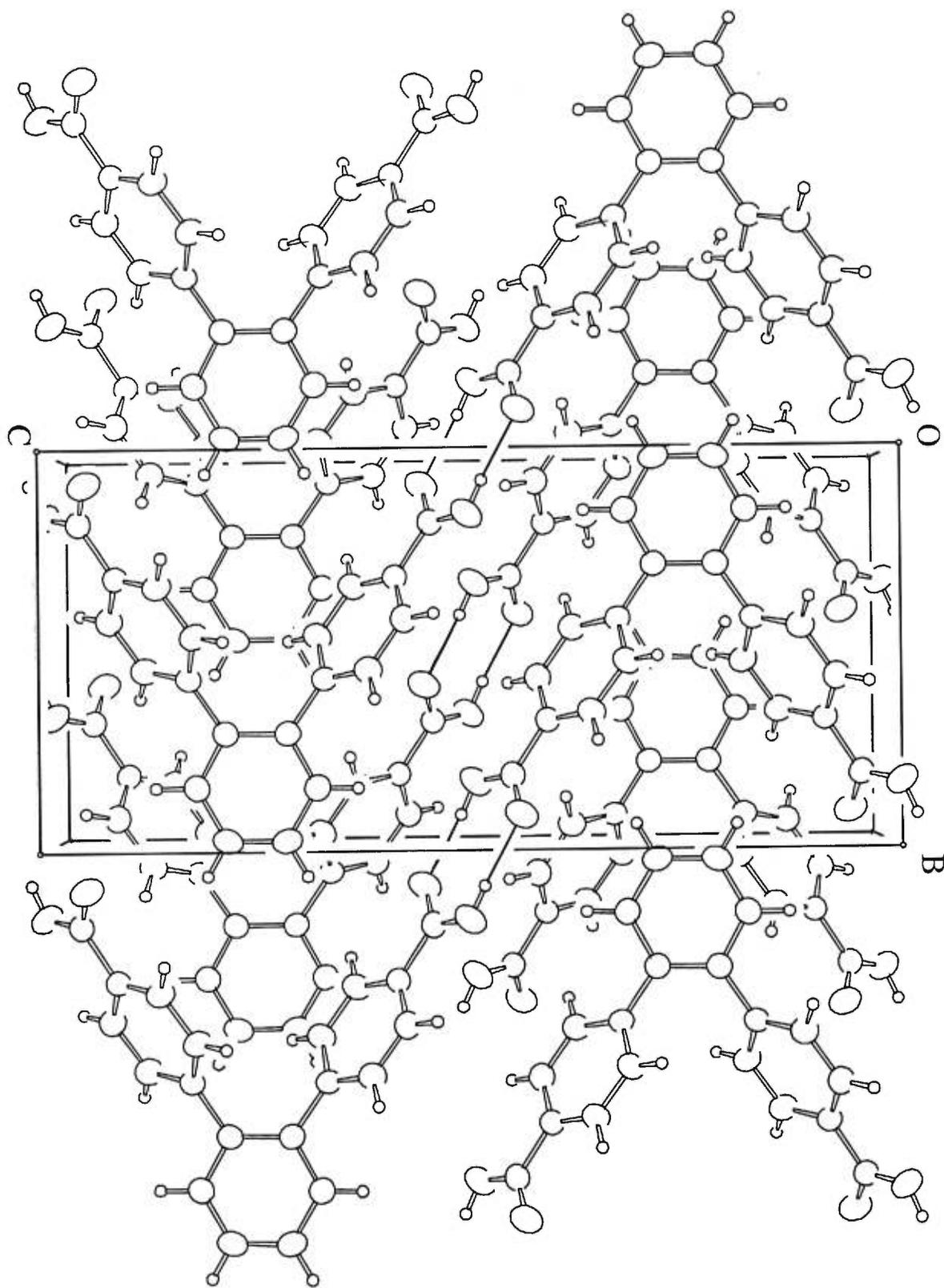
Sheldrick, G.M. (1996). *SHELXL96*.  
*Program for the refinement of Crystal Structures*. Univ. of Gottingen, Germany.

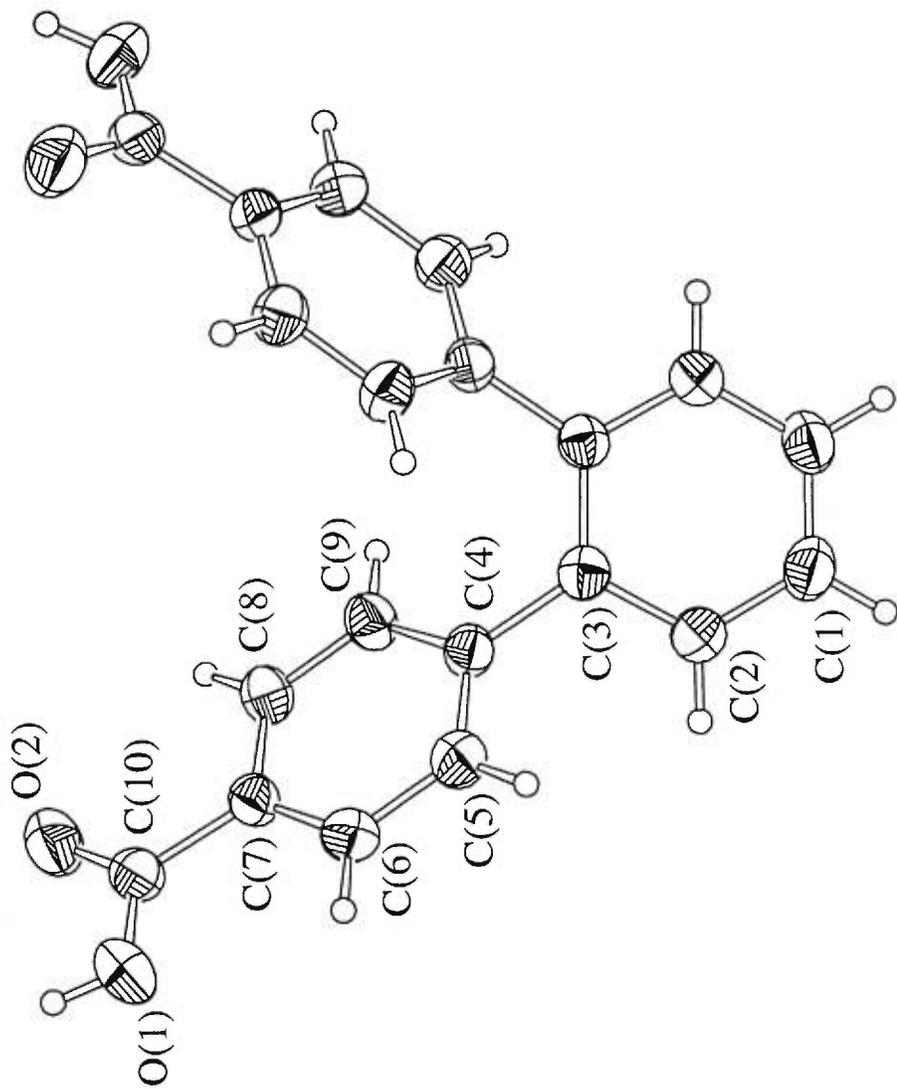
Source of atomic scattering factors

International Tables for Crystallography (1992).  
Vol. C. Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.

Extinction correction method

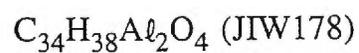
Sheldrick, G.M. (1996). *SHELXL96*.  
*Program for the refinement of Crystal Structures*. Univ. of Gottingen, Germany.





G-1

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF



Equipe WUEST

Département de chimie, Université de Montréal,

C.P. 6128, Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3J7 (Canada)

Structure résolue au laboratoire de diffraction des rayons X de l'Université de Montréal par Michel Simard.

G-2

Table 1. Crystal data and structure refinement for  $C_{34}H_{38}Al_2O_4$ .**Crystal data**

Crystal source	.....	
Chemical formula, sum	C34 H38 Al2 O4	
Chemical formula, moiety	$C_{34}H_{38}Al_2O_4$	
Chemical formula weight, $M_r$	564.604	
Cell setting	Monoclinic	
Space group	$P2_1/c$	
Unit cell dimensions ( $\text{\AA}$ , $^\circ$ )	a = 11.823(7) b = 14.254(13) c = 19.587(7)	alpha = 90 beta = 111.19(4) gamma = 90
Volume of unit cell, V ( $\text{\AA}^3$ )	3078(4)	
Formula units per cell, Z	4	
Density calculated from formula and cell, $D_x$ ( $\text{Mg/m}^3$ )	1.2185	
Density from independent measurements, $D_m$ ( $\text{Mg/m}^3$ )	not measured	
Measurement method, by flotation in	none	
F(000)	1200.0	
Radiation type	CuK $\alpha$	
Wavelength, $\lambda$ ( $\text{\AA}$ )	1.54056	
No. of reflections for cell measurement	25	

Table 1. (continued)

$\theta$ range ( $^{\circ}$ )	20.00 to 22.50
Linear absorption coefficient, $\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	1.136
Measurement temperature (K)	220(2)
Crystal shape	plate
Colour	colourless
Size (mm)	0.58 x 0.56 x 0.12

**Data collection**

Diffractometer type	Nonius CAD-4
Data-collection method	$\omega/2\theta$ scan
Absorption correction type	Integration
Maximum and minimum transmission values, $T_{\text{max}}$ and $T_{\text{min}}$	0.88 and 0.57
No. of reflections measured	45608
No. of independent reflections	5838
No. of observed reflections	4565
Criterion for observed reflections	$I > 2\sigma(I)$
$R_{\text{int}}$	0.124
Minimum and maximum values of $\theta$ ( $^{\circ}$ )	3.93 to 69.89
Ranges of h,k,l	$-14 \leq h \leq 14$ , $-17 \leq k \leq 17$ , $-23 \leq l \leq 23$

Table 1. (continued)

No. of standard reflections	6
Interval, time (min)	60
Intensity decay (%)	5.9

**Refinement**

Refinement method	Full-matrix on $F^2$
Final R indices, $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0.0472$ , $wR2 = 0.1242$
R indices, all data	$R1 = 0.0570$ , $wR2 = 0.1292$
Goodness-of-fit on $F^2$ , S	0.960

$$R1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma(|F_o|),$$

$$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2} \text{ and}$$

$$GoF = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (\text{No. of reflns} - \text{No. of params.})]^{1/2}$$

No. of reflections used in refinement	5838
No. of parameters refined	368
No. of restraints	0
Method of refining and locating H atoms	see text
Weighting scheme	based on measured e.s.d's
Function minimized	$\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)$
	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0873P)^2]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
Maximum $\Delta/\sigma$	0.006
$\Delta\rho_{\max}$ ( $e/\text{\AA}^3$ )	0.328

Table 1. (continued)

$\Delta\rho_{\min}$ ( $e/\text{\AA}^3$ )	-0.481
Extinction correction method	SHELXL96 (Sheldrick, 1996)
Secondary extinction value	0.00173(18)
Source of atomic scattering factors	International Tables for Crystallography (1992)

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ) for  $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{Al}_2\text{O}_4$ .

$$U_{\text{eq}} = (1/3)\sum_i\sum_j U_{ij}a_i^*a_j^*a_i \cdot a_j$$

ATOM	X	Y	Z	$U_{\text{eq}}$
Al(1)	0.58672(5)	0.71471(4)	0.03288(3)	3.752(15)
Al(2)	0.94710(5)	0.68875(5)	0.36430(3)	4.704(17)
O(1)	0.61252(11)	0.60505(9)	0.07230(7)	4.04(3)
O(2)	0.41575(11)	0.71005(9)	-0.01274(6)	3.90(3)
O(3)	0.59748(11)	0.80273(9)	0.09488(7)	4.45(3)
O(4)	0.80993(11)	0.69765(9)	0.26849(7)	4.07(3)
C(1)	0.60150(16)	0.54975(13)	0.12530(9)	3.82(4)
C(2)	0.70665(17)	0.51842(13)	0.18204(10)	4.23(4)
C(3)	0.6941(2)	0.46067(15)	0.23612(10)	5.07(5)
C(4)	0.5813(2)	0.43401(16)	0.23538(11)	5.39(5)
C(5)	0.47836(19)	0.46354(15)	0.17830(11)	4.92(5)
C(6)	0.48618(16)	0.52065(13)	0.12272(10)	4.11(4)
C(7)	0.37129(16)	0.54741(14)	0.05934(10)	4.35(4)
C(8)	0.32584(15)	0.64382(14)	0.06838(10)	3.97(4)
C(9)	0.26070(17)	0.65880(15)	0.11440(11)	4.69(5)
C(10)	0.22537(17)	0.74791(16)	0.12543(11)	5.06(5)
C(11)	0.25565(16)	0.82445(15)	0.09294(11)	4.61(5)
C(12)	0.32206(15)	0.81370(13)	0.04734(10)	3.91(4)
C(13)	0.35000(15)	0.72250(13)	0.03486(9)	3.79(4)
C(14)	0.37077(17)	0.89697(14)	0.01918(10)	4.46(4)
C(15)	0.47715(16)	0.94143(13)	0.07921(10)	4.01(4)
C(16)	0.46465(18)	1.03126(14)	0.10151(11)	4.79(5)
C(17)	0.55825(19)	1.07458(15)	0.15746(12)	5.11(5)
C(18)	0.66495(18)	1.02647(14)	0.19121(11)	4.59(5)
C(19)	0.68155(16)	0.93562(14)	0.17147(10)	4.12(4)
C(20)	0.58639(16)	0.89193(13)	0.11434(9)	3.88(4)
C(21)	0.80156(18)	0.89003(15)	0.21724(12)	5.35(5)
C(22)	0.84363(16)	0.80860(14)	0.18389(11)	4.58(5)
C(23)	0.88757(19)	0.82386(18)	0.12763(13)	5.99(6)
C(24)	0.91855(19)	0.7500(2)	0.09312(12)	6.26(6)
C(25)	0.90118(17)	0.65922(18)	0.11126(11)	5.62(6)

Table 2. (continued)

C(26)	0.85749(15)	0.63991(15)	0.16710(10)	4.46(4)
C(27)	0.83593(15)	0.71635(14)	0.20438(10)	4.05(4)
C(28)	0.83300(17)	0.54077(15)	0.18329(11)	4.90(5)
C(29)	0.34262(18)	0.69075(15)	-0.08875(10)	4.87(5)
C(30)	0.68470(16)	0.71004(15)	0.26506(11)	4.82(5)
C(31)	0.64680(18)	0.72857(15)	-0.04636(11)	4.90(5)
C(32)	0.9652(2)	0.81563(17)	0.40575(13)	6.64(6)
C(33)	1.08136(19)	0.6496(2)	0.33440(14)	7.18(7)
C(34)	0.8890(2)	0.59175(18)	0.41464(13)	6.81(7)

---

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (°) for  $C_{34}H_{38}Al_2O_4$ .

Al(1)-O(3)	1.7186(16)	Al(1)-O(1)	1.7211(19)
Al(1)-O(2)	1.8930(18)	Al(1)-C(31)	1.936(2)
Al(2)-C(34)	1.961(3)	Al(2)-C(33)	1.961(3)
Al(2)-C(32)	1.962(3)	Al(2)-O(4)	1.9920(18)
O(1)-C(1)	1.347(2)	O(2)-C(13)	1.424(2)
O(2)-C(29)	1.452(2)	O(3)-C(20)	1.347(2)
O(4)-C(27)	1.422(2)	O(4)-C(30)	1.468(2)
C(1)-C(2)	1.408(3)	C(1)-C(6)	1.408(3)
C(2)-C(3)	1.391(3)	C(2)-C(28)	1.519(3)
C(3)-C(4)	1.382(3)	C(4)-C(5)	1.387(3)
C(5)-C(6)	1.389(3)	C(6)-C(7)	1.521(3)
C(7)-C(8)	1.509(3)	C(8)-C(13)	1.381(3)
C(8)-C(9)	1.398(3)	C(9)-C(10)	1.378(3)
C(10)-C(11)	1.374(3)	C(11)-C(12)	1.395(3)
C(12)-C(13)	1.385(3)	C(12)-C(14)	1.508(3)
C(14)-C(15)	1.516(3)	C(15)-C(16)	1.378(3)
C(15)-C(20)	1.413(3)	C(16)-C(17)	1.389(3)
C(17)-C(18)	1.377(3)	C(18)-C(19)	1.386(3)
C(19)-C(20)	1.413(3)	C(19)-C(21)	1.523(3)
C(21)-C(22)	1.502(3)	C(22)-C(27)	1.387(3)
C(22)-C(23)	1.395(3)	C(23)-C(24)	1.371(4)
C(24)-C(25)	1.377(4)	C(25)-C(26)	1.395(3)
C(26)-C(27)	1.386(3)	C(26)-C(28)	1.499(3)
O(3)-Al(1)-O(1)	112.97(8)	O(3)-Al(1)-O(2)	98.79(7)
O(1)-Al(1)-O(2)	99.54(6)	O(3)-Al(1)-C(31)	122.48(9)
O(1)-Al(1)-C(31)	113.29(8)	O(2)-Al(1)-C(31)	105.29(8)
C(34)-Al(2)-C(33)	114.69(13)	C(34)-Al(2)-C(32)	116.58(12)
C(33)-Al(2)-C(32)	114.02(12)	C(34)-Al(2)-O(4)	101.81(9)
C(33)-Al(2)-O(4)	102.00(9)	C(32)-Al(2)-O(4)	105.13(9)
C(1)-O(1)-Al(1)	145.75(12)	C(13)-O(2)-C(29)	115.53(14)
C(13)-O(2)-Al(1)	115.40(10)	C(29)-O(2)-Al(1)	128.98(12)
C(20)-O(3)-Al(1)	154.02(13)	C(27)-O(4)-C(30)	118.25(14)
C(27)-O(4)-Al(2)	118.80(10)	C(30)-O(4)-Al(2)	120.99(12)
O(1)-C(1)-C(2)	119.37(17)	O(1)-C(1)-C(6)	120.45(16)
C(2)-C(1)-C(6)	120.14(18)	C(3)-C(2)-C(1)	118.85(18)
C(3)-C(2)-C(28)	119.11(18)	C(1)-C(2)-C(28)	121.93(18)
C(4)-C(3)-C(2)	121.51(19)	C(3)-C(4)-C(5)	119.2(2)

Table 3. (continued)

C(4)-C(5)-C(6)	121.5(2)	C(5)-C(6)-C(1)	118.83(18)
C(5)-C(6)-C(7)	119.60(17)	C(1)-C(6)-C(7)	121.53(17)
C(8)-C(7)-C(6)	112.55(15)	C(13)-C(8)-C(9)	116.08(18)
C(13)-C(8)-C(7)	122.71(17)	C(9)-C(8)-C(7)	121.16(18)
C(10)-C(9)-C(8)	120.7(2)	C(11)-C(10)-C(9)	120.97(19)
C(10)-C(11)-C(12)	120.71(19)	C(13)-C(12)-C(11)	116.21(18)
C(13)-C(12)-C(14)	121.84(17)	C(11)-C(12)-C(14)	121.71(18)
C(8)-C(13)-C(12)	125.12(17)	C(8)-C(13)-O(2)	117.75(16)
C(12)-C(13)-O(2)	117.00(16)	C(12)-C(14)-C(15)	111.40(15)
C(16)-C(15)-C(20)	119.57(18)	C(16)-C(15)-C(14)	118.71(17)
C(20)-C(15)-C(14)	121.68(17)	C(15)-C(16)-C(17)	121.12(19)
C(18)-C(17)-C(16)	119.2(2)	C(17)-C(18)-C(19)	121.94(19)
C(18)-C(19)-C(20)	118.71(18)	C(18)-C(19)-C(21)	115.48(17)
C(20)-C(19)-C(21)	125.73(18)	O(3)-C(20)-C(19)	120.59(16)
O(3)-C(20)-C(15)	119.92(16)	C(19)-C(20)-C(15)	119.45(18)
C(22)-C(21)-C(19)	117.27(17)	C(27)-C(22)-C(23)	117.3(2)
C(27)-C(22)-C(21)	122.68(19)	C(23)-C(22)-C(21)	120.0(2)
C(24)-C(23)-C(22)	120.8(2)	C(23)-C(24)-C(25)	120.2(2)
C(24)-C(25)-C(26)	121.3(2)	C(27)-C(26)-C(25)	116.7(2)
C(27)-C(26)-C(28)	122.90(18)	C(25)-C(26)-C(28)	120.42(19)
C(26)-C(27)-C(22)	123.30(19)	C(26)-C(27)-O(4)	117.24(17)
C(22)-C(27)-O(4)	119.40(17)	C(26)-C(28)-C(2)	117.28(16)

---

Table 4. Torsion angles (°) for  $C_{34}H_{38}Al_2O_4$ .

O(3)-Al(1)-O(1)-C(1)	32.6(2)	O(2)-Al(1)-O(1)-C(1)	-71.3(2)
C(31)-Al(1)-O(1)-C(1)	177.4(2)	O(3)-Al(1)-O(2)-C(13)	-38.30(13)
O(1)-Al(1)-O(2)-C(13)	76.93(13)	C(31)-Al(1)-O(2)-C(13)	-165.58(13)
O(3)-Al(1)-O(2)-C(29)	145.24(15)	O(1)-Al(1)-O(2)-C(29)	-99.53(16)
C(31)-Al(1)-O(2)-C(29)	17.96(17)	O(1)-Al(1)-O(3)-C(20)	-171.6(3)
O(2)-Al(1)-O(3)-C(20)	-67.3(3)	C(31)-Al(1)-O(3)-C(20)	47.2(3)
C(34)-Al(2)-O(4)-C(27)	-145.22(15)	C(33)-Al(2)-O(4)-C(27)	-26.48(16)
C(32)-Al(2)-O(4)-C(27)	92.77(15)	C(34)-Al(2)-O(4)-C(30)	50.98(16)
C(33)-Al(2)-O(4)-C(30)	169.72(15)	C(32)-Al(2)-O(4)-C(30)	-71.03(16)
Al(1)-O(1)-C(1)-C(2)	-114.0(2)	Al(1)-O(1)-C(1)-C(6)	68.3(3)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-179.44(16)	C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-1.7(3)
O(1)-C(1)-C(2)-C(28)	-3.4(3)	C(6)-C(1)-C(2)-C(28)	174.38(17)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.3(3)	C(28)-C(2)-C(3)-C(4)	-176.49(19)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	1.7(3)	C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-1.2(3)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	-0.7(3)	C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	177.06(18)
O(1)-C(1)-C(6)-C(5)	179.93(16)	C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	2.2(3)
O(1)-C(1)-C(6)-C(7)	2.2(3)	C(2)-C(1)-C(6)-C(7)	-175.55(16)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	98.9(2)	C(1)-C(6)-C(7)-C(8)	-83.3(2)
C(6)-C(7)-C(8)-C(13)	97.9(2)	C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-79.1(2)
C(13)-C(8)-C(9)-C(10)	-0.9(3)	C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	176.40(17)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-1.6(3)	C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	0.6(3)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	2.7(3)	C(10)-C(11)-C(12)-C(14)	-171.68(17)
C(9)-C(8)-C(13)-C(12)	4.6(3)	C(7)-C(8)-C(13)-C(12)	-172.65(16)
C(9)-C(8)-C(13)-O(2)	-179.73(15)	C(7)-C(8)-C(13)-O(2)	3.0(2)
C(11)-C(12)-C(13)-C(8)	-5.5(3)	C(14)-C(12)-C(13)-C(8)	168.87(16)
C(11)-C(12)-C(13)-O(2)	178.80(14)	C(14)-C(12)-C(13)-O(2)	-6.9(2)
C(29)-O(2)-C(13)-C(8)	88.85(19)	Al(1)-O(2)-C(13)-C(8)	-88.10(16)
C(29)-O(2)-C(13)-C(12)	-95.10(19)	Al(1)-O(2)-C(13)-C(12)	87.95(16)
C(13)-C(12)-C(14)-C(15)	-101.2(2)	C(11)-C(12)-C(14)-C(15)	72.9(2)
C(12)-C(14)-C(15)-C(16)	-114.71(19)	C(12)-C(14)-C(15)-C(20)	63.0(2)
C(20)-C(15)-C(16)-C(17)	0.8(3)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	178.50(18)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-0.3(3)	C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	-0.6(3)
C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	0.8(3)	C(17)-C(18)-C(19)-C(21)	-176.30(19)
Al(1)-O(3)-C(20)-C(19)	-133.3(2)	Al(1)-O(3)-C(20)-C(15)	49.0(4)
C(18)-C(19)-C(20)-O(3)	-178.07(16)	C(21)-C(19)-C(20)-O(3)	-1.2(3)
C(18)-C(19)-C(20)-C(15)	-0.3(3)	C(21)-C(19)-C(20)-C(15)	176.51(18)
C(16)-C(15)-C(20)-O(3)	177.29(17)	C(14)-C(15)-C(20)-O(3)	-0.4(3)
C(16)-C(15)-C(20)-C(19)	-0.5(3)	C(14)-C(15)-C(20)-C(19)	-178.13(16)

Table 4. (continued)

C(18)-C(19)-C(21)-C(22)	-158.98(18)	C(20)-C(19)-C(21)-C(22)	24.1(3)
C(19)-C(21)-C(22)-C(27)	-104.1(2)	C(19)-C(21)-C(22)-C(23)	72.9(2)
C(27)-C(22)-C(23)-C(24)	1.7(3)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-175.50(18)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	3.1(3)	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-3.1(3)
C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	-1.7(3)	C(24)-C(25)-C(26)-C(28)	176.74(18)
C(25)-C(26)-C(27)-C(22)	6.9(3)	C(28)-C(26)-C(27)-C(22)	-171.58(17)
C(25)-C(26)-C(27)-O(4)	-170.34(15)	C(28)-C(26)-C(27)-O(4)	11.2(2)
C(23)-C(22)-C(27)-C(26)	-6.9(3)	C(21)-C(22)-C(27)-C(26)	170.23(17)
C(23)-C(22)-C(27)-O(4)	170.29(16)	C(21)-C(22)-C(27)-O(4)	-12.6(3)
C(30)-O(4)-C(27)-C(26)	-106.95(19)	Al(2)-O(4)-C(27)-C(26)	88.80(17)
C(30)-O(4)-C(27)-C(22)	75.7(2)	Al(2)-O(4)-C(27)-C(22)	-88.51(17)
C(27)-C(26)-C(28)-C(2)	53.6(3)	C(25)-C(26)-C(28)-C(2)	-124.8(2)
C(3)-C(2)-C(28)-C(26)	-138.08(19)	C(1)-C(2)-C(28)-C(26)	45.8(3)

---

Table 5. Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ) for  $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{Al}_2\text{O}_4$ .

ATOM	X	Y	Z	$U_{\text{iso}}$
H(3)	0.7640	0.4393	0.2740	6.1
H(4)	0.5744	0.3963	0.2731	6.5
H(5)	0.4016	0.4445	0.1772	5.9
H(7A)	0.3874	0.5455	0.0137	5.2
H(7B)	0.3079	0.5012	0.0554	5.2
H(9)	0.2408	0.6076	0.1381	5.6
H(10)	0.1799	0.7564	0.1556	6.1
H(11)	0.2313	0.8847	0.1015	5.5
H(14A)	0.3062	0.9436	-0.0005	5.4
H(14B)	0.3966	0.8768	-0.0208	5.4
H(16)	0.3915	1.0638	0.0785	5.7
H(17)	0.5489	1.1360	0.1721	6.1
H(18)	0.7284	1.0561	0.2288	5.5
H(21A)	0.8646	0.9384	0.2295	6.4
H(21B)	0.7952	0.8688	0.2633	6.4
H(23)	0.8960	0.8855	0.1132	7.2
H(24)	0.9518	0.7613	0.0570	7.5
H(25)	0.9191	0.6093	0.0855	6.7
H(28A)	0.8913	0.5243	0.2318	5.9
H(28B)	0.8493	0.4998	0.1477	5.9
H(29A)	0.3134	0.7493	-0.1142	7.3
H(29B)	0.2741	0.6518	-0.0910	7.3
H(29C)	0.3915	0.6583	-0.1118	7.3
H(30A)	0.6838	0.7526	0.3035	7.2
H(30B)	0.6518	0.6498	0.2716	7.2
H(30C)	0.6358	0.7359	0.2178	7.2
H(31A)	0.6978	0.7839	-0.0380	7.4
H(31B)	0.5789	0.7352	-0.0923	7.4
H(31C)	0.6937	0.6736	-0.0485	7.4
H(32A)	1.0264	0.8152	0.4547	10.0
H(32B)	0.8884	0.8362	0.4080	10.0
H(32C)	0.9897	0.8583	0.3750	10.0
H(33A)	1.0978	0.6984	0.3047	10.8

Table 5. (continued)

H(33B)	1.0595	0.5921	0.3061	10.8
H(33C)	1.1532	0.6388	0.3776	10.8
H(34A)	0.9418	0.5892	0.4657	10.2
H(34B)	0.8895	0.5314	0.3919	10.2
H(34C)	0.8071	0.6066	0.4112	10.2

---

Table 6. Anisotropic parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ ) for  $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{Al}_2\text{O}_4$ .

The anisotropic thermal parameters are the coefficients of the expression:

$$T = \exp[-2\pi^2(U_{11}a^2h^2 + \dots + 2U_{12}a^*b^*hk + \dots)].$$

ATOM	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Al(1)	3.25(3)	4.52(3)	3.45(3)	-0.12(2)	1.16(2)	0.36(2)
Al(2)	3.80(3)	5.60(4)	4.18(3)	-0.14(3)	0.81(2)	-0.15(2)
O(1)	3.64(6)	4.54(7)	3.89(6)	0.01(5)	1.30(5)	0.43(5)
O(2)	3.30(6)	5.04(7)	3.20(6)	-0.41(5)	0.97(5)	0.46(5)
O(3)	3.58(7)	4.51(7)	4.59(7)	-0.79(6)	0.65(6)	0.44(5)
O(4)	2.98(6)	5.37(8)	3.81(6)	-0.20(5)	1.18(5)	0.06(5)
C(1)	3.91(9)	4.04(10)	3.42(9)	-0.42(7)	1.21(7)	0.43(7)
C(2)	4.13(10)	4.39(10)	3.83(9)	-0.46(8)	1.05(8)	0.53(8)
C(3)	5.53(12)	5.22(12)	3.66(10)	-0.09(8)	0.71(9)	0.80(9)
C(4)	6.43(13)	5.68(13)	4.17(10)	0.33(9)	2.05(10)	0.19(10)
C(5)	5.09(11)	5.24(12)	4.75(11)	-0.07(9)	2.15(9)	-0.10(9)
C(6)	3.94(9)	4.33(10)	3.97(9)	-0.33(8)	1.32(8)	0.25(8)
C(7)	3.60(9)	4.79(11)	4.38(10)	-0.44(8)	1.11(8)	-0.12(8)
C(8)	2.80(8)	4.79(10)	3.98(9)	-0.47(8)	0.81(7)	0.00(7)
C(9)	3.60(9)	5.80(12)	4.81(11)	-0.18(9)	1.72(8)	-0.09(8)
C(10)	3.50(9)	6.85(14)	5.11(11)	-1.00(10)	1.90(9)	0.14(9)
C(11)	3.30(9)	5.47(12)	4.86(11)	-1.17(9)	1.22(8)	0.57(8)
C(12)	2.81(8)	4.67(10)	3.70(9)	-0.48(7)	0.49(7)	0.43(7)
C(13)	2.70(8)	4.98(11)	3.44(9)	-0.53(7)	0.80(7)	0.37(7)
C(14)	3.97(9)	4.75(11)	4.19(10)	0.08(8)	0.89(8)	0.78(8)
C(15)	3.91(9)	4.29(10)	3.99(9)	0.13(8)	1.62(8)	0.16(8)
C(16)	4.56(10)	4.49(11)	5.68(12)	0.02(9)	2.28(9)	0.30(8)
C(17)	5.46(12)	4.15(11)	6.32(13)	-0.72(9)	2.84(10)	-0.38(9)
C(18)	4.71(11)	4.72(11)	4.61(10)	-0.64(8)	2.01(9)	-1.07(9)
C(19)	4.04(9)	4.55(10)	3.82(9)	0.10(8)	1.48(8)	-0.43(8)
C(20)	3.87(9)	4.11(10)	3.71(9)	-0.10(7)	1.42(7)	0.04(7)
C(21)	4.45(11)	4.84(12)	5.42(12)	-0.09(9)	0.16(9)	-0.69(9)
C(22)	2.90(8)	5.47(12)	4.72(11)	0.33(9)	0.59(8)	-0.49(8)
C(23)	3.84(10)	7.67(16)	6.07(13)	1.70(12)	1.31(10)	-0.70(10)
C(24)	3.65(10)	10.15(19)	5.31(12)	1.15(13)	2.02(9)	0.10(11)

Table 6. (continued)

C(25)	3.58(10)	8.55(17)	4.85(11)	-0.39(11)	1.68(9)	0.89(10)
C(26)	2.76(8)	5.97(12)	4.41(10)	-0.19(9)	1.02(7)	0.59(8)
C(27)	2.50(8)	5.58(11)	3.78(9)	0.12(8)	0.77(7)	0.03(7)
C(28)	3.69(9)	5.35(12)	4.99(11)	-0.57(9)	0.76(8)	0.98(8)
C(29)	4.27(10)	6.24(13)	3.35(9)	-0.52(8)	0.47(8)	0.50(9)
C(30)	3.03(9)	6.51(13)	5.07(11)	-0.71(9)	1.65(8)	0.15(8)
C(31)	4.39(10)	5.96(13)	4.56(10)	0.53(9)	1.86(9)	0.51(9)
C(32)	7.03(15)	6.63(15)	5.05(13)	-0.78(11)	0.74(11)	-0.86(12)
C(33)	3.29(10)	10.1(2)	6.99(15)	-1.65(14)	0.46(10)	0.33(11)
C(34)	7.10(16)	6.91(16)	5.82(14)	1.02(12)	1.62(12)	-0.29(12)

---

Table 7. Distances to the weighted least-squares planes for  $C_{34}H_{38}Al_2O_4$ .

## Plane no. 1

---

*	0.013 (0.001)	C(1)
*	-0.004 (0.001)	C(2)
*	-0.008 (0.001)	C(3)
*	0.011 (0.001)	C(4)
*	-0.002 (0.001)	C(5)
*	-0.010 (0.001)	C(6)
	0.005 (0.003)	O(1)
	-0.093 (0.003)	C(7)
	-0.107 (0.003)	C(28)

Rms deviation of fitted atoms = 0.009

## Plane no. 2

*	0.012 (0.001)	C(8)
*	0.009 (0.001)	C(9)
*	-0.014 (0.001)	C(10)
*	-0.001 (0.001)	C(11)
*	0.022 (0.001)	C(12)
*	-0.028 (0.001)	C(13)
	-0.032 (0.002)	O(2)
	0.117 (0.003)	C(7)
	0.221 (0.003)	C(14)

Rms deviation of fitted atoms = 0.016

## Plane no. 3

*	0.004 (0.001)	C(15)
*	-0.004 (0.001)	C(16)
*	-0.001 (0.001)	C(17)
*	0.005 (0.001)	C(18)
*	-0.004 (0.001)	C(19)
*	-0.001 (0.001)	C(20)

Table 7. (continued)

## Plane no. 3 (continued)

-0.048 (0.003)	O(3)
-0.034 (0.003)	C(14)
-0.085 (0.003)	C(21)

Rms deviation of fitted atoms = 0.003

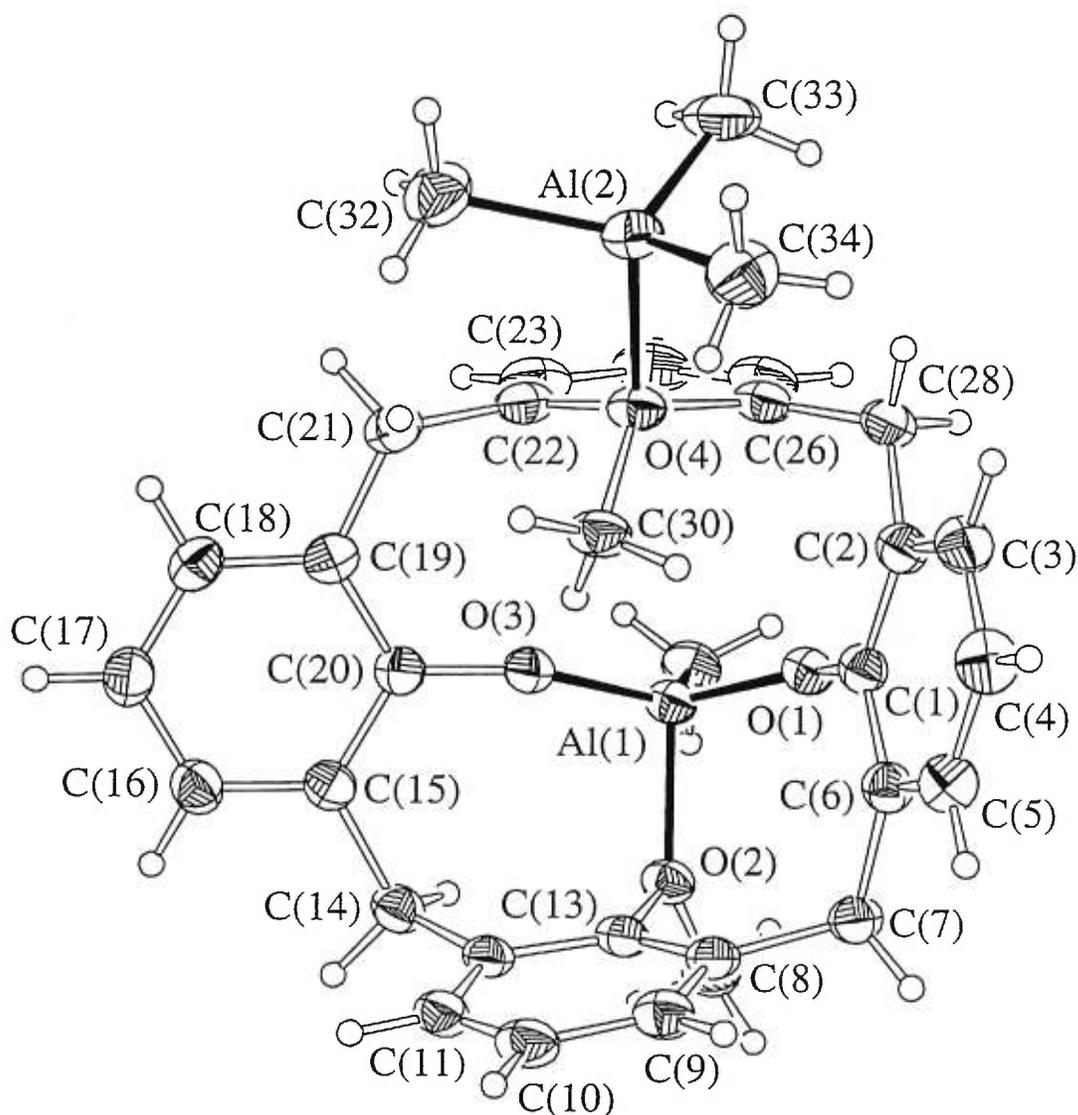
## Plane no. 4

*	-0.023 (0.001)	C(22)
*	-0.011 (0.001)	C(23)
*	0.027 (0.001)	C(24)
*	-0.010 (0.001)	C(25)
*	-0.024 (0.001)	C(26)
*	0.041 (0.001)	C(27)
	0.241 (0.002)	O(4)
	-0.167 (0.003)	C(21)
	-0.138 (0.003)	C(28)

Rms deviation of fitted atoms = 0.025

---

\* indicates atoms used to define plane



ORTEP view of  $C_{34}H_{38}Al_2O_4$

with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 40% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

### Discussion of structure determination and refinement procedure

A crystal of the compound was attached to a glass fiber and transferred rapidly under a cold stream of nitrogen to a Nonius CAD-4 system equipped with a low temperature gas-stream cryostat for data collection at 220(2)K.

The structure was solved by direct methods using SHELXS96 (Sheldrick, 1990) and difmap synthesis using NRCVAX (Gabe et al, 1989) and SHELXL96 (Sheldrick, 1996). All non-hydrogen atoms are treated as anisotropic, hydrogen atoms isotropic. Hydrogen atoms were placed in ideal positions and refined as riding atoms with different C-H distances for different types of carbon hydrogen. The isotropic displacement factors,  $U_{iso}$ , were adjusted to 50% (methyl) and 20% (others) higher value of the bonded carbon atom.

The hydrogen atoms of the methyl groups directly attached to the phenyl rings were located from a difference circular Fourier map, and were allowed to refine by their torsion angles.

## REFERENCES

## Data collection

Enraf-Nonius (1989). CAD4 Software.  
Version 5.0. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.

## Cell refinement

Enraf-Nonius (1989). CAD4 Software.  
Version 5.0. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.

## Data reduction

Modified versions of NRC-2 AND NRC-2A of  
Ahmed, F.R., Hall, S.R., Pippy, M.E. and Huber, C. P. (1973).  
NRC Crystallographic Computer Programs for the IBM/360.  
Accession Nos. 133-147 in J. Appl. Cryst. 6, 309-346.

## Structure solution

Sheldrick, G.M. (1990). SHELXS96.  
Program for the Solution of Crystal Structures, Univ. of Gottingen, Germany.

## Structure refinement

Sheldrick, G.M. (1996). SHELXL96.  
Program for the Refinement of Crystal Structures, Univ. of Gottingen, Germany.

## Molecular graphic

Johnson, C.K. (1976). ORTEPII. Report ORNL-5138.  
Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.

Gabe, E.J., Le Page, Y., Charland, J.-P., Lee, F.L. and White, P.S. (1989).  
J. Appl. Cryst. 22, 384-387.

Material for publication

Sheldrick, G.M. (1996). SHELXL96.  
Program for the Refinement of Crystal Structures, Univ. of Gottingen, Germany.

Source of atomic scattering factors

International Tables for Crystallography (1992).  
Vol. C. Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.

Extinction correction method

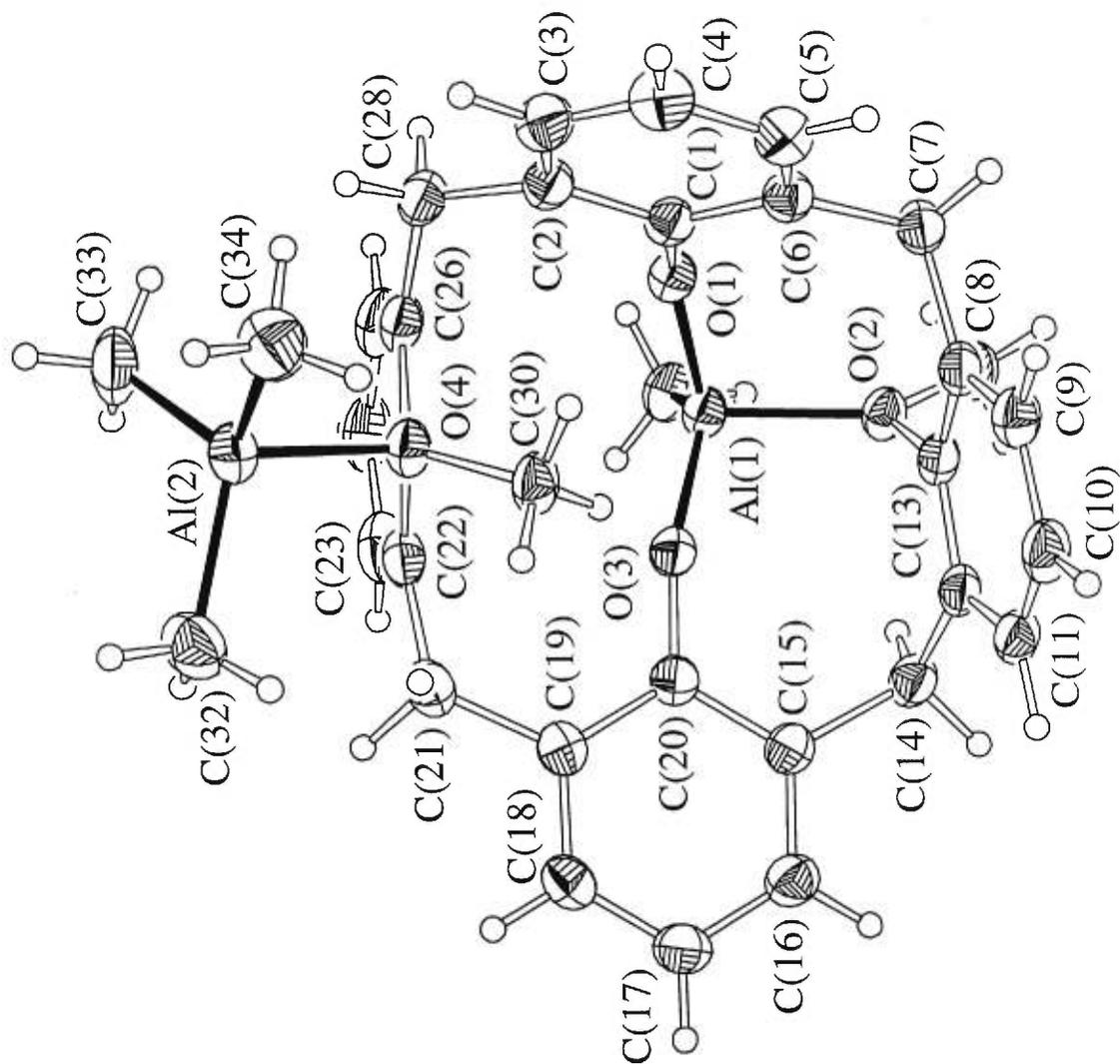
Sheldrick, G.M. (1996). SHELXL96.  
Program for the Refinement of Crystal Structures, Univ. of Gottingen, Germany.

SQUEEZE option and molecular geometry analysis

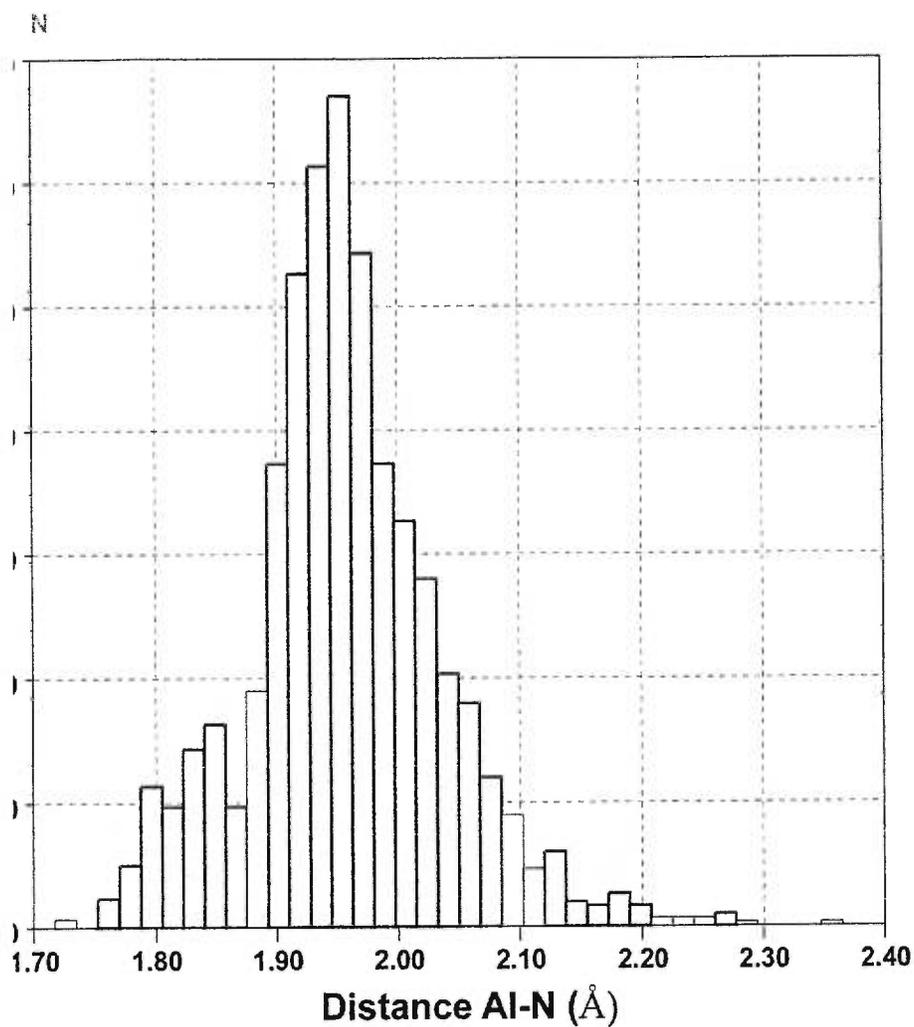
Spek, A.L. (1995). PLATON Molecular Geometry Program, July 1995 version.  
University of Utrecht, Utrecht, Holland.

Sluis, P. van der and Spek, A.L. (1990). Acta Cryst. A46, 194-201.

G-22



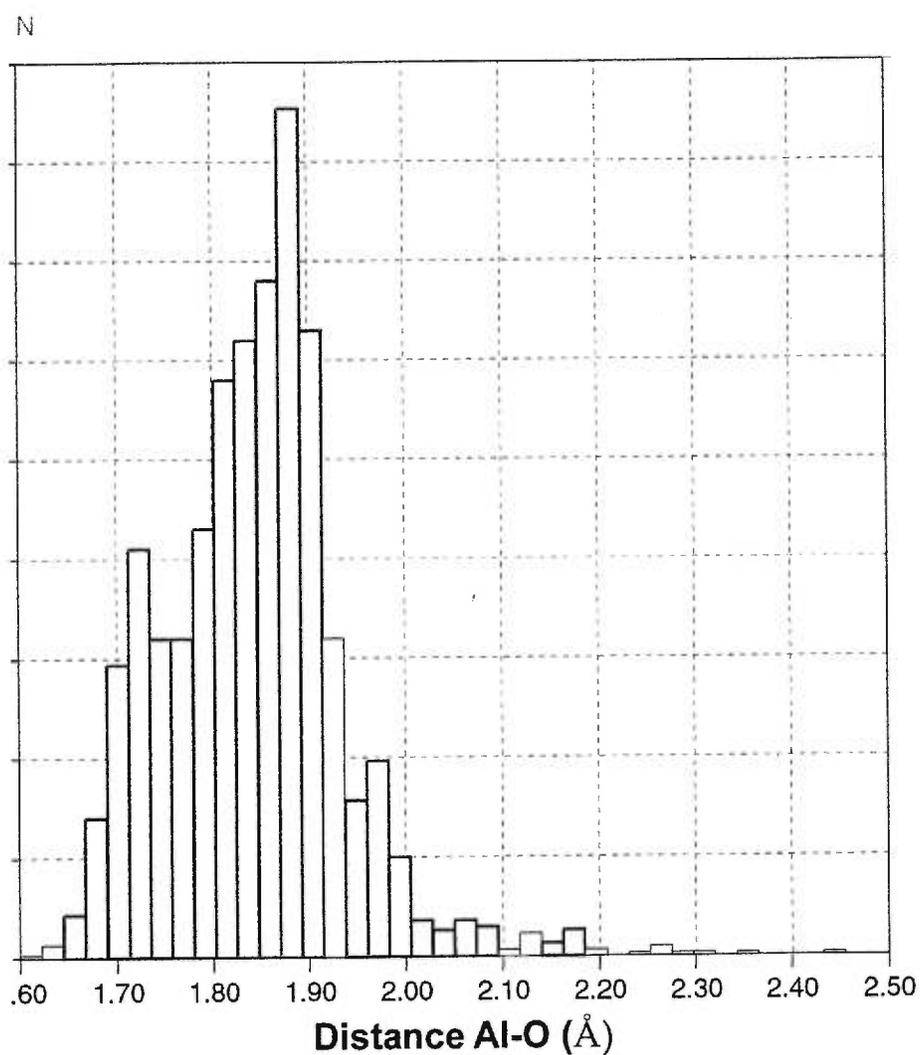
## Distances N-Al pour 1622 structures trouvées dans la base de donnée CSD



Tot.Obs.=1622

Min.=1.718  
Max.=2.353  
Range=0.635  
Mean=1.958  
Mean SE=0.002  
Sample SD=0.081

## Distances O-Al pour 1903 structures trouvées dans la base de donnée CSD



Tot.Obs.=1903

Statistiques  
Min.=1.602  
Max.=2.436  
Range=0.834  
Mean=1.844  
Mean SE=0.002  
Sample SD=0.094