

2ml. 2887.4

Université de Montréal

Titre du mémoire

**TECTONIQUE MOLÉCULAIRE. CONSTRUCTION DE RÉSEAUX
CATIONIQUES POREUX À PARTIR DES SELS PHOSPHONIUM**

Présenté par

Gerson Gonzalez Gonzalez

Département de Chimie

Faculté des arts et des sciences

**Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures en vue de l'obtention du
grade de Maître ès science (M. Sc.)**

Décembre, 2000

©Gerson Gonzalez Gonzalez



QD

3

U5f

2001

V.031

Université de Montréal

Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé:

**TECTONIQUE MOLÉCULAIRE. CONSTRUCTION DE RÉSEAUX
CATIONIQUES POREUX À PARTIR DES SELS PHOSPHONIUM**

Présenté par

Gerson Gonzalez Gonzalez

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

Président(e) du jury Richard Giasson

Directeur de recherche James D. Wuest

Membre du jury André Charette

Mémoire accepté le:

À Alejandro et à Ana Maria

SOMMAIRE

La chimie supramoléculaire a atteint un stade de développement très important dans la création des solides ordonnés. Présentement, les chimistes peuvent créer des molécules capables de s'associer à l'aide de liens non-covalents pour générer des complexes supramoléculaires très ordonnés par un processus d'auto-assemblage. Cette approche, qui s'appelle *tectonique moléculaire*, est une stratégie innovatrice pour la construction de matériaux ordonnés. Elle repose sur la création des molécules avec des interactions spécifiques qui induisent, sous contrôle géométrique, l'assemblage des agrégats de manière très ordonnée. Ces molécules ont été appelées des *tectons*, mot dérivé du grec signifiant constructeur, car elles possèdent des propriétés très utiles dans la construction supramoléculaire. Les tectons servent des blocs constructeurs pour des agrégats ordonnés; ils contiennent toutes les informations nécessaires pour orienter l'auto-association et pour prédéterminer quelle architecture supramoléculaire sera formée.

Il a été démontré que les unités tectoniques peuvent être construites en ajoutant dans une molécule bien déterminée plusieurs groupements qui forment des interactions non-covalentes. Parmi ces interactions, les ponts hydrogène sont des interactions propices à conduire l'assemblage tectonique. Ils sont suffisamment forts pour maintenir la stabilité de l'ensemble tectonique, tout en permettant cependant la dissociation des tectons. De plus, les ponts hydrogène sont assez directionnels. Cela permet de prévoir la géométrie du complexe tectonique.

Dans ce mémoire, nous résumons des travaux basés sur la tectonique moléculaire qui représentent une extension importante du sujet: la création de nouveaux matériaux moléculaires poreux qui permettraient l'inclusion, l'exclusion et l'échange sélectif des ions. Ces matériaux sont cationiques et sont construits à partir de sels phosphonium dérivés de phosphines portant des groupes adhésifs 2,4-diaminotriazine. Ces sels phosphonium tectoniques s'associent à l'aide des ponts hydrogène pour générer à l'état cristallin des réseaux cationiques possédant des canaux pour permettre l'échange des anions.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier particulièrement le professeur James D. Wuest, mon directeur de recherche, pour son aide dans la relecture du mémoire; et pour sa confiance, ses encouragements et ses conseils durant toutes mes études de maîtrise.

Je voudrais remercier le Dr Michel Simard pour ses efforts dans la résolution des structures cristallines contenues dans le mémoire.

Ma gratitude va également aux membres du groupe de recherche Wuest pour leur aide et leurs conseils.

Finalement, je voudrais remercier les membres de ma famille pour leur appui durant toutes mes études.

TABLE DES MATIÈRES

Dédicace	i
Sommaire	ii
Remerciements	iii
Table des matières	iv
Liste des abréviations	ix
Liste des figures	xi
Liste des schémas	xvii
Liste des tableaux	xvii

CHAPITRE 1:

INTRODUCTION	1
1.1 La chimie et la transformation de la matière	1
1.2 Auto-assemblage des structures biologiques à l'aide des liens non-covalents	3
1.3 Synthèse supramoléculaire par l'auto-assemblage moléculaire	8
1.4 La cristallisation des molécules organiques : une voie synthétique pour créer des structures supramoléculaires par auto-assemblage	9
1.5 Interactions non-covalentes dans la construction cristalline	10
1.5.1 Pont hydrogène : lien non-covalent fort et directionnel	11

1.5.2	Les ponts hydrogène comme un outil de travail dans la construction supramoléculaire: exemples des complexes supramoléculaires organiques très ordonnés.....	12
1.6	La tectonique moléculaire: une voie synthétique innovatrice pour la construction d'entités supramoléculaires.....	17
1.7	Objectifs visés par les travaux du présent mémoire.....	22

CHAPITRE 2 :

	RÉSEAUX TECTONIQUES POREUX CHARGÉS.....	23
2.1	Introduction.....	23
2.2	Stratégie de synthèse de tectons cationiques	25
2.2.1	Design d'unités tectoniques à partir de sels phosphonium.....	25
2.3	Voie synthétique vers des sels phosphonium.....	28
2.3.1	Synthèse de la phosphine 15	28
2.3.2	Synthèse du premier sel phosphonium	29
2.4	Construction des réseaux poreux par cristallisation.....	30
2.4.1	Perspectives dans la création des matériaux moléculaires poreux à partir de sels phosphonium	30
2.4.2	Cristallisation du sel phosphonium 29	31
2.4.3	Détermination et analyse de la structure cristalline du sel phosphonium 29	32
2.4.3.1	Conditions de l'étude cristallographique	32
2.4.3.2	Structure cristalline du sel phosphonium 29	33

2.4.3.3	Analyse du réseau tridimensionnel poreux	
	produit par le cation phosphonium du sel 29	35
2.4.3.3.1	Images générées pour l'étude du réseau moléculaire du sel 29 et la méthode utilisée pour mesurer la taille des canaux	35
2.4.3.3.2	Réseau moléculaire poreux généré par le cation phosphonium du sel 29	36
2.4.3.3.3	Reconnaissance moléculaire du cation du sel 29 à l'aide des liaisons hydrogène.....	42
2.4.3.3.4	Volume occupé à l'intérieur du réseau par les molécules de solvant de cristallisation et par les ions chlorure	45
2.4.3.3.5	Comparaison de la conformation du cation phosphonium du sel 29 avec d'autres cations semblables ne contenant pas de groupes de reconnaissance.....	45
2.5	Échanges d'anions à partir du sel phosphonium 29 sous forme de solide amorphe.....	47
2.5.1	Procédure générale pour effectuer les échanges d'anions en solution à partir du sel phosphonium 29	47
2.5.2	Cristallisation des sels formés par l'échange d'anions à partir du sel 29	48
2.5.3	Analyses cristallographiques des sels 29a et 29b	49

2.5.3.1	Comparaison entre les mailles cristallines des sels phosphonium 29 , 29a et 29b	50
2.6	Échange d'anions chlorure, à l'état cristallin, à partir des cristaux du sel phosphonium 29	52
2.6.1	Résultats et discussion des échanges d'anions à l'état cristallin.....	53
2.7	Conclusion.....	56

CHAPITRE 3 :

	SYNTHÈSE DE NOUVEAUX TECTONS CHARGÉS	58
3.1	Introduction	58
3.2	Synthèse de tectons chargés à partir de la phosphine 15	59
3.3	Un nouveau pas vers la formation des réseaux poreux	61
3.3.1	Expériences de cristallisation sur les sels phosphonium 33 , 34 et 35	61
3.3.2	Études cristallographiques de diffraction aux rayons-X des sels phosphonium 33 , 34a et 35	63
3.4	Création de sel phosphonium à partir d'un isomère de la phosphine 15	64
3.4.1	Synthèse de la phosphine 39	65
3.4.2	Synthèse des sels phosphonium à partir de la phosphine 39	67
3.5	Conclusion.....	69

CHAPITRE 4 :

CONCLUSION.....	70
------------------------	-----------

CHAPITRE 5 :

PARTIE EXPÉRIMENTALE	73
-----------------------------------	-----------

RÉFÉRENCES	95
-------------------------	-----------

ANNEXE

Annexe 1	99
-----------------------	-----------

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Å	Ångström
°C	degré centigrade
DMF	N,N'-diméthylformamide
DMSO	diméthyl sulfoxide
FAB	fast atom bombardment
IR	infrarouge
m/z	masse par unité de charge
mm	millimètre
mL	millilitre
mmol	millimole
NaCl	chlorure de sodium
NBA	alcool 3-nitrobenzylique
NBS	N-bromosuccinimide
P.F.	point de fusion
SMBR	spectre de masse basse résolution
SMHR	spectre de masse haute résolution
sol.	solution
Ph	phényle
RMN	résonance magnétique nucléaire
THF	tétrahydrofuran

δ

déplacement chimique en ppm par rapport
au Me₄Si

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1.	Quelques exemples montrant l'avancement dans la synthèse de produits organiques	2
Figure 1.2.	Auto-assemblage du virus TMV ¹⁵	4
Figure 1.3.	Patron de reconnaissance très spécifique entre guanine et cytosine et entre adénine et thymine dans l'ADN ¹⁴	5
Figure 1.4.	(a) Deux niveaux d'organisation d'une protéine. Le premier niveau de repliement à partir de la séquence des acides aminés est la structure secondaire. La structure tertiaire résulte de l'association des feuillets β et des hélices α . (b) Illustration de la manière dont une protéine se replie dans une conformation globulaire. Les chaînes latérales polaires d'acides aminés tendent à se rassembler à l'extérieur de la protéine. Les chaînes latérales non-polaires des acides aminés sont enfouies à l'intérieur ¹⁴	7
Figure 1.5.	Patrons d'association des acides carboxyliques: A) dimère; B) catamère	12
Figure 1.6.	Exemples de structures supramoléculaires contenant le motif du dimère d'acide carboxylique: sous forme de ruban unidimensionnel (1 et 2) et de feuillet en deux dimensions (3)	13
Figure 1.7.	Feuillet créé à l'aide de groupes carboxyliques et urée	14
Figure 1.8.	Feuillet formé par la mélamine (5) et l'acide cyanurique (6) à l'aide des liaisons hydrogène.....	15

- Figure 1.9.** Structures formées par **7** et **8** à l'aide des liaisons hydrogène: a) ruban; b) zig-zag; c) agrégat cyclique..... 16
- Figure 1.10.** Vue du réseau moléculaire poreux présent dans le cristal du composé d'inclusion **13** • 1 HCOOH • 4 dioxane. Sur cette image, les atomes de carbone sont représentés en rouge, les atomes d'hydrogène en gris et les atomes d'azote en bleu. Cette vue (selon l'axe *c*), parallèle à l'axe des canaux, présente la section des huit canaux adjacents, lesquels possèdent un diamètre de 12 Å. Les molécules incluses d'acide formique et de dioxane ont été enlevées pour plus de clarté.
..... 21
- Figure 2.1.** Vue (selon l'axe *c*) du réseau moléculaire poreux présent dans le cristal du composé d'inclusion **14** • PPh₄⁺ • 20 DMSO • *n* H₂O. Sur cette image, les atomes de carbone sont représentés en rouge, les atomes d'hydrogène en gris, les atomes d'azote en bleu et les atomes de bore en noir. Ce tecton anionique génère par un processus d'auto-assemblage un réseau poreux dont la cohésion est assurée par des ponts hydrogène. Cette vue parallèle à l'axe des canaux présente la surface des huit canaux adjacents, lesquels possèdent des dimensions égales à 8 X 12 Å. 24
- Figure 2.2.** Vue ORTEP du cation diphosphonium **29**, avec la numérotation adoptée pour identifier les atomes du cation. Les atomes non-hydrogène sont représentés par des sphères qui correspondent à 30 %

de probabilité. Les atomes d'hydrogène sont représentés par des sphères d'une taille arbitraire..... 33

Figure 2.3. Vue ORTEP (selon *b*) de l'empilement cristallin du cation phosphonium **29**. Les cations s'empilent les uns sur les autres et forment le long de l'axe *b* une colonne. Les atomes non-hydrogène sont représentés par des sphères qui correspondent à 30 % de probabilité. Les atomes hydrogène sont représentés par des sphères d'une taille arbitraire. 34

Figure 2.4. Image CAMERON présentant une vue (selon *b*) du réseau tridimensionnel formé à l'intérieur des cristaux du composé d'inclusion **29** • 2 Cl⁻ • 2 o-xylène • n DMSO • n H₂O. Les traits pointillés représentent les liaisons hydrogène. Cette vue est parallèle à l'axe des canaux et montre la surface de quatre canaux adjacents. 37

Figure 2.5. Vue (selon *b*) du réseau tridimensionnel généré par le cation phosphonium **29**. Les squelettes p-xylènes et les groupes phényles attachés aux atomes de phosphore ont été remplacés par des bâtonnets. Les atomes de phosphore, de chlore et ceux formant les groupes 2,4-diaminotriazine sont représentés par des sphères de taille arbitraire. L'empilement du cation forme des colonnes parallèles à l'axe *b* qui sont reliées les unes aux autres par les bras des phosphines contenant les groupes 2,4-diaminotriazine. Les parois des canaux sont formées

par le squelette p-xylyle et par les bras des cations phosphonium.

..... 38

Figure 2.6. Vue du réseau généré par le cation phosphonium **29**. Cette vue est parallèle à l'axe des canaux et montre la surface de quatre canaux adjacents. Ces canaux possèdent la forme d'un parallélogramme allongé avec des dimensions de 3 X 20 Å. Des dimensions de l'ordre de 20 Å n'ont jamais été atteintes avec d'autres tectons. Les atomes de carbone sont représentés en rouge, les atomes d'hydrogène en gris, les atomes d'azote en bleu, les atomes de chlore en vert et les atomes de phosphore en jaune. 39

Figure 2.7. Image ATOMS présentant deux vues (selon les axes *a* et *c*) du réseau tridimensionnel formé par le cation phosphonium **29**. Une molécule a été dessinée en bleu ciel pour montrer sa disposition dans le réseau. Les atomes de carbone sont représentés en rouge, les atomes d'hydrogène en gris, les atomes d'azote en bleu, les atomes de chlore en vert et les atomes de phosphore en jaune. a) Vue selon l'axe *a* montrant les surfaces des canaux, qui mesurent 2.8 X 8.8 Å. b) Vue selon l'axe *c* montrant les surfaces de deux canaux adjacents, lesquels possèdent des dimensions égales à 2.7 X 7.4 Å. 40

Figure 2.8. Le logiciel ATOMS trace le mouvement du centre d'une sphère à l'intérieur du réseau formé par le cation phosphonium **29**. Dépendant de son diamètre, le mouvement est permis là où la sphère est capable de passer, généralement dans les espaces libres entre les molécules. Ce

mouvement est tracé et il décrit le relief des canaux. Lorsque nous tracions le mouvement du centre d'une sphère de 3 Å, nous obtenions l'image ci-dessus présentant une vue, tridimensionnelle et perpendiculaire à l'axe *b*, du relief et des sections internes des canaux. Les sections en couleur grise et bleu représentent, respectivement, le relief et la partie interne des canaux..... 41

Figure 2.9. Le cation phosphonium **29** s'associe avec six voisins à l'aide des ponts hydrogène à l'état cristallin. Chacun des cations forme vingt-deux ponts hydrogène avec les six cations voisins et avec deux atomes de chlore. Nous représentons la moitié d'un cation phosphonium s'associant à l'aide de ponts hydrogène avec trois cations voisins et à l'anion chlorure. La moitié du cation situé dans la partie inférieure centrale montre les trois bras contenant les groupes 2,4-diaminotriazine. Deux de ces groupes forment huit liaisons hydrogène avec trois voisins. Un troisième groupe forme trois ponts hydrogène, un lien avec un ion chlorure et deux liens avec un autre groupe adhésif identique. 43

Figure 2.10. Vue selon la diagonale $a + b + c$ du cation phosphonium **29** entouré par quatre des six voisins avec lesquels il forme des ponts hydrogène. Les deux autres cations se liant au cation ont été enlevés pour plus de clarté. Normalement, ces deux cations se situent en dessous et au-dessus du cation central. Les quatre molécules voisines sont représentées en en bleu ciel, jaune, rouge et brun pâle. Les atomes de

carbone sont représentés en rouge, les atomes d'hydrogène en gris, les atomes d'azote en bleu, les atomes de chlore en vert et les atomes de phosphore en jaune. 44

Figure 2.11. Conformation à l'état cristallin du cation p-xylène-

bis(triphénylphosphonium) dans les sels **30-32**. Cette image a été tirée et adaptée à partir de la référence 51. La numérotation des atomes est établie selon X_{ij} , où X et les indices i et j représentent respectivement les atomes, le numéro du cycle et le numéro de l'atome. 46

LISTE DES SCHÉMAS

Schéma	2.1	27
Schéma	2.2	28
Schéma	2.3	29
Schéma	2.4	30
Schéma	2.5	48
Schéma	3.1	59
Schéma	3.2	60
Schéma	3.3	65
Schéma	3.4	68

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	2.1	Paramètres de la maille cristalline pour les sels phosphonium 29a , 29b et 29c obtenus à 298 K.	51
Tableau	2.2	Paramètres de la maille cristalline après l'échange d'ions chlorure dans le réseau organique poreux généré par le cation phosphonium 29 obtenus à 298 K.	54
Tableau	3.1	Paramètres de la maille cristalline du chlorure 34a cristallisé dans un mélange de solvants contenant du DMSO et du THF.	64

CHAPITRE 1

1.1) INTRODUCTION

1.1.1) La chimie et la transformation de la matière.

La chimie est la science de la matière et de ses transformations. Comme toute science expérimentale, la chimie tente d'établir des lois ou des règles générales à partir de l'observation de la matière et de ses changements. Par l'expérimentation répétée des phénomènes qui s'y produisent, elle tente aussi de prévoir son comportement dans des situations nouvelles, se donnant ainsi les moyens de bien saisir les phénomènes chimiques afin de s'en servir jusque dans les applications les plus ordinaires de la vie quotidienne.

À travers ses lois, la chimie nous permet de modifier et de contrôler la matière pour inventer de nouvelles formes. Par exemple, la chimie synthétique a permis la création d'un grand nombre de nouvelles substances très utiles. Elle a développé un vaste nombre de méthodes puissantes et sophistiquées pour la construction de structures moléculaires complexes. En particulier, la chimie organique a conduit à une série de synthèses spectaculaires. Depuis la synthèse de l'urée et de l'acide acétique en 1828 et 1845, respectivement, la chimie organique a progressé énormément, et des composés synthétisés complexes, comme la palytoxine (1994)¹, la brevetoxine B (1995)² et plusieurs autres, nous montrent son pouvoir de création (Figure 1.1).

La force et la beauté de la chimie organique se basent sur sa propre nature créatrice³. À partir de simples molécules, les chimistes sont libres d'imaginer et de dessiner un nombre illimité de nouveaux composés. Leur création est souvent guidée

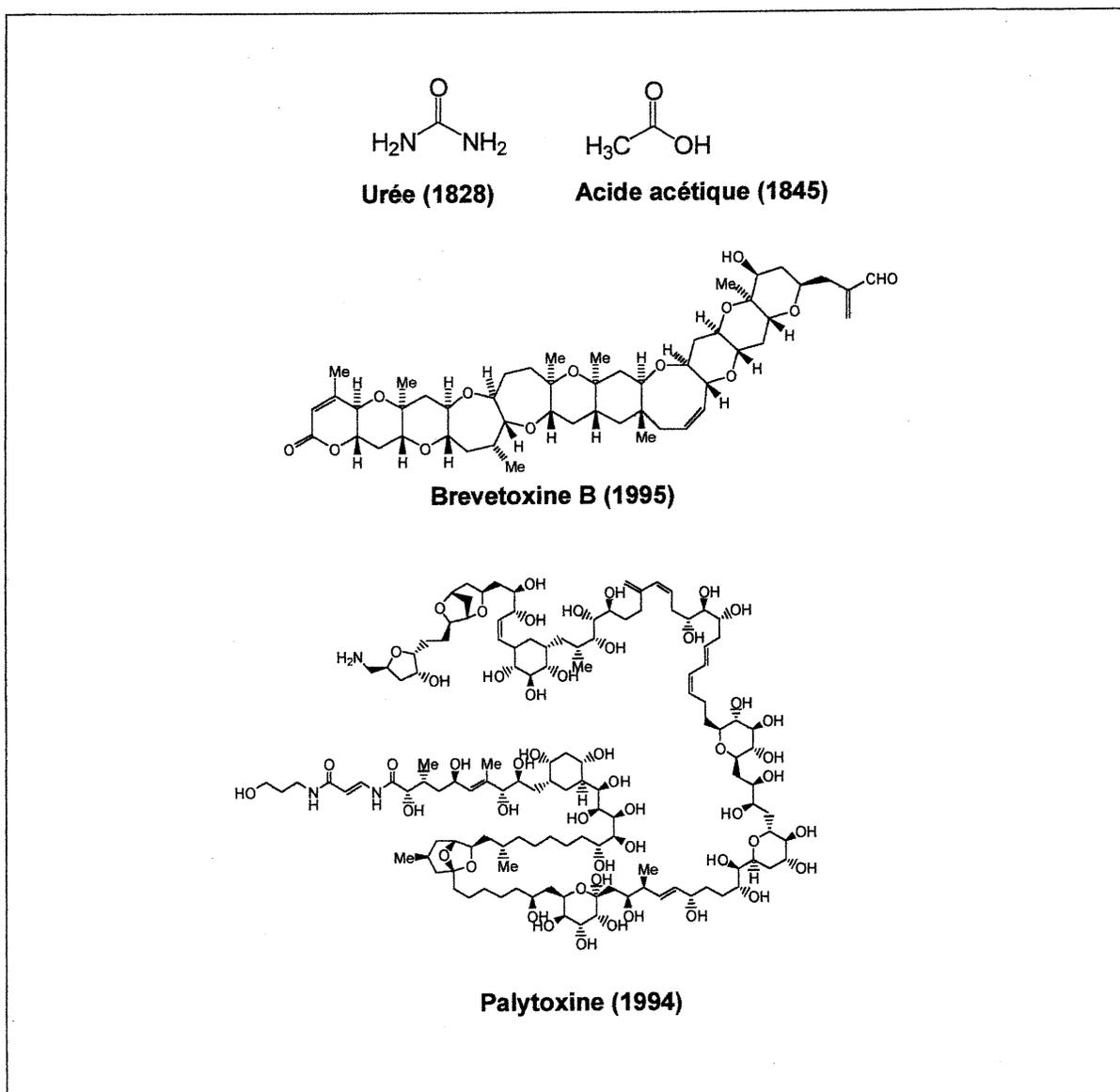


Figure 1.1 : Quelques exemples montrant l'avancement dans la synthèse de produits organiques.

par leurs applications dans des domaines d'intérêt théorique, physique, biologique ou leurs applications dans la science des matériaux.

Depuis un certain temps, la création des ensembles moléculaires très grands, ou nanostructures⁴, est devenue un défi qui passionne les chimistes. L'objectif premier de ce défi a été de comprendre et d'utiliser les processus chimiques rencontrés dans les systèmes biologiques, où les ensembles moléculaires sont nombreux⁵. Mais de plus en plus, la nanochimie, qui peut se définir comme l'étude

de substances à l'échelle de nanomètres, est un sujet apprécié par ses applications dans de nombreux domaines⁶ : la science des colloïdes⁷ et des interfaces⁸, la reconnaissance moléculaire⁹, la science des polymères¹⁰, l'électrochimie¹¹, la chimie des zéolites¹² et plusieurs autres encore. Les chimistes sont donc très motivés dans la recherche de nouvelles méthodes de synthèse nanomoléculaire. La première source d'inspiration a été la nature, laquelle maîtrise l'art dans la construction nanomoléculaire.

1.2) AUTO-ASSEMBLAGE DES STRUCTURES BIOLOGIQUES À L'AIDE DES LIENS NON-COVALENTS

La chimie synthétique a développé des méthodes très efficaces, consistant à la manipulation de liens covalents, pour former des structures moléculaires plus ou moins grandes. Cependant, une telle stratégie pour la construction des systèmes nanomoléculaires vivants demanderait énormément d'effort et de temps. Afin de combler ce vide, de nouvelles méthodes de synthèse basées sur l'assemblage moléculaire par la formation de liens non-covalents ont été développées¹³. Pour ce faire, les chimistes se sont beaucoup inspirés des systèmes biologiques. En effet, il en existe un très grand nombre qui présentent des nanomolécules formées à l'aide des liens non-covalents¹³. Ces structures sont souvent le résultat de l'association des sous-unités ou des structures moléculaires très simples, lesquelles interagissent ensemble à travers des forces non-covalentes. Par exemple, de nombreuses structures biologiques – ribosomes, mitochondries et de complexes enzymatiques – sont des agrégats formés par l'assemblage de sous-unités à travers des liens non-covalents¹⁴. Précisément, les virus sont souvent des entités nanomoléculaires formées par l'auto-assemblage d'un mélange de protéines et de molécules d'ARN ou d'ADN.

Un exemple très étudié de ce type de structure est le virus TMV (*tobacco mosaic virus*¹⁵). Il est composé d'une molécule hélicoïdale d'ARN, contenant

approximativement 6400 nucléotides, et de 2130 protéines identiques placées autour de la molécule d'ARN. Il a été démontré que l'ensemble du virus TMV peut être dissocié en chacun de ses constituants, lesquels vont s'assembler *in vitro* pour reformer la particule virale active. Le mécanisme d'auto-assemblage du virus TMV a été très bien étudié¹⁵. En premier lieu, dans un milieu physiologique, les particules protéiques produisent un sous-ensemble en forme de disque. Ensuite, l'insertion de la molécule d'ARN transforme les disques dans une forme hélicoïdale, chacun d'eux contenant deux tours d'hélice de l'ensemble viral. Finalement, l'assemblage des disques hélicoïdaux autour de la molécule d'ARN continue pour former le virus TMV sous sa forme active (Figure 1.2).

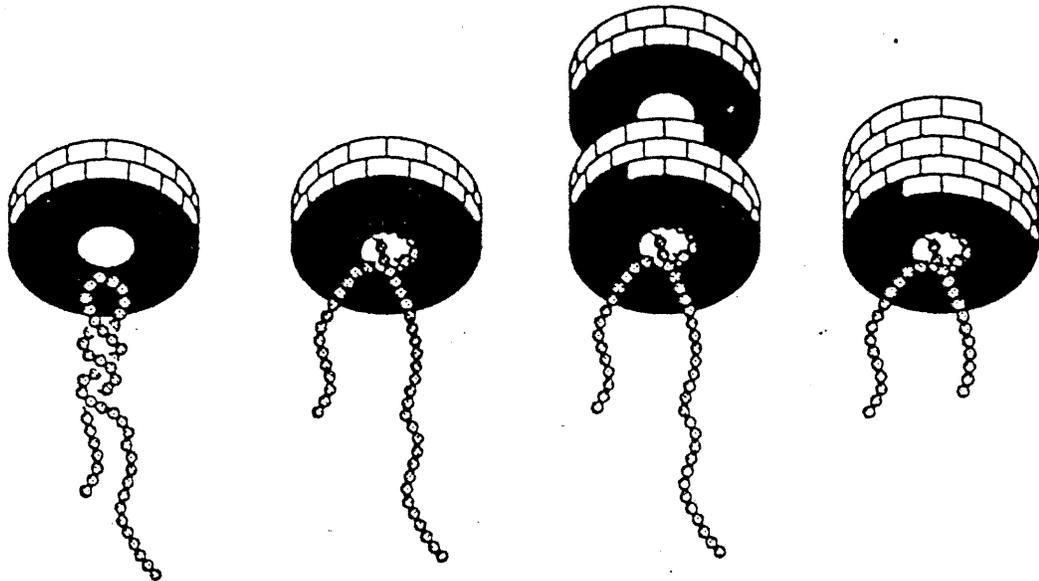


Figure 1.2 : Auto-assemblage du virus TMV¹⁵.

L'assemblage du virus TMV montre la capacité des systèmes biologiques dans la construction efficace des complexes supramoléculaires très grands. Cela est réalisé à partir des sous-unités relativement simples à l'aide d'un mécanisme d'auto-assemblage. À partir des unités protéiques, on a la formation de plusieurs sous-ensembles (disques hélicoïdaux), lesquels s'associent avec la molécule d'ARN pour produire la structure finale. L'utilisation d'une telle stratégie dans la synthèse organique des structures nanomoléculaires par les chimistes demanderait beaucoup moins d'effort qu'une synthèse covalente linéaire. Une telle synthèse serait donc très

économique. De plus, l'utilisation des liens non-covalents transforme la synthèse supramoléculaire en un processus dynamique ou en équilibre, permettant la correction ou le rejet des défauts lors de l'assemblage. Les liens non-covalents fournissent la force nécessaire pour maintenir une stabilité très élevée dans l'ensemble supramoléculaire, tout en permettant cependant la dissociation des molécules pour qu'elles se réorganisent de manière à corriger les erreurs.

Nous illustrons maintenant quelle peut être la nature des liens non-covalents en prenant l'exemple des interactions présentes dans les acides nucléiques (ADN, ARN). La double hélice d'ADN est constituée de deux longues chaînes tenues ensemble par des liens hydrogène, lesquels sont formés lors de l'association complémentaire des bases azotées (Figure 1.3). L'adénine s'associe avec la thymine et la guanine se lie avec la cytosine. Un aspect remarquable de la formation de l'ADN est la complémentarité des bases azotées, grâce à la formation de liens hydrogène de manière bien ordonnée. La reconnaissance des bases conduit à la formation d'une structure hélicoïdale. Ce patron de reconnaissance pourrait être utilisé comme modèle dans la synthèse des nanomolécules. L'utilisation des unités de reconnaissance capables de faire plusieurs liens de manière bien définie permettrait au chimiste de prévoir la formation d'une structure supramoléculaire.

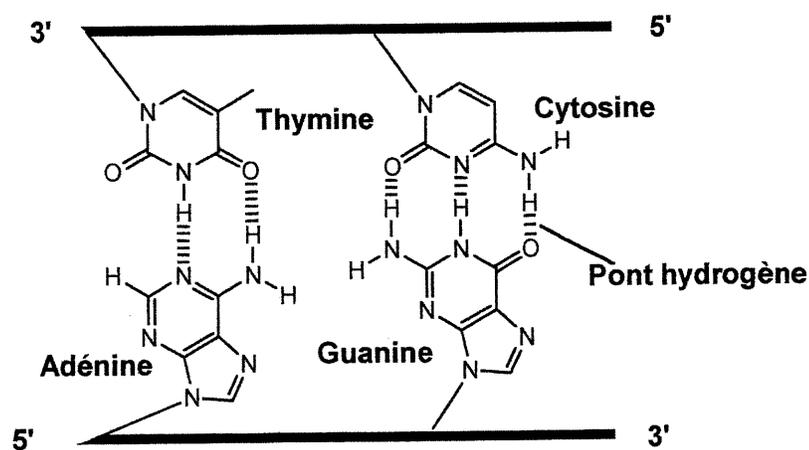


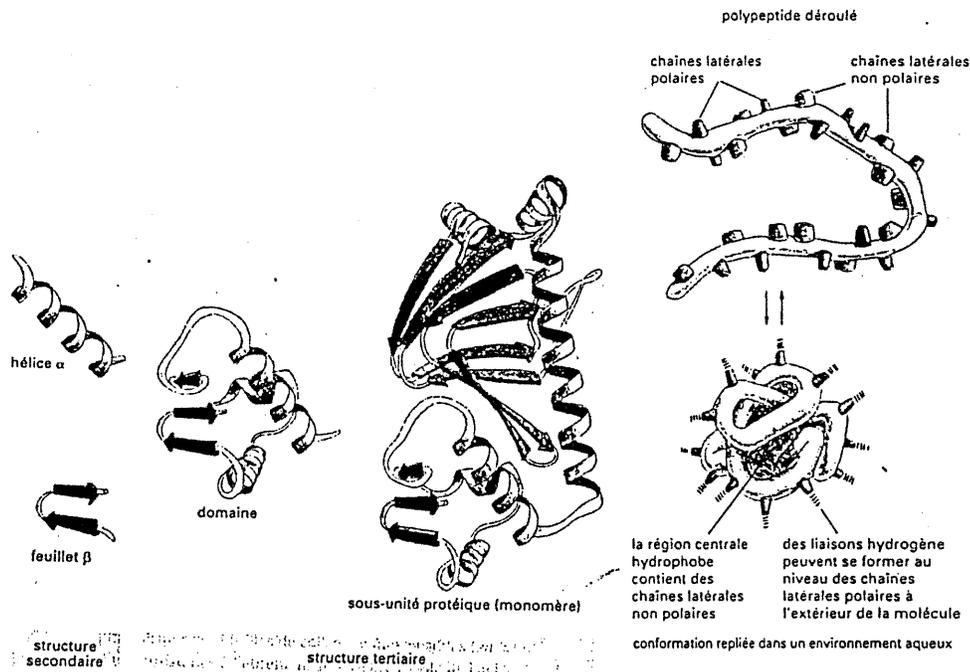
Figure 1.3 : Patron de reconnaissance très spécifique entre guanine et cytosine et entre adénine et thymine dans l'ADN¹⁴.

Encore une fois, ce processus d'auto-assemblage est un processus en équilibre qui permet l'association et la dissociation des deux chaînes pour permettre la correction des erreurs produites lors de l'auto-assemblage. Cela nous montre un des avantages des liens non-covalents: ils sont assez forts pour maintenir la stabilité d'un agrégat très grand, mais ces interactions sont relativement faciles à défaire pour permettre la dissociation des molécules, sans un effort énergétique très grand.

La formation de la structure tridimensionnelle d'une protéine est un autre exemple pertinent d'un processus d'auto-assemblage. Elle est spécifique à chaque protéine et détermine comment la protéine fonctionnera. Dans un premier temps, les acides aminés voisins dans les chaînes polypeptidiques de la protéine s'associent à l'aide de ponts hydrogène; ils forment ainsi, entre autre, des hélices et des feuillets pliés. Ensuite, les feuillets et les spirales s'assemblent spontanément pour acquérir une conformation particulière; la structure tridimensionnelle est alors atteinte (Figure 1.4a)¹⁷. La stabilité de la structure est assurée par plusieurs types de liaisons non-covalentes: interactions électrostatiques entre groupes chargés, ponts hydrogène, interactions de van der Waals, interactions des groupements avec l'eau et l'effet hydrophobe produit par les interactions des groupes non polaires avec l'eau^{14,16}.

Un des facteurs les plus importants qui gouvernent cet assemblage est la distribution des chaînes latérales polaires et non-polaires des acides aminés. Les groupements hydrophobes tendent à être ensemble à l'intérieur de la protéine, pour éviter ainsi le contact avec l'eau. De l'autre côté, les fonctions polaires se positionnent à l'extérieur ou sur la surface de la protéine pour interagir avec l'eau et avec d'autres molécules polaires. Mais pour atteindre la conformation la plus stable, il faut que les groupes fonctionnels responsables des liens soient à la bonne position dans la chaîne; cela signifie que l'information nécessaire pour l'assemblage doit être inscrite dans les séquences d'acides aminés. La preuve que l'information se retrouve dans les acides aminés est donnée lorsqu'une protéine est dénaturée. Ainsi, l'ajout d'un agent dénaturant produit le dépliement de la chaîne polypeptidique, donnant une chaîne flexible. Quand cet agent est enlevé, la protéine est capable dans certains

circonstances de se replier spontanément pour retrouver la conformation initiale (Figure 1.4b)^{14,16}. Cependant, dans certains cas la dénaturation d'une protéine peut être irréversible. Le repliement d'une protéine peut être irréversible lorsqu'elle subit des changements au niveau de liens covalents ou suite à la perte d'un cofacteur nécessaire pour retrouver son état initial¹⁷.



(a)

(b)

Figure 1.4 : (a) Deux niveaux d'organisation d'une protéine. Le premier niveau de repliement à partir de la séquence des acides aminés est la structure secondaire. La structure tertiaire résulte de l'association des feuillets β et des hélices α . (b) Illustration de la manière dont une protéine se replie dans une conformation globulaire¹⁴.

La formation du virus TMV, de l'hélice double d'ADN et du motif de repliement de la chaîne polypeptidique d'une protéine nous montre le pouvoir très grand de la biologie dans la construction de structures supramoléculaires stables à l'aide des liens non-covalents. Ces exemples et plusieurs autres ont aidé à comprendre les mécanismes d'auto-assemblage et les interactions non-covalentes.

1.3) SYNTHÈSE SUPRAMOLÉCULAIRE PAR L'AUTO-ASSEMBLAGE MOLÉCULAIRE

À partir des connaissances acquises des systèmes biologiques, les chimistes ont appliqué des méthodes de synthèse basée sur l'auto-assemblage moléculaire. L'auto-assemblage moléculaire comprend l'association spontanée des molécules pour former des agrégats structurés, stables et liés par des liens non-covalents^{13,18}. L'information nécessaire pour que ce processus se produise doit être incorporée dans les sous-unités moléculaires; cette information permettra, de manière bien définie et prévisible, la formation des liens non-covalents et des agrégats moléculaires très stables. Ainsi, les chimistes créent des molécules pouvant s'organiser elles-mêmes dans des complexes nanomoléculaires à travers des sites de reconnaissance intermoléculaire. Le succès dans l'obtention des nanostructures par auto-assemblage se situe alors dans la compréhension de la nature des liens non-covalents.

La chimie supramoléculaire développe des outils permettant d'appréhender ce type d'association¹⁹. Elle étudie les entités organisées de très grande complexité, résultant de l'association de deux ou de plusieurs espèces chimiques tenues ensemble par des forces intermoléculaires. Son but est de comprendre et de contrôler les liens intermoléculaires dans la formation des agrégats supramoléculaires¹⁹.

Un grand nombre de structures supramoléculaires ont été synthétisées en solution ou à l'état solide. Les principes d'association et les interactions intermoléculaires sont à peu près les mêmes en solution et à l'état solide. Cependant, les structures supramoléculaires à l'état liquide et à l'état solide ont été classées séparément dans deux domaines de la chimie supramoléculaire, la reconnaissance moléculaire et la construction cristalline ou "crystal engineering"¹⁹.

La reconnaissance moléculaire est un processus d'auto-assemblage moléculaire qui comprend généralement la combinaison des molécules avec des points complémentaires. La reconnaissance moléculaire a été très étudiée par les chimistes qui s'intéressent aux processus biologiques et la catalyse enzymatique²⁰.

La construction cristalline est aussi un processus d'auto-assemblage moléculaire et la cristallisation est sa voie synthétique. Cela consiste à étudier les interactions moléculaires et les phénomènes de reconnaissance dans un ensemble cristallin afin de construire de nouveaux matériaux et d'exécuter des réactions à l'état solide^{20,21}. Pour résumer, on peut dire que ces deux domaines de la chimie supramoléculaire sont des voies synthétiques supramoléculaires qui utilisent les liens non-covalents pour assembler des molécules dans un complexe unique supramoléculaire.

Le présent mémoire traite de la construction, à l'aide des interactions non-covalentes, des complexes supramoléculaires à l'état solide. Nous présenterons les interactions les plus souhaitables pour contrôler ou prévoir l'auto-assemblage à l'état cristallin; nous donnerons aussi quelques exemples des structures supramoléculaires à l'état solide. Finalement, nous expliquerons une voie synthétique pour la formation de nouveaux matériaux organiques très ordonnés basée sur les principes de la construction cristalline. Cette nouvelle voie est utilisée dans les travaux du présent mémoire.

1.4) LA CRISTALLISATION DES MOLÉCULES ORGANIQUES: UNE VOIE SYNTHÉTIQUE POUR CRÉER DES STRUCTURES SUPRAMOLÉCULAIRES PAR AUTO-ASSEMBLAGE

Une des méthodes de synthèse supramoléculaire qui fait appel aux principes d'auto-assemblage et aux liens non-covalents est la cristallisation²¹. Un cristal résulte de l'association d'un nombre très grand de molécules par des interactions non-covalentes. Le cristal dans son ensemble est une structure supramoléculaire^{20,22}. De plus, le processus d'auto-assemblage dans la cristallisation présente plusieurs caractéristiques communes aux processus biologiques d'auto-assemblage: la cristallisation utilise exclusivement des interactions non-covalentes et elle est un processus potentiellement réversible. Elle fait une discrimination des molécules basée sur la forme, la taille, les interactions et les propriétés électroniques. Les

molécules incapables de former des liens intermoléculaires ou celles qui perturbent l'ensemble supramoléculaire sont exclues du processus d'auto-assemblage. La cristallisation conduit ainsi à des complexes supramoléculaires dans lesquels le respect des interactions intermoléculaires est maintenu même si le niveau énergétique de tout l'ensemble est élevé. De plus, la cristallisation illustre deux des avantages de l'auto-assemblage, qui sont l'efficacité et la rapidité dans la synthèse supramoléculaire sous des conditions très douces^{5,21}.

La cristallisation des molécules organiques est à la base de la construction cristalline ou "crystal engineering"²⁰⁻²². La compréhension de l'association des molécules dans la nucléation et la croissance du cristal, la prédiction de la structure cristalline, et le contrôle des liens intermoléculaires qui déterminent l'empilement des molécules dans les cristaux organiques sont les objectifs principaux de la construction cristalline²⁰⁻²².

1.5) INTERACTIONS NON-COVALENTES DANS LA CONSTRUCTION CRISTALLINE

Les systèmes biologiques utilisent remarquablement bien les liens non-covalents pour former des structures supramoléculaires^{13,17}. Dans la synthèse organique, le succès dans l'obtention des structures nanomoléculaires ordonnées et stables dépend de la maniabilité des liens intermoléculaires pour induire de manière bien définie l'agrégation des molécules. Par exemple, les interactions de van der Waals, les forces d'empilement π - π et les interactions hydrophobes sont des interactions qui peuvent être considérées pour régir la construction des agrégats organiques ordonnés¹⁸. En effet, leur utilisation est plutôt limitée car ce sont des forces non-directionnelles. Pour cette raison, leur application de manière bien définie dans la construction supramoléculaire est difficile. Par contre, les liaisons hydrogène possèdent un caractère directionnel et sélectif qui a été utilisé pour la construction des complexes supramoléculaires ordonnés. Les liens hydrogène sont relativement

forts et directionnels²³. Ces caractéristiques font d'eux d'excellents conducteurs dans l'alignement des molécules dans un cristal²⁰⁻²². On peut également mentionner les liens de coordination entre des ions métalliques et des ligands organiques qui sont aussi des candidats pour la construction des solides cristallins très ordonnés. Ils possèdent un caractère directionnel, conféré par la géométrie de coordination du métal²⁴.

1.5.1) Pont hydrogène : lien non-covalent fort et directionnel.

Un pont hydrogène, généralement représenté par $D-H \cdots A$, est une interaction entre un atome d'hydrogène, lié à un atome électronégatif (**D**), et un atome **A** électronégatif qui possède des paires d'électrons libres ou des électrons π susceptibles d'être polarisés. Les atomes **D** et **A** sont appelés respectivement donneur et accepteur de ponts hydrogène. La liaison hydrogène se produit à cause du déplacement des électrons du lien $D-H$ vers **D**, sous l'effet de la différence d'électronégativité entre **D** et **H**; ce déplacement des électrons rend le proton de l'atome d'hydrogène vulnérable à l'attraction que peut exercer sur lui un doublet libre de **A**²³.

Normalement, la force des ponts hydrogène se situe entre celle d'un lien covalent faible et celle d'une interaction de van der Waals. Par exemple, la force des liaisons hydrogène peut varier entre 1 kcal mol^{-1} pour les interactions $D-H \cdots \pi$ et 13 kcal mol^{-1} pour le lien $Cl-H \cdots Cl^{-1}$ ²⁵.

La géométrie des ponts hydrogène a été très étudiée par des méthodes statistiques²⁶ et par des études de diffraction des rayons-X²⁷⁻²⁸. Des observations très importantes ont ainsi été permises pour la compréhension des ponts hydrogène dans des situations ou environnements différents. Par exemple, l'angle de la liaison $D-H \cdots A$ établit le caractère directionnel du pont hydrogène; cet angle peut être égal à 180° , pour les ponts hydrogène très directionnels, mais l'angle peut varier et avoir une valeur allant jusqu'à 120° ²⁶⁻²⁸.

1.5.2) Les ponts hydrogène comme un outil de travail dans la construction supramoléculaire à l'état solide: exemples des complexes supramoléculaires organiques très ordonnés.

Les acides carboxyliques sont des groupements bien connus pour la formation de ponts hydrogène. Ils peuvent former deux patrons d'association, soient une forme dimère ou une forme chaîne appelée catamère (Figure 1.5).

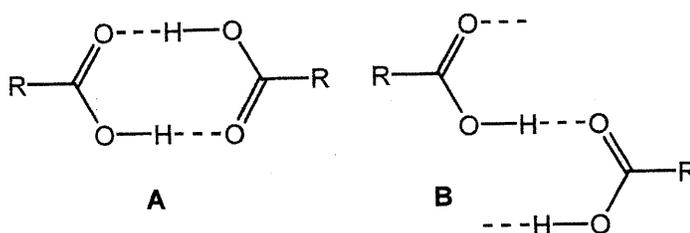


Figure 1.5: Patrons d'association des acides carboxyliques: A) dimère; B) catamère.

La préférence dans la formation d'un des deux patrons est dictée par la taille du groupement R dans RCOOH. Les acides contenant des groupements petits, par exemple l'acide formique et l'acide acétique, forment des catamères à l'état solide; la plupart des autres acides forment des dimères, particulièrement les acides aromatiques²⁹.

Le dimère d'acides carboxyliques est un motif de reconnaissance qui a été utilisé pour former une variété très grande de structures supramoléculaires. Par exemple, les acides téréphtalique (1)³⁰ et isophtalique (2)³¹ forment des rubans unidimensionnels. L'acide trimésique (3) est une molécule symétrique avec trois points adhésifs qui forme un feuillet en deux dimensions, tenu par des ponts hydrogène (Figure 1.6)³². Ces structures supramoléculaires se forment par un processus d'auto-assemblage dirigé par les ponts hydrogène.

Les groupes amide ont aussi été grandement utilisés pour induire l'auto-assemblage moléculaire. Lauher et collaborateurs ont fait le design de solides organiques dans lesquels les groupes amide participent à des ponts hydrogène pour

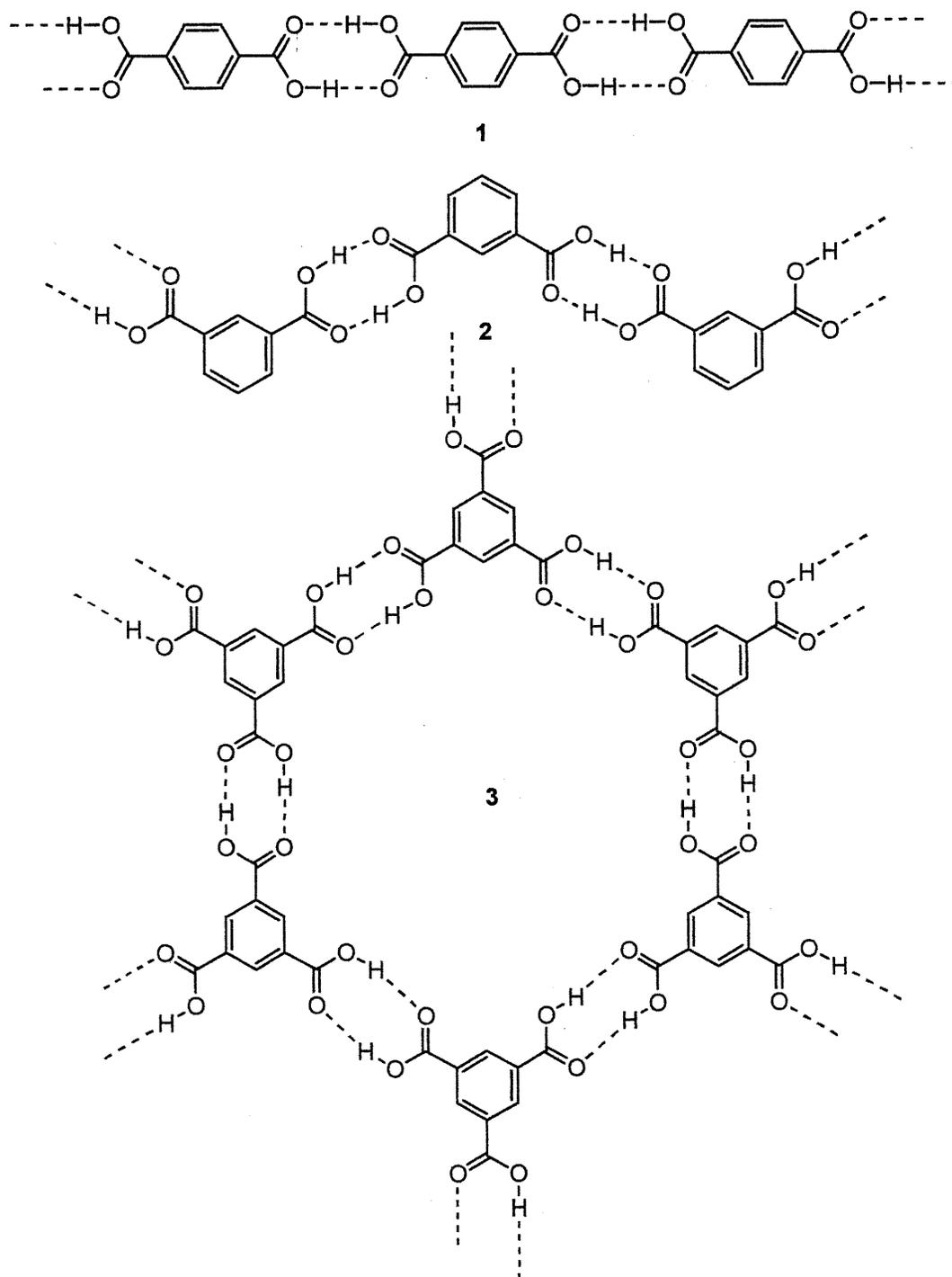


Figure 1.6 : Exemples de structures supramoléculaires contenant le motif du dimère d'acide carboxylique: sous forme de ruban unidimensionnel (1 et 2) et de feuillet en deux dimensions (3).

former des agrégats supramoléculaires de manière prévisible³³. Les molécules qu'ils ont créées sont des acides uréylènedicarboxyliques **4**, lesquels contiennent deux fonctionnalités, des groupes carboxyliques dans les extrémités et des groupes fonctionnels urée dans le milieu. Ces groupes induisent la formation des feuillets très stables, liés dans deux directions par les groupes carboxyliques et urée (Figure 1.7).

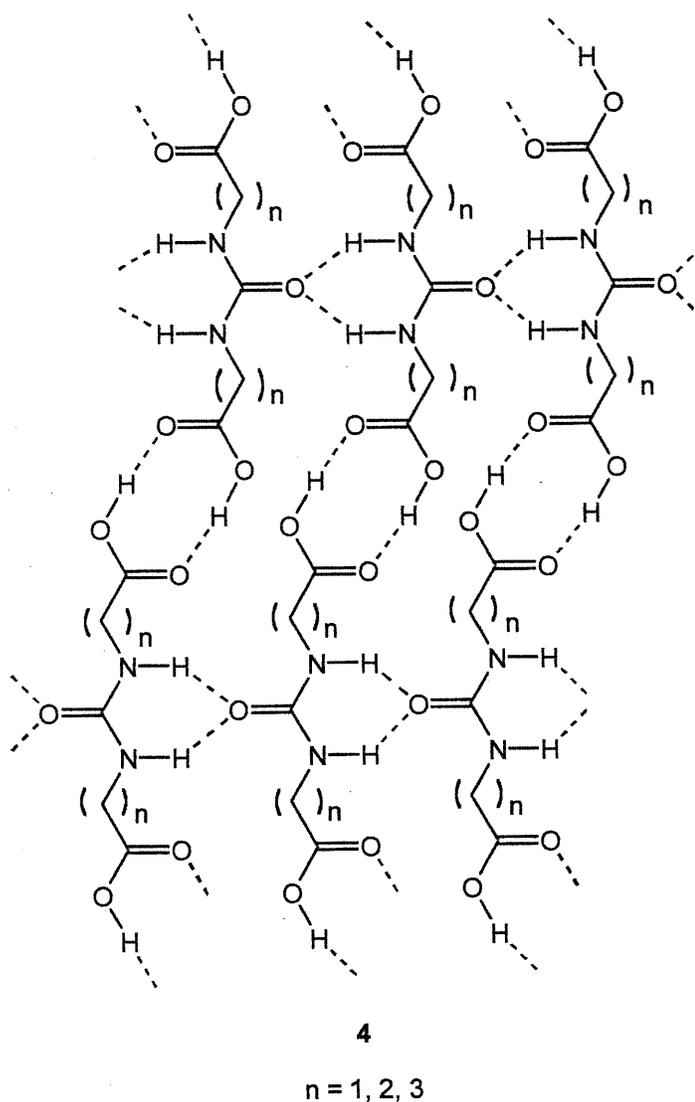


Figure 1.7 : Feuillet créé à l'aide de groupes carboxyliques et urée.

La mélamine (5) et l'acide cyanurique (6) forment à l'état cristallin un feuillet en deux dimensions (Figure 1.8)³⁴. Whitesides et collaborateurs ont étudié la reconnaissance très complémentaire entre différentes molécules de mélamine et des acides barbituriques substitués^{35,36}. Par exemple, la structure cristalline formée à partir des composés 7 et 8 dépend des interactions stériques des substituants. Quand les substituants sur les groupes phényles de la mélamine sont petits (CH₃, F, Cl, Br, I) (Figure 1.9a), des agrégats supramoléculaires sous forme de rubans sont construits. Lorsque les substituants sont des esters, méthyle ou éthyle, les agrégats ont la forme d'une bande en zig-zag (Figure 1.9b). Cependant, quand les substituants sont des groupes butyles, un cycle est formé (Figure 1.9c)³⁷.

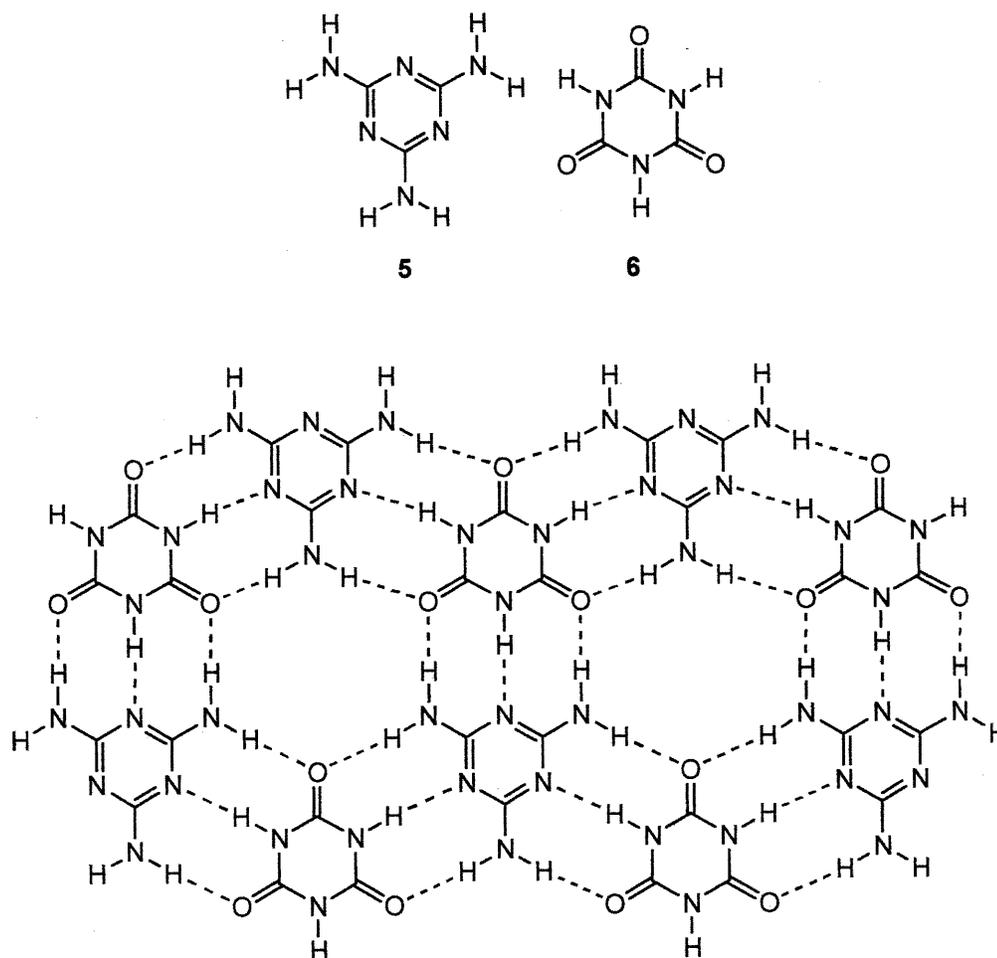


Figure 1.8 : Feuillet formé par la mélamine (5) et l'acide cyanurique (6) à l'aide des liaisons hydrogène.

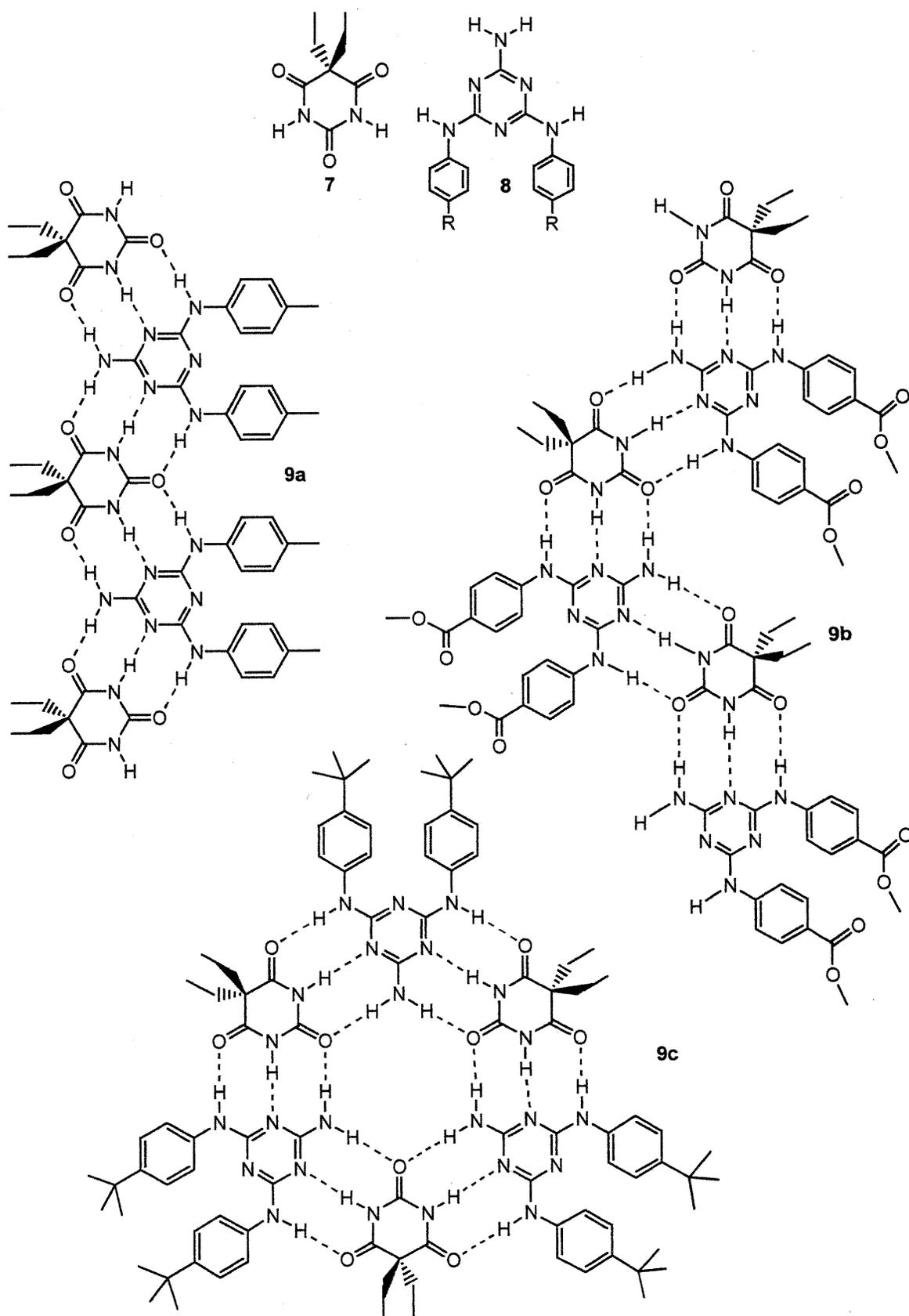


Figure 1.9: Structures formées par 7 et 8 à l'aide des liaisons hydrogène: a) ruban; b) zig-zag; c) agrégat cyclique.

Ces exemples nous montrent qu'un grand nombre de sous-unités avec des formes et des orientations différentes peuvent être utilisées pour construire des solides cristallins très ordonnés. La réussite dans la construction supramoléculaire dépend de l'exploitation des interactions intermoléculaires très directionnelles.

La recherche en chimie supramoléculaire prend de plus en plus d'importance et les connaissances dans la construction des solides ordonnés s'agrandissent. Une nouvelle stratégie de synthèse des composés supramoléculaires est la tectonique moléculaire, qui utilise les principes d'auto-assemblage et des liens intermoléculaires pour construire des structures supramoléculaires très ordonnées.

1.6) LA TECTONIQUE MOLÉCULAIRE: UNE VOIE SYNTHÉTIQUE INNOVATRICE POUR LA CONSTRUCTION DE COMPOSÉS SUPRAMOLÉCULAIRES

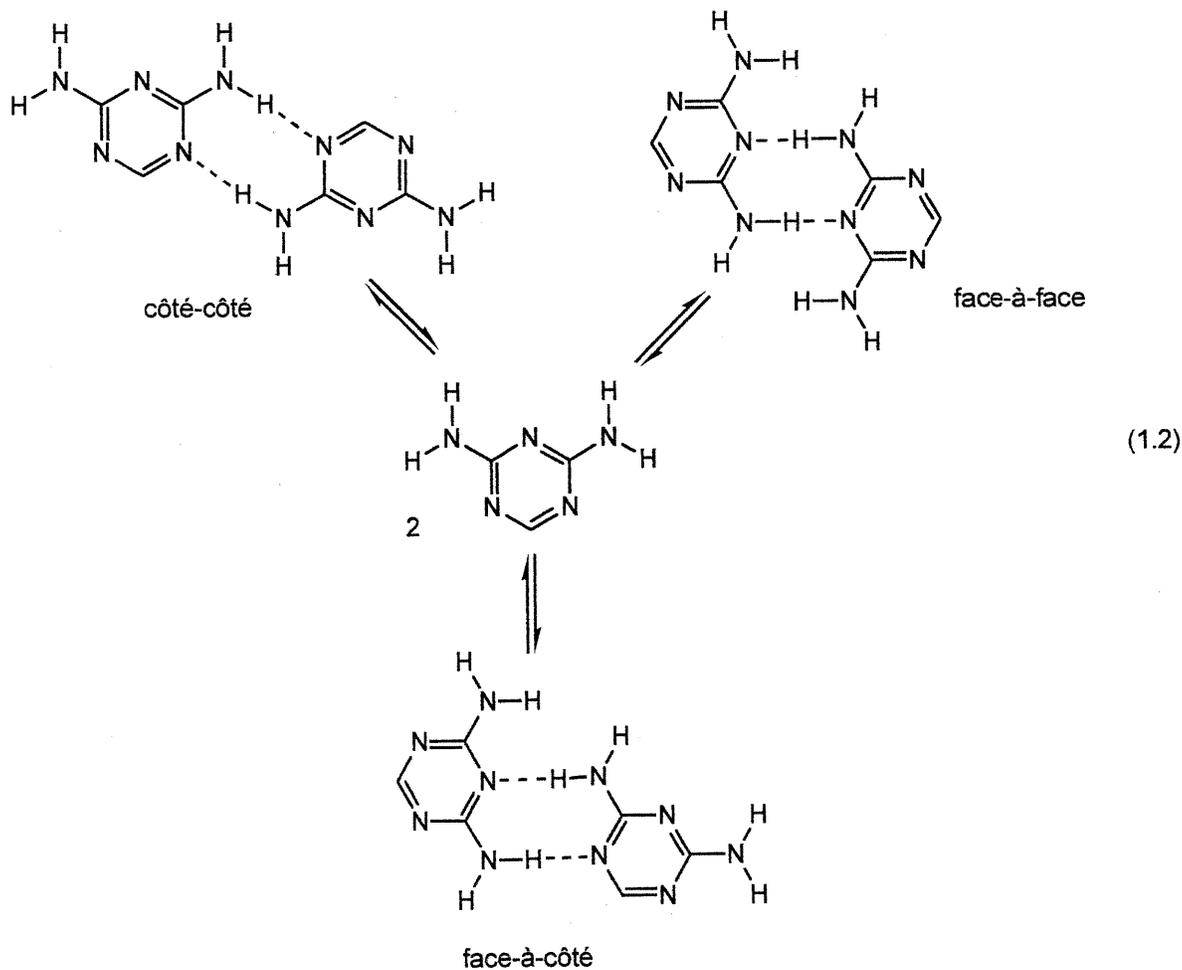
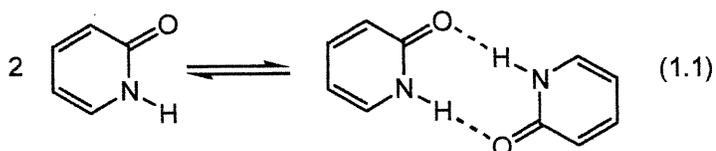
Le design des matériaux ordonnés est un défi qui passionne les chimistes¹⁹⁻²¹. Une stratégie innovatrice pour la construction des matériaux ordonnés est apparue récemment inspirée à partir des principes de la construction cristalline. La tectonique moléculaire est une stratégie de synthèse supramoléculaire³⁸. Elle repose sur la création des molécules avec des interactions spécifiques qui induisent, sous contrôle géométrique, l'assemblage des agrégats de manière très ordonnée.

Ces molécules ont été appelées des *tectons*, mot dérivé du grec signifiant constructeur, car elles possèdent des propriétés très utiles dans la construction supramoléculaire. Les tectons servent de blocs constructeurs pour des agrégats ordonnés; ils contiennent toutes les informations nécessaires pour orienter l'association et pour prédéterminer quelle architecture sera formée³⁸.

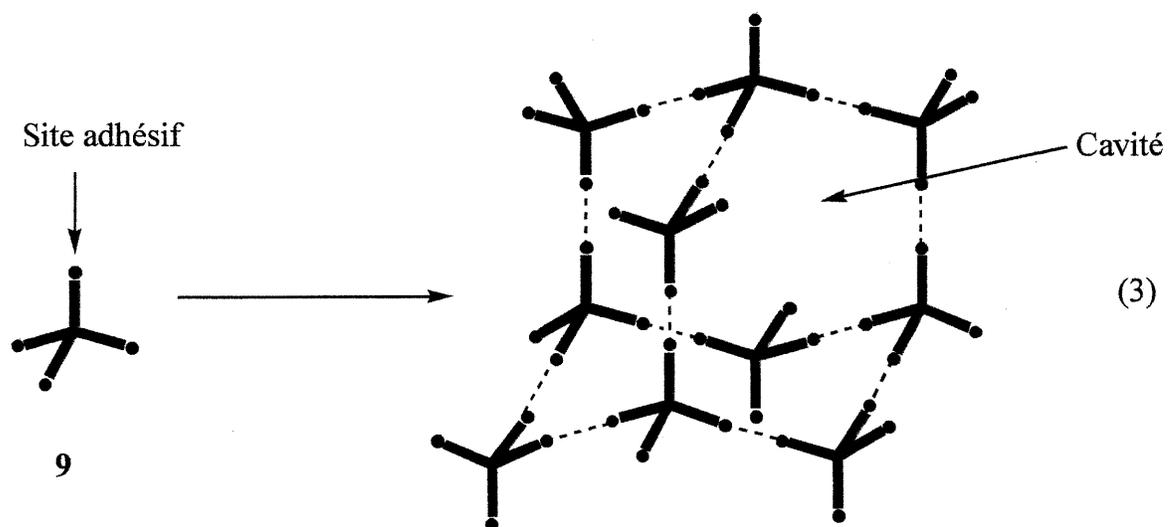
Il a été démontré que les unités tectoniques peuvent être construites en ajoutant dans une molécule de géométrie bien déterminée plusieurs groupements qui forment des interactions non-covalentes. Parmi ces interactions, les ponts hydrogène sont les interactions propices à conduire l'assemblage tectonique. En effet, ils sont

suffisamment forts pour maintenir la stabilité du réseau tectonique, tout en permettant cependant la dissociation des tectons. De plus, les ponts hydrogène sont directionnels. Cette caractéristique permet de prévoir la géométrie du complexe tectonique.

Un nombre presque illimité de groupes fonctionnels peuvent être utilisés pour la tectonique moléculaire. Par exemple, la 2-pyridinone et la 2,4-diaminotriazine sont deux groupes particulièrement utiles parce qu'ils forment des ponts hydrogène. La 2-pyridinone forme un patron d'association dimérique (Équation 1.1). D'autre part, la 2,4-diaminotriazine produit trois motifs de reconnaissance, soient côté-côté, face-à-face ou face-à-côté (Équation 1.2).



Une illustration de la tectonique moléculaire peut être réalisée par un tecton hypothétique **9** dans l'équation 3. Ce tecton pourrait posséder des bras ou branches plus ou moins flexibles dans lesquelles on placerait des pyridones, des diaminotriazines, ou d'autres groupes adhésifs (•). Ces points adhésifs permettraient, par un processus d'auto-assemblage, la formation d'un réseau diamantoïde ou un autre réseau tridimensionnel (équation 3). Des composés très simples comme H_2O , $H_2PO_4^-$ et l'acide 1,3,5,7-adamantanetétracarboxylique s'associent de cette manière pour former des réseaux tridimensionnels retenus à l'aide de ponts hydrogène³⁹. Ce concept a été généralisé pour créer un grand nombre de matériaux ordonnés et a donné naissance au domaine très actif de la tectonique moléculaire.



En effet, il a été établi que la tectonique moléculaire peut être utilisée pour créer des réseaux diamantoïdes avec des tailles différentes en faisant varier la structure du tecton **9**. En général, ces réseaux possèdent un volume vide grand, des cavités et des pores volumineux, permettant l'inclusion, l'exclusion et l'échange sélectif des molécules invitées à l'intérieur. Par exemple, les tectons **10-12**³⁸ ont été synthétisés et cristallisés afin de montrer le pouvoir de la tectonique moléculaire dans la construction des matériaux organiques poreux. Ces tectons s'associent à l'aide des ponts hydrogène pour former de réseaux diamantoïdes selon l'équation 3.

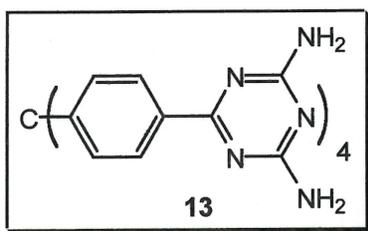
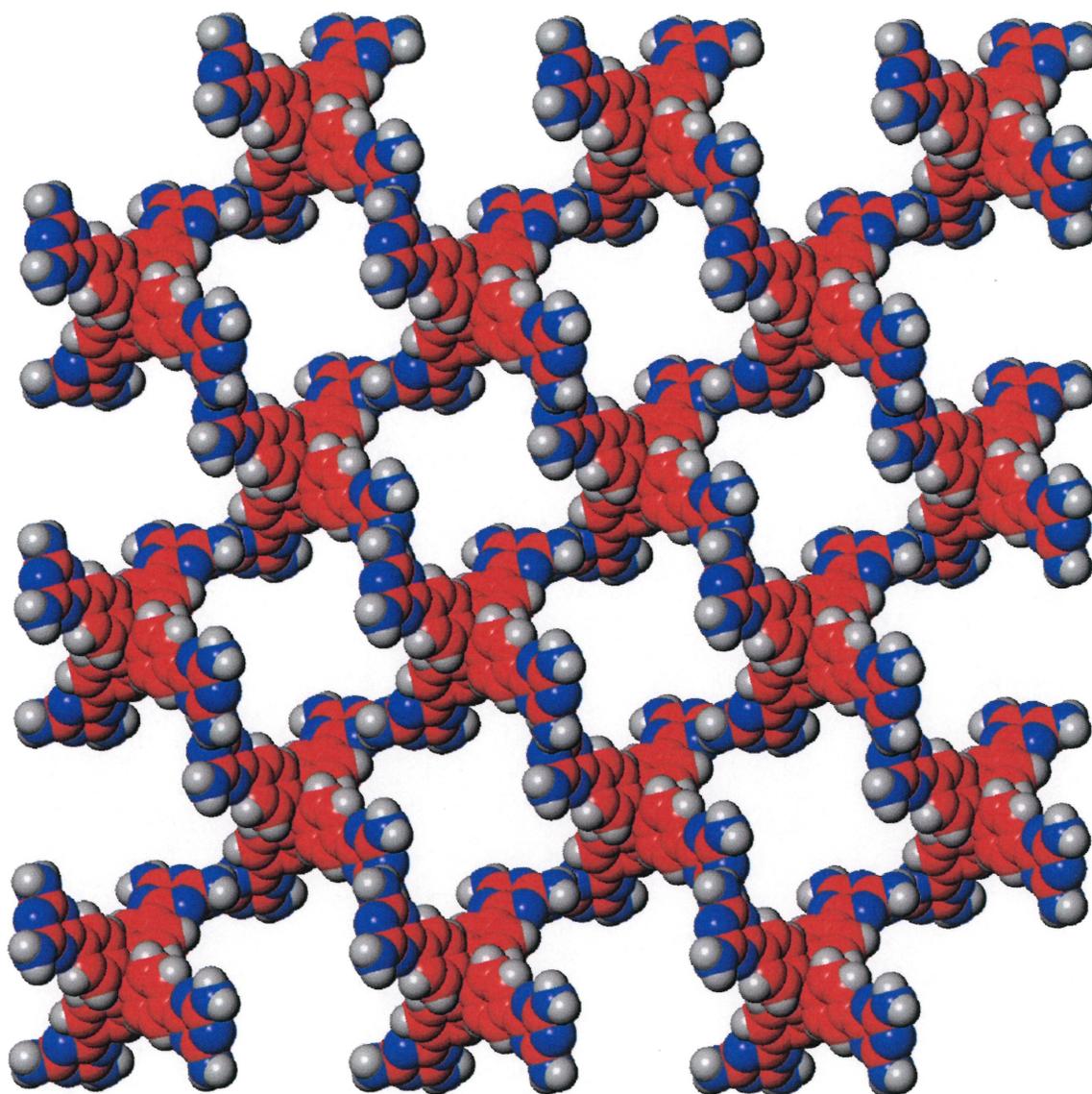


Figure 1.10 : Vue du réseau moléculaire poreux présent dans le cristal du composé d'inclusion $13 \bullet 1 \text{ HCOOH} \bullet 4 \text{ dioxane}$. Sur cette image, les atomes de carbone sont représentés en rouge, les atomes d'hydrogène en gris et les atomes d'azote en bleu. Cette vue (selon l'axe c), parallèle à l'axe des canaux, présente la section des huit canaux adjacents, lesquels possèdent un diamètre de 12 Å. Les molécules incluses d'acide formique et de dioxane ont été enlevées pour plus de clarté.

1.7) OBJECTIFS VISÉS PAR LES TRAVAUX DU PRÉSENT MÉMOIRE

Dans ce mémoire, nous résumons des travaux basés sur la tectonique moléculaire qui représentent une extension importante du sujet: la création de nouveaux réseaux tectoniques poreux qui sont chargés et permettent l'inclusion, l'exclusion et l'échange sélectif des ions.

Afin de réaliser nos objectifs, nous avons trouvé une stratégie simple et efficace pour former des tectons chargés qui possèdent les caractéristiques nécessaires pour produire des réseaux poreux. Ces tectons s'associent à l'aide des ponts hydrogène pour former, à l'état cristallin, des agrégats ordonnés possédant des canaux pour permettre l'échange des ions.

CHAPITRE 2

RÉSEAUX TECTONIQUES POREUX CHARGÉS

2.1) INTRODUCTION

2.1.1) Réseaux moléculaires poreux semblables aux zéolites.

Les zéolites forment des réseaux cristallins inorganiques chargés avec un degré de porosité très élevé⁴⁰. Ces matériaux ont trouvé des applications importantes dans le domaine industriel; par exemple, ils servent d'absorbants (tamis moléculaires), de catalyseurs hétérogènes sélectifs en forme et en taille et de substances pour l'échange d'ions. Une caractéristique importante des zéolites est leur stabilité très élevée.

La création de matériaux moléculaires poreux a suscité un grand intérêt, car les applications potentielles de ces matériaux pourraient ressembler à celles des zéolites^{19,41}. La recherche dans la construction de matériaux moléculaires poreux ne se limite pas à copier le modèle des zéolites; son objectif est plutôt d'aller plus loin en créant des matériaux plus sophistiqués et plus faciles à construire qui prennent avantage du caractère moléculaire du réseau. Par exemple, on essaie de créer, par un processus d'auto-assemblage, des matériaux avec des canaux et des cavités facilement modifiables et avec des groupes fonctionnels pouvant servir dans des réactions chimiques à l'intérieur du réseau. Ce genre de structure poreuse fonctionnalisée n'existe pas chez les zéolites.

La tectonique moléculaire a contribué à faire avancer la recherche dans la construction de réseaux moléculaires chargés semblables aux zéolites. Un exemple illustrant le pouvoir de création de la tectonique moléculaire a été réalisé dernièrement grâce au tecton tétraédrique **14**⁴². Par la cristallisation de son sel tétraphénylphosphonium (PPh_4^+), ce tecton anionique forme un réseau

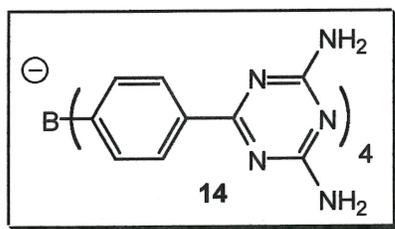
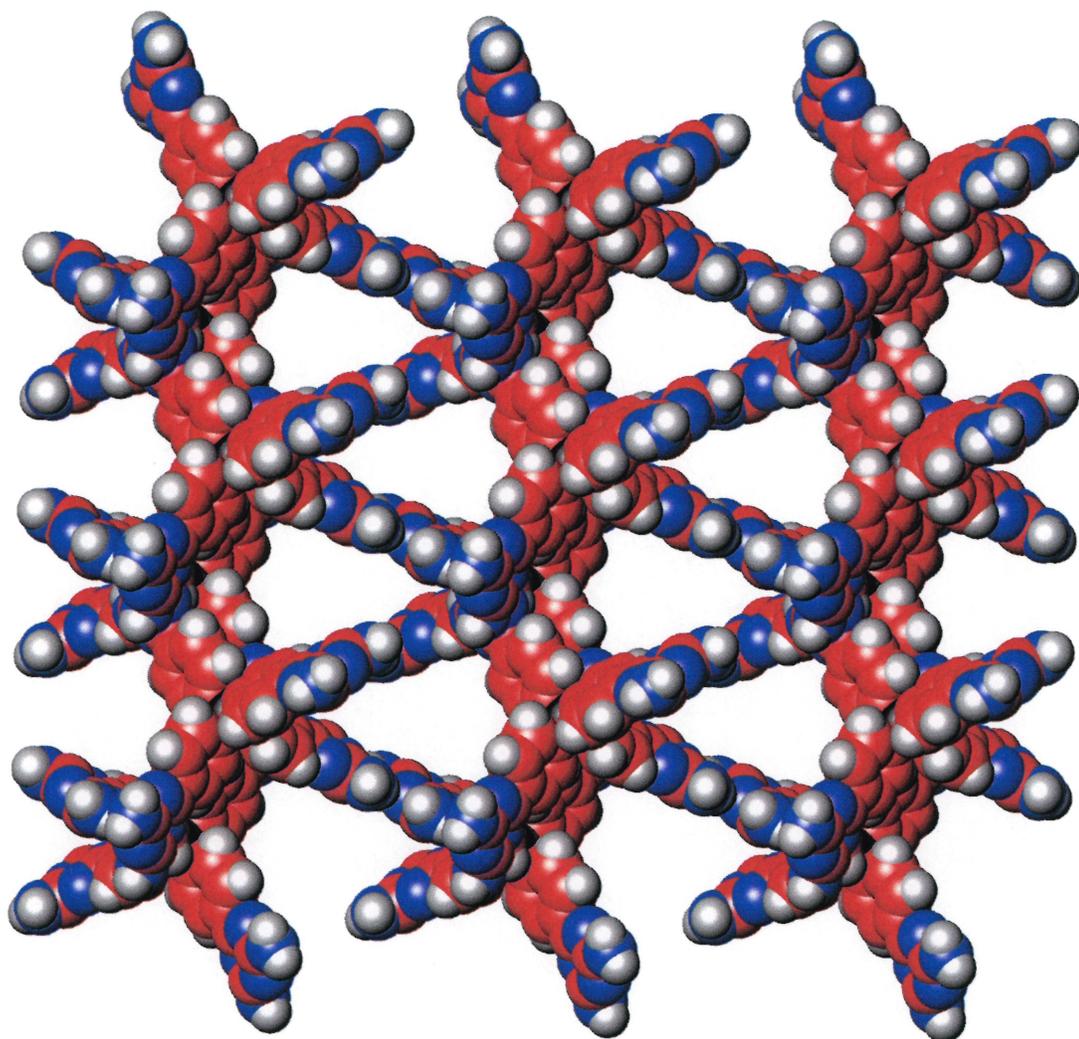


Figure 2.1 : Vue (selon l'axe c) du réseau moléculaire poreux présent dans le cristal du composé d'inclusion $14 \cdot PPh_4^+ \cdot 20 \text{ DMSO} \cdot n \text{ H}_2\text{O}$. Sur cette image, les atomes de carbone sont représentés en rouge, les atomes d'hydrogène en gris, les atomes d'azote en bleu et les atomes de bore en noir. Ce tecton anionique génère par un processus d'auto-assemblage un réseau poreux dont la cohésion est assurée par des ponts hydrogène. Cette vue parallèle à l'axe des canaux présente la surface des huit canaux adjacents, lesquels possèdent des dimensions égales à $8 \times 12 \text{ \AA}$.

chargé très poreux dont la cohésion est assurée par des ponts hydrogène (Figure 2.1). Une caractéristique notable de ce réseau est le volume occupé par les molécules de solvant qui représentent 75 % du volume du cristal. L'espace disponible pour introduire des molécules volumineuses est donc très important et ce réseau pourrait servir d'absorbant ou d'échangeur d'ions. Par exemple, il a été démontré que les cations inclus dans le réseau peuvent être échangés. Les cations volumineux PPh_4^+ , phénazinium et (R)-méthylbenzylammonium ont été introduits par un processus d'échange. Les canaux ne sont pas bloqués et l'échange d'ions est effectué sans détruire l'architecture du réseau⁴².

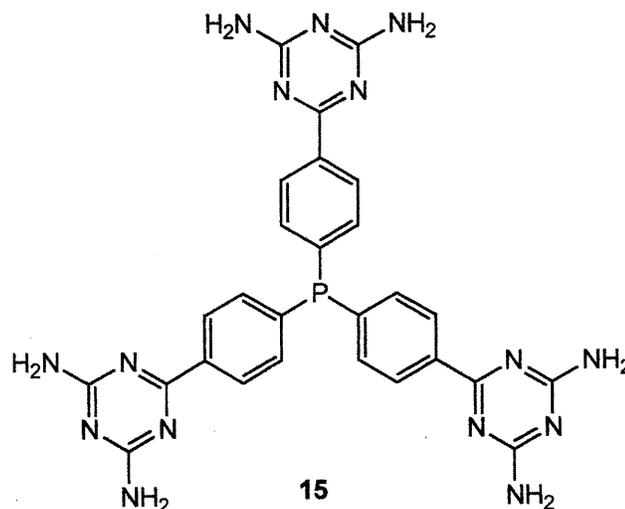
Cette étude nous a inspiré à faire l'exploration de nouveaux tectons chargés. Les travaux du présent mémoire comprennent l'exploration des tectons cationiques avec de nouvelles formes géométriques pour servir dans la construction d'agrégats tridimensionnels. Notre premier objectif était de chercher une manière simple et efficace de synthétiser des tectons chargés possédant les caractéristiques nécessaires pour produire des réseaux moléculaires poreux. De plus, ces tectons s'associeraient à l'aide de ponts hydrogène pour former des agrégats ordonnés possédant des canaux, lesquels serviraient à faire l'échange d'ions. Notre choix s'est porté sur les sels phosphonium, dérivés à partir d'une phosphine contenant des sites de reconnaissance 2,4-diaminotriazine.

2.2) STRATÉGIE DE SYNTHÈSE DE TECTONS CATIONIQUES

2.2.1) Design d'unités tectoniques à partir de sels phosphonium.

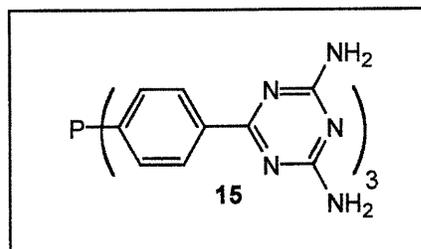
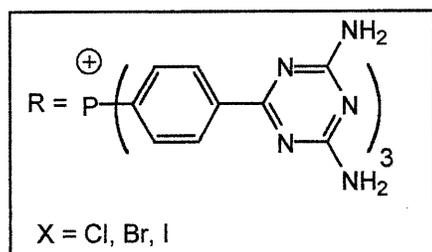
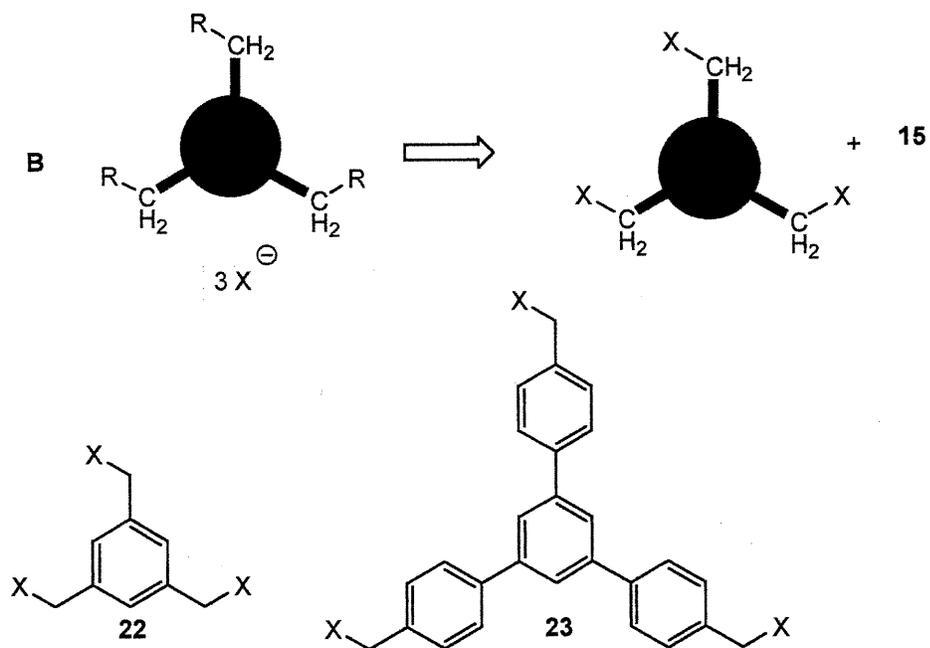
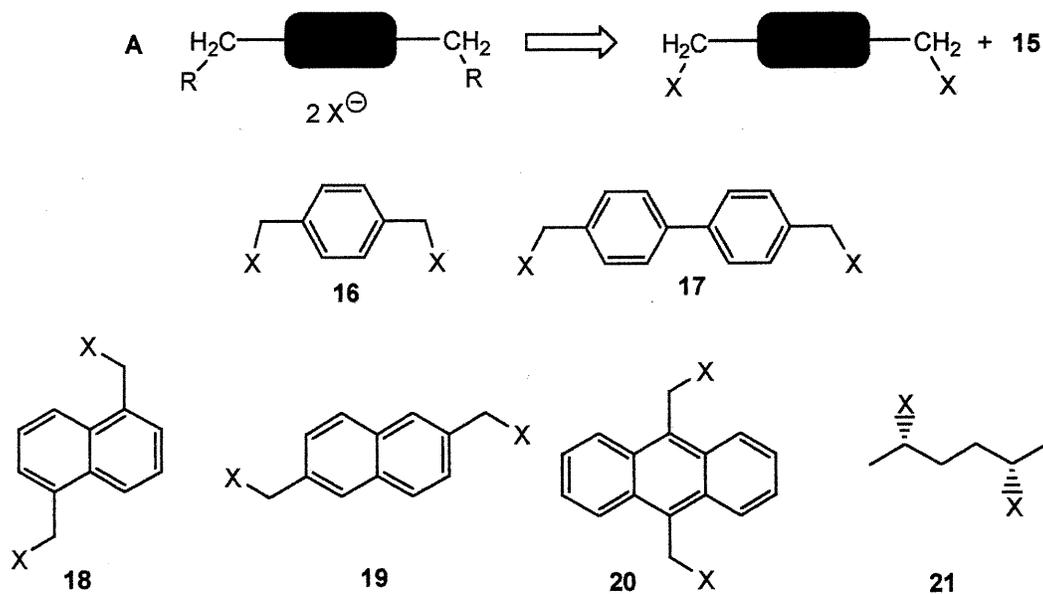
La stratégie de formation de sels phosphonium que nous avons choisie consiste à attacher une phosphine contenant des groupes 2,4-diaminotriazine sur un grand nombre de squelettes de géométrie différente. Cela nous permettrait de construire des unités tectoniques chargées très variées. Précisément, nous pensions construire une série de sels phosphonium à partir du composé tris[4-(2,4-diamino-

1,3,5-triazin-6-yl)phényl]phosphine (**15**), lequel contient des sites adhésifs 2,4-diaminotriazine. De plus, l'atome de phosphore est un très bon nucléophile capable d'effectuer des réactions de déplacement et de nous permettre de synthétiser des sels phosphonium facilement.



Par exemple, le Schéma 2.1 montre deux formes géométriques (linéaire **A** et trigonale **B**) qui pourraient être synthétisées à l'aide de la phosphine **15**. La forme linéaire **A** pourrait être créée avec des espaceurs plus au moins rigides comme le groupes p-xylyle (**16**), 4,4'-diméthyl-1,1'-biphényle (**17**), 1,5-diméthylnaphtyle (**18**), 2,6-diméthylnaphtyle (**19**) et 9,10-diméthylanthracényle (**20**). On pourrait choisir aussi des espaceurs contenant des stéréocentres (Schéma 2.1, **21**) dans le but de construire des réseaux chiraux qui seraient utilisés dans des processus énantiosélectifs. D'autre part, la deuxième forme trigonale **B** pourrait être synthétisée en attachant trois fois la phosphine **15** sur les squelettes 1,3,5-triméthylbenzyle (**22**) et le 1,3,5-tris(4-méthylphényl)phényle (**23**). Cela permettrait d'augmenter le nombre des ponts hydrogène et d'accroître ainsi la robustesse du réseau moléculaire.

SCHEMA 2.1

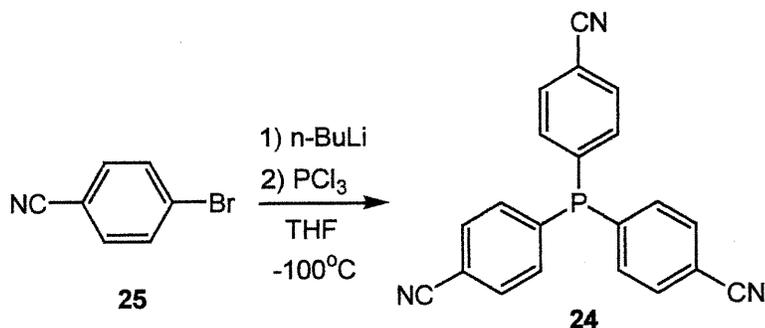


2.3) VOIE SYNTHÉTIQUE VERS DES TECTONS PHOSPHONIUM

2.3.1) Synthèse de la phosphine 15.

La phosphine **15** a été synthétisée à partir de la tris(4-cyanophényl)phosphine (**24**) (Schéma 2.3), laquelle peut être synthétisée selon deux voies différentes. La première voie commence avec le 4-bromobenzonitrile (**25**), qui est traité avec du n-butyllithium (n-BuLi) à -100°C suivi par l'ajout du trichlorure de phosphore, pour donner ainsi le composé **24** (Schéma 2.2)⁴³. Malheureusement, cette voie est très délicate, car les groupes nitrile sont sensibles au n-BuLi. Pour éviter toute réaction secondaire la température doit être maintenue à -100°C .

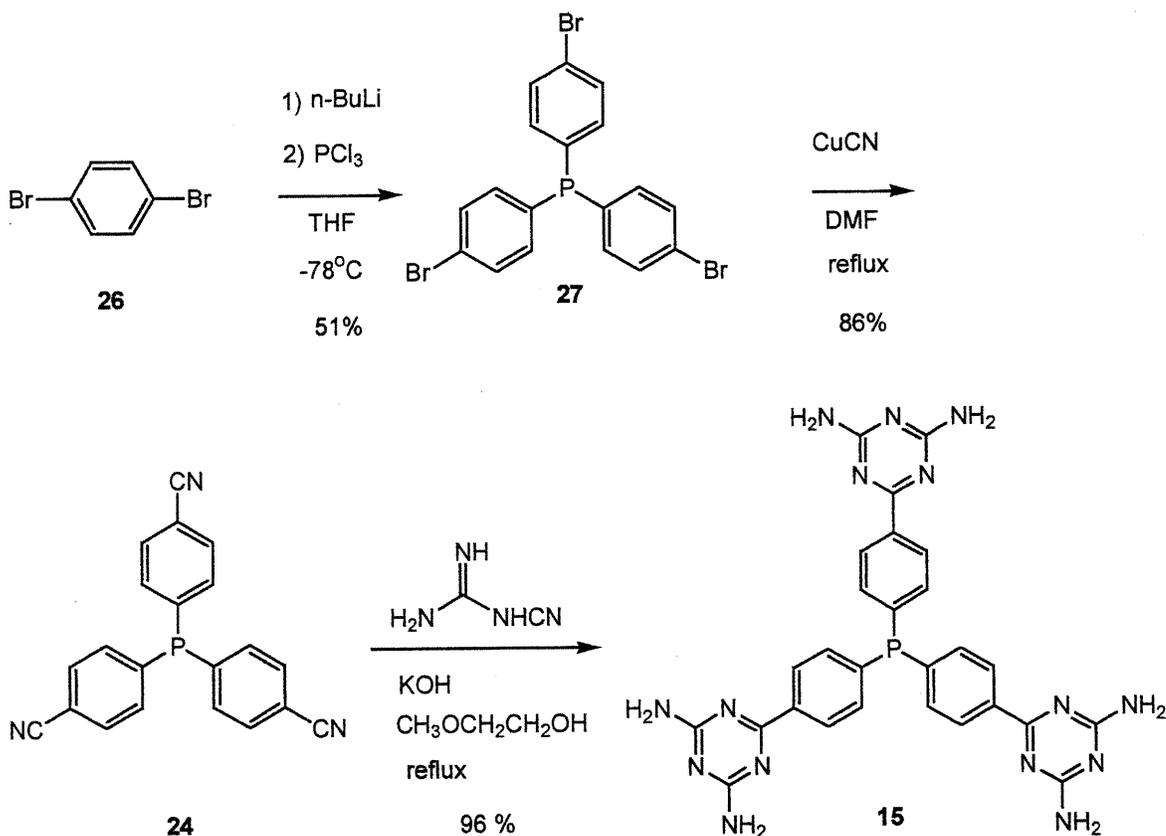
Schéma 2.2



Nous avons choisi en fait une deuxième voie, car les conditions de réaction sont moins délicates, les produits s'isolent facilement et les rendements sont acceptables. Cette voie comprend deux étapes (Schéma 2.3). Elle débute avec le 1,4-dibromobenzène (**26**) qui est traité avec du n-BuLi à -78°C suivi par l'ajout du PCl₃. Cela conduit au composé tris(4-bromophényl)phosphine (**27**)⁴³ avec un rendement de 51 %. La seconde étape pour la synthèse du composé **24** est la substitution des atomes de brome dans le composé **27** par une réaction avec du cyanure de cuivre⁴⁴. Cette réaction mène au composé désiré **24** avec un rendement de 86 %.

La synthèse du précurseur **15** des tectons cationiques comprend l'introduction des groupes 2,4-diaminotriazine (Schéma 2.3). Cette réaction a été effectuée avec la dicyandiamide sous conditions basiques⁴⁵. Ainsi, le tris(4-cyanophényl)phosphine (**24**) a réagi avec la dicyandiamide pour donner le composé cible **15** avec un rendement de 96 %.

Schéma 2.3

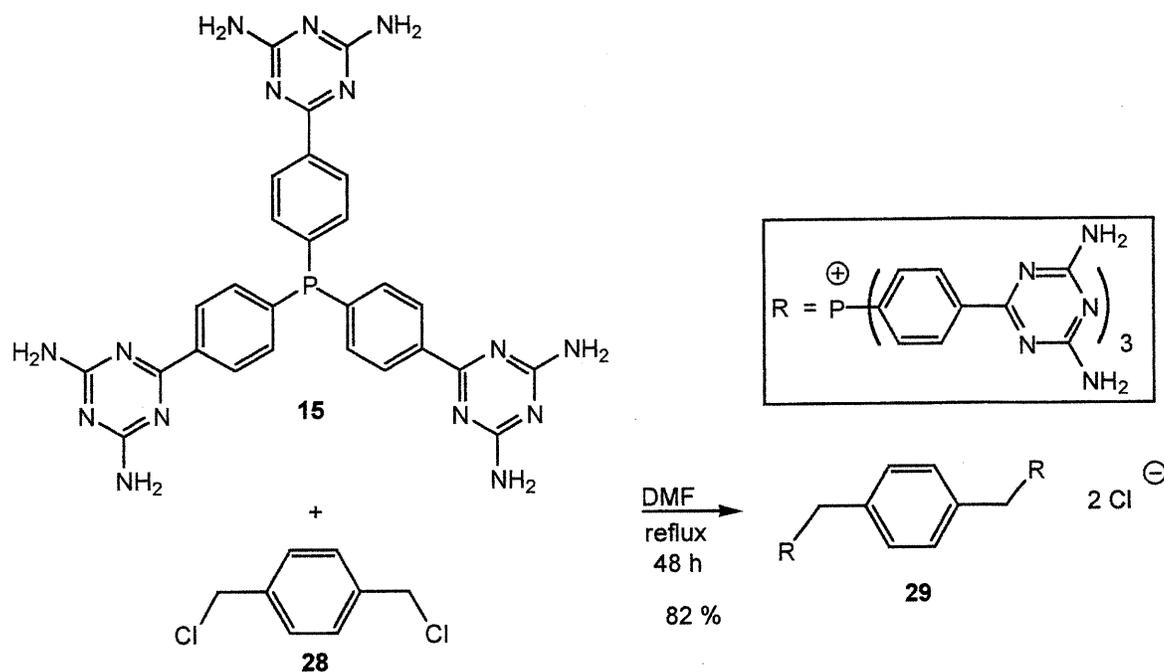


2.3.2) Synthèse du premier sel phosphonium.

Nous voulions synthétiser des sels phosphonium en faisant réagir la phosphine **15** avec une série de composés halogénés. La phosphine **15** est insoluble dans la plupart de solvants organiques, sauf dans le diméthyl sulfoxyde (DMSO) et

le N,N'-diméthylformamide (DMF). À partir de ces observations, nous avons choisi le DMF comme solvant pour réaliser les réactions impliquant la phosphine **15**. Ainsi, le chlorure du premier sel phosphonium **29** a été synthétisé à partir du α,α' -dichloro-p-xylène et de la phosphine **15** avec un rendement de 82 % (Schéma 2.4). Le sel diphosponium **29** possède deux sites phosphonium séparés par un espaceur 1,4-diméthylbenzène et l'ensemble contient six groupes 2,4-diaminotriazine capables de former des liaisons hydrogène.

Schéma 2.4



2.4) CONSTRUCTION DES RÉSEAUX POREUX PAR CRISTALLISATION

2.4.1) Perspectives dans la création des matériaux moléculaires poreux à partir de sels phosphonium.

Il est difficile, voire impossible, de prédire avec précision l'empilement des molécules à l'état cristallin⁴⁶. Généralement, une molécule normale tend à s'empiler de manière compacte. Cela augmente le nombre d'interactions de contact de van der Waals et stabilise la structure du solide. Par contre un tecton, qui contient des groupes de reconnaissance, tend généralement à s'empiler dans le cristal en respectant des interactions directionnelles avec les molécules voisines. Cela conduit à des solides contenant des cavités et des espaces dépendant de la géométrie de la molécule, de l'orientation des groupes de reconnaissance et d'autres facteurs. Les espaces sont souvent occupés par des molécules de solvant ou d'autres molécules invitées. Ces molécules sont importantes, car elles contribuent à l'énergie de l'ensemble du cristal. Lorsque nous cristallisons un tecton, qui possède une géométrie bien définie et des groupes capables de former des ponts hydrogène, nous nous attendons à ce que la reconnaissance entre les molécules se réalise et que les interactions intermoléculaires surpassent en énergie les forces de van der Waals, pour générer ainsi un solide poreux. Par exemple, des molécules qui possèdent des groupes fonctionnels capables de former des ponts hydrogène, comme les tectons **13**^{38a} et **14**⁴², s'associent à l'aide de ces liens intermoléculaires et forment des solides contenant des cavités et des canaux. Dans ce cas-ci, l'empilement des tectons est dirigé par des ponts hydrogène. Nous espérons donc que la cristallisation des sels phosphonium avec ces caractéristiques particulières produirait des solides poreux.

2.4.2) Cristallisation du chlorure du cation phosphonium **29**.

Suite à une série d'expériences de cristallisation, nous avons trouvé que le chlorure du cation phosphonium **29** cristallise dans un mélange de deux solvants, le DMSO et le toluène. Le DMSO sert à dissoudre le sel phosphonium et le toluène est l'agent pour faire précipiter le composé. Généralement, les meilleurs cristaux pour une étude cristallographique ont été obtenus lorsque nous dissolvions 3.0 mg du sel dans 1.5 mL de DMSO. Ensuite, nous ajoutions goutte à goutte 1.0 mL toluène.

Après une période approximativement de quarante-huit heures, nous observons la formation des cristaux incolores sous la forme de parallélépipèdes. La composition approximative de cristaux a été déterminée par RMN; elle est égale à $29 \cdot 2 \text{Cl}^- \cdot 3 \text{toluène} \cdot n \text{DMSO} \cdot n \text{H}_2\text{O}$. La quantité exacte de DMSO et d'eau n'a pas pu être déterminée. Ces cristaux ont été utilisés pour faire une étude cristallographique de diffraction de rayons-X.

2.4.3) Détermination et analyse de la structure cristalline du chlorure du cation phosphonium 29.

2.4.3.1) Conditions de l'étude cristallographique.

Les cristaux du chlorure du cation **29** perdent leurs propriétés cristallines à l'extérieur de leurs eaux mères et ils deviennent amorphes. Cela est causé par la perte du solvant qui se trouve à l'intérieur du réseau poreux généré par le cation phosphonium **29**. Alors, pour éviter la décomposition du cristal utilisé dans l'étude cristallographique, il a été monté à basse température. Ceci empêche la décomposition thermique du cristal durant l'étude.

L'étude cristallographique de diffraction aux rayons-X des cristaux du sel **29** a été effectuée à 210 K sur un diffractomètre Nonius CAD4 équipé d'un goniomètre à géométrie kappa, d'un détecteur linéaire et d'une source de longueur d'onde égale à 1.54056 Å (radiation de cuivre).

Les données cristallographiques ainsi obtenues sont présentées dans l'annexe 1. Il est nécessaire de mentionner que le cristal utilisé pour réaliser cette étude ne diffractait pas aux grands angles. En conséquence, les données cristallographiques ne sont pas complètes. Nous avons obtenu seulement 877 observations telles que $F_o > 4 \sigma (F_o)$, soit moins de 25 % des données totales. Cela ne permet pas l'affinement des paramètres de déplacements atomiques anisotropes U_{ij} , et explique le facteur d'accord R élevé. De plus, la qualité des données cristallographiques nous a

empêché de déterminer exactement les valeurs des angles et des distances interatomiques du cation phosphonium **29**. Nous présentons en annexe des valeurs approximatives. Ainsi, la faible quantité des données n'autorisait pas non plus la localisation de molécules de solvant. Heureusement, malgré ces limitations, nous avons pu déterminer la structure cristalline formée par le chlorure du cation phosphonium **29**. Les affinements ont été réalisés avec le programme informatique SHELXL97⁴⁷. Pour améliorer les données obtenues, nous pensons effectuer une deuxième étude cristallographique.

2.4.3.2) Structure cristalline du chlorure du cation phosphonium **29**.

Nous avons commencé l'analyse de la structure cristalline à partir de la conformation du cation phosphonium dans le cristal. Ainsi, la Figure 2.2 présente

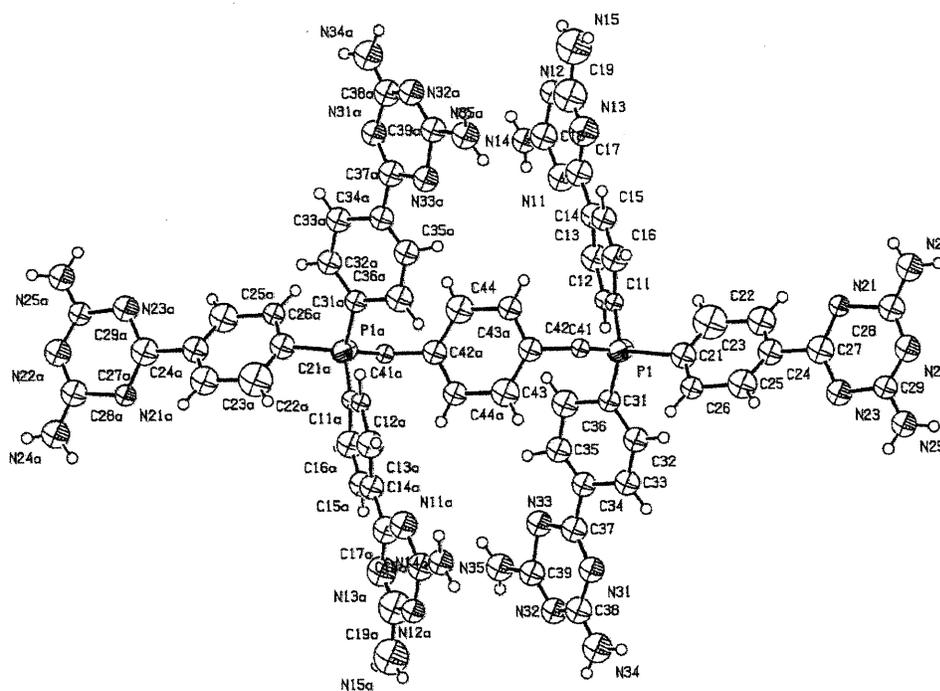


Figure 2.2 : Vue ORTEP du cation diphosphonium appartenant au sel **29**, avec la numérotation adoptée pour identifier les atomes du cation. Les atomes non-hydrogène sont représentés par des sphères qui correspondent à 30 % de probabilité. Les atomes d'hydrogène sont représentés par des sphères d'une taille arbitraire.

une vue ORTEP du cation phosphonium. Nous pouvons voir que les liens attachant les deux atomes de phosphore au squelette p-xylyle s'orientent en sens inverse de part et d'autre du plan du cycle aromatique. La Figure 2.3 présente une vue (selon l'axe *b*) de l'empilement du cation phosphonium. Les cations s'empilent les uns sur les autres, formant ainsi des colonnes le long de cet axe. La distance approximative intertectonique (selon l'axe *b*) entre les atomes de carbone C42 du squelette p-xylyle est égale à 16.2 Å.

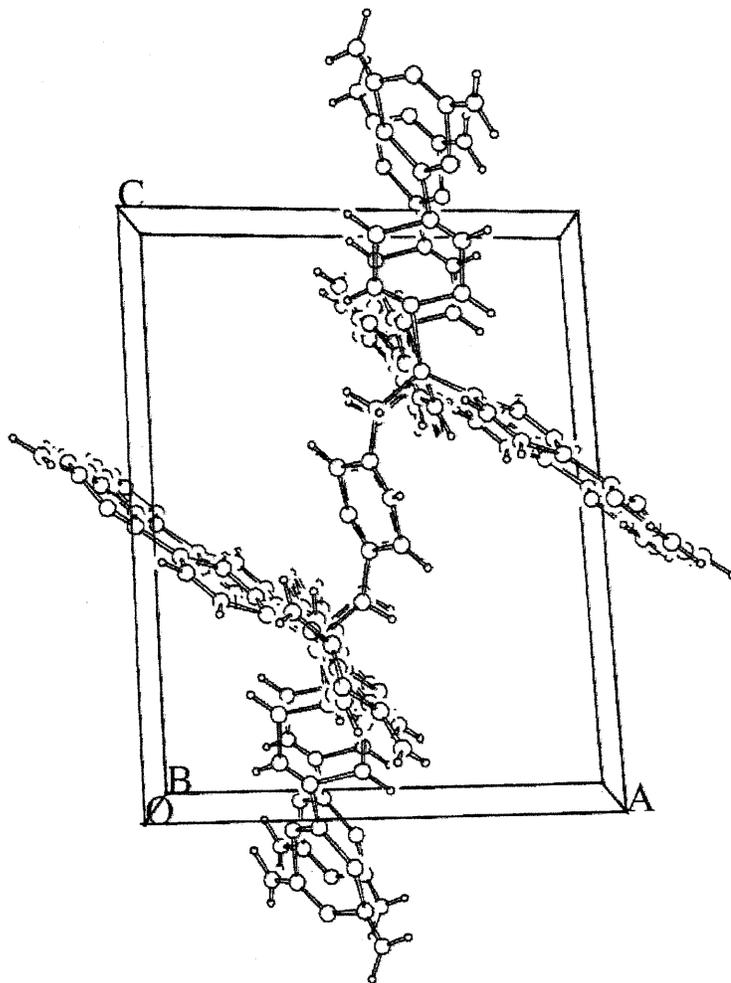


Figure 2.3 : Vue ORTEP (selon *b*) de l'empilement cristallin du cation phosphonium **29**. Les cations s'empilent les uns sur les autres et forment le long de l'axe *b* une colonne. Les atomes non-hydrogène sont représentés par des sphères qui correspondent à 30 % de probabilité. Les atomes hydrogène sont représentés par des sphères d'une taille arbitraire.

2.4.3.3) Analyse du réseau tridimensionnel poreux produit par le cation phosphonium 29.

Comme d'autres tectons, le sel phosphonium **29** aura une propension à former un réseau moléculaire poreux grâce à la combinaison de sa forme particulière et des interactions directionnelles dues aux ponts hydrogène. L'empilement compact des molécules sera défavorisé par l'encombrement stérique et la nécessité de respecter les liaisons hydrogène. Ainsi, comme prévu, la structure cristalline de ce composé est poreuse et les molécules s'associent à l'aide des ponts hydrogène.

2.4.3.3.1) Images générées pour l'étude du réseau moléculaire du cation 29 et la méthode utilisée pour mesurer la taille des canaux.

Pour bien comprendre l'empilement des molécules dans le cristal, l'analyse de la structure cristalline du cation **29** a demandé la création des images et des dessins à partir des données cristallographiques. Ainsi, parmi les images que nous avons créées certaines ont été générées à l'aide des logiciels CAMERON⁴⁸ et ATOMS⁴⁹ (version 5.1).

D'autre part, pour évaluer la taille des canaux dans le réseau moléculaire formé par le cation **29** et pour calculer la distance intertectonique, nous avons mesuré les longueurs de sa maille cristalline. Ensuite, nous avons établi un repère en rapportant les longueurs de la maille sur les images générées par le logiciel ATOMS et sur des images ORTEP. Par la suite, les dimensions des canaux et les distances intertectoniques sont mesurées à partir des images. Les dimensions approximatives des canaux et des distances intertectoniques ont été déterminées en transformant ces mesures à l'aide du repère établi.

2.4.3.3.2) Réseau moléculaire poreux généré par le cation phosphonium 29.

Lors de sa cristallisation, le cation phosphonium **29** a formé par un processus d'auto-association un réseau moléculaire poreux. Ce réseau contient dans plusieurs directions des canaux relativement grands. Par exemple, la Figure 2.4 présente une vue selon l'axe *b* montrant la surface de quatre canaux adjacents. Les cations phosphonium s'associent aux voisins à l'aide de ponts hydrogène en laissant des espaces entre eux. Ces espaces s'étendent tout le long de l'axe *b* créant ainsi des canaux à l'intérieur du cristal. Pour mieux visualiser l'arrangement du cation dans le cristal, nous avons généré une figure sur laquelle les squelettes p-xylyles et les cycles phényles attachés aux atomes de phosphore ont été remplacés par des bâtonnets (Figure 2.5). Ainsi, nous pouvions mieux apercevoir l'empilement du cation le long de l'axe *b*. Les bras attachés aux atomes de phosphore s'orientent de manière tridimensionnelle. Ainsi, en regardant bien un des cations, nous pouvions voir que deux bras attachés à l'atome de phosphore situé au niveau de la partie inférieure du cation s'orientent vers le devant du plan formé par les axes *a* et *c*. Le troisième bras s'oriente vers le bas du plan. Les trois autres bras du dessus sont décalés par rapport aux bras situés au niveau inférieur. Les cations forment des colonnes parallèles à l'axe *b*, lesquelles sont reliées les unes aux autres par les bras contenant les groupements 2,4-diaminotriazine. Les parois des canaux sont formées par les squelettes p-xylyles et par les bras des cations (Figure 2.5).

Nous avons aussi créé des images en utilisant le logiciel ATOMS pour mesurer la taille des canaux dans le réseau du cation phosphonium. La Figure 2.6 montre une vue (selon *b*) de la surface de quatre canaux adjacents. Ces canaux ont la forme des parallélogrammes allongés avec des dimensions de 3 X 20 Å. Des dimensions de l'ordre de 20 Å n'ont jamais été atteintes avec d'autres tectons. Cela nous a encouragés énormément et laisse présager de meilleurs résultats pour d'autres sels phosphonium. La Figure 2.7 présente d'autres canaux à l'intérieur du réseau, lesquels sont parallèles aux axes *a* et *c*. Ils possèdent des dimensions égales à 2.8 X 8.8 Å et 2.7 X 7.4 Å, respectivement.

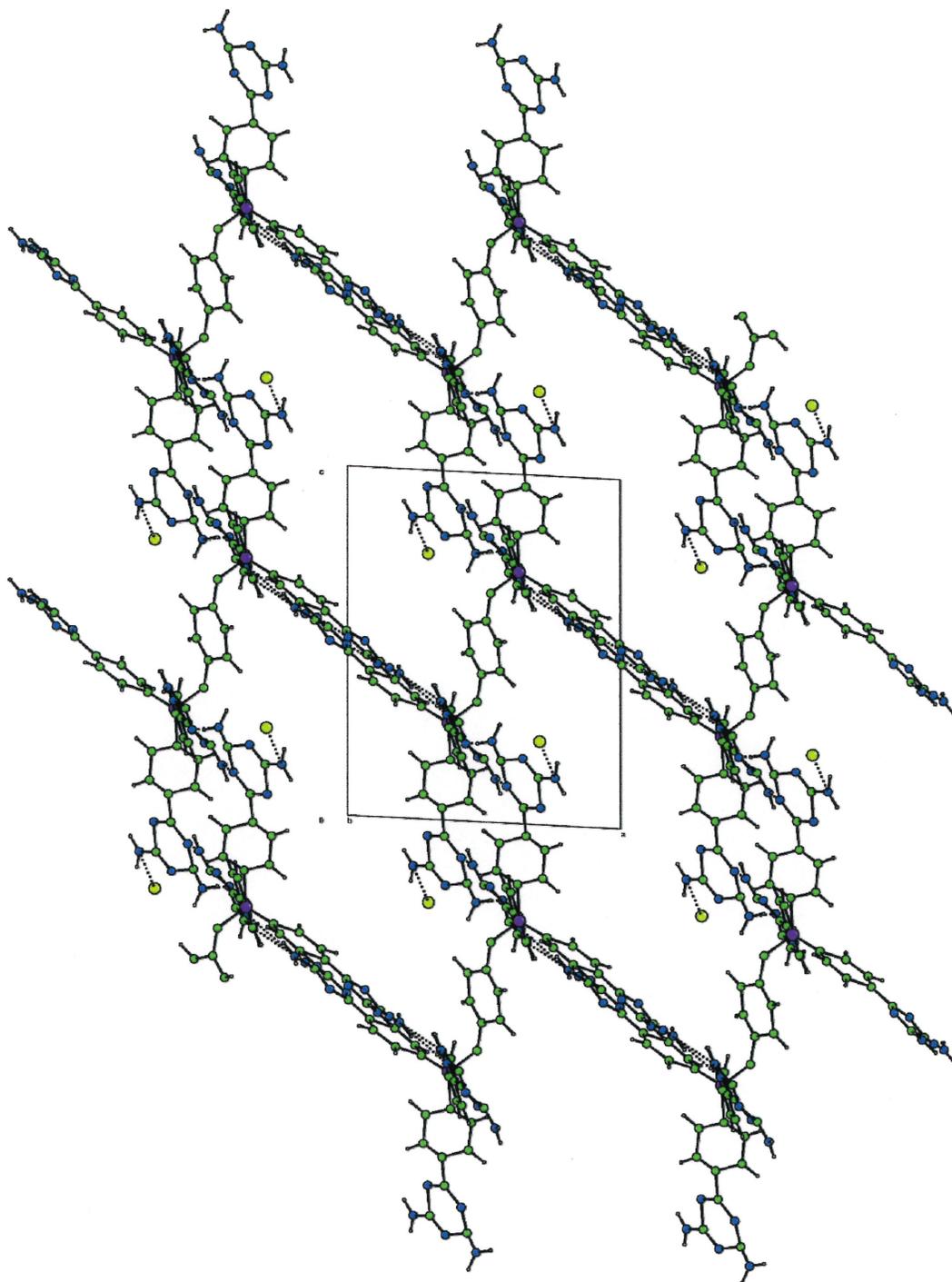


Figure 2.4 : Image CAMERON présentant une vue (selon *b*) du réseau tridimensionnel formé à l'intérieur des cristaux du composé d'inclusion **29** • 2 Cl⁻ • 2 o-xylène • n DMSO • n H₂O. Les traits pointillés représentent les liaisons hydrogène. Cette vue est parallèle à l'axe des canaux et montre la surface de quatre canaux adjacents.

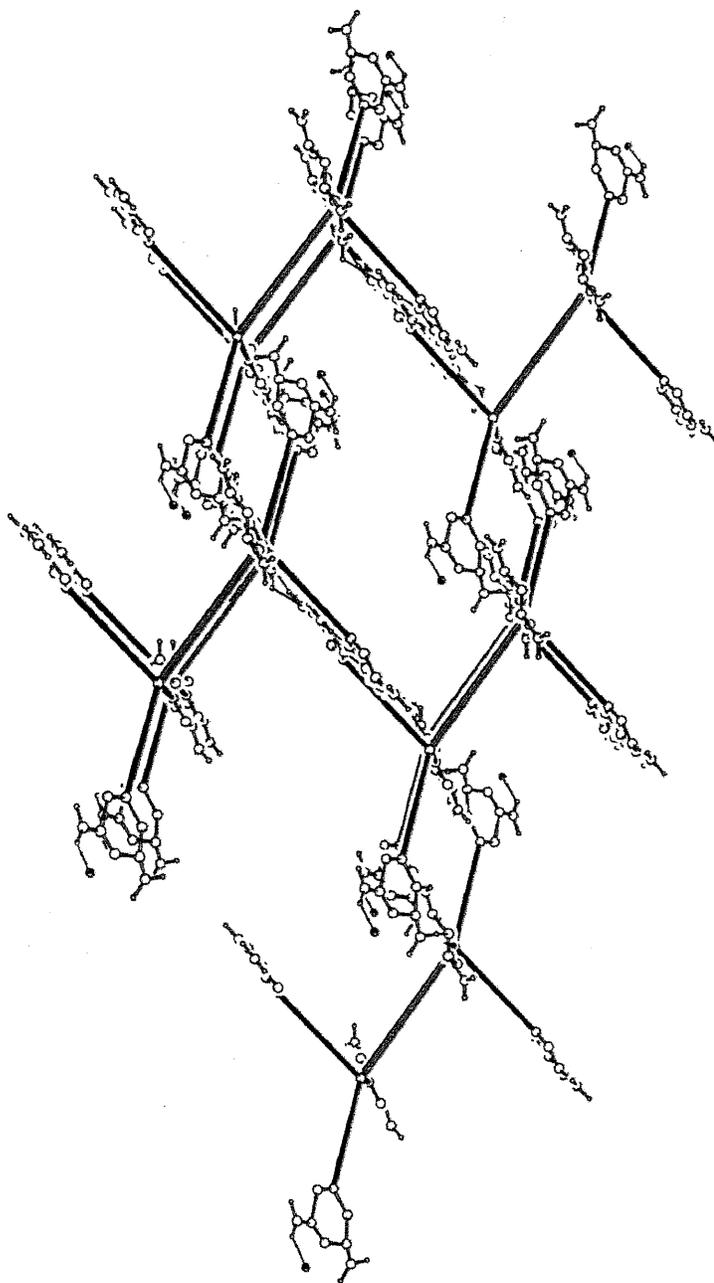


Figure 2.5 : Vue (selon *b*) du réseau tridimensionnel généré par le cation phosphonium **29**. Les squelettes p-xylyles et les groupes phényles attachés aux atomes de phosphore ont été remplacés par des bâtonnets. Les atomes de phosphore, de chlore et ceux formant les groupes 2,4-diaminotriazine sont représentés par des sphères de taille arbitraire. L'empilement du cation forme des colonnes parallèles à l'axe *b* qui sont reliées les unes aux autres par les bras des phosphines contenant les groupes 2,4-diaminotriazine. Les parois des canaux sont formées par le squelette p-xylyle et par les bras des cations phosphonium.

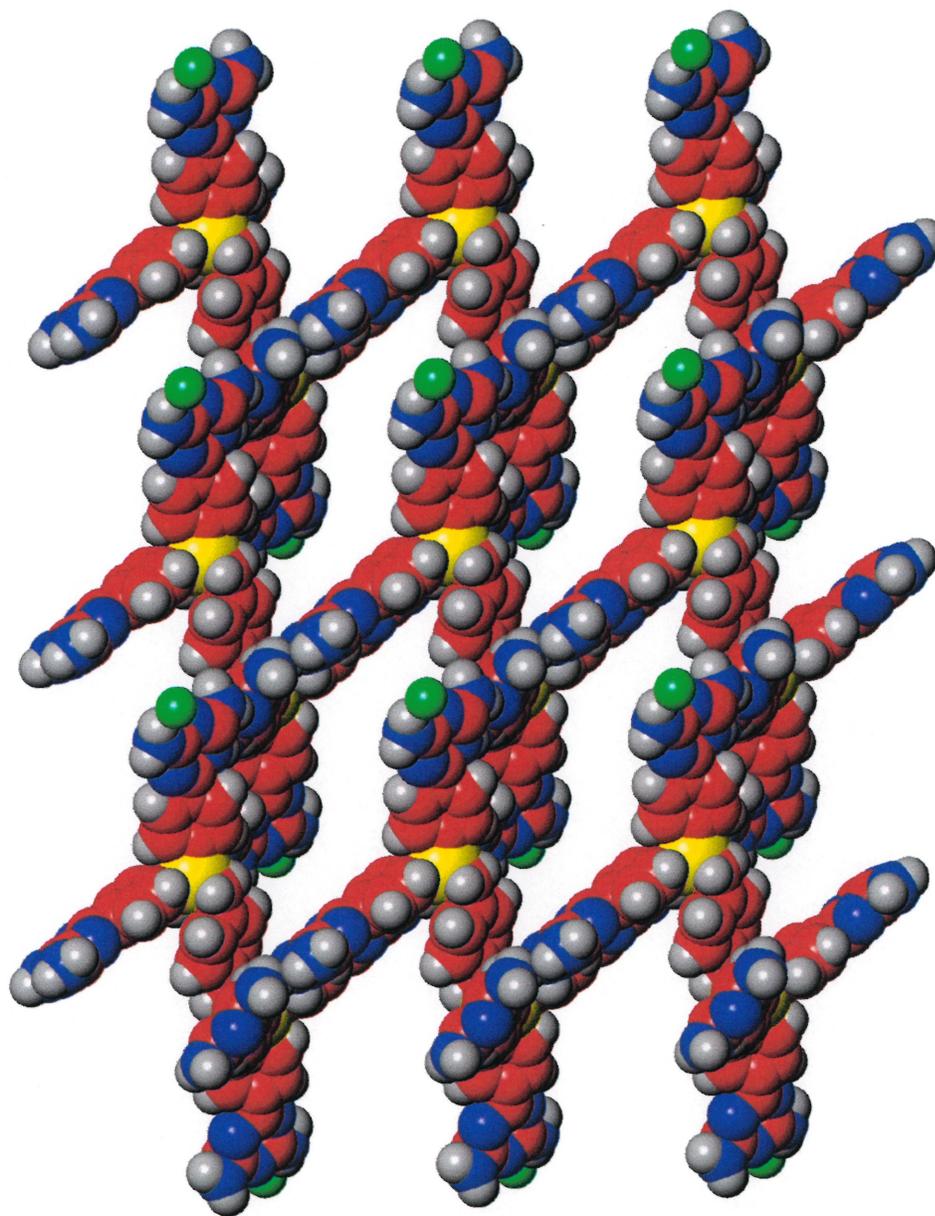


Figure 2.6 : Vue du réseau généré par le cation phosphonium **29**. Cette vue est parallèle à l'axe des canaux et montre la surface des quatre canaux adjacents. Ces canaux possèdent la forme d'un parallélogramme allongé avec des dimensions de 3 X 20 Å. Des dimensions de l'ordre de 20 Å n'ont jamais été atteintes avec d'autres tectons. Les atomes de carbone sont représentés en rouge, les atomes d'hydrogène en gris, les atomes d'azote en bleu, les atomes de chlore en vert et les atomes de phosphore en jaune.

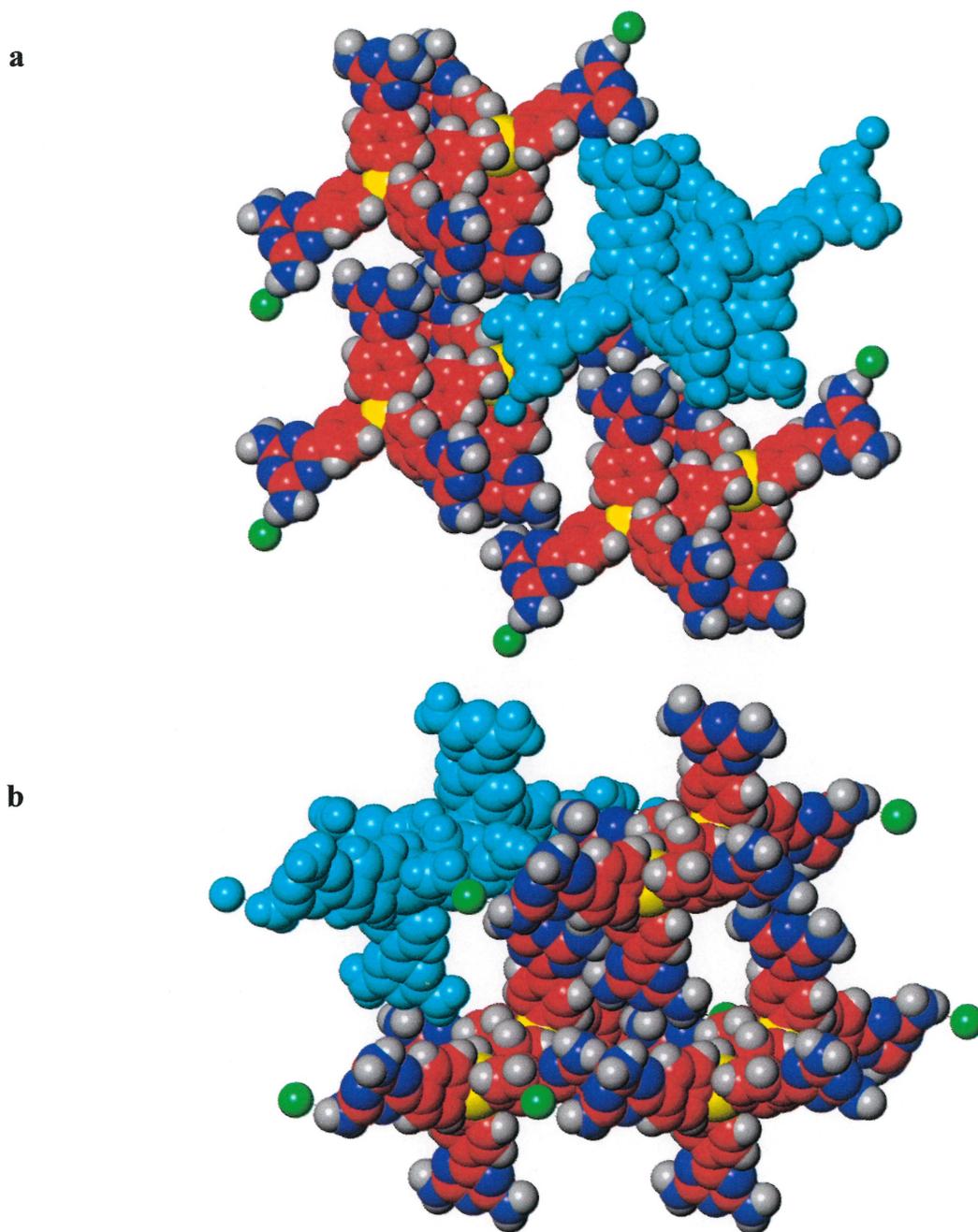


Figure 2.7 : Image ATOMS présentant deux vues (selon les axes *a* et *c*) du réseau tridimensionnel formé par le cation phosphonium **29**. Une molécule a été dessinée en bleu ciel pour montrer sa disposition dans le réseau. Les atomes de carbone sont représentés en rouge, les atomes d'hydrogène en gris, les atomes d'azote en bleu, les atomes de chlore en vert et les atomes de phosphore en jaune. **a)** Vue selon l'axe *a* montrant les surfaces des canaux, qui mesurent 2.8 X 8.8 Å. **b)** Vue selon l'axe *c* montrant les surfaces de deux canaux adjacents, lesquels possèdent des dimensions égales à 2.7 X 7.4 Å.

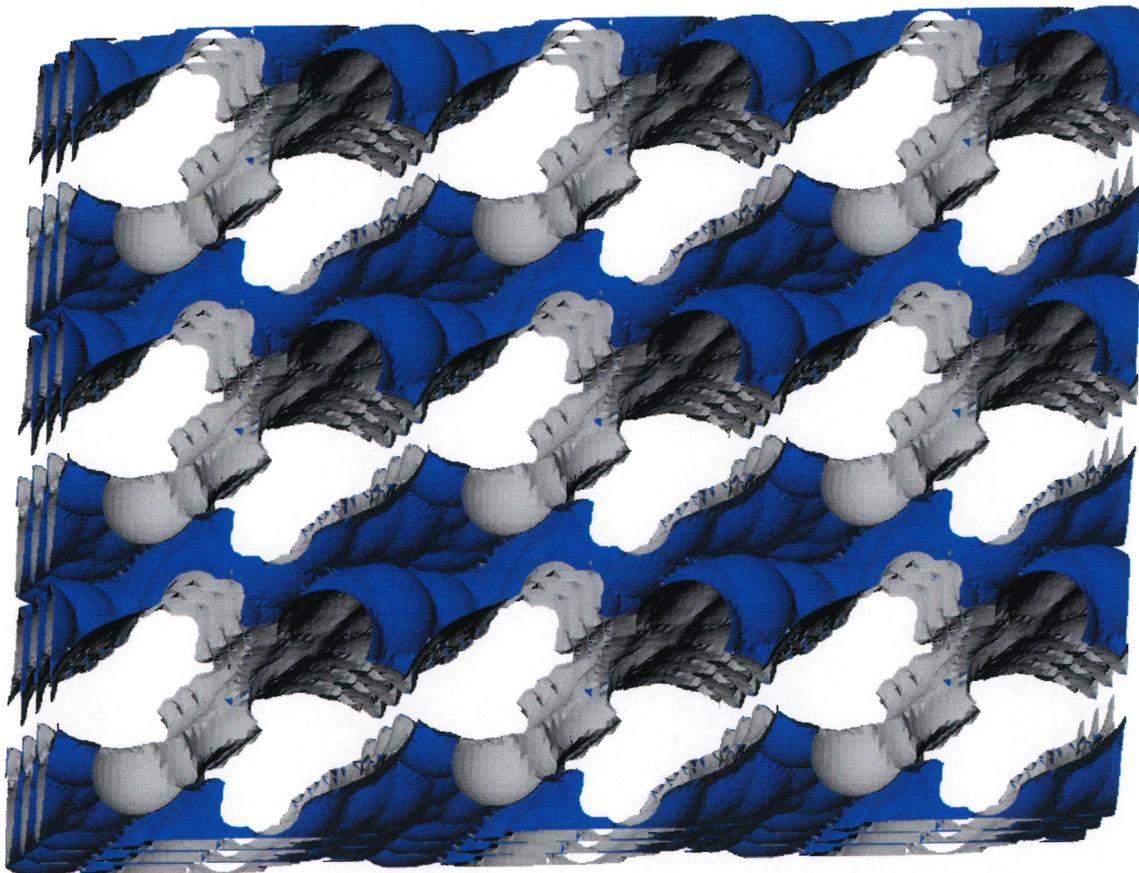


Figure 2.8 : Le logiciel ATOMS trace le mouvement du centre d'une sphère à l'intérieur du réseau formé par le cation phosphonium **29**. Dépendant de son diamètre, le mouvement est permis là où la sphère est capable de passer, généralement dans les espaces libres entre les molécules. Ce mouvement est tracé et il décrit le relief des canaux. Lorsque nous traçons le mouvement du centre d'une sphère de 3 Å, nous obtenons l'image ci-dessus présentant une vue, tridimensionnelle et perpendiculaire l'axe *b*, du relief et des sections internes des canaux. Les sections en couleur grise et bleu représentent, respectivement, le relief et la partie interne des canaux.

D'autre part, le logiciel ATOMS nous a permis de visualiser les sections internes des canaux (Figure 2.8). Ce logiciel trace le mouvement du centre d'une sphère à l'intérieur du réseau. Dépendant du diamètre de la sphère, le mouvement

est permis là où la sphère est capable de passer, généralement dans les espaces libres entre les molécules. Ce mouvement est tracé et il décrit le relief des canaux. Par exemple, lorsque nous traçons le mouvement du centre d'une sphère de 3 Å, nous obtenons l'image tridimensionnelle montrant le relief et la partie interne des canaux selon l'axe *b* (Figure 2.8). Les sections en couleur grise et bleu représentent, respectivement, le relief et la partie interne des canaux. Nous pouvions voir que les canaux parallèles à l'axe *b* sont reliés entre eux par des canaux perpendiculaires à cet axe.

2.4.3.3.3) Reconnaissance moléculaire du sel phosphonium 29 à l'aide des liaisons hydrogène.

Le réseau tridimensionnel poreux formé par le cation du sel **29** est soutenu par des liaisons hydrogène. La cristallisation du sel est dirigée de manière ordonnée par ce type de lien intermoléculaire créé par les groupements 2,4-diaminotriazine. Ainsi, pour générer le réseau tridimensionnel, chacun des cations phosphonium produit au total vingt-deux ponts hydrogène. Deux de ces ponts hydrogène sont formés avec les contre-ions Cl⁻.

Chaque cation phosphonium s'associe avec six cations voisins à l'aide des ponts hydrogène. Il est difficile de présenter sur une seule image l'ensemble du motif de reconnaissance du cation phosphonium avec ses voisins, dû à la grandeur du cation et au nombre élevé de voisins associés. Cependant, il est possible de montrer la moitié d'un cation phosphonium s'associant à trois cations voisins (Figure 2.9). Par symétrie, nous pouvons déduire le même type d'association pour l'autre moitié du cation. Ainsi, la moitié du cation situé dans la partie inférieure centrale montre les trois bras contenant les groupes 2,4-diaminotriazine. Deux de ces groupes forment huit liaisons hydrogène avec trois voisins. Un troisième groupe 2,4-diaminotriazine forme trois ponts hydrogène, un lien avec un atome de chlore et deux liens avec un autre groupe adhésif identique. De plus, nous pouvons visualiser

les motifs de reconnaissance des groupements 2,4-diaminotriazine, lesquels s'associent selon les motifs côté-côté et face-à-face comme nous l'avons montré au premier chapitre. Ainsi, le nombre élevé de liaisons hydrogène confère au réseau une robustesse élevée.

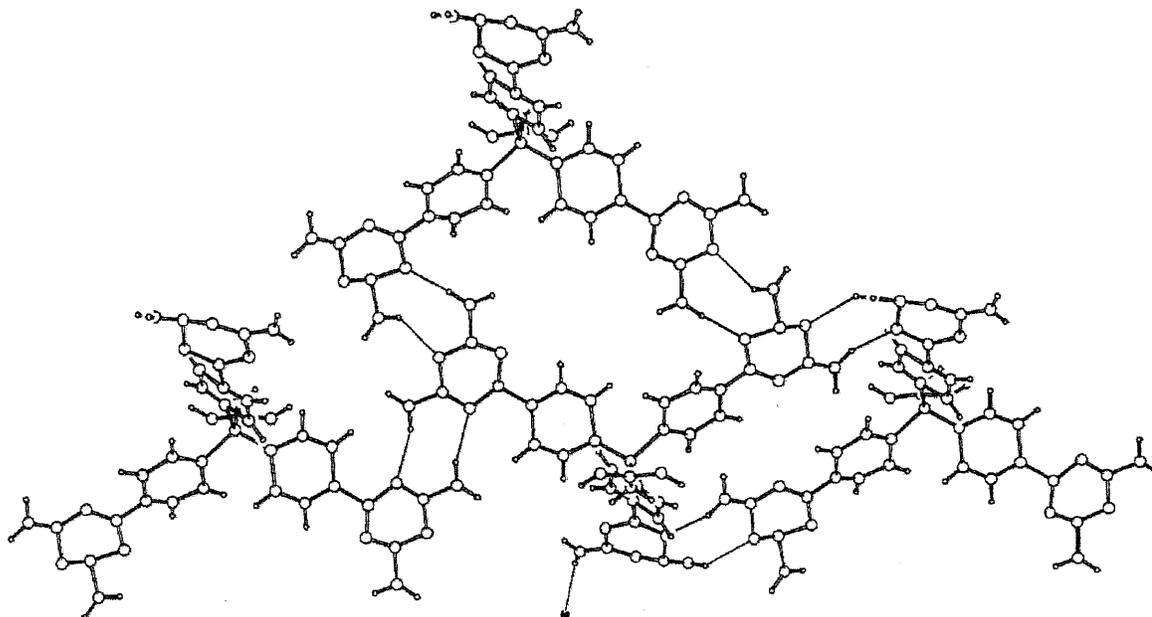


Figure 2.9: Le cation du sel phosphonium **29** s'associe avec six voisins à l'aide des ponts hydrogène à l'état cristallin. Chacun des cations forme vingt-deux ponts hydrogène avec six cations voisins et avec deux atomes de chlore. Nous représentons la moitié d'un cation phosphonium s'associant à l'aide de ponts hydrogène avec trois cations voisins et à l'anion chlorure. La moitié du cation situé dans la partie inférieure centrale montre les trois bras contenant les groupes 2,4-diaminotriazine. Deux de ces groupes forment huit liaisons hydrogène avec trois voisins. Un troisième groupe forme trois ponts hydrogène, un lien avec un atome de chlore et deux liens avec un autre groupe adhésif identique.

La Figure 2.10 présente une vue selon la diagonale $a + b + c$ du cation phosphonium **29** entouré par quatre voisins avec lesquels il forme des ponts hydrogène. Les deux autres voisins se liant au cation ont été enlevés pour plus de clarté. Normalement, ces deux voisins se situent en dessous et au-dessus du cation central.

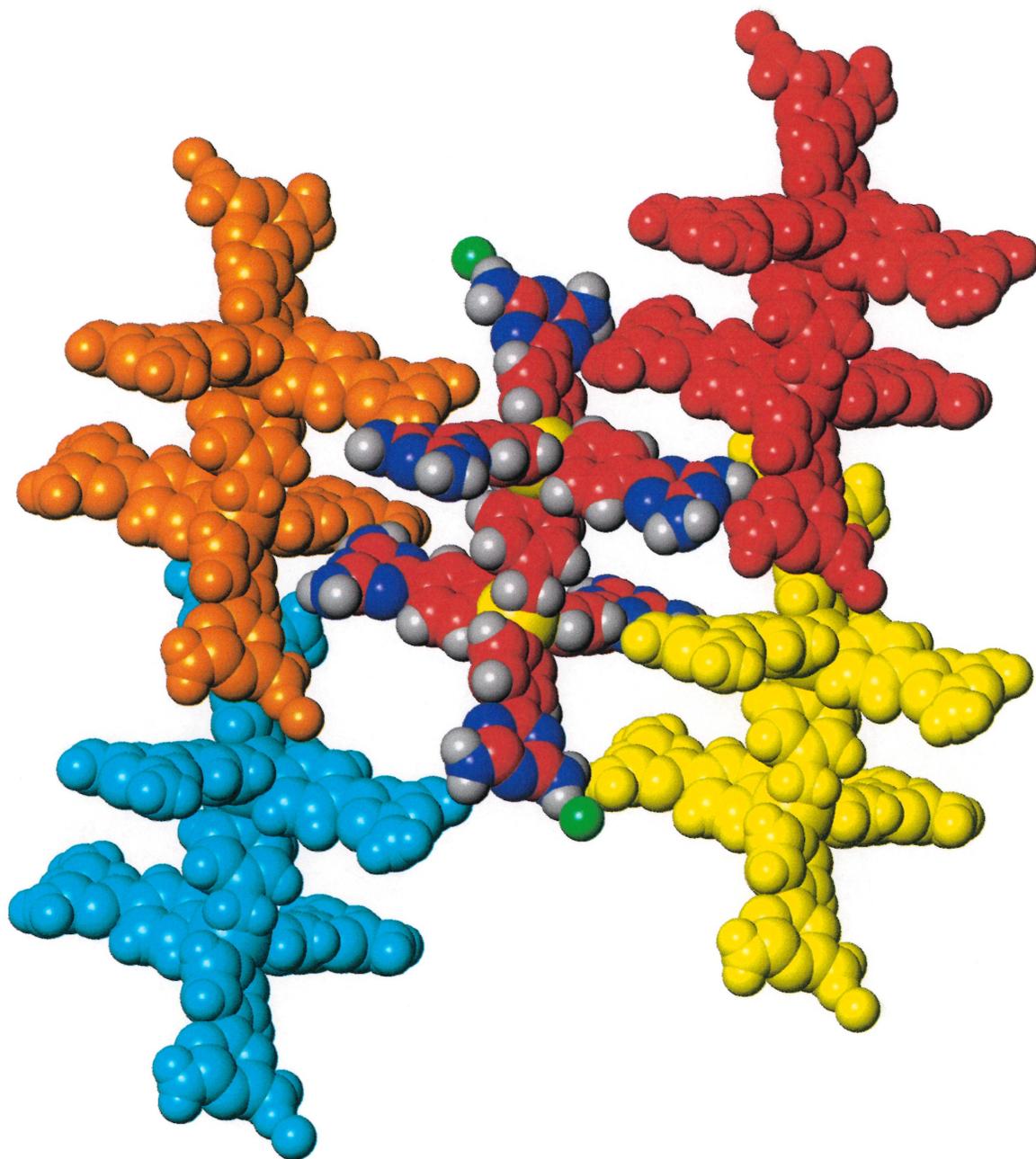


Figure 2.10: Vue selon la diagonale $a + b + c$ du cation phosphonium **29** entouré par quatre des six voisins avec lesquels il forme des ponts hydrogène. Les deux autres cations se liant au cation ont été enlevés pour plus de clarté. Normalement, ces deux cations se situent en dessous et au-dessus du cation central. Les quatre molécules voisines sont représentées en bleu ciel, jaune, rouge et brun pâle. Les atomes de carbone sont représentés en rouge, les atomes d'hydrogène en gris, les atomes d'azote en bleu, les atomes de chlore en vert et les atomes de phosphore en jaune.

2.4.3.3.4) Volume occupé à l'intérieur du réseau par les molécules de solvant de cristallisation et par les atomes de chlore.

Les espaces entre les tectons formant des réseaux poreux sont généralement occupés par des molécules de solvant invitées. Ainsi, en calculant le volume occupé par les molécules invitées à l'intérieur des réseaux, nous pouvons estimer le degré de porosité des cristaux. Pour calculer le volume occupé par les molécules de solvant et par les atomes de chlore dans le cristal du sel phosphonium **29**, nous avons utilisé le logiciel PLATON⁵⁰. Ce logiciel calcule la densité des molécules de solvant et des atomes de chlore dans le cristal. À partir de leur densité, nous pouvons déterminer le volume correspondant à l'intérieur du cristal. Ainsi, le volume potentiellement occupé par le solvant et les anions Cl⁻ est égal à 63 % du volume total du cristal. En principe, cette caractéristique notable peut être utilisée pour diverses applications pratiques comme introduire des ions ou des molécules volumineuses et pour effectuer des échanges sélectifs. L'espace disponible est grand et le degré de porosité de ce solide cristallin se compare facilement à celui des réseaux poreux formés par les zéolites ($\leq 50\%$)⁴¹.

2.4.3.3.5) Comparaison de la conformation du cation phosphonium **29** avec celles d'autres cations semblables ne contenant pas de groupes de reconnaissance.

Il est intéressant de comparer la conformation et la structure à l'état cristallin du cation **29** à celles des cations phosphonium semblables qui ne contiennent pas des groupements 2,4-diaminotriazine. Par exemple, nous avons trouvé, dans la littérature, les structures cristallines des sels **30-32** (Figure 2.11)⁵¹. Ces sels forment des solides cristallins isomorphes compacts ne contenant pas des canaux. À cause de l'absence de ponts hydrogène et de l'effet que ces interactions produisent dans l'empilement moléculaire dans un cristal, les structures des sels **30-32** sont très différentes du sel phosphonium **29**. Pour les sels **30-32**, les forces de van der Waals

sont les interactions dominantes dans l'empilement cristallin. De plus, la conformation du cation phosphonium de ces sels est très différente de celle du composé **29**. En particulier, les liens attachant les phosphines au squelette p-xylyle sont orientés du même côté par rapport au plan du cycle aromatique central. Cela donne un cation avec une conformation très compacte (Figure 2.11). De manière évidente, la conformation du cation du sel **29**, moins compacte, résulte de l'encombrement stérique produit par les groupes 2,4-diaminotriazine. Cette conformation et les ponts hydrogène formés par ces groupes adhésifs ont aidé à la formation des canaux comme nous avons vu dans les sections ci-dessus.

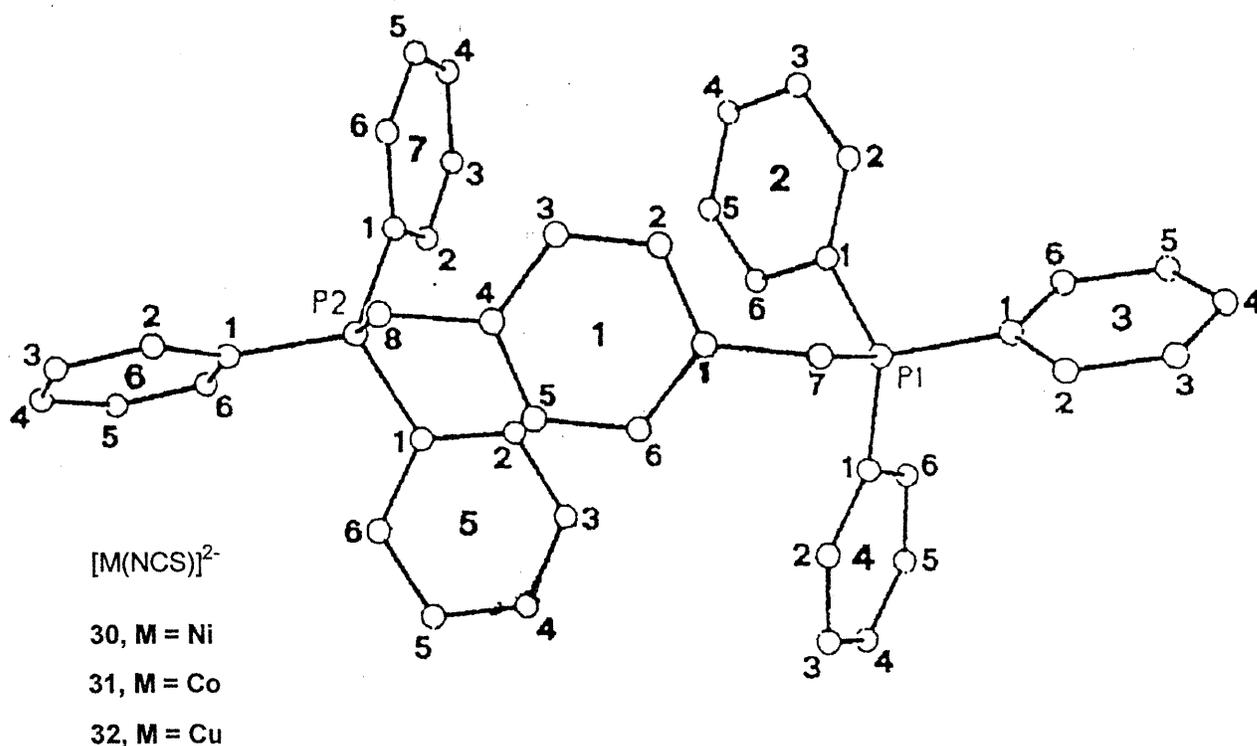


Figure 2.11: Conformation à l'état cristallin du cation p-xylène-bis(triphénylphosphonium) dans les sels **30-32**. Cette image a été tirée et adaptée à partir de la référence 51. La numérotation des atomes est établie selon X_{ij} , où X et les indices i et j représentent respectivement les atomes, le numéro du cycle et le numéro de l'atome.

2.5) ÉCHANGES D'ANIONS À PARTIR DES ÉCHANTILLONS AMORPHES DES SELS DU CATION PHOSPHONIUM 29

Suite aux bons résultats obtenus avec le cation phosphonium **29**, nous voulions faire l'échange de son contre-anion chlorure afin d'étudier les changements sur le réseau poreux qui pourraient surgir. Nous pensions que le cation phosphonium pourrait former, par un processus d'auto-assemblage, le même réseau poreux en présence d'autres anions. Ce cation s'associe très fortement avec ses voisins à l'aide de nombreux ponts hydrogène et, en plus, il pourrait facilement accommoder des anions de tailles différentes. L'espace disponible est très grand et correspond à 63 % du volume total du cristal. Nous croyions que la présence d'un anion autre que le chlore n'influencerait pas l'association du cation dans le cristal, donnant ainsi une conservation de la même structure observée par le sel chlorure.

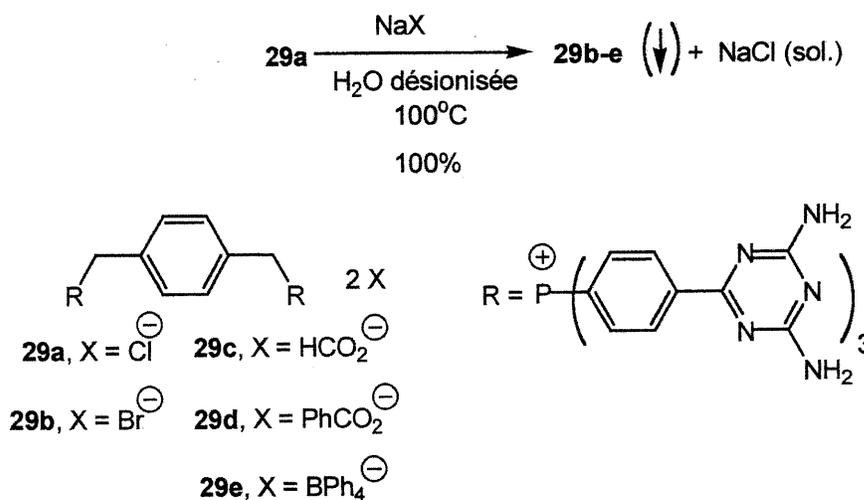
Pour faire ce test, nous voulions préparer une série de sels à partir du sel chlorure du cation **29** en faisant l'échange de l'anion en solution. Par la suite, nous voulions cristalliser les sels ainsi obtenus et les caractériser par une étude de diffraction aux rayons-X. Cela nous permettrait de comparer les paramètres de leur maille cristalline à ceux du chlorure du cation **29** et déterminer si le cation phosphonium forme le même réseau poreux en présence d'anions différents.

2.5.1) Procédure générale pour effectuer les échanges d'anions en solution à partir du chlorure du cation phosphonium 29.

Les échanges d'anions à partir du chlorure ont été réalisés selon le Schéma 2.5. Tout d'abord, le chlorure **29a** sous forme de solide amorphe est dissout dans l'eau désionisée à 100° C. Ensuite, à cette même température, une solution très concentrée du sel de sodium de l'anion échangeur est ajoutée. Lors de cet ajout, le nouveau sel précipite sous forme d'un solide blanc. Nous obtenons alors le nouveau sel en suspension dans l'eau désionisée. La suspension est refroidie et le sel filtré.

Cela donne le nouveau sel sous forme d'un précipité blanc avec des rendements presque quantitatifs. Le Schéma 2.5 présente les résultats obtenus pour les échanges de l'anion chlorure (Cl^-) par les anions bromure (Br^-), formate (HCCO_2^-), benzoate (PhCO_2^-) et tétraphénylborate (BPh_4^-).

Schéma 2.5



2.5.2) Cristallisation des sels formés par l'échange d'anions à partir du sel 29a.

Suite à une série d'expériences de cristallisation avec les sels bromure **29b**, formate **29c**, benzoate **29d** et tétraphénylborate **29e**, nous avons pu cristalliser seulement les sels **29b** et **29c**. Les essais de cristallisation des sels **29d** et **29e** ont été infructueux.

Le sel **29b** a été cristallisé de deux manières différentes. En premier lieu, nous avons trouvé que le sel **29b** cristallisait dans un mélange de solvants contenant du DMSO et du toluène. Généralement, nous dissolvions 3.0 mg du sel dans 1.5 mL de DMSO et, par la suite, nous ajoutions 1.2 mL de toluène goutte à goutte. Après une période d'attente d'une semaine approximativement, nous observions la formation des plaquettes cristallines très minces du sel **29b**. Cependant, ces plaquettes étaient maclées, c'est-à-dire qu'elles étaient le résultat de l'association de

plusieurs cristaux orientés différemment avec une interpénétration partielle. Cela nous empêche d'effectuer une étude cristallographique. De plus, ces plaquettes cristallines sont très fragiles et difficiles à manipuler.

Heureusement, nous avons trouvé une deuxième manière de cristalliser le sel **29b** qui nous permet de produire des cristaux adéquats pour une analyse cristallographique. Ainsi, pour cette méthode, nous dissolvons 3.0 mg du sel dans 1.0 mL de DMSO. Ensuite, nous faisons diffuser de l'o-xylène à la température de la pièce dans la solution du sel. L'o-xylène diffuse très lentement et le temps de formation des premiers cristaux est très long. Après deux mois de diffusion de l'o-xylène, nous observons la formation des cristaux sous la forme de parallélépipèdes très semblables à ceux du chlorure **29a**. La composition approximative des cristaux a été déterminée par RMN et elle est égale à $29b \cdot 3 \text{ o-xylène} \cdot n \text{ DMSO} \cdot n \text{ H}_2\text{O}$. La quantité de DMSO et d'eau n'a pas pu être déterminée.

D'autre part, le formate **29c** a été cristallisé dans un mélange de trois solvants qui contenait du DMSO, de l'acide formique et du tétrahydrofurane (THF). Généralement, nous dissolvons le sel **29c** dans 1.0 mL d'un mélange de DMSO/acide formique (10:1). Ensuite, nous faisons diffuser à la température ambiante du THF dans la solution du composé. Nous observons la formation des cristaux environ deux semaines après le début de la diffusion de THF. Les cristaux possèdent la forme de bâtonnets.

2.5.3) Analyses cristallographiques de sels **29b** et **29c**.

Une fois les cristaux des sels **29b** et **29c** en main, nous voulions comparer les paramètres de leur maille cristalline avec les paramètres de la maille du chlorure **29a**, avec l'objectif de montrer que le cation phosphonium forme le même réseau cristallin en présence d'un anion autre que le chlorure.

Pour réaliser l'analyse cristallographique, il nous a fallu utiliser des cristaux gardés dans leurs eaux mères, car les cristaux de sels **29b** et **29c** perdent leurs

propriétés cristallines à l'extérieur des eaux mères. Pour effectuer cela, nous avons introduit les cristaux dans des capillaires contenant les eaux mères. Ces capillaires étaient par la suite scellés avec une flamme. Toutes ces étapes étaient réalisées en gardant les cristaux plongés dans les eaux mères pour éviter leur décomposition. Le diamètre des capillaires utilisés variait entre 0.1 mm et 1 mm dépendant de la grosseur des cristaux.

Ainsi, les paramètres de la maille cristalline des sels phosphonium **29b** et **29c** ont été obtenus à 298 K sur un diffractomètre Bruker équipé d'un détecteur surfacique CCD et d'une source au cuivre.

2.5.3.1) Comparaison entre les mailles cristallines des sels phosphonium **29a**, **29b** et **29c**.

Le Tableau 2.1 présente les paramètres de trois mailles cristallines pour le chlorure **29a**, le bromure **29b** et le formate **29c**.

En premier lieu, nous avons trouvé que le bromure **29b** génère le même réseau poreux que le chlorure **29a**. Les paramètres de la maille cristalline sont très similaires. Cela nous démontre la capacité du cation phosphonium de générer le même réseau poreux et confirme que ce cation possède une grande propension à s'associer d'une manière particulière. Cette tendance est une mesure de la force des liaisons hydrogène qui organisent l'empilement cristallin du cation **29**.

Cependant, le formate **29c** cristallise d'une manière différente du chlorure **29a** et du bromure **29b**. Nous avons trouvé que les paramètres de sa maille cristalline différent (Tableau 2.3). Nous croyons que cela est dû à l'effet des solvants de cristallisation, car le formate a été cristallisé dans des solvants différents. Ce polymorphisme, dû possiblement aux effets de solvants sur l'empilement des molécules dans un cristal, est difficile à rationaliser. Souvent, la solubilité des formes cristallines constitue la force motrice dans la formation d'un polymorphe

Tableau 2.1: Paramètres de la maille cristalline pour les sels phosphonium **29a**, **29b** et **29c** obtenus à 298 K.

Sel phosphonium	Paramètres de la maille cristalline	
29a (chlorure)		
Système cristallin	Triclinique	
Dimensions de la maille	a = 13.453 (6) Å	α = 66.25 (7)°
	b = 16.210 (13) Å	β = 85.13 (5)°
	c = 17.792 (13) Å	γ = 70.42 (6)°
	Volume = 3340 (4) Å ³	
Groupe spatial	P - 1	
29b (bromure)		
Système cristallin	Triclinique	
Dimensions de la maille	a = 13.820 (7) Å	α = 66.734 (7)°
	b = 16.354 (6) Å	β = 84.093 (8)°
	c = 17.885 (7) Å	γ = 71.929 (8)°
	Volume = 3531 (4) Å ³	
Groupe spatial	P - 1	
29c (formate)		
Système cristallin	Triclinique	
Dimensions de la maille	a = 13.97 (1) Å	α = 88.76 (6)°
	b = 18.12 (1) Å	β = 90.41 (8)°
	c = 32.42 (1) Å	γ = 83.47 (4)°
	Volume = 8169 (11) Å ³	
Groupe spatial	P - 1	

donné. Dans le cas du formate **29c**, les interactions des solvants donneurs et accepteurs de ponts hydrogène pourraient jouer un rôle important dans l'empilement du cation phosphonium. Les cristaux du sel **29c** ont été obtenus en présence de l'acide formique, lequel est très bon donneur et accepteur de ponts hydrogène. Afin de comprendre la formation de cette nouvelle structure cristalline, une étude cristallographique complète des cristaux du formate est nécessaire. Malheureusement, nous n'avons pas encore été capables de déterminer sa structure cristalline. Il est donc toujours possible que l'architecture du réseau soit similaire,

même si la maille est différente. Alternativement, le changement de solvant et la présence de nouveaux donneurs et d'accepteurs de ponts hydrogène auraient pu modifier de façon fondamentale l'organisation du réseau.

2.6) ÉCHANGE D'ANIONS DANS DES CRISTAUX DU CHLORURE 29a

Le cation phosphonium **29** génère un réseau poreux très robuste, stable et soutenu par des liens hydrogène. Nous croyions que les propriétés de porosité du réseau tectonique et la robustesse donnée par les ponts hydrogène à l'ensemble supramoléculaire nous permettraient d'effectuer des échanges d'anions à l'état cristallin. Ces échanges seraient effectués sans détruire les propriétés cristallines du réseau formé par le cation phosphonium.

Ces échanges ont été vérifiés par spectrométrie de masse et par des expériences de résonance magnétique nucléaire (RMN). La spectrométrie de masse a été utilisée pour détecter la présence des anions après l'échange pour savoir si l'échange avait été effectué complètement. La RMN a été utilisée pour déterminer si des réactions secondaires se produisaient pendant l'expérience d'échange. De plus, après les échanges, nous avons déterminé à nouveau les paramètres de la maille cristalline des cristaux, afin de vérifier si la structure du réseau poreux restait inchangée.

Ainsi, les expériences d'échange consistent à mettre en contact les cristaux du chlorure **29a** avec une solution concentrée d'un autre sel, lequel contient le nouvel anion à introduire dans le réseau. Nous avons réalisé les échanges dans les eaux mères des cristaux du sel, un mélange de solvants contenant du DMSO et de l'oxyène. De plus, il a fallu utiliser des sels échangeurs qui sont solubles dans ce milieu. Les sels utilisés pour faire les échanges étaient les sels de tétrabutylammonium $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$, $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{I}^-$ et $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{PhCO}_2^-$, et le sel

tétraphénylborate de sodium ($\text{Na}^+\text{BPh}_4^-$). Tous ces sels sont solubles dans un mélange de solvants contenant du DMSO et de l'*o*-xylène.

Avant de commencer chacune des expériences, nous avons enlevé un volume d'eaux mères égal au volume de la solution contenant le sel échangeur afin d'éviter la dissolution des cristaux par les solvants.

Les expériences d'échange ont été généralement effectuées à la température de la pièce avec une quantité du solide cristallin égale à approximativement 3.0 mg. Ainsi, les expériences d'échanges débutent par l'enlèvement de 1 mL des eaux mères. Ensuite, nous ajoutons 1 mL d'une solution concentrée contenant le sel échangeur goutte à goutte. Nous laissons reposer pendant une période variant entre vingt-quatre et quarante-huit heures. Par la suite, l'ensemble de cristaux est séparé en trois parties qui servaient pour réaliser des analyses cristallographiques, des spectres de masse et des spectres RMN. Pour les spectres de masse et de RMN, les cristaux sont lavés à plusieurs reprises avec un nouveau mélange de solvants contenant du DMSO et de l'*o*-xylène. Les cristaux sont lavés de nouveau avec du pentane. Cela est effectué pour enlever l'excès du sel échangeur. Les analyses cristallographiques ont été réalisées avec des cristaux introduits dans des capillaires contenant les eaux mères. Ainsi, les paramètres de la maille cristalline des cristaux ont été obtenus à 298 K sur un diffractomètre Bruker CCD équipé d'un détecteur surfacique et d'une source au cuivre. Les données ainsi obtenues sont présentées dans le Tableau 2.2.

2.6.1) Résultats et discussion des échanges d'anions à l'état cristallin.

Quand les cristaux du chlorure **29a** sont mis en contact avec une solution du sel $\text{n-Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ pendant vingt-quatre heures, les anions chlorure inclus dans le réseau du cation phosphonium sont quantitativement échangés par les anions bromure. Cela est vérifié par un spectre de masse. La spectrométrie de masse d'ions négatifs ressemble beaucoup à celle utilisée pour les molécules neutres. Cependant, pour les

Tableau 2.2: Paramètres de la maille cristalline après l'échange d'ions chlorure dans le réseau organique poreux généré par le cation phosphonium **29** obtenus à 298 K.

Echange	Paramètres de la maille cristalline	
Cl⁻		
Système cristallin	Triclinique	
Dimensions de la maille	a = 13.453 (6) Å	α (°) = 66.25 (7)
	b = 16.210 (13) Å	β (°) = 85.13 (5)
	c = 17.792 (13) Å	γ (°) = 70.42 (6)
	Volume = 3340 (4) Å ³	
Groupe spatial	P - 1	
I⁻		
Système cristallin	Triclinique	
Dimensions de la maille	a = 13.759 (7) Å	α (°) = 66.245 (15)
	b = 16.324 (11) Å	β (°) = 84.349 (14)
	c = 17.860 (11) Å	γ (°) = 71.570 (15)
	Volume = 3481 (4) Å ³	
Groupe spatial	P - 1	
Br⁻		
Système cristallin	Triclinique	
Dimensions de la maille	a = 13.594 (10) Å	α (°) = 66.02 (15)
	b = 16.180 (11) Å	β (°) = 84.44 (9)
	c = 17.914 (24) Å	γ (°) = 70.69 (6)
	Volume = 3394 (6) Å ³	
Groupe spatial	P - 1	
PhCOO⁻		
Système cristallin	Triclinique	
Dimensions de la maille	a = 13.809 (8) Å	α (°) = 66.125 (15)
	b = 16.350 (10) Å	β (°) = 84.107 (17)
	c = 17.898 (10) Å	γ (°) = 71.379 (18)
	Volume = 3500 (6) Å ³	
Groupe spatial	P - 1	
BPh₄⁻		
Système cristallin	Triclinique	
Dimensions de la maille	a = 13.77 (4) Å	α (°) = 65.57 (6)
	b = 16.28 (6) Å	β (°) = 83.76 (8)
	c = 18.01 (7) Å	γ (°) = 71.24 (8)
	Volume = 3480 (33) Å ³	
Groupe spatial	P - 1	

sels ou les ions, il n'est pas nécessaire de créer des espèces chargées comme dans les cas des molécules neutres. Dans leur cas, il faut juste appliquer une charge contraire à la charge de l'ion à analyser pour l'accélérer par un effet de répulsion de charge, et qu'il puisse arriver ainsi jusqu'au détecteur. Donc, sur le spectre de masse de l'anion, nous cherchions la présence des anions Cl⁻ et Br⁻. Ainsi, nous observions

seulement la présence des anions Br^- ($m/z = 78.9$). Le pic correspondant aux anions chlorure avait disparu ($m/z = 34.9$). De plus, durant cet échange d'ions, les cristaux conservent leurs propriétés cristallines. L'analyse cristallographique de diffraction aux rayons-X montre que les paramètres de la maille cristalline restent essentiellement inchangés après l'échange. L'ensemble des observations confirme que l'échange se produit de manière complète et le réseau poreux reste inchangé.

De la même manière, nous avons réalisé l'échange des anions chlorure par des anions iodure (I^-). Lorsque les cristaux du chlorure **29a** sont mis en contact avec une solution d'iodure de tétrabutylammonium ($n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{I}^-$) pendant vingt-quatre heures, les anions chlorure sont échangés quantitativement. Cela a été vérifié par un spectre de masse. Le spectre de masse indiquait seulement la présence d'ions I^- ($m/z = 126.9$). Après vingt-quatre heures, les cristaux gardent leurs propriétés cristallines et les paramètres de leur maille restent presque inchangés. Cela a été réalisé en effectuant une analyse de diffraction aux rayons-X. Encore une fois, l'échange s'est produit complètement et le réseau poreux reste intact.

Un troisième échange d'anions chlorure a été effectué. Les cristaux du sel **29a** ont été mis en contact avec une solution du sel benzoate de tétrabutylammonium pendant vingt-quatre heures. L'échange d'anions chlorure par les anions benzoate s'est produit de manière quantitative. La vérification de cet échange a été effectuée par un spectre de masse; nous observons sur le spectre la présence de l'anion benzoate ($m/z = 121.1$) et l'absence du signal pour les anions chlorure ($m/z = 34.9$). Durant cet échange d'ions, les cristaux conservent leurs propriétés cristallines. L'analyse cristallographique de diffraction aux rayons-X montre que les paramètres de la maille cristalline restent essentiellement inchangés après l'échange.

Nous avons tenté de réaliser l'échange d'anions Cl^- par les anions volumineux tétraphénylborate (BPh_4^-). Dans ce cas-ci, l'échange était plus lent et incomplet. Après quarante-huit heures, nous observons la présence des anions chlorure et tétraphénylborate sur le spectre de masse. Les cristaux gardaient leurs propriétés cristallines et les mêmes paramètres de maille après cet échange. Nous

croyons que la taille de l'anion BPh_4^- empêche l'échange rapide et que ces anions pourraient avoir la difficulté à diffuser à l'intérieur du réseau poreux.

2.7) CONCLUSION

Les résultats obtenus avec le cation phosphonium **29** ont été très encourageants. Nous avons cristallisé et caractérisé le sel chlorure pour faire une étude cristallographique, laquelle nous montre que le cation phosphonium forme un réseau tridimensionnel poreux semblable aux zéolites. Ce réseau présente des canaux relativement grands. De plus, l'espace accessible pour les molécules mobiles de solvants de cristallisation et pour les anions à l'intérieur du réseau est très grand et se compare facilement au volume libre présent dans les zéolites. Cet espace représente 63 % du volume total du cristal. Nous avons démontré aussi que le cation phosphonium **29** génère le même réseau poreux lorsque le contre-ion est bromure. Cela montre la propension du cation à s'associer de manière bien définie en présence des anions différents.

De plus, la propriété de porosité du réseau tectonique et la robustesse donnée par les ponts hydrogène à l'ensemble supramoléculaire nous a permis de faire l'échange d'anions à l'état cristallin. Ainsi, nous avons effectué l'échange des anions chlorure (Cl^-) par les anions bromure (Br^-), iodure (I^-) et benzoate (PhCO_2^-). Ces échanges ont été réalisés sans que la structure cristalline du réseau soit détruite. Par contre, l'échange complet du Cl^- par tétraphénylborate s'est avéré impossible, montrant que l'accès à l'intérieur du réseau est limité aux anions de petite taille.

D'autre part, nous avons formé par échange le sel formate **29c**. Ce sel a cristallisé de manière différente de celle du chlorure **29a** ou du bromure **29b**. Nous pensons que le tecton phosphonium **29** peut conduire, par un processus d'auto-assemblage, à la formation d'un deuxième réseau poreux peut-être similaire au réseau déjà caractérisé ou peut-être très différent. Malheureusement, nous n'avons

pas encore réalisé une étude cristallographique. Le formate cristallise facilement et nous croyons pouvoir effectuer une étude cristallographique prochainement.

CHAPITRE 3

SYNTHÈSE DE NOUVEAUX TECTONS CATIONIQUES

3.1) INTRODUCTION

Les résultats obtenus au cours des expériences mettant en jeu le cation phosphonium **29** nous ont encouragés à continuer l'exploration de la création d'unités tectoniques cationiques. Ainsi, nous voulions créer de nouveaux sels phosphonium. Ces sels pourraient être synthétisés facilement à partir de phosphines contenant de groupements 2,4-diaminotriazine, lesquelles seraient greffées sur des squelettes plus au moins rigides de géométrie très variée. L'atome de phosphore dans ces phosphines est un bon nucléophile et peut réagir de manière efficace avec divers composés halogénés (voir le Schéma 2.1). Cette stratégie de synthèse nous permettrait de créer une série de tectons cationiques qui pourraient générer, par un processus d'auto-assemblage, des réseaux moléculaires poreux comparables aux réseaux anioniques formés par les zéolites.

Dans ce chapitre, nous décrivons la deuxième partie de nos travaux sur la création des tectons chargés. Ces travaux comprenaient la synthèse, la cristallisation et l'analyse cristallographique aux rayons-X de nouveaux sels phosphonium formés à partir de la tris[4-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)phényl]phosphine (**15**). Nous avons aussi entamé la création d'une nouvelle phosphine contenant de groupements 2,4-diaminotriazine. Cette nouvelle phosphine a été également utilisée pour produire des sels phosphonium tectoniques.

3.2) SYNTHÈSE DE TECTONS CATIONIQUES À PARTIR DE LA PHOSPHINE 15.

Nous avons synthétisé les sels phosphonium **33-35**. Ces composés possèdent des caractéristiques semblables à celles du tecton cationique **29**, c'est-à-dire ils contiennent deux sous-unités **15** attachées sur un noyau aromatique et sont dicationiques. Leur synthèse a été réalisée selon le Schéma 3.1. Nous avons fait réagir la phosphine **15** avec les composés halogénés **36**, **37**⁵² et **38**⁵² dans le N,N'-diméthylformamide (DMF). Les trois sels phosphonium précipitent dans le DMF et ils sont récupérés par filtration avec des rendements de 75%, 73% et 58%, respectivement. Les composés **37** et **38** ont été synthétisés en faisant une réaction de bromation⁵² sur les composés 1,5- et 2,6-diméthylnaphtalène avec des rendements de 70% et 65% respectivement (Schéma 3.2).

Schéma 3.1

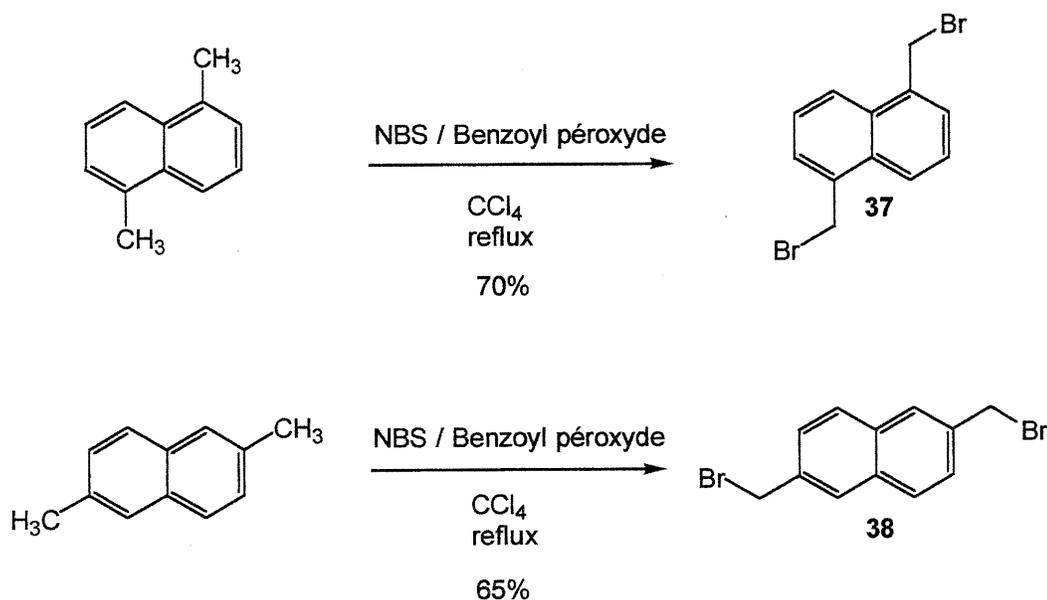
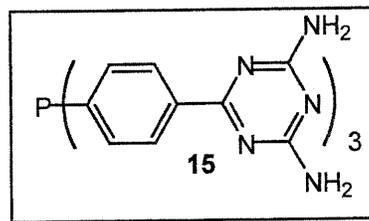
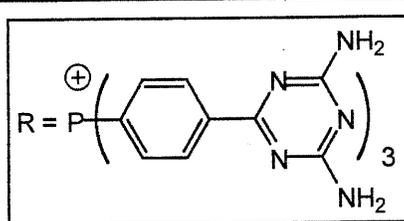
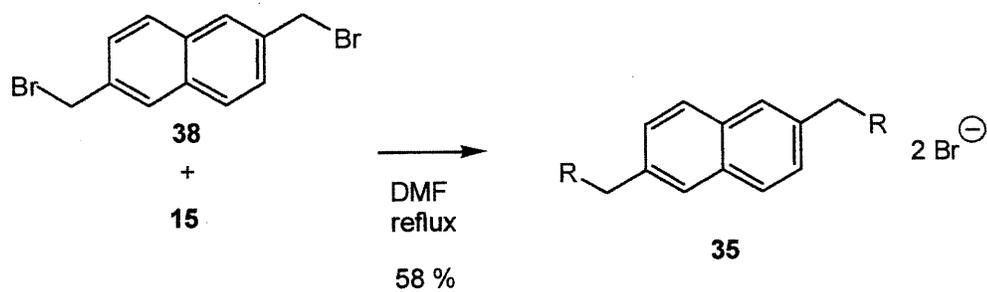
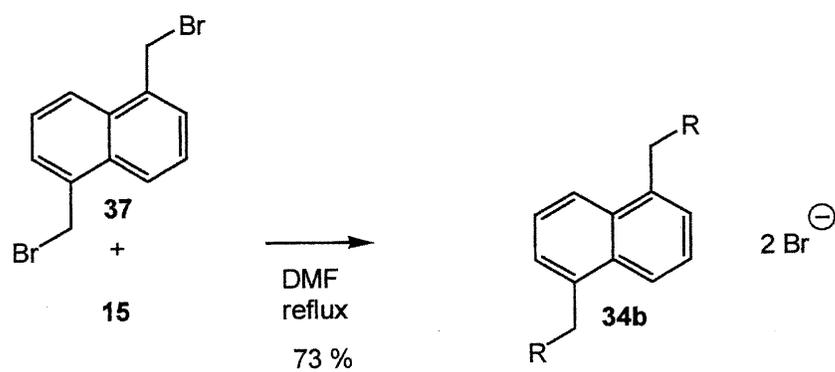
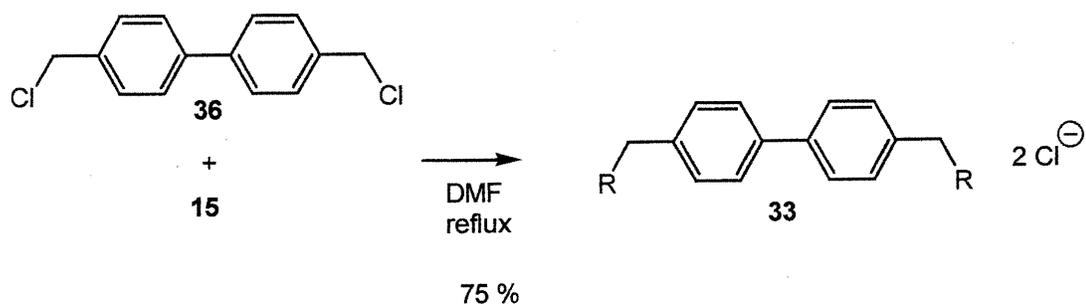


Schéma 3.2

3.3) UN NOUVEAU PAS VERS LA FORMATION DES RÉSEAUX POREUX

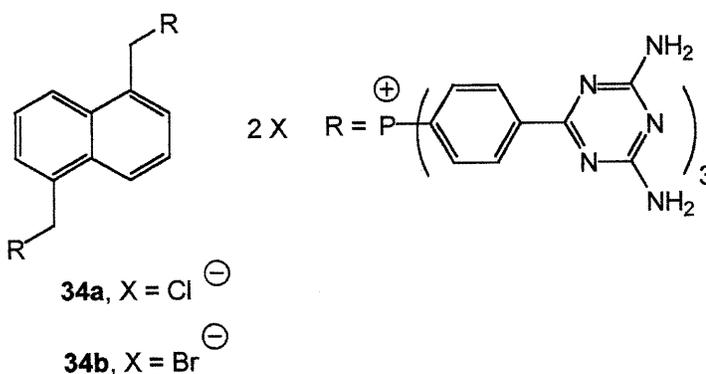
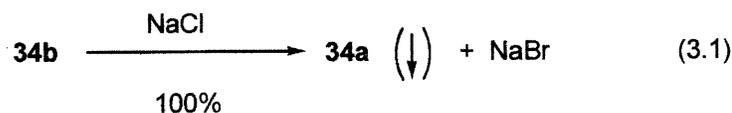
La prédiction de l'empilement des molécules à l'état cristallin est une tâche presque impossible⁴⁶. Lorsque nous créons de nouveaux tectons, nous cherchons à savoir comment les liens hydrogène et la géométrie des tectons vont affecter l'empilement dans un cristal. Les travaux basés sur la tectonique moléculaire montrent que les molécules capables de s'associer entre elles-mêmes à l'aide des liaisons hydrogène tendent à s'empiler de manière non compacte à l'état cristallin. Nous observons généralement la formation des solides cristallins avec un degré de porosité élevé. Pour ces raisons, nous croyons que les sels **33-35** pourraient produire des solides cristallins poreux. Nous avons donc entamé des expériences de cristallisation afin de démontrer que ces sels sont capables de générer de nouveaux solides poreux semblables aux zéolites.

3.3.1) Expériences de cristallisation sur les sels phosphonium 33-35.

Nous avons procédé à une série d'expériences de cristallisation sur les tectons **33-35**. Par exemple, le composé **33** cristallise dans un mélange de solvants contenant du DMSO et du toluène. Généralement, nous dissolvons 3.0 mg du chlorure **33** dans 1 mL de DMSO, ensuite nous faisons diffuser des vapeurs de toluène dans la solution du composé. Après deux semaines de diffusion du toluène, nous observons la formation des cristaux sous la forme d'aiguilles de 0.2 à 0.4 mm de largeur et d'environ 1 mm de long. La composition approximative des cristaux a été déterminée par RMN et est égale à $\text{33} \cdot 4 \text{ Toluène} \cdot n \text{ DMSO} \cdot n \text{ H}_2\text{O}$. La quantité exacte de DMSO et d'eau n'a pas pu être déterminée.

D'autre part, les tentatives de cristallisation du bromure **34b** ont été infructueuses. Cependant, nous avons trouvé que l'échange des anions bromure par des anions chlorure rend la cristallisation possible. Cet échange a été réalisé selon l'équation 3.1. Nous dissolvons le bromure **34b** dans l'eau désionisée à 100°C. Par

la suite, nous ajoutons, à cette température, une solution concentrée de chlorure de sodium. Le sel chlorure **34a** précipite lors de cet ajout. Le mélange ainsi obtenu est refroidi et filtré. Nous obtenons le sel **34a** comme un précipité blanc avec des rendements quantitatifs.



Nous avons obtenu des cristaux du chlorure **34a** dans trois conditions différentes: en faisant diffuser a) du tétrahydrofuran (THF), b) du toluène et c) de l'acétone dans une solution du sel **34a** dans DMSO. La formation des cristaux est observée environ deux semaines après le début de la diffusion. Dans les trois cas, les cristaux possèdent la forme de bâtonnets. La composition approximative des cristaux a été déterminée par RMN pour le cas du THF et est égale à $\mathbf{34a} \cdot 4 \text{ THF} \cdot n \text{ DMSO} \cdot n \text{ H}_2\text{O}$. La quantité exacte de DMSO et d'eau n'a pas pu être déterminée.

Le bromure **35** a été cristallisé dans un mélange de deux solvants, DMSO et toluène. Cette expérience de cristallisation comprend la dissolution de 3.0 mg du sel **35** dans 1 mL de DMSO. Ensuite, nous faisons diffuser à la température de la pièce du toluène dans la solution du sel **35**. Nous observons la formation de cristaux sous forme de parallélépipèdes deux semaines après le début de l'expérience.

3.3.2) Études cristallographiques de diffraction aux rayons-X des sels phosphonium 33, 34a et 35.

Nous avons commencé les analyses cristallographiques des sels **33** et **34a**, mais les analyses pour le sel **35** n'ont pas encore été entamées. Pour réaliser des études de diffraction aux rayons-X, nous avons dû introduire les cristaux des sels **33** et **34a** dans des capillaires contenant leurs eaux mères, parce que ces cristaux perdaient leurs propriétés cristallines à l'extérieur des eaux mères. Tout d'abord, un cristal des sels phosphonium est introduit avec les eaux mères dans des capillaires de 0.1 à 1 mm de diamètre, dépendant de la grosseur du cristal. Par la suite, les capillaires étaient scellés à la flamme. Les études de diffraction aux rayons-X de sels phosphonium **33** et **34a** ont été réalisées à 298 K sur un diffractomètre Bruker équipé d'un détecteur surfacique CCD et d'une source au cuivre.

Malheureusement, les cristaux du bromure **33** ne diffractent pas suffisamment à température ambiante pour pouvoir résoudre la structure. La photo du patron de diffraction nous montrait que le cristal diffractait très faiblement. Cela nous a empêché de continuer notre étude. Nous cherchons présentement un moyen pour préparer un nouvel échantillon qui diffracte mieux ou des conditions permettant une meilleure collection des données. Par exemple, nous tenterons de réaliser une étude cristallographique à basse température avec des cristaux à l'extérieur des eaux mères. Les cristaux du sel **33** restent stables à des températures très basses. Cela nous permettrait d'augmenter la diffraction et d'éliminer les interférences causées par les eaux mères.

Dans le cas des cristaux du chlorure **34a**, nous avons pu obtenir les paramètres de leur maille cristalline pour les cristaux formés dans le THF. Les paramètres de la maille cristalline sont présentés dans le Tableau 3.1. Le sel **34a** forme un système cristallin triclinique possédant un groupe spatial P-1. Le volume de la maille est relativement grand et égal à 8627 \AA^3 . Cependant, nous n'avons pas encore pu effectuer une étude cristallographique complète. Pour déterminer la structure cristalline du sel **34a**, nous aurions besoin d'un nombre suffisant de

données cristallographiques et d'un patron de diffraction très bon. Afin d'arriver à réaliser notre objectif, nous effectuerons une étude cristallographique à basse température avec des cristaux à l'extérieur de leurs eaux mères. Cela pourrait augmenter l'intensité du patron de diffraction des cristaux.

Tableau 3.1 : Paramètres de la maille cristalline du chlorure **34a** cristallisé dans un mélange de solvants contenant du DMSO et du THF.

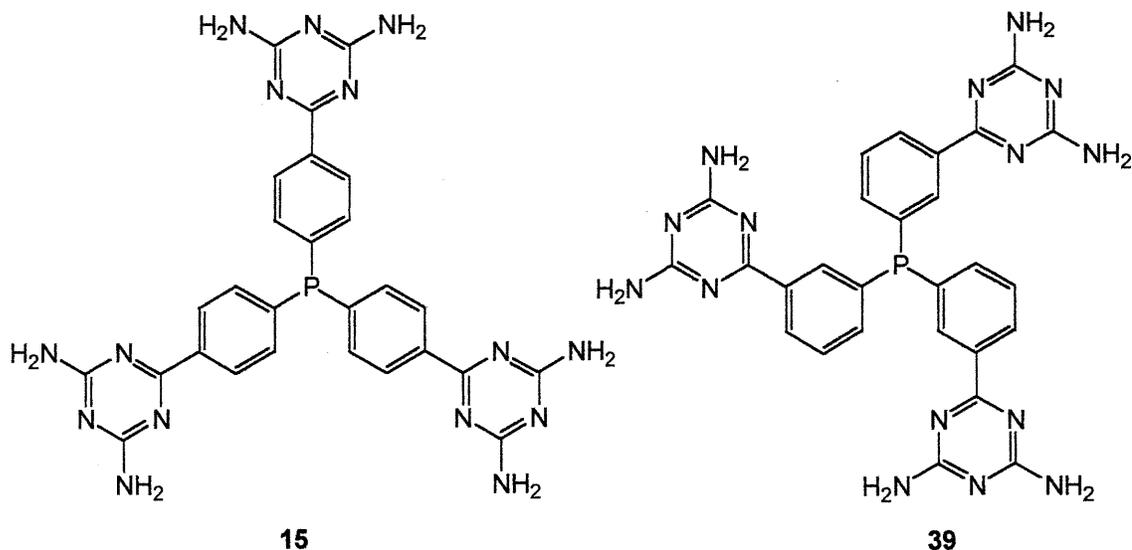
Système cristallin	Triclinique
Groupe spatial	P-1
Dimensions de la maille	
a (Å)	14.92 (2)
b (Å)	22.23 (3)
c (Å)	27.57 (4)
α (°)	106.42 (3)
β (°)	91.25 (4)
γ (°)	99.25 (9)
V (Å³)	8627 (37)

Les résultats obtenus avec les trois sels phosphonium **32-35** sont très encourageants. Ces sels sont facilement synthétisés et cristallisés. Il nous reste à effectuer une étude cristallographique pour confirmer que ces tectons sont capables de produire un solide poreux.

3.4) CRÉATION DES TECTONS CATIONIQUES À PARTIR D'UN ISOMÈRE DE LA PHOSPHINE 15

Nous avons synthétisé une deuxième phosphine **39** afin de créer des sels phosphonium. Cette phosphine est un isomère de la phosphine **15**, la différence entre ces deux composés se situant dans la position des groupes 2,4-diaminotriazine, lesquels sont orientés en position méta dans le composé **39**. Il serait intéressant de comparer entre eux les réseaux poreux générés par les sels phosphonium formés à

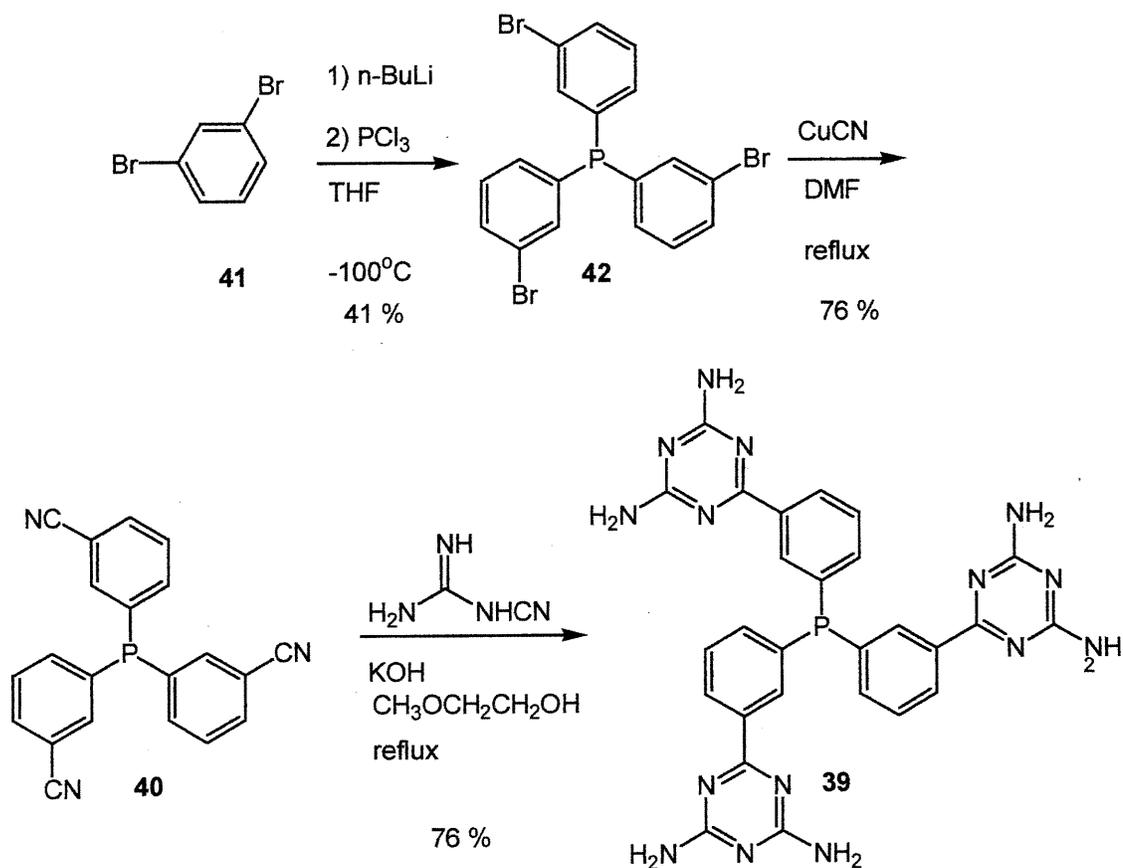
partir des phosphines **15** et **39** et d'étudier en même temps les changements causés par la modification de la position des groupements 2,4-diaminotriazine.



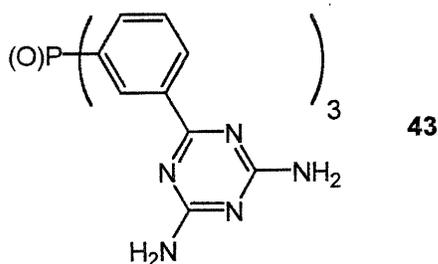
3.4.1) Synthèse de la phosphine **39**.

La synthèse de la phosphine **39** est effectuée de la même manière que celle de son isomère **15**. La tris[3-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)phényl]phosphine (**39**) est synthétisée à partir de la tris(3-cyanophényl)phosphine (**40**)⁴³ (Schéma 3.3). Ainsi, la voie synthétique pour obtenir le composé **39** comprend deux étapes. Elle débute avec le 1,3-dibromobenzène (**41**), qui est traité avec du n-BuLi à -78°C suivi par l'ajout PCl_3 ⁴³. Cela conduit à la tris(3-bromophényl)phosphine (**42**) avec un rendement de 41 %. La seconde étape que nous avons ajoutée pour la synthèse de la phosphine **40** est la substitution des atomes de brome dans le composé **42** par une réaction avec du cyanure de cuivre⁴⁴. Cette réaction mène au composé désiré **40** avec un rendement de 76 %.

La synthèse de la phosphine **39** comprend la formation des groupes 2,4-diaminotriazine (Schéma 3.3). Cette réaction a été effectuée avec la dicyandiamide sous conditions basiques⁴⁵. Ainsi, la tris(4-cyanophényl)phosphine (**40**) a réagi avec la dicyandiamide pour donner le composé cible **39** avec un rendement de 96 %.

Schéma 3.3

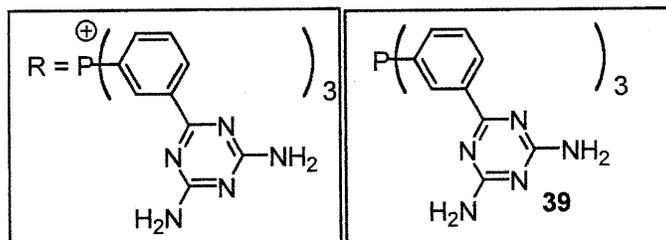
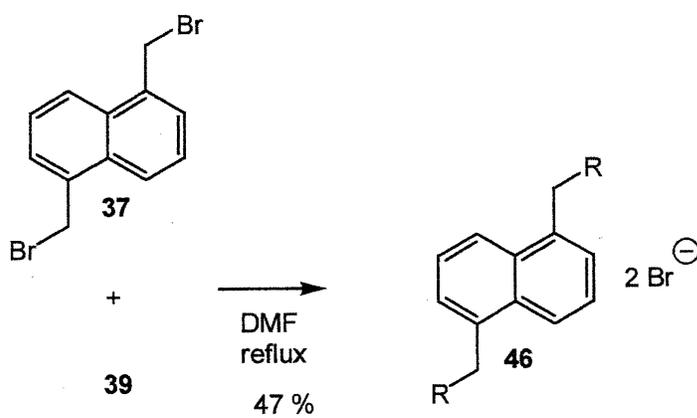
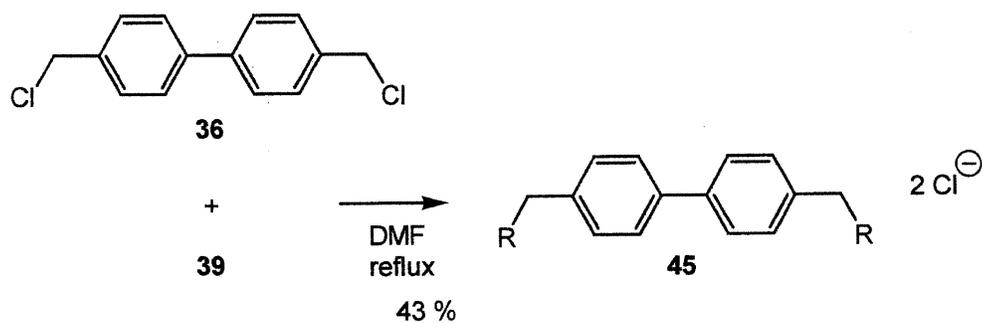
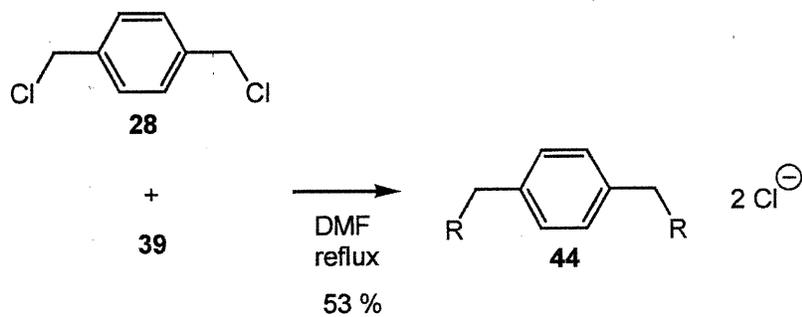
Les tentatives de cristallisation de la phosphine **39** ont été infructueuses. Lorsque nous avons essayé de cristalliser le composé **39** dans plusieurs solvants, nous avons obtenu la forme oxydée **43**. Pour éviter l'oxydation de la phosphine, nous allons tenter de la cristalliser sous une atmosphère d'un gaz inerte.



Ensuite, nous voulions synthétiser des sels phosphonium à partir de la phosphine **39** de la même manière que nous l'avons effectuée avec la phosphine **15**. Nous pensons faire réagir cette phosphine avec une série de composés halogénés. De cette manière, nous pouvons créer de sels phosphonium possédant des formes très variées et qui pourraient former des solides moléculaires poreux.

3.4.2) Synthèse des sels phosphonium à partir de la phosphine **39**.

Nous avons synthétisé les sels phosphonium **44-46** à l'aide de la phosphine **39** (Schéma 3.5). La phosphine **39**, comme son isomère **15**, est insoluble dans la plupart de solvants organiques, sauf dans le DMSO et dans le DMF. Nous avons alors effectué les réactions dans le DMF. La synthèse de ces sels phosphonium a été réalisée de manière relativement facile. Nous avons fait réagir la phosphine **39** avec les composés halogénés **28**, **36** et **37**⁵² dans le DMF à reflux. Les trois sels phosphonium précipitaient lorsque le reflux du DMF commençait et ils ont été récupérés par filtration avec des rendements de 53 %, 43 % et 47 %, respectivement. Malheureusement, toutes nos tentatives de cristallisation des sels phosphonium **44**, **45** et **46** ont été infructueuses jusqu'à ici. Il est difficile d'expliquer pourquoi ces molécules ne cristallisent pas. Cela pourrait être une question d'entropie peut-être. Les groupes 2,4-diaminotriazine ont des degrés de liberté supérieurs dans les sels de la phosphine **39** que dans ceux de la phosphine **15** où ils occupent la position para plutôt que méta. Cela pourrait empêcher la reconnaissance intermoléculaire.

Schéma 3.5

3.5) CONCLUSION

L'utilisation de la phosphine **15** nous a permis de créer plusieurs tectons de manière simple et efficace. Ainsi, nous avons synthétisé les tectons chargés **32-34** avec de bons rendements. Ces tectons cristallisent bien et nous tentons présentement de compléter des études cristallographiques pour analyser leur structures à l'état solide. Nous sommes confiants que ces tectons possèdent toutes les caractéristiques nécessaires pour former des réseaux poreux. En particulier, ils sont très volumineux et possèdent de multiples sites adhésifs 2,4-diaminotriazine capables de former des liaisons hydrogène.

Nous avons également synthétisé des tectons cationiques à partir de la phosphine **39**. Ainsi, nous avons formé les tectons **44-46** avec de bons rendements. Malheureusement, ces tectons ne cristallisent pas pour des raisons qui ne sont pas évidentes.

CHAPITRE 4

CONCLUSION

La chimie supramoléculaire a atteint un stade de développement intéressant qui nous permet d'entreprendre la construction de nouveaux matériaux supramoléculaires. Pour construire ces matériaux, les chimistes peuvent créer des sous-unités tectoniques capables de s'associer à l'aide des liens non-covalents pour former des entités supramoléculaires très ordonnées par un processus d'auto-assemblage.

En se basant sur les principes de la tectonique moléculaire, nous avons entamé un projet de recherche qui comprend l'exploration de nouvelles unités tectoniques chargées dans le but de créer des matériaux moléculaires poreux comparables aux zéolites. Ces tectons s'associeraient à l'aide de ponts hydrogène pour générer à l'état cristallin des agrégats ordonnés possédant des canaux pour permettre l'échange d'ions. Nous avons construit une série des tectons cationiques de manière simple et efficace à partir des phosphines **15** et **39**, qui réagissent avec différents dihalogénures pour former des sels diphosphonium. Ces sels contiennent des sites adhésifs 2,4-diaminotriazine qui forment des ponts hydrogène pour diriger l'empilement des molécules à l'état cristallin.

Les résultats obtenus avec le cation phosphonium **29** ont été très encourageants. Nous avons cristallisé son sel chlorure et l'avons caractérisé par une étude cristallographique, laquelle nous montre que le cation phosphonium forme, comme prévu, un réseau tridimensionnel poreux semblable aux zéolites. Les zéolites sont des matériaux inorganiques poreux qui ont trouvé des applications importantes dans le domaine industriel; par exemple, ils servent de catalyseurs hétérogènes sélectifs en forme et en taille, et de substances pour l'échange des cations. Une caractéristique importante de zéolites est leur stabilité très élevée. Ainsi, nous

espérons que les matériaux poreux formés à partir des tectons cationiques possèdent des applications semblables à celles de zéolites. De plus, les matériaux tectoniques peuvent avoir des caractéristiques que les zéolites ne possèdent pas. En particulier, a) l'architecture des complexes tectoniques peut être modifiée en changeant l'unité tectonique à partir de laquelle ils ont été construits; b) l'auto-assemblage des complexes tectoniques est rapidement réversible; c) les dimensions des canaux, leur connexion et les propriétés chimiques de leurs surfaces internes peuvent être ajustés rationnellement; et d) des propriétés très utiles que les zéolites ne possèdent pas, comme la chiralité, peuvent être introduites facilement.

Ainsi, ce réseau cationique présente des canaux relativement grands. De plus, l'espace accessible pour les molécules mobiles de solvants de cristallisation et pour les anions à l'intérieur du réseau est très grand et se compare facilement au volume libre présent dans les zéolites. Cet espace représente 63 % du volume total du cristal. Nous avons démontré aussi que le cation phosphonium **29** génère le même réseau poreux lorsque les contre-ions sont des anions bromure. Cela montre la propension du cation à s'associer de manière bien définie en présence des anions différents.

De plus, la propriété de porosité du réseau tectonique et la robustesse donnée par les ponts hydrogène à l'ensemble supramoléculaire nous ont permis de faire l'échange d'anions à l'état cristallin. Ainsi, nous avons effectué l'échange des anions chlorure (Cl^-) par les anions bromure (Br^-), iodure (I^-) et benzoate (PhCO_2^-). Ces échanges ont été réalisés sans que la structure cristalline du réseau soit détruite. Par contre, l'échange complet du Cl^- par tétraphénylborate s'est avéré impossible, montrant que l'accès à l'intérieur du réseau est limité aux anions de petite taille.

D'autre part, nous avons préparé le sel formate **29c** par l'échange des anions chlorure par les anions formate à partir du sel **29a**. Le formate a cristallisé de manière différente que le chlorure **29a**. Nous pensons que le cation phosphonium peut conduire, par un processus d'auto-assemblage, à la formation d'un deuxième réseau poreux. Malheureusement, nous n'avons pas encore réalisé une étude

cristallographique de ce deuxième réseau. Ce sel cristallise facilement et nous croyons pouvoir effectuer une étude cristallographique prochainement.

L'utilisation de la phosphine **15** nous a permis de créer d'autres tectons de manière simple et efficace. Ainsi, nous avons synthétisé les tectons cationiques **32-34** par des substitutions nucléophiles avec de bons rendements. Ces tectons cristallisent bien et nous tentons présentement de compléter des études cristallographiques pour analyser leur structures à l'état solide. Nous sommes confiants que ces tectons possèdent toutes les caractéristiques nécessaires pour former des réseaux poreux. Nous avons également synthétisé des tectons cationiques **46-48** à partir de la phosphine **39**. Pour des raisons qui ne sont pas évidentes, nous n'avons pas encore réussi à cristalliser ces tectons.

Malgré les limitations inhérentes à leur état cristallin, les perspectives sur la création des réseaux moléculaires chargés à partir de sels phosphonium tectoniques sont grandes. Nous avons montré que les sels phosphonium peuvent être synthétisés facilement et qu'ils peuvent générer des réseaux poreux chargés. Ces matériaux pourraient avoir des applications semblables à celles des zéolites. Par exemple, ils pourraient servir comme échangeurs sélectifs d'ions et comme catalyseurs. De plus, nous croyons que ces réseaux peuvent être utilisés dans des conditions moins drastiques que celles utilisés avec les zéolites. Leur stabilité serait ainsi gardée intacte. Nous pourrions introduire cette activité catalytique par échange des anions possédant une activité catalytique particulière.

CHAPITRE 5

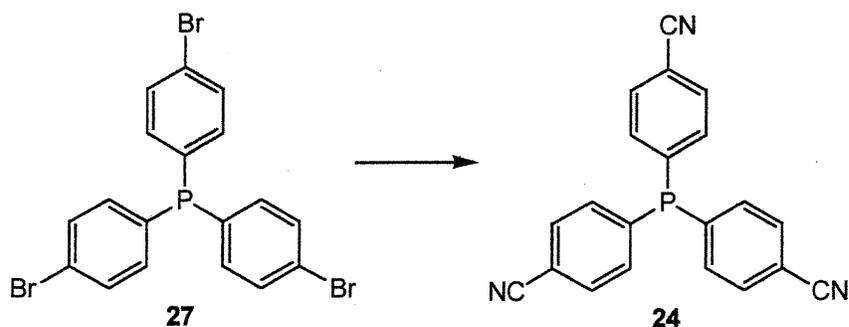
PARTIE EXPÉRIMENTALE

5.1) CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LA PARTIE EXPÉRIMENTALE

- i) **Points de fusion.** Les points de fusion (P.F.) ont été déterminés sur un appareil Thomas-Hoover. Tous les points de fusion ne sont pas corrigés.
- ii) **Spectres infrarouges.** Les spectres infrarouges (IR) ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre FT-IR Perkin Elmer 1600. Tous les produits sont des solides et leur spectre infrarouge a été pris en utilisant des pastilles de KBr.
- iii) **Spectres de résonance magnétique nucléaire.** Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) ^1H et ^{13}C ont été enregistrés soit avec un spectromètre Varian VXR-300 (300 MHz pour ^1H ou 75.4 MHz pour ^{13}C), soit avec un spectromètre Bruker AMX-300 (300 MHz pour ^1H ou 75.4 MHz pour ^{13}C) ou soit avec un spectromètre AMX-400 (400 MHz pour ^1H ou 100.6 MHz pour ^{13}C). Les spectres ^{31}P ont été enregistrés avec un spectromètre AMX-400 (161 MHz pour ^{31}P). Les déplacements chimiques sont mesurés en partie par million (ppm) (échelle de δ) et ils ont été pris par rapport à une référence interne, soit le chloroforme ($\delta ^1\text{H}= 7.265$ ppm et $\delta ^{13}\text{C}= 76.9$ ppm) ou le DMSO ($\delta ^1\text{H}= 2.49$ ppm et $\delta ^{13}\text{C}= 39.5$ ppm). Tous les spectres ^{31}P RMN ont été effectués dans le DMSO- d_6 . Les constantes de couplage (J) sont indiquées en Hertz (Hz). Les abréviations utilisées pour décrire la multiplicité des pics sont les suivantes: (s) singulet; (d) doublet; (dd) doublet dédoublé; (t) triplet; (m) multiplet.

- iv) **Spectres de masse.** Les spectres de masse (SM) ont été enregistrés par le Centre Régional de Spectroscopie de Masse du Département de Chimie de l'Université de Montréal. L'appareil utilisé a été un spectromètre de masse Kratos MS-50 TATC de géométrie EBEqq par bombardement rapide d'atomes dans une matrice d'alcool 3-nitrobenzylique (FAB-NBA).
- v) **Réactions sous conditions anhydrides.** Toutes les réactions ont été effectuées sous une atmosphère d'azote prépurifié séché sur une colonne de CaSO₄. La verrerie utilisée a été séchée à 150°C pendant une nuit ou par séchage avec une flamme et ensuite refroidie sur un courant d'azote.
- vi) **Purification et séchage des solvants.** Le N,N-diméthylformamide a été séché sur hydrure de calcium et a été distillé à une pression réduite de 1 mm de mercure. Il a été conservé dans une bouteille contenant du tamis moléculaire de 4 Å.
- vii) **Analyses élémentaires.** Les analyses élémentaires ont été effectuées par le Laboratoire d'Analyse Élémentaire de l'Université de Montréal. Avant, chaque analyse, les composés solides ont été séchés dans une étuve à vide à 125° C pendant une nuit.
- viii) **Analyses de diffraction aux rayons-X.** Les structures cristallographiques ont été résolues au Laboratoire de Diffraction des Rayons-X de l'Université de Montréal par le Dr Michel Simard et le Dr Thierry Maris. Les collections de données cristallographiques ont été réalisées soit au moyen d'un diffractomètre Bruker équipé avec un détecteur surfacique CCD, soit au moyen d'un diffractomètre Nonius CAD4 équipé d'un goniomètre à géométrie kappa et d'un détecteur linéaire.

Synthèse de la tris(4-cyanophényl)phosphine (**24**)⁴³.



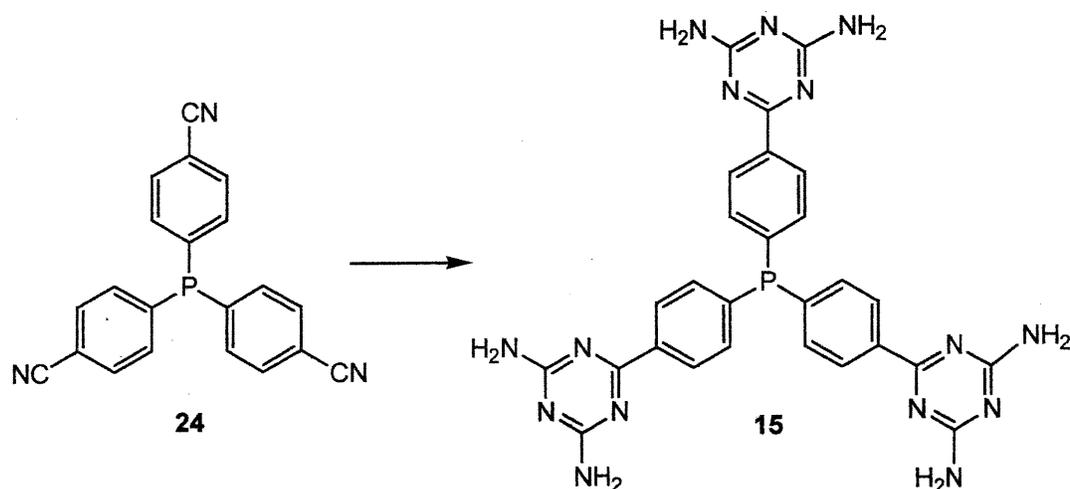
Un mélange de la tris(4-bromophényl)phosphine (**27**, 1.44 g, 2.88 mmol)⁴³ et de cyanure de cuivre (0.940 g, 10.4 mmol) dans 25 mL de DMF a été chauffé à reflux pendant 18 h. Le mélange chaud a été versé dans une solution aqueuse d'éthylènediamine 20 %. Le mélange résultant a été agité pendant 5 min et il a été extrait avec du benzène. La phase organique a été lavée avec une solution de NaCN 10 % et ensuite avec de l'eau. L'extrait a été séché et le solvant a été évaporé avec un évaporateur rotatif donnant un semi-solide incolore, lequel a été traité avec du méthanol froid. Cela a produit la tris(4-cyanophényl)phosphine (**24**, 0.835 g, 2.46 mmol, 86 %) comme un solide cristallin blanc.

RMN ¹H (CDCl₃) 7.69 (6 H, d, ³J_{(H-H)}} = 8.0 Hz), 7.37 (6 H, dd, ³J_{(H-H)}} = 8.0 Hz, ³J_{(H-P)}} = 8.8 Hz).

RMN ¹³C (CDCl₃) δ 141.26, 134.53, 132.13 (d, ¹J_{(C-P)}} = 20 Hz), 117.91, 113.96.

P.F. 81-82 °C

Synthèse de la tris[4-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)phényl]phosphine (15**).**



Un mélange de la tris(4-cyanophényl)phosphine (**24**, 1.36 g, 4.03 mmol), de dicyandiamide (4.10 g, 48.8 mmol), d'hydroxyde de potassium 85 % (0.546 g) dans 15 mL de 2-méthoxyéthanol a été porté à reflux pendant 18 h. Le mélange réactionnel a été refroidi jusqu'à la température de la pièce et a été traité avec 10 mL d'eau chaude. La formation d'un précipité jaune a été observée et le tout a été filtré. Le précipité jaune a été lavé avec 250 mL d'eau chaude et avec 100 mL de méthanol. Cela a donné la tris[4-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)phényl]phosphine (**15**, 2.28 g, 3.86 mmol, 96 %) comme un solide jaune.

RMN¹H (DMSO-d₆) δ 8.26 (6 H, d, ³J_{(H-H)} = 8.0 Hz), 7.41 (6 H, dd, ³J_{(H-P)} = 8.8 Hz, ³J_{(H-H)} = 8.0 Hz), 6.79 (12 H, s).}}}

RMN¹³C (DMSO-d₆) δ 169.79, 167.41, 139.41, 137.90, 133.14, 127.98.

RMN³¹P (DMSO-d₆) δ -5.42.

IR (KBr) 3331.8, 3187.6, 2140.8, 1643.0, 1543.2, 1445.6, 1399.5, 905.3, 810.5.

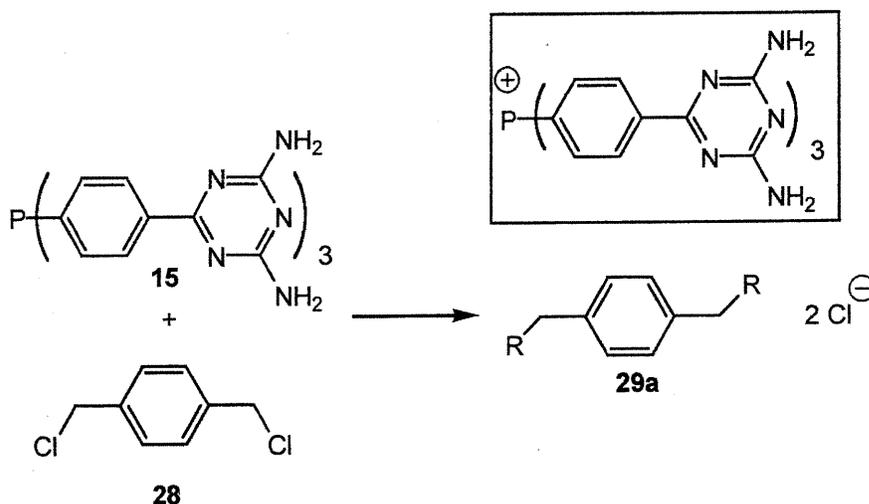
Analyse élémentaire Calculé pour C₂₇H₂₄N₁₅P • 2H₂O: C, 51.83; H, 4.51; N 33.58. Trouvé : C, 51.95; H, 4.59; N, 33.34.

SMBR (FAB, NBA) m/z 590.

SMHR (FAB, NBA) Masse calculée pour C₂₇H₂₅N₁₅P: 590.21552. Trouvée: 590.21460.

P.F. 233-235°C.

Synthèse du dichlorure de α,α' -(p-xylyl)-bis[tris[4-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)phényl]phosphonium] (**29a**).



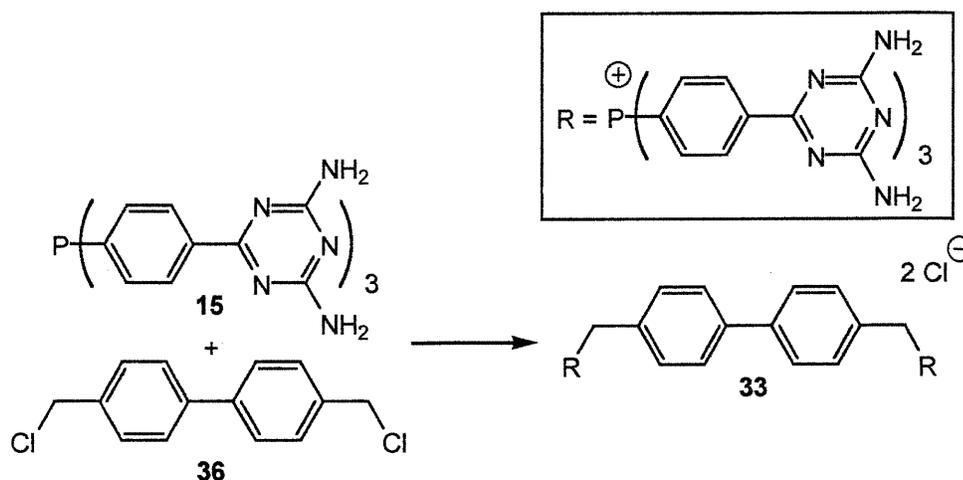
Un mélange de la tris[4-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)phényl]phosphine (**15**, 0.579 g, 0.983 mmol) et du α,α' -dichloro-p-xylène (**28**, 86.0 mg, 0.491 mmol) dans 10 mL de DMF a été chauffé à reflux pendant 48 h. La formation d'un précipité blanc a été observée lorsque le reflux a commencé. Le mélange réactionnel a été refroidi jusqu'à la température de la pièce et le tout a été filtré. Le précipité blanc a été lavé avec 100 mL de benzène et 100 mL de méthanol. Cela a donné le sel dichlorure de α,α' -(p-xylyl)-bis[tri[4-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)phényl]phosphonium] (**29a**, 0.548 g, 0.405 mmol, 82 %) comme un solide blanc.

Cristallisation. Le sel phosphonium **29a** (3.0 mg) a été dissout dans 1.5 mL de DMSO. On a ajouté à cette solution 1.0 mL du toluène goutte à goutte. Des cristaux sous la forme de parallélépipèdes sont apparus environ deux jours après l'ajout du toluène. La composition approximative des cristaux a été déterminée par RMN et elle est égale à **29a** • 3 toluène • n DMSO • n H₂O. La quantité exacte de DMSO et d'eau n'a pas pu être déterminée.

RMN ¹H (DMSO-d₆) δ 8.45 (12 H, d, ³J_{(H-H)} = 8.0 Hz), 7.82 (12 H, dd, ³J_{(H-P)} = 10.0 Hz, ³J_{(H-H)} = 8.0 Hz), 6.94 (24 H, s), 6.87 (4 H, s), 5.20 (4 H, d, ²J_{(H-P)} = 12.1 Hz).}}}}

RMN ^{13}C (DMSO-d_6)	δ 168.62, 167.46, 143.25, 134.38, 131.52, 128.90, 128.22, 120.28 (d, $^1J_{\text{(C-P)}} = 86.0$ Hz), 28.51 (d, $^1J_{\text{(C-P)}} = 86.0$ Hz).
RMN ^{31}P (DMSO-d_6)	δ 24.04.
IR (KBr)	3333.6, 3201.1, 2211.8, 1614.6, 1581.2, 1538.1, 1446.4, 1398.2, 1259.5, 1109.7, 987.8, 812.8.
Analyse élémentaire	Calculé pour $\text{C}_{62}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{N}_{30}\text{P}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: C, 53.56; H, 4.35; N, 30.22. Trouvé : C, 53.66; H, 4.68; N, 29.48.
SMBR (FAB, NBA)	m/z 1281, 1096.3.
P.F.	> 250°C.

Synthèse du dichlorure de α,α' -(4,4'-diméthyl-1,1'-biphényl)-bis[tris[4-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)phényl]phosphonium] (33).



Un mélange de la tris[4-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)phényl]phosphine (**15**, 0.200 g, 0.339 mmol) et du 4,4'-bis(chlorométhyl)-1,1'-biphényle (**36**, 42.9 mg, 0.170 mmol) dans 10 mL de DMF a été chauffé à reflux pendant 48 h. La formation d'un précipité blanc a été observée lorsque le reflux a commencé. Le mélange réactionnel a été refroidi jusqu'à la température de la pièce et le tout a été filtré. Le précipité blanc a été lavé avec 100 mL de benzène et 100 mL de méthanol. Cela a donné le dichlorure de α,α' -(4,4'-diméthyl-1,1'-biphényl)-bis[tris[4-(2,4-diamino-1,3,5-

triazin-6-yl)phényl]phosphonium] (**33**, 0.182 g, 0.127 mmol, 75 %) comme un solide blanc.

Cristallisation. Le sel **33** (3.0 mg) a été dissout dans 1.5 mL de DMSO. Ensuite, on a fait diffuser du toluène à la température de la pièce dans la solution du composé. La formation des cristaux était observée deux semaines après le début de la diffusion. La composition approximative des cristaux a été déterminée par RMN et elle est égale à **33** • 4 toluène • n DMSO • n H₂O. La quantité de DMSO et d'eau n'a pas pu être déterminée.

RMN ¹H (DMSO-d₆) δ 8.48 (12 H, d, ³J_(H-H) = 8.0 Hz), 7.89 (12 H, dd, ³J_(H-P) = 10.0 Hz, ³J_(H-H) = 8.0 Hz), 7.59 (4 H, d, ³J_(H-H) = 7.6 Hz), 7.08 (4 H, d, ³J_(H-H) = 7.6 Hz), 6.95 (24 H, s), 5.34 (4 H, d, ²J_(H-P) = 12.1 Hz).

RMN ¹³C (DMSO-d₆) δ 168.65, 167.41, 143.26, 138.65, 134.44, 131.77, 128.91, 127.31, 126.89, 120.45 (d, ¹J_(C-P) = 86.0 Hz), 28.90 (d, ¹J_(C-P) = 86.0 Hz).

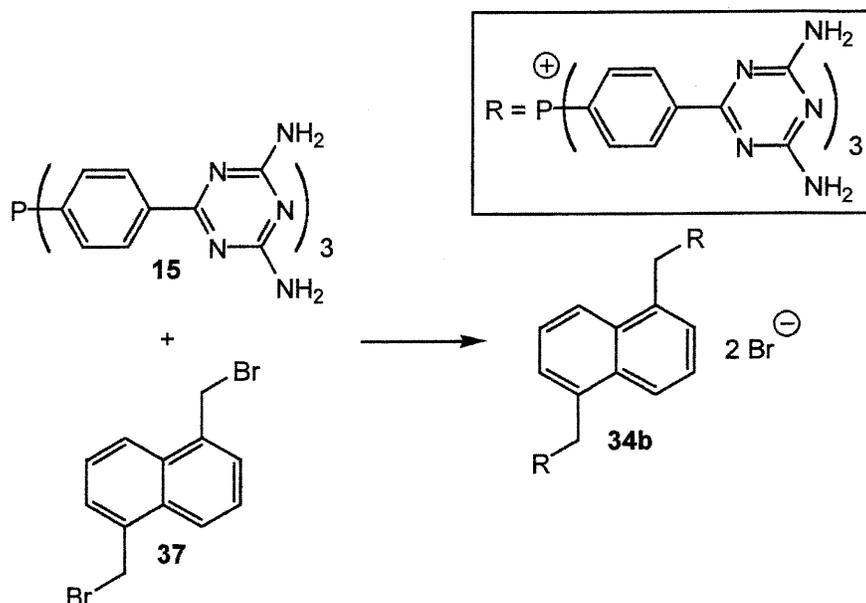
RMN ³¹P (DMSO-d₆) δ 25.49.

IR (KBr) 3332.3, 2290.5, 1615.5, 1534.9, 1383.4, 1109.4, 985.4, 804.2.

MSBR (FAB, NBA) m/z 1357.6.

P. F. > 250°C.

Synthèse du dibromure de α,α'-(1,5-diméthyl-naphtalène)-bis[tris[4-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)phényl]phosphonium] (34b**).**



Un mélange de la tris[4-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)phényl]phosphine (**15**, 0.305 g, 0.515 mmol) et du 1,5-bis(bromométhyl)naphtalène (**37**, 80.8 mg, 0.257 mmol) dans 10 mL de DMF a été chauffé à reflux pendant 24 h. La formation d'une précipité blanc a été observée lorsque le reflux a commencé. Le mélange réactionnel a été refroidi jusqu'à la température de la pièce et le tout a été filtré. Le précipité blanc a été lavé avec 10 mL d'eau, 100 mL de benzène et 100 mL de méthanol. Cela a donné le dibromure de α,α' -(1,5-diméthylnaphtalène)-bis[tris[4-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)phényl]phosphonium] (**34b**, 0.279 g, 0.186 mmol, 73 %) comme un solide blanc.

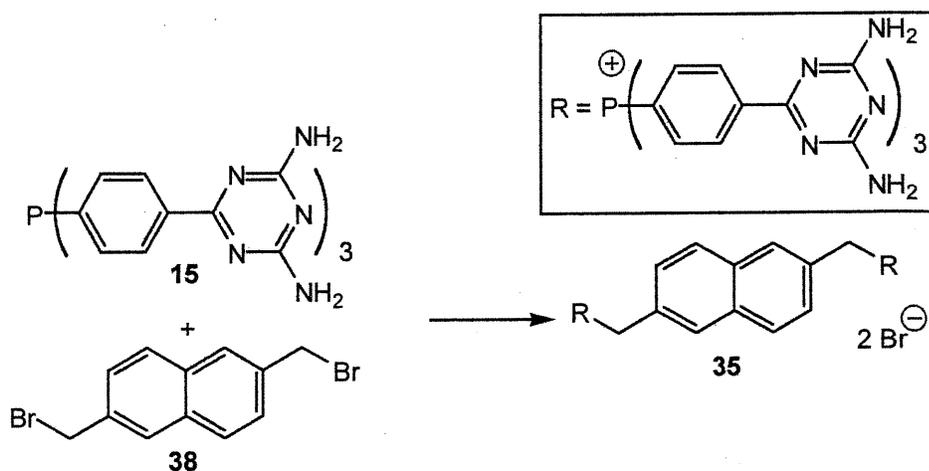
RMN ^1H (DMSO- d_6) δ 8.38 (12 H, d, $^3J_{(\text{H-H})} = 8.0$ Hz), 7.77 (12 H, dd, $^3J_{(\text{H-P})} = 10.0$ Hz, $^3J_{(\text{H-H})} = 8.0$ Hz), 7.15 (3 H naphtalène, m), 6.94 (24 H (NH $_2$) + 3H naphtalène, s large), 5.66 (4 H, d, $^2J_{(\text{H-P})} = 12.1$ Hz)

RMN ^{13}C (DMSO- d_6) δ 168.56, 167.43, 143.19, 134.52, 132.47, 130.27, 128.76, 125.33, 124.43, 120.22 (d, $^1J_{(\text{C-P})} = 86.0$ Hz), 29.00 (d, $^1J_{(\text{C-P})} = 86.0$ Hz).

RMN ^{31}P (DMSO- d_6) δ 25.61.

IR (KBr)	3341.9, 2205.1, 1621.5, 1581.2, 1538.5, 1445.2, 1397.0, 1258.0, 1107.9, 984.8, 813.2.
SMBR (FAB, NBA)	m/z 1331.4.
P.F.	> 250°C.

Synthèse du dibromure de α,α' -(2,6-diméthylnaphtalène)-bis[tris[4-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)phényl]phosphonium] (35).



Un mélange de la tris[4-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)phényl]phosphine (**15**, 0.200 g, 0.340 mmol) et du 2,6-bis(bromométhyl)naphtalène (**38**, 53.1 mg, 0.169 mmol) dans 10 mL de DMF a été chauffé à reflux pendant 24 h. La formation d'une précipité blanc a été observée lorsque le reflux a commencé. Le mélange réactionnel a été refroidi jusqu'à la température de la pièce et le tout a été filtré. Le précipité blanc a été lavé avec 10 mL d'eau, 100 mL de benzène et 100 mL de méthanol. Cela a donné le dibromure de α,α' -(2,6-diméthylnaphtalène)-bis[tris[4-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)phényl]phosphonium] (**35**, 0.145 g, 0.0975 mmol, 58 %) comme un solide blanc.

Cristallisation. Le sel **35** (3.0 mg) a été dissout dans 1.5 mL de DMSO. Ensuite, on a fait diffuser du toluène à la température de la pièce dans la solution du composé. La formation des cristaux était observée deux semaines après le début de la diffusion. La composition des cristaux a été déterminée par RMN et elle est égale à

35 • 2 toluène • n DMSO • n H₂O. La quantité de DMSO et d'eau n'a pas pu être déterminée.

RMN ¹H (DMSO-d₆) δ 8.44 (12 H, d, ³J_(H-H) = 8.0 Hz), 7.86 (12 H, dd, ³J_(H-P) = 10.0 Hz, ³J_(H-H) = 8.0 Hz), 7.59 (2 H, s), 7.53 (2 H, d, ³J_(H-H) = 8.0 Hz), 6.97 (24 H (NH₂) + 2 H naphthalène, s large), 5.44 (4 H, d, ²J_(H-P) = 12.1 Hz).

RMN ¹³C (DMSO-d₆) δ 168.83, 167.56, 143.39, 134.79, 132.15, 130.76, 129.17, 128.61, 126.56, 120.73 (d, ¹J_(C-P) = 86.0 Hz), 28.50 (d, ¹J_(C-P) = 86.0 Hz).

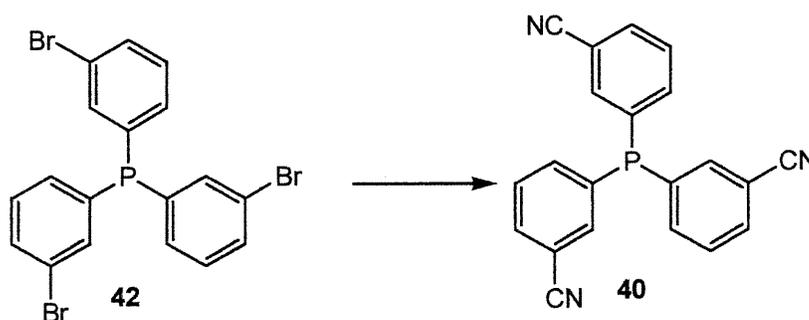
RMN ³¹P (DMSO-d₆) δ 25.71.

IR (KBr) 3347.9, 2206.4, 1621.7, 1580.9, 1538.2, 1444.8, 1397.1, 1256.6, 1109.1, 985.0, 812.8.

SMBR (FAB, NBA) m/z 1331.0.

P.F. > 250°C.

Synthèse de la tris(3-cyanophényl)phosphine (40)⁴³.



Un mélange de la tris(3-bromophényl)phosphine (42, 1.50 g, 3.01 mmol)⁴³ et de cyanure de cuivre (0.974 g, 10.8 mmol) dans 30 mL de DMF a été chauffé à reflux pendant 18 h. Le mélange chaud a été versé dans une solution aqueuse d'éthylènediamine (30 %). Le mélange résultant bleu a été agité pendant 5 min. Le

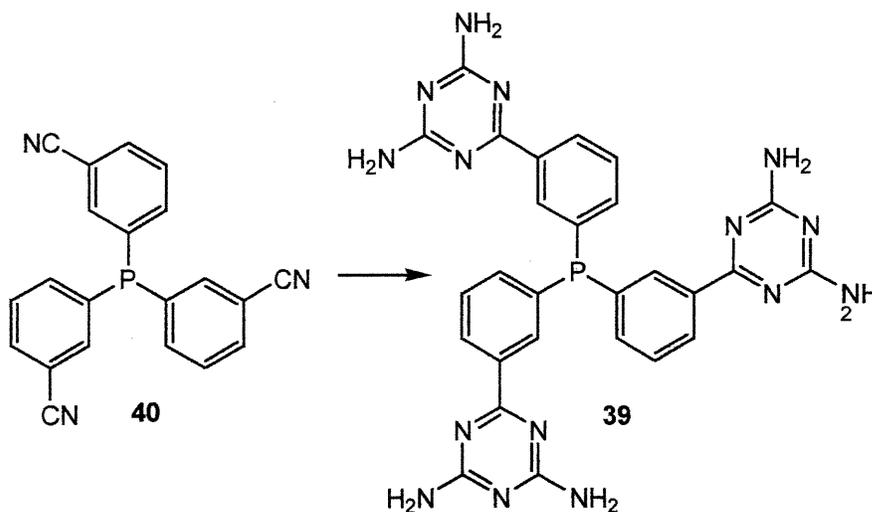
mélange a été extrait avec du benzène et la phase organique a été lavée avec une solution de NaCN (10 %) et avec de l'eau. L'extrait a été séché (MgSO_4) et le solvant a été évaporé avec un évaporateur rotatif. Cela a donné un semi-solide incolore qui a été traité avec du méthanol froid, produisant la tris(3-cyanophényl)phosphine (**40**, 0.768 g, 2.27 mmol, 76 %) comme un solide cristallin blanc.

RMN ^1H (CDCl_3) 7.20-7.85 (12H, m).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ 138.99, 137.19, 134.07, 132.44 (d, $^1J_{\text{(C-P)}} = 20$ Hz), 129.69, 117.87, 113.96.

P.F. 153-154 °C.

Synthèse de la tris[3-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)phényl]phosphine (**39**).



Un mélange de la tris(3-cyanophényl)phosphine (**40**, 0,974 g, 2.88 mmol)⁴³, de dicyandiamide (2.91 g, 34.6 mmol) et d'hydroxyde de potassium 85 % (0.388 g) dans 15 mL de 2-méthoxyéthanol a été porté à reflux pendant 18 h. Le mélange réactionnel a été refroidi jusqu'à la température de la pièce. Après l'addition de 10 mL d'eau chaude dans le mélange réactionnel, la formation d'un précipité blanc a été observée et le tout a été filtré. Le précipité blanc a été lavé avec 250 mL d'eau chaude et avec 100 mL de méthanol. Cela a donné la tris[3-(2,4-diamino-1,3,5-

triazin-6-yl)phényl]phosphine (**39**, 1.62 g, 2.74 mmol, 96 %) comme un solide blanc. Ce composé était jugé suffisamment pur pour l'utiliser directement sans purification.

RMN ¹H (DMSO-d₆) δ 8.45 (3 H, d, ³J_(H-P) = 10.5 Hz), 8.27 (3 H, d, ³J_(H-H) = 7.7 Hz), 7.51 (3 H, dd, ³J_(H-P) = 10.5 Hz, ³J_(H-H) = 7.7 Hz), 7.21 (3 H, t, ³J_(H-H) = 7.7 Hz), 6.76 (12 H, s).

RMN ¹³C (DMSO-d₆) δ 169.68, 167.44, 137.66, 136.55, 135.21, 133.61 (d, ¹J_(C-P) = 20 Hz), 129.20, 128.62.

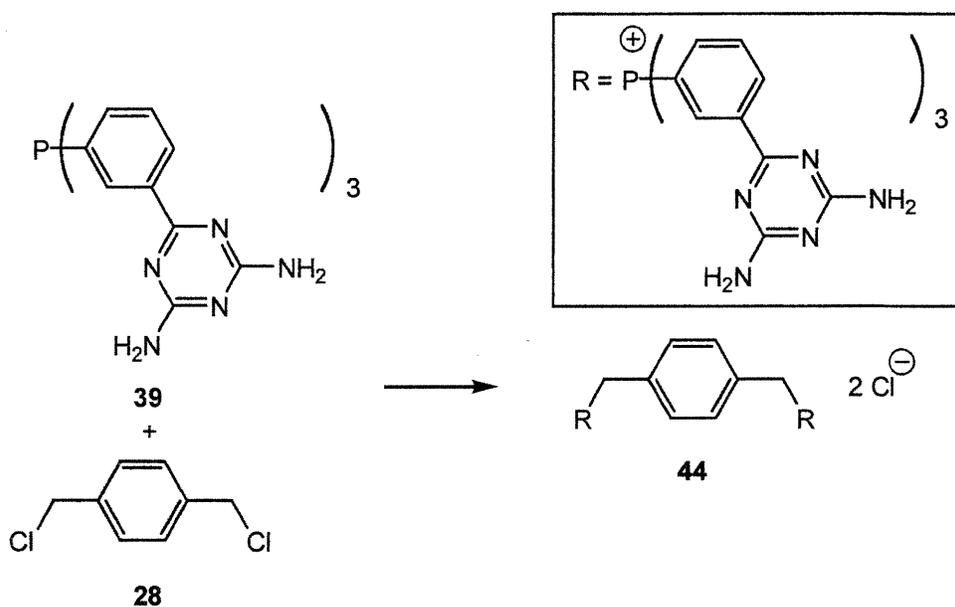
RMN ³¹P (DMSO-d₆) δ -4.85.

IR (KBr) 3335.8, 3177.6, 2141.1, 1653.9, 1544.1, 1465.0, 1379.8, 915.3, 813.1.

SMBR (FAB, NBA) m/z 590.

P.F. >250°C.

Synthèse du dichlorure de α,α'-(p-xylyl)-bis[tris[3-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)phényl]phosphonium] (44**).**



Un mélange de la tris[3-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)phényl]phosphine (**39**, 0.502 g, 0.851 mmol) et du α,α' -dichloro-p-xylène (**28**, 74.8 mg, 0.425 mmol) dans 18 mL de DMF a été chauffé à reflux pendant 24 h. La formation d'un précipité blanc a été observée lorsque le reflux a commencé. Le mélange réactionnel a été refroidi jusqu'à la température de la pièce et le tout a été filtré. Le précipité blanc a été lavé avec 100 mL de benzène et 100 mL de méthanol. Cela a donné le sel dichlorure de α,α' -(p-xylyl)-bis[tris[3-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)phényl]phosphonium] (**44**, 0.307 g, 0.226 mmol, 53 %) comme un solide blanc.

RMN ^1H (DMSO- d_6) δ 8.66 (6 H, d, $^3J_{(\text{H-H})} = 7.7$ Hz), 8.42 (6 H, d, $^3J_{(\text{H-P})} = 10.5$ Hz), 7.80 (12 H, m), 6.85 (24 H, s), 6.83 (4 H, s), 5.19 (4 H, d, $^2J_{(\text{H-P})} = 12.0$ Hz).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6) δ 168.52, 167.32, 139.00, 136.57, 134.35, 132.82, 131.55, 130.57, 128.11, 118.65 (d, $^1J_{(\text{C-P})} = 87.9$ Hz), 28.5 (d, $^1J_{(\text{C-P})} = 86.1$ Hz).

RMN ^{31}P (DMSO- d_6) δ 25.51.

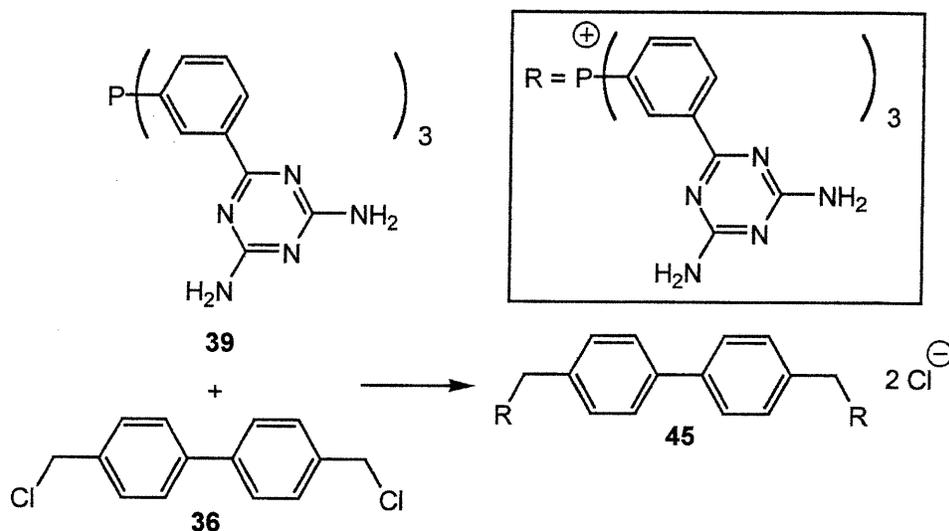
IR (KBr) 3335.6, 3209.1, 2281.8, 1611.1, 1531.2, 1446.4, 1388.2, 1255.5, 1109.1, 981.8, 802.1.

Analyse élémentaire Calculé pour $\text{C}_{62}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{N}_{30}\text{P}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$: C, 52.21; H, 4.52; N, 29.46. Trouvé : C, 52.63; H, 4.73; N, 29.19.

SMBR (FAB, NBA) m/z 1281.2, 1096.3, 692.2.

P.F. > 250°C.

Synthèse du dichlorure de α,α' -(4,4'-diméthyl-1,1'-biphényl)-bis[tris[3-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)phényl]phosphonium] (45**).**



Un mélange de la tris[3-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)phényl]phosphine (**39**, 0.200 g, 0.339 mmol) et du 4,4'-bis(chlorométhyl)-1,1'-biphényle (**36**, 42.2 mg, 0.168 mmol) dans 10 mL de DMF a été chauffé à reflux pendant 24 h. Il y a eu formation d'une précipité blanc lorsque le reflux a commencé. Le mélange réactionnel a été refroidi jusqu'à la température de la pièce et le tout a été filtré. Le précipité blanc a été lavé avec 100 mL de benzène et 100 mL de méthanol. Cela a donné le produit dichlorure de α,α' -(4,4'-diméthyl-1,1'-biphényl)-bis[tris[3-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)phényl]phosphonium] (**45**, 0.103 g, 0.0720 mmol, 43 %) comme un solide blanc.

RMN ^1H (DMSO- d_6) δ 8.68 (6 H, d, $^3J_{(\text{H-H})} = 7.7$ Hz), 8.55 (6 H, d, $^3J_{(\text{H-P})} = 10.5$ Hz), 7.94 (12 H, m), 7.47 (4 H, d, $^3J_{(\text{H-H})} = 7.3$ Hz), 7.06 (4 H, d, $^3J_{(\text{H-H})} = 7.3$ Hz), 6.75 (24 H, s), 5.35 (4 H, d, $^2J_{(\text{H-P})} = 12.0$ Hz).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6) δ 169.47, 168.21, 139.84, 138.53, 137.50, 135.17, 133.66, 132.51, 131.36, 128.5, 127.96, 119.61 (d, $^1J_{(\text{C-P})} = 87.9$ Hz), 28.6 (d, $^1J_{(\text{C-P})} = 86.0$ Hz).

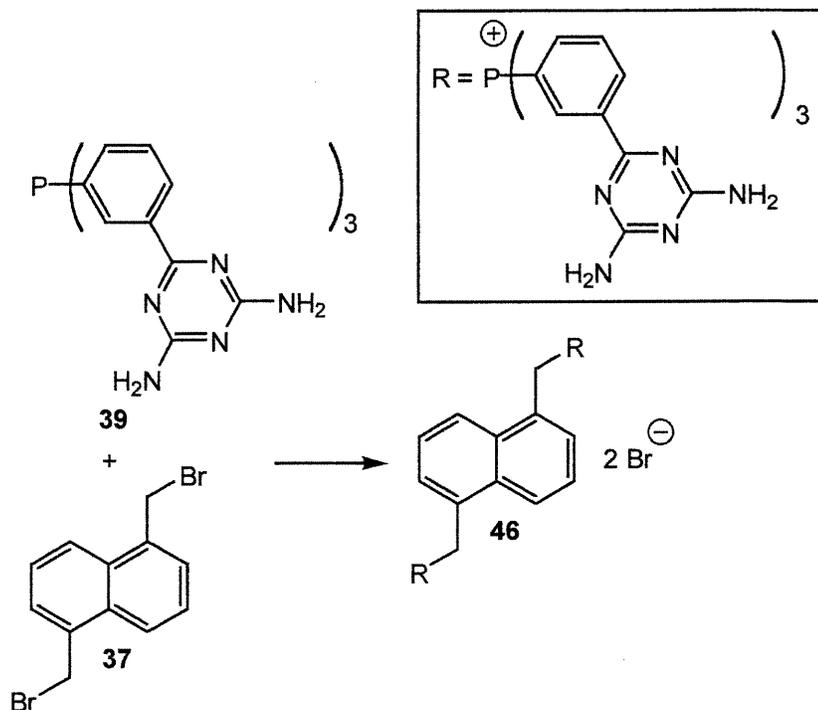
RMN ^{31}P (DMSO- d_6) δ 25.49.

IR (KBr) 3336.3, 3209.1, 2292.0, 1619.8, 1536.5, 1447.9, 1383.2, 1256.7, 1109.0, 985.1, 804.1.

MSBR (FAB, NBA) m/z 1357.4.

P. F. $> 250^{\circ}\text{C}$.

Synthèse du dibromure α,α' -(1,5-diméthylnaphtalène)-bis[tris[3-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)phényl]phosphonium] (46).



Un mélange de la tris[3-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)phényl]phosphine (**39**, 0.107 g, 0.182 mmol) et du 1,5-bis(bromométhyl)naphtalène (**37**, 29.3 mg, 0.0911 mmol) dans 5 mL de DMF a été chauffé à reflux pendant 24 h. La formation d'un précipité blanc a été observée lorsque le reflux a commencé. Le mélange réactionnel a été refroidi jusqu'à la température de la pièce et le tout a été filtré. Le précipité blanc a été lavé avec 10 mL d'eau, 100 mL de benzène et 100 mL de méthanol. Cela a donné le dibromure de α,α' -(1,5-diméthylnaphtalène)-bis[tris[3-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)phényl]phosphonium] (**47**, 64.5 mg, 0.0432 mmol, 47 %) comme un solide blanc.

RMN ^1H (DMSO- d_6) δ 8.59 (6 H, d, $^3J_{(\text{H-H})} = 7.7$ Hz), 8.40 (6 H, d, $^3J_{(\text{H-P})} = 10.5$ Hz), 7.77 (12 H, m), 7.15 (3 H naphtalène, m), 6.77 (24 H (NH₂) + 3 H naphtalène, s large), 5.58 (4 H, d, $^2J_{(\text{H-P})} = 12.0$ Hz).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6) δ 168.43, 167.26, 138.89, 136.62, 134.21, 132.94, 132.01, 131.02, 130.22, 128.68, 124.50, 123.15, 118.41 (d, $^1J_{(\text{C-P})} = 87.9$ Hz), 28.5 (d, $^1J_{(\text{C-P})} = 86.0$ Hz).

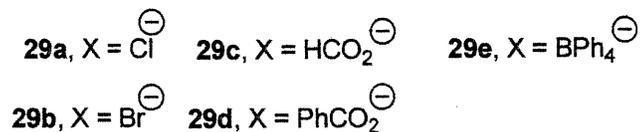
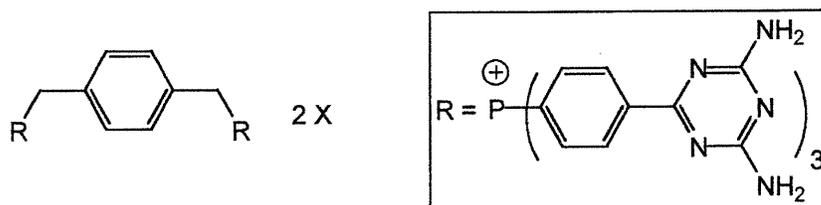
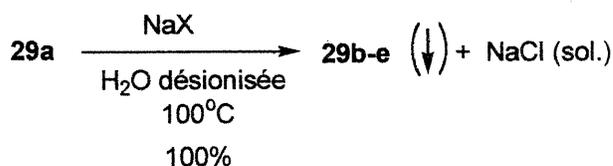
RMN ^{31}P (DMSO- d_6) δ 25.61.

IR (KBr) 3341.9, 2205.1, 1621.5, 1581.2, 1538.5, 1445.2, 1397.0, 1258.0, 1107.9, 984.8, 813.2.

SMBR (FAB, NBA) m/z 1331.5.

P.F. > 250°C.

Échanges d'anions chlorure (Cl⁻) en solution à partir du sel phosphonium 29a



Échange d'ions chlorure (Cl⁻) par les anions bromure (Br⁻). Le chlorure de phosphonium **29a** (56.7 mg, 41.8 μmol) sous forme d'un solide amorphe a été dissout dans 15 mL d'eau désionisée à 100°C. Ensuite, à cette même température,

une solution saturée de NaBr dans l'eau désionisée a été ajoutée (4 mL); la formation d'un précipité blanc a été observée. Le mélange a été refroidi jusqu'à la température de la pièce. Le précipité blanc a été filtré et lavé avec 25 mL d'eau désionisée. Le bromure **29b** (59.8 mg, 41.4 μmol , 99 %) a été obtenu comme un solide blanc.

Cristallisation. Le sel bromure **29b** (3.0 mg) a été dissout dans 1.5 mL de DMSO. Ensuite, l'o-xylène a été diffusé à la température de la pièce dans la solution du composé. L'o-xylène diffuse très lentement et la formation des premiers cristaux a été observée environs deux mois après le début de la diffusion. La composition des cristaux a été déterminée par RMN et elle est égale à **29b** • 3 o-xylène • n DMSO • n H₂O. La quantité de DMSO et d'eau n'a pas pu être déterminée.

RMN ¹H (DMSO-d₆) δ 8.45 (12 H, d, ³J_(H-H) = 8.0 Hz), 7.82 (12 H, dd, ³J_(H-P) = 10.0 Hz, ³J_(H-H) = 8.0 Hz), 6.94 (24 H, s), 6.87 (4 H, s), 5.20 (4 H, d, ²J_(H-P) = 12.1 Hz).

SMBR (FAB, NBA) m/z 78.9.

Échange d'ions chlorure (Cl⁻) par les anions formate (HCO₂⁻). Le chlorure de phosphonium **29a** (50.7 mg, 37.4 μmol) a été dissout dans 15 mL d'eau désionisée à 100°C. Ensuite, à cette même température, une solution saturée de formate de sodium dans l'eau désionisée a été ajoutée (4 mL); la formation d'un précipité blanc a été observée. Le mélange a été refroidi jusqu'à la température de la pièce. Le précipité blanc a été filtré et lavé avec 25 mL d'eau désionisée. Le formate **29c** (50.9 mg, 37.1 μmol , 99 %) a été obtenu comme un solide blanc.

Cristallisation. Le sel formate **29c** (36.1 mg) a été dissout dans une solution de DMSO et d'acide formique (12 mL de DMSO plus 1.2 mL d'acide formique). Cette solution a été divisée en 13 volumes de 1 mL. Ensuite, dans chaque volume, on a fait diffuser du THF (3.5 mL). Des cristaux sous forme de bâtonnets ont été obtenus

après deux semaines du début de la diffusion du THF. La composition approximative des cristaux a été déterminée par RMN et elle est égale à **29c** • 4 THF • 1 HCOOH • n DMSO • n H₂O. La quantité de DMSO et d'eau n'a pas pu être déterminée.

RMN ¹H (DMSO-d₆) δ 8.51 (2 H, s), 8.45 (12 H, d, ³J_(H-H) = 8.0 Hz), 7.82 (12 H, dd, ³J_(H-P) = 10.0 Hz, ³J_(H-H) = 8.0 Hz), 6.94 (24 H, s), 6.87 (4 H, s), 5.20 (4 H, d, ²J_(H-P) = 12.1 Hz).

SMBR (FAB, NBA) m/z 45.9.

Échange d'ions chlorure (Cl⁻) par les anions benzoate (PhCO₂⁻). Le chlorure de phosphonium **29a** (29.4 mg, 21.7 μmol) a été dissout dans 15 mL d'eau désionisée à 100°C. Ensuite, à cette même température, une solution saturée de benzoate de sodium dans l'eau désionisée a été ajoutée (4 mL); la formation d'un précipité blanc a été observée. Le mélange a été refroidi jusqu'à la température de la pièce. Le précipité blanc a été filtré et lavé avec 25 mL d'eau déionisée. Le sel **29d** (32.0 mg, 21.0 μmol, 97 %) a été obtenu comme un solide blanc.

RMN ¹H (DMSO-d₆) δ 8.45 (12 H, d, ³J_(H-H) = 8.0 Hz), 7.82 (12 H, dd, ³J_(H-P) = 10.0 Hz, ³J_(H-H) = 8.0 Hz), 7.21 (10 H (benzoate), m), 6.94 (24 H, s), 6.87 (4 H, s), 5.20 (4 H, d, ²J_(H-P) = 12.1 Hz).

SMBR (FAB, NBA) m/z 121.1.

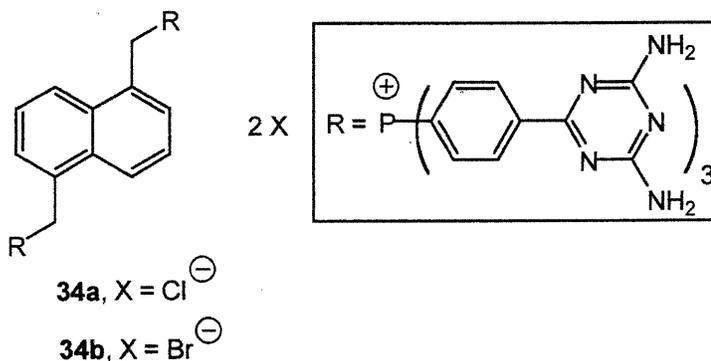
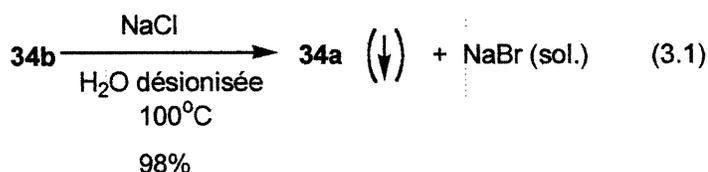
Échange d'ions chlorure (Cl⁻) par les anions tétraphénylborate (BPh₄⁻). Le chlorure de phosphonium **29a** (41.1 mg, 30.3 μmol) a été dissout dans 15 mL d'eau désionisée à 100°C. Ensuite, à cette même température, une solution saturée de tétraphénylborate de sodium dans l'eau désionisée a été ajoutée (4 mL); la formation d'un précipité blanc a été observée. Le mélange a été refroidi jusqu'à la température

de la pièce. Le précipité blanc a été filtré et lavé avec 25 mL d'eau désionisée. Le sel **29e** (56.1 mg, 29.2 μmol , 96%) a été obtenu comme un solide blanc.

RMN ^1H (DMSO- d_6) δ 8.45 (12 H, d, $^3J_{(\text{H-H})} = 8.0$ Hz), 7.82 (12 H, dd, $^3J_{(\text{H-P})} = 10.0$ Hz, $^3J_{(\text{H-H})} = 8.0$ Hz), 7.2-6.7 (68 H, m), 5.20 (4 H, d, $^2J_{(\text{H-P})} = 12.1$ Hz).

SMBR (FAB, NBA) m/z 319.2.

Formation du sel chlorure de α,α' -(1,5-diméthylnaphtalène)-bis[tris[4-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-4-yl)phényl]phosphonium] (34a**)**



Le sel phosphonium **34b** (50.0 mg, 33.4 μmol) a été dissout dans 20 mL d'eau désionisée à 100°C. Ensuite, à cette même température, une solution saturée de NaCl dans l'eau désionisée a été ajoutée (5 mL); la formation d'un précipité blanc a été observée. Le mélange a été refroidi jusqu'à la température de la pièce. Le précipité blanc a été filtré et lavé avec 25 mL d'eau désionisée. Le chlorure **34a** (45.9 mg, 32.7 μmol , 98 %) a été obtenu comme un solide blanc.

Cristallisation. Le chlorure **34a** (3.0 mg) a été dissout dans 1 mL de DMSO. Ensuite, on a fait diffuser du THF dans la solution du sel. La formation des cristaux sous forme de bâtonnets a été observée deux semaines après le début de la diffusion

du toluène. La composition des cristaux a été déterminée par RMN et elle est égale à **34a** • 4 THF • n DMSO • n H₂O. La quantité de DMSO et d'eau n'a pas pu être déterminée.

RMN ¹H (DMSO-d₆) δ 8.38 (12 H, d, ³J_(H-H) = 8.0 Hz), 7.77 (12 H, dd, ³J_(H-P) = 10.0 Hz, ³J_(H-H) = 8.0 Hz), 7.15 (3 H naphthalène, m), 6.94 (24 H (NH₂) + 3H naphthalène, s large), 5.66 (4 H, d, ²J_(H-P) = 12.1 Hz)

SMBR (FAB, NBA) m/z 35.5.

Échanges d'ions chlorure Cl⁻ à l'état cristallin à partir du sel **29a.**

Tout d'abord, le chlorure **29a** (3.0 mg) était cristallisé dans 1.5 mL de DMSO et 1mL de d'o-xylène. Ensuite, avant de commencer chacune des expériences d'échange, un volume égal à 1 mL des eaux mères a été enlevé. Cela a été effectué pour éviter la dissolution des cristaux par les solvants. Ainsi, les expériences d'échange débutaient par l'enlèvement de 1 mL des eaux mères. Ensuite, nous ajoutions à la température de la pièce, goutte à goutte, 1 mL d'une solution de DMSO/o-xylène (approximativement 1:1) contenant le sel échangeur (0.1 g). Nous laissons reposer pendant une période variant entre vingt-quatre et quarante-huit heures. Tous les échanges ont été vérifiés par spectrométrie de masse. Les paramètres de la maille cristalline ont été déterminés après chacun des échanges.

Échange d'ions chlorure (Cl⁻) par les anions bromure (Br⁻). Les cristaux du chlorure **29a** (3.0 mg) dans les eaux mères ont été mis en contact avec une solution de bromure de tétrabutylammonium (0.100 g dans 0.5 mL de DMSO et 0.5 mL d'o-xylène) pendant 24 h. Les cristaux gardent leur forme cristalline après l'échange. Les paramètres de leur maille cristalline ont été déterminés par une analyse cristallographique et ils sont semblables à ceux du chlorure **29a**. Un spectre de masse des cristaux a été pris après l'échange. L'échange a été réalisé

quantitativement. On observait seulement la présence des anions bromure sur le spectre de masse.

SMBR (FAB, NBA) m/z 78.9.

Échange d'ions chlorure (Cl⁻) par les anions iodure (I⁻). Les cristaux du chlorure **29a** (3.0 mg) dans les eaux mères ont été mis en contact avec une solution d'iodure de tétrabutylammonium (0.100 g dans 0.5 mL de DMSO et 1 mL d'o-xylène) pendant 24 h. Les cristaux gardent leur forme cristalline après l'échange. Les paramètres de leur maille cristalline ont été déterminés par une analyse cristallographique et ils sont semblables à ceux du chlorure **29a**. Un spectre de masse des cristaux a été pris après l'échange. L'échange a été réalisé quantitativement. On observait seulement la présence des anions iodure sur le spectre de masse.

SMBR (FAB, NBA) m/z 126.9.

Échange d'ions chlorure (Cl⁻) par les anions tétraphénylborate (BPh₄⁻). Les cristaux du chlorure **29a** (3.0 mg) dans les eaux mères ont été mis en contact avec une solution de tétraphénylborate de sodium (0.100 g dans 0.5 mL de DMSO et 1 mL d'o-xylène) pendant 48 h. Les cristaux gardent leur forme cristalline après l'échange. Les paramètres de leur maille cristalline ont été déterminés par une analyse cristallographique et ils sont semblables à ceux du chlorure **29a**. Un spectre de masse des cristaux a été pris après l'échange. L'échange est incomplet après 48 h. La présence des anions chlorure et tétraphénylborate a été observée sur le spectre de masse.

SMBR (FAB, NBA) m/z 34.9, 319.1.

Échange d'ions chlorure (Cl⁻) par les anions benzoate (PhCO₂⁻). Les cristaux du chlorure **29a** (3.0 mg) dans les eaux mères ont été mis en contact avec une solution de benzoate de tétrabutylammonium⁵³ (0.100 g dans 0.5 mL de DMSO et 1 mL d'o-xylène) pendant 24 h. Les cristaux gardent leur forme cristalline après l'échange. Les paramètres de leur maille cristalline ont été déterminés par une analyse cristallographique et ils sont semblables à ceux du chlorure **29a**. Un spectre de masse des cristaux a été pris après l'échange. L'échange était complet et la présence des ions chlorure n'était pas observée.

SMBR (FAB, NBA) m/z 121.1.

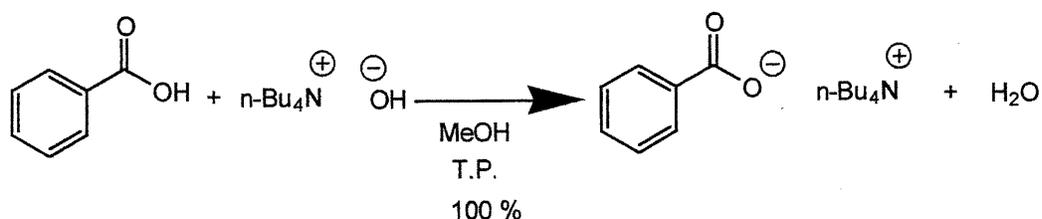
RÉFÉRENCES

- 1) (a) Armstrong, R. W.; Beau, J.-M.; Cheon, S. H.; Christ, W. J.; Fujioka, H.; Ham, W. H.; Hawkins, L. D.; Jin, H.; Kang, S. H.; Kishi, Y.; Martinelli, M. J.; McWhorter, W. W., Jr.; Mizuno, M.; Nakata, M.; Stutz, A. E.; Talamas, F. X.; Taniguchi, M.; Tino, J. A.; Ueda, K.; Uenishi, J.; White, J. B.; Yonaga, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7525. (b) Armstrong, R. W.; Beau, J.-M.; Cheon, S. H.; Christ, W. J.; Fujioka, H.; Ham, W. H.; Hawkins, L. D.; Jin, H.; Kang, S. H.; Kishi, Y.; Martinelli, M. J.; McWhorter, W. W., Jr.; Mizuno, M.; Nakata, M.; Stutz, A. E.; Talamas, F. X.; Taniguchi, M.; Tino, J. A.; Ueda, K.; Uenishi, J.; White, J. B.; Yonaga, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7530.
- 2) (a) Nicolaou, K. C.; Theodorakis, E. A.; Rutjes, F. P. J. T.; Tiebes, J.; Sato, M.; Untersteller, E.; Xiao, X.-Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1171; (b) Nicolaou, K. C.; Rutjes, F. P. J. T.; Theodorakis, E. A.; Tiebes, J.; Sato, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1173.
- 3) Nicolaou, K. C.; Sorensen, E. J. *Classics in Total Synthesis*, VCH, Weinheim, **1996**.
- 4) Les nanostructures sont des agrégats d'atomes liés entre eux et qui ont des dimensions de l'ordre de 1 à 10^2 nanomètres ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{ m} = 10\text{ \AA}$). Voir Moffat, A. S. *MOSAIC* 21, **1990**, p.30.
- 5) Lindsey, J. S. *New J. Chem.* **1991**, *15*, 153.
- 6) Dagani, R. *Chem. Eng. News* **1991**, *69*, No. 21, 24.
- 7) Ross, S.; Morrinson, I. D. *Colloidal Systems and Interfaces*, Wiley, New York, **1988**.
- 8) Schumacher, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 329.
- 9) Lehn, J.-M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304.
- 10) Shull, R. K.; Winey, K. I.; Thomas, E. L.; Kramer, E. J. *Macromolecules* **1991**, *24*, 2748.
- 11) Penner, R. M.; Heben, M. J.; Lewis, N. S. *Science* **1990**, *250*, 1118.

- 12) (a) Ozin, G. A.; Kuperman, A.; Stein, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 359. (b) Bassett, J.-M.; Raatz, F.; Theolier, A.; Custodero, E.; Choplin, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 805. (c) Rolison, D. R. *Chem. Rev.* **1990**, 90, 867.
- 13) Whitesides, G. M.; Mathias, J. P.; Seto, C. T. *Science* **1991**, 254, 1312.
- 14) Albers, B.; Bray, D.; Lewis, J.; Raff, M.; Roberts, K.; Watson, J. D. *Molecular Biology of the Cell ed. 2*, Garland, New York, **1989**.
- 15) Klug, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 565.
- 16) Bohinski, R. C. *Modern Concepts in Biochemistry Fifth edition*, Allyn and Bacon inc., Newton, **1987**.
- 17) Creighton, T. E. *Proteins Structures and Molecular Properties*, W. H. Freeman and Company, New York, **1983**, 287.
- 18) Stoddart, J. F.; Douglas, P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1154.
- 19) Lehn, J.-M. *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**.
- 20) Desiraju, G. R.; Sharma, C. V. K. *Crystal Engineering and Molecular Recognition. Twin Facets of Supramolecular Chemistry*. Dans : Desiraju, G. R. (ed.) *Perspectives in Supramolecular Chemistry, vol. 2. The Crystal as a Supramolecular Entity*, Wiley, Chichester, **1995**.
- 21) Desiraju, G. R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2311.
- 22) Desiraju, G. R. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, vol. 6 (eds. : D. D. MacNicol, F. Toda, R. Bishop), Pergamon, Oxford, **1996**.
- 23) Jeffrey, G. A.; Saenger W. *Hydrogen Bonding in Biological Structures*; Springer-Verlag, Berlin, **1991**.
- 24) Bock, C. W.; Kaufman, A.; Glusker, J. P. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 419.
- 25) Joeston, M. D. *J. Chem. Educ.* **1982**, 79, 362.
- 26) Taylor, R.; Kennard, O. *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 120.
- 27) Taylor, R.; Kennard, O. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1983**, 39, 133.
- 28) Jeffrey, G. A.; Lewis, L. *Carbohydr. Res.* **1978**, 60, 179.
- 29) Leiserowitz, L. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, 32, 775.

- 30) Bayley, M.; Brown C. J. *Acta Crystallogr. Section A* **1967**, *22*, 387.
- 31) Alcalá, R.; Martínez-Carrera, S. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, *28*, 1671.
- 32) Duchamp, D. J.; March, R. E. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, *25*, 5.
- 33) Zhao, X.; Chang, Y.-L.; Fowler, F.W.; Lauher, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6627.
- 34) Wang, Y.; Wei, B.; Wang, Q. *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1990**, *20*, 79.
- 35) Zerkowski, J. A.; Seto, C. T.; Wierda, D. A.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9025.
- 36) Zerkowski, J. A.; MacDonald, J. C.; Seto, C. T.; Wierda, D. A.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2382.
- 37) Zerkowski, J. A.; Seto, C. T.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5473.
- 38) (a) Brunet, P.; Simard, M.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2737.
(b) Su, D.; Wang, X.; Simard, M.; Wuest, J. D. *Supramolecular Chem.* **1995**, *6*, 171. (c) Wuest, J. D. dans *Mesomolecules: From Molecules to Materials*; Mendenhall, G. D., Greenberg, A., Liebman, J. F., Eds.; Chapman & Hall : New York, **1995**; p. 107. (d) Wang, X.; Simard, M.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12119. (e) Simard, M.; Su, D.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4696.
- 39) Ermer, O.; Lindenberg, L. *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 825.
- 40) Breck, D. W. *Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry, and Use*, Wiley, New York, 1974.
- 41) Aoyama, Y. Dans *Topics in Current Chemistry*; Weber, E. Eds; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, **1998**.
- 42) Malek, N.; Simard, M.; Wuest, J. D. Travaux non-publiés.
- 43) Ravindar, V.; Hemling, H.; Schumann, H.; Blum, J. *Synth. Commun.* **1992**, *22(6)*, 841.
- 44) Takagi, K.; Okamoto, T.; Sakakibara, Y.; Ohno, A.; Oka, S. Hayama, N. *Bull Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48*, 3298.

- 45) Pour la conversion des groupes nitrile en groupements 2,4-diaminotriazine, voir : Quirke, J. M. E. Dans *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*; Katritzky, A. R.; Rees, C. W., Eds.; Pergamon : Oxford, 1984; Vol. 3, p.457. Smolin, E. M.; Rapoport, L. Dans *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*; Weissberger, A., Ed.; John Wiley & Sons : New York, 1959; Vol. 13.
- 46) Ball, P. *Nature* **1996**, *381*, 648.
- 47) Sheldrick, G. M. SHELXS97 program for crystal structure refinement; University of Göttingen, Germany, 1997.
- 48) Watkin, D. J.; Prout, C. K.; Pearce, L. J. CAMERON Chemical Crystallography Laboratory, 9 Parks Road, OX1 3PD, Oxford, United Kingdom 1996.
- 49) Dowty, E. ATOMS FOR WINDOWS VERSION 5.1 Shape Software 521 Hidden Valley Road. KingsPort TN 37663 USA.
- 50) Van der Shus, P.; Spek, A. L. *Acta Cryst. Sect. A* **1990**, *46*, 199.
- 51) Reimen, D.; Allmann, R.; Baum, G.; Jukob, B.; Kaschuba, U.; Massa, W.; Miller, G. S. *Z. anorg. allg. Chem.*, Leipzig **1987**, *548*, 7-21.
- 52) Pataki, J.; Cortez, C.; Di Raddo, P.; Yang, C.; Harvey, R. G. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1210-1217.
- 53) Le benzoate de tétrabutylammonium ($n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{PhCO}_2^-$) a été formé en faisant reagir l'acide benzoïque avec l'hydroxyde de tétrabutylammonium dans le méthanol à la température de la pièce, selon l'équation ci-dessous:



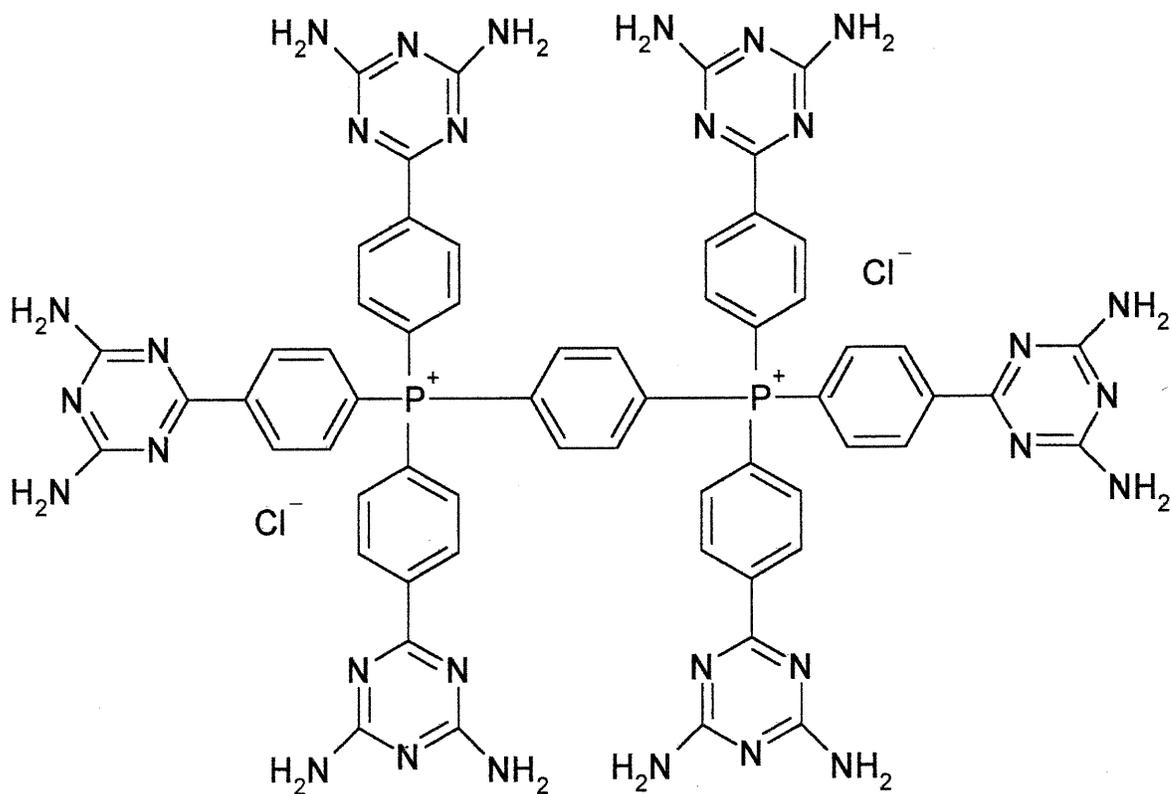
ANNEXE 1

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF
C62 H52 N30 P2 Cl2 COMPOUND (JIW206)

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 Dr. Michel Simard.

WARNING

La photo polaroid montrait que le cristal diffractait faiblement aux grands angles.

Il n'y a que 877 observations telles que $F_o > 4\sigma(F_o)$, soit moins de 25% des données totales (4002 réflexions uniques), ce qui ne permet pas l'affinement des paramètres de déplacements atomiques anisotropes U_{ij} , et explique le facteur de reliabilité R élevé.

La faible qualité des données n'autorise pas non plus la localisation des molécules de solvant (d'où la valeur faible de la densité calculée). Le volume potentiellement occupé par ce dernier est de 2120 \AA^3 , soit 63.5% du volume total (3340 \AA^3).

Idéalement, il faudrait re-mesurer les données sur un meilleur cristal (i.e. plus gros et donc susceptible de diffracter un peu plus), éventuellement sur CCD.

Table 1. Crystal data and structure refinement for C62 H52 N30 P2 CL2Cl2.

Identification code	JIW206
Empirical formula	C62 H52 N30 P2 CL2Cl2
Formula weight	639.638
Temperature	293(2)K
Wavelength	1.54056 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions	a = 13.453(6) Å $\alpha = 66.25(7)^\circ$ b = 16.210(13) Å $\beta = 85.13(5)^\circ$ c = 17.792(13) Å $\gamma = 70.42(6)^\circ$
Volume	3340(4) Å ³
Z	1
Density (calculated)	0.6359 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.556 mm ⁻¹
F(000)	664.0
Crystal size	0.50 x 0.12 x 0.06 mm
Theta range for data collection	2.72 to 49.91°
Index ranges	0 ≤ h ≤ 13, -16 ≤ k ≤ 16, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	4417
Independent reflections	4002 [R _{int} = 0.000]
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4002 / 18 / 230
Goodness-of-fit on F ²	0.654
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.1037, wR ₂ = 0.2401
R indices (all data)	R ₁ = 0.2023, wR ₂ = 0.2688
Largest diff. peak and hole	0.304 and -0.268 e/Å ³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C62 H52 N30 P2 Cl2.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
Cl(1)	7204(4)	397(4)	2481(3)	66(2)
P(1)	3701(5)	1834(3)	2791(2)	58(2)
N(11)	-642(12)	2433(9)	4983(7)	61(4)
N(12)	-1541(11)	3434(8)	5711(6)	45(4)
N(13)	-30(11)	3768(9)	4895(7)	72(5)
N(14)	-1909(14)	2050(9)	5863(7)	50(5)
N(15)	-1109(18)	4703(13)	5617(11)	103(8)
C(11)	2703(13)	2236(9)	3230(7)	27(4)
C(12)	1761(14)	1822(8)	3433(7)	30(4)
C(13)	944(13)	2119(10)	3879(8)	60(5)
C(14)	820(16)	2770(10)	4182(8)	49(5)
C(15)	1742(15)	3184(10)	3963(8)	49(5)
C(16)	2470(14)	2928(10)	3505(9)	60(5)
C(17)	36(15)	3018(11)	4707(9)	60(5)
C(18)	-1191(15)	2679(11)	5543(9)	60(5)
C(19)	-716(17)	3936(13)	5363(11)	90(7)
N(21)	2929(9)	5905(7)	-480(6)	37(4)
N(22)	3580(11)	6492(9)	-1873(7)	59(4)
N(23)	4168(10)	4826(8)	-1061(7)	53(4)
N(24)	2401(14)	7531(10)	-1356(7)	64(5)
N(25)	4705(13)	5516(9)	-2325(8)	55(5)
C(21)	3774(16)	2791(11)	1737(9)	53(5)
C(22)	2855(16)	3503(13)	1538(11)	96(7)
C(23)	2769(15)	4323(11)	713(10)	67(6)
C(24)	3459(17)	4167(12)	346(9)	54(5)
C(25)	4430(15)	3474(12)	583(9)	68(6)
C(26)	4545(14)	2627(9)	1376(9)	40(5)
C(27)	3548(13)	5052(11)	-465(9)	63(5)
C(28)	3009(13)	6735(11)	-1340(9)	57(5)
C(29)	4377(14)	5728(11)	-1782(9)	43(5)
N(31)	4783(9)	-1991(8)	1852(6)	52(4)
N(32)	4324(11)	-3437(8)	2219(7)	54(4)
N(33)	3649(10)	-2422(8)	3027(7)	53(4)
N(34)	5417(15)	-3010(9)	1248(9)	71(6)
N(35)	3427(14)	-3869(9)	3399(8)	60(5)
C(31)	3714(11)	808(9)	2662(8)	39(4)
C(32)	4011(10)	676(9)	1972(8)	49(5)
C(33)	4186(11)	-137(10)	1843(8)	51(5)
C(34)	3921(13)	-953(10)	2542(9)	47(5)
C(35)	3781(13)	-820(10)	3175(9)	52(5)
C(36)	3465(13)	-31(10)	3364(8)	59(5)
C(37)	4170(13)	-1786(11)	2410(9)	55(5)
C(38)	4998(13)	-2817(11)	1805(9)	57(5)
C(39)	4083(13)	-3238(10)	2824(9)	51(5)
C(41)	4748(13)	1553(8)	3437(8)	29(4)
C(42)	4915(13)	766(10)	4240(8)	47(5)
C(43)	5596(14)	-150(11)	4353(9)	64(5)
C(44)	4482(12)	996(9)	4845(8)	45(5)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C62 H52 N30 P2 Cl2.

	x	y	z	U _{eq}
H(14A)	-1880(10)	1640(8)	5660(6)	60
H(14B)	-2330(10)	2110(8)	6240(7)	60
H(15A)	-850(14)	5160(11)	5430(9)	124
H(15B)	-1600(13)	4710(11)	5960(9)	124
H(12)	1760	1364	3245	37
H(13)	423	1834	3980	72
H(15)	1770	3623	4165	58
H(16)	2914	3294	3334	72
H(24A)	2320(11)	8040(9)	-1800(7)	76
H(24B)	2070(11)	7560(8)	-930(7)	76
H(25A)	4420(10)	5870(8)	-2810(7)	66
H(25B)	5230(10)	5000(9)	-2240(7)	66
H(22)	2298	3497	1885	115
H(23)	2204	4892	536	81
H(25)	5004	3529	259	82
H(26)	5123	2068	1555	48
H(34A)	5600(11)	-2590(9)	840(7)	85
H(34B)	5530(11)	-3570(9)	1260(7)	85
H(35A)	3290(11)	-4280(9)	3270(7)	72
H(35B)	3200(11)	-3810(8)	3850(7)	72
H(32)	4110	1194	1531	59
H(33)	4451	-190	1358	61
H(35)	3920	-1387	3641	62
H(36)	3149	-6	3843	71
H(43)	6077	-249	3965	77
H(44)	4238	1624	4800	54

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C62 H52 N30 P2 Cl2.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
P(1)	96(7)	38(3)	47(3)	-19(2)	28(3)	-35(3)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C62 H52 N30 P2 CL2

P(1)-C(11)	1.575(15)	C(44)-C(43)#1	1.556(17)
P(1)-C(41)	1.712(15)	C(11)-P(1)-C(41)	104.1(7)
P(1)-C(31)	1.764(13)	C(11)-P(1)-C(31)	113.1(9)
P(1)-C(21)	1.912(15)	C(41)-P(1)-C(31)	109.8(6)
N(11)-C(18)	1.302(16)	C(11)-P(1)-C(21)	110.3(8)
N(11)-C(17)	1.449(19)	C(41)-P(1)-C(21)	110.8(8)
N(12)-C(18)	1.301(15)	C(31)-P(1)-C(21)	108.7(6)
N(12)-C(19)	1.54(2)	C(18)-N(11)-C(17)	105.0(15)
N(13)-C(19)	1.23(2)	C(18)-N(12)-C(19)	103.4(16)
N(13)-C(17)	1.360(16)	C(19)-N(13)-C(17)	116(2)
N(14)-C(18)	1.55(2)	C(16)-C(11)-P(1)	130.6(17)
N(15)-C(19)	1.41(2)	C(16)-C(11)-C(12)	107.0(15)
C(11)-C(16)	1.332(16)	P(1)-C(11)-C(12)	122.4(11)
C(11)-C(12)	1.576(18)	C(13)-C(12)-C(11)	121.8(13)
C(12)-C(13)	1.369(18)	C(14)-C(13)-C(12)	126.6(19)
C(13)-C(14)	1.326(16)	C(13)-C(14)-C(17)	127(2)
C(14)-C(17)	1.413(19)	C(13)-C(14)-C(15)	111.0(17)
C(14)-C(15)	1.55(2)	C(17)-C(14)-C(15)	121.7(17)
C(15)-C(16)	1.289(19)	C(16)-C(15)-C(14)	121.0(16)
N(21)-C(27)	1.344(15)	C(15)-C(16)-C(11)	132.0(19)
N(21)-C(28)	1.604(16)	N(13)-C(17)-C(14)	119(2)
N(22)-C(28)	1.273(16)	N(13)-C(17)-N(11)	126.3(17)
N(22)-C(29)	1.299(16)	C(14)-C(17)-N(11)	114.8(17)
N(23)-C(27)	1.383(16)	N(11)-C(18)-N(12)	137.4(18)
N(23)-C(29)	1.601(16)	N(11)-C(18)-N(14)	106.2(15)
N(24)-C(28)	1.265(16)	N(12)-C(18)-N(14)	111.9(17)
N(25)-C(29)	1.156(15)	N(13)-C(19)-N(15)	132(2)
C(21)-C(26)	1.183(19)	N(13)-C(19)-N(12)	127(2)
C(21)-C(22)	1.33(2)	N(15)-C(19)-N(12)	99.9(18)
C(22)-C(23)	1.512(19)	C(27)-N(21)-C(28)	109.7(12)
C(23)-C(24)	1.11(2)	C(28)-N(22)-C(29)	130.3(15)
C(24)-C(25)	1.37(2)	C(27)-N(23)-C(29)	113.5(12)
C(24)-C(27)	1.604(19)	C(26)-C(21)-C(22)	132.9(18)
C(25)-C(26)	1.495(17)	C(26)-C(21)-P(1)	117.8(15)
N(31)-C(38)	1.309(15)	C(22)-C(21)-P(1)	109.1(15)
N(31)-C(37)	1.311(16)	C(21)-C(22)-C(23)	116.2(18)
N(32)-C(39)	1.233(14)	C(24)-C(23)-C(22)	112.1(19)
N(32)-C(38)	1.508(18)	C(23)-C(24)-C(25)	130.0(19)
N(33)-C(39)	1.433(15)	C(23)-C(24)-C(27)	115.9(19)
N(33)-C(37)	1.484(17)	C(25)-C(24)-C(27)	109.7(17)
N(34)-C(38)	1.197(17)	C(24)-C(25)-C(26)	118.3(17)
N(35)-C(39)	1.575(19)	C(21)-C(26)-C(25)	108.3(15)
C(31)-C(32)	1.334(15)	N(21)-C(27)-N(23)	130.2(14)
C(31)-C(36)	1.546(18)	N(21)-C(27)-C(24)	113.4(14)
C(32)-C(33)	1.369(16)	N(23)-C(27)-C(24)	116.2(14)
C(33)-C(34)	1.530(18)	N(24)-C(28)-N(22)	132.7(15)
C(34)-C(35)	1.219(15)	N(24)-C(28)-N(21)	109.1(14)
C(34)-C(37)	1.388(16)	N(22)-C(28)-N(21)	118.0(14)
C(35)-C(36)	1.373(16)	N(25)-C(29)-N(22)	122.7(15)
C(41)-C(42)	1.454(15)	N(25)-C(29)-N(23)	108.4(14)
C(42)-C(44)	1.308(14)	N(22)-C(29)-N(23)	109.3(14)
C(42)-C(43)	1.401(16)	C(38)-N(31)-C(37)	120.9(16)
C(43)-C(44)#1	1.556(17)	C(39)-N(32)-C(38)	100.3(14)

C(39)-N(33)-C(37)	98.4(12)	N(34)-C(38)-N(31)	
C(32)-C(31)-C(36)	115.6(13)	125.0(18)	
C(32)-C(31)-P(1)	122.2(11)	N(34)-C(38)-N(32)	109.5(16)
C(36)-C(31)-P(1)	122.0(10)	N(31)-C(38)-N(32)	120.2(16)
C(31)-C(32)-C(33)	127.2(14)	N(32)-C(39)-N(33)	140.1(14)
C(32)-C(33)-C(34)	116.1(13)	N(32)-C(39)-N(35)	109.7(15)
C(35)-C(34)-C(37)	130.8(16)	N(33)-C(39)-N(35)	98.7(13)
C(35)-C(34)-C(33)	111.9(15)	C(42)-C(41)-P(1)	119.9(12)
C(37)-C(34)-C(33)	114.5(14)	C(44)-C(42)-C(43)	123.3(13)
C(34)-C(35)-C(36)	135.2(16)	C(44)-C(42)-C(41)	115.5(14)
C(35)-C(36)-C(31)	109.9(12)	C(43)-C(42)-C(41)	120.8(14)
N(31)-C(37)-C(34)	126.1(17)	C(42)-C(43)-C(44)#1	117.4(13)
N(31)-C(37)-N(33)	125.5(14)	C(42)-C(44)-C(43)#1	115.6(11)
C(34)-C(37)-N(33)	108.3(14)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,-y,-z+1

Table 6. Torsion angles [$^{\circ}$] for C62 H52 N30 P2 Cl2.

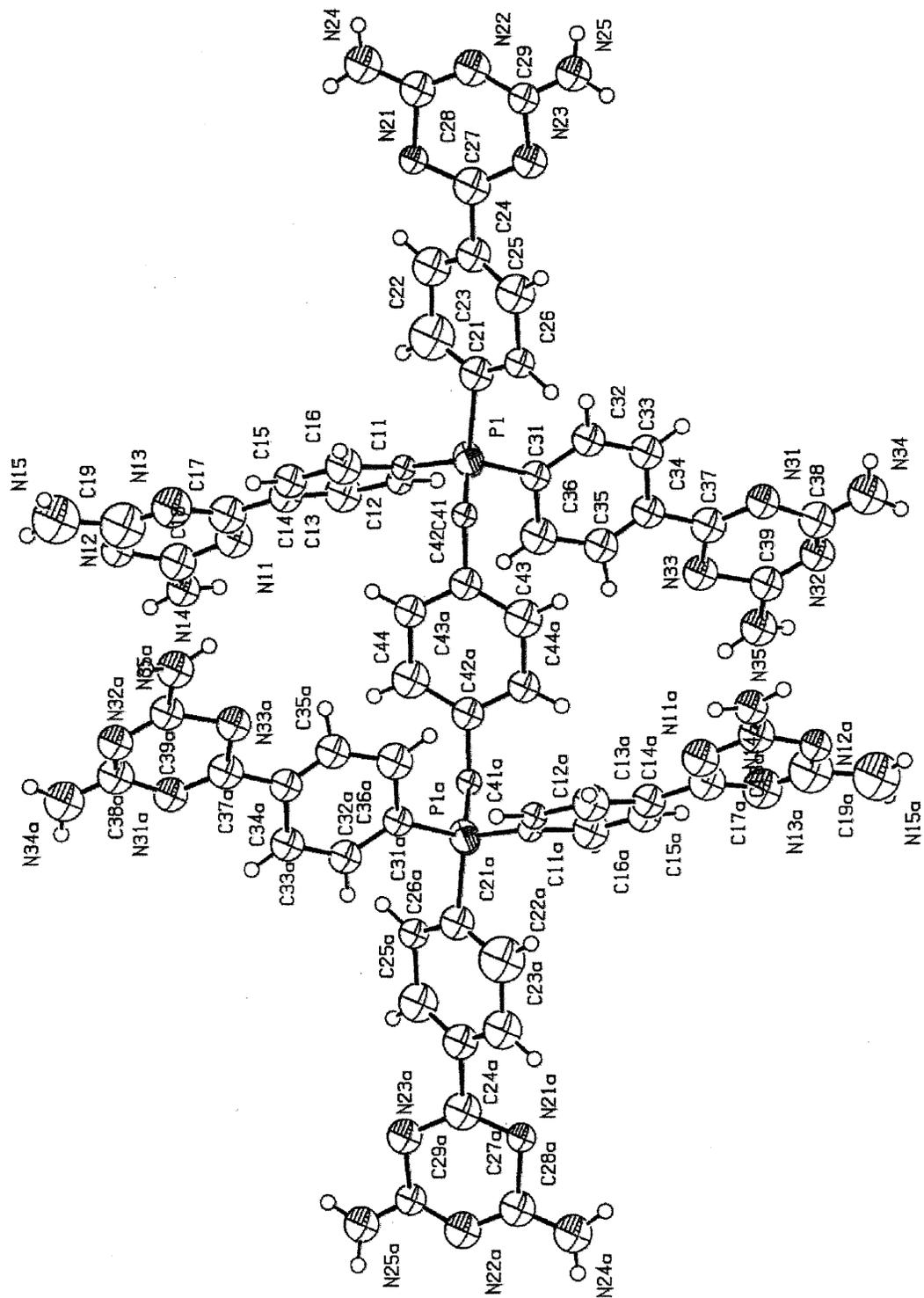
C(41)-P(1)-C(11)-C(16)	53.4(14)	C(25)-C(24)-C(27)-N(21)	-143.1(12)
C(31)-P(1)-C(11)-C(16)	172.5(12)	C(23)-C(24)-C(27)-N(23)	-159.2(16)
C(21)-P(1)-C(11)-C(16)	-65.5(14)	C(25)-C(24)-C(27)-N(23)	41.9(18)
C(41)-P(1)-C(11)-C(12)	-125.7(9)	C(29)-N(22)-C(28)-N(24)	161(2)
C(31)-P(1)-C(11)-C(12)	-6.6(11)	C(29)-N(22)-C(28)-N(21)	-24(3)
C(21)-P(1)-C(11)-C(12)	115.4(9)	C(27)-N(21)-C(28)-N(24)	178.2(15)
C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	-5.2(12)	C(27)-N(21)-C(28)-N(22)	2.3(14)
P(1)-C(11)-C(12)-C(13)	174.0(9)	C(28)-N(22)-C(29)-N(25)	165.5(18)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	0.9(15)	C(28)-N(22)-C(29)-N(23)	37(2)
C(12)-C(13)-C(14)-C(17)	-173.6(12)	C(27)-N(23)-C(29)-N(25)	-165.4(16)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	0.3(18)	C(27)-N(23)-C(29)-N(22)	-29.4(17)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	4(2)	C(11)-P(1)-C(31)-C(32)	138.9(10)
C(17)-C(14)-C(15)-C(16)	177.8(13)	C(41)-P(1)-C(31)-C(32)	-105.3(11)
C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	-10(3)	C(21)-P(1)-C(31)-C(32)	16.1(13)
P(1)-C(11)-C(16)-C(15)	-168.8(14)	C(11)-P(1)-C(31)-C(36)	-46.0(14)
C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	10(2)	C(41)-P(1)-C(31)-C(36)	69.8(13)
C(19)-N(13)-C(17)-C(14)	-178.9(14)	C(21)-P(1)-C(31)-C(36)	-168.9(12)
C(19)-N(13)-C(17)-N(11)	2.2(16)	C(36)-C(31)-C(32)-C(33)	-4.8(15)
C(13)-C(14)-C(17)-N(13)	-173.9(12)	P(1)-C(31)-C(32)-C(33)	170.6(11)
C(15)-C(14)-C(17)-N(13)	13(2)	C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	5.6(15)
C(13)-C(14)-C(17)-N(11)	5(2)	C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	-13(2)
C(15)-C(14)-C(17)-N(11)	-168.1(11)	C(32)-C(33)-C(34)-C(37)	-176.2(12)
C(18)-N(11)-C(17)-N(13)	-10.1(19)	C(37)-C(34)-C(35)-C(36)	-174.5(19)
C(18)-N(11)-C(17)-C(14)	170.9(12)	C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	26(3)
C(17)-N(11)-C(18)-N(12)	28(3)	C(34)-C(35)-C(36)-C(31)	-25(3)
C(17)-N(11)-C(18)-N(14)	-178.9(11)	C(32)-C(31)-C(36)-C(35)	10.3(19)
C(19)-N(12)-C(18)-N(11)	-30(3)	P(1)-C(31)-C(36)-C(35)	-165.1(11)
C(19)-N(12)-C(18)-N(14)	178.8(11)	C(38)-N(31)-C(37)-C(34)	177.1(15)
C(17)-N(13)-C(19)-N(15)	-171(2)	C(38)-N(31)-C(37)-N(33)	-0.7(17)
C(17)-N(13)-C(19)-N(12)	-4.1(17)	C(35)-C(34)-C(37)-N(31)	-144.2(19)
C(18)-N(12)-C(19)-N(13)	13.5(18)	C(33)-C(34)-C(37)-N(31)	15(2)
C(18)-N(12)-C(19)-N(15)	-176.2(14)	C(35)-C(34)-C(37)-N(33)	34(3)
C(11)-P(1)-C(21)-C(26)	171.7(14)	C(33)-C(34)-C(37)-N(33)	-166.8(12)
C(41)-P(1)-C(21)-C(26)	57.0(14)	C(39)-N(33)-C(37)-N(31)	3.0(17)
C(31)-P(1)-C(21)-C(26)	-63.8(15)	C(39)-N(33)-C(37)-C(34)	-175.2(12)
C(11)-P(1)-C(21)-C(22)	-13.2(12)	C(37)-N(31)-C(38)-N(34)	168(2)
C(41)-P(1)-C(21)-C(22)	-128.0(9)	C(37)-N(31)-C(38)-N(32)	17.1(15)
C(31)-P(1)-C(21)-C(22)	111.3(10)	C(39)-N(32)-C(38)-N(34)	171.4(15)
C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	-5(2)	C(39)-N(32)-C(38)-N(31)	-33.2(16)
P(1)-C(21)-C(22)-C(23)	-179.5(10)	C(38)-N(32)-C(39)-N(33)	51(3)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	8.0(17)	C(38)-N(32)-C(39)-N(35)	-175.9(12)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-16(3)	C(37)-N(33)-C(39)-N(32)	-38(3)
C(22)-C(23)-C(24)-C(27)	-169.6(11)	C(37)-N(33)-C(39)-N(35)	-173.3(11)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	19(3)	C(11)-P(1)-C(41)-C(42)	68.4(13)
C(27)-C(24)-C(25)-C(26)	174.0(12)	C(31)-P(1)-C(41)-C(42)	-53.0(13)
C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	7(2)	C(21)-P(1)-C(41)-C(42)	-173.1(11)
P(1)-C(21)-C(26)-C(25)	-179.1(10)	P(1)-C(41)-C(42)-C(44)	-92.6(16)
C(24)-C(25)-C(26)-C(21)	-12(2)	P(1)-C(41)-C(42)-C(43)	94.4(18)
C(28)-N(21)-C(27)-N(23)	-1.8(15)	C(44)-C(42)-C(43)-C(44)#1	23(3)
C(28)-N(21)-C(27)-C(24)	-175.9(13)	C(41)-C(42)-C(43)-C(44)#1	-164.8(14)
C(29)-N(23)-C(27)-N(21)	15(2)	C(43)-C(42)-C(44)-C(43)#1	-22(3)
C(29)-N(23)-C(27)-C(24)	-170.5(12)	C(41)-C(42)-C(44)-C(43)#1	164.8(14)
C(23)-C(24)-C(27)-N(21)	16(2)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1, -y, -z+1

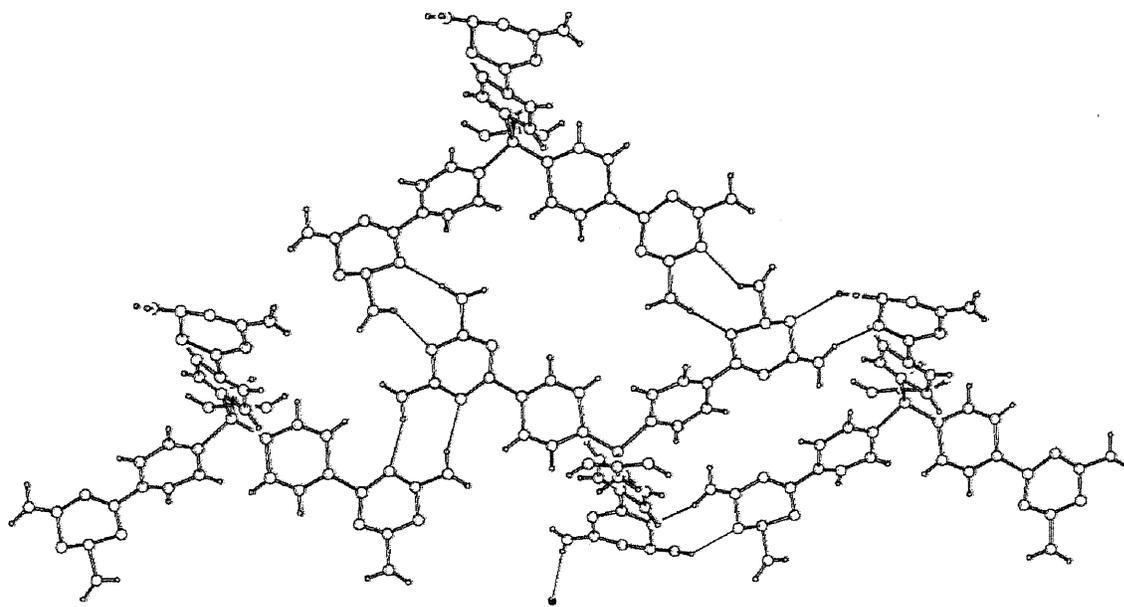
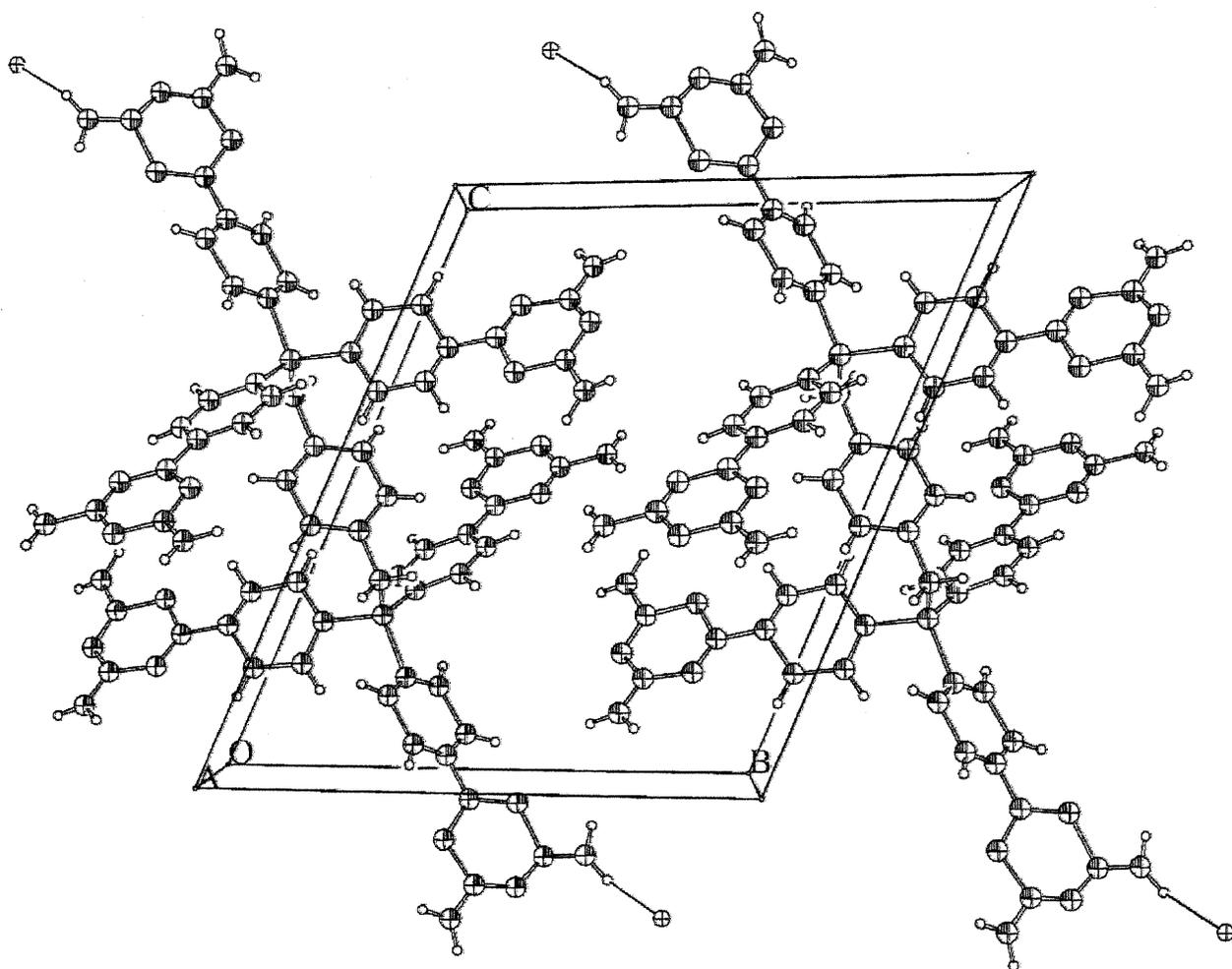
Table 7. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] related to the hydrogen bonding for C62 H52 N30 P2 C12.

	D-H	d(D-H)	<DHA	d(D..A)	A	Symm A
N14 H14B	0.86	2.15	167.9	2.996	N33	[-x, -y, -z+1]
N15 H15A	0.86	2.28	170.9	3.132	N13	[-x, -y+1, -z+1]
N25 H25B	0.86	2.39	141.4	3.111	N32	[-x+1, -y, -z]
N34 H34B	0.86	2.11	170.2	2.958	N23	[-x+1, -y, -z]
N35 H35B	0.86	2.27	130.8	2.908	N12	[-x, -y, -z+1]
N24 H24A	0.86	2.68	136.3	3.356	C11	[-x+1, -y+1, -z]



ORTEP view of the C₆₂ H₅₂ N₃₀ P₂ Cl₂

compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.



REFERENCES

- 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.
- Enraf-Nonius (1989). CAD-4 Software, Version 5.0. Enraf-Nonius, Delft, Holland.
- Gabe, E.J., Le Page, Y., Charland, J.-P., Lee, F.L. and White, P.S. (1989). J.
Appl. Cryst. 22, 384-387.
- International Tables for Crystallography (1992). Vol. C. Tables 4.2.6.8 and
6.1.1.4, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- Sheldrick, G.M. (1997). SHELXS97, Program for the Solution of Crystal Structures
Univ. of Gottingen, Germany.
- Sheldrick, G.M. (1996). SHELXL96, Program for the Refinement of Crystal
Structures. Univ. of Gottingen, Germany.
- SHELXTL (1997) Release 5.10; The Complete Software Package for Single
Crystal Structure Determination. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.
- Spek, A.L. (1995). PLATON, Molecular Geometry Program, July 1995 version.
University of Utrecht, Utrecht, Holland.